

SILMARA CRISTINA BALDISSERA

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

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. Hamilton de Felipe

Co-Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Guaratinguetá
2007

Baldissera, Silmara Cristina

B177c Caracterização microestrutura e resistência à corrosão de ligas Co-Cr-Mo utilizadas em próteses dentárias / Silmara Cristina Baldissera.- Guaratinguetá : [s.n.], 2007

142 f.: il.

Bibliografia: f. 133-142

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista,
Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2007

Orientador: Prof. Dr. Hamilton de Felipe

Co-orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

1. Ligas metálicas 2. Corrosão I. Título

CDU 669.018.25

DADOS CURRICULARES
SILMARA CRISTINA BALDISSERA

NASCIMENTO: 22 / 12 / 1971 Santa Fé do Sul - SP

FILIAÇÃO: Valdir Baldissera
 Nilda Garcia Baldissera

1990/1996 Curso de Graduação
 Bacharelado e Licenciatura em Química – Universidade Estadual de
 Londrina (UEL)

1998/2001 Curso de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais - Mestrado
 DEMAR/FAENQUIL – Faculdade de Engenharia Química de Lorena

2002/2007 Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Doutorado
 UNESP - Campus de Guaratinguetá, na área de Projetos e Materiais

Dedico este Trabalho,

A DEUS ANTES DE TUDO

Aos meus pais, Valdir (*in memorian*) e Nilda.

Apesar de muitas vezes ausentes, todos os dias não me esqueço que, sem vocês, não teria alcançado esse sucesso. Tenho por vocês muito amor, gratidão e uma dívida que não sei se algum dia poderei saldá-la.

Aos meus irmãos, Paulo e Márcia pela amizade eterna, estímulo constante e confiança plena.

Ao meu cunhado Geovani Rodrigues e minha cunhada Rita de Cássia, pela amizade eterna.

Ao Leonardo, a pessoa certa na hora certa.

Com certeza, por isso e por muito mais é que eu

TE AMO tanto.

À meu orientador

Prof. Dr. Hamilton de Felipe

Pela liberdade e confiança em mim depositada,

Pelo incentivo, convívio e ensinamentos transmitidos,

Pela orientação, sugestões e colaborações, neste trabalho,

MEUS SINCEROS AGRADECIMENTOS.

AGRADECIMENTOS

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

A todos os professores do departamento de Química e Materiais, pelos ensinamentos transmitidos e pelo convívio sempre agradável e por terem colaborado com minha formação.

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

A todos os alunos de pós-graduação e iniciação científica do Laboratório de Eletroquímica e Corrosão, pela amizade e pelo companheirismo em todas as fases da pesquisa.

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

Ao protético Dairo Pimentel do Laboratório de Prótese Odontolabor (Guaratinguetá) e a Oswaldo Luiz Salgueiro do Laboratório Salgueiro (São José dos Campos) pela refundição das ligas utilizadas no desenvolvimento deste trabalho.

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

Ao Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior do LME-DEMAR-EEL/USP - Campus II pelas análises de Microscopia Eletrônica de Varredura.

Ao Eng. João Marcos Arneiro e ao Sr. Luiz Carlos Neves da Tenaris CONFAB - Pindamonhangaba pelas análises químicas realizada por Espectroscopia de Emissão Ótica por Plasma Acoplado Indutivamente.

Aos técnicos do DMT Humberto Lopes Rodrigues, Wilson Roberto Monteiro e Célio José de Souza, pela amizade e apoio na execução dos trabalhos experimentais.

Às funcionárias da seção de pós-graduação, Elisa Mara de Carvalho Nunes, Regina Célia Galvão F. Alves, pela colaboração e apoio.

Às funcionárias da Biblioteca pela dedicação, atenção e colaboração nos trabalhos de pesquisa dos periódicos.

Agradecimento a todas as pessoas que direta ou indiretamente contribuíram para o enriquecimento deste trabalho.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades:

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

*“Uma mente que se abre a uma nova idéia
Jamais retornará ao seu tamanho original”
Albert Einstein*

BALDISSERA, S. C. **Caracterização microestrutural e resistência à corrosão de ligas Co-Cr-Mo utilizadas em próteses dentárias.** 2007. 142f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2007.

RESUMO

Ligas de Co-Cr-Mo tem tido boa aceitação na Odontologia como materiais de prótese. Na cavidade bucal estes materiais estão submetidos a efeitos simultâneos de esforços mecânicos e interação química. Durante o processo de fabricação da prótese, fusão, vazamento e resfriamento, ocorrem alterações na microestrutura que podem afetar as propriedades mecânicas e resistência à corrosão. O objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da refundição por maçarico com resfriamento lento e por indução com resfriamento rápido em 4 ligas Co-Cr-Mo comerciais. Os parâmetros investigados foram a microestrutura após ataque eletroquímico, resistência química com imersão de amostras durante 12 meses em soro fisiológico a 37°C e a resistência à corrosão através de medidas de parâmetros eletroquímicos utilizando as técnicas de medidas de potencial em circuito aberto, polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e impedância eletroquímica. Os resultados indicam que os processos de refundição provocam diminuição do caráter dendrítico, levando a uma estrutura heterogênea com aumento no teor de Cr e Mo na região interdendrítica. Todas as ligas liberam íons de cobalto, cromo e molibdênio em solução em proporções diferentes da composição química da liga, observando-se maior liberação para as ligas refundidas pelo método indução com resfriamento rápido. Todas as ligas apresentam uma extensa região de passividade e baixa densidade de corrente semelhante ao comportamento eletroquímico do metal cromo, indicando ser este o elemento responsável pela passivação das ligas. Análises de impedância indicam comportamento típico de formação de filme passivador sendo interpretado em termos de uma dupla camada constituída de uma subcamada interna resistiva e uma subcamada externa porosa.

PALAVRAS-CHAVE: ligas Co-Cr-Mo, corrosão, microestrutura, ligas dentárias.

BALDISSERA, S. C. **Microstructural characterization and corrosion resistance determination of Co-Cr-Mo dental prosthesis alloys**. 2007. 142f. Thesis (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2007.

Abstract

Co-Cr-Mo alloys have good acceptance as dental prosthesis material. In mouth cavity these materials are submitted to simultaneous effects of mechanical efforts and chemical interactions. Microstructure changes that can modify the mechanical and chemical properties of prosthesis material can occur during the prosthesis fabrication process which involves recasting of its material. Recasting process Co-Cr-Mo alloy (induction (IND) or blowtorch (FLAME)) the influence of upon corrosion behavior of four commercial Co-Cr-Mo dental alloys in simulated physiological serum has been investigated using chemical and electrochemical techniques. The morphology of microstructure after electrochemical etching, chemical resistance on 12 months physiological serum at 37° C immersion and corrosion resistance were the parameters analyzed. Corrosion resistance was determined by electrochemical measurements techniques as open circuit potential measurement, potentiodynamic polarization, cyclic voltammetry and electrochemical impedance measurement. Results show that Co-Cr-Mo alloy recasting by induction (IND) or by blowtorch (FLAME) produces a reduction on dendritic structures formation, obtaining a heterogeneous structure rich in Cr and Mo in interdendritic regions. All the four Co-Cr-Mo commercial alloys studied in this work release Co, Cr and Mo ions in physiological serum solution at different proportion. Alloys re-cast by induction procedure and quenched release more Co, Cr and Mo ions. These alloys present an extended region of passivity and lower current density, which is similar to Cr metal electrochemical behavior, indicating that Cr is responsible for alloys passivation. Impedance analysis shows that the passive film formed is a double layered film with an inner resistive sub-layer and an external porous sub-layer.

KEY WORDS: Co-Cr-Mo alloys, corrosion, microstructure, dental alloys.

ÍNDICE GERAL

CAPÍTULO 1 – JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

1.1. Justificativas.....	01
1.2. Objetivos.....	02

CAPÍTULO 2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Metais como próteses dentárias.....	03
2.2. Histórico das ligas dentárias.....	04
2.3. Composição das ligas Co-Cr-Mo.....	06
2.4. Comportamento eletroquímico das ligas de cobalto.....	12
2.4.1. Generalidades sobre o processo de corrosão.....	12
2.4.2. Corrosão das ligas de cobalto.....	14

CAPÍTULO 3 – PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Composição das ligas.....	18
3.2. Obtenção dos corpos de prova.....	19
3.2.1. Fontes de calor utilizadas.....	21
3.2.1.1. Chama aberta (maçarico de gás).....	21
3.2.1.2. Indução em forno de alta frequência.....	23
3.3. Análise química.....	24
3.3.1. Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).....	24
3.3.1.1. Condições de operação do espectrômetro.....	26
3.3.2. Espectroscopia de absorção atômica (AA).....	27
3.4. Análise metalográfica.....	28
3.4.1. Preparação dos corpos de prova.....	28
3.4.2. Revelação da microestrutura.....	29
3.4.3. Microscopia óptica (MO).....	29

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura, microanálise da superfície por dispersão de energia de raios –X (EDS) e mapas de distribuição de elementos.....	30
3.5. Propriedades mecânicas.....	31
3.5.1. Ensaio de dureza.....	32
3.6. Ensaaios de corrosão.....	32
3.6.1. Ensaaios de imersão.....	32
3.6.2 – Ensaaios eletroquímicos.....	33
3.6.2.1 – Eletrodos de trabalho.....	33
3.6.2.1.1 – Montagem do eletrodo de trabalho.....	33
3.6.2.1.2 – Polimento do eletrodo de trabalho.....	34
3.6.2.2 – Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar.....	35
3.6.2.3 – Célula eletroquímica.....	35
3.6.2.4 – Técnicas e instrumentação empregada.....	36
3.6.2.4.1 – Potencial em circuito aberto com o tempo	36
3.6.2.4.2 – Curvas de polarização potenciodinâmica	38
3.6.2.4.3 – Voltametria cíclica	40
3.6.2.4.4 – Espectroscopia de impedância eletroquímica	41

Capítulo 4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise química.....	52
4.2. Microscopia óptica.....	56
4.3. Microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise da superfície por dispersão de energia de raios-X (EDS) e mapas de distribuição de elementos.....	62
4.4. Ensaio mecânico.....	83
4.4.1. Ensaaios de dureza na escala vickers.....	83
4.5. Ensaaios de corrosão.....	84
4.5.1 Técnicas não eletroquímicas.....	84
4.5.1.1. Ensaaios de imersão.....	84
4.5.2. Técnicas eletroquímicas.....	93

4.5.2.1. Medidas de potencial em circuito aberto.....	93
4.5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica.....	99
4.5.2.3. Mecanismo de corrosão.....	106
4.5.2.4. Voltametria cíclica.....	109
4.5.2.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica.....	114

CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES

5.1. Conclusões.....	131
5.2. Sugestões para trabalhos futuros.....	133

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 2.1	Diagrama de equilíbrio para a liga binária Co-Cr.....	08
Figura 2.2	Diagrama de equilíbrio para a liga binária Co-Mo.....	08
Figura 2.3	Diagrama de equilíbrio para a liga binária Cr-Mo.....	09
Figura 3.1	Seqüência de preparação para obtenção do corpo de prova, (a) padrão de cera na base do anel de silicone; (b) conjunto preparado para a inclusão do revestimento; (c) conjunto com revestimento; (d) revestimento com cera incluída – MOLDE.....	21
Figura 3.2	Chama maçarico sobre a liga.....	22
Figura 3.3	Preenchimento do molde com a liga refundida.....	22
Figura 3.4	Molde após refundição.....	23
Figura 3.5	Cilindros metálicos.....	23
Figura 3.6	Forno de indução.....	24
Figura 3.7	Mecanismo indução.....	24
Figura 3.8	Esquema de injeção da amostra.....	26
Figura 3.9	Suporte da tocha de plasma.....	26
Figura 3.10	(a) ensaio de imersão; (b) esquema do ensaio de imersão.....	33
Figura 3.11	Esquema de montagem dos eletrodos de trabalho.....	35
Figura 3.12	Célula eletroquímica convencional para três eletrodos.....	37
Figura 3.13	Curvas esquemáticas de potencial em circuito aberto com o tempo	38
Figura 3.14	Curvas esquemáticas de polarização potenciodinâmica	40
Figura 3.15	(a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....	42
Figura 3.16	Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....	45
Figura 3.17	Diagrama de Bode com uma única constante de tempo.....	47

Figura 3.18	Circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples.....	48
Figura 3.19	Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal em contato com um eletrólito líquido	50
Figura 3.20	a) Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal parcialmente corroída em contato com um eletrólito líquido; b) circuito equivalente.....	51
Figura 3.21	Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal parcialmente corroída em contato com um eletrólito líquido, com formação de cristais sobre o filme com o tempo.....	52
Figura 4.1	Micrografia óptica da liga 2000 BF, ataque eletroquímico HCl.....	57
Figura 4.2	Micrografia óptica da liga CD BF, ataque eletroquímico HCl.....	57
Figura 4.3	Micrografia óptica da liga GM800 BF, ataque eletroquímico HCl.....	58
Figura 4.4	Micrografia óptica da liga GM380 BF, ataque eletroquímico HCl.....	58
Figura 4.5	Micrografia óptica da liga 2000 MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl.....	59
Figura 4.6	Micrografia óptica da liga 2000 IND_R, ataque eletroquímico HCl.....	59
Figura 4.7	Micrografia óptica da liga CD MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl.....	60
Figura 4.8	Micrografia óptica da liga CD IND_R, ataque eletroquímico HCl.....	60
Figura 4.9	Micrografia óptica da liga GM800 MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl.....	62

Figura 4.10	Micrografia óptica da liga GM800 IND_R, ataque eletroquímico HCl.....	62
Figura 4.11	Micrografia óptica da liga GM380 MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl.....	63
Figura 4.12	Micrografia óptica da liga GM380 IND_R, ataque eletroquímico HCl.....	63
Figura 4.13	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga 2000 MAÇ_L.....	65
Figura 4.14	Espectro de dispersão de energia para a liga 2000 MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	65
Figura 4.15	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga 2000 IND_R.....	66
Figura 4.16	Espectro de dispersão de energia para a liga 2000 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	66
Figura 4.17	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga 2000 MAÇ_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo, (e) micrografia do mapeamento para o elemento W.....	67
Figura 4.18	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga 2000 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo, (e) micrografia do mapeamento para o elemento W.....	69

Figura 4.19	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CD MAÇ_L.....	71
Figura 4.20	Espectro de dispersão de energia para a liga CD MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	71
Figura 4.21	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CD IND_R.....	72
Figura 4.22	Espectro de energia dispersiva para a liga CD IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	72
Figura 4.23	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga CD MAÇ_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	73
Figura 4.24	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga CD IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	74
Figura 4.25	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM800 MAÇ_L.....	76
Figura 4.26	Espectro de energia dispersiva para a liga GM800 MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	76
Figura 4.27	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM800 IND_R.....	77
Figura 4.28	Espectro de energia dispersiva para a liga GM800 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	77

Figura 4.29	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM800 MAC ₅ L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	78
Figura 4.30	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM800 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	79
Figura 4.31	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM380 MAC ₅ L.....	81
Figura 4.32	Espectro de energia dispersiva para a liga GM380 MAC ₅ L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	81
Figura 4.33	Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM380 IND_R.....	82
Figura 4.34	Espectro de energia dispersiva para a liga GM380 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2.....	82
Figura 4.35	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM380 MAC ₅ L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	84
Figura 4.36	(a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM380 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo.....	85

Figura 4.37	Concentração cumulativa de íons (μgL^{-1}).....	89
Figura 4.38	Ilustração esquemática de uma seção transversal de uma área interdendrítica para as ligas Co-Cr-Mo.....	91
Figura 4.39	Superfície da liga 2000 MAÇ_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	92
Figura 4.40	Superfície da liga 2000 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	92
Figura 4.41	Superfície da liga CD MAÇ_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	93
Figura 4.42	Superfície da liga CD IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	93
Figura 4.43	Superfície da liga GM800 MAÇ_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	94
Figura 4.44	Superfície da liga GM800 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	94
Figura 4.45	Superfície da liga GM380 MAÇ_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	95
Figura 4.46	Superfície da liga GM380 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão.....	95
Figura 4.47	Variação do potencial em circuito aberto com o tempo para os metais puros Co, Cr e Mo em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	97
Figura 4.48	Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga 2000 em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	98
Figura 4.49	Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga CD em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	99
Figura 4.50	Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga GM800 em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	100
Figura 4.51	Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga GM380 em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	101
Figura 4.52	Curvas de polarização potenciodinâmica, metais Co, Cr e Mo em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$	103

Figura 4.53	Curvas de polarização potenciodinâmica, liga 2000 em NaCl 0,15 molL ⁻¹	104
Figura 4.54	Curvas de polarização potenciodinâmica, liga CD em NaCl 0,15 molL ⁻¹	105
Figura 4.55	Curvas de polarização potenciodinâmica, liga GM800 em NaCl 0,15 molL ⁻¹	106
Figura 4.56	Curvas de polarização potenciodinâmica, liga GM380 em NaCl 0,15 molL ⁻¹	107
Figura 4.57	Curva de polarização potenciodinâmica, liga CD interrompida em diferentes potenciais.....	109
Figura 4.58	(a) Microscopia óptica da liga CD MACÇ_L antes do ensaio eletroquímico, (b) microscopia óptica no ponto A, (c) microscopia óptica no ponto B, (d) microscopia óptica no ponto C.....	110
Figura 4.59	Voltamogramas cíclicos dos metais cobalto, cromo e molibdênio, com $v = 33,3 \text{ mVs}^{-1}$, em NaCl 0,15 molL ⁻¹	111
Figura 4.60	Voltamogramas cíclicos da liga 2000, com $v = 33,3 \text{ mVs}^{-1}$, em NaCl 0,15 molL ⁻¹	113
Figura 4.61	Voltamogramas cíclicos da liga CD, com $v = 33,3 \text{ mVs}^{-1}$, em NaCl 0,15 molL ⁻¹	113
Figura 4.62	Voltamogramas cíclicos da liga GM800, com $v = 33,3 \text{ mVs}^{-1}$, em NaCl 0,15 molL ⁻¹	115
Figura 4.63	Voltamogramas cíclicos da liga GM380, com $v = 33,3 \text{ mVs}^{-1}$, em NaCl 0,15 molL ⁻¹	115
Figura 4.64	Espectros de impedância para o Co. A) formato Nyquist; B) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	117
Figura 4.65	Espectros de impedância para o Cr. A) formato Nyquist; B) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	118

Figura 4.66	Espectros de impedância para o Mo. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	118
Figura 4.67	Espectros de impedância da liga 2000 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	119
Figura 4.68	Circuito elétrico equivalente modelado para a liga 2000 BF	119
Figura 4.69	Formação do filme protetivo sobre a liga Co-Cr-Mo.....	120
Figura 4.70	Espectros de impedância da liga 2000 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	121
Figura 4.71	Espectros de impedância da liga 2000 MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	122
Figura 4.72	Espectros de impedância da liga CD BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	123
Figura 4.73	Espectros de impedância da liga CD IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	124
Figura 4.74	Espectros de impedância da liga CD MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	124
Figura 4.75	Espectros de impedância da liga GM800 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	125
Figura 4.76	Espectros de impedância da liga GM800 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	126
Figura 4.77	Espectros de impedância da liga GM800 MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	126
Figura 4.78	Espectros de impedância da liga GM380 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	127
Figura 4.79	Espectros de impedância da liga GM380 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	128
Figura 4.80	Espectros de impedância da liga GM380 MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL ⁻¹	128

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela 2.1	Classificação e composição (%m/m) das ligas de ouro.....	05
Tabela 2.2	Composição nominal (%m/m) de algumas ligas a base de cobalto.....	07
Tabela 3.1	Composição química das ligas (%m/m).....	18
Tabela 3.2	Propriedades mecânicas das ligas.....	18
Tabela 3.3	Conjunto de padrões de calibração (%m/m).....	25
Tabela 3.4	Condições de operação do ICP-OES.....	27
Tabela 3.5	Comprimento de onda dos elementos determinados.....	27
Tabela 4.1	Análise química das ligas Co-Cr-Mo como recebidas e após a fundição (%m/m).....	54
Tabela 4.2	Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas 2000 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m).....	64
Tabela 4.3	Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas CD MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m).....	70
Tabela 4.4	Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas GM800 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m).....	75
Tabela 4.5	Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas GM380 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m).....	83
Tabela 4.6	Dureza Vickers (HV).....	86
Tabela 4.7	Variação percentual relativa de perda de massa dos corpos de prova após 1 ano de imersão.....	88
Tabela 4.8	Concentração (μgL^{-1}) de íons cobalto, cromo e molibdênio dos corpos de prova após 1 ano de imersão.....	88

Tabela 4.9	Potencial de estabilização (V/ECS) para os metais puros.....	97
Tabela 4.10	Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga 2000.....	98
Tabela 4.11	Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga CD.....	99
Tabela 4.12	Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga GM800.....	100
Tabela 4.13	Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga GM380.....	101
Tabela 4.14	Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para os metais puros.....	103
Tabela 4.15	Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga 2000.....	104
Tabela 4.16	Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga CD.....	105
Tabela 4.17	Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga GM800.....	106
Tabela 4.18	Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga GM380.....	107
Tabela 4.19	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga 2000 bruto de fusão.....	121
Tabela 4.20	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga 2000 nos diferentes processos de refusão.....	123
Tabela 4.21	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga CD nos diferentes processos de refusão.....	125
Tabela 4.22	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga GM800 nos diferentes processos de refusão.....	127
Tabela 4.23	Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga GM380 nos diferentes processos de refusão.....	129

CAPÍTULO 1

JUSTIFICATIVAS E OBJETIVOS

1.1. Justificativas

Os Biomateriais utilizados como materiais dentários, ortopédicos, além de outras aplicações, estando em contato com o corpo humano devem apresentar certas propriedades. Entre as propriedades essenciais ao emprego dos metais e ligas metálicas como biomateriais estão: biocompatibilidade, biofuncionalidade, resistência à corrosão, bioadesão, propriedades mecânicas, processabilidade e preços razoáveis.

A maioria dos materiais dentários empregados como biomateriais são aços inoxidáveis, ligas de níquel-cromo, cobalto-cromo e titânio. O comportamento eletroquímico destes é de interesse para o entendimento de uma variedade de reações uma vez que a resistência à corrosão de um material em contato com o corpo influencia seu desempenho funcional e sua durabilidade, além de ser o fator primário que governa a biocompatibilidade [BUNDY, K.J. 1994] [PARK, J.B., 1992].

Na área odontológica, os materiais dentários restauradores estão em contato permanente com meios bastante agressivos como a placa bacteriana e a saliva (fluido orgânico), sendo necessário o desenvolvimento de artefatos resistentes ao desgaste, à corrosão e biocompatíveis.

Entre esses materiais destacam-se as ligas de Co-Cr-Mo por apresentarem elevada resistência mecânica, alto módulo de elasticidade, baixa densidade, baixo custo e superior resistência à corrosão que as ligas Ni-Cr. As ligas são comercializadas na condição bruta de fusão sendo refundidas por chama aberta (maçarico gás-ar comprimido ou gás-oxigênio) ou indução em forno de alta frequência e resfriadas com pouco ou nenhum controle atmosférico e de temperatura. Com esses processos podem ser alteradas a microestrutura e morfologia superficial de forma não controlada, sendo desconhecido seu efeito na resistência à corrosão da prótese.

1.2. Objetivos

Com o propósito de investigar o comportamento eletroquímico de biomateriais utilizados em restaurações dentárias, foram estudadas ligas de Co-Cr-Mo.

Este estudo constitui de:

- ♦ Caracterizar por meio de análise química, após ensaios de imersão em soro fisiológico, à resistência à corrosão das ligas Co-Cr-Mo refundidas em chama aberta por maçarico e por indução em forno de alta frequência.
- ♦ Caracterizar a microestrutura por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura e determinar a composição semiquantitativas destas ligas por espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) e mapeamento elementar.
- ♦ Avaliar comportamento eletroquímico, em meio que simula a agressividade bucal (solução aerada NaCl $0,15\text{molL}^{-1}$, pH 6,0 e temperatura de 37°C), empregando-se as técnicas de medida do potencial de circuito aberto com o tempo, polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

2.1. Metais como próteses dentárias

Na área odontológica os fatores mais importantes que afetam a escolha de metais e suas ligas para utilização em próteses dentárias são a biocompatibilidade, propriedades mecânicas adequadas, facilidade de manuseio e resistência à corrosão [ANUSAVICE, 1998].

Metais que são utilizados na cavidade bucal são submetidos a um meio úmido, com alteração de pH (2 a 11) e temperatura (0 a 70 °C) que ocorrem durante a ingestão de alimentos. A tendência dos metais a sofrerem degradação depende da composição química, dos potenciais de eletrodo, da tensão aplicada e da rugosidade superficial. Em adição a esses fatores, os processos corrosivos são também dependentes da composição do ambiente bucal (saliva, placas bacterianas, refluxo gástrico), acidez, temperatura, velocidade do processo mastigatório [GEIS-GERTOFFER, 1987] [KEDICI, 1998].

A tendência dos metais puros a sofrerem corrosão por oxidação podem ser teoricamente pré-determinados pelos potenciais de eletrodo padrão ou sua posição na série eletroquímica ($2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2$).

Os elementos com potenciais mais positivos são menos reativos sendo considerados nobres, enquanto potenciais negativos indicam que o metal é ativo com tendência a ionizar. A escala de nobreza ou tendência à corrosão fornecida por essa série é muito limitada, não levando em consideração fatores como concentrações diferentes de estado padrão, variações de temperatura e principalmente a composição de ligas metálicas. Ainda, os elementos como titânio, alumínio, cromo, apesar de apresentarem potenciais negativos em relação a hidrogênio, na série eletroquímica, são protegidos contra corrosão por desenvolverem rapidamente na superfície camadas de óxidos passivadores.

Os metais mais adequados para a confecção de próteses dentárias seriam metais nobres ou ligas de metais básicos que se apassivam numa faixa de potencial correspondente ao ambiente bucal (-300 a +300 mV *vs* ECS) [KHAMIS, 1995].

Outras condições para a utilização de metais e suas ligas estão relacionadas com propriedades mecânicas adequadas e facilidade de conformação. Usualmente os materiais escolhidos exibem módulos de elasticidade (entre 70 a 230 GPa), resistência a tração (entre 200 e 2000 MPa) e dureza (200 a 400 HV10) relativamente altas permitindo a obtenção de estruturas mais rígidas, enquanto sua ductibilidade ou capacidade para sofrer deformação plástica leva a uma variedade de produtos com diferentes conformações.

2.2. Histórico das ligas dentárias

Uma breve descrição da história dos metais e suas ligas é apropriada para se entender a razão para a seleção de ligas Co-Cr-Mo como objeto de estudo desta tese.

O desenvolvimento das ligas odontológicas tem sido influenciado por três fatores:

- a) Alterações tecnológicas.
- b) Introdução de novas ligas.
- c) Alto custo do ouro.

Dentre as alterações tecnológicas se destaca a aplicação da técnica da cera perdida para a confecção de restaurações metálicas, apresentada por Taggart em 1907 [TAGGART, W. H. 1907], que resulta na possibilidade de confecção de próteses mais complexas.

Ouro puro, que era tradicionalmente usado em restaurações, não tinha as propriedades físicas adequadas para restaurações complexas como coroas, próteses parciais fixas e estruturas para próteses removíveis. Adotaram-se as ligas empregadas por joalheiros que foram reforçadas por adição de cobre, prata e platina. Posteriormente se utilizou paládio como substituto da platina.

Segundo Mondelli (1995), estas ligas podem ser classificadas em quatro grupos conforme sua dureza, Tabela 2.1, sendo o ouro em maior percentual com pequenas concentrações de prata e cobre para melhorar a resistência mecânica.

Tabela 2.1 – Classificação e composição (%m/m) das ligas de ouro [MONDELLI, 1995]

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

As ligas Tipo I são macias e utilizadas para restaurações submetidas a tensões pequenas. As do Tipo II (média) são utilizadas em restaurações submetidas a tensões moderadas. As do Tipo III (dura) tem aplicação em restaurações submetidas a altas tensões, tais como: coroas, coroas veneer e próteses parciais fixas de pequena extensão e a Tipo IV (extradura) para situações de extrema tensão, como núcleos e pinos intracanaís, coroas veneer, próteses parciais removíveis.

Em meados do século XX, ocorreu um avanço na tecnologia odontológica que foi o recobrimento de metal com porcelana. Foi descoberto que ligas de platina, paládio e ouro apresentavam coeficiente de contração térmica compatível com o da cerâmica, surgindo assim às restaurações metalo-cerâmicas.

As ligas de metais básicos das próteses parciais removíveis foram introduzidas nos anos 30. Ligas como Co-Cr, que eram utilizadas em ferramentas de corte, turbinas e materiais bélicos, mostraram-se adequadas para a fabricação de próteses dentárias removíveis, como substitutas das ligas de ouro convencionais Tipo IV.

Desde esta época dois grupos básicos de ligas foram desenvolvidos, um a base de níquel e outro a base de cobalto, sendo o cromo o segundo metal predominante em concentrações de 20 a 30%.

O relativo sucesso despertou o interesse na aplicação para outros tipos de restaurações, como próteses fixas e metalo-cerâmicas. Contudo, a intensificação das pesquisas ocorreu somente a partir da década de 70 estimuladas pelo rápido aumento no preço dos metais nobres [KELLY, 1983].

Algumas vantagens das ligas de metais básicos, tais como seus pesos mais leves, custos reduzidos, altos valores para módulo de elasticidade e facilidade de fundição, proporcionaram a aceitação destes materiais [ANUSAVICE, 1998].

Nas ligas Co-Cr-Mo, o cobalto era o principal responsável pelo módulo de elasticidade, o cromo conferia a resistência à corrosão por formação de película de óxidos passivadora e o molibdênio contribuía para elevação da resistência.

A melhoria na performance nos últimos 40 anos tem sido conseguida com alteração na composição, introdução de novos elementos de liga (Si, Nb, Ir, W, por exemplo) em baixas concentrações, tratamentos térmicos e evolução dos processos tecnológicos de obtenção e fundição destes materiais [PLANELL, 1997] [GIL, 1999] [HODGSON, 2004].

Não se pode afirmar que as ligas utilizadas atualmente são inteiramente satisfatórias, em termos de propriedades dos materiais, visto que algumas falhas ocorrem, sendo necessária melhoria nos aspectos de desgaste, corrosão, liberação de íons para o meio ambiente e transmissão de tensão para os tecidos vizinhos.

2.3. Composição das ligas Co-Cr-Mo

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

A norma ASTM F-75 especifica a composição de ligas Co-Cr-Mo para aplicação em implantes cirúrgicos: teor de Co 60-65%, teor de Cr 27-30% e teor de Mo 5-7%.

Algumas das ligas comerciais mais utilizadas nos últimos 50 anos são apresentadas na Tabela 2.2.

Tabela 2.2 – Composição nominal (%m/m) de algumas ligas a base de cobalto

Liga	Co	Cr	Ni	W	Fe	C	Mn	Mo	Si
Haynes 35	50,0	20,0	10,0	15,0	3,0	0,1	1,5	-----	-----
Haynes 188	77,0	22,0	22,0	14,5	3,0	0,1	0,9	-----	-----
Stellite 6B	61,5	30,0	1,0	4,5	1,0	1,0	-----	-----	-----
Vitallium	62,5	30,8	-----	-----	-----	0,4	-----	5,1	-----
Remanium	61,0	25,0	-----	5,0	-----	< 1	-----	7,0	1,5

As propriedades das ligas de cobalto dependem fundamentalmente de sua composição, das fases presentes e do tratamento térmico ao qual são submetidas. Assim, vários trabalhos foram realizados com o objetivo de se estabelecer um diagrama de equilíbrio completo [HANSEN, M., 1958]. Estes trabalhos estavam baseados em estudos de difração de raios-X, microscopia eletrônica, análise por sonda de elétrons, análise térmica diferencial, análise química [ASM vol.3, 1992] [BAKER, H., 1992] [KULMBURG, A., 2001].

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 2.1 a 2.3 apresentam os diagramas binários de equilíbrio de fases dos principais elementos constituintes das ligas em estudo, sendo os seguintes sistemas: Co-Cr, Co-Mo, Cr-Mo.

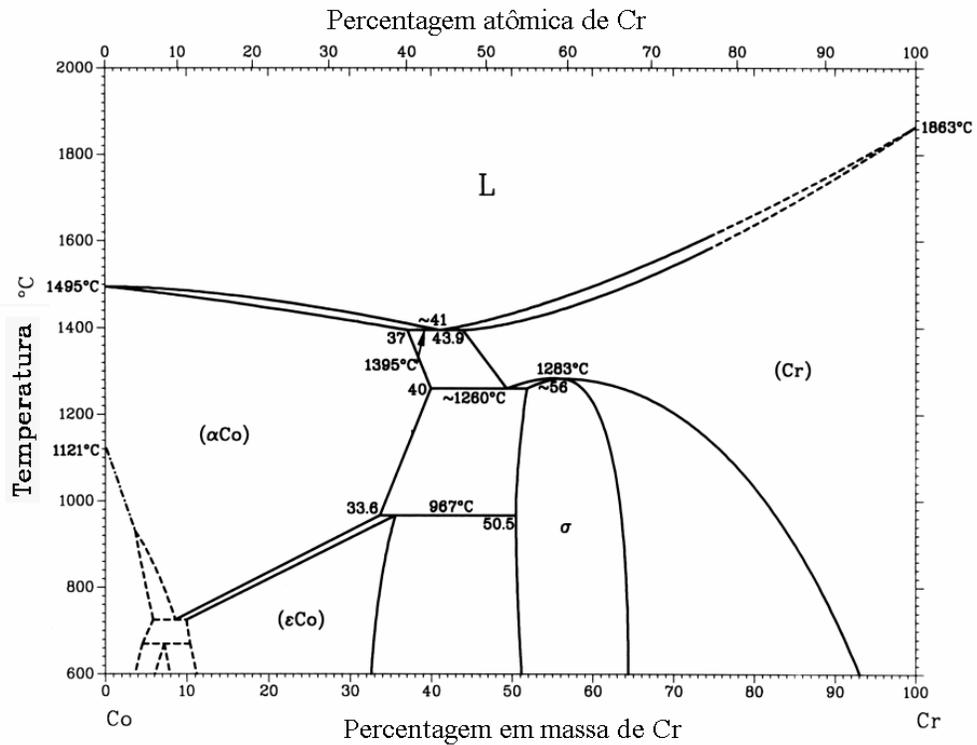


Figura 2.1 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Co-Cr [ASM, vol.3, 1992]

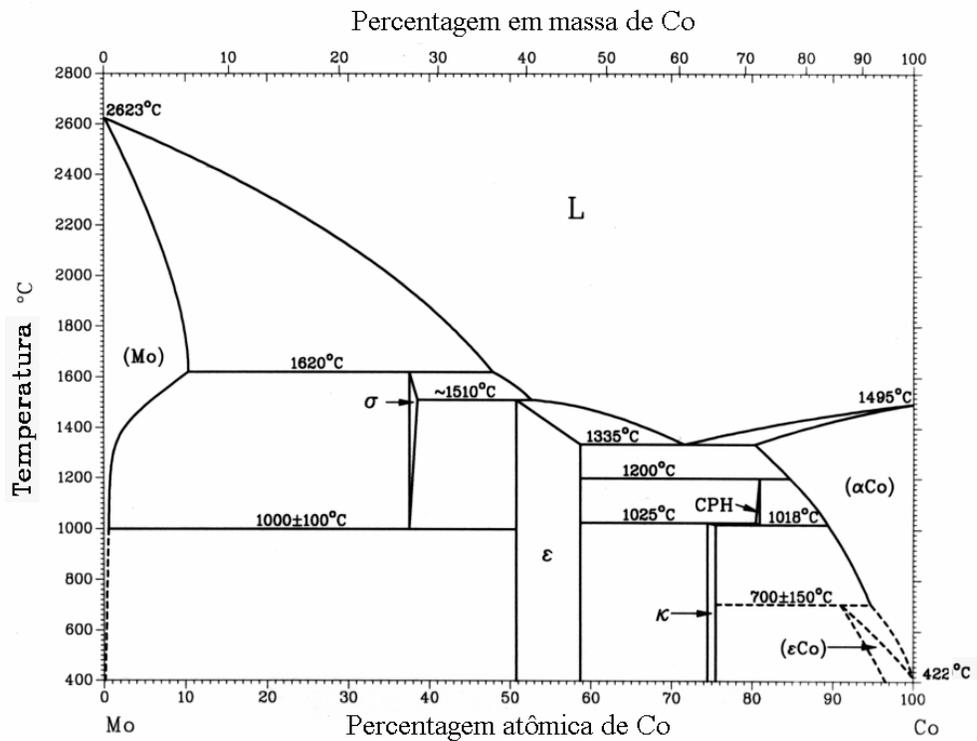


Figura 2.2 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Co-Mo [ASM, vol.3, 1992]

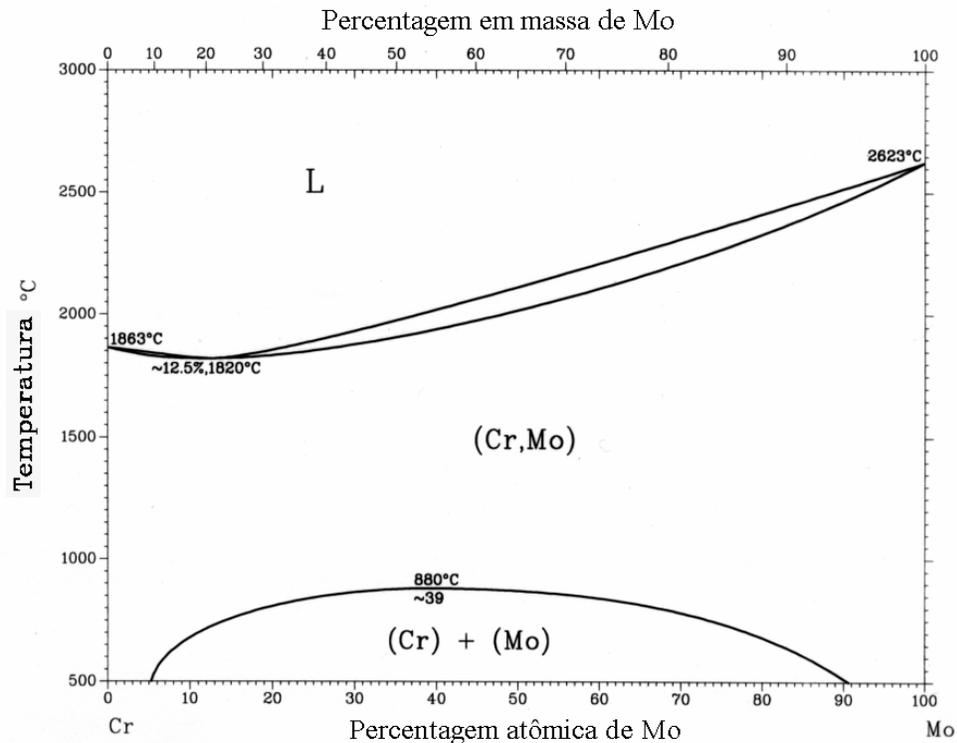


Figura 2.3 – Diagrama de equilíbrio para a liga binária Cr-Mo [ASM, vol.3, 1992]

O diagrama de fase binário para o sistema Co-Cr (Figura 2.1) é caracterizado pela existência de duas fases nas regiões mais ricas em cobalto (até 70%*m/m*) sendo que a fase sólida estável a altas temperaturas (α Co) apresenta estrutura cúbica de face centrada (CFC) e outra fase estável a baixa temperatura (ϵ Co) apresenta estrutura hexagonal compacta (HC).

O diagrama Co-Mo (Figura 2.2) mostra que se molibdênio se dissolve na fase α Co até 20%*m/m* a 1335°C e esta solubilidade diminui drasticamente com a diminuição da temperatura. Concentrações de molibdênio maiores que 5% dissolvido a altas temperaturas tendem a segregar a medida que a temperatura diminui.

O diagrama Cr-Mo indica que misturas apresentam completa miscibilidade na fase sólida de 1800 a 880°C, sendo que abaixo desta temperatura pode ocorrer miscibilidade parcial. Somente misturas com alto teor de cromo (maior que 95%Cr) ou molibdênio (maior que 90%Mo) podem apresentar miscibilidade completa em baixas temperaturas.

Da análise dos três diagramas infere-se que as ligas de cobalto contendo teores de cromo entre 20 e 30% em massa e teores de molibdênio até 10% em massa formam soluções sólidas dendríticas.

Nas ligas utilizadas em próteses dentárias o cobalto assume estrutura CFC metaestável indicada como fase α . As instabilidades provem do fato de que resfriamentos lentos promovem a transformação para uma estrutura hexagonal compacta (HC) em temperatura próxima de 400°C com um mecanismo difusional ou martensítico dependendo da velocidade de resfriamento, conhecida como fase ϵ . Devido a lentidão da transformação, a estrutura cúbica é retida à temperatura ambiente sendo sua reversão para hexagonal ocorrendo somente por conformação mecânica ou prolongado aquecimento a altas temperaturas.

A estrutura cúbica, aliada a sua baixa energia de falha na seqüência de empilhamento é considerada responsável por altos valores de resistência, que pode ser aumentada pela adição de agentes endurecedores como cromo, tungstênio e molibdênio.

O cromo é o principal responsável pela resistência à corrosão devido à formação de uma película de óxidos firmemente aderida à superfície da liga (camada passivadora) [HUANG, 2003]. Para a formação dessa película resistente à corrosão são necessários, no mínimo 12%Cr m/m [ANUSAVICE, 1998] [BENATTI et al., 2000]. Estudos laboratoriais indicam que concentrações entre 16% e 27% tendem a formar uma camada mais uniforme de Cr_2O_3 e $\text{Cr}(\text{OH})_3$ com uma maior resistência à corrosão [BARAN, 1983] [MARCUS, P., et al., 1992].

Pesquisadores mediram o potencial em circuito aberto em uma solução de Ringer para uma série de ligas Co-Cr fundidas, possuindo a quantidade de Cr variando de 10 a 40% m/m. Os resultados indicaram que o comportamento da liga foi afetado não somente pela quantidade de cromo, mas também por alterações microestruturais produzidas por adição de cromo ao cobalto.

Adições próximas a 25% de cromo tornaram as ligas mais nobres, contudo com maiores concentrações de cromo ocorreu precipitação de uma fase σ rica em cromo (55 a 59%Cr), que tornava as ligas mais propensas à corrosão. A causa foi atribuída a uma diminuição do teor de cromo ao redor dos precipitados da fase σ [ASM, vol.13, 1992].

O molibdênio também é adicionado para atuar em conjunto com o cromo na resistência à corrosão. Concentrações deste elemento devem estar em torno de 8% para que haja aumento na resistência à corrosão por pite, desde que as concentrações de cromo também apresentem valores maiores que 20% [GEIS-GERSTORFER, J., et al., 1991] [HUANG, H.H., 2002]. O aumento da resistência à corrosão por pite proporcionada pelo molibdênio pode ser devido à formação de um polimolibdato ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$) de baixa solubilidade que, por possuir uma alta afinidade com íons hidrogênio, leva à formação de um sal que pode ser adsorvido ou precipitar na superfície do metal. Isto ocorre em condições de extrema acidez, onde a elevada concentração de H^+ favorece a formação do sal e retarda a formação do pite [OGURA, K., et al. 1984]. O molibdênio possibilita, ainda, a formação dos carbeto Mo_{23}C_6 ou Mo_6C , que melhoram algumas propriedades mecânicas [ASM, vol.2]. O molibdênio tem um alto ponto de fusão, mas sua resistência à oxidação, porém, é pobre a temperaturas acima de 400°C , quando ocorre a formação do óxido MoO_3 altamente volátil [LEWIS, A.J., 1975a] [MATKOVIC, 2003].

O elemento silício é adicionado à liga com a função de proteção, para que se evite que elementos importantes se oxidem durante o processo de fundição [ANUSAVICE, K.J., 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 comumente contém compostos de silício.

De todos os elementos de liga o carbono é o mais crítico, pois pequenas variações têm um efeito pronunciado na resistência mecânica, dureza e ductibilidade. O carbono tem afinidade com uma série de elementos presentes nas ligas, formando inúmeros carbeto metálicos. A precipitação de carbeto é importante na resistência de uma liga, porém, em excesso, provoca fragmentação [ANUSAVICE, K.J., 1998]. Elementos como cromo, titânio, nióbio, silício e molibdênio apresentam a habilidade de formar carbeto do tipo MC , M_6C , M_7C_3 , M_{23}C_6 e M_2C_3 [LEWIS, A.J., 1975b] [PIEKARSKI, B., 2001].

Em ligas de cobalto, utilizadas como arcaço estrutural, o carbeto de cromo com fórmula $M_{23}C_6$ é considerado o mais abundante, embora carbeto com fórmulas M_6C e MC também são identificados dependendo do tipo e quantidade dos elementos de liga, como tungstênio e molibdênio [ASM, vol.13, 1987].

Embora o teor de carbono seja baixo nas ligas de cobalto (0,04 a 0,35%), quando comparados com outras resistentes ao desgaste, elas dependem da precipitação de carbeto para aumento adicional de resistência [LIU, 2003].

2.4. Comportamento eletroquímico das ligas de cobalto

2.4.1. Generalidades sobre o processo de corrosão

A corrosão é um processo de deterioração dos materiais, no qual ocorre a transformação de um metal em íon metálico pela sua interação química ou eletroquímica com o meio em que se encontra, aliada ou não a esforços mecânicos [GENTIL, V., 1996]. Através do processo corrosivo, o material passa da forma metálica, energeticamente metaestável, à forma combinada (forma iônica), energeticamente mais estável. Essa deterioração representa alterações prejudiciais indesejáveis sofridas pelos materiais, tais como desgaste, diminuição de dimensão, fragilização, perda de propriedades ou modificações estruturais, deixando o material inadequado para o uso. Portanto, a corrosão é um modo de destruição do metal progredindo através da sua superfície.

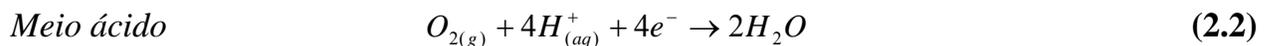
Os processos corrosivos podem ser classificados, de uma forma geral, em dois grandes grupos, corrosão química e corrosão eletroquímica, que abrangem todos os casos de deterioração por corrosão existentes na natureza. A primeira se dá por uma reação gás metal com formação de uma película de óxido e é um processo lento, podendo provocar deterioração substancial das superfícies metálicas. A corrosão eletroquímica é o mecanismo mais importante, pois está presente em mais de 95% das falhas por corrosão em materiais metálicos.

O mecanismo da corrosão é caracterizado pela existência de processos anódicos e catódicos que ocorrem na superfície do metal, ou seja, na interface metal/solução como na

interface óxido/solução. Esse mecanismo é então caracterizado pela formação de uma pilha ou célula de corrosão e para tal é preciso que se verifiquem três requisitos básicos: *Processo anódico*: é caracterizado pela oxidação (corrosão) do metal com formação de seus íons nos locais da superfície do metal com característica de potencial mais ativo ou anódico (menos nobre), com valor mais negativo. Esse processo ocorre nas chamadas regiões anódicas da superfície. Genericamente é expresso pela reação (2.1):



Processo catódico: redução de uma espécie oxidante presente no meio, nos locais da superfície do metal, com característica de potencial menos ativo ou catódico (mais nobre), com valor mais positivo. Esse processo ocorre nas chamadas regiões catódicas da superfície. O processo catódico é caracterizado pelo consumo dos elétrons que são produzidos na oxidação através de uma ou mais das reações de redução abaixo relacionadas, reações (2.2), (2.3), (2.4) e (2.5):



e / ou



Meio neutro e básico



e / ou



Deslocamento de elétrons e íons: transferência de elétrons das regiões anódicas para as regiões catódicas pelo circuito metálico (condução pelo próprio metal) e uma difusão de ânions e cátions na solução, em sentidos opostos.

A reação anódica é, assim, fonte de elétrons que são consumidos na área catódica.

A reação catódica envolve a redução de espécimes oxidantes presentes no meio corrosivo, consumindo os elétrons gerados anodicamente. Portanto, o conhecimento das possíveis reações catódicas é importante, pois se essas reações puderem ser minimizadas ou bloqueadas, o processo corrosivo também estará sendo minimizado ou bloqueado.

As regiões anódicas e catódicas que aparecem na superfície de um único metal são consequência, principalmente, da falta de homogeneidade na microestrutura dos metais. As causas mais freqüentes são: deformação superficial; composição variável; precipitados, segregações e inclusões; gradientes de temperatura; regiões mais ativas (contornos de grão e inclusões); regiões passivas ou nobres (regiões ou precipitados ricos no elemento mais nobre da liga).

A corrosão pode ocorrer sob diferentes formas de ataque, e o conhecimento das mesmas é muito importante no estudo de um processo corrosivo. A caracterização da forma de corrosão ajuda no esclarecimento do mecanismo e na aplicação de medidas adequadas de proteção.

2.4.2. Corrosão das ligas de cobalto

Kuhn, A.T. (1981) em artigo de revisão sobre corrosão de ligas Co-Cr em meios aquosos realça que a perda de massa ocorrida em ensaios de imersão é pequena para ser detectada. Métodos eletroquímicos são os únicos suficientemente sensíveis para acompanhar o desenvolvimento de um ataque corrosivo. Intervalo de passivação ou comportamento de passivação e densidade de corrente de corrosão, passiva, crítica são os parâmetros normalmente comparáveis quando se usa a técnica de polarização potenciodinâmica. O autor alerta que valores baixos de densidade de corrente obtidos nos experimentos “*in vitro*” podem não representar em todas as situações o real processo de dissolução do metal. A taxa de corrosão deve ser maior “*in vivo*” do que “*in vitro*” porque o meio oral apresenta maior agressividade, pois além dos efeitos de ataque por substâncias químicas ainda há o desgaste motivado por esforços mecânicos e abrasão.

Holland, R.I. (1992) utilizou diferentes eletrólitos em testes de corrosão aplicando polarização potenciodinâmica para onze ligas dentárias, observando que a composição das ligas influencia mais na resistência à corrosão do que a composição dos eletrólitos.

Na produção de próteses dentárias, as ligas são refundidas com pouco ou nenhum controle atmosférico ou de temperatura. Com esses procedimentos podem ser alteradas as

microestruturas e morfologia superficial, sendo não claramente elucidado seu efeito na resistência à corrosão da prótese.

Procedimentos de refusão causam volatilização de alguns componentes da liga que pode afetar as propriedades da liga, conforme reportado por Lewis et al.(1975b), Tajima et al. (1984) e Bayramoglu et al. (2000). A velocidade de resfriamento de ligas refundidas afeta sobremaneira a dureza e a resistência [HARCOUT, et al., 1965] [ELBERT, et al., 1965].

Trabalhos sobre a influência dos processos de refusão no comportamento corrosivo são escassos na literatura.

Khamis (1995) estudou o efeito de quatro refusões no comportamento à corrosão de ligas (Ni-Cr e três Co-Cr) em meio de saliva artificial e saliva artificial + 3% de NaCl a 37°C. As ligas contendo Co-Mo mostraram maior resistência à corrosão do que aquela contendo níquel, e esta resistência à corrosão não foi afetada por sucessivas refusões.

Kedici et al. (1998), no estudo do comportamento corrosivo de 17 metais e ligas dentárias em diferentes meios ((1) saliva artificial (pH 5.5) com 0,4g NaCl; 0,4g KCl; 0,795g CaCl₂.H₂O; 0,69g NaH₂PO₄.H₂O; 0,005g Na₂S.9H₂O; 1000mL H₂O destilada (pH 5,525), para representar as condições do meio oral; (2) saliva artificial contendo ácido cítrico (C₆H₈O₇, pH 4); (3) solução de fluoreto (pH 6,5)) e após refusões, observou que durante os processos de refusão ocorreu perda de metal ativo que acarretou um aumento na resistência à corrosão.

Hsu (1998) realizou a deposição eletrolítica de óxido de zircônio (ZrO₂) sobre liga Remanium GM800 notando aumento na resistência à corrosão e diminuição na liberação de íons metálicos em saliva artificial.

Hodgson e colaboradores (2004), utilizando técnicas eletroquímicas tais como polarização potenciodinâmica, potenciostática, voltametria cíclica, e impedância eletroquímica, analisaram o comportamento de uma liga Co-28Cr-6Mo em NaCl 0,14M em saliva artificial. O comportamento passivo da liga de cobalto foi atribuído à formação de um filme de óxido altamente enriquecido com cromo (aproximadamente 90% óxido de cromo) na superfície da liga. Na região transpassiva ocorreu diminuição da espessura do

filme de óxido combinado com uma alteração na composição que levou a uma velocidade de dissolução aumentada. Na região transpassiva todos os elementos de liga se dissolveram de acordo com a composição da liga.

A liberação de íons metálicos foi fortemente aumentada por variações cíclicas de potencial durante as condições de redução e oxidação. Neste caso durante ciclos de passivação e repassivação a dissolução do cobalto foi maior do que a esperada na composição da liga.

A resistência à corrosão de ligas Pd-Ag, Pd-Cu e Co-Cr como recebida e refundida é maior que a das ligas Ni-Cr, sendo que para estas últimas o procedimento de refundição diminui significativamente a resistência à corrosão [MÜLDERS, et al., 1996] [AMEER, et al., 2004].

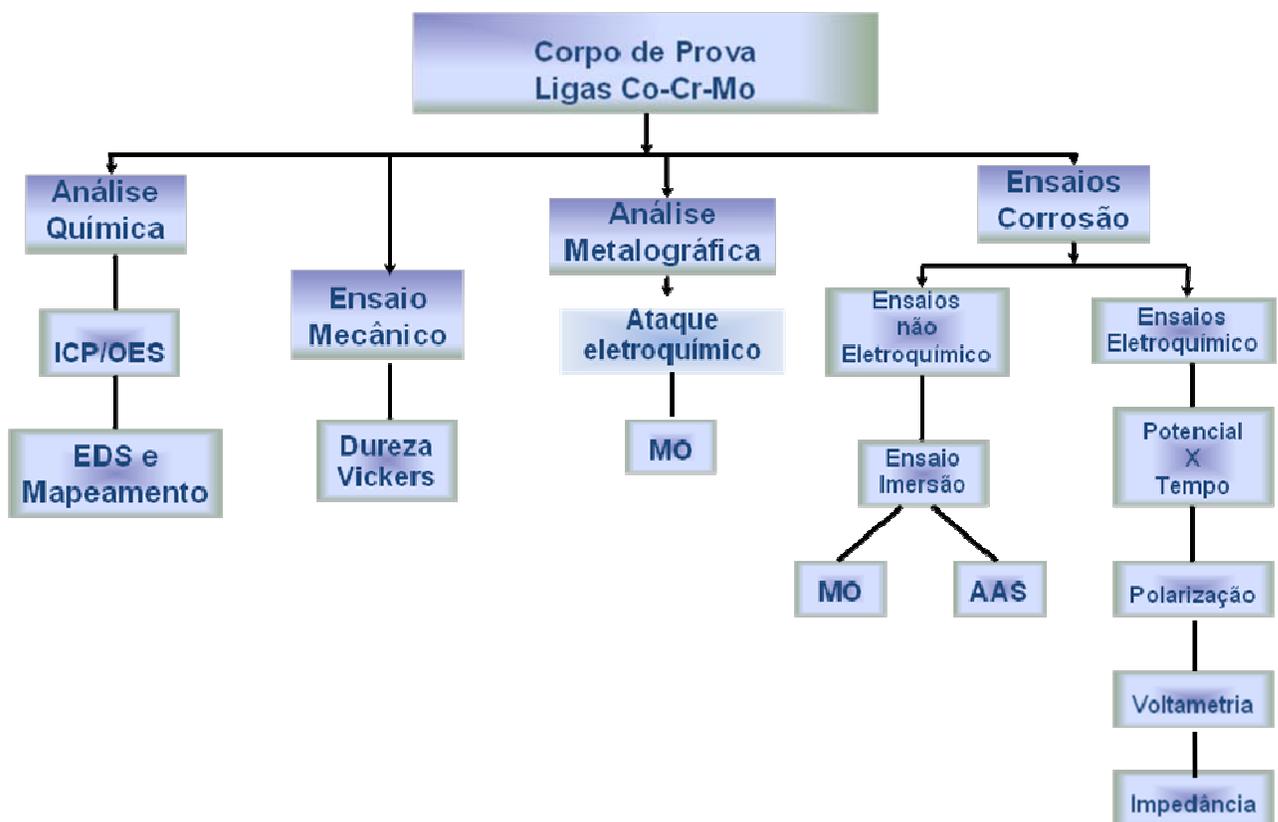
Estes fatos motivaram um estudo mais aprofundado da influência dos procedimentos de refundição na resistência à corrosão de ligas Co-Cr, que é o principal objetivo deste trabalho.

CAPÍTULO 3

PARTE EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos os procedimentos que foram adotados para a preparação dos corpos de provas refundidos em chama aberta e por forno de indução, em ligas Co-Cr-Mo utilizadas para confecção de próteses dentárias. São descritas também, as técnicas utilizadas para a caracterização mecânica e o estudo da resistência à corrosão.

O desenvolvimento do trabalho foi de acordo com o fluxograma abaixo.



3.1. Composição das ligas

Foram utilizadas para o processo de refundição ligas Co-Cr-Mo da marca REMANIUM (Alemanha) denominadas: 2000 e CD, utilizadas na confecção de próteses dentárias fixas e, GM800 e GM380 utilizadas na confecção de próteses dentárias removíveis. Nas Tabelas 3.1 e 3.2 são mostradas as composições químicas e as propriedades mecânicas, fornecidas pelo fabricante.

Tabela 3.1 – Composição química das ligas (%m/m)

Liga	Co	Cr	Mo	W	Si	Resto <1%
2000	61,0	25,0	7,0	5,0	1,5	Mn, C, Ce, N
CD	65,0	28,0	4,5	--	1,6	Fe, Mn, Al, Ce, N
GM800	63,3	30,0	5,0	--	--	Mn, C, Si, N
GM380	64,6	29,0	4,5	--	--	Mn, C, Si, N

Tabela 3.2 – Propriedades mecânicas das ligas

Propriedades Mecânicas	2000	CD	GM800	GM380
Limite escoamento, Rp0,2 (MPa)	700	520	710	640
Resistência tração, Rm (MPa)	900	730	930	900
Módulo elasticidade, E (GPa)	200	210	230	225
Dureza, HV10	340	310	360	420
Alongamento, A5 (%)	7	11	5	4,5
Densidade (g/cm³)	8,6	8,4	8,2	8,2

3.2. Obtenção dos corpos de prova

O método laboratorial mais convencional utilizado pelos protéticos para a obtenção de restaurações metálicas tipo coroas e pontes é a fundição da liga metálica, que por força centrífuga ou sob pressão preenche uma cavidade deixada por um molde ou padrão de cera [VIEIRA, 1967].

Os sistemas de aquecimento utilizados para a fundição das ligas para uso odontológico podem ser:

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

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

Do ponto de vista metalúrgico a fundição por chama direta, empregada tradicionalmente, é a mais indesejável, pois neste processo, o metal a ser refundido é exposto a todos os inconvenientes que advém deste tipo de fundição, tais como: inclusões de óxidos metálicos provenientes das reações dos metais fundidos com o oxigênio do ar,

porosidade e outras impurezas que poderão comprometer a liga frente a corrosão no ambiente bucal [GUASTALDI, A.C., et al., 1994].

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

Para a obtenção dos corpos-de-prova aplicou-se o método da cera perdida, que consistiu na moldagem de cilindros de cera de aproximadamente 10mm de diâmetro por 30mm de comprimento. Este cilindro foi fixado na base de um anel de silicone por um conduto de alimentação (Fig 3.1a e 3.1b). Em seguida o anel foi preenchido com um revestimento a base de fosfato (Fig 3.1c). Este revestimento foi preparado utilizando 250g de pó constituído de fosfato de amônio, óxidos de magnésio, cristobalita, e dióxido de silício (marca FERMOCAST), misturado com 62,5mL de sílica coloidal em solução aquosa (marca FLASH).

Após o tempo de secagem do revestimento (aproximadamente 1 hora), a base formadora do anel e o anel de silicone foram removidos (Fig 3.1d). O cilindro de cera revestido pelo fosfato (molde) foi então eliminado por aquecimento em um forno mufla a uma temperatura de 900°C durante 1 hora, deixando uma cavidade no molde, o qual foi preenchido pela liga refundida durante os processos de fundição.

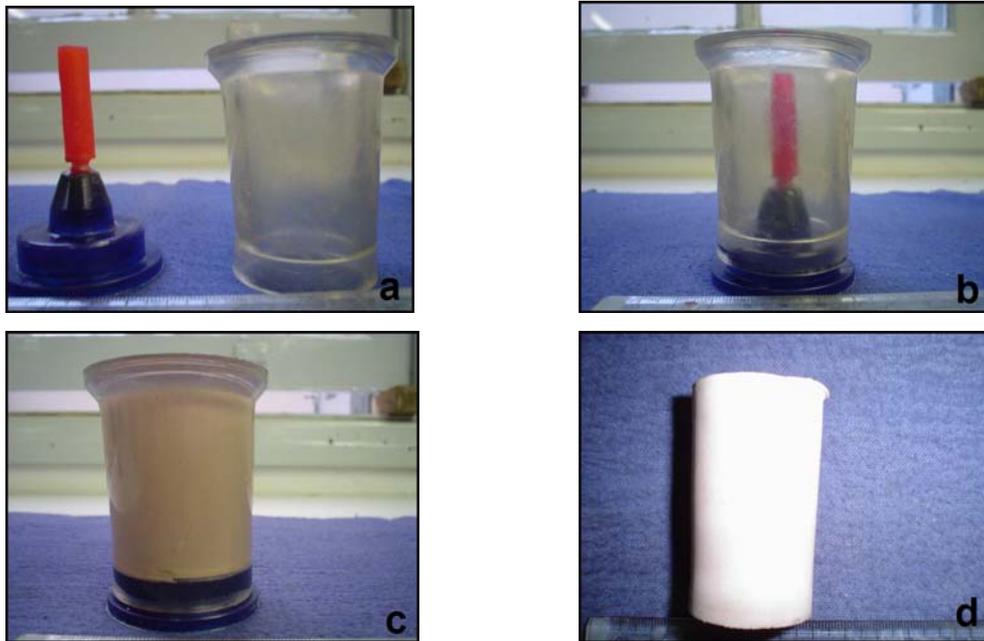


Figura 3.1 – Sequência de preparação para obtenção do corpo de prova, (a) padrão de cera na base do anel de silicone; (b) conjunto preparado para a inclusão do revestimento; (c) conjunto com revestimento; (d) revestimento com cera incluída – MOLDE

3.2.1. Fontes de calor utilizadas

As ligas odontológicas (aproximadamente 18g) foram colocadas em um cadinho de cerâmica previamente aquecidas e fundidas utilizando como fonte de calor a chama aberta (maçarico de gás) e indução em forno de alta frequência.

3.2.1.1. Chama aberta (maçarico de gás)

O procedimento utilizado foi de uma chama constituída de oxi-GLP (sem controle da vazão do gás e da temperatura), incidida sobre a liga metálica (Fig 3.2). No início do processo, observa-se uma superfície esponjosa seguida da formação de pequenos glóbulos do metal fundido, assumindo uma forma esferoidal de coloração alaranjada. Em seguida

retirou-se o molde do forno colocando-o próximo ao cadinho que por centrifugação foi preenchido pela liga (Fig 3.3).



Figura 3.2 – Chama maçarico sobre a liga



Figura 3.3 – Preenchimento do molde com a liga refundida

Este molde foi resfriado a temperatura ambiente durante 24 horas para depois remover o cilindro metálico (Fig 3.4 e 3.5). O cilindro foi então usinado para a obtenção dos corpos-de-prova que receberam a denominação de Maçarico Lento (MAÇ_L). Este procedimento é o mais utilizado no dia a dia dos protéticos, para a obtenção de próteses.



Figura 3.4 – Molde após refundição



Figura 3.5 – Cilindros metálicos

3.2.1.2. Indução em forno de alta frequência

A máquina de fundição por indução utilizada nesse experimento foi a MANFREDI ALLOY DIGITAL. Esta máquina é constituída basicamente de uma fonte geradora de energia, de um pirômetro óptico para controlar a temperatura, de um potenciômetro para ajuste do circuito e de uma centrífuga suspensa (Fig. 3.6 e 3.7).

As ligas metálicas foram fundidas em cadinho de cerâmica a 1500°C sem controle atmosférico. Em seguida o molde foi retirado do forno e colocado próximo ao cadinho que por centrifugação foi preenchido pela liga no estado líquido. Este molde sofreu então, um resfriamento brusco com imersão em água corrente. O cilindro em seguida foi usinado para a obtenção dos corpos de prova que receberam a denominação de Indução Rápida (IND_R).



Figura 3.6 – Forno de indução

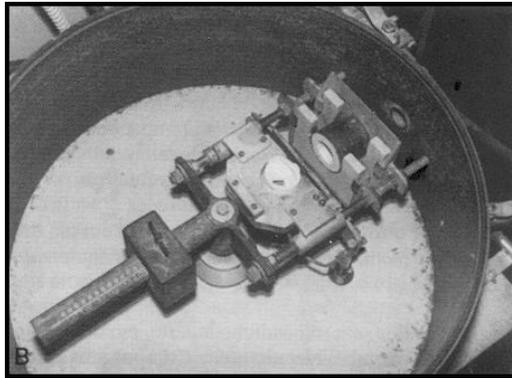


Figura 3.7 – Mecanismo indução

3.3. Análise química

No desenvolvimento deste trabalho as técnicas de análise química foram de fundamental importância, pois a partir de seus resultados, foi possível correlacionar algumas propriedades mecânicas e resistência à corrosão.

3.3.1. Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES)

Para determinar a composição química das ligas em estudo, antes e após os processos de refundição, utilizou-se a técnica de Espectroscopia de emissão óptica com plasma acoplado indutivamente (ICP-OES).

Esta técnica analítica é utilizada para a quantificação dos elementos de uma amostra desde os níveis de traços até macro quantidades. Na teoria é aplicável a todos os elementos, exceto o argônio, e as amostras podem ser introduzidas no estado líquido, sólido ou gasoso. Na prática, resultados analíticos favoráveis são obtidos para aproximadamente 70 elementos, com limite de detecção alcançando usualmente níveis de parte por bilhão [ASM, V10, 1992] [EVANS, 1998].

A solução de cada liga foi preparada com uma massa de 0,20g em 20mL HCl 32% e 3mL HNO₃ 65% em uma chapa aquecedora até total dissolução. Em seguida filtrou-se e completou o volume para 100mL com água destilada. As concentrações dos padrões de calibração para gerar as curvas analíticas encontram-se na Tabela 3.3.

Tabela 3.3 – Conjunto de padrões de calibração (%m/m)

Elemento	Padrão 1*	Padrão 2	Padrão 3	Padrão 4
Co	Bco	55	65	70
Cr	Bco	20	30	35
Mo	Bco	5	10	15

* Bco – padrão contendo apenas HCl 32% + HNO₃ 65% + H₂O

O equipamento utilizado foi o SPECTROFLAME MODULA da Spectro Analytical Instruments, instalado na Tenaris Confab em Pindamonhangaba (SP). O equipamento seqüencial é composto de um monocromador a vácuo, com 1m de distância focal, com grade de difração holográfica de 3600 linhas mm⁻¹. O gerador de rádio-freqüência possui uma freqüência de 27,12MHz permitindo um ajuste de potência entre 750 e 2500W, dependendo da matriz analítica em estudo. O sistema de injeção da amostra (Fig 3.8) é composto de uma câmara de nebulização tipo Scott de quartzo. A amostra é bombeada para a tocha através de uma bomba peristáltica acoplada ao equipamento e seu fluxo é controlado pelo software do equipamento. O suporte da tocha é de quartzo e desmontável (Fig 3.9).

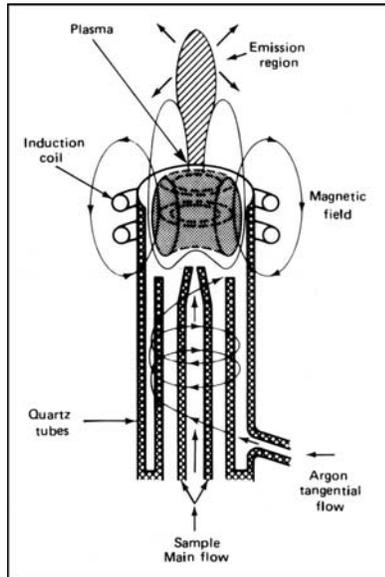


Figura 3.8 – Esquema de injeção da amostra [ROBINSON, 1987]

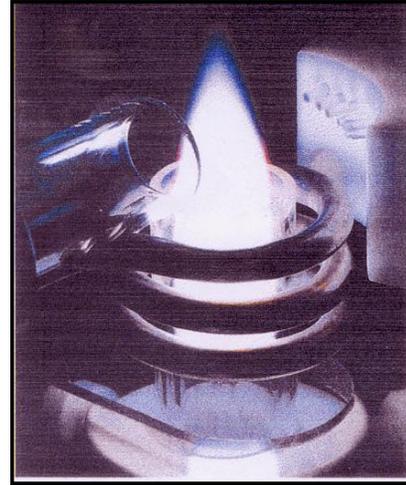


Figura 3.9 – Suporte da tocha de plasma

3.3.1.1. Condições de operação do espectrômetro

Estudaram-se as melhores condições de vazão de gases e tempo de integração utilizando a razão sinal/sinal de fundo da linha de Mn II 257,610nm como representantes das demais linhas de emissão (Tabela 3.4). Os comprimentos de ondas usados para cada um dos elementos estão indicados na Tabela 2.5 [BOUMANS P.W.J.M. 1984] [NYGAARD D.D., 1985].

Tabela 3.4 – Condições de operação do ICP-OES

Potência	1200 Watts
Gás do plasma	12 L/min
Gás carregador	1,2 L/min
Gás auxiliar	1,0 L/min
Tempo de integração	3s
Pressão do nebulizador	26 psi
Taxa de aspiração da amostra	1,5 mL/min

Tabela 3.5 – Comprimento de onda dos elementos determinados

Elemento	λ(nm)
Co II	228,616
Co II	231,498
Cr II	266,602
Cr II	285,568
Mo II	281,615
Mo II	268,414

Soluções monoelementares (cobalto, cromo e molibdênio) de 10mgL^{-1} foram usadas para refinar todas as linhas selecionadas para análise da amostra.

3.3.2. Espectroscopia de absorção atômica (AA)

Para determinar a concentração de íons em solução das ligas 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 no 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 AAnalyst 800 Perkin Elmer Instruments, do Laboratório Absorção Atômica do DEQUI – FAENQUIL.

3.4. Análise metalográfica

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura, a textura dos metais e suas ligas, bem como seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas e químicas e processos de fabricação [COUTINHO, T.A., 1980].

3.4.1. Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova foram submetidos ao polimento mecânico com lixas d'água de granulação 80 até 1200 mesh, seguido de polimento mecânico com feltro embebido em pasta de diamante de granulação 3 e 1 μ m, em politriz automática da STRUERS modelo DP-10, com o objetivo de obter superfícies planas e polidas, adequadas para os ensaios metalográficos.

3.4.2. Revelação da microestrutura

Para revelar as microestruturas das ligas Co-Cr-Mo antes e após refusão, foram realizados ataques químicos e eletroquímicos. No ataque químico segundo indicação de Voort (1985) e Petzow (1999) as soluções utilizadas foram:

1. $\text{HCl} + \text{FeCl}_3 + \text{HNO}_3$
2. $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{HCl} + \text{HNO}_3 + \text{HF} + \text{H}_2\text{O}$
3. $\text{H}_2\text{O} + \text{HCl}$
4. $\text{H}_2\text{O} + \text{HNO}_3 + \text{HCl} + \text{FeCl}_3$
5. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{CuSO}_4$
6. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O}_2$ 30%
7. $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ 30%
8. $\text{H}_2\text{O} + \text{ácido acético} + \text{HCl} + \text{HNO}_3$

Para o ataque eletroquímico foi utilizada uma solução HCl 10%, com ao auxílio de um aparelho HEWLETT PACKARD E 3610A como fonte de corrente contínua [VOORT, G.F.V., 1985] [PETZOW, G. 1999].

De acordo com os testes realizados, obtiveram-se bons resultados para a revelação somente com ataque eletroquímico.

Após revelação das microestruturas presentes nas amostras, estas foram submetidas ao exame metalográfico por microscopia óptica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de dispersão de energia de raios-X (EDS) e mapeamento elementar.

3.4.3. Microscopia óptica (MO)

A microscopia óptica possibilita a obtenção de imagens da topografia, e caracterização microestrutural ou macroestrutural de superfícies polidas e atacadas com aumentos de 50 a 1000 vezes. Também facilita a análise dos tamanhos de grãos,

distribuição das fases, inclusões e deformações mecânicas. Uma das grandes vantagens é de ser pouco dispendiosa por ser de simples utilização e rápida.

No presente trabalho, uma primeira análise da superfície para verificação da microestrutura, foi realizada utilizando um microscópio óptico NIKON EPIPHOT 200 com câmara de vídeo SPOT Professional, acoplada a um microcomputador DELL DIMENSION L66Tr (PENTIUM III – 66 MHz), para captura e tratamento das imagens. Este equipamento encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá-UNESP.

3.4.4. Microscopia eletrônica de varredura, microanálise da superfície por dispersão de energia de raios-X (EDS) e mapas de distribuição de elementos

Nesta técnica um feixe de elétrons de diâmetro controlado é projetado sobre a superfície da amostra a ser analisada, adquirindo sinais provocados por colisões destes elétrons com os elétrons da superfície da amostra. Um microscópio eletrônico de varredura é constituído basicamente por uma fonte de elétrons (sistema de iluminação), um sistema ótico (responsável pelo controle do diâmetro do feixe de elétrons projetado), porta amostra, sistema de geração de vácuo, um sistema de detecção e interpretação de sinais. A interação entre o feixe de elétrons e a superfície sólida da amostra produz vários sinais (como raios-X, elétrons secundários, elétrons retroespalhados, luz, calor e elétrons Auger), emitidos a partir de diferentes profundidades de penetração na superfície da amostra. Parte do feixe que incide na superfície da amostra é refletida e coletada por um detector que converte este sinal em imagem. Há uma interação entre o feixe incidente e a superfície analisada e uma das conseqüências é a produção de raios-X, que diferem de elemento para elemento, possibilitando sua identificação.

Amostras das ligas refundidas (MAÇ_L e IND_R) foram mapeadas utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura Leo 1450 VP (40 Pa de pressão e 30kV de tensão de aceleração) com detector de elétrons retroespalhados (QBDS). O microscópio eletrônico de varredura é munido de um analisador por separação dispersiva de energia de

raios-X, também permitiu a análise elementar qualitativa localizada dos elementos presentes nas ligas. Este equipamento encontra-se instalado no Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena.

3.5. Propriedades mecânicas

O estudo das propriedades mecânicas se faz necessário para o conhecimento das propriedades e previsão do comportamento dos materiais na cavidade bucal. As propriedades mecânicas mais importantes são a resistência à tração, a dureza, a ductilidade e a rigidez, obtidos mediante o uso de técnicas padronizadas [ANUSAVICE, K.J., 1998] [JÚNIOR, J.G., 1999] [PADILHA, 1994].

3.5.1. Ensaio de dureza

Consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça pela aplicação de pressão com um indentador. A medida da dureza do material ou da dureza superficial é dada como função das características da marca da impressão e da carga aplicada em cada tipo de ensaio de dureza realizado. Os ensaios de dureza mais utilizados nos materiais dentários são *Brinell*, *Rockwell*, *Shore*, *Vickers* e *Knoop*. [ANUSAVICE, K.J., 1998] [JÚNIOR, J.G., 1999].

Neste trabalho, utilizou-se o ensaio de dureza Vickers (HV) [ASTM E92], que relaciona carga aplicada com a área superficial da impressão. A opção pela macrodureza é devida esta ser mais representativa como um todo.

Tarugos de aproximadamente 50mm² de superfície das ligas BF, MAÇ_L e IND_R foram lixados até 1200 mesh e utilizados como corpos de prova.

As medições de dureza Vickers foram obtidas em um durômetro Wolpert com aplicação de uma carga 10 kgf durante 15 segundos. Foram feitas 10 medidas em cada corpo de prova e tomando-se uma média que representasse, estatisticamente, o valor da dureza.

Este equipamento fornece resultados com desvio de ± 5 e encontra-se no Departamento de Materiais e Tecnologia da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá-UNESP.

3.6. Ensaios de corrosão

São de extrema importância, pois um dos requisitos fundamentais de qualquer metal a ser usado na boca é que ele não deve formar produtos de corrosão que sejam prejudiciais ao corpo, pois o meio bucal é propício para a formação de produtos de corrosão.

Para a realização dos ensaios não eletroquímicos e eletroquímicos, soluções de cloreto de sódio (NaCl) de grau P.A. na concentração $0,15\text{molL}^{-1}$, foram preparadas e ajustadas para pH 6,0 com adição gota a gota de ácido clorídrico 0,1M, com auxílio de um agitador magnético empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro combinado.

3.6.1. Ensaio de imersão

Em ensaios de imersão, as amostras são completamente imersas num líquido, geralmente sob condições controladas de aeração, velocidade e temperatura [ASTM G31], embora seja difícil controlar esses parâmetros simultaneamente. Este ensaio tem importância devido às respostas propiciarem condições de identificar os produtos de corrosão formados durante a imersão.

Os corpos de provas com aproximadamente 8mm de diâmetro e 10mm de comprimento foram submetidos à preparação metalográfica em ambas as faces, como descrito no item 3.4.1, e obtiveram-se então as micrografias das faces utilizando um microscópio óptico. Na etapa seguinte os corpos de provas foram desengordurados com acetona em um banho ultra-sônico THORNTON modelo METASOM-14 durante 20 minutos, depois secos com ar quente e então pesados em balança analítica, obtendo-se a massa inicial (m_i). Em cada frasco contendo 1L de NaCl $0,15\text{molL}^{-1}$ com pH 6,0, dois

corpos de prova de cada liga foram suspensos por fio de *nylon*. Estes frascos foram então mergulhados em um banho mantido a $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$ por um período de 12 meses (Fig 3.10a e 3.10b).

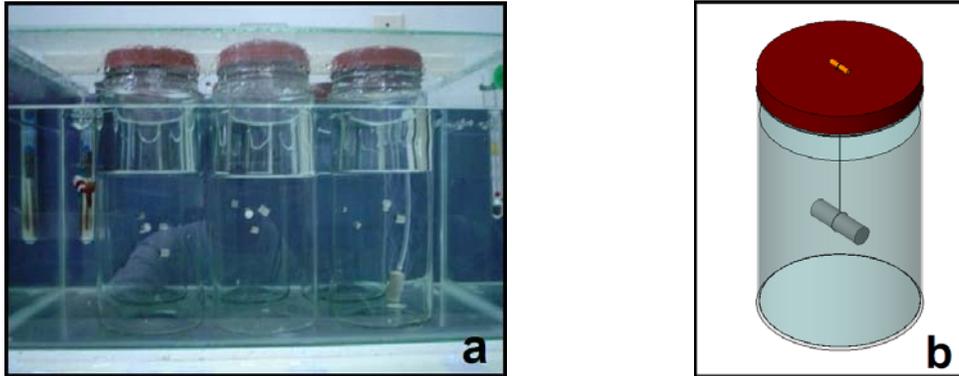


Figura 3.10 – (a) ensaio de imersão; (b) esquema do ensaio de imersão

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_f). Em seguida foram obtidas as micrografias das faces e as soluções foram analisadas por espectrometria de absorção atômica para detecção e quantificação dos íons cobalto, cromo e molibdênio.

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

$$\text{Perda de Massa } \% \text{cm}^{-2} = \left(\frac{m_i - m_f}{m_i} \right) \times 100 \quad (3.1)$$

Sendo A a área geométrica exposta do corpo de prova

3.6.2. Ensaio eletroquímico

As técnicas eletroquímicas envolvem medidas de parâmetros elétricos tais como corrente, potencial e carga.

Os processos eletroquímicos normalmente ocorrem na interface eletrodo/solução. A diferença entre as diversas técnicas eletroquímicas está na natureza do sinal elétrico empregado.

3.6.2.1. Eletrodos de trabalho

Os eletrodos de trabalho eram constituídos de metais comercialmente puros Co, Cr e Mo e das ligas Remanium 2000, CD, GM800 e GM380 no seu estado bruto de fusão (BF) e após refusão (MAÇ_L e IND_R).

Os metais Co, Cr e Mo, foram fornecidos pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Faculdade de Engenharia Química de Lorena e as ligas Remanium pela Empresa Dentaurum.

3.6.2.1.1. Montagem do eletrodo de trabalho

Para possibilitar o estudo eletroquímico desses materiais, os corpos de prova das ligas foram usinados na forma cilíndrica com aproximadamente 8,0 mm de diâmetro e 10 mm de comprimento. O contato elétrico foi feito através da fixação de fio de cobre a uma das extremidades do cilindro dos corpos de prova, utilizando-se solda de Sn/Pb e cola de prata para minimizar a resistência elétrica do contato, pois a solda não permite boa aderência nestas ligas. Em seguida o conjunto foi desengraxado com acetona, lavado com água destilada, etanol, secado e embutido em resina poliéster “Redefibra” de secagem rápida, conforme a Figura 3.11.

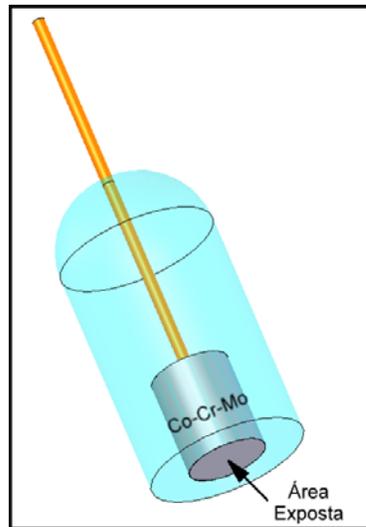


Figura 3.11 – Esquema de montagem dos eletrodos de trabalho

3.6.2.1.2. Polimento do eletrodo de trabalho

- *Polimento mecânico com lixas d'água*

Antes de cada ensaio os eletrodos foram polidos mecanicamente com lixas d'água, utilizando água corrente como agente lubrificante e trocador de calor. A direção do polimento obedecia sempre um ângulo de 90° em relação ao polimento anterior. As lixas empregadas no polimento foram as de № 80, 200, 600 e 1200, nessa seqüência. Após essa etapa o eletrodo era lavado com água corrente em abundância, água destilada e finalmente secado com ar quente, utilizando-se um secador de cabelo.

- *Polimento mecânico com pasta de diamante*

Após o lixamento mecânico dos eletrodos, estes foram polidos com pasta de diamante de granulometria de 3 e 1µm. Este procedimento somente foi adotado nos experimentos que visaram elucidar o mecanismo de corrosão (4.5.1). A grande

dificuldade encontrada, nesse caso, foi que as superfícies das ligas refundidas continham irregularidades, provenientes do processo de refundição.

3.6.2.2. Eletrodo de referência e eletrodo auxiliar

O eletrodo de referência utilizado para os experimentos realizados neste trabalho foi o de calomelano, o qual consiste de mercúrio, coberto por uma pasta de Hg_2Cl_2 , imerso num eletrólito contendo íons cloreto, normalmente KCl. No eletrodo de calomelano saturado (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 com potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende medir o potencial de um eletrodo experimental, pois se pode medir a diferença de potencial entre os dois. De modo a controlar o potencial do eletrodo com precisão, é preciso que a resistência entre eletrodos de trabalho e referência seja tão pequena quanto possível e para isto significa um posicionamento próximo, que muitas vezes é difícil de se conseguir. Nestes casos pode-se usar um capilar de Luggin, uma peça de vidro dentro da qual é inserido o eletrodo de referência e cuja ponta, finamente estirada, é colocada próximo do eletrodo de trabalho.

Como eletrodo auxiliar ou contra-eletrodo foi utilizado um fio de platina, na forma helicoidal. Este possuía diâmetro de 0,5 mm e área geométrica de aproximadamente 5 cm².

3.6.2.3. Célula eletroquímica

Todas as medidas eletroquímicas foram realizadas em uma célula eletroquímica convencional termostaticada de vidro borossilicato, com capacidade para 250mL de solução. A tampa, em náilon, possuía 4 orifícios para adaptação dos eletrodos de trabalho,

de referência e contra-eletrodo, e o termômetro. O esquema da célula utilizada está mostrado na Figura 3.12.

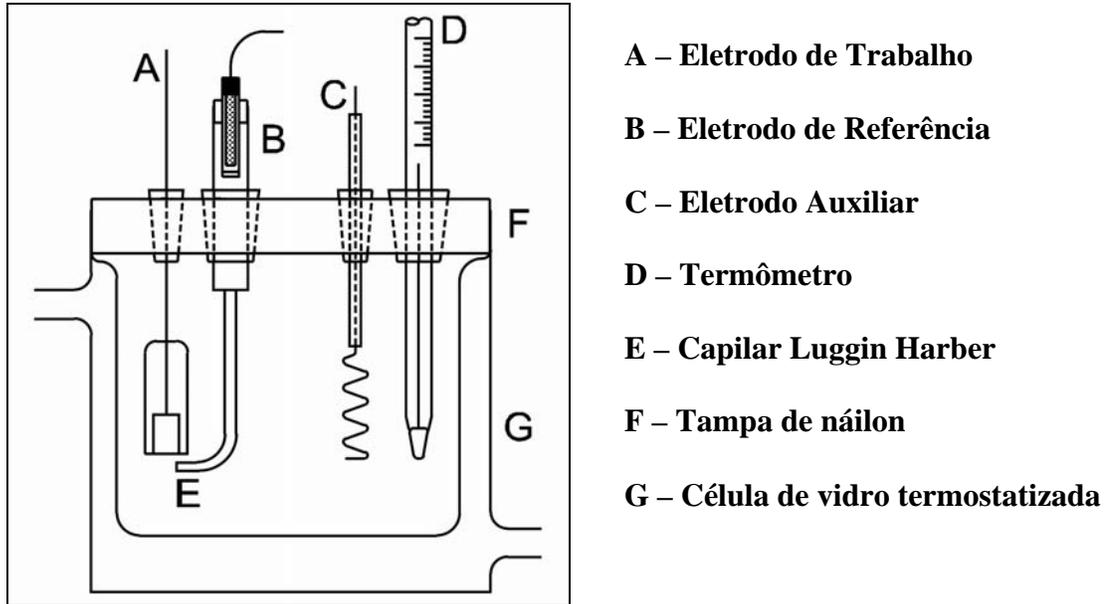


Figura 3.12 – Célula eletroquímica convencional para três eletrodos

3.6.2.4. Técnicas e instrumentações empregadas

As técnicas eletroquímicas utilizadas foram medições de potencial em circuito aberto, curvas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica, sempre em soluções $\text{NaCl } 0,15\text{molL}^{-1}$ aeradas naturalmente, pH 6,0 e temperatura de $(37 \pm 1)^\circ\text{C}$.

3.6.2.4.1. Potencial em circuito aberto com o tempo (E_{CA})

É uma técnica utilizada com o objetivo de conhecer o potencial de estabilização do sistema que pode corresponder ao potencial de corrosão, na ausência de campo elétrico aplicado. Este método se caracteriza pela monitoração do potencial em circuito aberto (E_{CA}) em função do tempo (t), até que seja observado um potencial de estabilização

através deste processo espontâneo. Este potencial pode ser usado para se ter uma noção do comportamento químico do material no meio, uma vez que não se está aplicando qualquer tipo de perturbação de potencial (E) ou corrente (I) externa no sistema. É usado como ponto de partida das curvas de polarização anódicas e também na técnica de impedância eletroquímica.

O potencial em circuito aberto de uma liga metálica/eletrólito é usado para comparar os grupos de materiais que são pouco resistentes, moderadamente resistentes ou muito resistentes à corrosão naquele meio [HOAR; T.P., 1966]. Na Figura 3.13, a curva (a) esquematiza o potencial vs. tempo para uma liga metálica, que logo após a exposição no meio agressivo, ocorre a ruptura do filme e observa-se a corrosão generalizada. A curva (b) mostra o comportamento de uma liga que após um período inicial de espessamento do filme, passa por uma ruptura do filme e corrosão por pite. A curva (c) mostra o comportamento de uma liga, na qual depois do filme formado, torna-se um tanto espesso e permanece intacto. Dentre as curvas mostradas, as ligas que se comportam conforme a curva (c) constituem materiais com boa resistência à corrosão e muito estáveis quando usadas em meios agressivos.

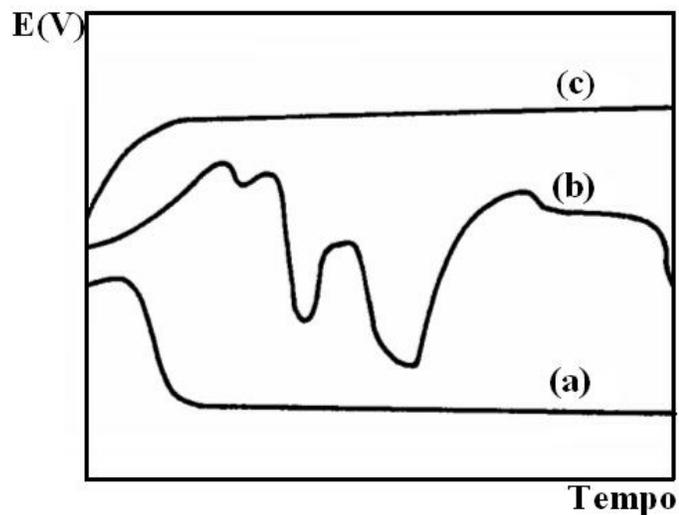


Figura 3.13 – Curvas esquemáticas de potencial em circuito aberto com o tempo [HOAR, T.P, 1966]

O objetivo deste ensaio foi verificar a estabilidade do sistema, em meio NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ em um período de 12 horas na ausência de campo elétrico aplicado, para se estabelecer à região de estabilização de potencial e o comportamento químico das ligas Co-Cr-Mo. O equipamento utilizado foi um Potenciostato Microquímica MQPG-01 acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC.

3.6.2.4.2. Curvas de polarização potenciodinâmica (CP)

Em sistemas aerados e desaerados, a corrosão eletroquímica de um determinado material em um certo meio, pode ser estudada qualitativa, quantitativamente ou de ambas as formas. Por meio destas curvas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo que sofre o material e sua resistência à corrosão. A Figura 3.14 representa três situações distintas de corrosão [BABOIAN, R., 1976]. *Ligas passiváveis* (curva 1), onde o produto de corrosão adere à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando a fazer parte deste eletrodo. Esse material interposto entre a superfície metálica e o meio provoca diminuição na velocidade de corrosão. *Ligas “pseudo-passiváveis”* (curva 2), onde parte do produto da corrosão apresenta alta velocidade de dissolução passando para o meio e aumentando a velocidade de corrosão. *Ligas não-passiváveis* (curva 3), o produto de corrosão não se aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio e como consequência a velocidade de corrosão é maior que no caso das ligas “pseudo-passiváveis”.

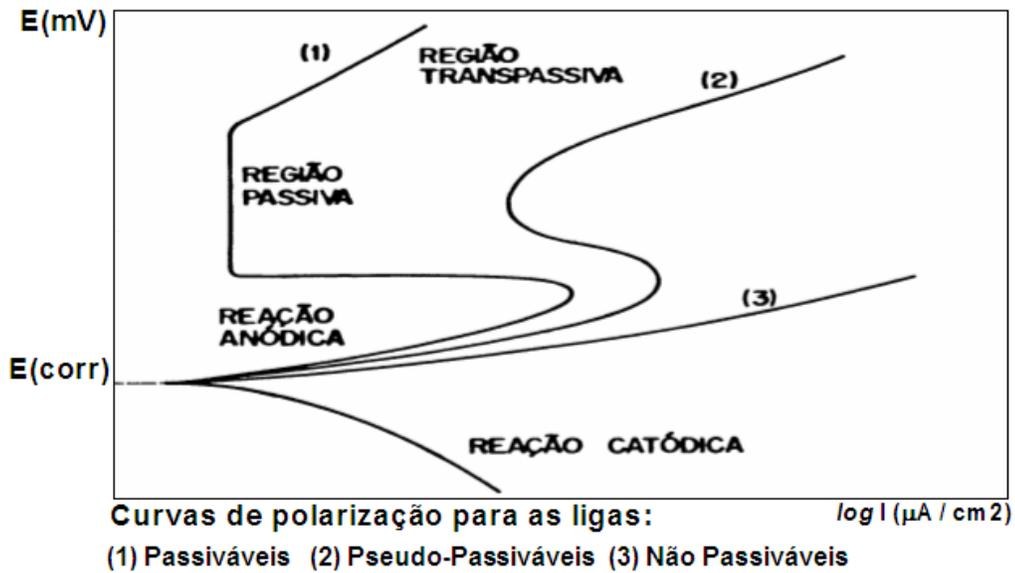


Figura 3.14 – Curvas esquemáticas de polarização potenciodinâmica [BABOIAN, R., 1976]

Uma mesma liga metálica pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não passivável ou pseudo-passivável em outro. Portanto, a passividade de uma determinada liga está diretamente ligada à reação que ocorre na sua superfície em contato com o meio. Duas ou mais reações ocorrem simultaneamente sobre um eletrodo nos processos de corrosão eletroquímica, sendo que uma polariza a outra de tal maneira que ambas assumem um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão (E_{corr}). Nestas situações, ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, com densidade de corrente total igual a zero. Este último parâmetro pode ser determinado a partir das constantes de Tafel (β_a), coeficiente de Tafel anódico e (β_c), coeficiente de Tafel catódico, pelo método de polarização linear, também conhecido como método de Stern e Geary (1957) ou de resistência de polarização.

Estes ensaios foram realizados na faixa do potencial de $-1,0\text{V}$ a $1,0\text{V}$, com uma velocidade de varredura de $0,333\text{mV/s}$, utilizando o potenciostato EG&G PAR 283, interfaceado a um microcomputador GS – Pentium II através de uma interface GPIB munido do programa SoftCorr III.

3.6.2.4.3. Voltametria cíclica (VC)

A voltametria cíclica (VC) ou voltametria de varredura linear de potenciais (VVLP) constitui-se em um dos métodos mais adequados para a obtenção de informações sobre a reversibilidade de um sistema, seus potenciais formais, ocorrência ou não de reações acopladas aos processos de transferência de elétrons, bem como sobre a carga elétrica envolvida no processo, a reprodutibilidade da superfície (MARINO, 1997). Esta técnica é caracterizada pela aplicação de uma variação linear de potenciais entre o eletrodo de trabalho e o de referência, obtendo-se como resposta a corrente que flui entre o eletrodo de trabalho e o auxiliar, em função do potencial. Na voltametria cíclica, é usual partir-se de um potencial inicial (E_i) e varre-se o potencial até um potencial final (E_f) mais anódico que E_i e, então, inverte-se o sentido da varredura retornando-se ao potencial inicial. Para o estudo das reações de redução, faz-se o contrário. A varredura na voltametria pode ser iniciada próxima ao potencial em circuito aberto onde geralmente não se observa processo faradaico até um potencial onde ocorre oxidação ou redução da espécie eletroativa em estudo. As correntes resultantes dos processos de eletrodo, isto é, de modificações da superfície e de reações presentes na interface, são registradas nos voltamogramas e analisadas por modelos cinéticos (MARINO, 1997). A resposta do sistema eletroquímico à perturbação depende da velocidade de varredura e da amplitude do intervalo de potenciais estudados. Por esta razão, a voltametria é uma técnica bastante versátil no estudo de mecanismos de reações e de outras complicações, como a adsorção (SILVA, 2001). A Figura 3.15 mostra de forma genérica a perturbação de potencial/tempo aplicada (a) e resposta de corrente (b) sob a forma I versus E. Os parâmetros como corrente de pico anódico, $I_{p,a}$, e catódico $I_{p,c}$ e os valores de potenciais correspondentes aos máximos de corrente, $E_{p,a}$ e $E_{p,c}$, obtidos a partir dos perfis voltamétricos, são importantes na caracterização do sistema.

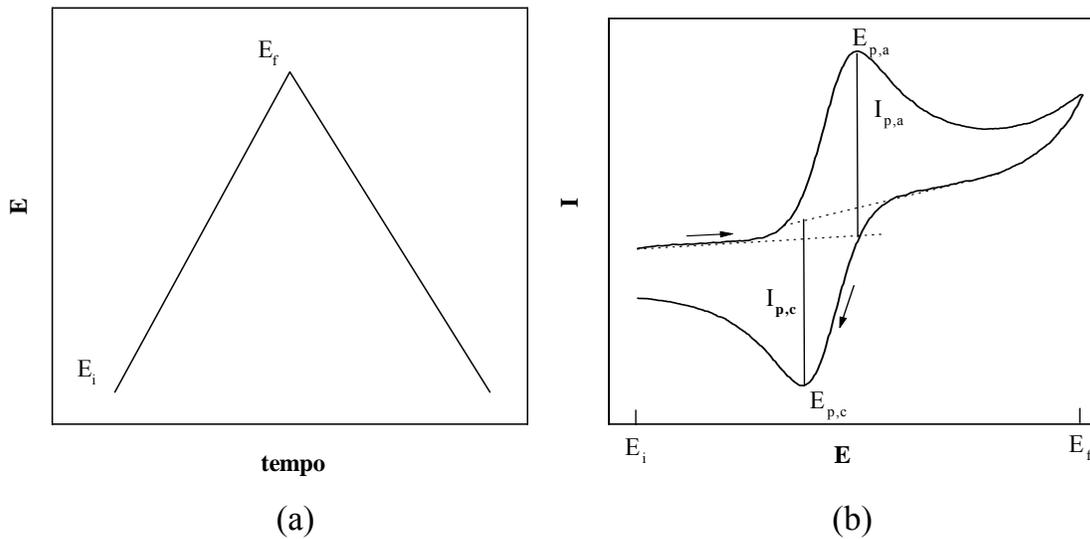


Figura 3.15 – (a) Perturbação de potencial/tempo aplicado e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica

Os voltamogramas cíclicos das ligas Co-Cr-Mo e dos metais Co, Cr e Mo foram realizados na faixa de potencial de $-1,0$ V a $0,8$ V com velocidade de varredura de $33,3\text{mV/s}$. As medidas foram realizadas 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.

3.6.2.4.4. Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

O estudo dos mecanismos dos processos de corrosão e inibição de corrosão de metais e ligas metálicas, utilizando espectroscopia de impedância eletroquímica tornou-se muito importante nos estudos eletroquímicos, por fornecer informações da cinética dos processos eletroquímicos sem afetar o sistema sob investigação [MANSFELD; KENDIG, 1988] [HITZIG et al., 1984] [JUTTNER, K, 1990].

Uma prática comum nestes estudos é a aplicação de métodos e conceitos da análise de circuitos elétricos equivalentes. Esta análise está baseada na linearidade entre os sinais do tipo “entrada-saída” para perturbação de baixa amplitude.

A relação entre estes dois sistemas deve ser empregada com cuidado, pois existem diferenças entre eles. Por exemplo, os circuitos elétricos são constituídos por elementos passivos e a relação entre corrente e potencial é linear (lei de Ohm), já as interferências eletroquímicas constituem-se de elementos ativos e a relação entre eles corrente e potencial geralmente é não linear [MACDONALD, D.D., et al., 1981] [MACDONALD, J.R., et al., 1998].

Além disso, existem limitações na aplicação dos modelos elétricos, pois circuitos com três ou mais elementos combinados de formas diferentes podem produzir a mesma resposta de impedância, ou seja, não existe uma única relação entre o espectro de impedância eletroquímica e os circuitos elétricos equivalentes, dificultando, portanto a escolha do modelo adequado às propriedades físicas e químicas do sistema [ZOLTOWSKI, P. 1997].

Outro problema é que as propriedades dos componentes de uma célula eletroquímica encontram-se independentemente distribuídas no espaço, sendo necessário levar-se em consideração diversas variáveis independentes. Enquanto nos circuitos elétricos equivalentes isso não ocorre, pois os parâmetros variam apenas com o tempo [ZOLTOWSKI, P., 1997]. Nestas condições, os parâmetros dos circuitos elétricos equivalentes apresentam alguns problemas ao descrever a resposta elétrica de um sistema eletroquímico.

A utilidade da impedância eletroquímica está em obter informações sobre as propriedades do sistema, tal como a presença de rugosidades superficiais, reatividade da interface, aderência, etc. O conhecimento destes parâmetros é muito usado para informar o tipo de comportamento corrosivo, por isso deve-se interpretar os valores dos elementos de um determinado circuito elétrico equivalente com as propriedades físicas que caracterizam o sistema [BONORA, P.L., et al., 1996].

Qualquer célula eletroquímica pode ser representada em termos de um circuito elétrico equivalente que inclui a combinação de resistência e capacitância. Este circuito deve conter, pelo menos, componentes para representar:

- A dupla camada: um condensador de capacidade – C_d ou C_{dl} .

- A impedância do processo faradaico - Z_F .
- A resistência não compensada, R_Ω , que é a resistência da solução entre eletrodos de trabalho e de referência.

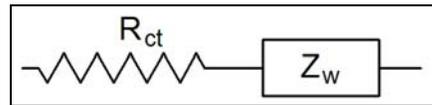
A Figura abaixo mostra a combinação destes elementos com Z_F e C_d em paralelo.

A impedância Z_F pode ser subdivida de dois modos equivalentes:

1. Subdivisão em resistência R_s , em série com uma pseudo capacitância, C_s , de acordo com o esquema.



2. Subdivisão em uma resistência medindo a resistência de transferência de carga R_{ct} , e uma impedância que mede a dificuldade de transporte de massa das espécies eletroativas, chamadas de impedância de Warburg, Z_w :



Assim para reações controladas por difusão $R_{ct} \rightarrow 0$ e Z_w predomina, enquanto que para reações quimicamente controladas $R_{ct} \rightarrow \infty$ e a resistência por R_{ct} predomina.

A técnica permite calcular ou estimar a velocidade de corrosão através da medida de R_p , a qual nos mecanismos mais complexos representa a resistência total da célula eletroquímica. Nas medidas de impedância, uma perturbação de potencial de pequena amplitude $\Delta E(\omega)$ é superposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, neste caso o potencial de corrosão. Da corrente resultante desta perturbação $\Delta I(\omega)$, o valor da impedância [$Z(\omega) = \Delta E(\omega) / \Delta I(\omega)$] pode ser calculado, equação (3.1):

$$Z(\omega) = \left(\frac{|\Delta E|}{|\Delta I|} \right) e^{j\theta} = |Z| e^{j\theta} \quad (3.1)$$

com $\omega = 2\pi f$, $j = (-1)^{1/2}$, θ : diferença de fase entre $\Delta E(\omega)$ e $\Delta I(\omega)$.

A impedância é o fator de proporcionalidade entre potencial e corrente; se este tem fases diferentes, então podemos dividir a impedância numa parte resistiva R , onde a

tensão e a corrente estão em fase, e numa parte capacitiva onde a diferença de fase entre a tensão e a corrente é de 90° .

O equipamento consiste de um analisador de frequência que gera e recepta sinal alternado, o qual está acoplado a um potenciostato e ambos interligados a um computador que controla e registra a experiência. O gerador produz um sinal da forma $[\Delta E \sin(\omega t)]$ com amplitude usualmente de 10mV para assegurar a linearidade entre $\Delta E(\omega)$ e $\Delta I(\omega)$ (análogo à polarização linear), e frequência variável geralmente entre 100kHz e 1mHz. O sinal senoidal é sobreposto ao potencial constante do potenciostato e ambos são aplicados ao sistema em estudo. A resposta da interface eletroquímica do eletrodo ao sinal de estímulo do gerador, retorna ao analisador como $[\Delta I \sin(\omega t + \Theta)]$, o qual calcula a cada frequência e em forma simultânea, a componente real (Z') (em fase) e imaginária (Z'') (fora de fase) da impedância do sistema eletroquímico $[Z(j\omega) = Z(\omega)' - jZ(\omega)'']$, Figura 3.16, que é denominado como diagrama de Nyquist.

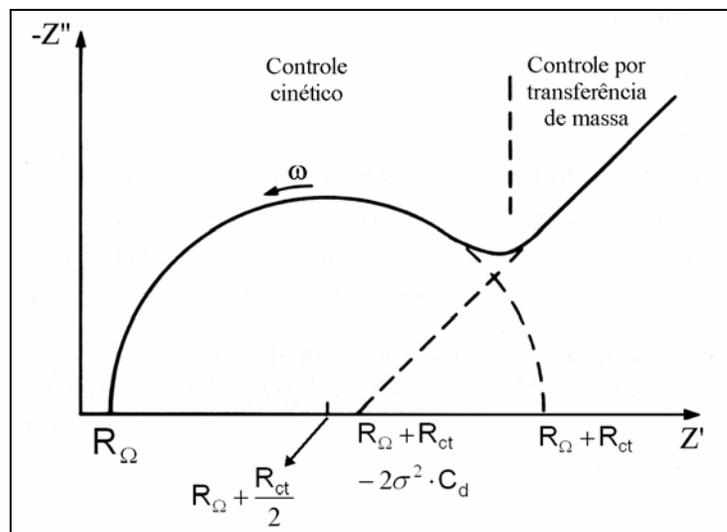


Figura 3.16 – Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples

A análise deste Gráfico revela que a frequência alcança seu máximo à esquerda no final do semicírculo, onde o mesmo intercepta o eixo real em R_Ω . No limite das baixas frequências ($\omega \rightarrow 0$) tem-se uma linha reta de inclinação 45° , que extrapola para o eixo

real, dá uma intersecção de $R_{\Omega} + R_{Ct} - 2\sigma^2 C_d$. A linha corresponde a uma reação controlada somente por difusão, e a impedância é a impedância de Warburg, sendo o ângulo de fase II.

Considerando estas situações limites temos um circuito de raios $R_{Ct}/2$ com interceptação no eixo dos Z' de $R_{\Omega} (\omega \rightarrow \infty)$ $R_{\Omega} + R_{Ct} (\omega \rightarrow 0)$ (Ver figura 3.17).

O significado físico deste semicírculo é que para freqüências muito altas Z'' ($= 1/\omega C_d$) é muito pequeno mas aumenta quando a freqüência diminui. Para freqüências muito baixas C_d dá uma capacitância elevada, mas a corrente passa predominantemente através de R_{Ct} , aumentando Z' e diminuindo Z'' .

A Figura 3.16 mostra o semicírculo, a linha reta e uma zona de transição entre as duas. Para sistemas diferentes pode acontecer que, devido aos valores relativos dos componentes R_{Ct} , Z_w e C_d , só o semicírculo ou só a linha reta sejam observados.

O diagrama de Nyquist possui algumas desvantagens: i) a freqüência não aparece de forma explícita, ii) embora a resistência ôhmica e de polarização possam ser facilmente lidas, a capacitância do eletrodo [$C = R_p^{-1} \omega_{(\max Z'')}^{-1}$] pode ser calculada somente após conhecer a freqüência no máximo da componente imaginária. Essa capacitância pode atribuir-se à dupla camada elétrica ($15 \leq C_d \leq 40 \mu F \text{ cm}^{-2}$) ou a um adicional efeito provocado por uma camada de espécies adsorvidas, fenômeno conhecido como pseudocapacitância ($\geq 10 C_d$).

Outro tipo de representação é o Diagrama de Bode, Figura 3.17, que organiza os dados como módulo da impedância $|Z|$ e a mudança de fase Θ , ambos como ordenadas em função da freqüência ω . Este gráfico apresenta algumas vantagens sobre o gráfico de Nyquist. O Bode usa o logaritmo da freqüência para permitir uma ampla visualização dos efeitos resistivos e capacitivos. A curva $\log|Z|$ vs. $\log\omega$ pode fornecer valores de R_p e R_{Ω} . A altas freqüências, a resistência ôhmica domina a impedância e o $\log(R_{\Omega})$ pode ser lido no patamar inferior da curva. A baixas freqüências, a R_p também contribui e o $\log(R_{\Omega} + R_p)$ pode ser lido no patamar superior da curva. Em freqüências intermediárias se reflete o comportamento capacitivo, e a curva se apresenta como uma linha reta com inclinação

igual a -1. Extrapolando a reta para o eixo $\log|Z|$ a $\omega=1$ ($\log\omega=0 \Rightarrow f = 0,158$ Hz) obtém-se novamente um valor de capacitância a partir da relação $\log|Z| = -\log C \Rightarrow C=|Z|^{-1}$. Este método é particularmente utilizado para obter as capacitâncias de revestimentos orgânicos ($\leq 1\text{ nFcm}^{-2}$) onde $R_p \gg R_\Omega$. O Diagrama de Bode também mostra a variação da fase Θ . Nos limites de altas e baixas frequências, onde o comportamento da célula é puramente resistivo, a fase é 0° .

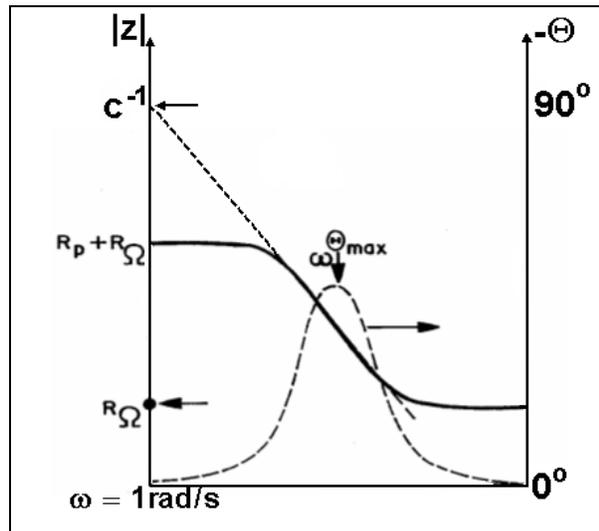


Figura 3.17 – Diagrama de Bode com uma única constante de tempo

Em frequências intermediárias, Θ aumenta com o aumento da componente imaginária Z'' , e atinge um valor máximo de 90° quando o comportamento da célula é puramente capacitivo. Ângulos menores que 90° , se detecta uma resposta resistiva-capacitiva (RC). A frequência onde a fase é máxima ω (Θ_{\max}) também indica o ponto de inflexão da reta, que permite calcular RC (equação 3.2).

$$\omega (\Theta_{\max}) = (1/RC_p)[(1+R_p/R_\Omega)]^{1/2} \quad (3.2)$$

Uma aproximação usual para o modelamento dos dados de impedância é realizar o ajuste do semicírculo que resulta de uma única constante de tempo, a resposta capacitiva. Esta aproximação segue uma estimativa a ser feita a baixas frequências, na intersecção do

semicírculo com o eixo real, quando os dados são apresentados no plano complexo. Este procedimento é importante quando a resposta ainda apresenta uma contribuição imaginária na região de baixas frequências. Desta maneira, as velocidades de corrosão podem ser estimadas a partir do conceito da determinação da resistência total e da célula eletroquímica (R_p) por extrapolação, utilizando sinais periódicos [SILVERMAN, D.C., et al., 1988].

Nestes casos, como mostrado na Figura 3.18 a impedância faradaica, Z_F , é considerada como sendo a resistência de transferência de carga ($R_t = R_p$) e a impedância do eletrodo Z ($s = j\omega$) é aproximada pela resistência ôhmica do eletrólito (R_Ω) em série com uma combinação em paralelo de R_p e a capacitância da dupla camada elétrica, C_{dl} , que corresponde a um semicírculo capacitivo ideal representado num plano complexo. De acordo com este modelo simplificado, a análise do sistema em corrosão é frequentemente reduzida à determinação de R_p no limite de baixas frequências [JUTTNER, K., 1990].

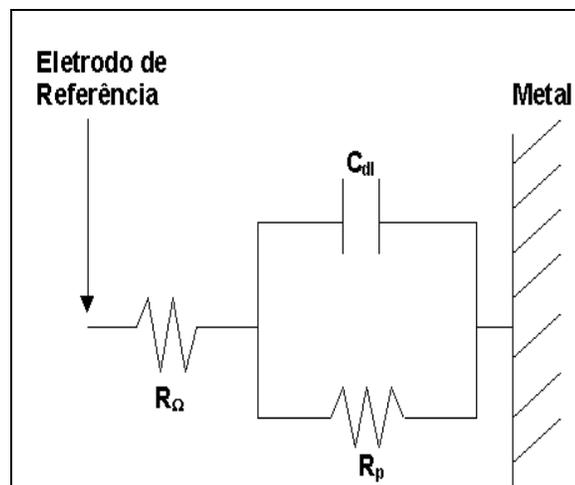


Figura 3.18 – Circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples

Entretanto, este simples modelo é aplicável somente a uma única constante de tempo, modelada por um resistor e capacitor em paralelo. Processos difusionais, formação de espécies inibidoras da corrosão, formação de filmes porosos e de intermediários adsorvidos, requerem modelos mais complexos, que contém mais elementos de circuitos.

Uma análise mais detalhada dos dados experimentais revela que em muitos sistemas observam-se desvios do semicírculo ideal que correspondem à rotação do centro do semicírculo abaixo do eixo real. Desvios deste tipo referem-se à dispersão da frequência, sendo atribuídos à heterogeneidade de superfícies sólidas.

Os modelos de circuitos elétricos equivalentes desenvolvidos para explicar os resultados de impedância eletroquímica utilizam a combinação de resistência, capacitância ou outros elementos como o elemento de fase constante, CPE, associado à rugosidade e porosidade dos materiais, além do elemento de Warburg. Estes modelos devem respeitar duas condições:

a) todos os elementos do circuito proposto devem ter um claro significado físico. Eles devem estar associados às propriedades físicas do sistema que podem gerar um determinado tipo de resposta elétrica. Com o objetivo de obter este resultado da variação com o tempo dos parâmetros em composição, o circuito deve ser contínuo e não ao acaso;

b) o circuito elétrico equivalente deve gerar um espectro que, com valores adequados dos elementos, seja diferente do resultado experimental para somente uma quantidade definida como suficientemente pequena (o erro é aceitável se e somente se, além de ser pequeno, não é periódico ou regular como função da frequência). O circuito elétrico equivalente deve ser o mais simples possível, em outras palavras, se pela eliminação de um elemento, a condição previamente descrita permanece válida, então, o circuito deve ser simplificado [BONORA, P.L., et al., 1996].

A eficiência dos modelos obtidos pelos circuitos elétricos equivalentes é dependente destas duas condições. Se a condição (b) não for satisfatória, então, o modelo não é consistente com os resultados experimentais e, além disso, está incorreto. Se a condição (a) não for satisfatória, o modelo não tem ligação com o significado físico, sendo assim, não deve ser utilizado [BONORA, P.L., et al., 1996].

As considerações acima indicam que uma análise quantitativa dos dados de impedância deve se basear em um modelo físico do processo de corrosão, levando-se em conta que os eletrodos sólidos (metais ou semicondutores) não são homogêneos.

A espectroscopia de impedância eletroquímica é extensivamente usada para o estudo dos mecanismos dos processos de corrosão e inibição de metais e ligas [REINHARD, G., et al., 1986] [MANSFELD, F., et al., 1988] [HITZIG, J., et al., 1984] tendo sido usada também para estudar a passivação de algumas ligas aplicadas em biomateriais [MANSFELD, F., et al., 1987].

Pela análise de um conjunto de medidas de impedância durante o processo de passivação, três casos podem ser identificados e o resultado desta análise, ou seja, o ajuste das respostas experimentais de impedância aos modelos propostos, é a variação com o tempo destas três situações [GABERSCEK, M., et al., 1995].

O primeiro modelo assume a existência de uma camada passiva de espessura uniforme a partir de um filme. A resposta de impedância, neste caso, é determinada pela condutividade do próprio filme e pela sua geometria. Um arco capacitivo é o esperado para todos os períodos de exposição, uma vez que, o mecanismo de crescimento de um filme passivo não varia essencialmente com o tempo.

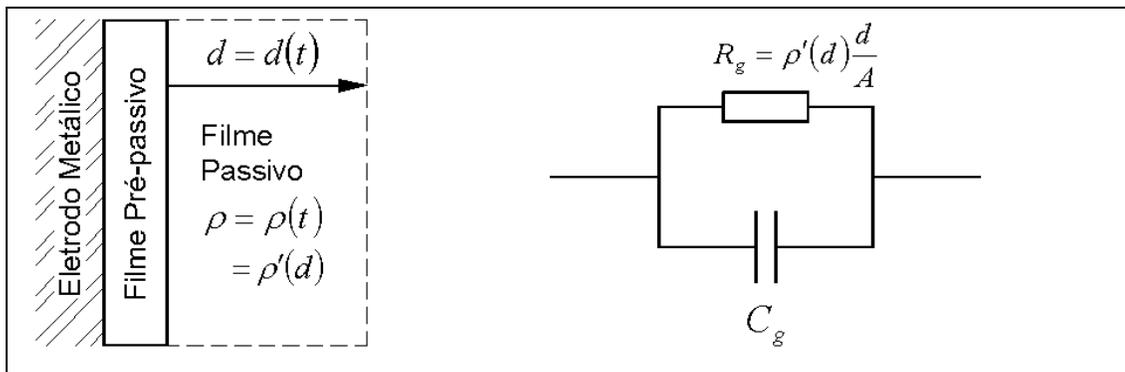


Figura 3.19 – Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal em contato com um eletrólito líquido [GABERSCEK, M., et al., 1995]

Sendo $\rho'(d)$ é a resistividade (ohms.cm), d é a espessura (cm), A é a área geométrica (cm²), R_g é a resistência e C_g é a capacitância.

O segundo modelo assume que a superfície metálica não é passivada no momento de sua imersão no eletrólito. Após o período de indução, inicia-se então o crescimento do filme passivo em posições preferenciais da superfície, tais como, defeitos pontuais ou deslocamentos, difundindo-se gradualmente por toda a superfície metálica. Portanto a resposta de impedância do sistema global passa a ser a somatória das respostas correspondentes à superfície totalmente passivada e não passivada.

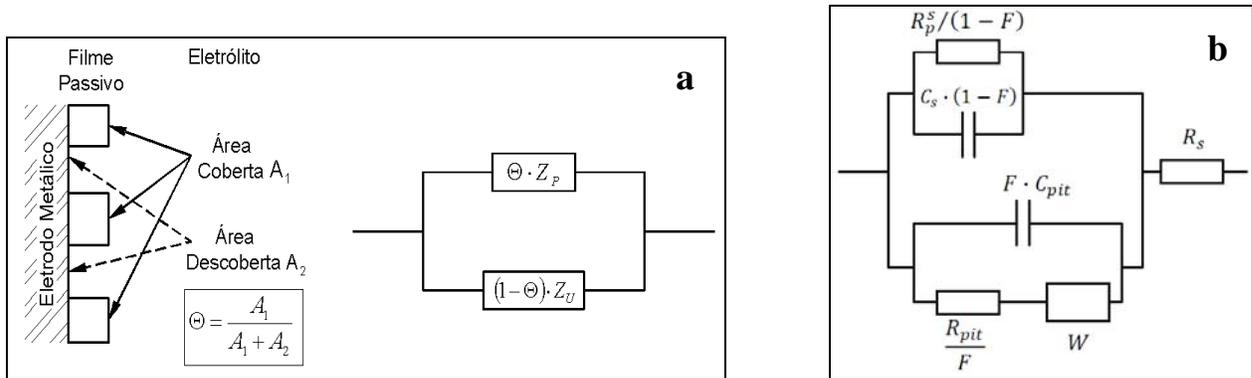


Figura 3.20 – a) Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal parcialmente corroída em contato com um eletrólito líquido; b) circuito equivalente [GABERSCEK, M., et al., 1995]

Sendo R_s é a resistência do eletrólito, C_s a capacitância do filme, R_{pit} a resistência do pite (proporcional à profundidade do pite), R_p^s a resistência de polarização, C_{pit} a capacitância associada ao pite, F é a fração de área corroída por pite ($1-\theta$).

O terceiro modelo pode ser verificado como a combinação de ambos os modelos prévios. Novamente, assume-se que o recobrimento inicia-se em posições preferenciais difundindo-se gradualmente por toda superfície metálica. No entanto, durante este processo, o próprio filme em formação pode sofrer variações significativas em sua microestrutura (espessura, cristalinidade) em suas propriedades elétricas (resistividade, capacitância). Em termos de resposta de impedância, estas variações afetam, sobretudo, as respostas correspondentes à região passivada [GABERSCEK, M., et al., 1995].

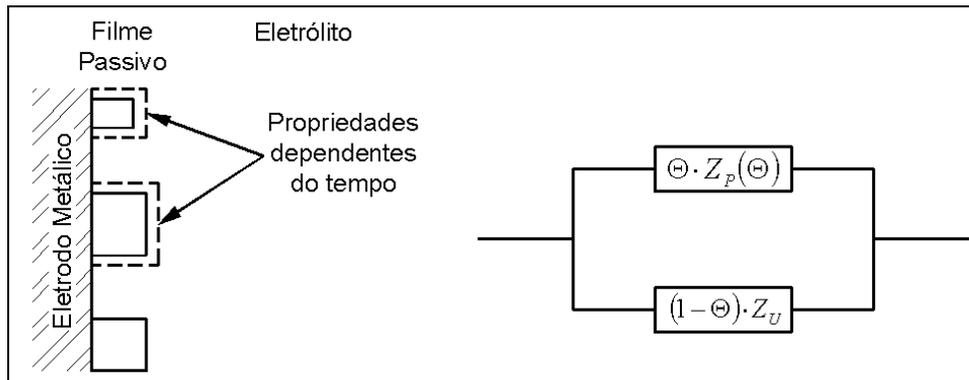


Figura 3.21 - Modelo da formação de um filme passivo espontâneo sobre a superfície de um metal parcialmente corroída em contato com um eletrólito líquido, com formação de cristais sobre o filme com o tempo [GABERSCEK, M., et al., 1995]

Ligas de Co-Cr-Mo utilizadas em próteses dentárias se apassivam devido à formação de filme de óxido na superfície. Estudos envolvendo impedância eletroquímica permitem modelar os sistemas em circuitos elétricos que fornecem informações sobre variações nas propriedades resistivas da superfície eletródica, bem como, início e propagação de corrosão na interface metal/solução [RECLARU et al., 2005] [MATKOVIC, T. et al., 2006] [OKAZAKI, Y., 2005]

Codaro, E.N., et al. (2000) estudaram as respostas de impedância eletroquímica de uma liga a base de cobalto em solução NaCl $0,15\text{molL}^{-1}$. O espectro apresenta uma constante de tempo e foi modelado por um circuito elétrico constituído de uma resistência correspondente à resistência do eletrólito e circuitos RC combinados em paralelo. A constante de tempo foi atribuída a resistência de transferência de carga combinada em paralelo com a capacitância da dupla camada. A espessura da camada de óxido aumentou com o aumento do potencial, indicando que a resistência à corrosão da liga está associada à formação espontânea de um filme com características dielétricas que protege a superfície metálica do meio fisiológico.

Hondgson, A.W.E., et al. (2004) estudaram uma liga a base de cobalto em solução NaCl e saliva artificial. Durante a formação do filme passivo ocorre à oxidação do cromo

para Cr_2O_3 que adere a superfície, acompanhado da dissolução de Co e Mo. Os espectros de impedância obtidos indicaram que os valores de impedância para baixas frequências aumentam com tempo de exposição na solução salina. Como o tempo de exposição na solução aumenta, o processo capacitivo se expande para uma região de alta frequência. O aumento nos valores de impedância de baixa frequência indica um processo capacitivo ideal, portanto com o tempo o filme passivo fica mais protetor. Observaram também que tanto para a solução de NaCl como a saliva artificial o comportamento foi semelhante, indicando que os íons do fluido corpóreo simulado não apresentam interação com a superfície do filme passivo da liga.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1. Análise química

A Tabela 4.1 apresenta os resultados das composições químicas das ligas Co-Cr-Mo como recebidas e após os processos de refundição odontológica, realizadas por Espectroscopia de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES).

Tabela 4.1 – Análise química das ligas Co-Cr-Mo como recebidas e após a fundição (%m/m)

LIGA	BF			MAÇ_L			IND_R		
	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo
2000	55,0	19,8	6,0	51,8	18,3	5,4	54,0	19,2	5,7
CD	65,5	27,8	4,2	64,0	26,9	3,9	64,9	26,2	3,9
GM380	64,3	27,5	4,1	63,3	26,7	4,0	64,5	27,9	3,9
GM800	63,9	28,2	4,3	62,7	27,3	4,1	62,4	27,6	4,2

As análises químicas das ligas foram realizadas para verificar se após a fundição, as ligas continuam apresentando composição química prevista pela Norma ASTM F75, que determina as concentrações (60-65%Co, 27-30% Cr, 5-7%Mo) permitidas dos elementos que possam ser utilizados como Biomateriais.

Analisando a Tabela 4.1 com a composição química fornecida pelo fabricante (Tabela 3.1), constata-se que antes e após a refundição, as concentrações dos elementos analisados estão dentro dos limites especificados pela Norma ASTM F-75 e atendem também a Norma DIN 13912 (58,9-69,5%Co, 27-30%Cr, 4,5-7%Mo).

4.2. Microscopia óptica (MO)

O estudo metalográfico consistiu na obtenção de micrografias reveladas por ataque eletroquímico em solução de HCl 10% (ampliações de 200x e 500x), visto que os ataques químicos não apresentaram revelação adequada.

Pode-se observar (Figuras 4.1 e 4.2) que as estruturas metalográficas das ligas 2000 bruto de fusão (BF) e CD bruto de fusão (BF), utilizadas para fabricação de prótese fixas, apresentam estrutura dendrítica irregular (região 1) com o espaçamento interdendrítico desordenado (região 2).

As estruturas metalográficas das ligas GM800 bruto de fusão (BF) e GM380 bruto de fusão (BF), Figuras 4.3 e 4.4 respectivamente, utilizadas para fabricação de próteses removíveis, evidenciam uma estrutura constituída com uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica típica (fase primária – região 1) e uma fase interdendrítica (secundária – região 2) regularmente distribuída.

A estrutura bruto de fusão (BF) destas ligas é predominantemente dendrítica. A formação da estrutura dendrítica ocorre paralelamente à interface sólido/líquido e na direção de extração de calor [ANGELINI, 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]. Estes fatores podem ser a causa das diferentes estruturas encontradas nas ligas Co-Cr-Mo.

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

Dados da literatura também revelam existir uma fase α como matriz constituída principalmente de cobalto e regiões interdendríticas ricas em molibdênio. As quantidades relativas de fase α e de carbetos é de aproximadamente 85% e 15%, respectivamente [MATCKOVIC, 2003].

As análises das micrografias das ligas BF (Figuras 4.1 a 4.4), sugerem que o teor de soluto das ligas GM800 e GM380 (Figuras 4.3 e 4.4) devem ser pequenos, originando um crescimento uniforme das dendritas primárias. Esta análise realizada para as ligas 2000 e CD (Figuras 4.1 e 4.2) sugerem teores de soluto maiores levando a um crescimento não uniforme das dendritas primárias.

Nas Figuras 4.5 a 4.12, são mostradas as micrografias reveladas para as amostras refundidas pelo método maçarico (MAÇ_L) e indução (IND_R). Nestas micrografias, podem-se observar duas fases: a principal, constituída de uma solução sólida de Co-Cr-Mo (região dendrítica) e a segunda fase, constituída de precipitados (região interdendrítica).

As ligas 2000 MAÇ_L e IND_R (Figuras 4.5 e 4.6) apresentam uma fase dendrítica com ramos principais longos (região 1) e na região interdendrítica precipitados lembrando eutéticos lamelares (região 2). Observam-se também grandes poros que podem ter sido gerados durante o processo de solidificação após refundição.

Nas ligas CD MAÇ_L e IND_R (Figuras 4.7 e 4.8), observa-se uma estrutura dendrítica desordenada (região 1) com precipitados globulares na região interdendrítica (região 2). Pode-se observar também, que a quantidade de precipitados encontrados na região interdendrítica em relação à liga CD BF (Figura 4.2) é maior.

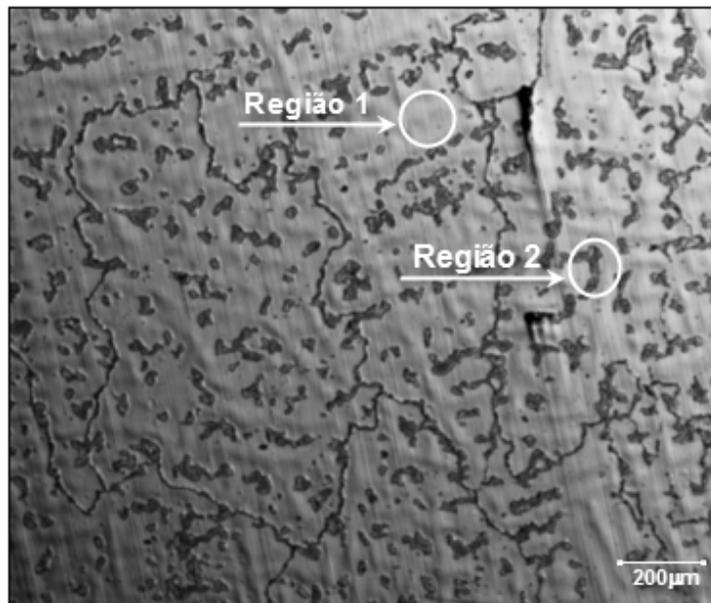


Figura 4.1 – Micrografia óptica da liga 2000 BF, ataque eletroquímico HCl

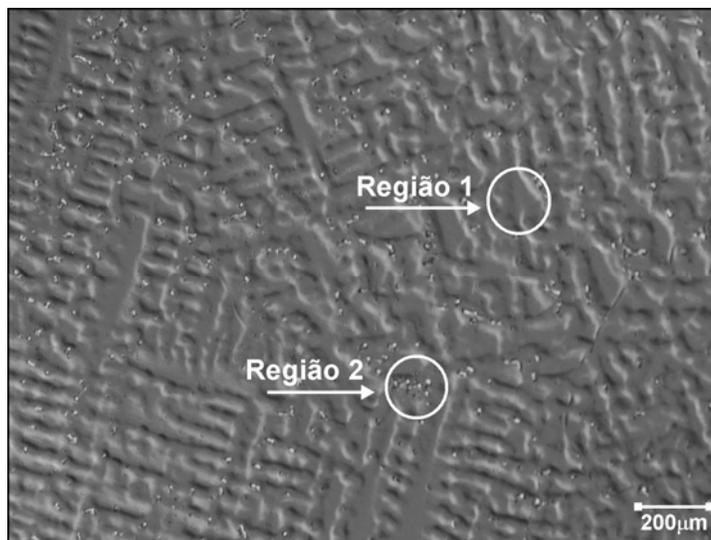


Figura 4.2 – Micrografia óptica da liga CD BF, ataque eletroquímico HCl

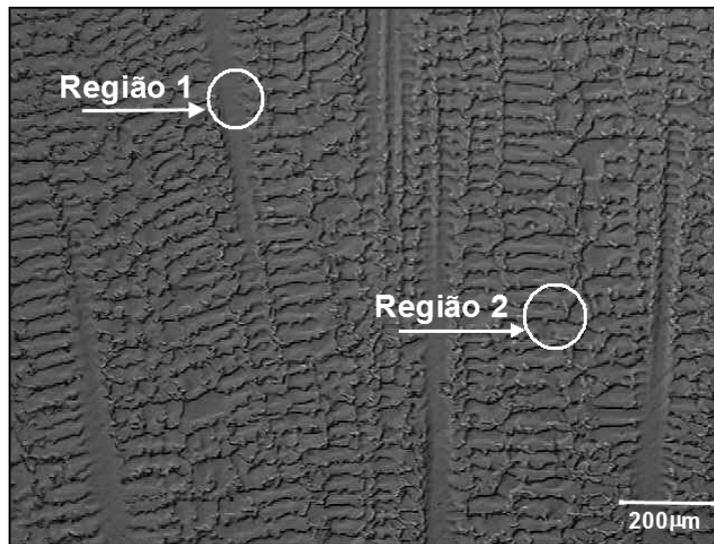


Figura 4.3 – Micrografia óptica da liga GM800 BF, ataque eletroquímico HCl

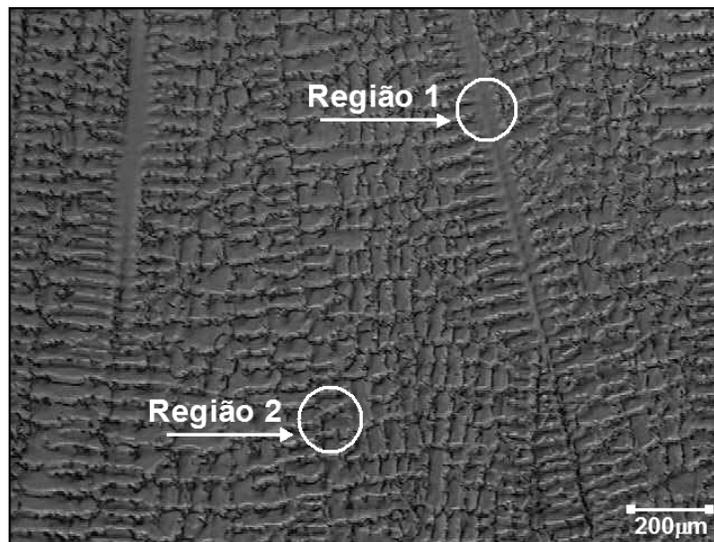


Figura 4.4 – Micrografia óptica da liga GM380 BF, ataque eletroquímico HCl

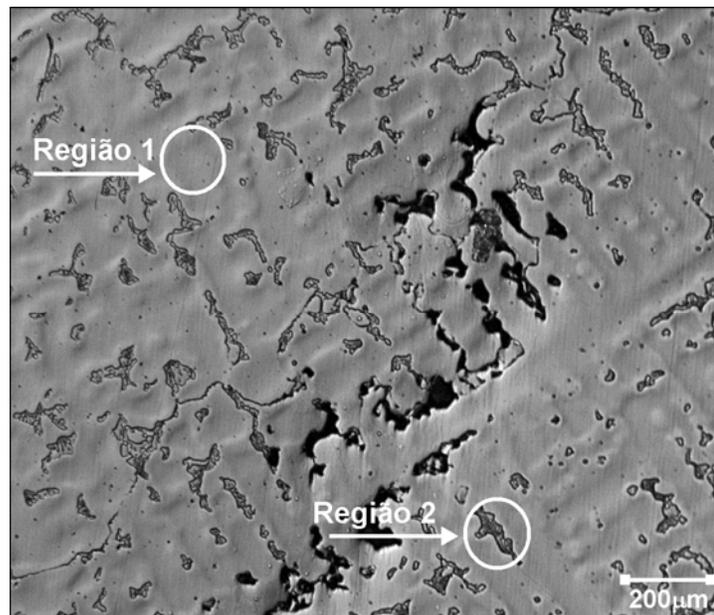


Figura 4.5 – Micrografia óptica da liga 2000 MAC_L, ataque eletroquímico HCl

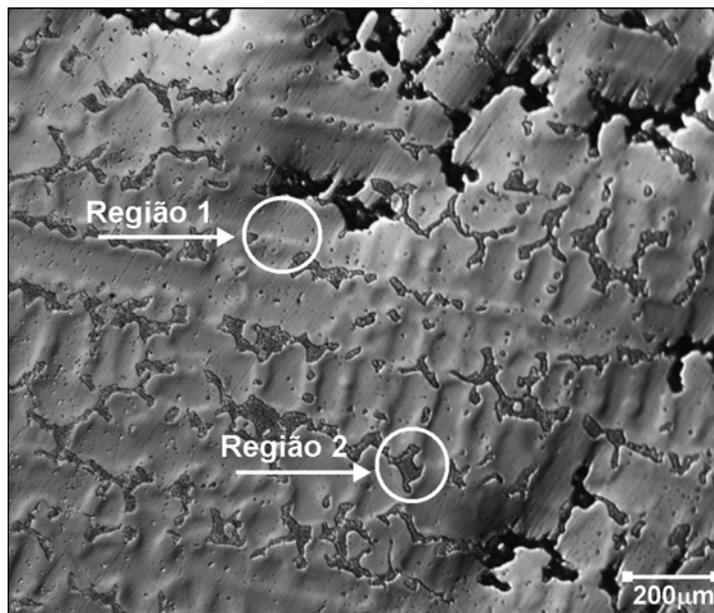


Figura 4.6 – Micrografia óptica da liga 2000 IND_R, ataque eletroquímico HCl

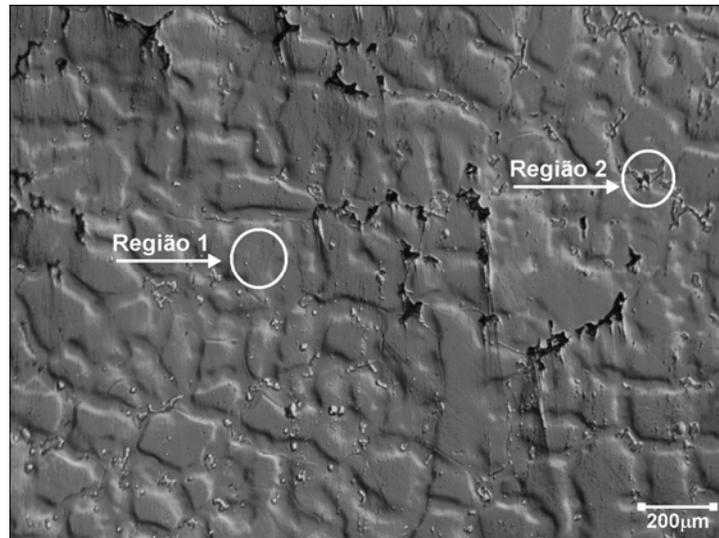


Figura 4.7 – Micrografia óptica da liga CD MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl

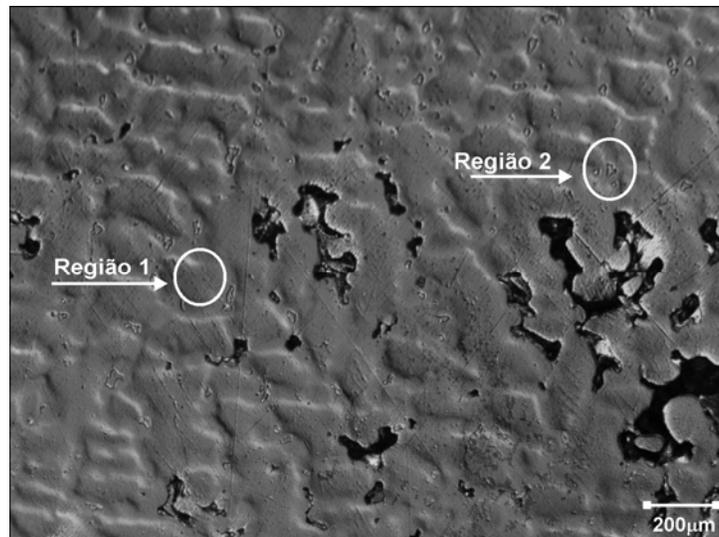


Figura 4.8 – Micrografia óptica da liga CD IND_R, ataque eletroquímico HCl

As Figuras 4.9 e 4.10, apresentam a superfície da liga GM800 MAÇ_L e IND_R, respectivamente. Ambas as ligas após a refundição, apresentaram perda parcial do caráter dendrítico (região 1) e uma maior concentração de precipitados na região interdendrítica (região 2). A liga refundida por indução apresenta acentuada porosidade, visto a olho nu, proveniente do processo de resfriamento após refundição.

As micrografias das ligas GM380 MAÇ_L, IND_R são mostradas nas Figuras 4.11 e 4.12, respectivamente. Nestas micrografias após os processos de refundição, observa-se perda parcial do caráter dendrítico (região 1) com precipitados na região interdendrítica (região 2). Observa-se também que a liga refundida por indução (IND_R) apresenta acentuada porosidade, vista a olho nu, proveniente do processo de resfriamento após refundição. Estes resultados estão em concordância com o relatado por Asgar, 1961 que observou alteração estrutural em ligas Co-Cr submetidas à diferentes taxas de resfriamento.

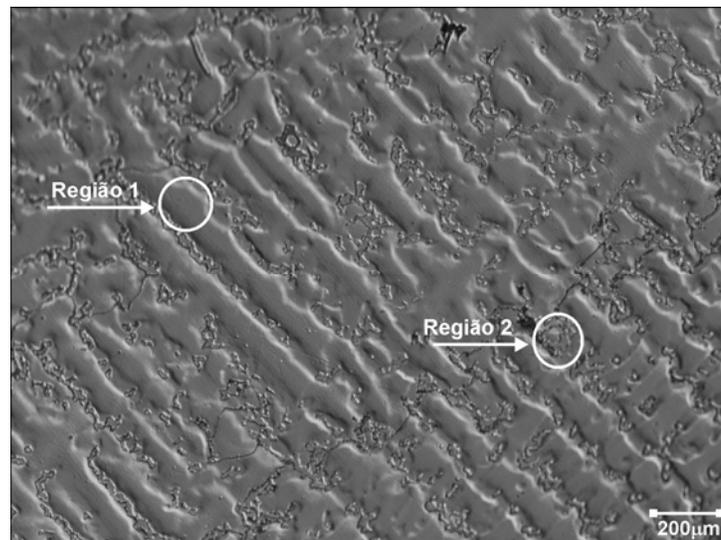


Figura 4.9 – Micrografia óptica da liga GM800 MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl

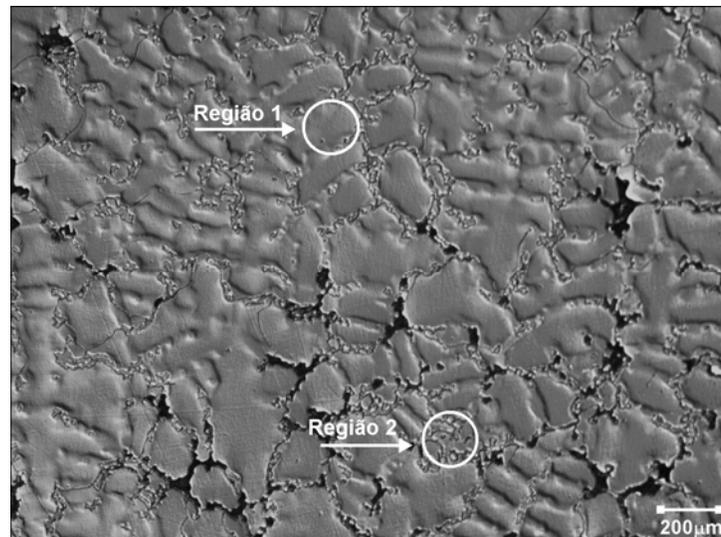


Figura 4.10 – Micrografia óptica da liga GM800 IND_R, ataque eletroquímico HCl



Figura 4.11 – Micrografia óptica da liga GM380 MAÇ_L, ataque eletroquímico HCl

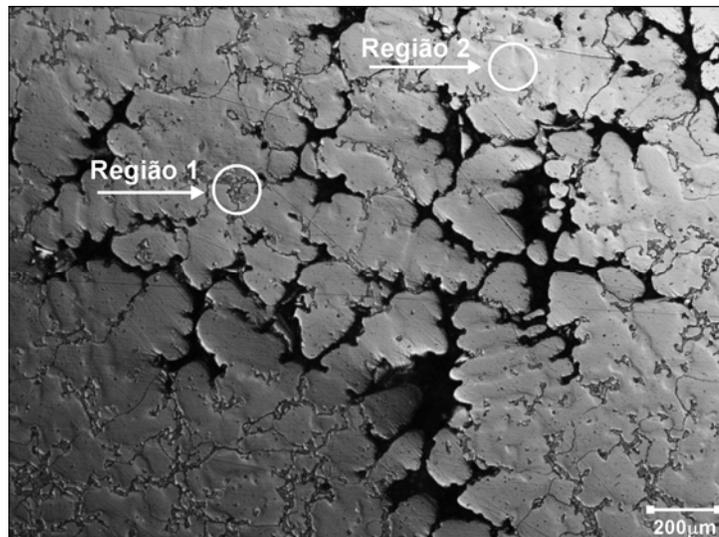


Figura 4.12 – Micrografia óptica da liga GM380 IND_R, ataque eletroquímico HCl

4.3. Microscopia eletrônica de varredura, microanálise da superfície por dispersão de energia de raios-X (EDS) e mapas de distribuição de elementos

Utilizando-se de espectroscopia dispersiva de energia (EDS) e de mapeamento elementar, que são ferramentas importantes dentro da microscopia eletrônica de varredura, tornou-se possível verificar a proporção de elementos em cada fase das ligas e sua distribuição nos biomateriais estudados.

As Figuras 4.13 e 4.15 apresentam imagens por microscopia eletrônica de varredura de uma região das ligas 2000 MAÇ_L e IND_R com ampliação de 4000x, após ataque eletroquímico em meio HCl, com indicação dos pontos onde foram realizadas análises semi quantitativa por EDS.

Nas Figuras 4.14 e 4.16, estão mostrados os espectros obtidos por dispersão de energia na região dendrítica (ponto 1) e interdendrítica (ponto 2) das ligas 2000 MAÇ_L e IND_R, obtidas nas Figuras 4.13 e 4.15, indicando os principais componentes destas ligas de acordo com a análise química (Tabela 4.1). Verifica-se no ponto 1 para as ligas MAÇ_L (Figura 4.14a) e IND_R (Figura 4.16a), uma maior concentração de Co e menor concentração de Cr, Mo e W, enquanto que, no ponto 2 (Figuras 4.14b e 4.16b), ocorre alteração, indicando que os elementos Cr, Mo e W foram preferencialmente segregados para esta região durante a solidificação. No entanto, observa-se uma maior concentração de Mo e W para a liga MAÇ_L (Tabela 4.2).

Tabela 4.2 – Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas 2000 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m)

Ponto	Liga 2000							
	MAÇ_L				IND_R			
	Co	Cr	Mo	W	Co	Cr	Mo	W
1	65,74	24,04	5,56	4,67	62,39	23,63	8,15	5,83
2	43,11	19,80	24,29	12,80	59,22	24,07	9,61	7,10

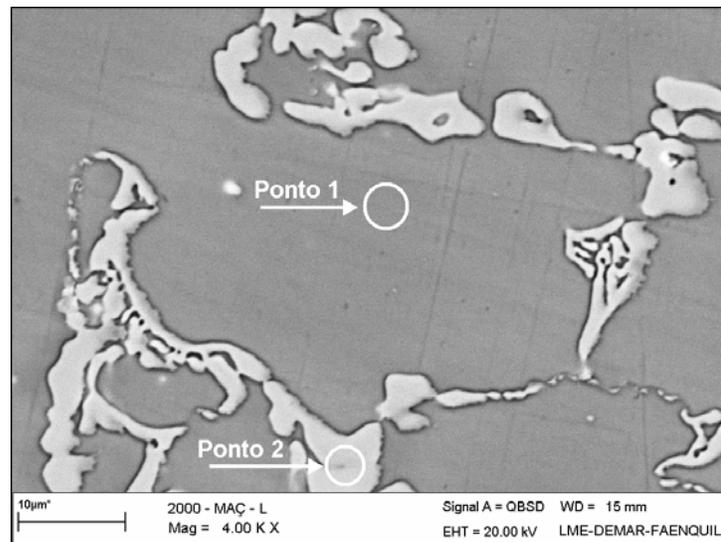


Figura 4.13 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga 2000 MAÇ_L

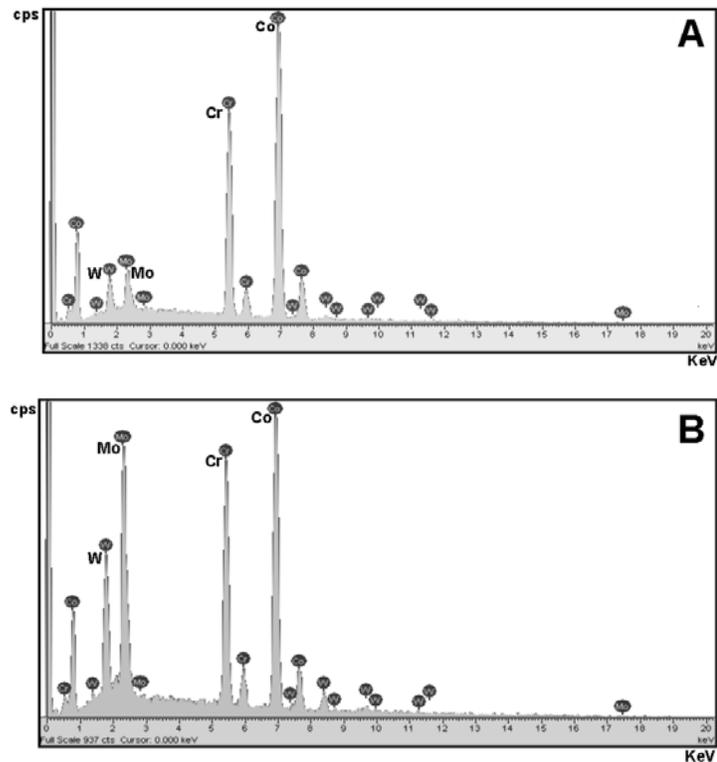


Figura 4.14 - Espectro de dispersão de energia para a liga 2000 MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

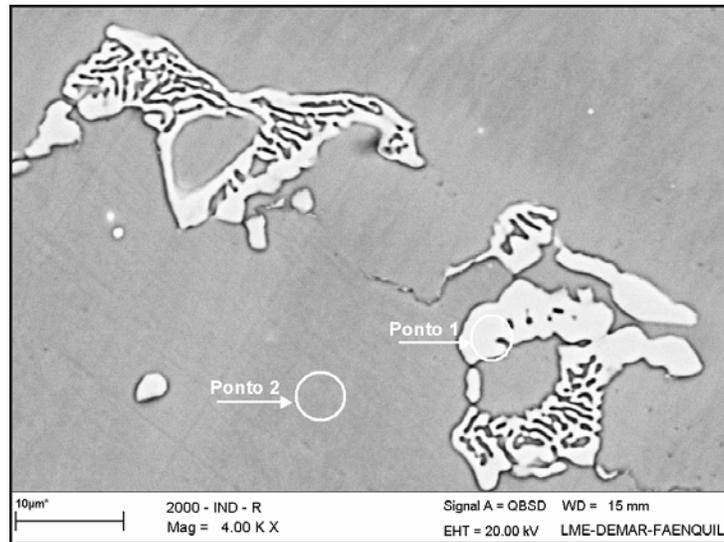


Figura 4.15 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga 2000 IND_R

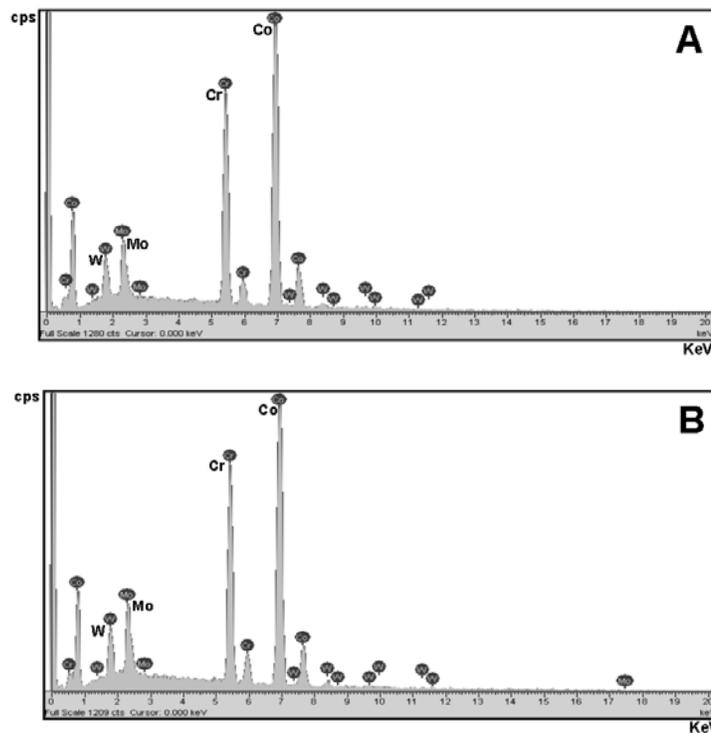


Figura 4.16 - Espectro de dispersão de energia para a liga 2000 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

A Figura 4.17a apresenta a micrografia observada ao microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 4000x de uma região selecionada na liga 2000 MAÇ_L, para a realização do mapeamento elementar dos elementos Co, Cr, Mo e W (Figuras 4.17b, c, d, e).

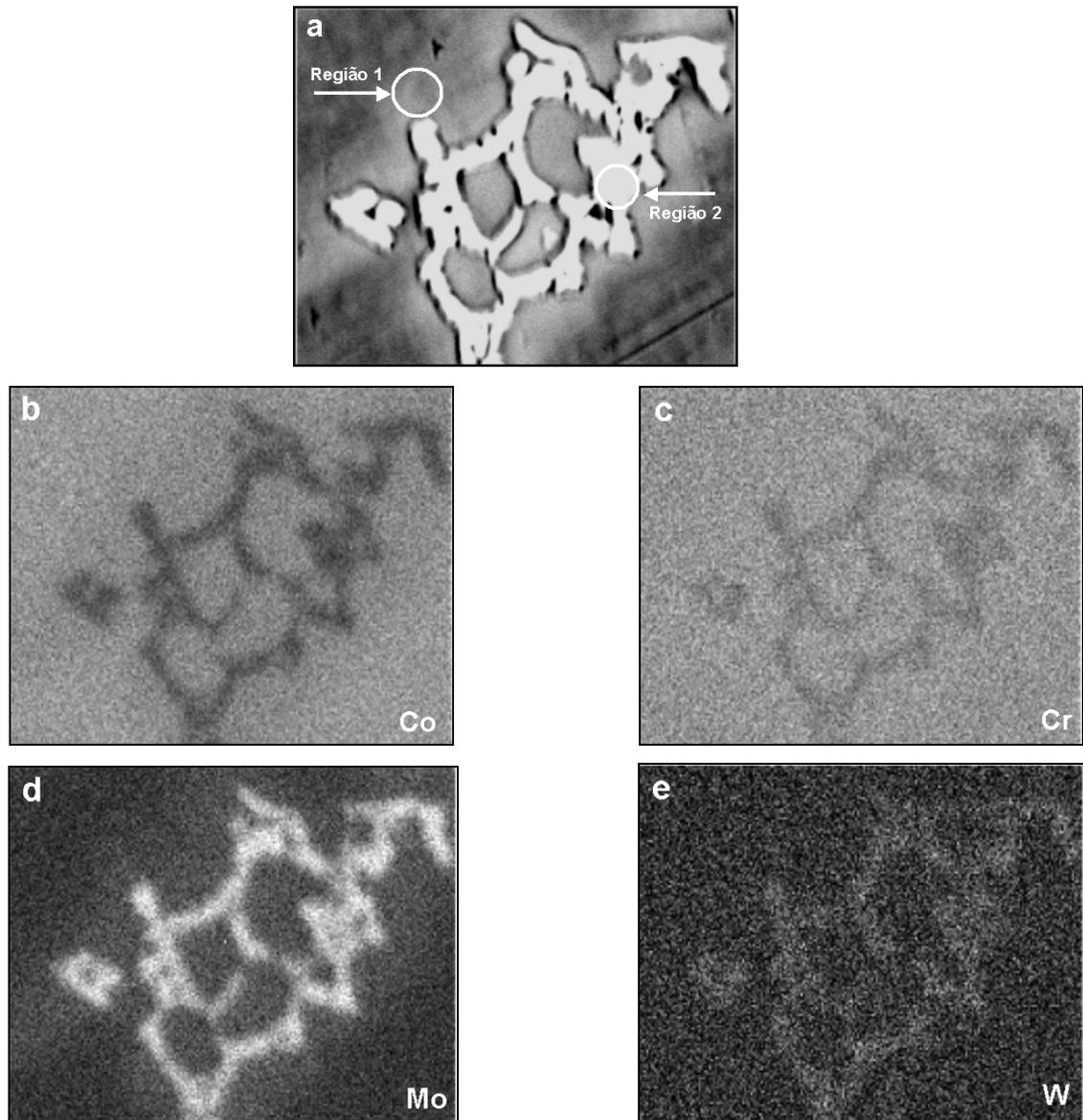


Figura 4.17 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga 2000 MAÇ_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo, (e) micrografia do mapeamento para o elemento W

As concentrações de Co e Cr (Figuras 4.17b e 4.17c) representadas por pontos brancos estão regularmente distribuída na região 1 (região dendrítica) e observa-se uma diminuição da concentração destes elementos na região dos precipitados (região 2). No entanto, nas Figuras 4.17 (d, e) observa-se que na região dos precipitados há uma maior concentração de Mo e W, que podem ser confirmados com os resultados do espectro de energia dispersiva (Tabela 4.2).

A Figura 4.18a apresenta a micrografia realizada por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 4000x da liga 2000 IND_R de uma região selecionada para a realização do mapeamento para os elementos Co, Cr, Mo e W (Figuras 4.18b, c, d, e). Observa-se que a concentração de Co e Cr (Figuras 4.18b e 4.18c) representadas por pontos brancos está regularmente distribuída na região 1 (região dendrítica), e na região de precipitados (região 2) observa-se uma diminuição da concentração destes elementos, principalmente do Co. Uma maior concentração dos elementos Mo e W nas fases de precipitação, sugere a formação de carbeto de molibdênio e tungstênio nesta região (Figuras 4.18d e 4.18e) baseados nos trabalhos de Baran (1983), Angelini (1991) e Kulmburg (2001).

O aspecto da região eutética, obtido para a liga 2000, pode levar a conclusão errônea sobre o resultado da análise, porém o mapeamento indica um comportamento semelhante às outras ligas. Com este aumento de 4000x observa-se estrutura com formação de eutéticos lamelares.

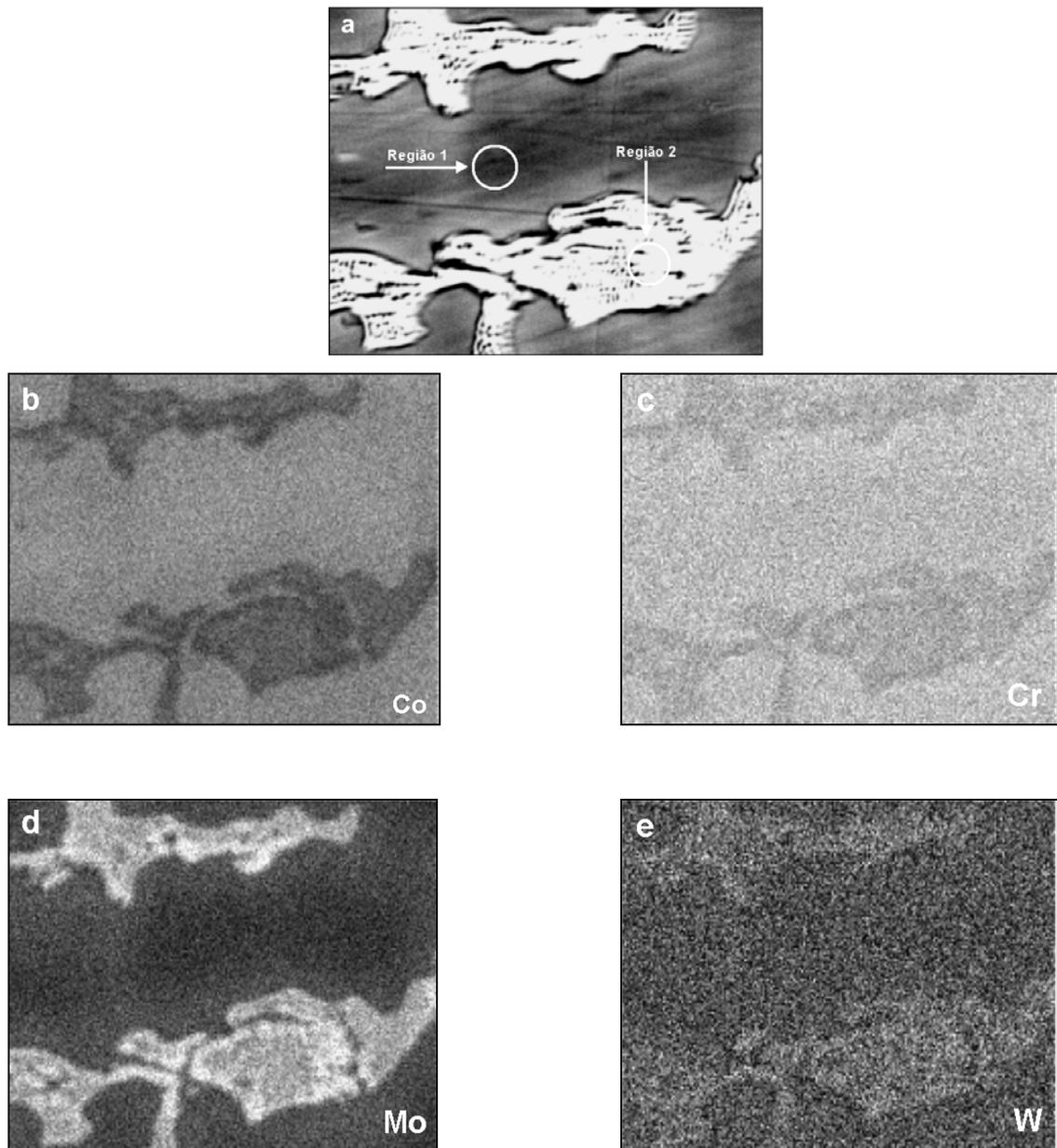


Figura 4.18 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga 2000 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo, (e) micrografia do mapeamento para o elemento W

As Figuras 4.19 e 4.21 apresentam imagem por microscopia eletrônica de varredura de uma região das ligas CD MAÇ_L e IND_R com ampliação de 4000x, após ataque eletrolítico em meio HCl, com indicação dos pontos onde foram realizadas análises por EDS.

Nas Figuras 4.20 (a, b) e 4.22 (a, b) estão ilustrados os espectros de dispersão de energia pontual, realizados na região dendrítica (ponto 1) e na região interdendrítica (ponto 2) das ligas CD MAÇ_L e IND_R representadas nas Figuras 4.19 e 4.21, indicando os principais componentes destas ligas de acordo com a análise química (Tabela 4.1). Nos espectros de dispersão de energia do ponto 1 obtido para a liga MAÇ_L (Figura 4.20a) e IND_R (Figura 4.22a), não se observa uma variação significativa de Co, Cr e Mo, no entanto nos espectros de dispersão de energia do ponto 2 (Figuras 4.20b, 4.22b), região de formação de precipitados, foi possível observar um aumento no teor de Cr e Mo (Tabela 4.3).

Tabela 4.3 - Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas CD MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m)

Ponto	Liga CD					
	MAÇ_L			IND_R		
	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo
1	66,76	28,90	4,34	66,12	29,58	4,30
2	61,37	31,19	7,44	61,85	31,06	7,09

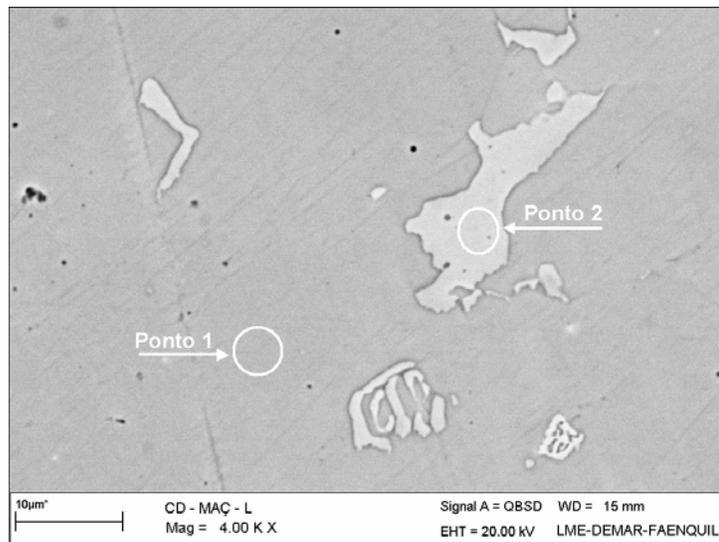


Figura 4.19 - Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CD MAÇ_L

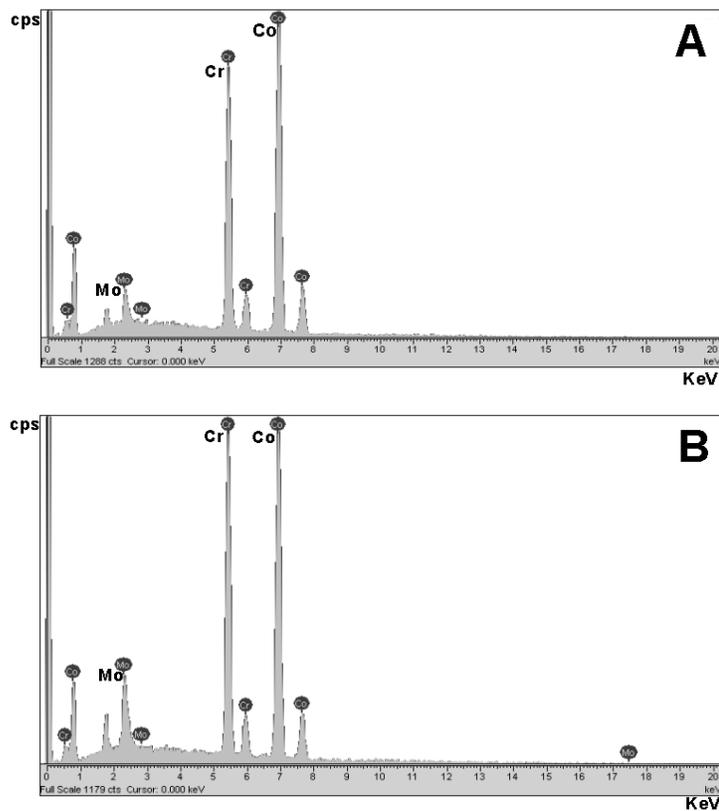


Figura 4.20 - Espectro de dispersão de energia para a liga CD MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

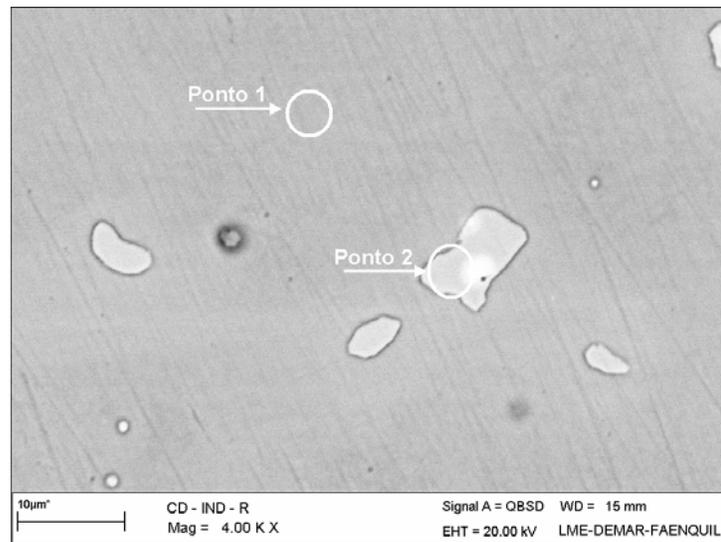


Figura 4.21 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga CD IND_R

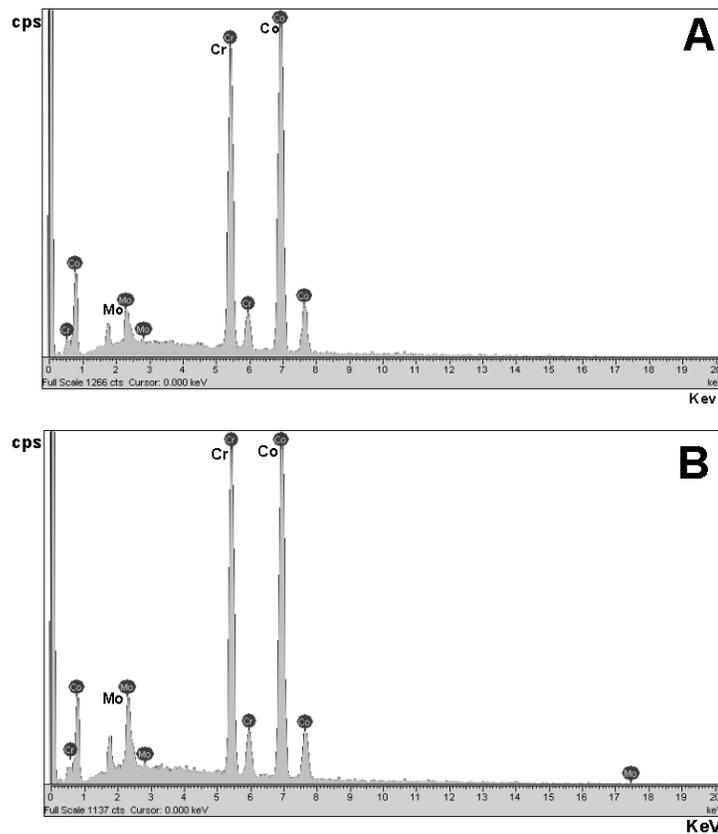


Figura 4.22 – Espectro de energia dispersiva para a liga CD IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

A Figura 4.23a apresenta a micrografia obtida por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 4000x da região selecionada na liga CD MAÇ_L para a realização do mapeamento dos elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.23b, c, d).

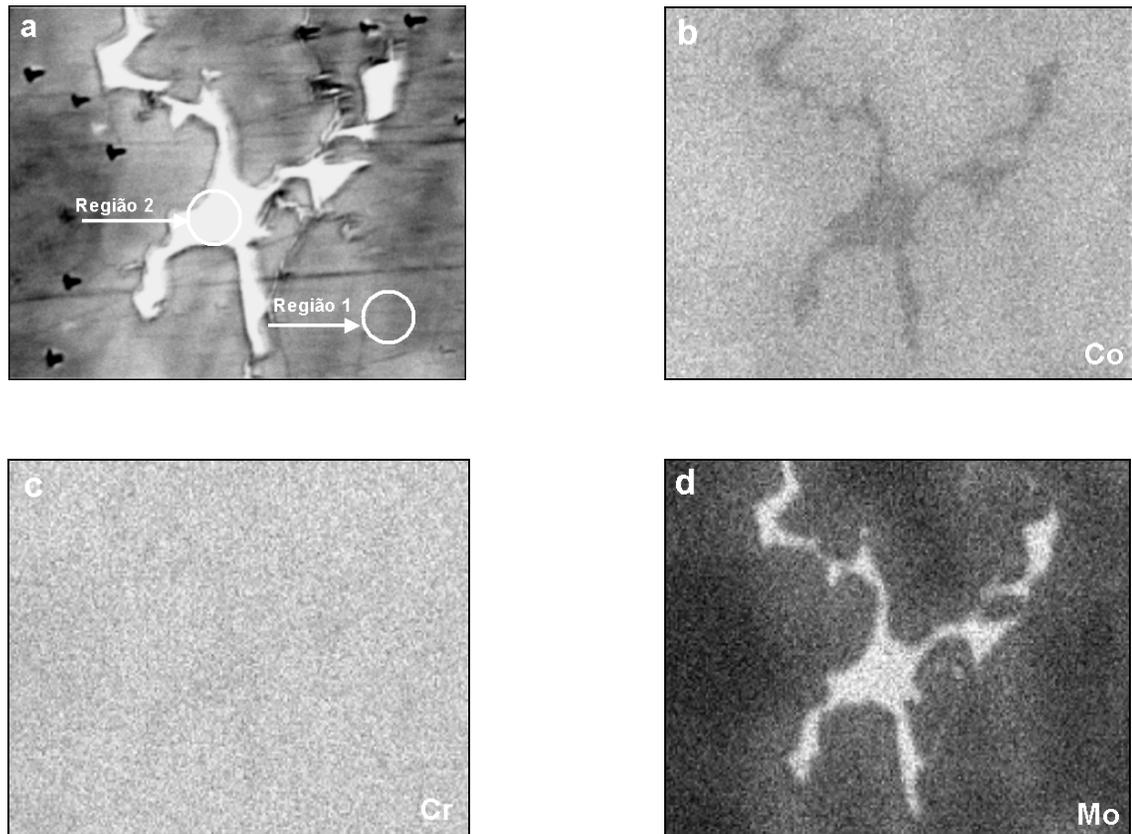


Figura 4.23 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga CD MAÇ_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

Observa-se na Figura 4.23b, representados por pontos brancos uma distribuição mais uniforme do Co na região dendrítica (região 1) e um menor teor na região de precipitados (região 2). O Cr por sua vez, está distribuído de forma homogênea por toda a superfície da liga (Figura 4.23c), portanto não é possível afirmar que haja diferença significativa de concentração desse elemento nas regiões dendríticas e interdendríticas da região analisada na micrografia. Este resultado para o Cr não coincide com os dados de

EDS (Tabela 4.3) e pode ser atribuída a limitação deste método experimental. No entanto, na Figura 4.23d, observa-se que na região interdendrítica (região 2) há uma maior concentração de Mo, o que podem ser confirmados com os resultados do EDS (Tabela 4.3).

A Figura 4.24a apresenta a região selecionada para o mapeamento elementar dos elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.24b, c, d) realizado na liga CD IND_R, por microscopia eletrônica de varredura com ampliação de 4000x. Observa-se que o Co e o Cr (Figuras 4.24b e 4.24c) estão distribuídos mais uniformemente na região dendrítica (região 1). Na região 2 ocorre uma diminuição do teor de cobalto e um aumento de cromo e molibdênio (Figura 4.24d) sugerindo, portanto que os precipitados formados podem ser carbeto de molibdênio, cromo e cobalto.

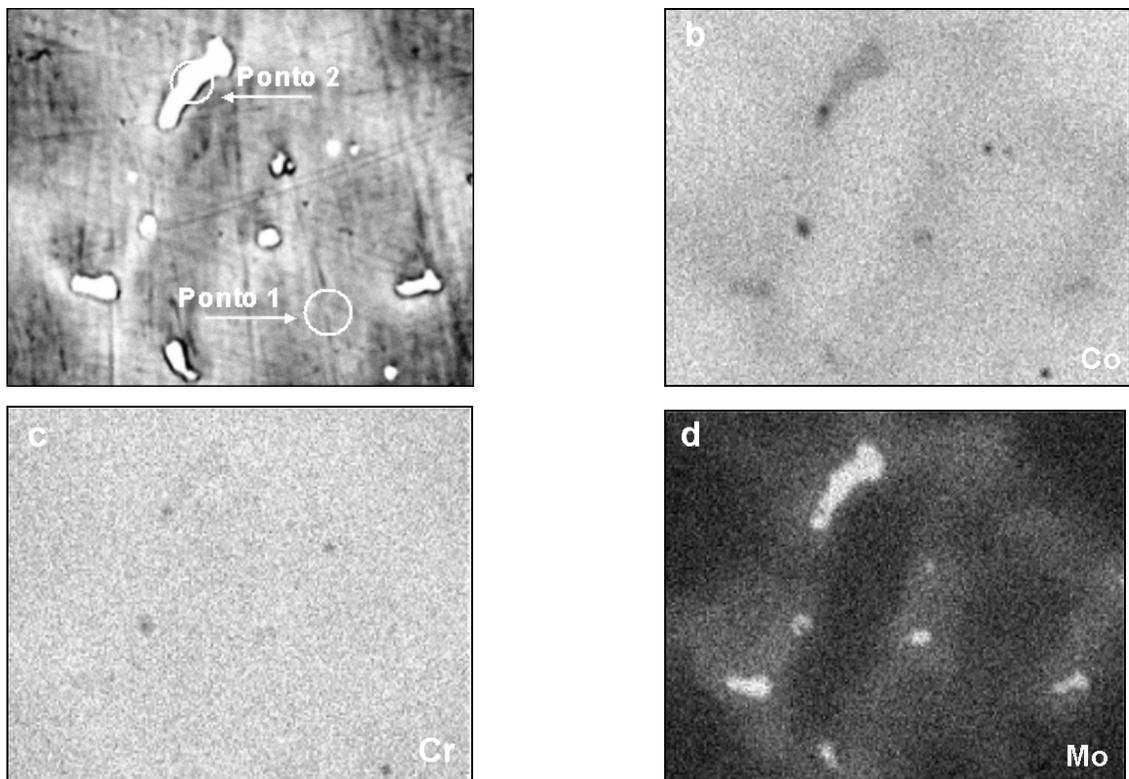


Figura 4.24 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga CD IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

Considerando as duas ligas usadas em próteses fixas (2000 e CD), observa-se que estas apresentam estruturas semelhantes tanto no método de refusão por maçarico quanto por indução. A diferença está na composição química das ligas, onde a liga 2000 contém tungstênio cujo teor aumenta na região interdendrítica.

As Figuras 4.25 e 4.27, mostram a imagem por microscopia eletrônica de varredura das ligas GM800 MAÇ_L e IND_R, com ampliação de 4000x, após ataque eletrolítico em meio HCl, indicando as regiões onde foram realizadas as análises por EDS. Os espectros de dispersão de energia das análises de EDS pontual na região dendrítica (ponto 1) e interdendrítica (ponto 2), podem ser vistos nas Figuras 4.26 (a, b) para a liga MAÇ_L e nas Figuras 4.28 (a, b) para a liga IND_R, indicando os principais componentes destas ligas de acordo com a análise química (Tabela 4.1).

Analisando os espectros de dispersão de energia na região dendrítica (ponto 1) nas Figura 4.26a e 4.28a, não se observa uma variação significativa de Co, Cr e Mo nas ligas MAÇ_L e IND_R. No entanto no ponto 2 (Figuras 4.26b e 4.28b), que corresponde aos precipitados, é observado um aumento na concentração de molibdênio e de cromo, e uma menor concentração do cobalto (Tabela 4.4).

Tabela 4.4 - Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas GM800 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m)

Ponto	Liga GM800					
	MAÇ_L			IND_R		
	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo
1	68,85	27,35	3,80	64,99	30,58	4,43
2	40,43	42,53	17,03	43,95	39,58	16,47

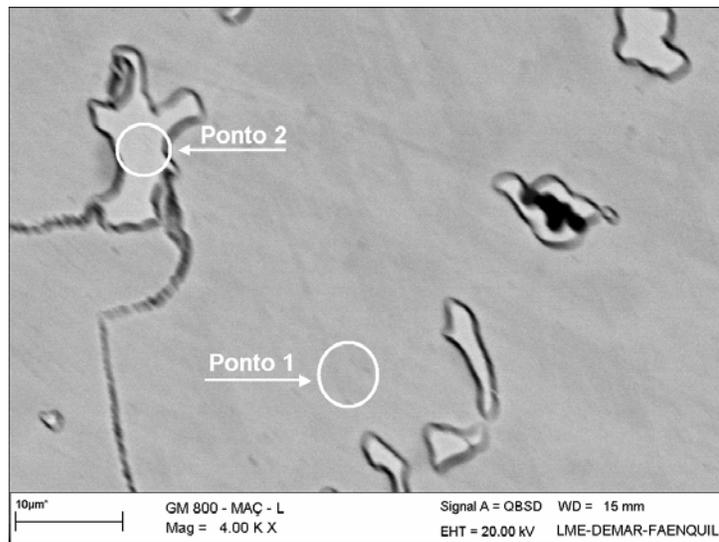


Figura 4.25 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM800 MAÇ_L

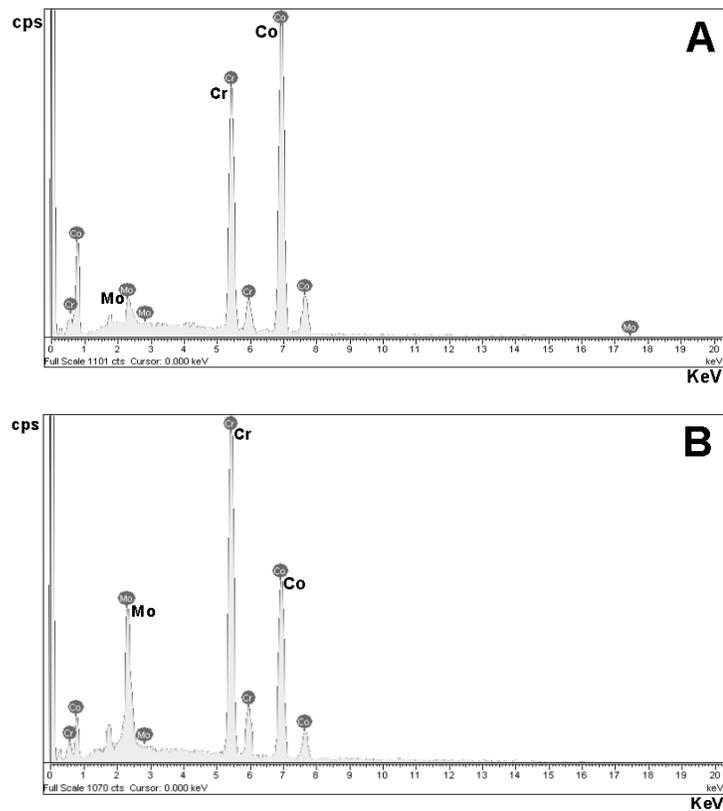


Figura 4.26 – Espectro de energia dispersiva para a liga GM800 MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

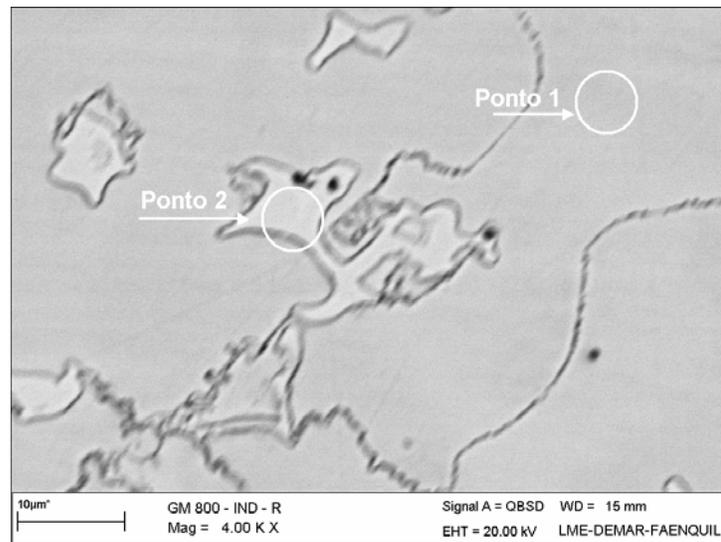


Figura 4.27 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM800 IND_R

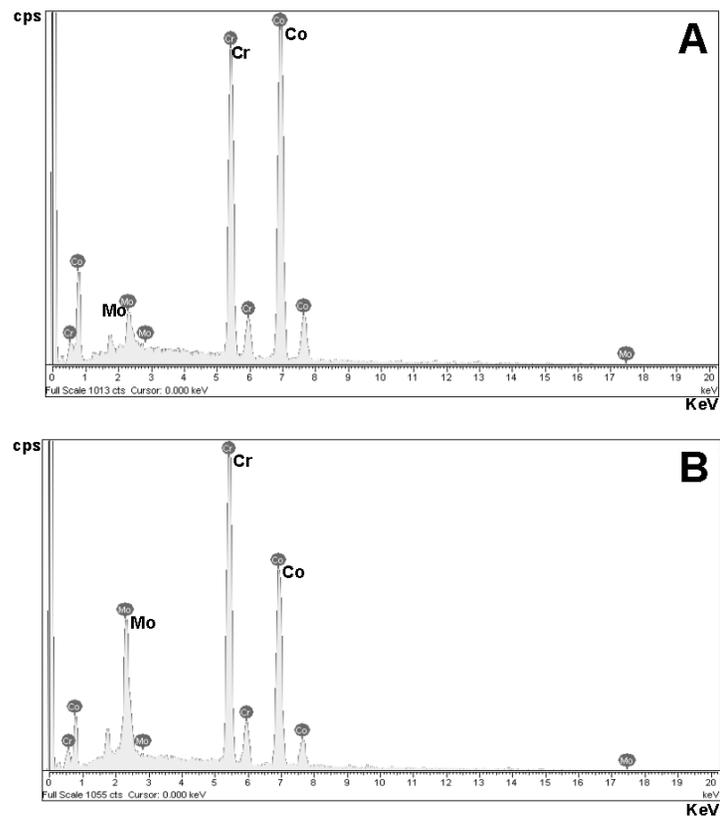


Figura 4.28 – Espectro de energia dispersiva para a liga GM800 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

A Figura 4.29a mostra a micrografia da liga GM800 MAÇ_L, observada ao microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 4000x, na qual foi realizado o mapeamento dos elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.29b, c, d). As concentrações de Co e Cr (Figura 4.29b e 4.29c) representadas por pontos brancos estão regularmente distribuída na região 1 (região dendrítica) e observa-se uma diminuição da concentração de Co e aumento na concentração de Cr na região dos precipitados (região 2). O Mo (Figura 4.29d), por sua vez está concentrado na região dos precipitados, o que podem ser confirmados com os resultados do espectro de dispersão de energia (Tabela 4.4).

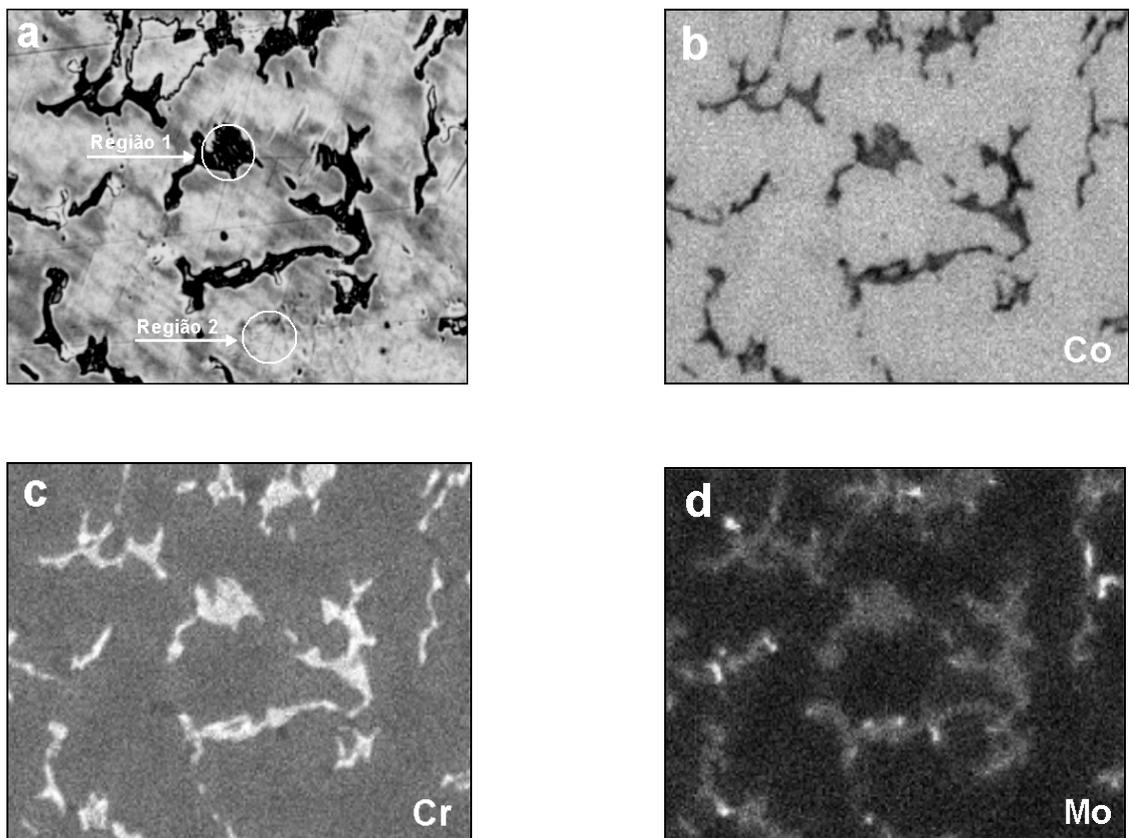


Figura 4.29 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM800 MAÇ_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

A Figura 4.30a apresenta a micrografia de uma região da liga GM800 IND_R na qual foi realizado o mapeamento para os elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.30b, c, d), observado ao microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 4000x. Observa-se que o Co e o Cr (Figuras 4.30b e 4.30c) representados por pontos brancos estão regularmente distribuídos na região dendrítica (região 1), e na região de precipitados (região 2) observa-se uma diminuição da concentração do Co e aumento da concentração do Cr, que podem ser confirmados com os resultados do espectro de dispersão de energia (Tabela 4.4). Uma maior concentração do elemento Mo (Figura 4.30d) nas fases de precipitação (região 2), sugere a formação de carbeto de molibdênio nesta região baseados nos trabalhos de Baran (1983), Angelini (1991) e Kulmburg (2001).

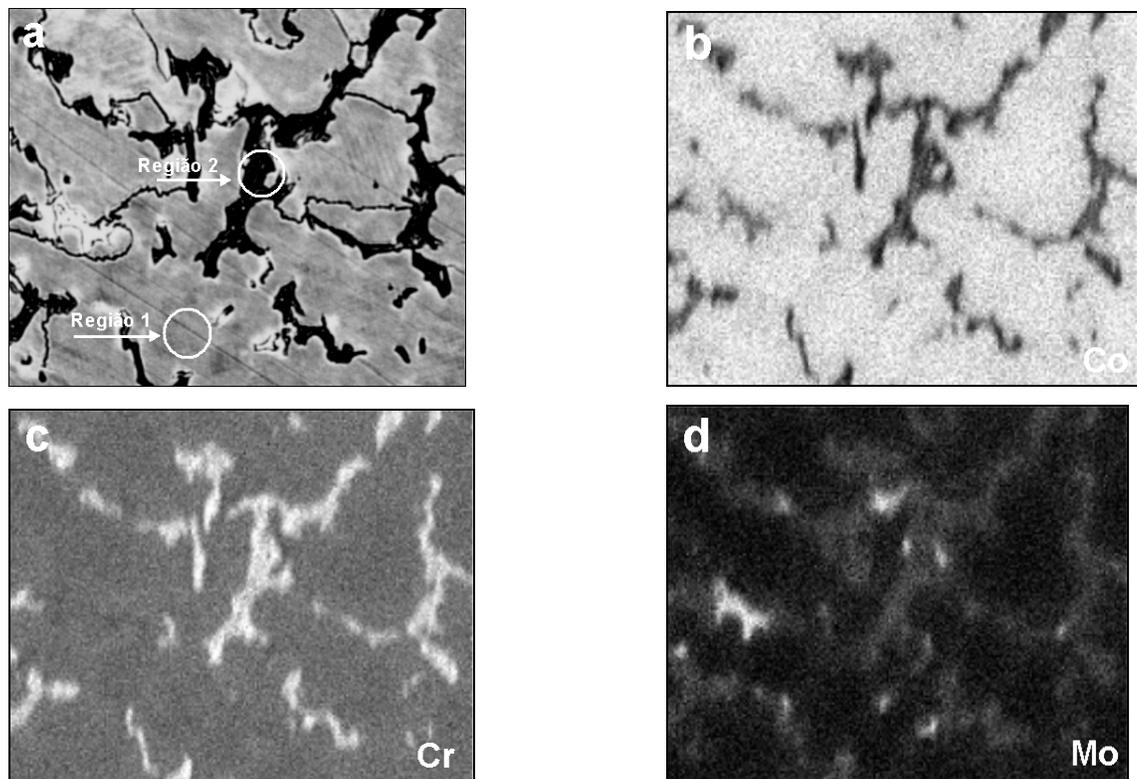


Figura 4.30 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM800 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

As Figuras 4.31, 4.33 apresentam micrografia por microscopia eletrônica de varredura de uma região das ligas GM380 MAÇ_L e IND_R com ampliação de 4000x, após ataque eletrolítico em meio HCl, com indicação dos pontos onde foram realizadas análises por EDS.

Os difratogramas de EDS pontual da região dendrítica (ponto 1) e interdendrítica (ponto 2) são apresentados nas Figuras 4.32 (a, b) para a liga MAÇ_L e nas Figuras 4.34 (a, b) para a liga IND_R, indicando os principais componentes destas ligas de acordo com a análise química (Tabela 4.1).

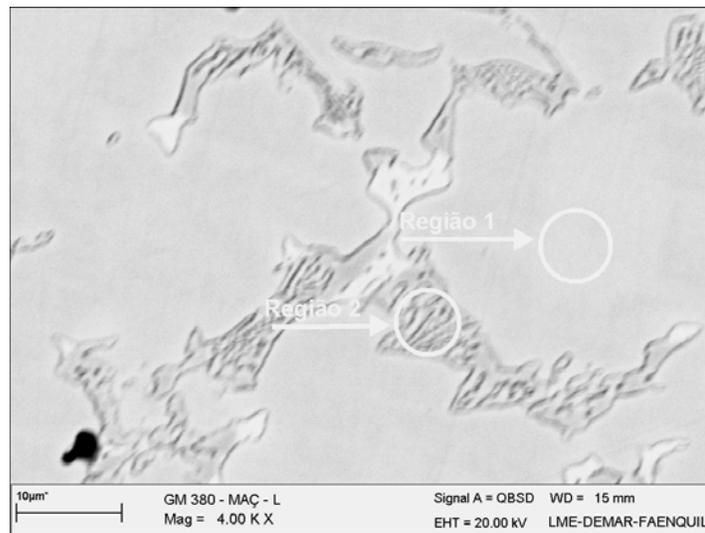


Figura 4.31 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM380 MAÇ_L

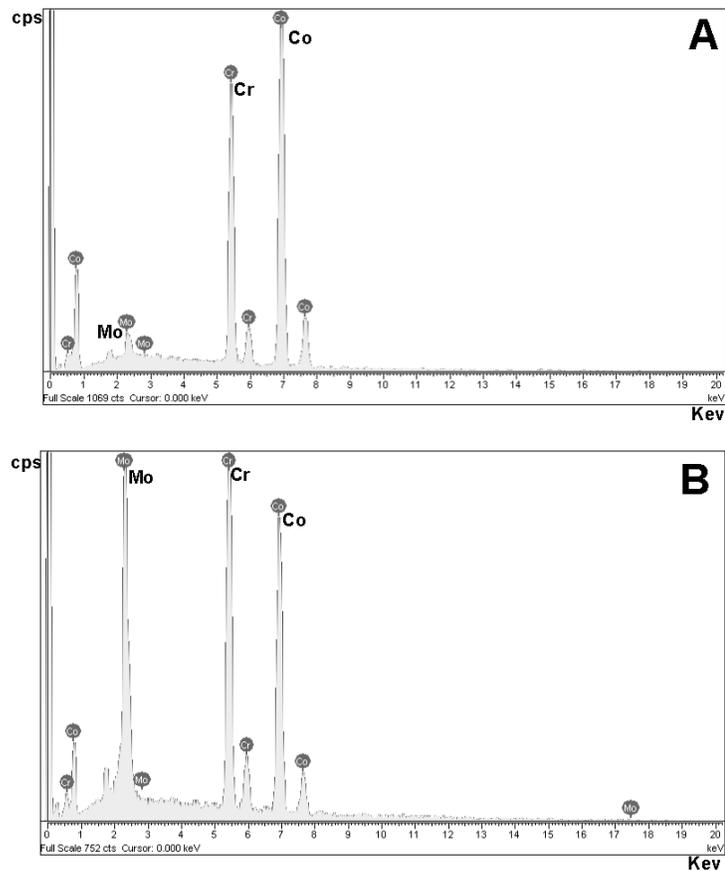


Figura 4.32 – Espectro de energia dispersiva para a liga GM380 MAÇ_L, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

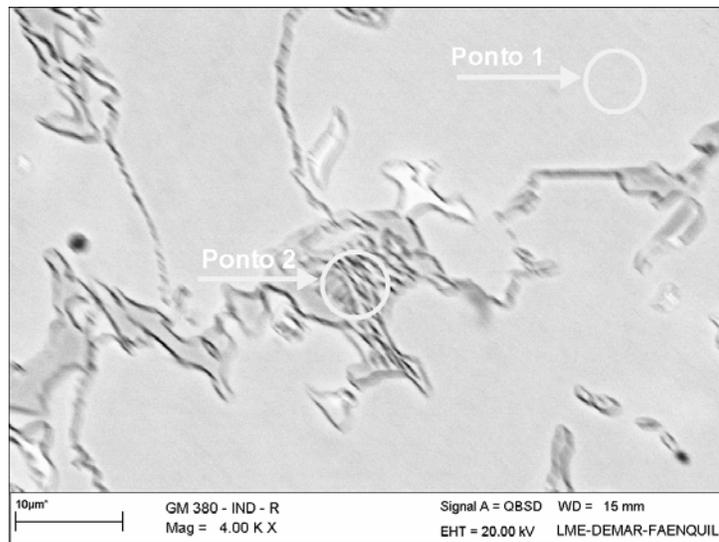


Figura 4.33 – Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura da liga GM380 IND_R

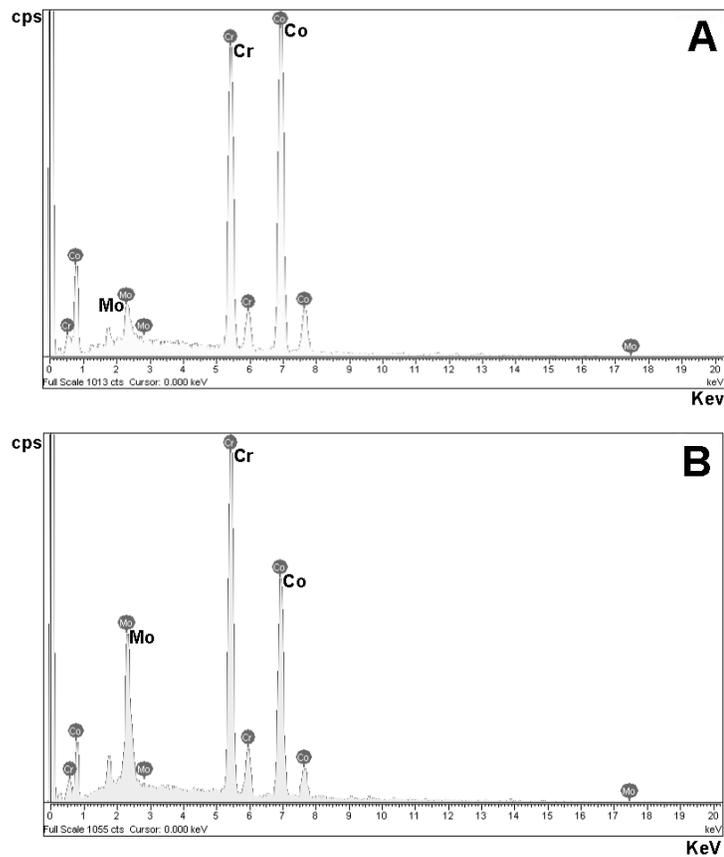


Figura 4.34 – Espectro de energia dispersiva para al GM380 IND_R, (a) região dendrítica - ponto 1, (b) região interdendrítica - ponto 2

A Figura 4.35a ilustra a micrografia da liga GM380 MAÇ_L, observada ao microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 4000x, na qual foi realizado o mapeamento dos elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.35b, c, d). Nota-se na Figura 4.35b e 4.35c representados por pontos brancos, uma distribuição do Co e Cr mais uniforme na região dendrítica (região 1) e na região de precipitados (região 2) uma diminuição da concentração de Co e aumento da concentração de Cr. O Mo (Figura 4.35d) está concentrado na região dos precipitados, o que pode ser confirmado com os resultados do espectro de dispersão de energia (Tabela 4.5), o que sugere a formação de precipitados de Mo e Cr como sugerido por Baran (1983), Angelini (1991) e Kulmburg (2001).

Tabela 4.5 - Resultados da análise semiquantitativa obtida dos espectros de dispersão de energia das ligas GM380 MAÇ_L e IND_R nos pontos 1 e 2 (% m/m)

Ponto	Liga GM380					
	MAÇ_L			IND_R		
	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo
1	69,46	27,64	2,90	64,99	30,58	4,43
2	42,74	30,19	27,07	43,95	39,58	16,57

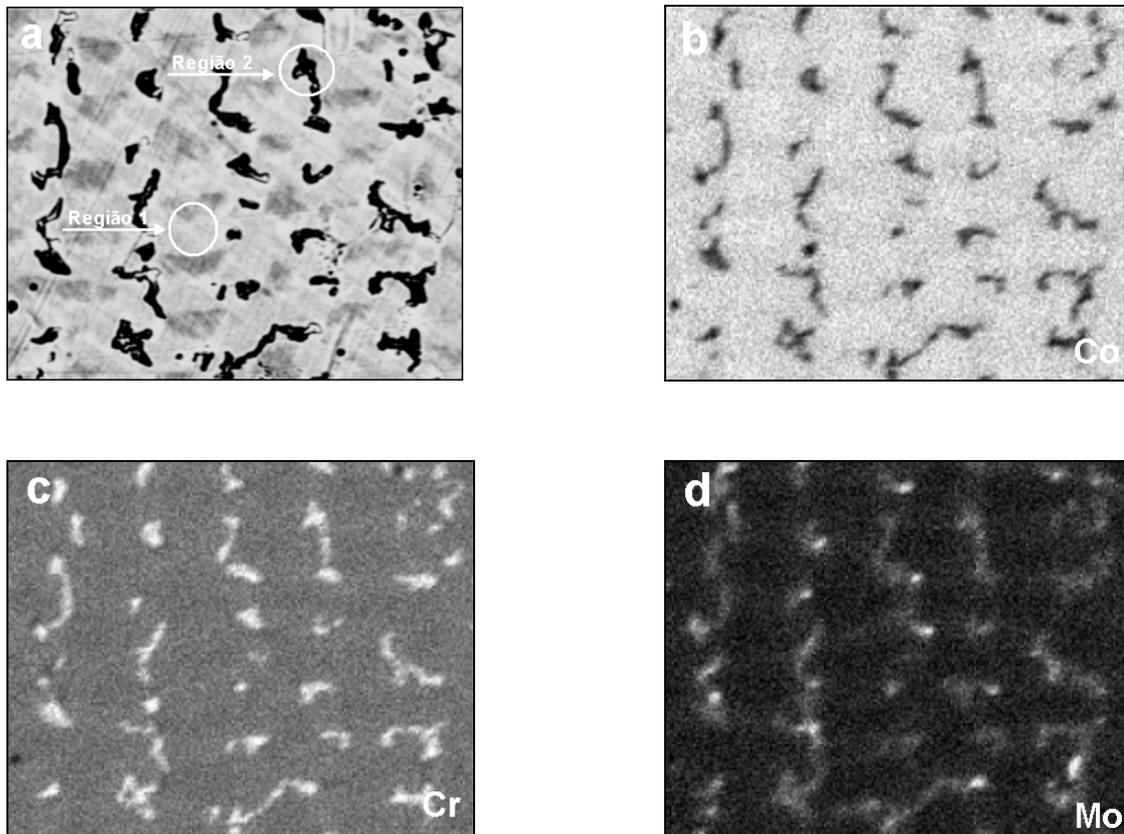


Figura 4.35 – (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM380 MAC_L, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

A Figura 4.36a apresenta a região onde foi realizado o mapeamento da liga GM380 IND_R, para os elementos Co, Cr e Mo (Figuras 4.36b, c, d), observado ao microscópio eletrônico de varredura com ampliação de 4000x. Observa-se na Figura 4.36b e 4.36c, representados por pontos brancos uma distribuição do Co e Cr mais uniforme na região dendrítica (região 1) e um menor teor na região de precipitados (região 2) para o Co. No entanto na Figura 4.36d, observa-se que na região do precipitados (região 2) há uma maior concentração de Mo, o que pode ser confirmado com os resultados do espectro de dispersão de energia (Tabela 4.5).

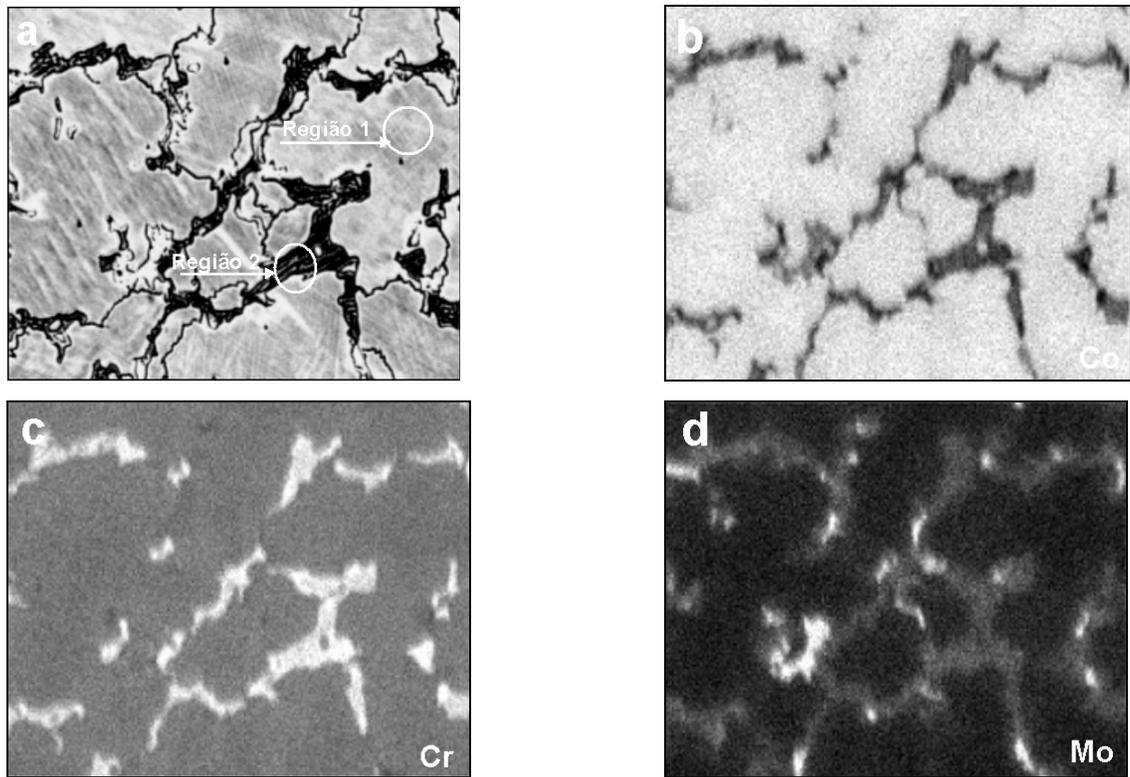


Figura 4.36 - (a) Micrografia da região selecionada para a realização do mapeamento na liga GM380 IND_R, (b) micrografia do mapeamento para o elemento Co, (c) micrografia do mapeamento para o elemento Cr, (d) micrografia do mapeamento para o elemento Mo

Nas ligas usadas em próteses removíveis (GM800 e GM380) observa-se que estas apresentam o mesmo aspecto estrutural. A diferença está na composição dos precipitados, que podem variar de região para região.

Analisando os mapeamentos realizados nas ligas de próteses fixas (2000 e CD) e próteses removíveis (GM800 e GM380), observou-se que os processos de refundição evidenciaram a presença de uma segunda fase com alto teor de Cr e Mo e diminuição de Co.

4.4. Ensaio mecânico

4.4.1. Ensaios de dureza na escala Vickers

As amostras utilizadas na medição de dureza foram extraídas de cada uma das quatro ligas no estado bruto de fusão (BF) e após refundição por indução (IND_R) e chama aberta (MAÇ_L).

Na Tabela 4.6 estão relacionados os resultados das médias com desvio de 13% das medidas de dureza para as amostras nas condições estudadas comparadas com o valor fornecido pela empresa.

Tabela 4.6 – Dureza Vickers (HV)

MÉTODO	MÉDIA DA DUREZA (HV)			
	2000	CD	GM800	GM380
BF (fabricante)	340	310	360	420
BF	351	302	364	421
MAÇ_L	351	297	347	390
IND_R	383	370	378	390

Os resultados dos ensaios de dureza mostram que as ligas BF apresentam valores próximos aos valores fornecidos pelo fabricante. As ligas refundidas em chama aberta (MAÇ_L) apresentam valores menores que as ligas BF. No entanto, observam-se valores mais altos para as ligas refundidas por indução (IND_R), exceto para a liga GM380.

Analisando os processos de refundição para as ligas 2000 e CD utilizadas em restaurações metalocerâmicas (próteses fixas), pode-se dizer que o método MAÇ_L é melhor do que o método IND_R, onde os valores de dureza encontrados foram mais altos (Tabela 4.6). As restaurações metalocerâmicas devem resistir às tensões mastigatórias,

por isso as ligas para esta aplicação devem ser formuladas e designadas de modo a maximizar a resistência da prótese [ANUSAVICE, 1998].

A ocorrência de porosidade na superfície preparada dos corpos de prova limitou os testes de indentação para regiões do metal distantes destes defeitos. Contudo para as ligas GM800 e GM380, utilizadas para próteses parciais removíveis, o método que apresentou um valor de dureza alto foi IND_R. Os valores de dureza devem ser altos, pois estas ligas estão constantemente sujeitas à deformação plástica [ANUSAVICE, 1998].

4.5. Ensaio de Corrosão

4.5.1. Ensaio de Imersão

Os ensaios de imersão foram realizados nas ligas refundidas pelo método maçarico (MAÇ_L) e indução (IND_R), para comparar a resistência à corrosão em função dos processos de refundição. Os parâmetros avaliados foram variação de massa, concentração de íons em solução, após os corpos de prova ficarem imersos em solução NaCl $0,15 \text{ molL}^{-1}$ a $(37 \pm 1) \text{ }^\circ\text{C}$ em meio aerado, por um período de 12 meses.

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 à 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,1999].

Os resultados indicaram que nestas ligas a perda de massa foi, praticamente, zero após 12 meses de imersão em NaCl $0,15 \text{ molL}^{-1}$ (Tabela 4.7), não permitindo concluir qual método de refundição pode favorecer um maior desgaste. Esta pequena perda de massa é atribuída a formação de filme superficial composto de óxidos e hidróxidos de Cr e Mo que dificultam o contato do metal com o meio agressivo [AMEER, 2004].

Tabela 4.7 – Variação percentual relativa de perda de massa dos corpos de prova após 1 ano de imersão

LIGA	MAÇ_L	IND_R
2000	0,00	0,01
CD	0,04	0,00
GM800	0,00	0,03
GM380	0,03	0,07

Em relação ao pH, verificou-se um aumento em todas as soluções de 6,0 para aproximadamente 7,9.

As concentrações cumulativas de íons dos metais Co, Cr e Mo (Tabela 4.8) dissolvidos em solução foram medidos usando absorção atômica em forno de grafite e chama. Esta técnica permitiu a avaliação quantitativa dos metais presentes, mas não permite a determinação da valência dos íons. A Figura 4.37 indica que a dissolução do Co nas ligas IND_R foi maior que o apresentado para as ligas refundidas pelo método MAÇ_L, indicando que o filme formado na superfície destes corpos de prova é menos protetor, tendo, portanto uma maior tendência à corrosão.

Tabela 4.8 – Concentração (μgL^{-1}) de íons cobalto, cromo e molibdênio dos corpos de prova após 1 ano de imersão

LIGA	MAÇ_L			IND_R		
	Co	Cr	Mo	Co	Cr	Mo
2000	288,0	33,0	326,0	936,0	35,0	206,0
CD	39,3	0,5	5,3	461,0	37,0	63,2
GM800	355,0	27,0	10,5	865,0	47,0	33,9
GM380	429,0	1,5	79,7	821,0	39,0	103,7

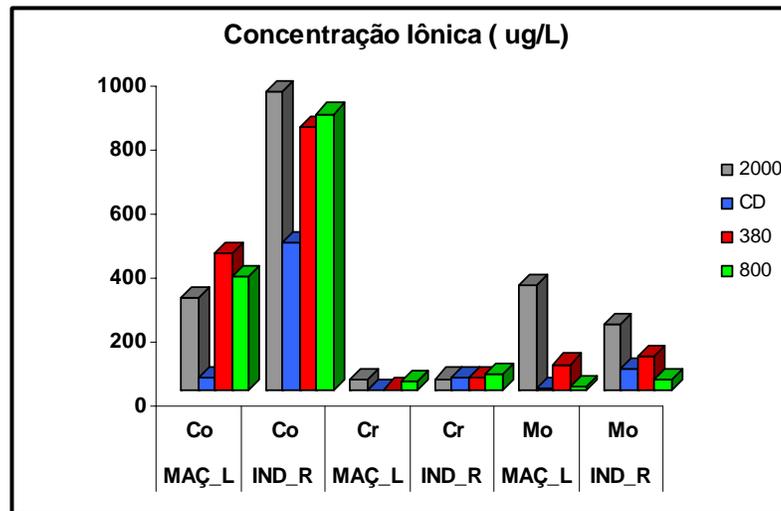


Figura 4.37 - Concentração cumulativa de íons (μgL^{-1})

No caso da concentração cumulativa de íons (Figura 4.37), observou-se que todas as ligas liberaram íons para solução. A proporção dos íons destes elementos em solução não tem relação simples com a composição química das ligas.

No caso da liga 2000 a concentração de Co devido à liga refundida por indução rápida (IND_R) é muito maior que a quantidade observada na liga refundida por maçarico lento (MAÇ_L). As concentrações de Cr e Mo são praticamente iguais nos dois processos de refundição.

Para a liga CD as concentrações de Co, Cr e Mo foram maiores nos recipientes contendo corpos de prova da liga refundida por indução rápida. O mesmo comportamento se observa nos corpos de prova das ligas GM800 e GM380.

Pode-se concluir que o processo de refundição por indução rápida (IND_R) realizados nas ligas para próteses fixas (2000 e CD) e próteses removíveis (GM800 e GM380) favoreceu a uma maior dissolução iônica.

Um caso de exceção ocorre com a liga 2000 onde os teores de Cr e Mo liberados nos dois processos de refundição são praticamente iguais. Uma possível causa para esta dissolução seria a presença de tungstênio, que formaria um carbeto mais estável, ficando o Cr e Mo menos ligados e mais propensos à dissolução.

As micrografias obtidas antes e após a imersão nos corpos de prova (Figuras 4.39 a 4.46), foram realizadas com microscopia óptica e ampliação de 500x. De maneira geral observa-se alteração na superfície sendo que em algumas ligas a superfície antes da imersão já apresentava início de revelação de microestrutura provocada pelo processo de polimento.

As ligas 2000 (Figura 4.40a), GM800 (Figura 4.44a) e GM380 (Figura 4.46a), refundidas por indução (IND_R), apresentaram antes do ensaio de imersão superfícies irregulares com pequenos poros formados durante o processo de refundição, o que levou a uma maior tendência à corrosão, visto que após 1 ano (Figuras 4.40b, 4.44b e 4.46b) estas amostras apresentaram nas regiões irregulares maior evidência de desgaste. Nas ligas refundidas pelo método MAÇ_L (Figuras 4.39b, 4.41b, 4.43b e 4.45b) e na liga CD IND_R (Figura 4.42b) é possível observar apenas uma superfície aparentemente homogênea no corpo de prova.

As ligas da série GM refundidas pelo método IND_R, apresentaram depósitos (provavelmente óxido e hidróxido) nas regiões irregulares (poros). Nas ligas refundidas pelo método MAÇ_L observou-se apenas a formação de filme sobre a superfície da liga.

O processo de refundição por indução rápida (IND_R) levou a uma maior deterioração aparente com exceção da liga CD, o que é coerente com a análise da concentração de íons dissolvidos apresentados na Tabela 4.7.

Em todas as ligas não se observa a formação de pites, indicando que o processo corrosivo envolve dissolução seletiva. A não ocorrência de pites permanentes deve-se a concentração de cloreto ser $0,15 \text{ mol L}^{-1}$. Brune (1984) estudando o comportamento de ligas Co-Cr-Mo com composições semelhantes a deste trabalho em meio NaCl 3% conclui que o processo de corrosão inicia-se por pites.

A presença de fases de carbeto pode explicar a dissolução local na região interdendrítica. A Figura 4.38 é um desenho esquemático da seção transversal desta área. Pequenos defeitos no filme passivo são causados pela presença de partículas de carbeto. Existe uma diferença de potencial entre as partículas e zona adjacente a esta partícula criando uma cela galvânica local aumentando a dissolução de cobalto.

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.

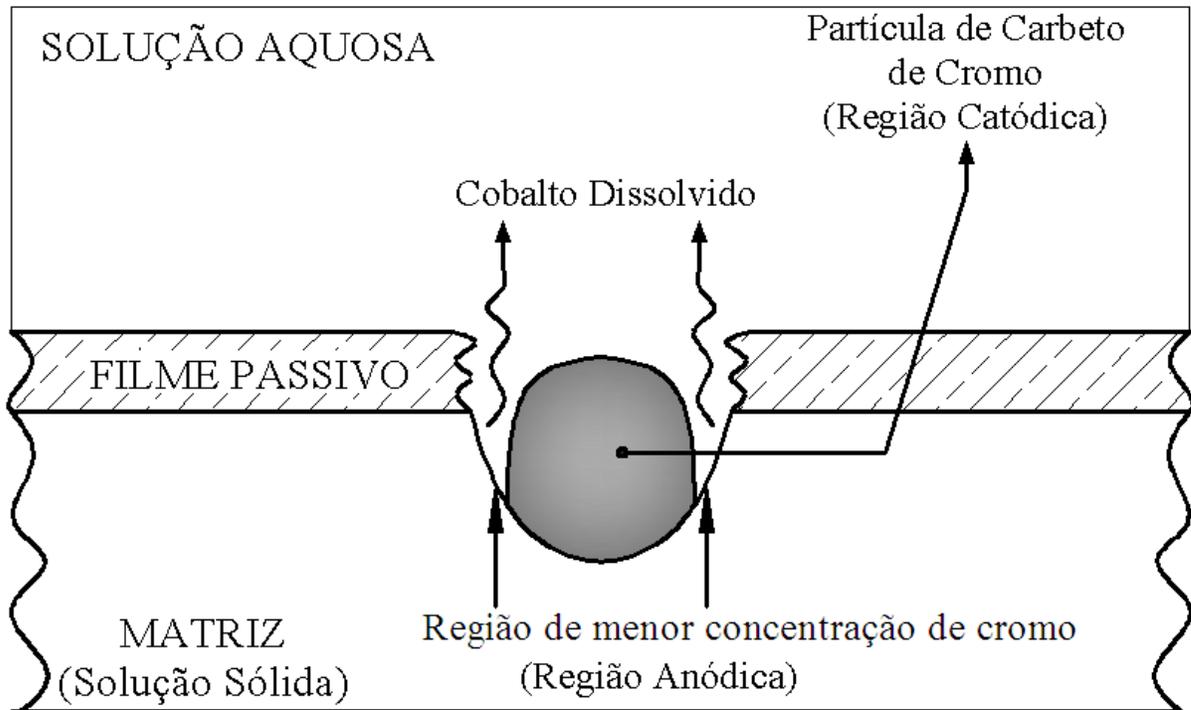


Figura 4.38 – Ilustração esquemática de uma seção transversal de uma área interdendrítica para as ligas Co-Cr-Mo

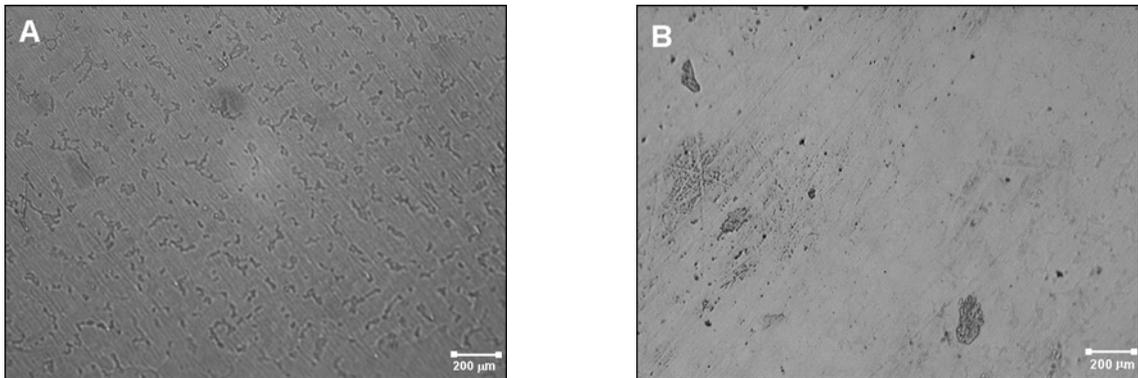


Figura 4.39 - Superfície da liga 2000 MAC_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

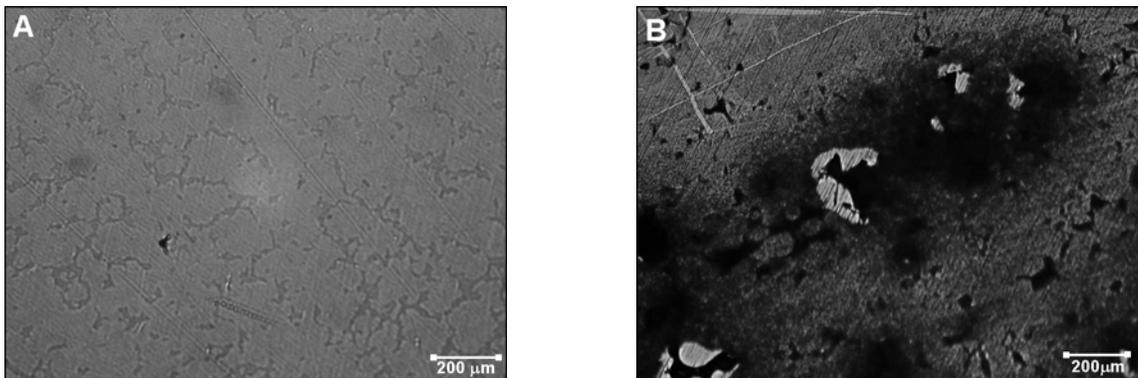


Figura 4.40 - Superfície da liga 2000 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

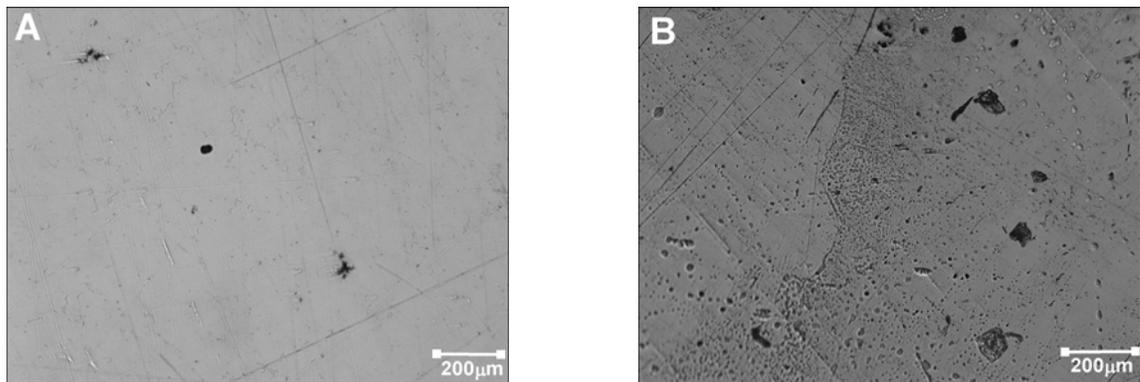


Figura 4.41 - Superfície da liga CD MAÇ_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

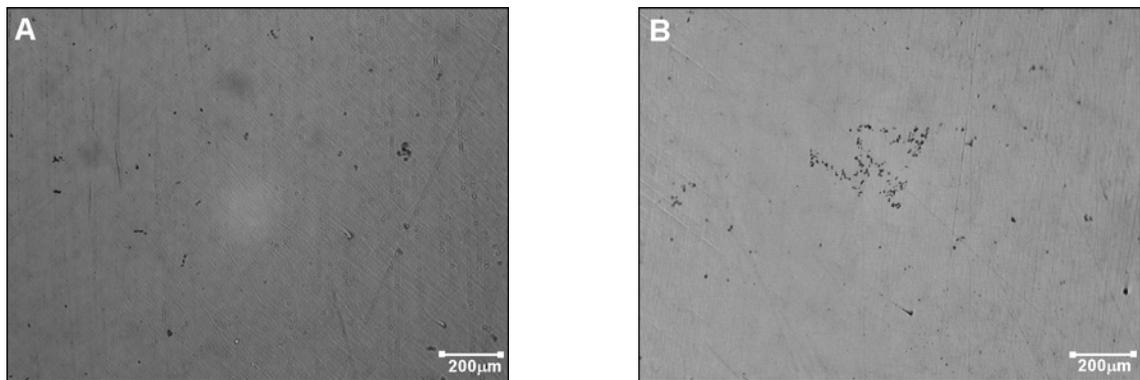


Figura 4.42 - Superfície da liga CD IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

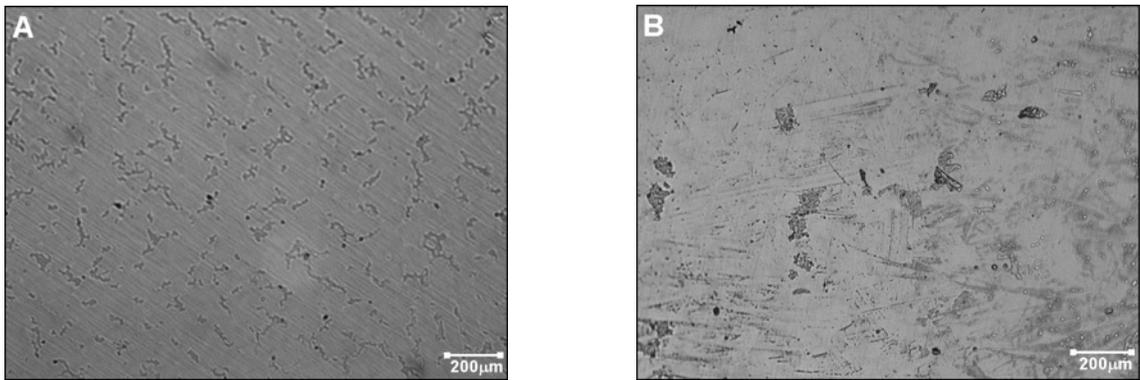


Figura 4.43 - Superfície da liga GM800 MAC_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

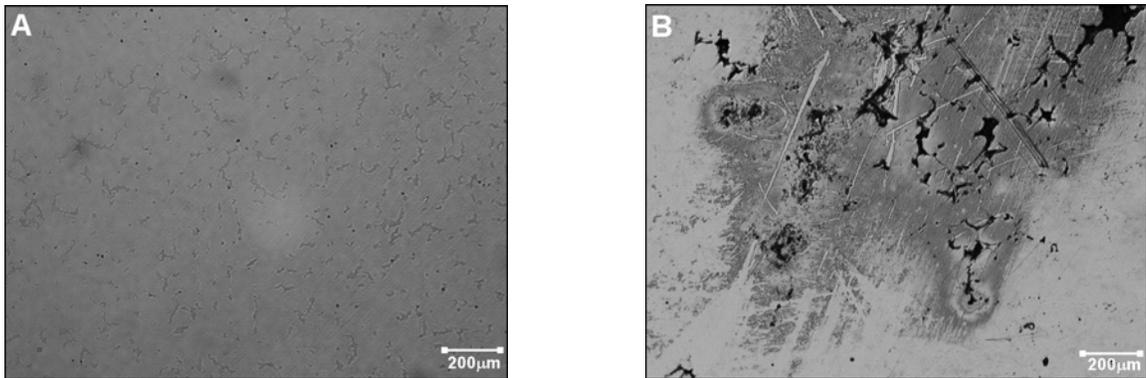


Figura 4.44 - Superfície da liga GM800 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

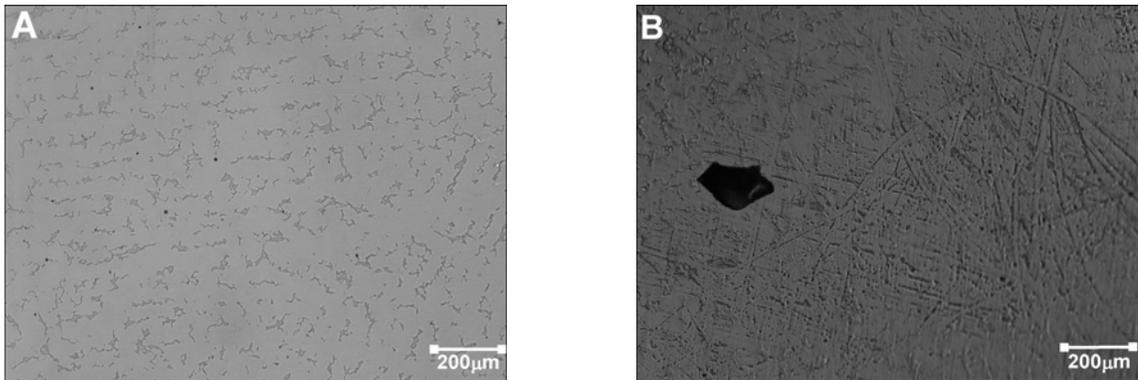


Figura 4.45 - Superfície da liga GM380 MAC_L (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

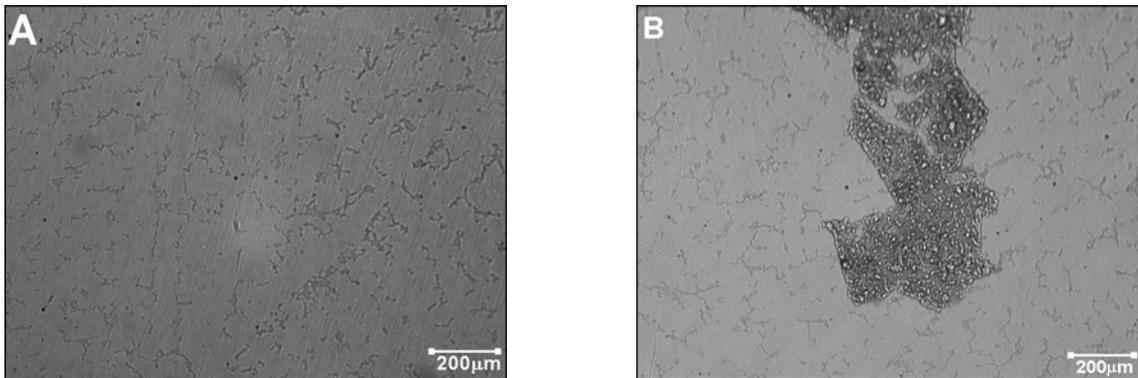


Figura 4.46 - Superfície da liga GM380 IND_R (a) antes da imersão, (b) depois da imersão

4.5.2. Técnicas Eletroquímicas

4.5.2.1. Medidas de potencial em circuito aberto

As Figuras 4.47 a 4.51 apresentam as curvas de potencial de circuito aberto com o tempo, após um período de imersão de 720 minutos em solução de NaCl $0,15 \text{ mol L}^{-1}$ aerada, à temperatura de $(37 \pm 1) ^\circ\text{C}$, para os metais puros Co, Cr e Mo, e para as ligas 2000, CD, GM800 e GM380 submetidas aos diferentes processos de refundição (BF, MAÇ_L e IND_R).

A Figura 4.47 ilustra a variação do potencial em circuito aberto com o tempo para os metais puros Co, Cr e Mo. O potencial do Cr aumenta bruscamente nos primeiros 15 minutos e tende a um valor estável que é vagarosamente obtido. O aumento inicial no potencial pode ser associado com o crescimento de um filme na superfície do eletrodo até o total recobrimento. O valor estável de potencial ($0,15\text{V}$) é obtido após completa passivação.

As curvas de potencial de circuito aberto para o Co e Mo mostram tendências diferentes. No Co observa-se um rápido decréscimo do potencial nos primeiros minutos, seguido por um decréscimo mais lento, mas contínuo. Este comportamento é típico de materiais não resistentes à corrosão, indicando dissolução de Co. O molibdênio exibe um comportamento intermediário entre Cr e Co, com uma tendência à estabilização do potencial em $-0,1 \text{ V}$ (Tabela 4.9).

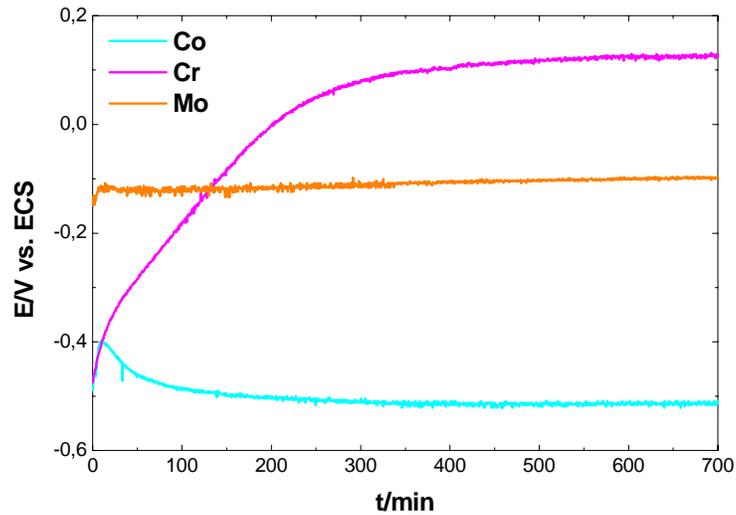


Figura 4.47 – Variação do potencial em circuito aberto com o tempo para os metais puros Co, Cr e Mo em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.9 – Potencial de estabilização (V/ECS) para os metais puros

Metal	Após 720 minutos	Após 7 dias de imersão
Cr	0,1	0,1
Mo	- 0,1	- 0,1

As curvas de potencial de circuito aberto com o tempo para a liga 2000 nas condições BF, IND_R e MAÇ_L, são apresentadas na Figura 4.48. Observa-se aumento de potencial inicial tendendo a estabilização, o que ocorre com potenciais de 0,0V para a liga BF. Para as ligas IND_R e MAÇ_L após 720 minutos não ocorre estabilização, mas um aumento contínuo que após 7 dias apresentaram os valores de estabilização de 0,1 V.

Na Figura 4.48 tem-se que o MAÇ_L 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. A causa pode estar relacionada com a dissolução mais ativa de Co.

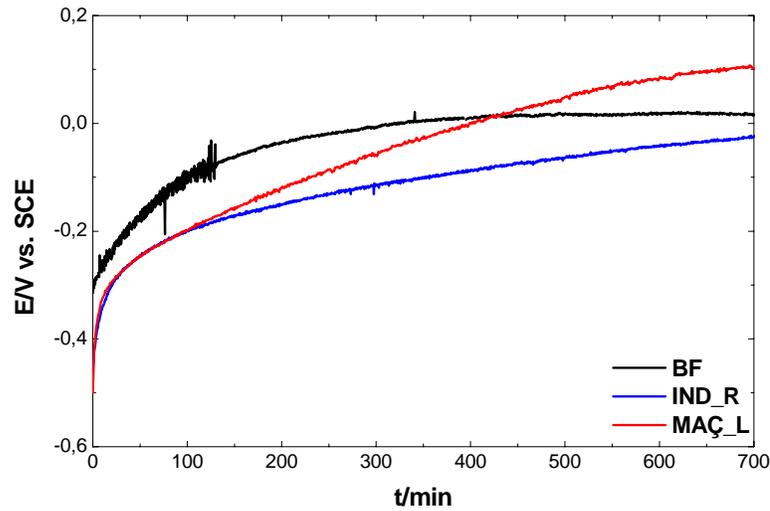


Figura 4.48 – Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga 2000 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.10 – Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga 2000

2000	Após 720 minutos	Após 7 dias de imersão
BF	0,0	0,0
IND_R	0,0	0,1
MAÇ_L	0,1	0,1

Analisando a Figura 4.49 onde são apresentadas as curvas para a liga CD, observa-se um rápido aumento de potencial nos primeiros 30 minutos e após um crescimento lento, mas contínuo, ocorrendo uma aparente estabilização após 7 dias com potenciais próximos de 0,1 V.

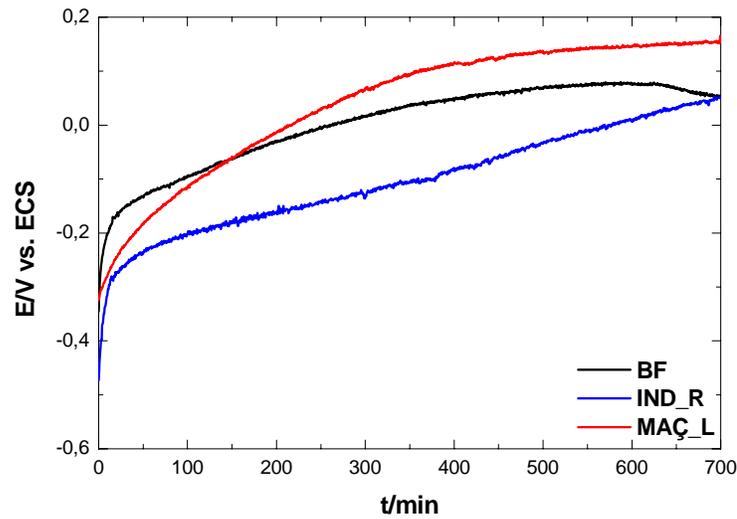


Figura 4.49 – Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga CD em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.11 – Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga CD

CD	Após 720 minutos	Após 7 dias de imersão
BF	0,0	0,0
IND_R	0,0	0,1
MAÇ_L	0,1	0,1

Na figura 4.50 estão ilustradas as curva de potencial de circuito aberto com o tempo para a liga GM800. Observou-se para todas as condições uma aparente estabilização do potencial em aproximadamente 0,1 V.

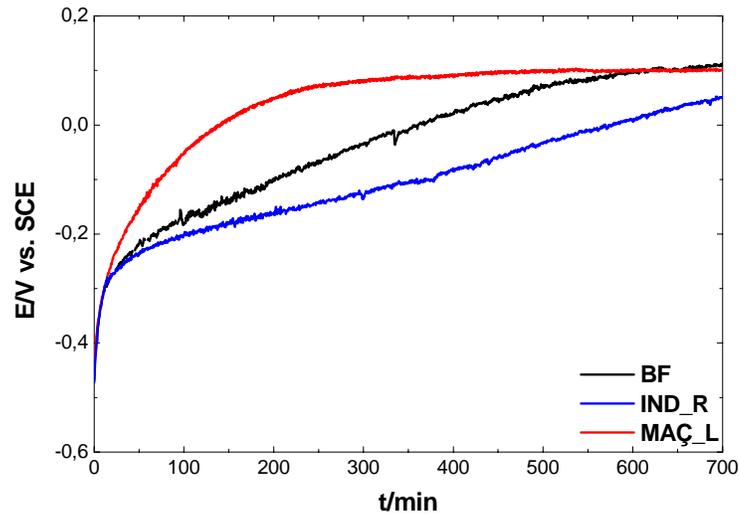


Figura 4.50 – Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga GM800 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.12 – Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga GM800

GM800	Após 720 minutos	Após 7 dias de imersão
BF	0,1	0,1
IND_R	0,1	0,1
MAÇ_L	0,1	0,1

Na Figura 4.51 são apresentadas as curvas para a liga GM380. Para todas as condições observa-se um rápido aumento de potencial nos primeiros 30 minutos, seguido de crescimento lento, mas contínuo e com aparente estabilização após 720 minutos com potencial de 0,1 V.

Os experimentos realizados com imersão durante 7 dias não apresentaram alteração significativa, como pode ser visto nas Tabelas de potencial de estabilização para as ligas estudadas (Tabelas 4.10 a 4.13).

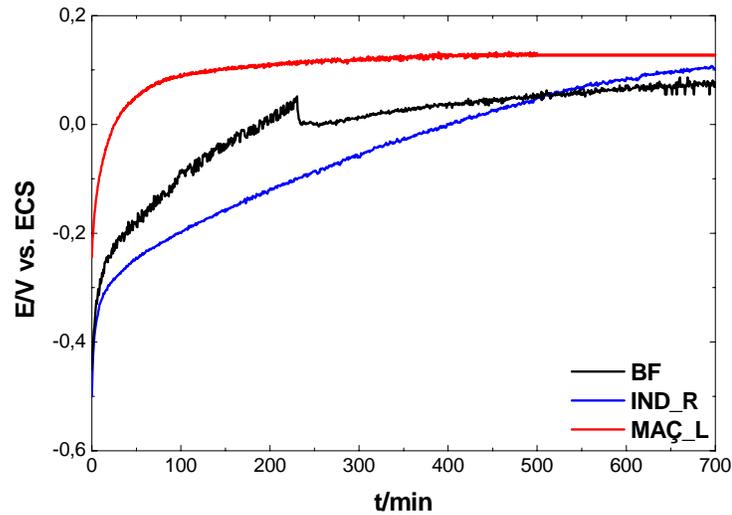


Figura 4.51 – Variação do potencial em circuito aberto com o tempo, liga GM380 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.13 – Potencial de estabilização (V/ECS) para a liga GM380

GM380	Após 720 minutos	Após 7 dias de imersão
BF	0,0	0,1
IND_R	0,1	0,1
MAÇ_L	0,1	0,1

A variação de potencial nos primeiros minutos para as ligas Co-Cr-Mo, está associada ao crescimento de um filme protetor na superfície da liga [Hoar e Mears, 1966]. Com o passar do tempo a espessura do filme aumenta lentamente, o que é indicado pelo crescimento lento, mas contínuo deste filme. Comparando o gráfico da Figura 4.47 com os gráficos 4.48, 4.49, 5.50 e 4.51, 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. Este potencial em

todos os casos é semelhante ao obtido para o metal puro Cr, portanto este comportamento pode ser atribuído principalmente à formação de óxidos de cromo na superfície [Hoar e Mears, 1966].

Pelos resultados obtidos utilizando a técnica de medida de potencial em circuito aberto em todas as ligas e nos diferentes processos, pode-se afirmar que os diferentes processos de refusão levam ao mesmo tipo de filme protetivo, pois praticamente todas as amostras estabilizaram com o mesmo potencial, 0,1 volt x ECS.

As taxas de formação dos filmes formados na superfície das ligas variam, indicando diferentes velocidades para um processo protetivo nas primeiras horas de imersão.

As ligas refundidas por indução e resfriadas rapidamente apresentaram as menores taxas de crescimento do filme, o que evidencia menor resistência à corrosão nas primeiras horas de imersão.

4.5.2.2. Curvas de polarização potenciodinâmica

Os resultados das curvas de polarização potenciodinâmica obtidas com uma velocidade de varredura de 0,333mV/s, em solução de NaCl 0,15 molL⁻¹, aerada à temperatura de 37 ± 1°C, para os metais puros Co, Cr e Mo, e para as ligas 2000, CD, GM800 e GM380 submetidas aos diferentes processos de refusão (BF, MAÇ_L e IND_R), são apresentadas nas Figuras 4.52 a 4.56, respectivamente.

A curva de polarização para os metais puros Co, Cr e Mo (Figura 4.52), mostra que o cobalto sofre uma dissolução ativa, enquanto que o cromo apresenta uma região de passividade de aproximadamente 0,8V. O molibdênio apresenta uma menor região passiva com ruptura do filme em aproximadamente -0,1V.

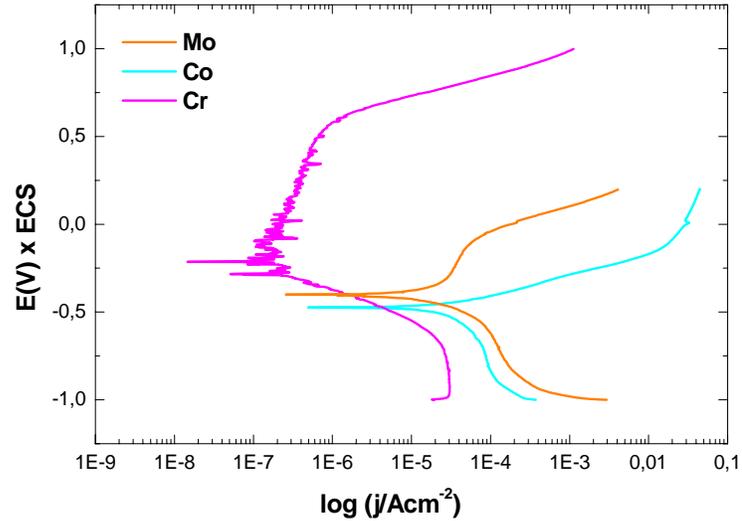


Figura 4.52 - Curvas de polarização potenciodinâmica, metais Co, Cr e Mo em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.14 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica para os metais puros

Metal	j_{pass} (μAcm^{-2})	$E_{ruptura} - E_{corr}$ (V)	$E_{ruptura}$ (V/ECS)
Co	---	---	---
Cr	0,1	1,0	0,6
Mo	30	0,3	- 0,1

Na Figura 4.53 são apresentadas as curvas obtidas para a liga 2000. Observa-se na região catódica uma corrente atribuída à redução de oxigênio ou de água. Na região anódica observa-se uma extensa região de passividade em torno de 0,8 V. Para potenciais superiores a 0,6 V/ECS há acréscimo progressivo da densidade de corrente, devido à dissolução dos componentes da liga, fenômeno este, conhecido como transpassivação.

A Tabela 4.15 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 da liga 2000 (Figura 4.52).

A liga 2000 tem comportamento semelhante ao Cr, sendo que a liga MAÇ_L apresentou menor densidade de corrente de passivação em relação aos tratamentos BF e IND_R, o que indica a presença de um filme mais resistivo.

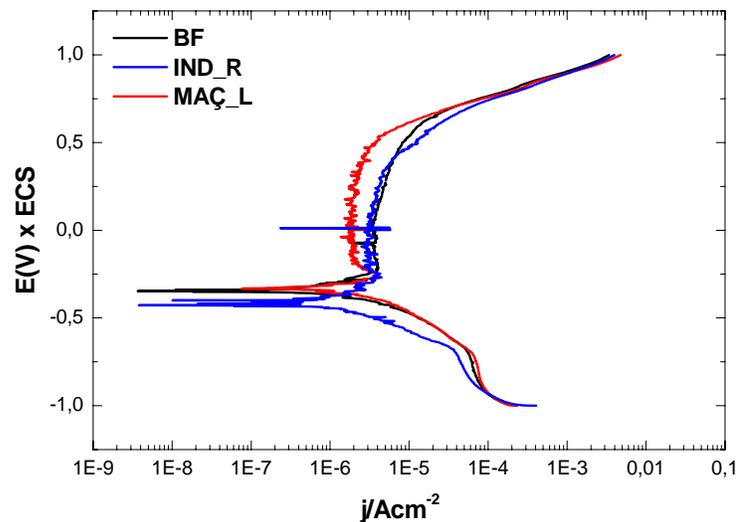


Figura 4.53 - Curvas de polarização potenciodinâmica, liga 2000 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.15 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga 2000

2000	j_{pass} (μAcm^{-2})	$E_{\text{ruptura}} - E_{\text{corr}}$ (V)	E_{ruptura} (V/ECS)
BF	~ 4	~ 1,0	~ 0,6
MAÇ_L	~ 2	~ 0,8	~ 0,5
IND_R	~ 4	~ 0,8	~ 0,5

As curvas de polarização para a liga CD (Figura 4.54) mostram um comportamento semelhante para as ligas BF, IND_R e MAÇ_L.

A liga MAÇ_L apresenta menor densidade de corrente passiva (Tabela 4.16), que pode representar um filme mais resistivo (isolante) e maior potencial de estabilização, caracterizando um filme mais estável que as demais.

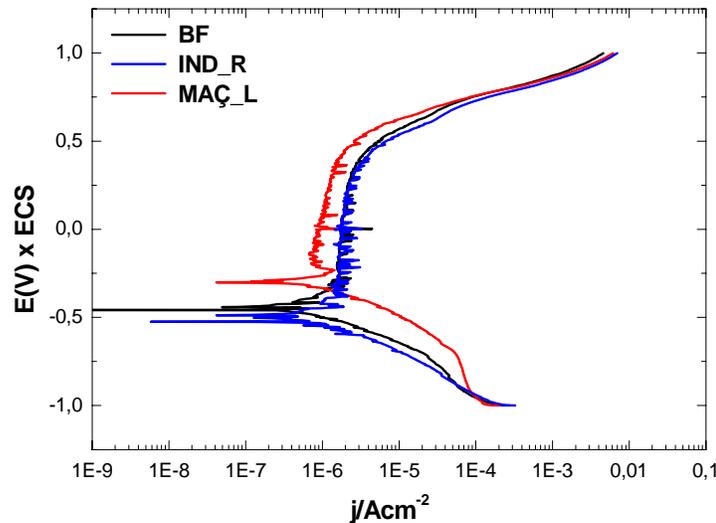


Figura 4.54 - Curvas de polarização potenciodinâmica, liga CD em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.16 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga CD

CD	$j_{\text{pass}} (\mu\text{Acm}^{-2})$	$E_{\text{ruptura}} - E_{\text{corr}} (\text{V})$	$E_{\text{ruptura}} (\text{V/ECS})$
BF	~ 2	~ 1,0	~ 0,5
MAÇ_L	~ 1	~ 0,8	~ 0,5
IND_R	~ 2	~ 1,0	~ 0,5

A Figura 4.55 apresenta as curvas de polarização potenciodinâmica para a liga GM800. Observa-se uma região catódica, onde ocorre redução de oxigênio. Logo após o

potencial correspondente a corrente nula, na região anódica, observa-se uma extensa região de passivação que vai desde -0,2 V até aproximadamente +0,5 V. Para potenciais superiores há um acréscimo progressivo da densidade de corrente devido a transpassivação. A resistência à corrosão da BF é próxima à exibida pela refundida por MAÇ_L, no entanto, a refundida por IND_R apresenta maior densidade de corrente de passividade e menor potencial de ruptura, indicando a existência de um filme menos protetor sobre a liga refundida por este último procedimento (Tabela 4.17).

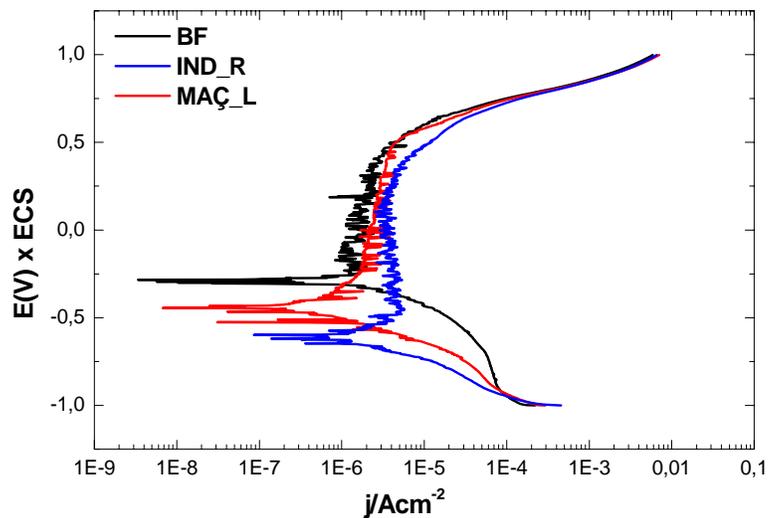


Figura 4.55 - Curvas de polarização potenciodinâmica, liga GM800 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.17 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga GM800

GM800	$j_{\text{pass}} (\mu\text{Acm}^{-2})$	$E_{\text{ruptura}} - E_{\text{corr}} (\text{V})$	$E_{\text{ruptura}} (\text{V/ECS})$
BF	~ 1	~ 0,8	~ 0,5
MAÇ_L	~ 1	~ 0,8	~ 0,5
IND_R	~ 3	~ 1,0	~ 0,5

Na Figura 4.56 são apresentadas as curvas para a liga GM380 onde se observa comportamento semelhante ao encontrado na liga GM800. Sendo que a liga GM380 MAÇ_L apresenta um pico de transição ativa passiva bastante acentuado, seguido por uma extensa região de passividade. Na Tabela 4.18 encontram-se os valores obtidos para a densidade de corrente de passivação (j_{pass}), intervalo de passivação ($E_{ruptura} - E_{corr}$) e potencial de ruptura ($E_{ruptura}$) da liga GM380.

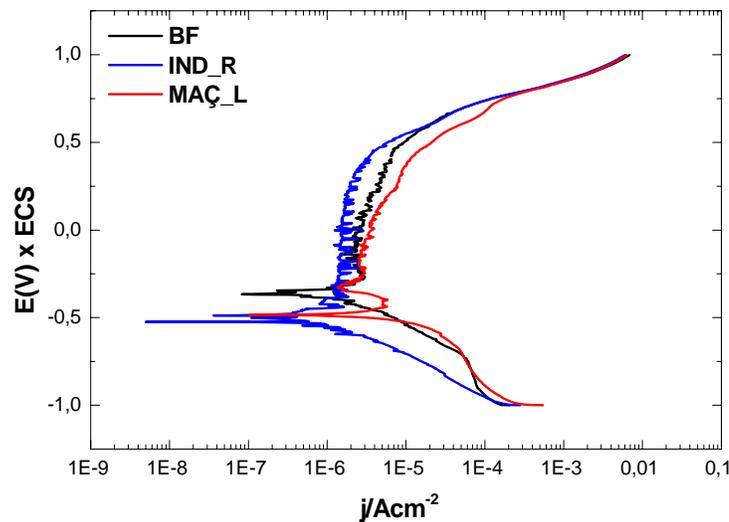


Figura 4.56 - Curvas de polarização potenciodinâmica, liga GM380 em NaCl 0,15 molL⁻¹

Tabela 4.18 - Parâmetros obtidos das curvas de polarização potenciodinâmica da liga GM380

GM380	j_{pass} (μAcm^{-2})	$E_{ruptura} - E_{corr}$ (V)	$E_{ruptura}$ (V/ECS)
BF	~ 4	~ 0,8	~ 0,6
MAÇ_L	~ 2	~ 0,8	~ 0,5
IND_R	~ 4	~ 1,0	~ 0,5

Pelas curvas de polarização potenciodinâmica das ligas Co-Cr-Mo, pode-se observar uma grande região passiva correspondendo a uma faixa de potencial de 1V. Este tipo de comportamento é característico de ligas que formam filmes protetores. Para potenciais superiores a 0,5-0,6V/ECS observa-se um acréscimo progressivo da densidade de corrente, devido à dissolução dos componentes da liga. Este comportamento é semelhante ao encontrado para o metal cromo (Figura 4.52), indicando claramente que a passividade é devida principalmente a uma camada de óxido e hidróxido de cromo [HUANG, 2002 e 2003].

As ligas fundidas por indução e resfriadas por imersão em água corrente (IND_R) apresentaram menor resistência a corrosão evidenciado por maior densidade de corrente passiva.

A extensa faixa de passividade (1,0V) e baixa densidade de corrente passiva (ordem de 10^{-6} Acm^{-2}) apresentada qualificam estas ligas como mais resistentes à corrosão que ligas Ni-Cr no meio bucal [KHAMIS, 1995].

4.5.2.3. Mecanismo de corrosão

Para avaliar o desenvolvimento do processo corrosivo foi realizado um estudo constituindo de análise metalográfica em diferentes potenciais. Como o comportamento eletroquímico de todas as ligas em estudo são semelhantes, para ilustrar o processo foi escolhida a liga CD MAÇ_L. O estudo foi realizado através de curvas de polarização potenciodinâmica, que foram interrompidas nos potenciais da região anódica correspondentes aos pontos A, B e C, como apresentado na Figura 4.57.

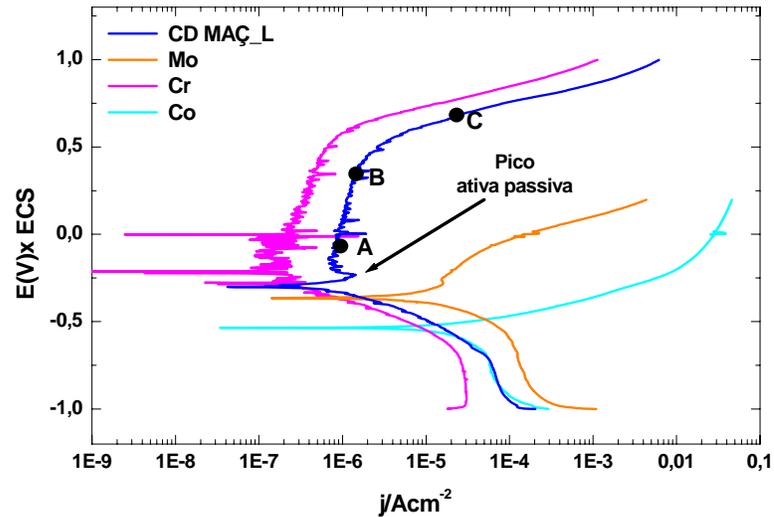


Figura 4.57 - Curva de polarização potenciodinâmica, liga CD interrompida em diferentes potenciais

Após cada interrupção, o eletrodo era imediatamente lavado com água destilada e seco com corrente de ar, sendo sua superfície examinada por microscopia óptica com a mesma ampliação (Figuras 4.58a, b, c, d).

A micrografia do material antes de ser submetido ao ensaio eletroquímico (Figura 4.58a) revelou uma superfície homogênea, apresentando alguns poros provavelmente formados durante o processo de refundição. Na micrografia correspondente ao ponto A (Figura 4.58b), observa-se uma semelhança com a micrografia antes do ensaio, indicando que aparentemente não ocorreu o processo corrosivo. No ponto B (Figura 4.58c) em aproximadamente 0,5 V, apresenta uma revelação parcial da microestrutura dendrítica e no ponto C (Figura 4.58d) verifica-se uma superfície corroída constituída de grãos dendríticos irregulares e precipitados nos contornos de grãos. Esta imagem é semelhante à obtida na superfície da liga após revelação eletrolítica com 10% HCl. Quantificação por EDS (Figuras 4.19, 4.20a, b) como discutido na seção 4.3 indica dissolução da região com menor teor de Cr.

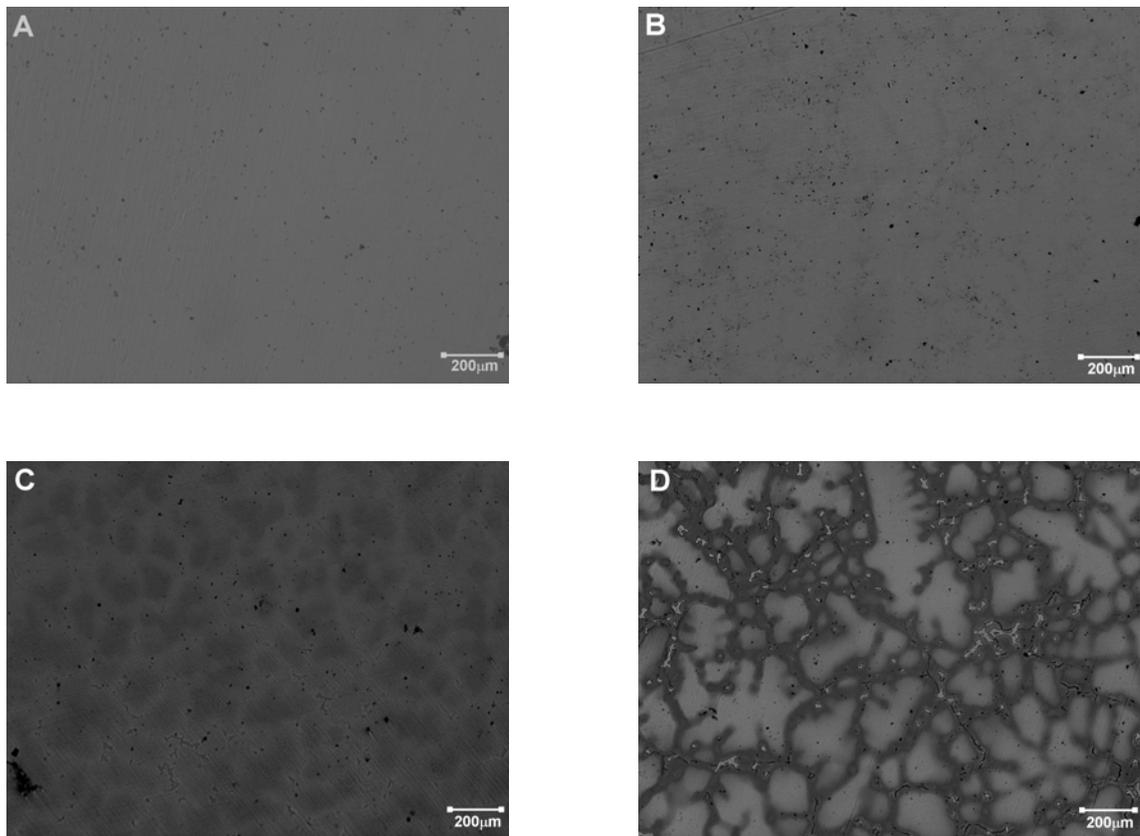


Figura 4.58 – (a) Microscopia óptica da liga CD MAÇ_L antes do ensaio eletroquímico, (b) microscopia óptica no ponto A, (c) microscopia óptica no ponto B, (d) microscopia óptica no ponto C

O processo de corrosão parece começar na região passiva, com dissolução seletiva (Figura 4.58c). O processo é acelerado em potencial acima do ponto B (Figura 4.58d) onde ocorre a transpassivação que neste caso consiste na ruptura da camada de óxidos superficiais e eletro-oxidação dos elementos da liga.

O mesmo comportamento foi observado para todas as ligas estudadas nos diferentes processos de refundição.

4.5.2.4. Voltametria cíclica

Os voltamogramas foram obtidos na região de potenciais entre -1,0V e 0,8V (ECS), com a varredura iniciando no sentido de potenciais positivos a uma velocidade de $33,3\text{mVs}^{-1}$, em meio NaCl $0,15\text{ molL}^{-1}$, pH 6,0 e temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$. Este intervalo de potenciais abrange os principais processos eletroquímicos, como por exemplo, a formação e crescimento de óxidos na região passiva, para os biomateriais em estudo. A inversão da varredura foi feita em 0,8V na região de dissolução do material. As medidas foram realizadas no mínimo três vezes com o intuito de testar a reprodutibilidade do sistema.

Nos voltamogramas cíclicos (Figura 4.59) para os metais puros, nota-se uma dissolução do metal Co em aproximadamente -0,6V, e para Mo a dissolução ocorre acima de -0,1V e para o Cr acima de 0,8 V. A dissolução começa para correntes consideradas maiores que o de passividade, ou seja, $0,1\text{mAcm}^{-2}$.

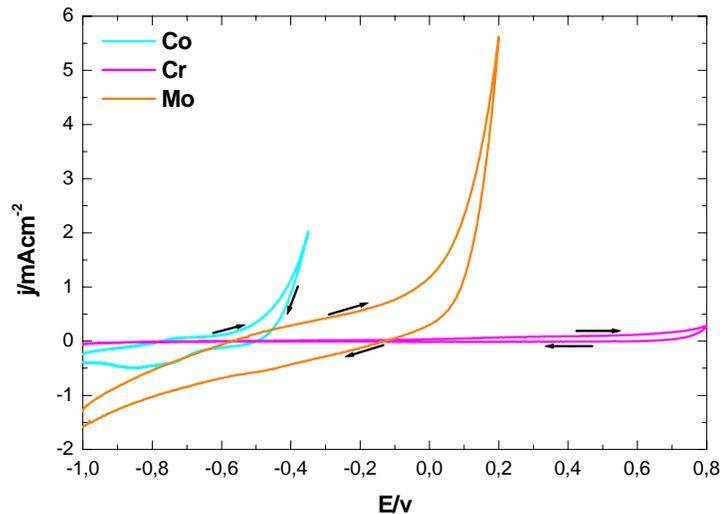


Figura 4.59 - Voltamogramas cíclicos dos metais cobalto, cromo e molibdênio, com $v = 33,3\text{ mVs}^{-1}$, em NaCl $0,15\text{ molL}^{-1}$

A Figura 4.60 apresenta os voltamogramas cíclicos para a liga 2000 BF, MAÇ_L e IND_R. A liga MAÇ_L apresenta dois picos largos de corrente anódica (ponto A e B) cujos máximos se localizam em aproximadamente $-0,2\text{V}$ e $+0,1\text{V}$. Esses picos, por comparação com a Figura 4.59, foram atribuídos à oxidação do cobalto e molibdênio. A liga IND_R apresenta um pico largo de corrente anódica (ponto B) em que o máximo se localiza em aproximadamente $+0,1\text{V}$, sendo este pico atribuído à oxidação do Mo. A ruptura ocorre em potenciais acima de $0,5\text{V}$. O aumento da corrente, observado na região de passividade durante a varredura, é característico de crescimento do filme de óxido sobre o material associado com o processo de oxidação dos metais. Durante a varredura em sentido catódico, a corrente se mantém menor do que aquela registrada em sentido inverso o que indica repassivação.

Os voltamogramas cíclicos das ligas CD BF, MAÇ_L e IND_R (Figura 4.61) revelaram, no mínimo dois picos de corrente de oxidação, ponto A e B, cujos máximos estão localizados em aproximadamente $-0,2\text{V}$ e $+0,1\text{V}$, para todas as ligas. Esses picos são mais pronunciados para a liga MAÇ_L e pode ser associado à oxidação do cobalto e do molibdênio (Figura 4.59). A ruptura ocorre em potenciais acima de $0,5\text{V}$ e durante a varredura em sentido catódico, a corrente diminui indicando repassivação.

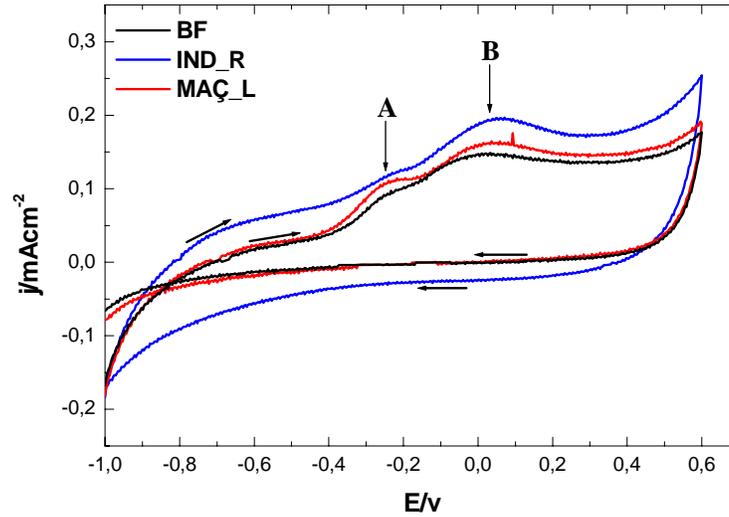


Figura 4.60 - Voltamogramas cíclicos da liga 2000, com $v = 33,3\text{mVs}^{-1}$, em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$

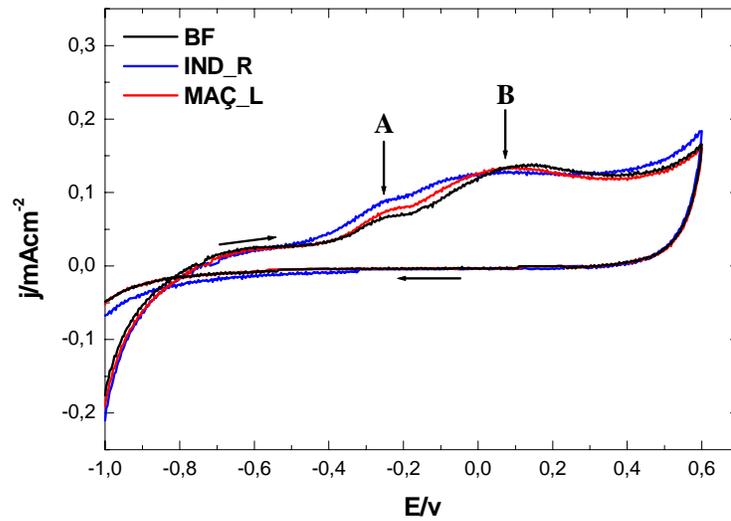


Figura 4.61 - Voltamogramas cíclicos da liga CD, com $v = 33,3\text{mVs}^{-1}$, em $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$

Os voltamogramas cíclicos da liga GM800 (BF, MAÇ_L e IND_R) apresentam, na primeira varredura de potenciais, um pico largo (A) de corrente anódica cujo máximo se localiza em aproximadamente $-0,2\text{V}$ (Figura 4.62). Este pico foi atribuído à oxidação do Co, por comparação com voltamogramas obtidos com os metais puros. Existe ainda indícios do pico B mal definido. A estabilização da corrente observada na região de passividade durante a varredura é característica do crescimento de um filme de óxido sobre o material. A liga IND_R revela uma densidade de corrente maior que a observada para as outras ligas, o que indica maior condutividade do filme.

A Figura 4.63 apresenta os voltamogramas cíclicos para a liga GM380 BF, MAÇ_L, MAÇ_R e IND_R, apresentando na primeira varredura de potenciais um pico largo de corrente anódica (ponto A) cujo máximo se localiza em aproximadamente $-0,2\text{V}$. Existe também indícios do pico B mal definido. Esse pico foi atribuído à oxidação do cobalto, quando comparado com os voltamogramas dos metais puros (Figura 4.59). A ruptura ocorre em potenciais acima de $0,5\text{V}$. A estabilização da corrente, observado na região de passividade durante a varredura, é característico de crescimento do filme de óxido sobre o material. Durante a varredura em sentido catódico, a corrente apresenta o valor bem menor do que aquele registrado em sentido inverso, indicando repassivação.

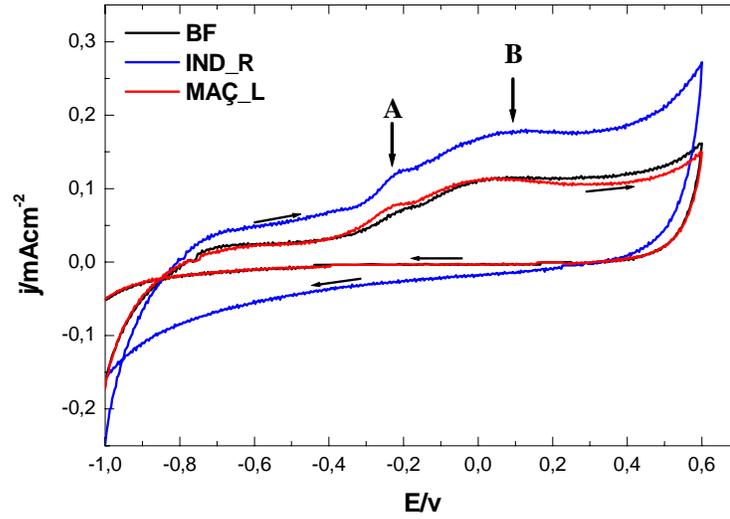


Figura 4.62 - Voltamogramas cíclicos da liga GM800, com $v = 33,3mVs^{-1}$, em $NaCl\ 0,15\ molL^{-1}$

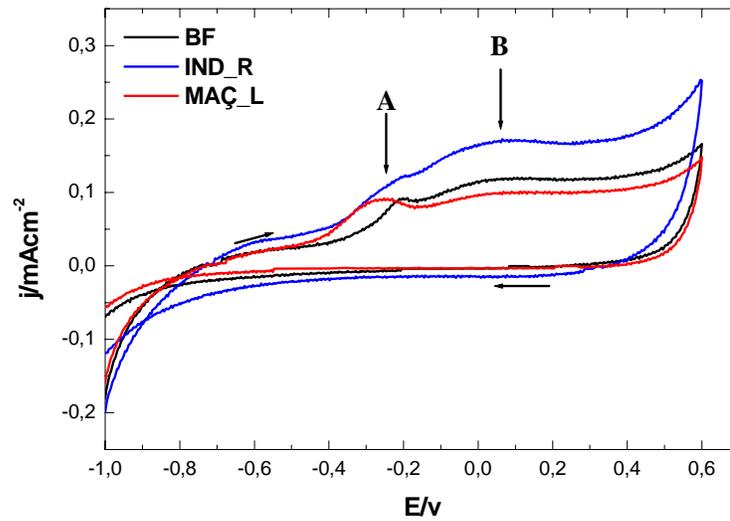


Figura 4.63 - Voltamogramas cíclicos da liga GM380, com $v = 33,3mVs^{-1}$, em $NaCl\ 0,15\ molL^{-1}$

Uma comparação entre os voltamogramas cíclicos de todas as ligas estudadas indica que durante a varredura em sentido anódico observa-se um pico largo em aproximadamente $-0,2\text{V}$ que parece ser resultado da oxidação do Co. No sentido inverso o pico não aparece, observa-se que a corrente diminui até que a repassivação acontece.

A diferença entre as correntes anódicas e catódicas (histerese) está relacionada com a facilidade de repassivação do material [MULDERS, 1996].

A histerese foi observada em maior grau nas ligas refundidas por indução com resfriamento rápido, 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 abrasivos dos alimentos e escovas dentais.

4.5.2.5. Espectroscopia de impedância eletroquímica

Medidas de impedância foram aplicadas para estudar a susceptibilidade à corrosão e a estabilidade de ligas Co-Cr-Mo em uma solução de $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$. Com propósito comparativo, medidas similares foram efetuadas com os metais puros Co, Cr e Mo.

Os ensaios foram realizados na temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$, e os dados foram obtidos no potencial de circuito aberto após imersão dos eletrodos por um período de 7 dias em solução $\text{NaCl } 0,15 \text{ molL}^{-1}$. A amplitude de perturbação foi 10 mV no intervalo de frequência de 100 kHz a $4,02 \text{ mHz}$, registrando-se cinco pontos por década. Foi utilizado o programa Boukamp [BOUKAMP, 1989] para a simulação dos dados experimentais e obtenção das resistências e capacitâncias dos filmes. O princípio deste tratamento é propor um circuito equivalente que simule os dados experimentais e possa explicar os parâmetros já obtidos com as medidas de impedância.

As Figuras 4.64 a 4.66 apresentam os espectros de impedância para os metais Co, Cr e Mo, no intervalo de frequência de 100 kHz a $4,0 \text{ mHz}$, mostrando que para o Co o gráfico de Nyquist (Figura 4.64a) apresenta um semicírculo capacitivo e o gráfico de Bode do módulo Z (Figura 4.64b) apresenta duas constantes de tempo, enquanto que o

gráfico de Bode do ângulo de fase mostra um pico largo, parecendo ter dois máximos na no intervalo de 1 a 1000 Hz.

Para o Cr o gráfico de Nyquist (Figura 4.65a) indica a presença de um arco capacitivo incompleto com altos valores de impedância. No gráfico Bode (Figura 4.65b), observa-se o mesmo comportamento apresentado para o metal Co, mas o Cr é mais de 100 vezes mais resistivo que o Co.

Na Figura 4.66a observa-se que o gráfico de Nyquist para o Mo apresenta um segmento de reta na região de frequência estudada e o gráfico de Bode de módulo Z (Figura 4.66b) apresenta duas constantes de tempo.

O intervalo de varredura para o Cr permitiu a obtenção de valores de impedância de aproximadamente 100 vezes maiores que o obtido por Co e 200 vezes maior que o obtido por Mo.

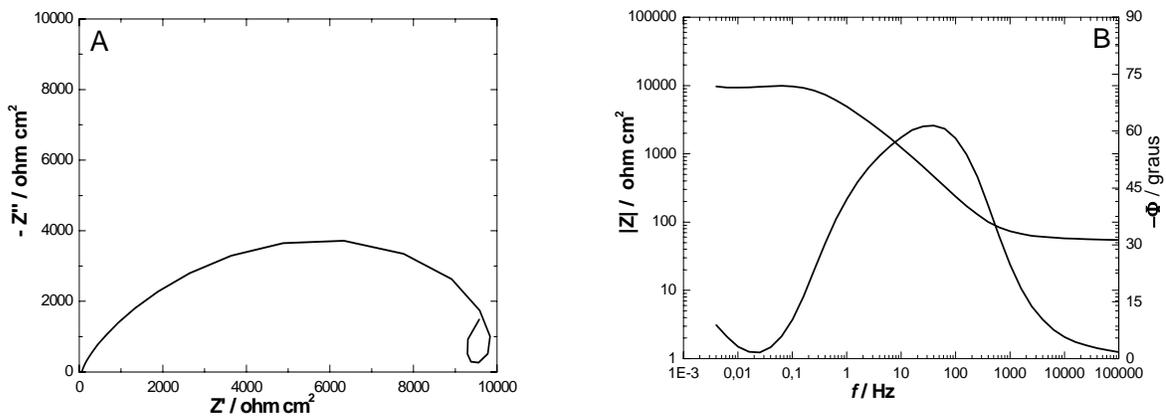


Figura 4.64 - Espectros de impedância para o Co. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

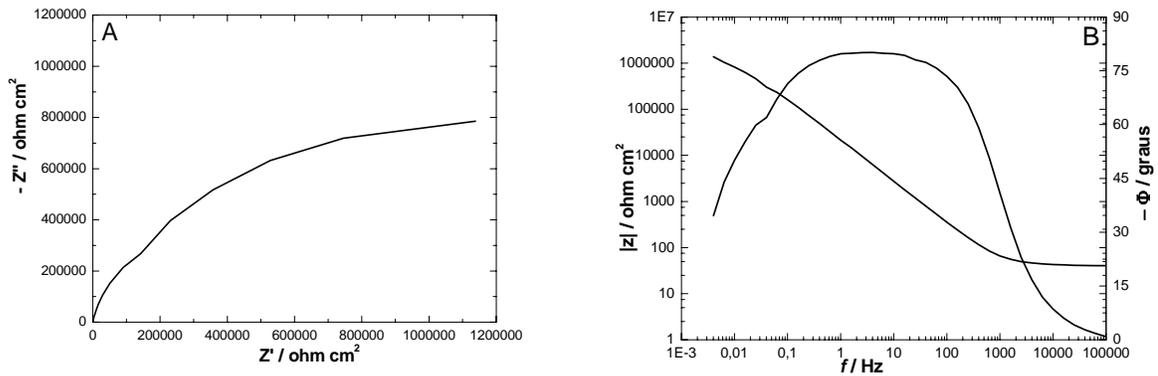


Figura 4.65 - Espectros de impedância para o Cr. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl $0,15 \text{ molL}^{-1}$

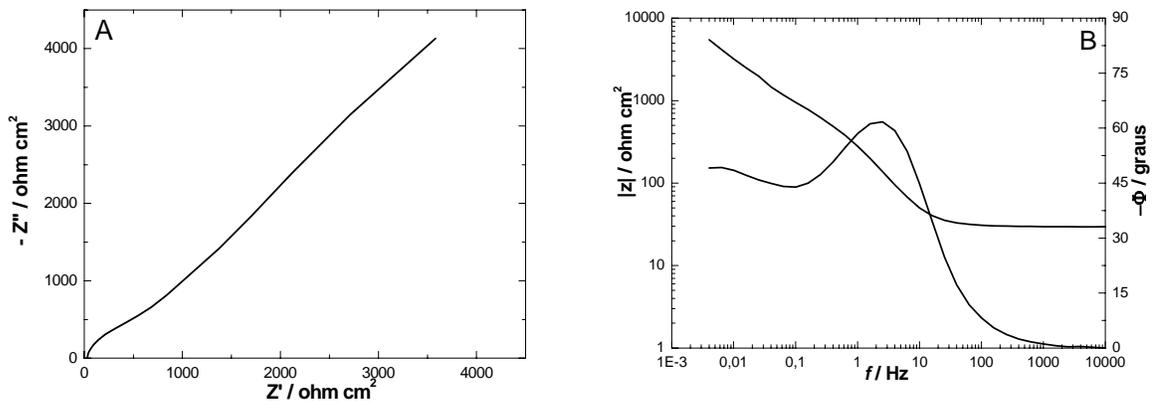


Figura 4.66 - Espectros de impedância para o Mo. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl $0,15 \text{ molL}^{-1}$

As Figuras 4.67 (a, b) apresentam os diagramas de Nyquist e de Bode para a liga 2000 como recebida (BF) obtida experimentalmente e após simulação utilizando o programa BOUKAMP.

O diagrama de Nyquist para 2000 BF (Figura 4.67a) exhibe um semicírculo capacitivo em altas frequências ligeiramente distorcido que pode estar associado com a resistência de um filme superficial poroso.

O gráfico de Bode de ângulo de fase (Figura 4.67b) mostra um pico bastante largo (com máximo a 100 Hz), enquanto que o gráfico Bode de módulo Z parece apresentar duas inclinações.

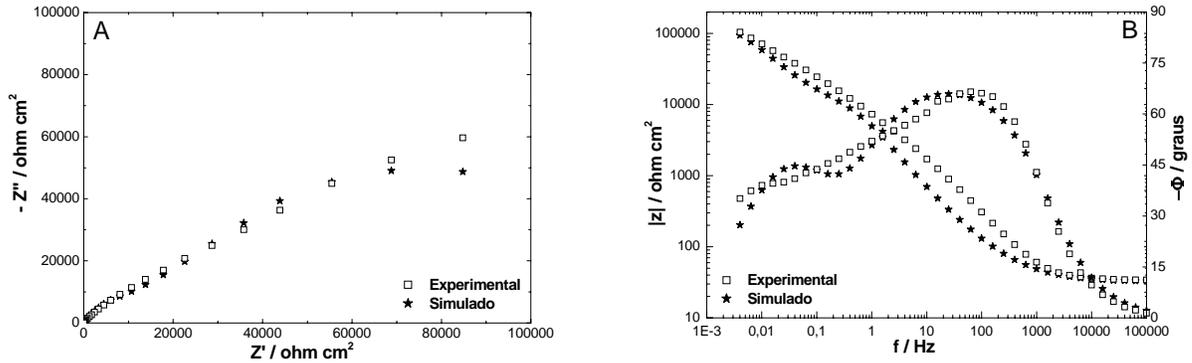


Figura 4.67 - Espectros de impedância da liga 2000 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

Considerando que uma camada se forma espontaneamente sobre a superfície da liga antes da aplicação de perturbação do potencial, a resposta em alta frequência será determinada pela condutividade, capacitância e características morfológicas desta camada [JÜNTTER, 1990].

Assim, uma interpretação fenomenológica dos resultados de impedância pode ser realizada através da simulação com um circuito elétrico equivalente $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ (Figura 4.68), admitindo que a camada superficial que se forma sobre a liga seja composta de uma subcamada interna densa e protetora e uma subcamada externa porosa, como esquematizado na Figura 4.69.

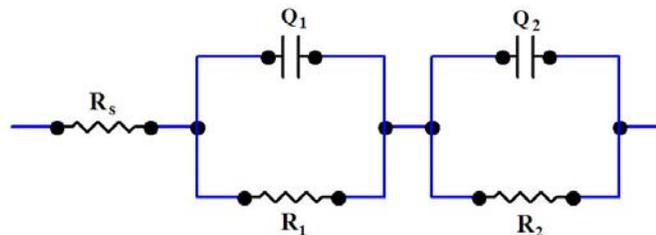


Figura 4.68 - Circuito elétrico equivalente modelado para a liga 2000 BF

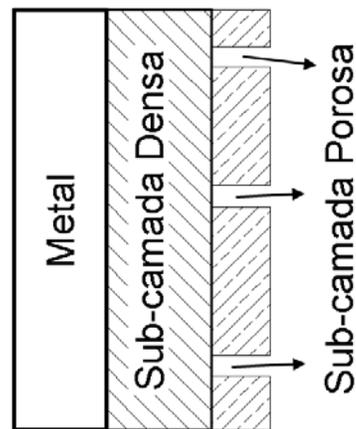


Figura 4.69 – Formação do filme protetivo sobre a liga Co-Cr-Mo

Temos:

R_s = resistência da solução;

R_1 = resistência da camada porosa;

Q_1 = capacitância da camada porosa externa (em princípio é uma combinação em série da capacidade da camada com a capacidade da dupla camada elétrica de Helmholtz $\cong 40\mu\text{Fcm}^{-2}$);

R_2 = resistência da camada densa – camada interna;

Q_2 = capacitância da camada densa – camada interna.

Q_1 e Q_2 são elementos de fase constante que são utilizadas como elementos de capacitância (C). A impedância (Z_{EFC}) de um elemento de fase constante (Q) é definida por:

$$Z_{EFC} = [Q(j\omega)^n]^{-1} \quad \text{onde: } 0 \leq n \leq 1$$

O valor de n está relacionado com uma distribuição de corrente não uniforme devido à rugosidade e heterogeneidade da superfície.

Quando $n > 0,9$ (próximo de 1) Q está bem próximo de ser um capacitor ideal. Valores de n distantes de 1 indica dispersão de frequência em uma superfície não homogênea.

Os parâmetros calculados através do programa de circuitos equivalentes (BOUKAMP) são apresentados na Tabela 4.19.

Tabela 4.19 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga 2000 bruto de fusão

Liga 2000	R_s (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q_1 (Fcm^{-2})	Q_2 (Fcm^{-2})
BF	41	1,72	1.017	10,4 n = 0,7	38,6 n = 0,8

As Figuras 4.70 (a, b) e 4.71 (a, b) apresentam os gráficos de Nyquist e de Bode experimentais e simulados para a liga 2000 submetidas aos diferentes processos de refundição (IND_R e MAÇ_L).

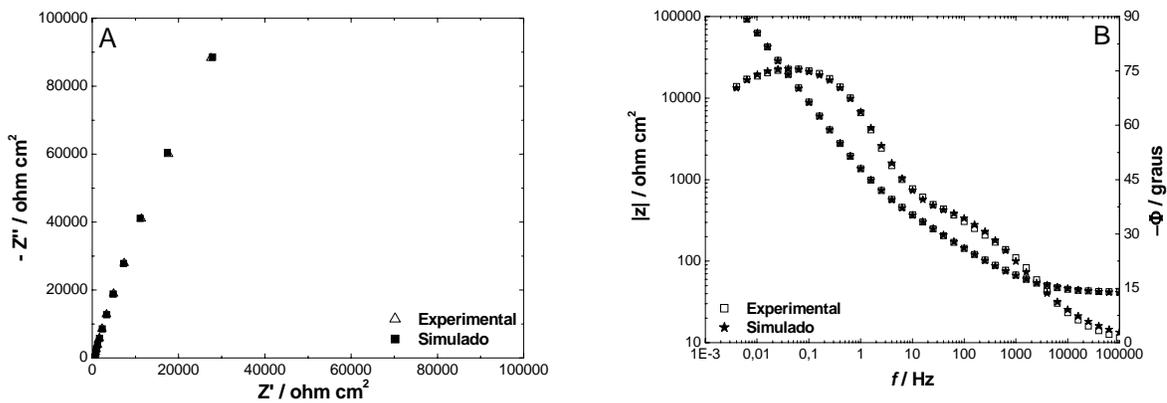


Figura 4.70 - Espectros de impedância da liga 2000 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

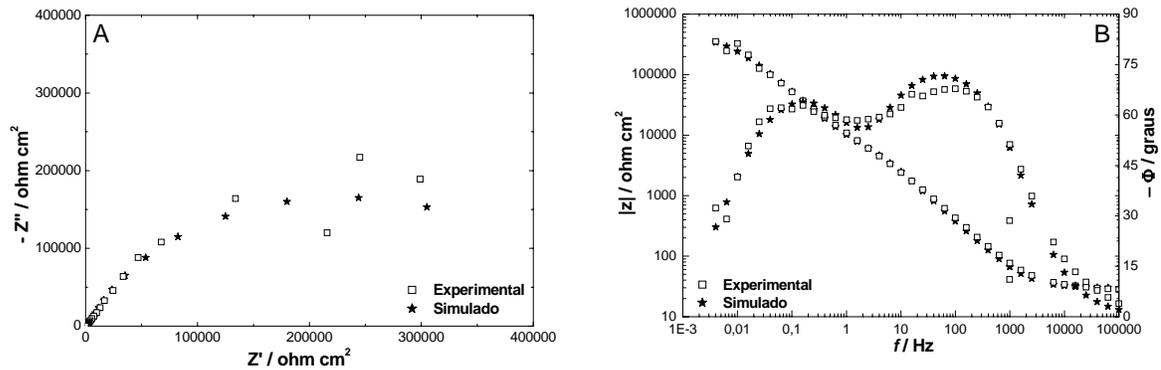


Figura 4.71 - Espectros de impedância da liga 2000 MAC_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

O gráfico de Nyquist para a liga IND_R (Figura 4.70a), apresenta um amplo semicirculo em todo o intervalo de frequências (Figura 4.70b). O gráfico de Bode ângulo de fase mostra dois picos, sendo um dos picos bem definido na região de baixa frequência, indicando provavelmente a existência de duas constantes de tempo.

Para a liga MAC_L, o gráfico de Nyquist (Figura 4.71a) parece indicar a presença de um arco capacitivo incompleto com altos valores de impedância. O gráfico de Bode do módulo Z (Figura 4.71b) apresenta duas constantes de tempo, enquanto que o gráfico de Bode tipo ângulo de fase apresenta dois picos largos consecutivos.

A Tabela 4.20 apresenta os resultados obtidos dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica, no potencial estudado.

Os filmes passivos formados nestas ligas foram analisados em termos de uma subcamada interna mais resistivo e uma subcamada externa porosa, sendo simulado com o circuito $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ esquematizado na Figura 4.68.

Tabela 4.20 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga 2000 nos diferentes processos de refusão

Liga 2000	R_s (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q_1 (Fcm^{-2})	Q_2 (Fcm^{-2})
IND_R	39	1,05	3.645	16,9 n = 0,9	24,0 n = 0,6
MAÇ_L	29	4,52	3.123	27,2 n = 0,8	17,5 n = 0,9

As Figuras 4.72 (a, b), 4.73 (a, b) e 4.74 (a, b) apresentam os gráficos de Nyquist e de Bode experimentais e simulados para a liga CD submetidas aos diferentes processos de refusão (BF, IND_R e MAÇ_L) respectivamente.

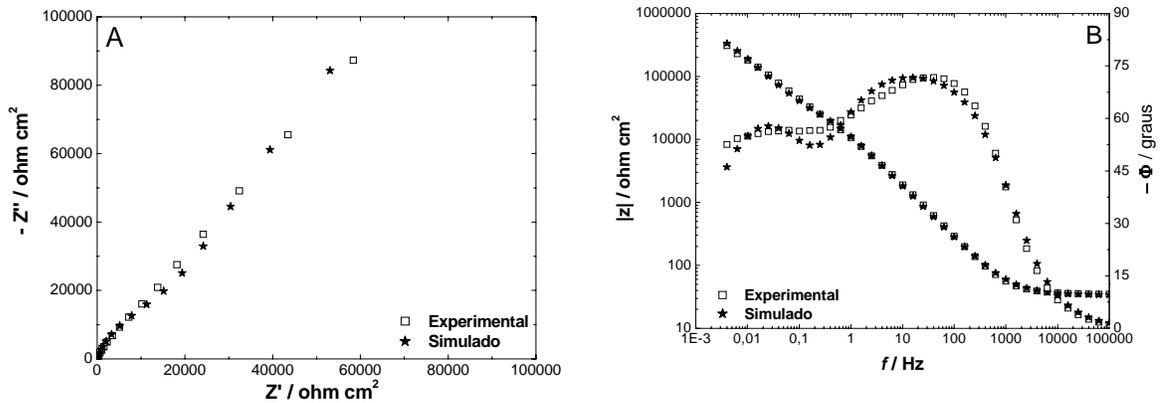


Figura 4.72 - Espectros de impedância da liga CD BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

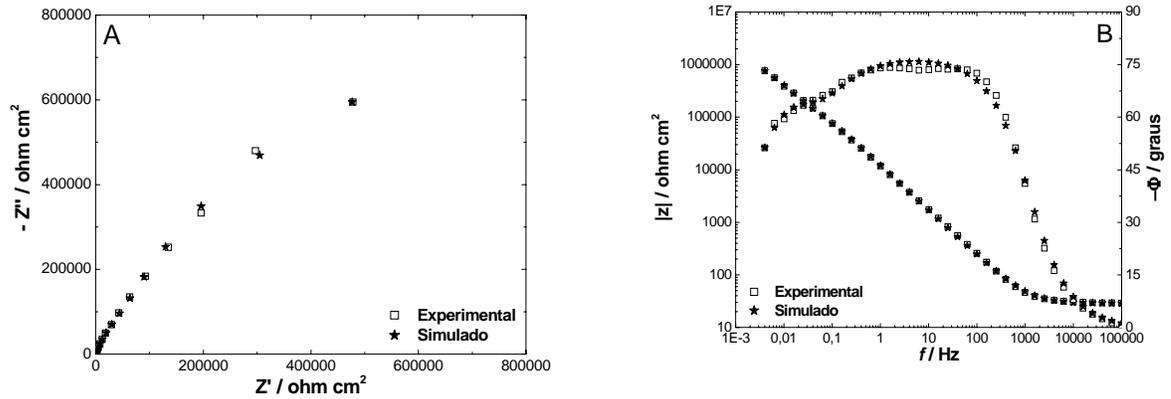


Figura 4.73 - Espectros de impedância da liga CD IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

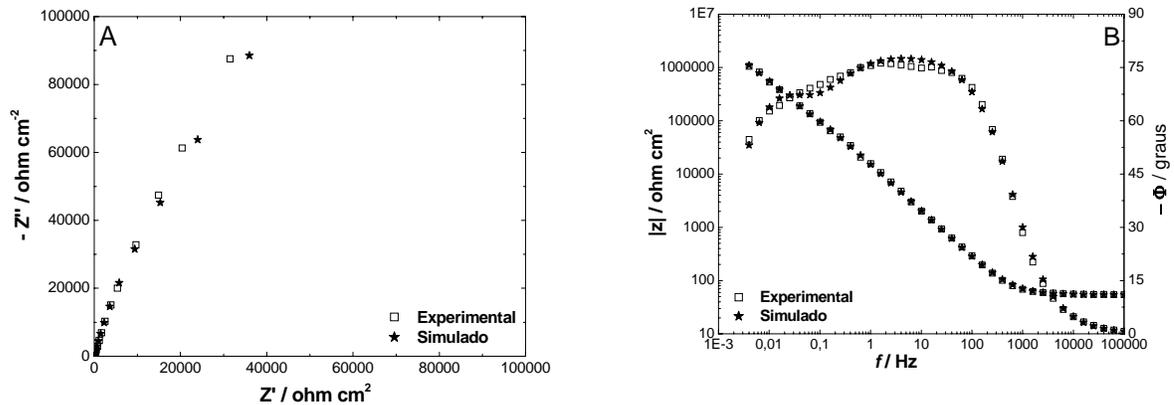


Figura 4.74 - Espectros de impedância da liga CD MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

A Tabela 4.21 apresenta os valores retirados dos ajustes dos espectros de impedância eletroquímica.

Tabela 4.21 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga CD nos diferentes processos de refusão

Liga CD	R_s (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q_1 (Fcm^{-2})	Q_2 (Fcm^{-2})
BF	34	7,67	1.476	44,9 n = 0,8	28,8 n = 0,9
IND_R	28	4,36	1.782	46,9 n = 0,8	26,6 n = 0,9
MAÇ_L	54	3,59	2.536	38,3 n = 0,9	19,6 n = 0,9

As Figuras 4.75 a 4.77 apresentam os gráficos de Nyquist e de Bode experimentais e simulados para a liga GM800 submetida aos diferentes processos de refusão (BF, IND_R e MAÇ_L) respectivamente.

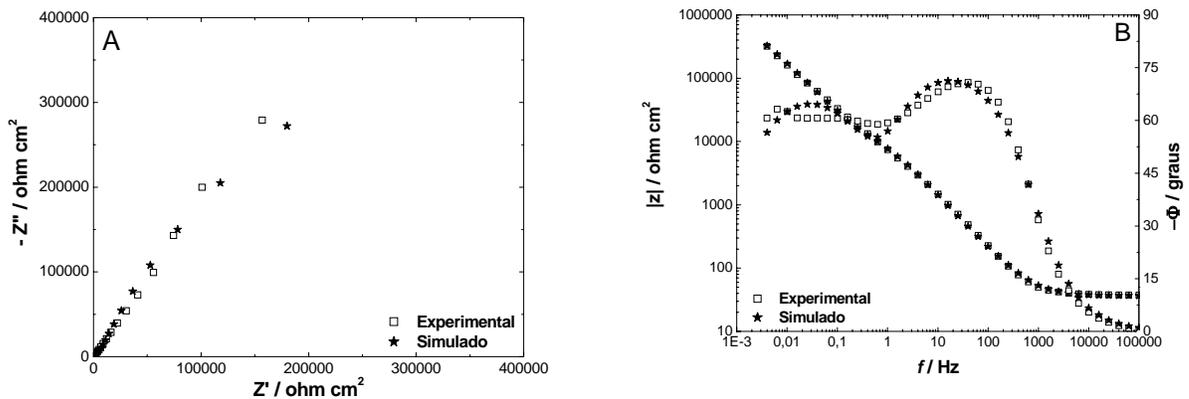


Figura 4.75 - Espectros de impedância da liga GM800 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

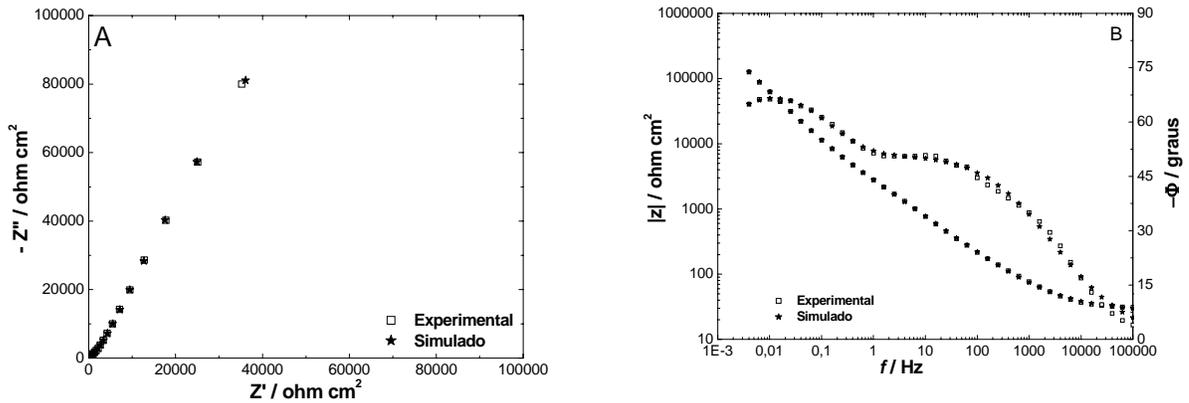


Figura 4.76 - Espectros de impedância da liga GM800 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

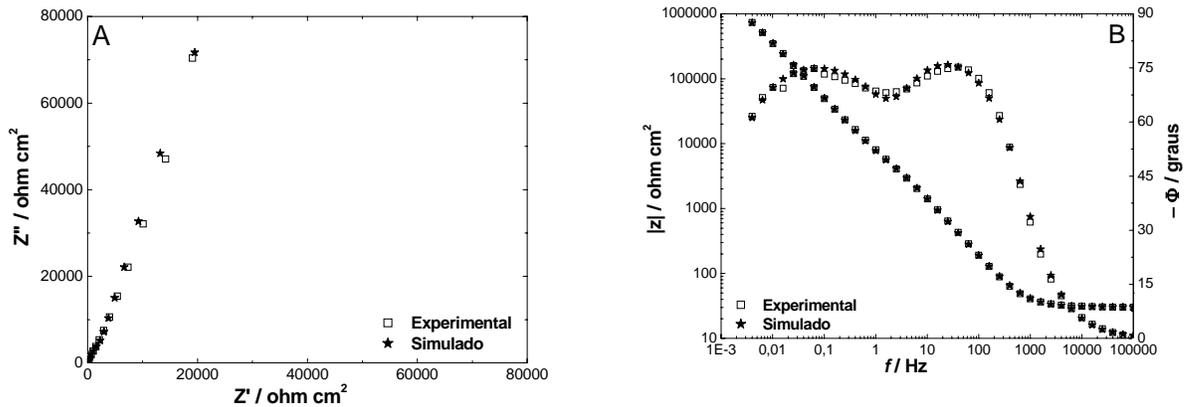


Figura 4.77 - Espectros de impedância da liga GM800 MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

A Tabela 4.22 mostra os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes nos circuitos elétrico equivalentes propostos.

Tabela 4.22 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga GM800 nos diferentes processos de refusão

Liga GM800	R_s (Ωcm^2)	R_1 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R_2 ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q_1 (Fcm^{-2})	Q_2 (Fcm^{-2})
BF	36	1,27	4.875	50,3 n = 0,8	35,4 n = 0,9
IND_R	27	1,25	3.152	14,4 n = 0,8	17,8 n = 0,5
MAÇ_L	30	1,65	2.503	36,8 n = 0,9	29,7 n = 0,9

As Figuras 4.78 a 4.80 ilustram os gráficos de Nyquist e de Bode experimentais e simulados para a liga GM380 submetida aos diferentes processos de refusão (BF, IND_R e MAÇ_L) respectivamente.

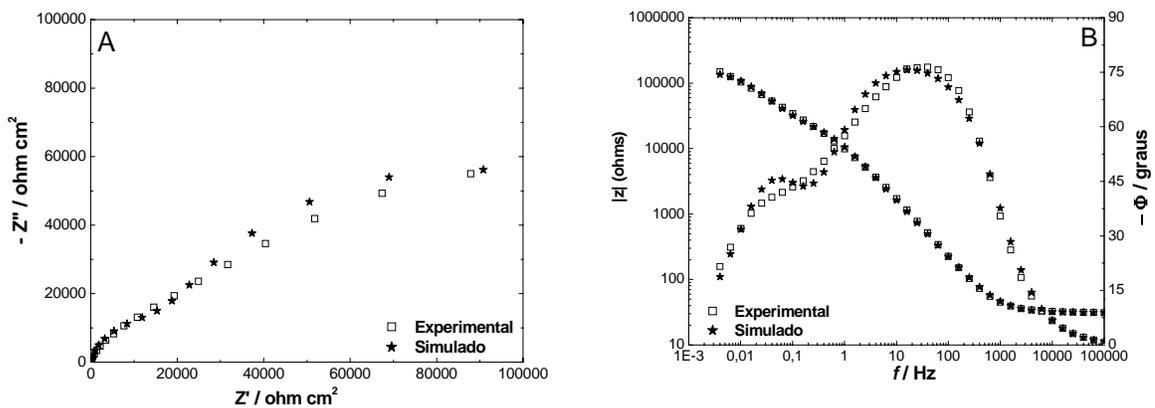


Figura 4.78 - Espectros de impedância da liga GM380 BF. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

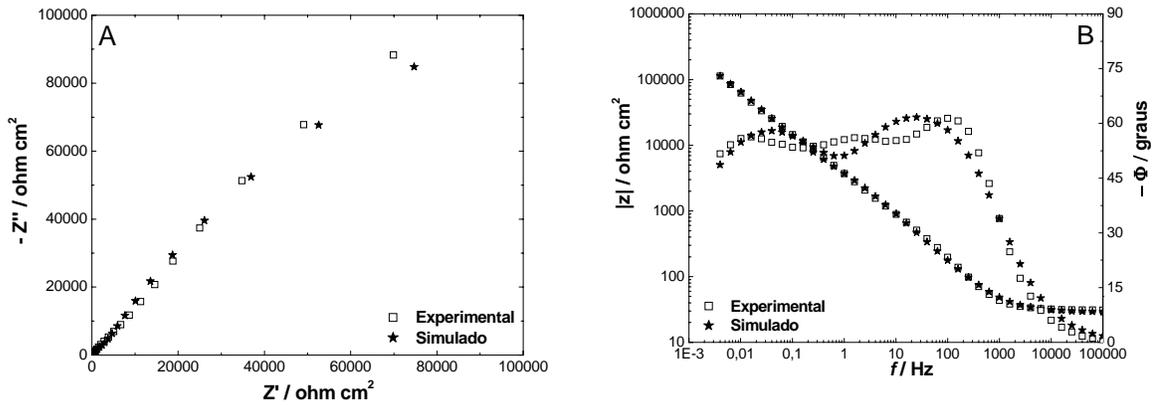


Figura 4.79 - Espectros de impedância da liga GM380 IND_R. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

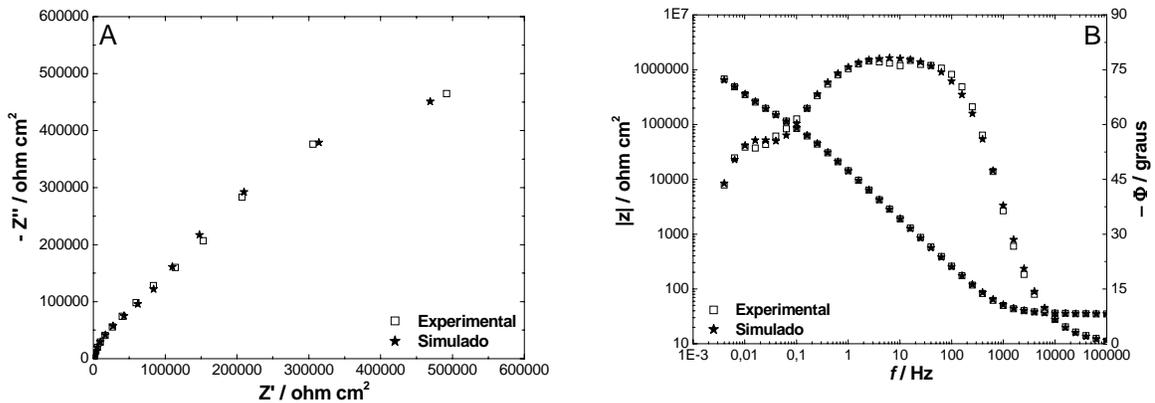


Figura 4.80 - Espectros de impedância da liga GM380 MAÇ_L. a) formato Nyquist; b) formato Bode, NaCl 0,15 molL⁻¹

A Tabela 4.23 mostra os valores dos parâmetros obtidos dos ajustes no circuito elétrico equivalente proposto esquematizado na Figura 4.68.

Tabela 4.23 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga GM380 nos diferentes processos de refundição

Liga GM380	R_s (Ωcm^2)	R₁ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	R₂ ($\text{k}\Omega\text{cm}^2$)	Q₁ (Fcm^{-2})	Q₂ (Fcm^{-2})
BF	31	1,57	1.447	20,7 n = 0,9	66,2 n = 0,8
IND_R	29	1,99	3.746	83,3 n = 0,8	10,7 n = 0,7
MAÇ_L	35	1,09	8.254	35,3 n = 0,9	21,9 n = 0,9

Os resultados de impedância para todas as ligas bruto de fusão ou refundidas puderam ser simulados com o circuito $R_s(Q_1R_1)(Q_2R_2)$ esquematizado na Figura 4.68. Em todas as ligas os valores de R_1 que representam a camada externa porosa foram da ordem de $1\text{k}\Omega\text{cm}^2$ enquanto que R_2 que representa a camada interna porosa apresentou valores de $10^3\text{k}\Omega\text{cm}^2$. Cabe mencionar que diferentes circuitos, principalmente os constituídos por vários elementos, como é a situação neste trabalho, podem simular a mesma resposta eletroquímica o que provoca certa ambigüidade em termos de equivalência.

As ligas apresentam um semicírculo capacitivo distorcido na região de $100\text{ kHz} \geq f \geq 4\text{ mHz}$ e resistência de polarização ($R_p \cong \lim_{f \rightarrow 0} Z'$) comparáveis ao metal Cromo, comprovando ser este elemento o maior responsável pela formação do filme passivo. A tendência geral das ligas MAÇ_L foi apresentar resistências de polarização maiores que as apresentadas pelas IND_R que está em concordância com as menores densidades de corrente passiva obtidas nas curvas de polarização potenciodinâmicas (Capítulo 4.5.2.2).

Os gráficos de Bode indicam para as ligas a presença de pelo menos duas constantes de tempo numa faixa extensa de frequência. À medida que o ângulo de fase (Φ) distancia-se de 90° temos um comportamento de filme menos parecido com o de um

capacitor ideal. O gráfico de Bode em módulo está relacionado com a resposta resistiva do sistema e como as ligas estão no estado passivo, a principal contribuição para a impedância total é a impedância do filme passivo. Nos limites de baixa frequência, um alto valor para o módulo de impedância ($|Z| \geq 10^6 \Omega \text{ cm}^2$) confirma a estabilidade do filme passivo em todas as ligas.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÃO

5.1. Conclusões.

- Os diferentes processos de resfriamento alteram a microestrutura de maneira similar, porém no resfriamento rápido observa-se uma maior porosidade na liga.
- A resistência à corrosão destas ligas é devido ao fenômeno de passivação com a formação espontânea de um filme constituído principalmente por óxidos de cromo. Dissolução seletiva de Co na região interdendrítica interfere com este processo, promovida provavelmente por partículas de carbetos catódicas.
- O estudo eletroquímico indicou que a liga fundida por indução e resfriada por imersão em água corrente (IND_R) apresentou menor resistência à corrosão, evidenciado por maior densidade de corrente na região passiva e maior histerese nos voltamogramas.
- Todas as ligas liberam íons em solução, sendo que as ligas refundidas por indução e resfriadas rapidamente (IND_R) tiveram maior tendência. A quantidade liberada não está diretamente relacionada com a composição química.
- Ensaios de espectroscopia de impedância mostraram que todas as ligas puderam ser simuladas com o mesmo circuito $R(QR)(QR)$, interpretados em termos do filme passivo ser constituído por uma camada dupla, sendo a interna altamente resistiva e a externa mais porosa.
- Os resultados indicaram que não há diferença significativa na resistência à corrosão em soro fisiológico, entre ligas indicadas para próteses fixas e as indicadas para próteses parciais. Este comportamento pode ser atribuído ao fato das ligas apresentarem semelhança na composição química.

5.2. Sugestões para Trabalhos Futuros.

- Refazer refundição em forno de indução com dois processos de resfriamento: lento e rápido o que poderia dirimir a dúvida sobre o efeito dominante na alteração da resistência à corrosão: processo de refundição ou processo de resfriamento.
- Realizar tratamento térmico nas ligas Co-Cr-Mo refundidas visando correlacionar prováveis alterações estruturais com resistência à corrosão.
- Realizar ensaios eletroquímicos nas ligas obtidas por refundição em chama aberta e por indução com variação de pH, para verificar a melhor região de passividade.
- Realizar ensaios eletroquímicos com variação do eletrólito nas ligas Co-Cr-Mo refundidas em chama aberta e por indução. Merece destaque o estudo da influência de fluoretos no comportamento resistivo de ligas dentárias.
- Efetuar espectroscopia de impedância eletroquímica em ligas submetidas a diferentes tempos de imersão no eletrólito, com o objetivo de estudar o comportamento passivo da liga.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

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

AMERICAN SOCIETY OF METALS. *ASM handbook*. Properties and selection: nonferrous alloys and special-purpose materials. volume 2. Ohio: ASM International, 1990

AMERICAN SOCIETY METALS INTERBNATIONAL, *ASM Handbook V03 Alloy Phase Diagrams* Materials Park, Ohio, 1992

AMERICAN SOCIETY METALS INTERNATIONAL, *ASM Handbook V10 Ninth Edition*, Cap.10, p.297-320, 1992

AMERICAN SOCIETY METALS INTERBNATIONAL, *ASM Handbook V13 Corrosion*, ed. United States of America, 1987, p.1415

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM E92: standard test method for Vickers hardness of metallic materials. Philadelphia,1982

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. ASTM G31: standard practice for laboratory immersion corrosion testing of metals. Philadelphia, 1972

ASTM Standard Specification for cast cobalt-chromium-molybdenum alloy for surgical implamt applications, F75-87, 1987

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. Phillip's Science of Dental Materials 10th edition, 1998

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

BARAN, G.R. The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics. *J Prosthet Dent., Philadelphia*, v.50, n.5, Nov. 1983, p.639-650

BAYRAMOGLU G., et al. The effect oh pH on the corrosion of dental metal alloys *Journal of Oral Rehabilitation*, 27, 2000, p.563-575

BENATTI, OSCAR F.M.; JR, WALTER G. MIRANDA; MUENCH, ANTONIO. In vitro and in vivo corrosion evaluation of nickel-chromium and copper-aluminum-based alloys. *The Journal of Prosthetic Dentistry, São Paulo, Brazil*. v.84, n.3, Sept. 2000, p. 360-363

BONORA, P.L., et al, Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigation underpaint corrosion *L. Electrochim. Acta*, v.41, 1996, p.1073-1082

BOUMANS P.W.J.M. – Line coincidence tables for inductively coupled plasma atomic emission spectrometry – second edition, volume 1 e 2, 1984

BOUKAMP, B.A., Equivalent Circuits, *University of Twente*, Netherlands, 1989

BUNDY, K.J. Corrosion and other electrochemical in biomaterial engineering, v.22, n.3-4, 1994, p.139-151

CODARO, E.N., Melnikov, P.; Ramires, I. and Guastaldi, A.C. Corrosion Behavior of a Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloy *Russian Journal of Electrochemistry*, vol.36, n.10, 2000, p.1117-1121

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

DIN 13912 Standard Specification for Cast Cobalt-Chromium-Molybdenum Alloys for Surgical Implant Applications, *Deutsche Industrie Norm*, 1996

ELBERT, C.A. et al The Effect of Heat Treatment on Hardness of a Chromium-Cobalt Alloy *Journal of Prosthetic Dentistry* vol15, n^o5, September-October, 1965, p. 873-879

EVANS, E.H. An Introduction to Analytical Atomic Spectrometry, 1998, p.193

EWING, G.W Métodos Instrumentais de Análise Química, v.1, 1972, p.296

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

GABERSCEK, M, and S. PEJOVNIK Impedance Spectroscopy as a Technique for Studying the Spontaneous Passivation of Metals in Electrolytes *Ecelectrochimica Acta*, vol.41, n^{os} 7/8, p.1137-1142, 1995

GARCIA, A. Solidificação: fundamentos e aplicações *Campinas, SP, UNICAMP*, 2001, 399p

GEIS-GERSTORFER J., SAUER K H., PASSLER, K. Ion release from Ni-Cr-Mo and Co-Cr-Mo casting alloys *Int J Prosthodont, Germany, v.4, n.2, 1991, p.152-8*

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

GENTIL, V. Corrosão. *Rio de Janeiro: LTC, 3.ed., 1996*

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

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

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

HARCOURT, H.J., et al. Induction Melting of Cobalt-chromium Alloys *British Dental Journal, v.118, n. 8, 1965, p.323-329*

HARCOURT, H.J. The Effects of Variation in Cooling Rates and Heat Treatment on Cobalt-Chromium Alloys *British Dental Journal v.116, June 1964, p.475-483*

HITZIG et al., Frequency response analysis of the Ag/Ag⁺ system: a partially active electrode approach *Electrochimica Acta*, v.29, n.3, 1984, p.287-296

HITZIG, J.; JUTTNER, K.; LORENZ, W.J.; PAATSCH, W. AC-impedance measurements on porous aluminium – oxide films. *Corrosion Science*, Oxford, v. 24, n. 11-1, 1984, p. 945

HOAR, T.P.:MEARS, D.C. Corrosion-resistant alloys in chloride solutions: materials for surgical implants. *In: Proceedings, Royal Society, series A*, v.294, 1966, p.486-511

HODGSON, A.W.E., Kurz, S.; Virtanen, S.; Fervel, V.; Olsson, C.-O.A.; Mischler, S. Passive and transpassive behaviour of CoCrMo in simulated biological solutions *Electrochimica Acta*, 49, 2004, p.2167-2178

HOLLAND, Roy I. Use of Potentiodynamic polarization technique for corrosion testing of dental alloys *Scand J Dent Res* 19, 1992, p.75-85

HSU H.C., S.K. Yen Evaluation of metal ion release and corrosion resistance of ZrO₂ thin coatings on the dental Co–Cr alloys *Dent Mater* 14, September, 1998, p.339–346

HUANG, H.H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys *J. Biomed. Mater. Res., Taiwan*, v.60, n.3, 2002, p.458-65

HUANG, H.H. Surface characterization of passive film on NiCr-based dental casting alloys *Biomaterials, Taiwan*, v.24, n.9, 2003, p.1575-82

JIANG, W.H, H.R. Guan a, Z.Q. Hu a Effects of heat treatment on microstructures and mechanical properties of a directionally solidified cobalt-base superalloy *Materials Science and Engineering*, A27, 1999, p.101-108

JÚNIOR, J.G. *Materiais Dentários – O Essencial para o Estudante e o Clínico Geral* Editora Livraria Santos Ltda, 1999, 160p.

JUTTNER, K, Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces *Electrochimica Acta*, v.35, 1990, p.1501-1508

KEDICI, S.P. et al. Corrosion behaviour of dental metals and alloys in different media *Journal of Oral Rehabilitation*, 25, 1998, p.800-808

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

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

KUHN, A.T. Corrosion of Co-Cr alloys in aqueous environments *Biomaterials*, vol 2, 1981, p.68-77

KULMBURG, A. et all. The Microstructure of Co-Cr-Mo-(Nb) Dental Alloys *Prakt. Metallogr.* 38 (2001) 9, p.514-531

LEWIS, A.J. Changes in the composition of a nickel-base partial denture casting alloy upon fusion and casting *Australian Dental Journal*, Sidney, v.20, n.1, Feb. 1975a, p.14-8

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

LIU, L.R.: JIN, T.: ZHAO, N.R.: SUN, X.F.: GUAN, H.R.: HU, Z.Q. 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, November 2003, p.191-197

MACDONALD, D.D., et al., Electrochemical impedance techniques in corrosion science. In: Mansfeld, F., Bertocci, U. (Eds.) *Electrochemical corrosion testing, STP 727, ASTM, 110*, 1981

MACDONALD, J.R., et al., Characterizing electrochemical systems in the frequency domain *Electrochimical Acta*, v.43, 1998, p.87-107

MANSFELD, F.; KENDING, M.W. Evaluation of anodized aluminium surfaces with electrochemical impedance spectroscopy. *Journal of the Electrochemical Society*, Pennington, v. 135, n. 4, p. 828-833, apr. 1988

MANSFELD, F.; LIN, S.; KIN, S.; SHIH, H. Pitting and surface modification of SIC/Al. *Corrosion Science*, Oxford, v. 27, n. 9, p. 997, 1987

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

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

MATKOVIC, T., Matlovic, P., Malina, J. Effects of Ni and Mo on the microstructure and some other properties of Co-Cr dental alloys *Journal of Alloys and Compounds*, 366, 2004, p.293-297

MATKOVIC, T. Structure and properties of biomedical Co-Cr-Ti alloys *Journal of Alloys and Compounds*, 407, 2006, p.294-298

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

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

MÜLDERS, et. al, The influence of alloy composition and casting procedure upon the corrosion behaviour of dental alloys: an *in vitro* study *Journal of Oral Rehabilitation*, 23, 1996, p. 825-831

NYGAARD D.D. and LEIGHTY D.A. Inductively coupled Plasma Emission Lines in the Vacuum Ultraviolet Society for Applied Spectroscopy, 1985, pp 968-976

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

OKAZAKI, Y. Comparison of metal release from various metallic biomaterials *in vitro* *Biomaterials*, 26, 2005, p. 11-21

PADILHA, A.F. GUEDES, L.C. Aços Inoxidáveis Austeníticos: Microestruturas e Propriedades *Hemus Editora Ltda*, 1994

PARK, J.B. Lakes, R.S. Biomaterials - An Introduction Second Edition *Plenum Press*, New York and London, 1992, 394p.

PETZOW, G. Metallographic, Etching, Techniques for Metallography – Ceramography – Plastography, 2nd Edition, 1999

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

PLANELL, J.A. Gil, F.J. Contribution of metals and alloys to the design and development of biomaterials *Anales de Química Ind. Ed.*, 93, 1997, p.S17-S21

RECLARU, L. et al. Corrosion behavior of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals *Biomaterials*, 26, 2005, p. 4358-4365

REINHARD, G.; RAMMELT, U.; RAMMELT, K. Analysis of impedance spectra on corroding metals. *Corrosion Science*, Oxford, v. 26, n. 2, p. 109, 1986

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

SILVERMAN, D.C., et al., Electrochemical impedance technique: a practical tool for corrosion prediction *Corrosion*, v.44, 1988, p.280-287

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

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

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

VOORT, G.F.V. James Hughston M. Wrought Heat-Pesistente Alloys *ASM Handbook Metallography and Microstructures*, vol.9, 1985, p.305-313

ZOLTOWSKI, P. The power of reparametrization of measurement models in electrochemical impedance spectroscopy *J. Electroanal. Chem.*, v.424, 1997, p.173-178