unesp UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"

JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo EM MEIOS FLUORETADOS PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Guaratinguetá

2011

JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo EM MEIOS FLUORETADOS PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

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 Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Co-Orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

Guaratinguetá

2011

S586r

Silva, José Wilson de Jesus
Resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Mo em meios fluoretados para aplicações odontológicas / José Wilson de Jesus Silva. - Guaratinguetá : [s.n.], 2011
129 f.: il.
Bibliografia: f. 108

Tese (Doutorado) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2011
Orientador: Prof. Dr. Eduardo Noberto Codaro
Co-orientador: Prof. Dr. Roberto Zenhei Nakazato

1. Ligas de aço 2. Corrosão I. Título

CDU 669.194

unesp

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
CAMPUS DE GUARATINGUETÁ

JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

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

PROGRAMA: ENGENHARIA MECÂNICA
ÁREA: MATERIAIS

APROVADA EM SUA FORMA FINAL PELO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO

Prof. Dr. Marcelo dos Santos Pereira
Coordenador

BANCA EXAMINADORA:

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

Prof. Dr. MARCELO DOS SANTOS PEREIRA
Unesp-Feg

Prof. Dr. MARCELINO PEREIRA DO NASCIMENTO
Unesp/Feg

Profª. Drª. CÉLIA MARINA DE ALVARENGA FREIRE
UNICAMP

Prof. Dr. CECILIA AMELIA DE CARVALHO ZAVAGLIA
Unesp-Feg

Dezembro de 2011

DADOS CURRICULARES

JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA

NASCIMENTO	16.10.1966 – Canto do Buriti / PI
FILIAÇÃO	Francelina Rosa de Jesus
1989/2000	Curso de Graduação em Engenharia Civil UNESP - Campus de Guaratinguetá
2001/2003	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica - Mestrado UNESP - Campus de Guaratinguetá
2009/2011	Curso de Pós-Graduação em Engenharia Mecânica – Doutorado - UNESP - Campus de Guaratinguetá

Dedico este trabalho

À minha esposa Ray,
que sempre me ajudou e me deu apoio nos momentos difíceis.

Às minhas filhas Abisag Hadassa, Adna Natalie e Achsah Elisamma
que estão sempre me fazendo acreditar em um mundo melhor.

A todos aqueles que sempre acreditaram em mim.

AGRADECIMENTOS

A Deus, porque a Sua Palavra mais uma vez se cumpriu e se fez verdadeira em minha vida.

À minha mãe (in memoriam), porque mãe é sempre mãe, mesmo já tendo partido.

Ao pastor José Benedito de Almeida e família, pelo apoio antes e durante esta etapa de vitória em minha vida.

Aos Professores Orientadores: Eduardo Norberto Codaro e Roberto Zenhei Nakazato, pela paciência, dedicação e principalmente pelo incentivo ao me orientarem, que no decorrer dos trabalhos, da simples relação orientador e orientado, tornou-se admiração e respeito de minha parte, resultando em sólida amizade.

Aos professores do DFQ, Hamilton de Felipe, José Marques Luiz, Sandra Aparecida Vestri Alvarenga, Ronaldo Spezia Nunes e Heloisa Andrea Acciari pelo apoio e companheirismo dedicados.

À Profª Heloisa Andrea Acciari, pelo apoio e paciência que teve comigo, me explicando e me ajudando nas correções.

Aos professores da UNESP/FEG, pela dedicação demonstrada durante a convivência nos cursos por eles ministrados.

Ao estagiário Lucas de Toledo Silva, pela ajuda na parte experimental e nas correções nesses últimos meses de finalização da tese.

Aos amigos do curso de Pós Graduação, Marinalda Claudete Pereira, Conceição Aparecida Matsumoto Dutra, Nilo Antônio Sampaio, Flávia Cristina Zenith Ferreira e Dimas Luiz Torres pelo incentivo e companheirismo em todas as fases da pesquisa.

À seção de pós-graduação, pela amabilidade e diligência nos períodos de matrículas e término dos trabalhos.

Às funcionárias da Biblioteca: UNESP/FEG, pela dedicação e paciência nos trabalhos de pesquisa dos periódicos.

Agradecimento a todas as pessoas que, de uma forma direta ou indireta, através de um simples sorriso, ou mesmo um bom dia, à troca de informações e discussões, contribuíram com o enriquecimento deste trabalho.

Este trabalho contou com apoio financeiro das seguintes entidades:

- FAPESP – através dos processos 98/14969-1 e 01/09664-1

- PROPP-UNESP E CAPES – através do programa de bolsas de doutorado.

"O sábio fala porque tem alguma coisa a dizer; o tolo, porque tem que dizer alguma coisa".

Platão

SILVA, J. W. J. **Resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Mo em meios fluoretados para aplicações odontológicas.** 2011. 129 f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2011.

RESUMO

Um grande número de ligas metálicas é usado na Odontologia para fabricação de próteses fixas e removíveis. Na cavidade oral essas estruturas estão expostas a um meio quimicamente adverso, com a saliva sendo o agente mais corrosivo, devido à alta concentração de íons cloreto que são causadores de corrosão localizada. Além disso, soluções contendo íons fluoreto também são frequentemente utilizadas em agentes profiláticos nos tratamentos dentários para prevenir a formação de placas dentárias e o desenvolvimento de cáries. Neste sentido, considerou-se importante investigar o comportamento eletroquímico e a resistência à corrosão de ligas dentárias Ni-Cr-Mo em meio fluoretado tamponado, que simula a agressividade dos colutórios e dos cremes dentários. Para tanto, foram realizados ensaios eletroquímicos de corrosão, em uma solução tampão HF/NaF, de três ligas avaliadas comercialmente (N, W 99 e SB) que se diferenciam com respeito às mudanças nas suas composições químicas, em especial, nos teores de níquel e de cromo. Para maior compreensão da morfologia das ligas estudadas, foi realizada a análise metalográfica, utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para avaliar o comportamento eletroquímico, foram aplicadas técnicas eletroquímicas tradicionalmente utilizadas nas pesquisas de corrosão, tais como: polarização potenciodinâmica (PDS), polarização cíclica (CP) e espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS). De acordo com os resultados obtidos, verificou-se o melhor desempenho para a liga N e o pior para W99, apresentando SB um comportamento intermediário.

PALAVRAS-CHAVE: Corrosão. Ligas Ni-Cr-Mo. Colutórios. Materiais dentários. Eletroquímica.

SILVA, J. W. J. **Corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys in fluoride media for dental applications.** 2011. 129 f. Thesis (Doctorate in Mechanical Engeneering) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá.

ABSTRACT

A great number of metal alloys is used in dentistry to manufacture fixed and removable prostheses. In oral cavity these structures are exposed to a chemically adverse environment, with saliva being the most corrosive agent, due to high chloride ions concentration, which are causing localized corrosion. Moreover, solutions containing fluoride ions are also commonly used in prophylactic agents in dental treatments to prevent dental plaque formation and caries expansion. Thus, it was considered important to investigate the electrochemical behavior and corrosion resistance of Ni-Cr-Mo dental alloys in buffered fluoride medium, which simulates aggressiveness of mouthwashes and dental creams. This being so, electrochemical corrosion tests were carried out in a buffer HF/NaF solution of three commercially evaluated alloys (N, W 99 and SB) which are different in relation to changes in chemical compositions, in particular, in nickel and chromium content. For a better understanding of the studied alloys morphology, it was performed metallographic analysis, by using optical microscopy and scanning electron microscopy. In order to evaluate the electrochemical behavior, it was applied electrochemical techniques traditionally used in corrosion research, such as: potentiodynamic polarization (PDS), cyclic polarization (CP) and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). According to the obtained results, it was observed the best performance for N alloy and the worst for W 99, with SB presenting and intermediate behavior.

KEYWORDS: Corrosion. Ni-Cr-Mo Alloys. Mouthwash. Dental materials. Electrochemistry.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 2.1 - Prótese parcial unitária fixa : a) vista lateral; b) corte transversal.....24
FIGURA 2.2 - Prótese parcial removível.....24
FIGURA 2.3 - Prótese removível…….....25
FIGURA 2.4 - Simplificação de medida de potencial em circuito aberto.....35
FIGURA 2.5 - Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com o tempo.....37
FIGURA 2.6 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis.....38
FIGURA 2.7 - Simplificação do processo de levantamento das curvas de polarização.....39
FIGURA 2.8 - (a) Perturbação de potencial/tempo e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.....40
FIGURA 2.9 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples.....41
FIGURA 2.10 - Diagrama de Bode e circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples.....43
FIGURA 2.11 - Circuitos Equivalentes Diagrama de Bode Experimental (Δ) e Simulado (—).....44
FIGURA 2.12 - Modelo Físico-químico….....46
FIGURA 2.13 - Diagrama de Bode: efeito da espessura do filme no módulo.....47
FIGURA 2.14 - Diagrama de Bode: efeito da espessura do filme na fase.....47
FIGURA 2.15 - Variação da capacitância e da resistência com o tempo de exposição.....48
FIGURA 2.16 – Circuito Equivalente / Modelo Físico-químico.....49
FIGURA 2.17 - Diagrama de Bode apresentando duas constantes de tempo (τ=RC).....49
FIGURA 2.18 - Modelo Físico-químico….....50
FIGURA 2.19 - Circuito Equivalente….....51

FIGURA 2.20 - Diagrama de Bode: efeito da fração de área corroída por pite.....52
FIGURA 2.21 - Modelo Físico-químico….....53
FIGURA 2.22 - Circuito Equivalente….....53
FIGURA 2.23 - Bode apresentando uma segunda constante de tempo nas baixas f devido (1-θ).....54
FIGURA 2.24 - Circuito Equivalente / Modelo de Pite Passivo.....54
FIGURA 2.25 - Circuito Equivalente / Modelo de Pite Ativo.....55
FIGURA 2.26 - Circuito Equivalente e Função de Transferência.....56
FIGURA 2.27 - Diagrama de Nyquist apresentando um semicírculo indutivo.....56
FIGURA 2.28 - Diagrama de Bode revelando o comportamento indutivo.....57
FIGURA 2.29 - Circuito Equivalente e Diagrama de Nyquist.....58
FIGURA 3.1 - Fluxograma para obtenção e estudo das ligas.....59
FIGURA 3.2 - Célula eletroquímica convencional termostatizada de vidro borosilicato.....64
FIGURA 3.3 - Eletrodo de trabalho utilizado na célula convencional…….……...65
FIGURA 3.4 - pHmetro DIGIMED modelo DM20 com eletrodo combinado de vidro……..66
FIGURA 3.5 - Politriz STRUERS modelo DP-10 empregada para o polimento mecânico das ligas.....67
FIGURA 3.6 - Microscópio Nikon Epiphot 200 e câmera Diagnostic Instruments Spot Insight QE, para a Microscopia Óptica.....67
FIGURA 3.7 - Potenciostato MQPG-01….....68
FIGURA 3.8 - Equipamento Potenciostato/Galvanostato - EG&G PAR – Modelo 283.....68
FIGURA 3.9 - Termostato TECNAL modelo TE-184 (FEG/UNESP), utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.....69
FIGURA 3.10 - Potenciostato Autolab acoplado a um computador.....69
FIGURA 4.1 (a) - Micrografia óptica da superfície da liga N, antes do ataque eletroquímico.....
FIGURA 4.1 (b) - Micrografia óptica da superfície da liga N, depois do ataque eletroquímico.....72

FIGURA 4.2 (a) - Micrografia óptica da superfície da liga SB, antes do ataque eletroquímico.....72
FIGURA 4.2 (b) - Micrografia óptica da superfície da liga SB, depois do ataque eletroquímico.....73
FIGURA 4.3 (a) - Micrografia óptica da superfície da liga W 99, antes do ataque eletroquímico.....73
FIGURA 4.3 (b) - Micrografia óptica da superfície da liga W 99, depois do ataque eletroquímico.....74
FIGURA 4.4 - Microscopia Eletrônica de Varredura - Caracterização Microestrutural - Micrografia da liga N.....74
FIGURA 4.5 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga N Região: Partícula escura.....75
FIGURA 4.6 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga N – Região: Centro do grão.....76
FIGURA 4.7 - Microscopia Eletrônica de Varredura - Caracterização Microestrutural - Micrografia da liga N.....76
FIGURA 4.8 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga N - Região Cinza clara.....77
FIGURA 4.9 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga N - Região Cinza escura.....78
FIGURA 4.10 - Microscopia Eletrônica de Varredura - Caracterização Microestrutural - Micrografia da liga SB.....79
FIGURA 4.11 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga SB – Defeito central.....80
FIGURA 4.12 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga SB – Matriz.....80
FIGURA 4.13 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga SB – Defeito central escuro.....81
FIGURA 4.14 - Micrografia da liga W 99: Defeito central.....82
FIGURA 4.15 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga

W 99 – Região: partícula clara.....83
FIGURA 4.16 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga W 99 – Região: Matriz.....83
FIGURA 4.17 - Diagrama binário Cr-Mo.....84
FIGURA 4.18 - Diagrama binário Ni-Mo.....85
FIGURA 4.19 - Diagrama binário Ni –Cr.....85
FIGURA 4.20 - Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas estudadas em solução de NaF 0,08 mol/L.....87
FIGURA 4.21 - Curvas de polarização das ligas W 99, N e SB em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....88
FIGURA 4.22 - Curvas de polarização dos metais puros cobalto, molibdênio, níquel e cromo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....90
FIGURA 4.23 - Curvas de polarização da liga N e do metal puro cromo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....90
FIGURA 4.24 - Curvas de polarização das liga W 99 e do metal puro níquel em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....91
FIGURA 4.25 - Curvas de Polarização cíclica obtidas para as ligas N, SB e W 99 em NaF 0,08 mol/L, pH = 4,7.....92
FIGURA 4.26 - Sobreposição das curvas de Polarização cíclica obtidas para as ligas N, SB e W 99 em NaF 0,08 mol/L, pH = 4,7.....93
FIGURA 4.27 - Figura 4.27 – Gráficos de impedância obtidos para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a freqüência ; (c) Variação do módulo Da impedância com a frequência.....95
FIGURA 4.28 - (a) Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos gráficos de impedância, representação simplificada; (b) o mesmo modelo em outra configuração mais completa.....96
FIGURA 4.29 - Gráficos de impedância obtidos para a liga SB em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a freqüência ; (c) Variação do módulo da impedância com a freqüência.....98

FIGURA 4.30 - Gráficos de impedância obtidos para a liga W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a freqüência ; (c) Variação do módulo da impedância com a frequência.....99
FIGURA 4.31 - Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, variando-se o período de imersão.....102
FIGURA 4.32 - Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, variando-se o período de imersão.....103
FIGURA 4.33 - Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga SB em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....104

LISTA DE TABELAS

TABELA 3.1 - Composição das ligas utilizadas no trabalho.....60
TABELA 3.2 - Áreas dos corpos de prova utilizados nas medidas.....64
TABELA 4.1 - Parâmetros quantitativos obtidos a partir das curvas de Polarização.....92
TABELA 4.2 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos para N, SB e W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.....100
TABELA 4.3 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga N variando-se o período de imersão.....102
TABELA 4.4 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga W 99 variando-se o período de imersão 104
TABELA 4.5 - Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga SB variando-se o período de imersão.....105

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CST	Corrosão Sob Tensão
EDS	Espectroscopia por dispersão de energia de raios-X
SEM	Microscopia Eletrônica de Varredura
EIS	Espectroscopia de Impedância Eletroquímica
ECS	Eletrodo de Calomelano Saturado
FEG	Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá
MO	Microscopia óptica
UNESP	Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho
pH	Potencial Hidrogeniônico
BEGO	Bremer Goldschlägerei
Al	Alumínio
Ni	Níquel
Cr	Cromo
Ti	Titânio
Mo	Molibidênio
Be	Berílio
Co	Cobalto
N	Nichrom
SB	Superbond
W 99	Wiron 99
Cr_2O_3	Óxido de cromo
OCP	Potencial em Circuito Aberto
CP	Polarização Cíclica
PDS	Polarização Potenciodinâmica

LISTA DE SÍMBOLOS

A	Área geométrica (cm^2)
B	Constante de velocidade associada à dissolução do filme
C	Capacitância
C0	Capacitância do filme existente no tempo t=0
C_{dl1}	Capacitância da dupla camada elétrica
C_{filme}	Capacitância do filme
C_g	Capacitância
C_{hf}	Capacitância interfacial metal/filme/eletrólito
C_{lf}:	Capacitância interfacial
CPE ou Q	Elemento de fase constante
Cp	Corpo de prova
C_{pit}	Capacitância associada ao pite
Cs	Capacitância do filme
C_t	Capacitância total de espessura (cm)
F	Fração de área corroída por pite (1-θ).
j_{corr}	Densidade de corrente de corrosão
K	Constante
P	Pressão (Pa)
$\rho'_{(d)}$	Resistividade (ohm cm)
R	Resistência
R_p	Resistência de Polarização
R_S	Resistência da Solução
R_{ct}	Resistência de transferência de carga ($R_{ct} > R_p$)
R_{hf}	Resistência do eletrólito no poro do filme e na lamela do substrato
R_{lf}	Resistência de transferência de carga
R_p	Resistência de polarização ($\lim_{\omega \to 0} Z(j\omega)$)

R_{pit}	Resistência no pite
R_s	Resistência do eletrólito
R_Ω	Resistência ôhmica do eletrólito
$R_{\Omega,por}$	Resistência ôhmica dos poros
t	Tempo
Z_{SR}	Impedância faradaica.
Z_{imag}	Componente imaginária da impedância
Z_{real}	Componente real da impedância
Z_W	Impedância de Warburg
Z	Impedância (Ω)
$Z_{L(j\omega)}$	Impedância do filme
$Z_{corr(j\omega)}$	Impedância do processo de corrosão
W	Linha de transmissão
α	fase da liga
β	fase da liga
β_A	Constante de Tafel anódica
β_A	Constante de Tafel catódica
ε	Constante dielétrica do filme
$\varepsilon 0$	Permitividade do vácuo (8,854x10-14 F cm^{-1})
θ	ângulo de obtenção do raio-x
ω	freqüência do sinal senoidal
$\approx$	Aproximadamente
Θ	O elemento de fase

SUMÁRIO

1 **INTRODUÇÃO**.....21
1.1 Objetivo do trabalho.....22
2. **REVISÃO BIBLIOGRÁFICA**.....23
2.1 Características Físico-Químicas das ligas dentárias.....23
2.2 Técnicas eletroquímicas.....35
2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto.....35
2.2.2 Potencial em circuito aberto com o tempo (Eca).....35
2.2.2.1 1º Caso: o material sem filme.....36
2..2.1.2 2º Caso: o material com filme.....36
2.2.3 Curvas de polarização potenciodinâmicas (CP).....37
2.2.4 Levantamento de curvas de polarização.....38
2.2.5 Voltametria cíclica (VC).....39
2.2.6 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica.....40
2.3.7 Processos de corrosão em presença de um filme.....45
2.3.7.1 Filme com estrutura não porosa.....45
2.3.7.2 Filme com estrutura porosa ou com pites.....50
3. **MATERIAIS E MÉTODOS**.....59
3.1 Materiais.....59
3.1.1 Eletrólitos.....60
3.2 Métodos.....61
3.2.1 Ensaio de imersão.....62
3.2.2 Microscopia óptica (MO).....63
3.3 Ensaios eletroquímicos.....63
3.3.1 Eletrodos.....64
3.4 Equipamentos.....65
4. **RESULTADOS E DISCUSSÃO**.....70
4.1 Técnicas não eletroquímicas.....70
4.1.1 Microscopia óptica (OM).....70
4.1.2 Diagramas de fases.....84

4.2 Técnicas eletroquímicas.....86
4.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto (OCP).....86
4.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica (PDS).....87
4.2.3 Curvas de polarização cíclica (CP).....91
4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS).....94
4.2.4.1 Ensaios de impedância variando-se o tempo de imersão.....101
5. **CONCLUSÕES**.....106
6. **REFERÊNCIAS**.....108
APÊNDICE.....120

1. INTRODUÇÃO

Ligas metálicas não-ferrosas são frequentemente usadas na Odontologia para fabricação de próteses fixas e removíveis. Na cavidade oral essas estruturas são expostas a um meio quimicamente adverso, sendo a saliva o agente mais corrosivo devido à alta concentração de íons cloreto que são causadores de corrosão localizada. Um outro fator muito importante é o pH, que pode variar de 2 a 11, dependendo do alimento ingerido.

Fluoreto de sódio e outros fluoretos são frequentemente utilizados como agentes profiláticos em tratamentos dentários para prevenir a formação de placas dentárias e o desenvolvimento de cáries. O flúor está presente em todos os cremes dentários de uso geral que estão no mercado. Apesar de ser benéfico, ele deve ser usado ou ingerido na dosagem correta, para que não resulte em efeitos nocivos à saúde. Os cremes, géis e os enxaguatórios bucais (colutórios) não são as únicas fontes de flúor existentes, às quais a população tem acesso. Os governos estaduais e o governo federal, por meio de programas de prevenção da cárie dental, utilizam métodos para fazer chegar o flúor a toda a população, inclusive à mais carente, com o objetivo de reduzir a incidência de cárie. Por exemplo, temos:

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

Contudo, a ação profilática pode ter como efeito colateral a corrosão dos materiais metálicos, causada pelo fluoreto. O atrito dos alimentos e a infiltração de saliva contendo fluoreto na estrutura que sustenta o implante, nas coroas e nas pontes são as causas dos ataques corrosivos. Devido às grandes campanhas publicitárias, tem

ocorrido aumento na utilização de colutórios contendo fluoretos para a prevenção de cáries dentárias. Fluoretos atacam metais reativos como o titânio, especialmente em meio ácido, causando corrosão devido à destruição de sua passividade e diminuição de propriedades mecânicas.

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

1.1 Objetivo do trabalho

Estudar a influência dos íons fluoreto no comportamento eletroquímico e na resistência à corrosão das ligas dentárias Ni-Cr-Mo num meio ácido que simula uma das condições mais agressivas dos cremes e colutórios dentários (ISO 11.609, 1995; PORTARIA Nº 21, 1989).

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Características Físico-Químicas das ligas dentárias.

A perda da estrutura dentária é uma preocupação antiga na Odontologia devido aos malefícios estéticos, funcionais, fonéticos, nutricionais, de saúde e até psicológicos, causados ao ser humano, que comprometem a qualidade de vida. Por isso a Odontologia tem estado em busca contínua para desenvolver técnicas e biomateriais restauradores que devolvam, além da estética dos elementos dentários perdidos, as funções naturais dos dentes.

Historicamente, uma grande variedade de materiais tem sido empregada para substituição de dentes naturais, inclusive osso, dentes de animais, dentes humanos, marfim, conchas marinhas, cerâmicas e metais. Atualmente, os quatro principais grupos dos materiais dentários utilizados para confecções das próteses são as ligas metálicas, as cerâmicas, os polímeros e as resinas compostas (ANUSAVICE, 2005).

As próteses dentárias podem ser sustentadas por dentes (prótese parcial unitária fixa, Figura 2.1, e removível, Figura 2.2), implantes (prótese total, parcial e unitária) ou apenas por mucosa (prótese total). De acordo com a necessidade clínica e disponibilidade financeira dos pacientes, determina-se o material com que as próteses serão confeccionadas, podendo ser metaloplásticas, metálicas, metalocerâmicas, cerâmicas ou plásticas.

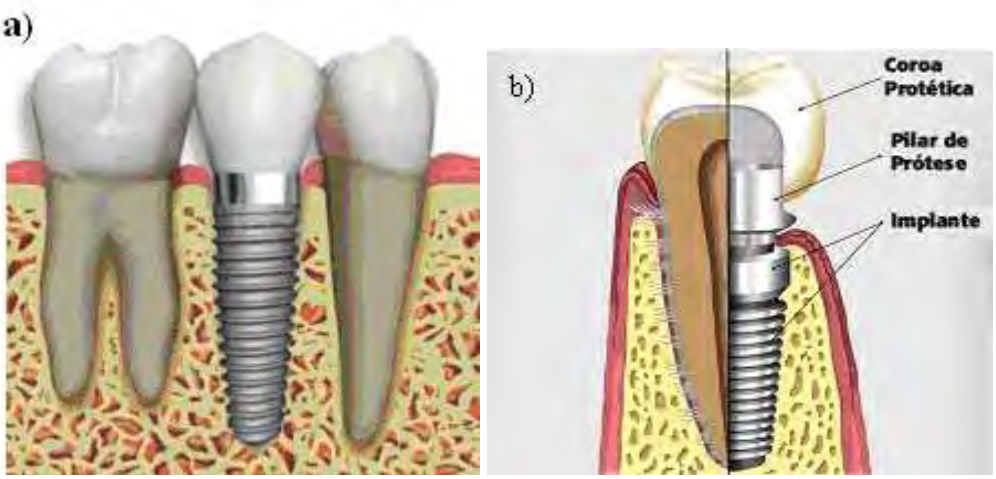


Figura 2.1 – Prótese parcial unitária fixa: a) vista lateral; b) corte transversal.

Figura 2.2 – Prótese parcial removível.

Os materiais utilizados na aplicação dentária são classificados em dois grandes grupos: ligas de metais nobres e ligas de metais básicos. No primeiro caso, o ouro é sempre o componente em maior percentual com pequenas quantidades de prata, cobre, platina, paládio e zinco (MONDELLI, 1995). No segundo caso, as ligas apresentam formulações níquel-cromo e cobalto-cromo competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais.

As ligas de metais básicos empregadas na fabricação de próteses parciais foram introduzidas nos anos de 1930. Desde essa época têm-se tornado cada vez mais

populares, competindo em propriedades mecânicas com as ligas de ouro convencionais. As vantagens óbvias das ligas de metais básicos são sua densidade e os custos reduzidos. Por essas razões, tanto as ligas de níquel quanto as de cobalto têm substituído amplamente as ligas de metais nobres para próteses parciais removíveis e fixas (ANUSAVICE, 1998). Entre estas, as ligas à base de Ni-Cr merecem uma atenção especial devido ao seu baixo custo, à sua versatilidade e vasta aplicação, que vai desde o uso como restaurações metalocerâmicas, pinos intra-radiculares, coroas a próteses parciais removíveis.

Um dos fatores mais importantes que determinam a utilização de uma liga metálica para a confecção de prótese, Figura 2.3, é a sua resistência à corrosão (FRANKER, 1987; LECLERC, 1987). Ligas de metais não preciosos estão sendo utilizadas devido aos baixos custos e às propriedades mecânicas adequadas.

Figura 2.3 - Prótese removível.

Nos anos de 1960, ligas básicas como níquel-cromo (Ni-Cr) foram desenvolvidas. Basicamente, essas ligas são compostas de 68% a 80% de Ni e de 12% a 27% de Cr (BARAN, 1983), mas é necessária a adição de outros elementos para garantir a obtenção de alta resistência mecânica e adequada resistência à corrosão, além da facilidade de amoldamento e ligação com porcelanas. Molibdênio, ferro,

alumínio, silício, berílio, cobalto, carbono, nióbio e titânio são os elementos de ligas mais frequentemente utilizados (BARAN, 1983; ASTM, 1990). A presença de cromo aumenta a resistência à corrosão das ligas em soluções salinas, típicas de meios fisiológicos, com a formação de uma camada superficial de óxidos, principalmente óxidos de cromo (SCHULTZE; LOHRENGEL, 2000; SCHMUKI, 2002). A espessura dessa camada é tipicamente de alguns nanômetros, o que é suficiente para atuar como barreira protetora entre a superfície metálica e o meio agressivo. O filme passivo retarda a velocidade de dissolução dos metais, dificultando a transferência de íons do metal para a solução. A reação do tecido humano para espécies iônicas dissolvidas pode variar de uma simples alergia a uma perturbação severa na região adjacente à prótese (MILOSEV; STREHBLOW, 2000). A maioria dos estudos sobre corrosão de ligas dentárias é efetuada em meio de saliva artificial (HUANG, 2002, 2003; RECLARU et al. 2004; DUFFÓ; CASTILLO, 2004; ESCHLER, et al. 2005). Existem poucos registros de estudos de corrosão utilizando soluções salinas para simular as condições agressivas da cavidade oral. Sun et al. (2002) utilizaram soluções de NaCl (0,9% e 0,09%) como meios para o estudo da corrosão em ligas dentárias nobres e preciosas, utilizando as técnicas de potencial em circuito aberto e polarização potenciodinâmica. Lucas et al. (1991) utilizaram solução de NaCl 0,9% como meio in vitro para o estudo de resistência à corrosão de ligas de Co-Cr e Ni-Cr através de técnicas eletroquímicas. Geis-Geistorfer, Sauer e Passler (1991) analisaram a corrosão de várias ligas Ni-Cr-Mo e Co-Cr-Mo por perda de massa em solução NaCl 0,1 mol/L durante cinco semanas. Sharma, Kumar e Sengh (2008) estudaram o comportamento corrosivo de ligas para implantes dentários em solução de NaCl 3% utilizando técnicas eletroquímicas como estrapolação de Tafel, polarização cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Schiff et al. (2004) estudaram a influência de colutórios fluoretados na resistência à corrosão de ligas de titânio usadas na fabricação de fios ortodônticos, utilizando técnicas eletroquímicas. Tais técnicas indicam que os colutórios apresentam maior agressividade que as salivas artificiais isentas de fluoreto. No entanto, a resistência à corrosão parece depender de uma complexa relação entre composição da liga, concentração de fluoreto e pH do colutório. Al-Mayouf et al. (2004), analisando o comportamento corrosivo das ligas de titânio, observaram altas taxas de corrosão em soluções neutras com menores teores de fluoreto e em soluções ácidas com baixos teores de fluoreto. Segundo os autores, o aumento na concentração de fluoreto leva a uma diminuição na espessura e aumento da porosidade na camada de óxidos, que reduz sua proteção à corrosão. Rezende et al. (2007) avaliaram o efeito de três colutórios comerciais na resistência à corrosão de uma liga Ti-10Mo experimental, comparando-a com o comportamento de titânio comercialmente puro. Através de técnicas eletroquímicas, concluíram que a resistência à corrosão depende predominantemente da composição do colutório. Com relação às ligas Ni-Cr-Mo, somente foi encontrada na literatura uma citação não conclusiva de que a solução profilática do fluoreto (pH = 6,5) é um agente reativo e pode causar danos às restaurações metálicas (KEDICI et al., 1998). Nesse contexto, resulta importante aprofundar o conhecimento sobre a reatividade de ligas Ni-Cr-Mo em meios aquosos ácidos contendo íons fluoretos que simulam cremes, géis e colutórios.

Segundo Mondelli (1995), a composição básica das ligas comerciais existentes à base de Ni-Cr é de 62,5 a 80% de níquel e 12 a 23% de cromo. É importante ressaltar que o principal responsável pela resistência à corrosão é a formação de uma camada de óxidos nas ligas em estudo, o que se deve à quantidade elevada de cromo e molibdênio (HUANG, 2002). A resistência e a biocompatibilidade de algumas ligas em meios orais são de fundamental importância devido à possibilidade da formação de produtos alérgicos, tóxicos ou mesmo produtos de corrosão carcinogênicos (EFTEKHARI, 2003). A interação destes materiais com os fluidos do corpo humano e outros pode favorecer as degradações de seus constituintes. É fato comprovado que as doenças que acometem a cavidade bucal são de origem infecciosa e o uso de produtos para higiene bucal contendo alta concentração de íons fluoreto e diferentes valores de pH têm

aumentado muito nos últimos anos. Todavia, alguns profissionais relutam em empregar os agentes antimicrobianos em seus pacientes, às vezes, por desconhecimento dos efeitos que os mesmos podem ocasionar ou por apresentarem resolução clínica mais eficaz para o caso.

Segundo Baran (1983), ligas à base de níquel-cromo e cromo-cobalto, chamadas de ligas alternativas, começaram a se difundir devido ao alto custo das ligas de ouro, e a partir de então foram feitos vários questionamentos com respeito às propriedades físicas e mecânicas dessas ligas. Somente baixo custo e boas propriedades mecânicas não devem justificar a utilização dessas ligas.

Morris et al. (1992) sugeriram uma classificação baseada nas propriedades químicas e no valor econômico. Consideraram como sendo ligas de metais nobres aquelas com resistência à oxidação e reações químicas com o meio bucal; e à base de metais preciosos aquelas classificadas devido ao seu valor econômico.

Segundo Phillips (1993), a formulação da maior parte das ligas não preciosas utilizadas atualmente baseia-se no sistema de Ni-Cr, provavelmente devido à semelhança de características de expansão com as ligas de ouro e também pelo tipo bastante conveniente de óxidos formados, que é um dos mecanismos responsáveis pela adesão da porcelana ao metal. Além do custo reduzido, as ligas Ni-Cr apresentavam algumas propriedades mecânicas superiores às ligas de metais nobres. Entre essas propriedades, a rigidez ou módulo de elasticidade e a resistência à ruptura duas vezes maior do que outras ligas, o que ampliava o uso desse material para peças protéticas com maior número de elementos.

Wataha (2000) informou que entre as ligas dentárias existentes no mercado a propriedade mais relevante da liga para a segurança biológica é a resistência à corrosão. A toxidade sistêmica e local, alergia, etc., resultam de elementos liberados pela liga dentro da boca durante o processo de corrosão. A ocorrência de efeitos tóxicos locais é de alto risco, embora não bem documentada na literatura. Vários elementos químicos, como o níquel e o cobalto, têm potencial de causar alergia relativamente alta, mas o verdadeiro risco de usar ligas contendo esses elementos continua indefinido. Para minimizar riscos biológicos, dentistas devem selecionar ligas que tenham a mais baixa liberação de elementos químicos, ou seja, a menor corrosão.

Esse objetivo pode ser alcançado dando preferência a ligas nobres com fase única.

O diagrama de fase binária para o sistema Ni-Cr mostra uma extensa solubilidade sólida do cromo no níquel. O cromo fornece uma resistência à corrosão e o endurecimento da solução sólida, enquanto outros aditivos são usados para fornecer mais endurecimento da solução sólida ou formação de precipitados (BARAN, 1983).

Segundo Riesgo, Vasques e Duffó (1996), as ligas de Ni-Cr são amplamente empregadas na odontologia devido à sua alta resistência à corrosão no meio oral, à sua adequada aderência à cerâmica e à sua aceitável biocompatibilidade.

No sistema Ni-Cr-Mo, o níquel é o metal base, sendo fundamental na formação de solução sólida com o cromo. O cromo possui a função de criar uma camada óxida passivadora, o que assegura a resistência à corrosão da liga. Em ação com outros elementos, ele age como endurecedor na solução sólida, elevando as propriedades mecânicas da liga. Além do cromo, outros elementos de liga são utilizados como endurecedores efetivos na solução sólida, tais como o molibdênio, o tungstênio, o ferro, o cobre e o berílio. O molibdênio é preferido para reduzir a ductilidade das ligas. O silício, em até 3,5%, tem a função de aumentar a ductilidade da liga. Embora o berílio seja um endurecedor e promova o refino da estrutura granular, a principal função desejada na sua adição é a redução na temperatura de fusão da liga (ANUSAVICE, 2005).

Sendo o desenvolvimento da cárie dentária decorrente do acúmulo de bactérias sobre os dentes e da ingestão frequente de açúcar, uma das medidas primárias para o seu controle seria a remoção periódica da placa dentária bacteriana. Entretanto, a medida de maior impacto tem sido atribuída ao uso abrangente de flúor, sob várias formas de utilização. A saliva, por apresentar cálcio e fosfato, os principais minerais componentes da estrutura cristalina dos dentes, protege naturalmente tanto o esmalte como a dentina. Por outro lado, essa propriedade biológica da saliva é dependente do pH. Assim, variações de pH determinarão o limite da capacidade de proteção da saliva, e considerando-se que nos dias atuais as pessoas estão expostas ao flúor, seja pela ingestão de água ou pelo uso de dentifrícios fluoretados, a presença constante de flúor pode mudar nas propriedades da saliva dependendo do pH (CURY, 2001).

Geis-Gerstorfer e Greener (1989) investigaram a corrosão galvânica nas próteses confeccionadas em ligas de níquel-cromo em contato com os implantes de titânio, medindo através de análises de soluções eletrolíticas e cálculos de curvas de densidade em acordo com a lei de Faraday, chegando-se à conclusão de uma diferença na corrosão sofrida entre várias ligas de níquel-cromo em contato com o titânio.

Wataha et al. (1998) estudaram o efeito do pH sobre a superfície das ligas, expondo ligas nobres e não nobres em soluções ácidas, variando o pH de 1 a 7. Por meio desse estudo eles concluíram que ligas nobres apresentam boa resistência à acidez, permanecendo intactas; contudo, ligas à base de níquel liberaram alta quantidade do metal referido durante sua exposição ao pH ácido, com variação de 1 a 4.

Wataha (2000) também estudou as propriedades da biocompatibilidade em ligas dentárias, concluindo que para a minimização dos riscos biológicos o profissional deve selecionar as ligas dentárias com baixa corrosão. Isto pode ser conseguido através do uso de ligas nobres ou seminobres com fase simples na microestrutura. No entanto há exceções, e a escolha da liga deve ser feita caso a caso, usando como base as informações sobre sua corrosão e biocompatibilidade fornecidas pelo fabricante.

Os estudos a respeito dos materiais dentários levam sempre a um denominador comum, que é o de apresentar biofuncionalidade. A escolha da liga que fará parte da estrutura metálica da prótese é baseada em vários fatores, dentre os quais podemos citar: biocompatibilidade, facilidade de fusão, fundição, soldagem, polimento, pouca contração na solidificação, boa resistência ao desgaste e deflexão e resistência à corrosão. Estes fatores limitam o uso de ligas para próteses dentárias, e a escolha específica da aplicação deve ser cuidadosamente determinada por profissionais competentes (WATAHA, 2002).

Devido à elevada dureza, as ligas Co-Cr e Ni-Cr são difíceis de ser polidas mecanicamente. O fator responsável por isso é a adição de Cr, que, embora aumente a resistência à corrosão, aumenta a dureza. O seu baixo custo, comparativamente ao das ligas de metais nobres, é, porém, um fator decisivo para a escolha desse material pela maioria dos profissionais de odontologia (CRAIG, 1996; MOFFA, 1977).

Diversos estudos têm sido realizados para avaliar o efeito de cada elemento químico nas propriedades da liga metálica:

A adição do Ni às ligas de Co-Cr promove redução na temperatura de solidificação e reduz a contração das mesmas (EARNSHAW, 1960).

A adição de Cr aumenta a dureza (MOFFA, 1977) e a resistência à corrosão (CRAIG, 1996).

O Be cria camada de óxido não uniforme nas ligas de Ni-Cr (BUMGARDNER, 1993).

A adição de Si aumenta a fluidez (CRAIG, 1996).

A adição de Mo aumenta a resistência à corrosão (ANUSAVICE, 1998).

Segundo Huang (2002), as ligas Ni-Cr-Mo com maior teor de Cr (≈21%) e Mo (≈8%) tiveram uma faixa passivada muito maior na curva de polarização e foram imunes à corrosão por pite devido à presença de altos teores de Cr (máximo ≈ 31-35%) e Mo (máximo ≈ 12%) no filme passivo da superfície.

Para McCabe (1990), ligas usadas para trabalhos de coroas e pontes devem ser duras. Tanto as ligas Ni-Cr como as ligas de ouro têm propriedades mecânicas adequadas, com rigidez maior para as ligas Ni-Cr, sendo uma vantagem para as pontes, principalmente para aquelas com grandes vãos.

De acordo com Hoar e Mears (1966), aços inoxidáveis e ligas à base de níquel provavelmente não resistem indefinidamente a falhas por pite quando expostas a fluidos corporais (ou outros meios contendo cloreto).

Laurent et al. (2001) compararam a resistência à corrosão de ligas dentárias em uma solução contendo bactérias orais chamadas *Actinomyces viscosus* e investigaram o comportamento eletroquímico de dois tipos de ligas dentárias, a saber, ligas Ni-Cr e ligas à base de ouro.

Matkovic, Matkovic e Malina (2004), a fim de determinar a região de melhor característica para a aplicação biomédica, pesquisaram a influencia da adição de Ni e Mo na microestrutura e nas propriedades de ligas Co-Cr fundidas.

Iwama e Preston (1997) ligaram o titânio elementar puro com cobalto e cromo diluído em 4%, 5% e 6% para avaliar a adequação da liga resultante para estruturas de próteses parciais removíveis. As propriedades físicas das ligas de Co-Cr-Ti foram comparadas com as propriedades do titânio comercialmente puro e do vitálio.

Johansson, Lucas e Lemons (1989) investigaram o comportamento da corrosão de ligas de cobre, níquel e ouro comercialmente disponíveis para a fundição dentária usando curvas de polarização e ensaios de imersão em saliva artificial.

Von Fraunhofer (1997) apresenta uma breve visão da teoria da corrosão e da formação de pares galvânicos, seguida por uma discussão sobre metais e ligas usadas para a fabricação de aparelhos e dispositivos odontológicos.

Células galvânicas podem ser criadas quando próteses feitas de ligas de cobalto-cromo são colocadas em dentes com restaurações metálicas. O poder de tais células foi avaliado em um ensaio *in vitro* utilizando amálgamas galvânicas, liga de ouro e níquel-cromo (GJERDET, 1980).

Bayramoglu et al. (2000) determinaram os efeitos do pH do meio bucal na corrosão de metais e ligas dentárias com diferentes composições, usando métodos eletroquímicos. A dissolução dos íons ocorreu em todos os estados dos pH’s testados.

Kocijan et al. (2004) realizaram um trabalho com o objetivo de prover um melhor entendimento da biocompatibilidade de ligas à base de cobalto no meio fisiológico.

Como o número e em especial a diversidade em tipos e composições de ligas usadas na odontologia estão aumentando, reforçando assim a necessidade de ensaios prévios de corrosão, Holland (1991) usou 18 tipos diferentes de ligas dentárias, aplicando polarização anódica dentro de uma faixa de potencial de –700 mV a 1000 mV (SCE) e usando saliva artificial e solução de sulfeto de sódio como eletrólito.

Svistanova (1994) considerou o efeito dos elementos de base (Mo, Cr), ligantes (V, Nb, Fe, W, Ti), e de impureza (C, Si, P, Fe) sobre as transformações de fase e estruturais nas ligas de Ni-Mo e Ni-Cr. Com base nas regularidades observadas, regras gerais foram formuladas para o desenvolvimento de ligas à base de níquel resistentes à corrosão, deformáveis e soldáveis com uma combinação de propriedades exigidas.

Sharma, Kumar e Sengh (2008) estudaram várias ligas dentárias, tais como Ni-Cr, Co-Cr, Cu-Ni-Al e titânio comercialmente puro em meio de NaCl 3% usando Tafel, polarização cíclica e microscopia eletrônica de varredura.

Betova et al. (2002) apresentaram um modelo cinético generalizado de dissolução transpassiva das ligas industriais à base de níquel em soluções de cloreto com uma faixa de pH variando de 2 a 7. Os procedimentos de acabamento superficial de ligas dentárias, segundo Kaneko et al. (2000), podem influenciar o seu comportamento eletroquímico, que é usado para avaliar sua resistência à corrosão.

Souza et al. (2000) investigaram a microestrutura e a dureza de uma liga de Ni-Cr em próteses odontológicas soldadas com brasagem e a laser.

Para Frankel (1998), a corrosão por pite é localizada em dissolução acelerada do metal que ocorre como resultado de um colapso, assim como a proteção passiva do filme na superfície do metal. A fenomenologia da corrosão por pite foi discutida incluindo os efeitos da composição da liga, meio, potencial e temperatura.

As ligas à base de níquel, com mais de 80% de Ni, são altamente sensíveis para todos os tipos de corrosão. Porém, o aumento da concentração de Cr e Mo nas ligas Ni-Cr pode sinergicamente diminuir as taxas de dissolução destes metais e consequentemente diminuir a citotoxicidade destas ligas. Tuna et al. (2009), estudando a influência dos componentes puros nas propriedades eletroquímicas de quatro ligas diferentes de fundição, selecionaram para seu estudo quatro ligas utilizadas em próteses dentárias (Ni-Cr, Co-Cr, Pd, Au). Para isso, foi montada uma célula eletrolítica de polarização potenciodinâmica a 37º C em uma solução de saliva artificial. Os resultados mostraram que as ligas Ni-Cr e Co-Cr possuem potenciais superiores aos encontrados para o níquel puro e o cobalto puro, comprovando a formação de uma camada passivadora pelo óxido de cromo nessas ligas. Para as ligas à base de Pd e de Au, os potenciais encontrados por suas ligas são parecidos com os encontrados para os seus elementos puros. Quanto à liberação de íons, para as ligas à base de Au e Pd a liberação foi cerca de 20 vezes inferior quando comparada com as ligas à base de Ni-Cr e Co-Cr, como esperado.

Estudando também a liberação de íons das ligas Ni-Cr, Jones et al. (2010) pesquisaram o comportamento de seis ligas comerciais à base de níquel imersas em

solução tampão de fosfato (0,4 g/L de KCl, 0,218 g/L K_2PO_4, 1,192 g/L $NaHPO_4$) a 37º C por sete dias. As análises indicaram que as diferenças composicionais interferem significativamente na taxa de corrosão e consequente liberação de níquel. A liga que apresentou a pior resistência à corrosão possuía baixo teor de Cr e ausência de Mo, o que revela um papel fundamental do teor de cromo na formação da camada passivadora tanto como a presença do Mo na composição das ligas na formação de seus óxidos.

Outras pesquisas costumam avaliar a influência das células e seus componentes no processo corrosivo das ligas para implantes orais. Este método procura simular o ambiente da cavidade oral. Para esta metodologia de estudo, Venugopalan (2005) avaliou a corrosão em soro, soro e antibióticos, microcarregadores e microcarregadores com células cultivadas. Foram utilizadas ligas comerciais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Be. Os resultados obtidos foram reprodutíveis com 95% de confiança, indicando uma precisão na montagem da configuração ou instalação do ensaio de corrosão e das condições ambientais. Esses estudos preliminares também mostraram que os meios com soro e antibióticos induziram uma taxa significativamente mais elevada de corrosão (nível de confiança de 95%) para ambos os materiais, comparados às demais condições.

De todos os constituintes, o carbono é o mais crítico. Pequenas variações na composição deste elemento têm um efeito pronunciado na resistência, dureza e ductilidade da liga. A precipitação de carbetos é um fator importante no aumento de resistência; portanto, se ocorrer a formação em excesso, irá aumentar consideravelmente a fragilidade destas ligas. Portanto, pequenas mudanças na concentração do carbono podem ser um fator importante na alteração das propriedades do material (PHILLIPS, 1993).

2.2 Técnicas eletroquímicas

2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo

A Figura 2.4 representa esquematicamente o arranjo experimental de uma medida de potencial em circuito aberto em que o potenciostato registra E_{corr} *vs.* Tempo para sistemas em corrosão e, no caso de um metal que permanece imune, o multímetro mede o potencial de equilíbrio E_eM^{+n}/M.

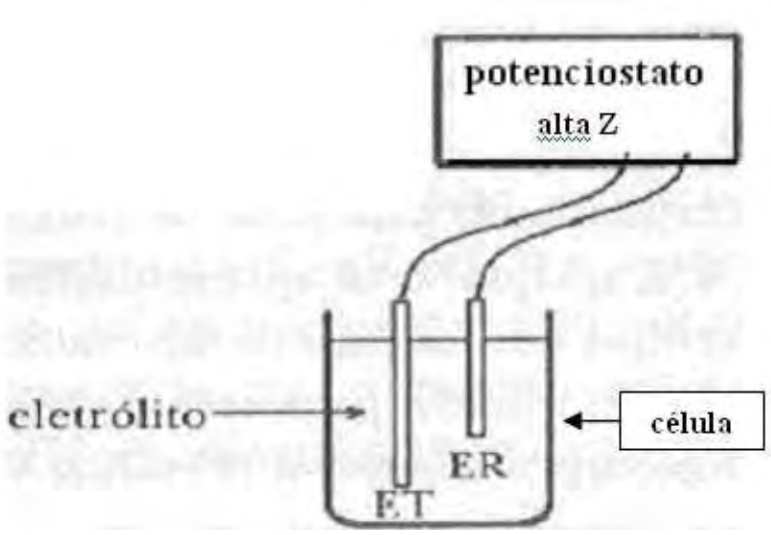


Figura 2.4 – Representação esquemática de medida de potencial em circuito aberto

O objetivo desta medida é avaliar a estabilidade de um material metálico num determinado meio aquoso, sem passagem de corrente elétrica. O potencial de corrosão é uma medida da estabilidade e o estudo da sua variação com o tempo de imersão é particularmente importante nos estágios inicias do ensaio. Assim, para um determinado material, o potencial mudará com o tempo conforme mude a concentração iônica na interface eletroquímica.

2.2.1.1 1º Caso: o material sem filme

No início, a solução está livre de íons do material. A corrosão gera esses íons e outros produtos formados a partir deles, os quais podem acumular-se na interface material/solução. O potencial aumentará até que algum produto da corrosão comece a precipitar sobre a superfície metálica, já que nesse momento a concentração de íons ficará constante num valor determinado pelo produto de solubilidade (K_{ps}).

2..2.1.1 2º Caso: o material com filme

No início, o material está passivado e quando imerso, o filme se dissolve. A velocidade de dissolução dependerá da solubilidade do filme no meio e dos coeficientes de difusão dos íons à temperatura de trabalho. A concentração iônica na interface diminuirá e o material voltará ao seu estado ativo.

Na Figura 2.5 estão esquematizados os comportamentos de um material em diferentes meios ou, mais frequentemente, de diferentes materiais no mesmo meio. As curvas podem ser interpretadas *a priori* como: (a) dissolução inicial do filme e corrosão generalizada; (b) espessamento inicial do filme seguido de sua ruptura e corrosão localizada; (c) diminuição da área ativa do material por formação e crescimento de filme. Quanto menor for a diferencia entre o potencial inicial e o final maior é a tendência do material passivar-se.

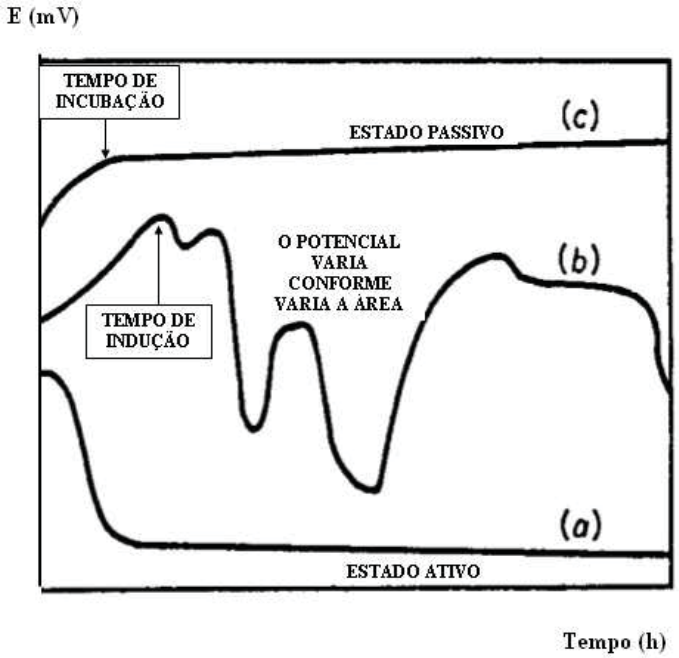


Figura 2.5 – Curvas esquemáticas da evolução do potencial em circuito aberto com o tempo (HOARS; MEARS, 1966).

Das curvas mostradas na Figura 2.5, os metais ou ligas que se comportam conforme a curva (c) são os mais resistentes à corrosão.

2.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmicas (PDS)

Em sistemas aerados e deaerados, a corrosão eletroquímica de um determinado material em um certo meio pode ser estudada qualitativamente, 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 2.6 representa três situações distintas de corrosão (BABOIAN, 1976): 1) Ligas passiváveis, onde o produto de corrosão reage com a superfície metálica do eletrodo de trabalho, ficando totalmente aderido a esta superfície (passa a fazer parte deste eletrodo). Esse material se interpõe entre a superfície metálica e o meio, assim a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação; 2) Ligas “pseudo-passiváveis”, onde parte do produto da corrosão torna-se semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio. Assim a

velocidade de corrosão é maior que no caso de ligas passiváveis; 3) Ligas não-passiváveis, o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente à superfície metálica do eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio. Como consequência a velocidade de corrosão é maior que no caso das ligas “pseudo-passiváveis”.

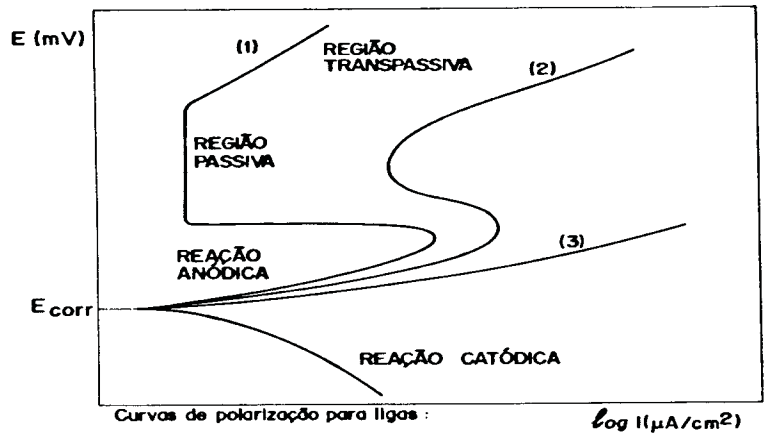


Figura 2.6 - Curvas de polarização potenciodinâmicas para ligas com diferentes comportamentos eletroquímicos: (1) passiváveis; (2) pseudo-passiváveis; (3) não-passiváveis (BABOIAN, 1976).

Na obtenção das curvas de polarização, o potenciostato impõe ao eletrodo de trabalho (ET) um potencial constante com relação ao de referência (ER). Para cada potencial aplicado, é medida a corrente que circula na célula entre ET e o contraeletrodo (CE), Figura 2.7.

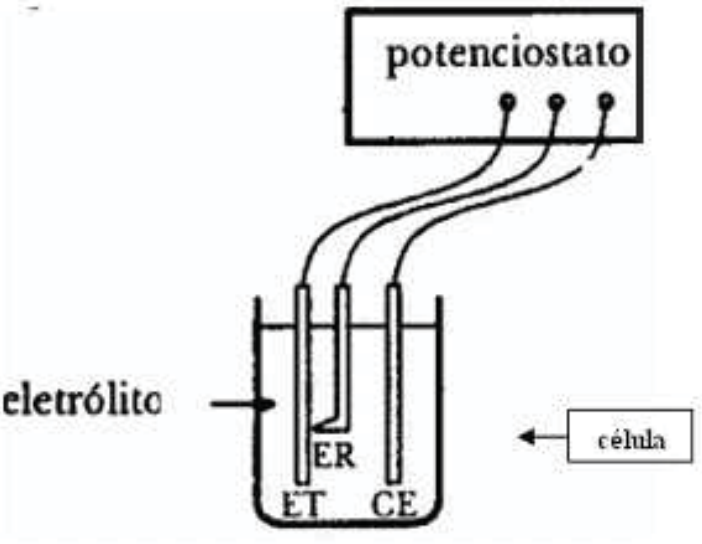


Figura 2.7 – Representação esquemática do arranjo experimental para uma medida de polarização.

2.2.3 Polarização cíclica (CP)

A voltametria cíclica (CP) 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, e 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 à 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 varrer o potencial até um potencial final (E_f) mais anódico que E_i e, então, inverter 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 (SAMPAIO, 2010). A Figura 2.8 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.

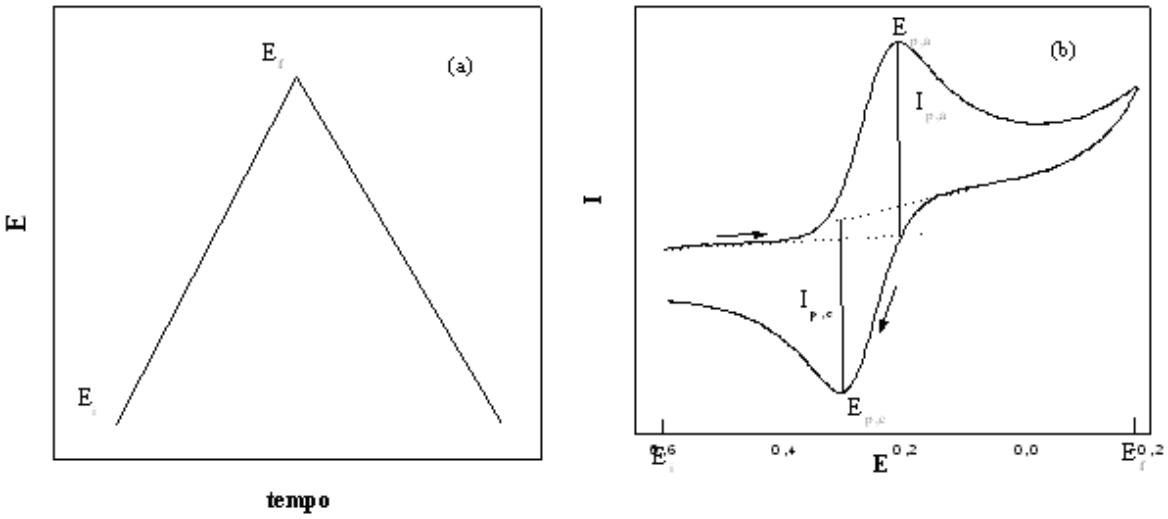


Figura 2.8 – (a) Perturbação de potencial/tempo e (b) resposta de corrente/potencial obtidos na técnica de voltametria cíclica.

2.2.4 Espectroscopia de Impedância Eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é extensivamente usada para o estudo dos mecanismos dos processos de corrosão e inibição de metais e ligas. A técnica permite calcular ou estimar, de uma maneira rápida, a velocidade de corrosão através da medida de R_p, a qual ainda nos mecanismos mais complexos, representa a resistência total da célula eletroquímica. Nas medidas de impedância, uma perturbação no potencial de pequena amplitude, $\Delta E(\omega)$, é superimposta ao potencial existente entre o eletrodo de trabalho e o de referência, neste caso o potencial de corrosão. Da

corrente resultante a esta perturbação $\Delta I(\omega)$, o valor da impedância $[Z(\omega)=\Delta E(\omega)/\Delta I(\omega)]$ pode ser calculado :

$$Z(\omega)=(|\Delta E|/|\Delta I|)e^{j\theta}=|Z|e^{j\theta} \quad (1)$$

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

O equipamento utilizado para efetuar medidas de EIS consiste de um analisador de resposta de frequência que gera e recebe o sinal alternado, o qual está acoplado a um potenciostato e ambos interligados a um computador que programa e registra os dados. O gerador produz um sinal da forma $[\Delta E \text{ sen}(\omega t)]$ com amplitude usualmente de 10 mV para assegurar a linearidade entre $\Delta E(\omega)$ e $\Delta I(\omega)$ (análogo à polarização linear), e frequência variável geralmente entre 100 kHz e 1 mHz. 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 $[\Delta I \text{ sen}(\omega t+\theta)]$, o qual calcula, a cada frequência e em forma simultânea, a componente real (Z') e imaginária (Z") da impedância do sistema eletroquímico $[Z(j\omega) = Z(\omega)' - jZ(\omega)'']$, Figura 2.9.

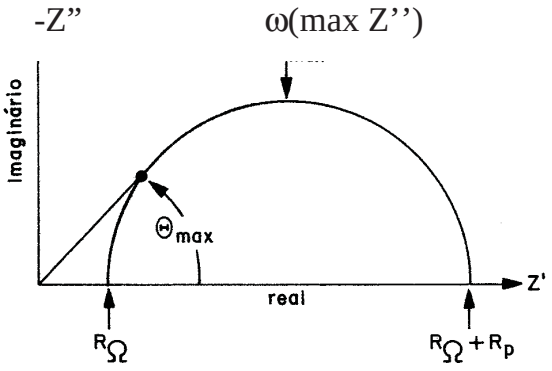


Figura 2.9 - Diagrama de Nyquist para um sistema eletroquímico simples

A análise deste gráfico, Figura 2.9, 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 a baixas frequências, a célula eletroquímica também se aproxima de uma resistência pura, mas agora o valor é (R_Ω+R_p). Estas resistências estão definidas das seguintes formas:

i) do eletrólito $R_\Omega = \lim_{\omega\to\infty} Z(\omega)'$ ii) total da célula $(R_\Omega+R_p) = \lim_{\omega\to 0} Z(\omega)'$

O diagrama de Nyquist possui algumas desvantagens: i) a frequência 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 frequência no máximo da componente imaginária. Essa capacitância pode atribuir-se à dupla camada elétrica ($15 \le C_{dl} \le 40\,\mu F\ cm^{-2}$) ou a um adicional efeito provocado por uma camada de espécies adsorvidas, fenômeno conhecido como pseudocapacitância ($\geq 10C_{dl}$).

Outro tipo de representação é o Diagrama de Bode, Figura 2.10, que organiza os dados como módulo da impedância |Z| e a mudança de fase θ, ambos como ordenadas em função da frequência ω. Este diagrama apresenta algumas vantagens sobre o diagrama de Nyquist. O diagrama Bode usa o logaritmo da frequência para permitir uma ampla visualização dos efeitos resistivos e capacitivos. A curva log|Z| *vs.* logω pode fornecer valores de R_p e R_Ω. A altas frequências, a resistência ôhmica domina a impedância e log(R_Ω) pode ser lido no patamar inferior da curva. A baixas frequências, a R_p também contribui e o log(R_Ω+R_p) pode ser lido no patamar superior da curva. Em frequências 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 ω=1 (logω=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$1nFcm^{-2}) onde $R_p >> R_\Omega$. 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^o.

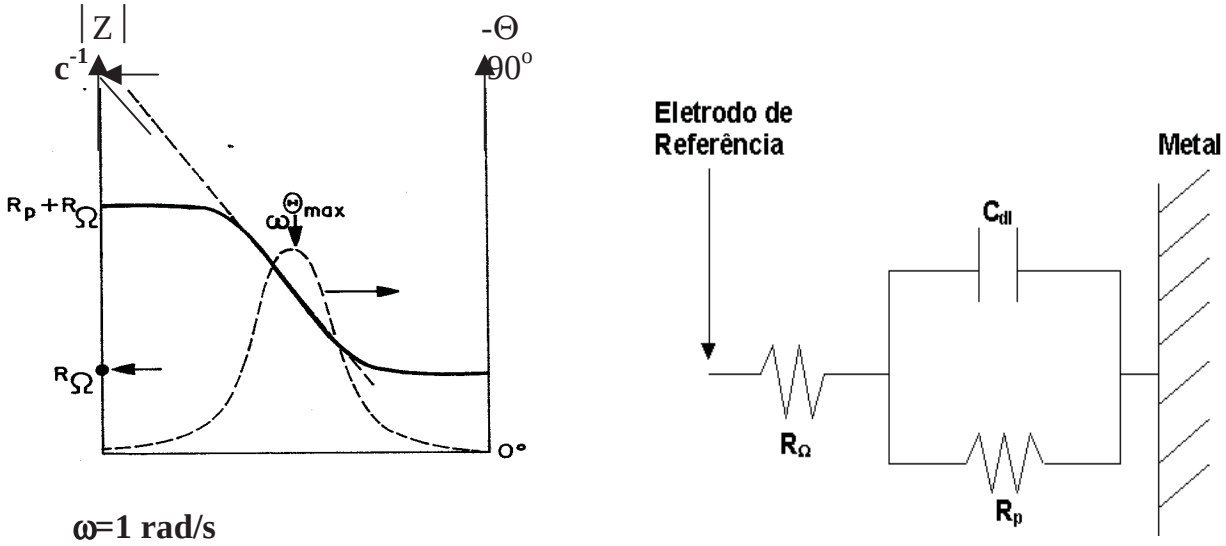


Figura 2.10 - Diagrama de Bode e circuito equivalente de uma interface eletroquímica simples.

(No diagrama, o módulo e a frequência estão em escala logarítmica)

Em frequências intermediárias, θ aumenta com o aumento da componente imaginária, Z", e atinge um valor máximo de 90^o quando o comportamento da célula é puramente capacitivo. Em ângulos menores que 90^o, detecta-se uma resposta resistiva-capacitiva (RC). A frequência onde a fase é máxima, equação (2), também indica o ponto de inflexão da reta.

$$\omega(\Theta max) = (1/CR_p)[(1+R_p/R_\Omega)]^{1/2} \qquad (2)$$

A confiabilidade nas medidas de impedância pode ser avaliada através da análise de Kramers-Kronig (K-K). Os dados experimentais podem ser interpretados com o auxílio de um programa que possa simular os espectros a partir de:

1) uma função de transferência construída a partir das supostas etapas

envolvidas no mecanismo de reação, procurando sempre a melhor aproximação teórica-experimental;

2) um circuito elétrico equivalente constituído por elementos do tipo RC baseado em um modelo físico-químico da interface eletroquímica. Cabe mencionar que diferentes circuitos, principalmente os constituídos por muitos elementos, podem simular a mesma resposta eletroquímica, provocando, assim, uma certa ambiguidade em termos de equivalência. Como exemplo, se apresentam dois circuitos frequentemente utilizados para interpretar processos de corrosão, onde os mesmos parâmetros não necessariamente são atribuídos aos mesmos fenômenos. Para certa combinação de valores ($R_2>R_1$ e $Q_1>Q_2$), as duas constantes de tempo ($\tau=RC$) observadas no diagrama de Bode, Figura 2.11, podem ajustar-se com a mesma precisão.

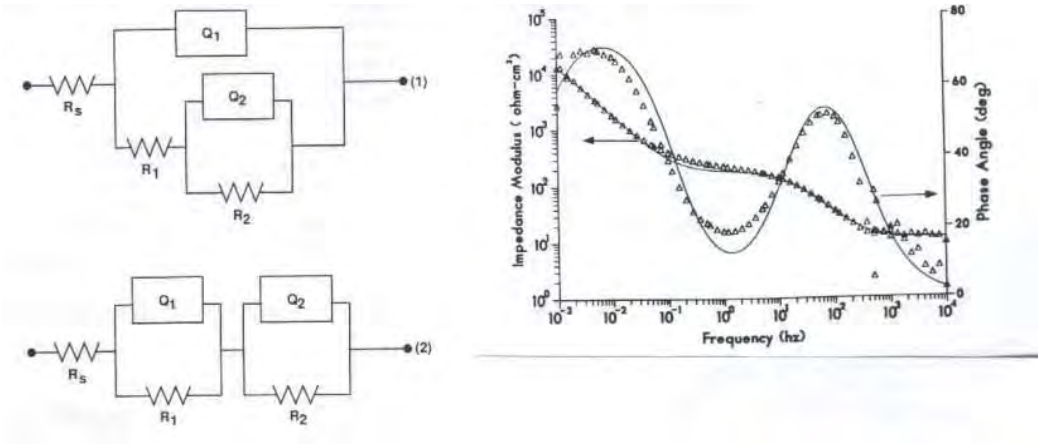


Figura 2.11 - Circuitos Equivalentes Diagrama de Bode Experimental (Δ) e Simulado (—)

Linguagem Boukamp: Circuito (1) $R_s(Q_1(R_1(R_2Q_2)))$ e Circuito (2) $R_s(R_1Q_1)(R_2Q_2)$

As medidas de impedância podem revelar as diferentes etapas de um mecanismo:
1) Cada etapa de um mecanismo eletroquímico tem uma constante de velocidade;
2) Cada constante de velocidade está associada com um elemento RC;
3) Após a aplicação de uma perturbação, cada elemento RC tem um tempo de relaxamento. À frequência característica, o tempo de relaxamento se conhece como constante de tempo (τ).

4) Cada constante de tempo está representada por: i) um semicírculo no Nyquist; ii) um pico na fase do Bode; iii) uma inclinação no módulo do Bode.

Os dados experimentais podem ser interpretados com o auxilio de um programa de simulação dos espectros através de: 1) um circuito elétrico equivalente baseado um modelo físico-químico; 2) uma função de transferência construída a partir de um mecanismo de reação (equações 3 e 4).

Na impedância, segundo Silverman (1993), o elemento de fase (θ) constante $Q=[(A(j\omega)^{\beta}]^{-1}=R[(j\omega\tau)^{\beta}]^{-1}$ junto com β, compreendido geralmente entre 0,5 e 1, são parâmetros de ajuste que fornecem a contribuição de impedância da capacitância.

Circuito em paralelo

Função de Transferência: $$Z= R_S + \frac{R_1R_2Q_1 + R_1Q_1Q_2 + R_2Q_1Q_2}{R_1R_2 + R_1Q_2 + R_2Q_1(1+ Q_2/Q_1) + Q_1Q_2} \quad (3)$$

Circuito em série

Função de Transferência: $$Z= R_S + \frac{R_1R_2Q_1(1+ Q_2/Q_1) + R_1Q_1Q_2 + R_2Q_1Q_2}{R_1R_2 + R_1Q_2 + R_2Q_1 + Q_1Q_2} \quad (4)$$

2.3. Processos de corrosão em presença de um filme

2.3.1 Filme com estrutura não porosa

Considerando que um filme bloqueia o caminho para a superfície metálica, a resposta de impedância estará determinada principalmente pela resistência e capacitância do filme, Figura 2.12.

Considera-se a formação de um filme de espessura uniforme a partir de outro preexistente formado espontaneamente. O mecanismo de crescimento do filme passivo não muda com o tempo de exposição, portanto, é esperada uma constante de tempo durante seu espessamento (equação 5).

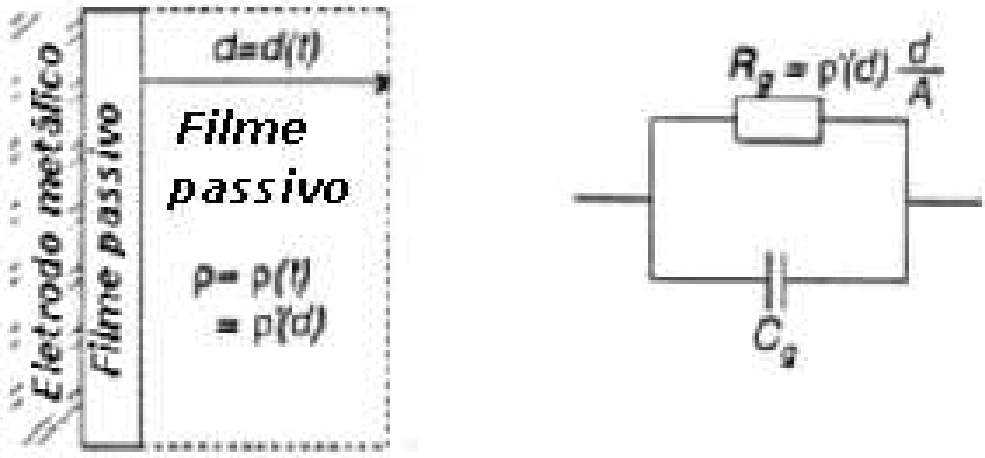


Figura 2.12 - Modelo Físico-químico

Função de transferência: $Z_t = \frac{\rho'(d)\ d\ A^{-1}}{1+j\omega\ \rho'(d)\ \varepsilon_0\varepsilon}$ (5)

ρ'(d), d e ε: resistividade (ohm cm), espessura (cm) e constante dielétrica do filme

ε_0: permitividade do vácuo ($8{,}854 \times 10^{-14}$ F cm^{-1}) A: área geométrica (cm^2)

Segundo Frers *et al.* (1990), a capacitância C_g deve representar a interface metal/filme/eletrólito [$C_g^{-1} = C_{filme}^{-1} + C_{dl}^{-1}$].

Burleig e Smith (1991) apresentaram o comportamento capacitivo de um filme de elevada resistividade e diferentes espessuras.

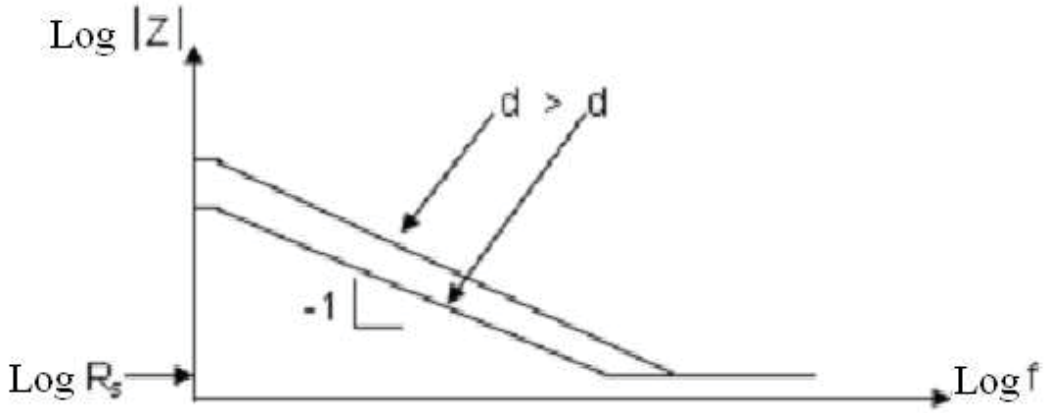


Figura 2.13 - Diagrama de Bode: efeito da espessura do filme no módulo

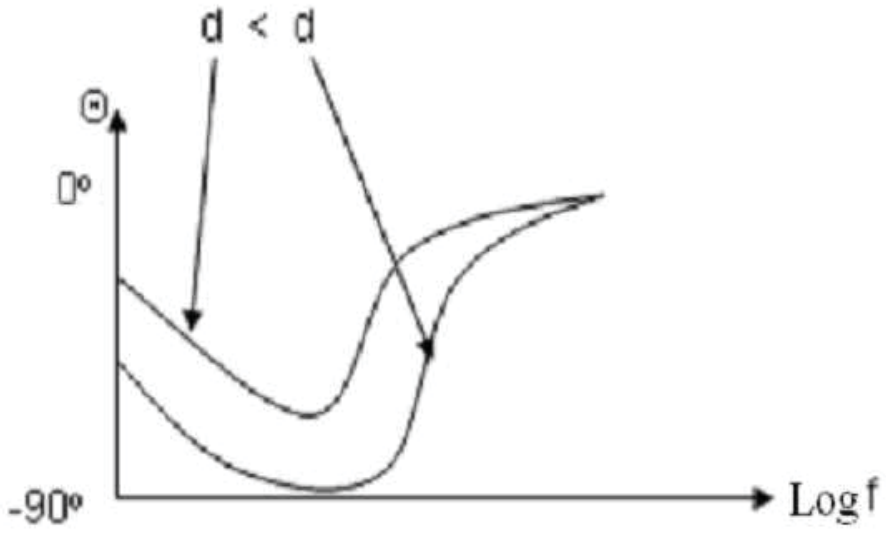


Figura 2.14 - Diagrama de Bode: efeito da espessura do filme na fase

Al-Kharafi e Badawy (1995), baseados na relação inversa entre a capacitância (C) e a espessura do filme (d), Figuras 2.13 e 2.14, estudaram, no potencial em circuito aberto, a variação da capacitância com o tempo de exposição (t), Figura 2.15, e estabeleceram uma equação (equação 6) para a velocidade de dissolução do filme.

$$C^{-1} = C_0^{-1} - Bt^{1/2} \qquad (6)$$

$C = |Z|^{-1}$ quando $f = 0{,}158$ Hz

C_0: capacitância do filme existente no tempo t=0 (obtida por extrapolação)
B: constante de velocidade associada à dissolução do filme

Uma mudança na inclinação da reta indica uma mudança na velocidade de dissolução (B'). O fenômeno foi associado com a dissolução de um segundo filme mais compacto. Neste contexto, a resistência de polarização [$\lim_{\omega \to 0} Z(j\omega)$] *versus* $t^{1/2}$ se comporta de forma inversa à capacitância.

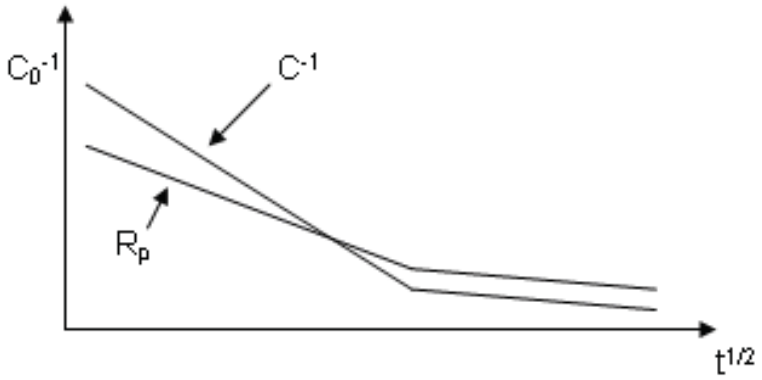


Figura 2.15 - Variação da capacitância e da resistência com o tempo de exposição

Jüttner (1990) apresenta um modelo de interface denominado estrutura Sandwich, Figura 2.16, onde o filme está constituído por duas camadas, uma interna em contato com o metal (EC) caracterizada por ($R_{L1}C_{L1}$) e outra externa em contato com o eletrólito (lC) caracterizada por ($R_{L2}C_{L2}$) tendo como função de transferência a equação (7).

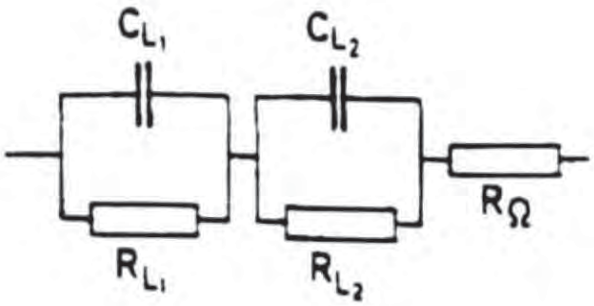


Figura 2.16 - Circuito Equivalente Modelo Físico-químico

$$Z_L(s) = Z_{L1}(s) + Z_{L2}(s) \quad (7)$$

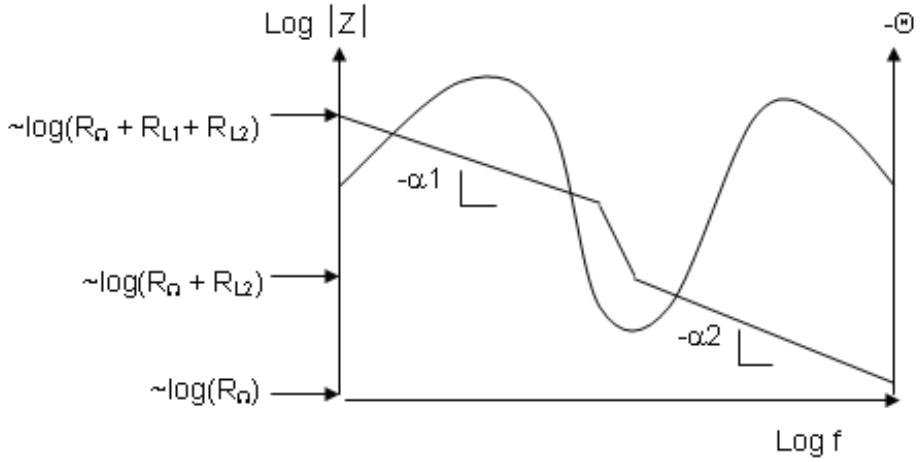


Figura 2.17 - Diagrama de Bode apresentando duas constantes de tempo (τ=RC)

Segundo Mansfeld et al. (1989), uma função de transferência alternativa é a seguinte: $Z_t(j\omega) = R_\Omega + R_{L2}\,[1+(j\omega\, R_{L2}C_{L2})^{\alpha 2}]^{-1} + R_{L1}\,[1+(j\omega\, R_{L1}C_{L1})^{\alpha 1}]^{-1}$, onde $0<\alpha\leq 1$ é uma medida do afastamento do comportamento capacitivo, originado pela heterogeneidade superficial (Figura 2.17).

2.3.2 Filme com estrutura porosa ou com pites

Considerando a presença de um filme com certa descontinuidade, a resposta de impedância dependerá das frações relativas de área coberta pelo filme/superfície ativa. Diferente do caso imediatamente anterior, os circuitos equivalentes serão combinações em paralelo de elementos que representam os processos que acontecem em cada fração.

Mansfeld et al. (1990) caracterizaram a resposta de impedância de um sistema que apresentou corrosão localizada após um determinado tempo de exposição. Através de um modelo físico-químico, Figura 2.18, de uma superfície parcialmente corroída $[(\theta Z_p)^{-1}+((1-\theta)Z_u)^{-1}]$, foi proposto um circuito equivalente, Figura 2.19, o qual está sustentado pelo ótimo ajuste das curvas simuladas com as experimentais. Para alcançar esta aproximação foi necessária a utilização do elemento de fase constante (CPE ou Q).

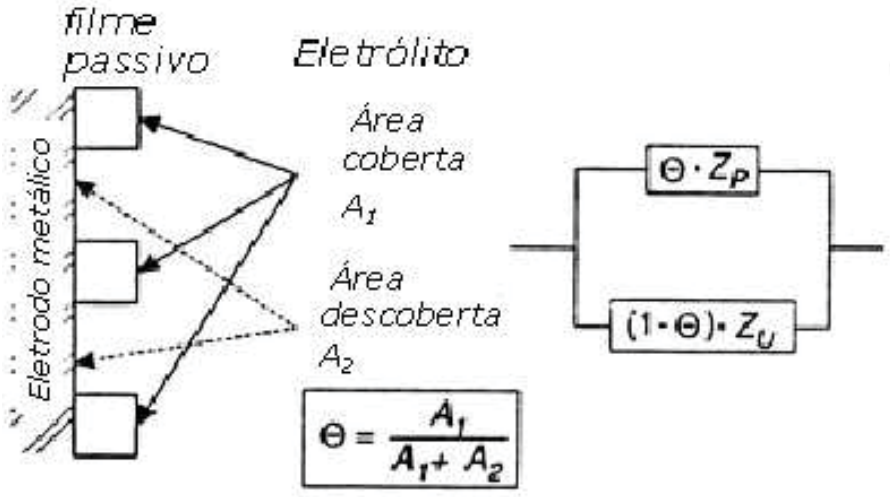


Figura 2.18 - Modelo Físico-químico

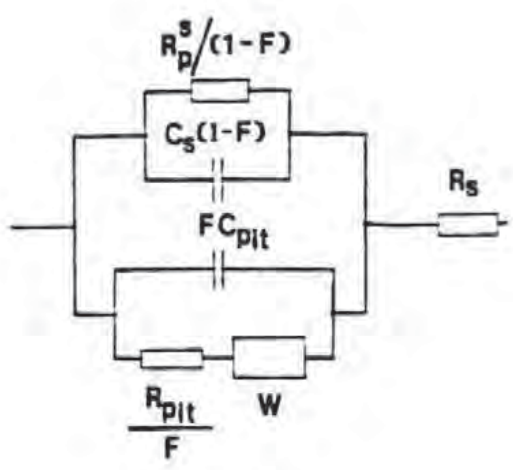


Figura 2.19 - Circuito Equivalente

Função de Transferência: $Z_t(j\omega) = \frac{\{R_p/[1+j\omega R_p(C_p+FC_{pit})]\}\, Z_{pit}(j\omega)}{\{R_p/[1+j\omega R_p(C_p+FC_{pit})]\}+Z_{pit}(j\omega)}$ (8)

com $Z_{pit}(j\omega)=R_{pit}/F+W(j\omega)$

R_s: resistência do eletrólito R_p^s: resistência de polarização

C_s: capacitância do filme C_{pit}: capacitância associada ao pite

R_{pit}: resistência no pite (proporcional à profundidade do pite, l_{por} em Juttner, Lorenz e Paatsch 1989).

F: fração de área corroída por pite (1-θ). Neste caso foi considerada menor que 0,05 (5%).

W: linha de transmissão que domina a Z(jω) nas baixas ω onde os pites são detectados $W = K\, F^{-1}(j\omega)^n$, onde $-1 \leq n \leq 0$ e K são constantes que dependem do sistema de eletrodo.

Segundo Macdonald (1990), a impedância em um poro varia com a frequência como um circuito de múltiplas malhas, conhecido como linha de transmissão.

A capacitância total, de acordo com o circuito equivalente, é $C_t = C_s(1-F) + FC_{pit}$ com tempos de exposição muito curtos $F \approx 0$ (o filme cobre a superfície metálica), $C_t \approx C_s$ e $R_p^s(1-F) \approx R_p^s$ são a capacitância e a resistência do filme, e $Z(j\omega) = R_s + R_p^s [1+(j\omega R_p^s C_s)^{\alpha}]^{-1}$ é a função de transferência. Com maiores tempos, os parâmetros devem ser calculados através do procedimento descrito por Shih e Mansfeld (1989).

Assim como em Juttner (1990), cada elemento constituinte do circuito equivalente não pode ser desacoplado de F ou θ para realizar a simulação, portanto, essas frações devem ser medidas para estudar as dependências dos parâmetros com o tempo. Conhecida a variação de F com t, através de R_{pit}/F é possível determinar a lei de crescimento do pite, Figura 2.20.

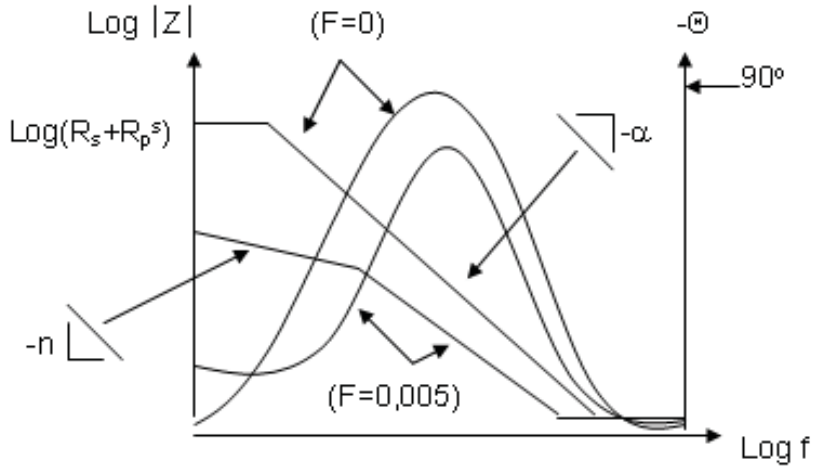


Figura 2.20 - Diagrama de Bode: efeito da fração de área corroída por pite

Similar como em Al-Kharafi e Badawy (1995), C_t aumenta e R_p^s diminui com o tempo de exposição. No presente caso, após um tempo de indução FC_{pit} e $F^{-1}R_{pit}$ começam a contribuir significativamente provocando a diminuição da fase e do módulo.

Juttner (1990) também estudou a resposta de impedância de uma superfície parcialmente coberta por um filme tridimensional, Figura 2.21.

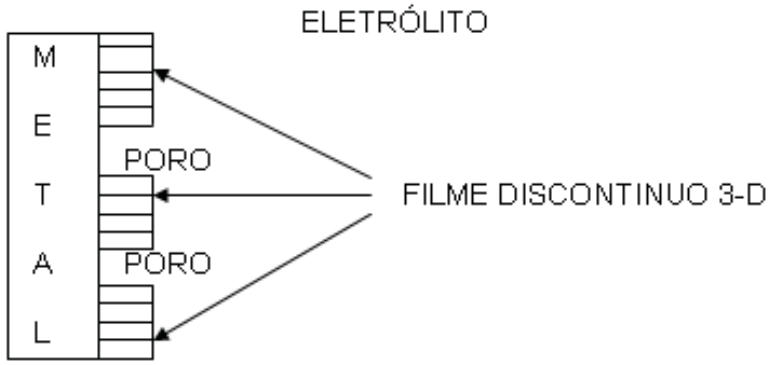


Figura 2.21 - Modelo Físico-químico

Neste caso, a Função de Transferência $Z(j\omega)^{-1}=[\theta Z_L(j\omega)]^{-1}+[(1-\theta)Z_{corr}(j\omega)]^{-1}$ será a soma da impedância do filme $Z_L(j\omega)=R_L(1+j\omega C_L R_L)^{-1}$ e da impedância do processo de corrosão $Z_{corr}(j\omega)=R_{\Omega,por}+Z_{SR}[1+(j\omega C_{dl}Z_{SR})^{\alpha}]^{-1}$, onde Z_{SR} é a impedância faradáica. Como o processo de ativação é suposto acontecer na interface metal/eletrólito no fundo do poro $Z_{SR} \approx R_p$, Figuras 2.22 e 2.23.

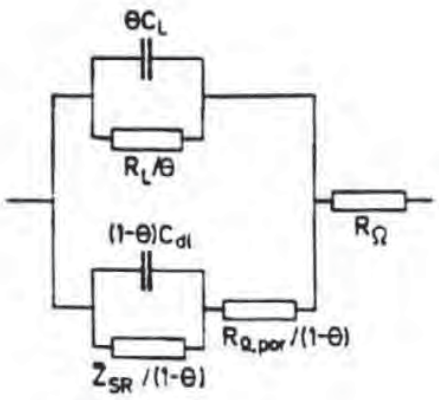


Figura 2.22 - Circuito Equivalente

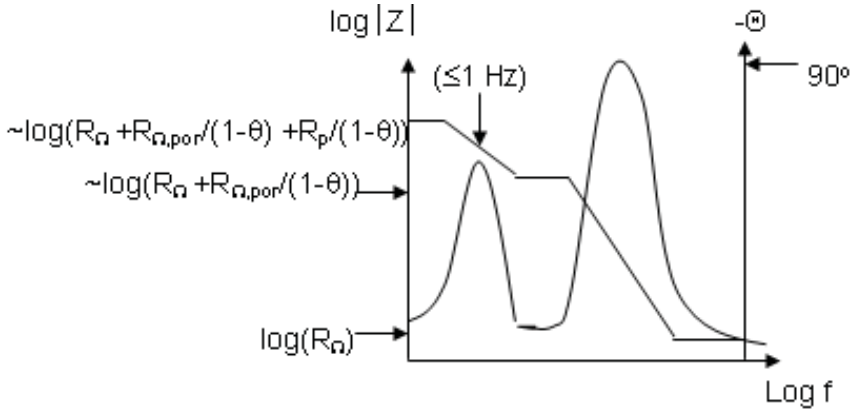


Figura 2.23 - Bode apresentando uma segunda constante de tempo nas baixas f devido (1-θ)

- Jüttner, Lorenz e Paatsch (1989) também consideraram a formação de filmes com estrutura Sandwich, com duas camadas de diferentes características (R_LC_L).

  - Modelo de Pite Passivo, Figura 2.24, formado por uma camada interna não porosa denominada barreira (L1) e uma externa porosa de igual ou maior espessura (L2).

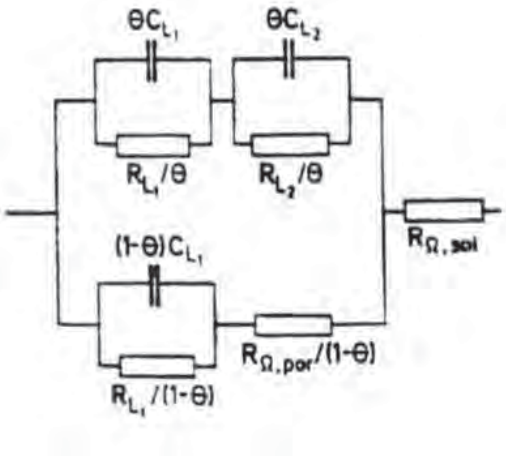


Figura 2.24 - Circuito Equivalente Modelo de Pite Passivo

- Modelo de Pite Ativo, Figura 2.25, formado por duas camadas porosas (L1 e L2) que permitem a dissolução do metal (Z_{SR}).

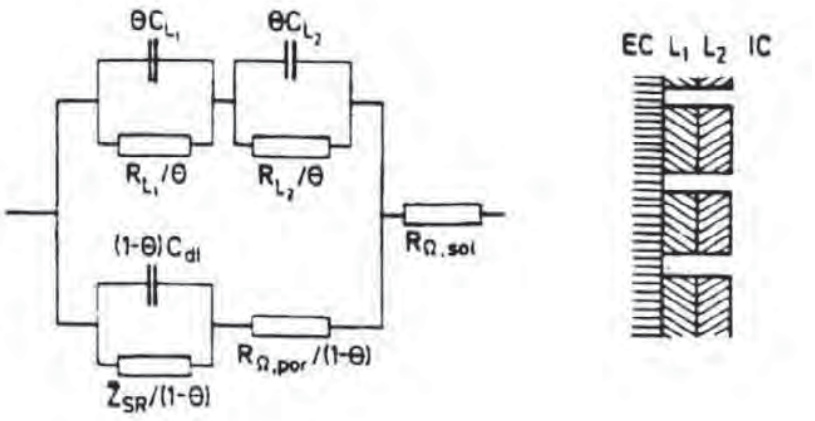


Figura 2.25 - Equivalente Modelo de Pite Ativo Circuito

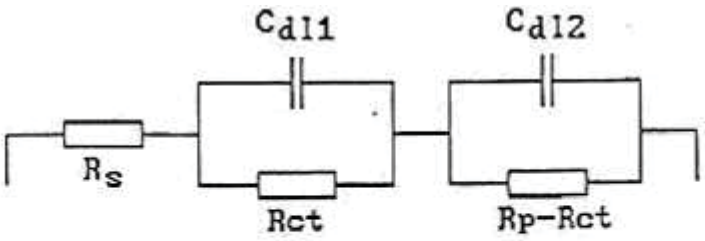
Função de Transferência: $Z_L(j\omega)^{-1} = [\theta Z_{L1+L2}(j\omega)]^{-1} + [(1-\theta)Z_{corr}(j\omega)]^{-1}$ (9)

Como uma primeira aproximação, os parâmetros $R_{L1}C_{L1}$ e $R_{L2}C_{L2}$ são calculados a partir do circuito constituído pelo ramo superior dos circuitos equivalentes, que na prática significa tempos curtos de exposição onde supostamente o pite não foi iniciado $(1-\theta) \approx 0$, equação (9).

Segundo Mansfeld e Kendig (1988), quando na camada externa a fração de área ativa [$F=(1-\theta)$] está constituída por poros abertos, $R_{\Omega,por}$ é desprezível e pode ser eliminada do circuito equivalente. A mesma consideração pode ser feita para pequenos valores de (l_{por}/A_{por}).

Mansfeld (1993) estudou o comportamento capacitivo-indutivo associado com processos de corrosão por pite. A ocorrência de um semicírculo indutivo na região de baixas frequências é característica de filmes porosos, em particular, sistemas com

grande tendência à corrosão localizada (E_{pit}-$E_{corr} \rightarrow 0$). Resultados publicados por Barbucci et al. (2000), conduzem à mesma conclusão.



$$Z = R_s + \frac{Rct}{1 + (jwC_{dl1}Rct)^{a1}} + \frac{Rp - Rct}{1 + (jwC_{dl2}(Rp-Rct))^{a2}} \qquad (10)$$

Figura 2.26 - Circuito Equivalente e Função de Transferência

R_s: resistência do eletrólito

R_p: resistência de polarização ($\lim_{\omega \rightarrow 0} Z(j\omega)$)

R_{ct}: resistência de transferência de carga ($R_{ct} > R_p$)

C_{dl1}: capacitância da dupla camada elétrica

(R_p - R_{ct}) e C_{dl2}: resistência e capacitância associadas com a resposta de impedância a baixas frequências.

a1 e a2: parâmetros de ajuste $0<a\leq1$, Figuras 2.26 e 2.27.

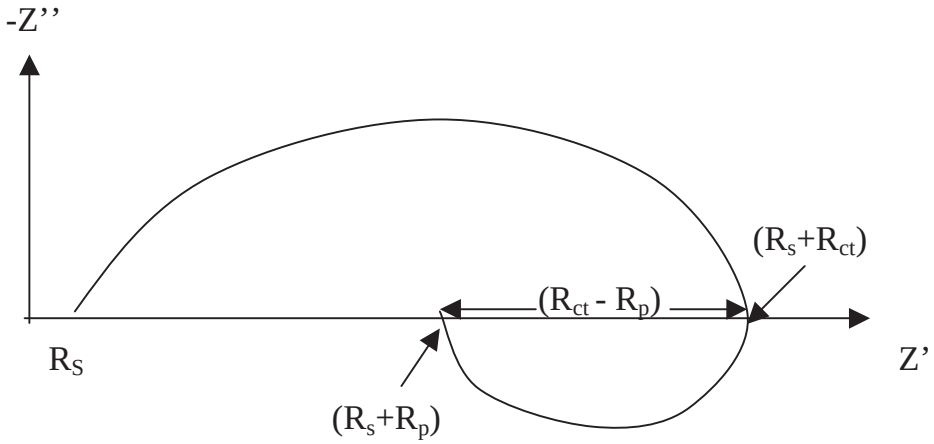


Figura 2.27 - Diagrama de Nyquist apresentando um semicírculo indutivo

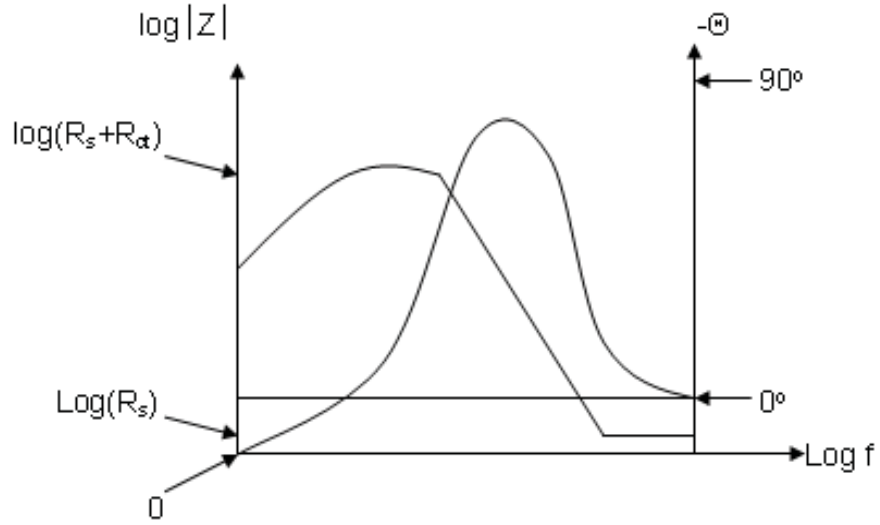


Figura 2.28 - Diagrama de Bode revelando o comportamento indutivo

Assim como a depressão nos semicírculos, um indutivo também é associado com um processo que envolve ânions adsorvidos, Figura 2.28 (BESSONE et al. 1992; WIT; LENDERINK, 1996).

Keddam et al. (1997) estudaram a resposta de impedância de materiais que apresentaram esfoliação ou corrosão intergranular. Duas características desses processos foram determinadas no Nyquist: um processo de difusão nos poros do filme e nas lamelas do substrato associado com a linearidade nas altas frequências (na representação de Bode seria $22,5^{o} \leq \Theta \leq 45^{o}$), e um valor de capacitância elevado (mF/cm^2) associado com o semicírculo capacitivo (------) nas baixas frequências. Como o aumento do tempo de exposição, o comportamento capacitivo aumenta e o indutivo diminui como consequência do aumento da área ativa da superfície, Figura 2.29.

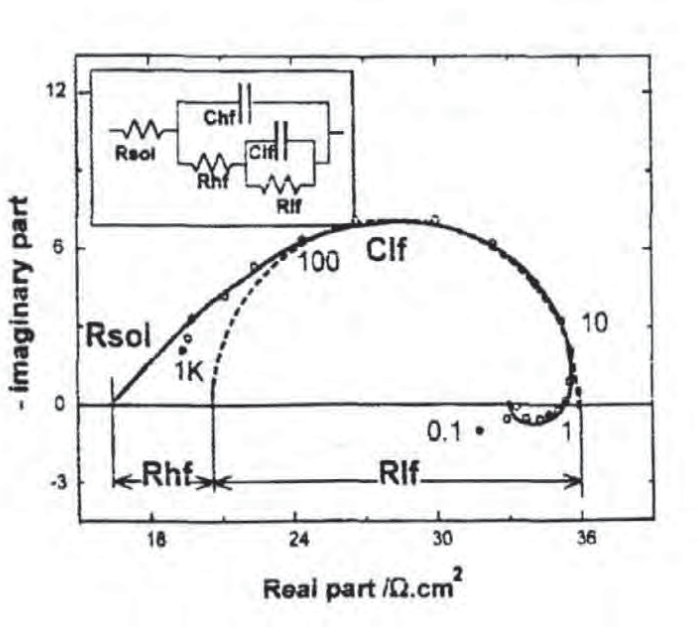


Figura 2.29 - Circuito Equivalente e Diagrama de Nyquist

R_{sol}: resistência do eletrólito

R_{hf}: resistência do eletrólito no poro do filme e na lamela do substrato

C_{hf}: capacitância interfacial metal/filme/eletrólito

R_{lf}: resistência de transferência de carga (inversamente proporcional a i_{corr})

C_{lf}: capacitância interfacial (diretamente proporcional à área ativa da superfície).

3. MATERIAIS E MÉTODOS

Na Figura 3.1 está representada, na forma de um fluxograma, a seqüência das etapas descritas no procedimento experimental realizado.

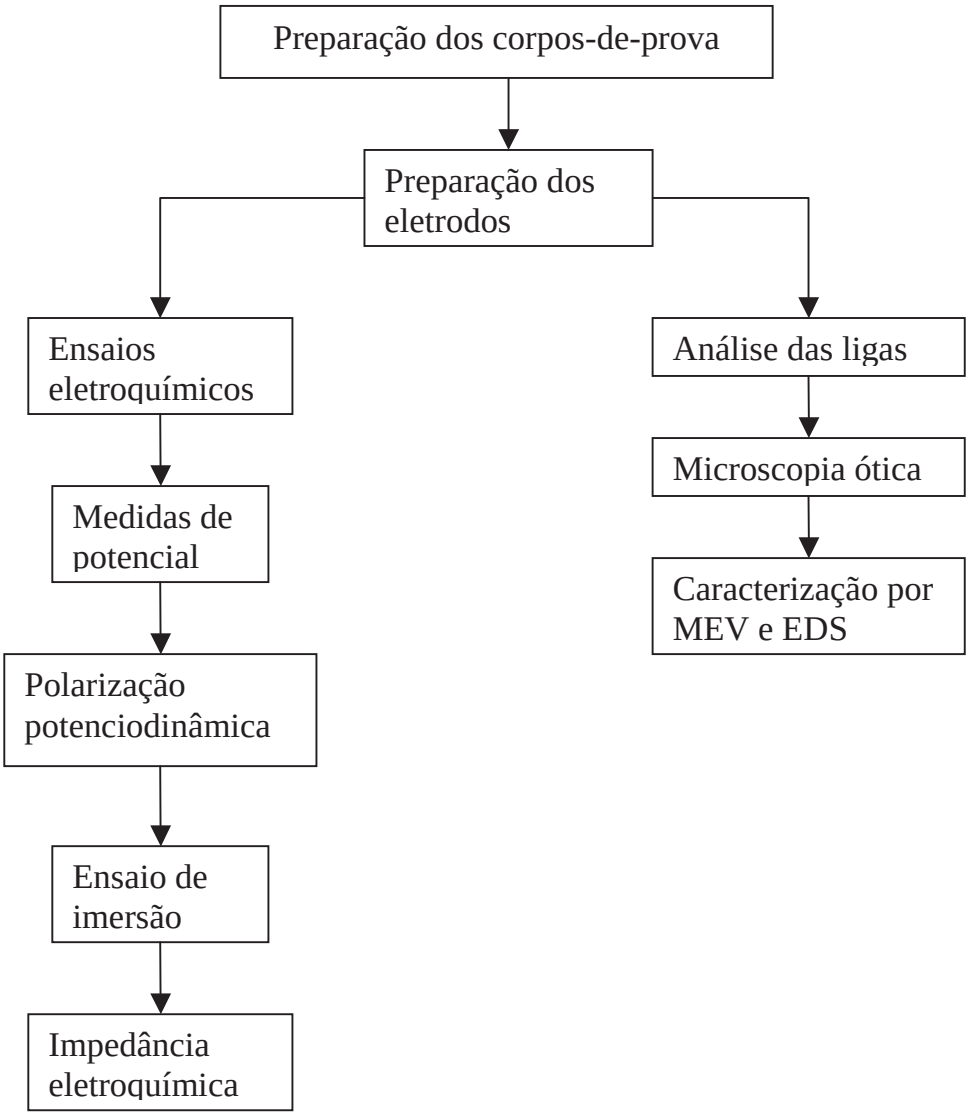


Figura 3.1 – Fluxograma para obtenção e estudo das ligas.

3.1 Materiais

As ligas utilizadas para o desenvolvimento deste trabalho foram fornecidas pelas empresas American Dent-All (EUA), Wilcos Comercial Ltd (Brasil) e BEGO

Alemanha) sob as denominações Wiron 99, Nichron e Superbond, tratadas aqui como W 99, N e SB, respectivamente.

As ligas de níquel-cromo-molibdênio são comercializadas na forma de tarugos na condição bruta de fusão e suas composições químicas estão especificadas nas normas européias (CE 0044, CE 0510; EN ISO 22674:2006; EN ISO 9693:2000). A composição percentual em massa das ligas está apresentada na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Composição das ligas utilizadas no trabalho.

LIGA	COMPOSIÇÃO % MASSA						
	Ni	Cr	Mo	Be	Si	Al	Co
Superbond	61	25	10,5	–	1,5	-	-
Wiron 99	65	22,5	9,5	–	–	1,8	-
Nichrom	62	32,7	1,0	-	-	-	3,0

3.1.1 Eletrólitos

As soluções, apresentadas a seguir, foram preparadas com água destilada e reagente de grau analítico:

Fluoreto de Sódio.....NaF
Marca do reagente: Nuclear
P.M. = 42 g/mol

Cloreto de Sódio……..NaCl
Marca do reagente:CAAL
P.M. = 58,44

Ácido Fluorídrico.....HF
Marca do reagente: Cromoline
P.M. = 20,01 g/mol

Os ensaios foram realizados utilizando-se, como eletrólito, soluções aquosas de NaF 0,08 mol/L. Quando necessário, as soluções foram ajustadas a pH 4,7 pela adição de ácido fluorídrico, ou hidróxido de sódio 0,01 M, empregando-se um pHmetro com eletrodo de vidro e o auxílio de um agitador magnético.

Para a preparação de 1 L de solução tampão, foram pesados 3,255 g NaF e o pH desta solução foi ajustado para 4,7 pela adição de HF 40% (d = 1,128 g/cm^3). Para o cálculo do pH desta solução, foi utilizada a relação de Henderson-Hasselbalch, equações (11) e (12), levando-se em consideração que a quantidade máxima de íons fluoreto deve ser 1500 ppm, de acordo com a legislação (ISO 11.609, de dezembro de 1995: Toothpastes – Requirements, Test Methods and Marking. Portaria nº 21, de 25 de outubro de 1989, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde).

$$pH = pK_a + \log \frac{[NaF]}{[HF]} \qquad (11)$$

$$pH = 3{,}167 + \log \frac{0{,}0775}{0{,}0025} = 4{,}7 \qquad (12)$$

3.2 Métodos

A metodologia de trabalho consistiu na confecção dos corpos de prova (cdp) e eletrodos de trabalho (ET), análise metalográfica antes e após o ensaio de corrosão, utilizando-se microscopia óptica e análise de imagens. Para os estudos de corrosão foram empregados diferentes tipos de ensaios, tais como medidas de potencial em circuito aberto, registro de curvas de polarização potenciodinâmicas, voltametria cíclica e espectroscopia de impedância eletroquímica.

Para avaliar o tipo de ataque corrosivo na superfície de cada uma das ligas estudadas, as superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (SEM), com análise elementar utilizando-se espectroscopia por dispersão de energia, EDS.

As imagens mais conhecidas por SEM são as imagens topográficas. Tais imagens são obtidas a partir de elétrons de menor energia, elétrons secundários, SE, que colidem com a superfície da amostra e por choques inelásticos são refletidos. No entanto, existem aquelas imagens geradas a partir de elétrons denominados retroespalhados, BE. Este tipo de imagem traz consigo informações da própria composição química superficial, que quando captadas e interpretadas pelo sistema, fornecem imagens não mais por contraste topográfico, mas sim por contraste de peso atômico. A imagem por BE é formada por elétrons que emergem da superfície após consecutivos espalhamentos elásticos essencialmente com o núcleo atômico. Nesse processo, o elétron se desvia de sua trajetória inicial de 2 a 5º por choque, mas sem alterar significativamente a sua velocidade e consequentemente sua energia cinética.

Como resultado final desse espalhamento, cerca de 30% dos elétrons incidentes emergem da superfície. Essa fração emergente é tão maior quanto maior o peso atômico do elemento presente na superfície (GOLDSTEIN, 2003).

As medidas de impedância foram realizadas nos respectivos potenciais de circuito aberto de cada sistema avaliado, alcançados no estado estacionário. Utilizou-se um potenciostato da Autolab com Analizador de Resposta de Frequência (FRA), Figura 3.10, aplicando-se 10 mV de amplitude de perturbação no potencial, na faixa de frequência que variou de 100 kHz a 10 mHz, com obtenção de 10 pontos por década de frequência.

Para a realização deste ensaio, os eletrodos foram lixados com lixas d'água de diferentes granulações (80, 220, 600, 1200 e 1500 mesh) e posteriormente lavados com acetona em um banho ultra-sônico durante quinze minutos, subsequentemente enxaguados com água destilada, secos em um fluxo de ar e imersos na solução contendo íons fluoreto, durante o período de monitoramento de 26 horas.

3.2.1 Ensaio de imersão

Os ensaios de corrosão foram realizados com o auxílio das normas técnicas da American Society For Testing and Materials (ASTM G5-94, 1990). Como eletrólito

utilizou-se solução de NaF 0,08 mol/L, (pH 4,7). As amostras foram lixadas com lixas d'água de granulação de 80, 220, 600, 1200 e 1500 mesh e desengraxadas, com acetona, em um banho ultra-sônico durante 15 minutos, enxaguadas com água destilada e finalmente secas em um fluxo de ar. Posteriormente, foram imersas em solução de NaF 0,08 mol/L (pH 4,7) por um período de 26 horas a 37° C ± 2°C.

3.2.2 Microscopia óptica (OM)

A caracterização da microestrutura das ligas de Ni-Cr (N, SB e W 99) foi feita através de microscopia óptica (OM), microscopia eletrônica de varredura (SEM) e análise elementar por espectroscopia por dispersão de energia de raios X (EDS). As amostras foram analisadas após o polimento mecânico até a obtenção de uma superfície espelhada e, depois, submetidas a um ataque eletrolítico, utilizando-se uma solução de HCl 20% (m/m) como eletrólito. Uma fonte de corrente contínua HEWLETT PACKARD E 3610A foi empregada, aplicando-se uma tensão de 2,0 V e corrente de 0,25 A, durante 3s, numa célula de corrosão tipo béquer, com capacidade de 100 mL de solução, utilizando como contra-eletrodo uma espiral de platina (SILVA, 2011).

Na análise microestrutural as amostras foram lixadas com lixas de 220 a 1500 mesh, polidas em um pano de polimento com pasta de diamante de 3 μm, submetidas a um ataque eletrolítico em solução de HCl 20% (m/m), e as imagens foram capturadas em um Microscópio ótico NIKON EPIPHOT 200 com câmera de vídeo ZEISS AXIOCAM ICc 3 (Figura 3.5) munido de programa ZEISS AXIOVISION para captura e análise das imagens.

3.3 Ensaios eletroquímicos

O estudo eletroquímico foi realizado a 37 ºC ± 1°C. Para este propósito utilizou-se uma célula convencional termostatizada de vidro, Figura 3.1, e um eletrodo de referência (EF) de Ag/AgCl, $KCl_{sat.}$. Como eletrólito utilizou-se soluções de NaF 0,08

mol/L, ajustadas a pH 4,7. O equipamento usado foi um potenciostato/galvanostato EG&G PAR 283 (Figura 3.7) com um computador acoplado para o controle e processamento dos dados. Antes de cada medida, as superfícies das ligas tiveram que ser finamente polidas, livres de riscos quando observadas no microscópio.

Figura 3.2 - Célula eletroquímica convencional termostatizada de vidro borosilicato

3.3.1 Eletrodos

Na construção dos eletrodos de trabalho foram utilizadas as ligas N, W 99 e S na condição “como recebidas”. Na célula eletroquímica convencional termostatizada de vidro borosilicato, Figura 3.2, os corpos de prova possuíram forma cilíndrica, com área de trabalho de acordo com a Tabela 3.2.

Tabela 3.2 – Áreas dos corpos de prova utilizados nas medidas

LIGA	ÁREA (cm^2)
SB	0,554
W 99	0,515
N	0,398

O material foi polido mecanicamente após a usinagem. Uma das extremidades foi perfurada e, com o auxílio de tinta de prata fixada a um fio de latão de 0,2 cm de diâmetro e 15 cm de comprimento, adaptada ao contato elétrico. O conjunto foi desengraxado com acetona em um banho de ultra-som durante 15 minutos. O cilindro metálico foi centralizado em um tubo de polietileno e preso por uma garra, fixada a um suporte metálico. O espaço entre o metal e o tubo foi preenchido com resina poliéster de polimerização rápida, mantendo o tubo na posição vertical para facilitar a saída das bolhas de ar presentes no interior. Estes eletrodos possuíam área geométrica na forma de disco plano, Figura 3.3.

Figura 3.3 - Eletrodo de trabalho utilizado na célula convencional

Foi utilizado um eletrodo de referência de Ag/AgCl (KCl saturado) para a realização dos experimentos neste trabalho. Os eletrodos de referência são sistemas eletroquímicos com potenciais fixos conhecidos, cujo uso é necessário quando se pretende avaliar 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 e diminuir a resistência entre eletrodos de trabalho e de referência, utilizou-se um capilar de “Luggin”, uma peça de vidro dentro da qual é inserido o eletrodo de referência e cuja ponta, finamente estirada, é colocada próxima ao eletrodo de trabalho. Como eletrodo auxiliar, foi utilizado um bastão de grafite.

3.4 Equipamentos

Foram utilizados os seguintes equipamentos:

- PHmetro HANNA modelo HI 221 calibration check com eletrodo combinado, no ajuste das medidas de pH de cada solução preparada, Figura 3.4.

- Politriz STRUERS modelo DP-10, empregada para o polimento mecânico das ligas, Figura 3.5.

- Microscópio Nikon Epiphot 200 e câmera Diagnostic Instruments Spot Insight QE, utilizados para a Microscopia Óptica, Figura 3.6.

- Potenciostato MQPG-01, acoplado a um computador através de uma interface MQ/12/8PCC (FEG/UNESP), utilizado para as medidas de potencial em circuito aberto-tempo, Figura 3.7.

- Potenciostato EG&G PAR 283 (FEG/UNESP), Figura 3.8, utilizado na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmicas e voltametria cíclica.

- Termostato TECNAL modelo TE-184 (FEG/UNESP), Figura 3.9, utilizado nas medidas de espectroscopia de impedância eletroquímica.

- Autolab acoplado a um computador, Figura 3.10, utilizado na obtenção de curvas de impedância.

Figura 3.4 - pHmetro HANNA modelo HI 221 calibration check com eletrodo combinado de vidro

Figura 3.5 - Politriz STRUERS modelo DP-10 empregada para o polimento mecânico das ligas

Figura 3.6 - Microscópio Nikon Epiphot 200 e câmera Diagnostic Instruments Spot Insight QE, para a Microscopia Óptica

Figura 3.7 - Potenciostato micro modelo MQPG-01

Figura 3.8 - Equipamento Potenciostato/Galvanostato - EG&G PAR - Modelo 283

Figura 3.9 – Termostato TECNAL modelo TE-184 (FEG/UNESP

Figura 3.10 – Potenciostato Autolab acoplado a um computador

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1 Técnicas não eletroquímicas

4.1.1 Estudo microestrutural das ligas Ni-Cr

A fabricação de próteses metálicas à base de Ni-Cr passa por um processo de fusão seguido de solidificação. A solidificação inicia-se pela formação de pequenos núcleos, que em seguida crescem mais acentuadamente seguindo certas direções do espaço dando origem a braços, originando sucessivamente formações arborescentes denominadas dendritas (GOLDSTEIN, 2003). À medida que os braços das dendritas vão crescendo e engrossando, preenchem o espaço que anteriormente se encontrava no estado líquido. Ou seja, o material vai gradualmente passando do estado líquido para o estado sólido com a formação de inúmeros cristais, normalmente, de dimensões bem reduzidas. Durante este processo de solidificação, as direções de crescimento dos diferentes cristais vão interferindo umas com as outras limitando mutuamente o seu crescimento. Estes cristais individualizados são designados por grãos, e as interfaces que os separam são os contornos dos grãos.

As Figuras 4.1 (a, b), 4.2 (a, b) e 4.3 (a, b) ilustram, respectivamente, as imagens das superfícies polidas das ligas N, SB e W 99, antes e após o ataque eletrolítico. A análise metalográfica dessas superfícies antes do ataque revelou parcialmente uma estrutura dendrítica com diferentes graus de resfriamento e alguns poros e precipitados de tamanhos variados. A liga N revela em sua estrutura a presença de diferentes fases (regiões claras, incrustações e poros com formatos circulares) distribuídas na matriz, visíveis mesmo antes do ataque eletrolítico (Figura 4.1(a)). Nas ligas SB (Figura 4.2(a)) e W 99 (Figura 4.3(a)), a visualização dessas fases antes do ataque eletrolítico não é nítida, sendo que a liga W99 apresenta um número muito grande de poros provenientes do processo de fundição do material.

Após o ataque eletrolítico, a liga N (Figura 4.1 (b)), que é a mais rica em cromo (33%) e a única que contém cobalto em sua composição, apresenta uma matriz de solução sólida em um arranjo dendrítico típico (BUMGARDNER, 1993).

Para a liga SB (Figura 4.2 (b)), a microestrutura apresenta-se como uma matriz de solução sólida à base de níquel e cromo com um arranjo dendrítico típico, sendo notada a presença de precipitados metálicos na região interdendrítica. A liga W 99 (Figura 4.3 (b)) caracteriza-se por uma matriz de solução sólida em disposição dendrítica típica de estado bruto de fusão (fase primária) e uma fase interdendrítica (secundária) regularmente distribuída.

A Figura 4.4 mostra a micrografia da liga N, indicando as regiões onde foram feitas as análises de EDS. É possível observar que há algumas partículas escuras em forma de poros circulares, que apresentam contornos de grãos nítidos. A análise de EDS dessa partícula (Figura 4.5) mostrou apenas a presença de Cr e Si, embora o Si não esteja presente na composição nominal da liga. Portanto, pode-se inferir que essas partículas escuras são constituídas de precipitados ricos em Cr (72%) e Si (28%), resultado da segregação de Cr. O Si pode ser resultante da contaminação durante a preparação do material na fase de polimento.

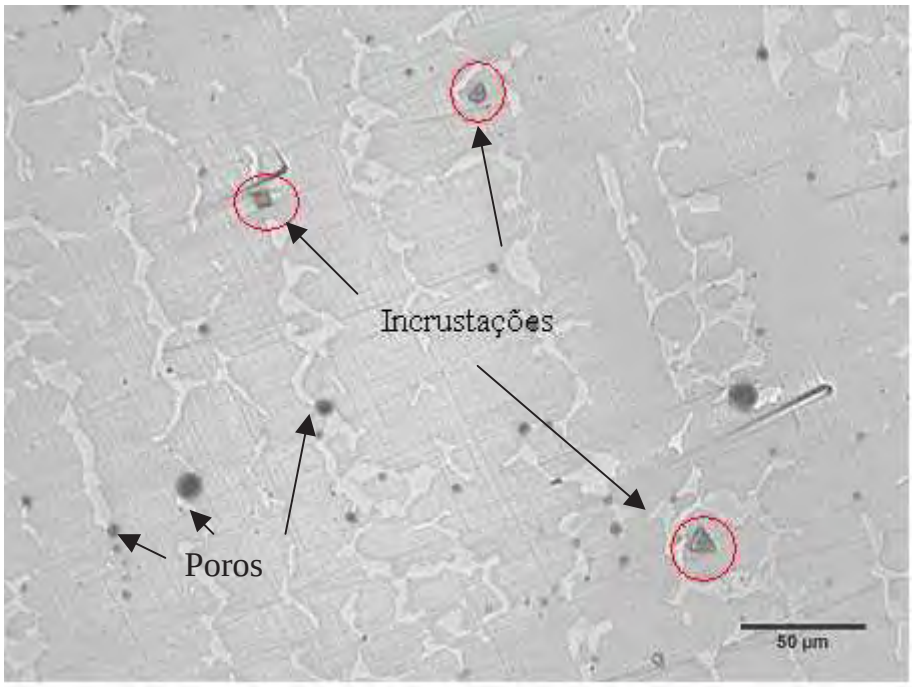


Figura 4.1 (a) – Micrografia óptica da superfície da liga N, antes do ataque eletrolítico

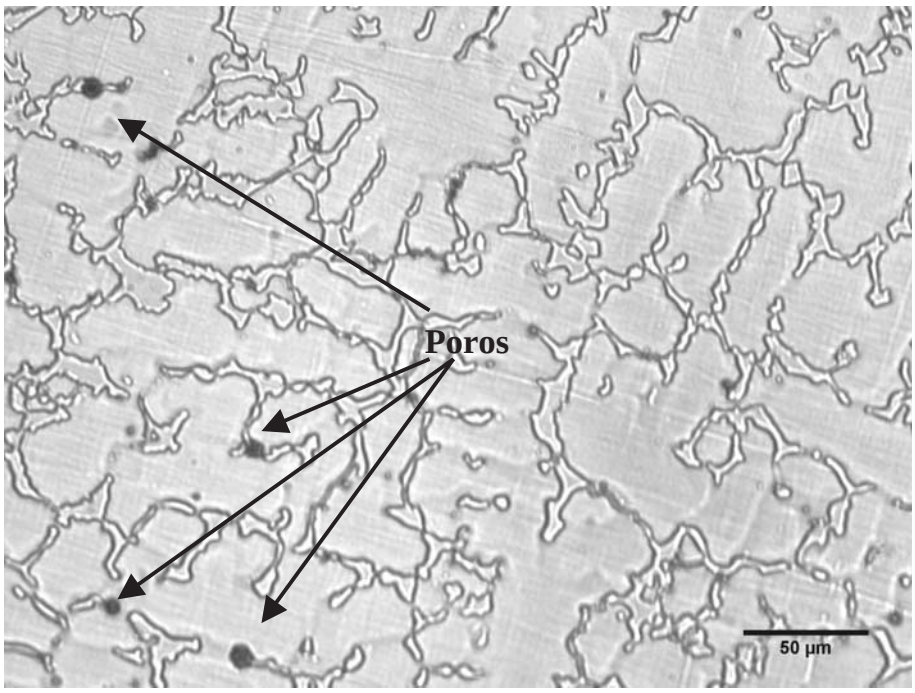


Figura 4.1 (b) – Micrografia óptica da superfície da liga N, depois do ataque eletrolítico

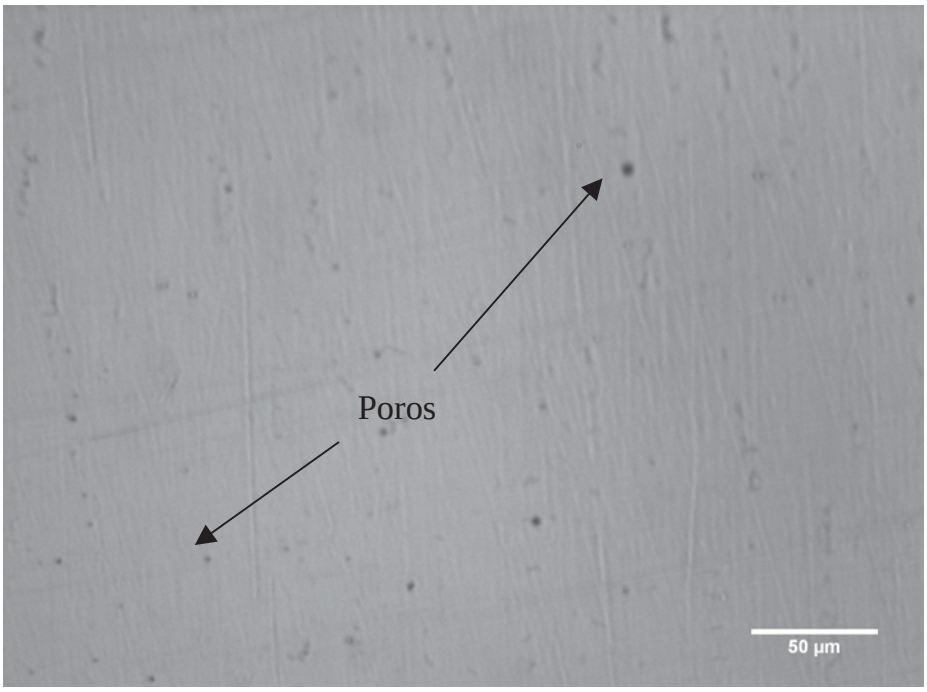


Figura 4.2 (a) – Micrografia óptica da superfície da liga SB, antes do ataque eletrolítico

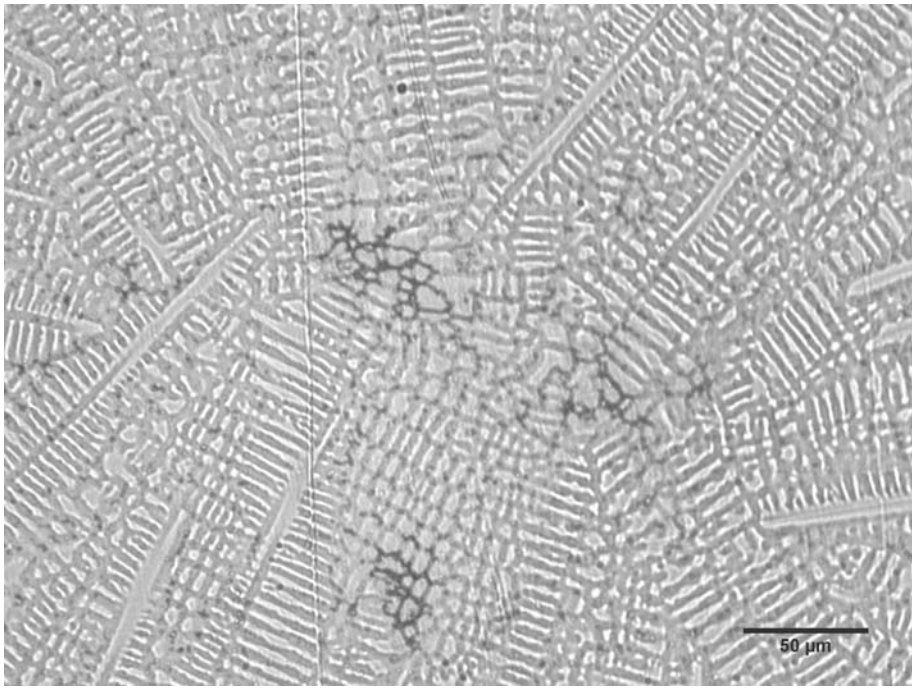


Figura 4.2 (b) – Micrografia óptica da superfície da liga SB, depois do ataque eletrolítico

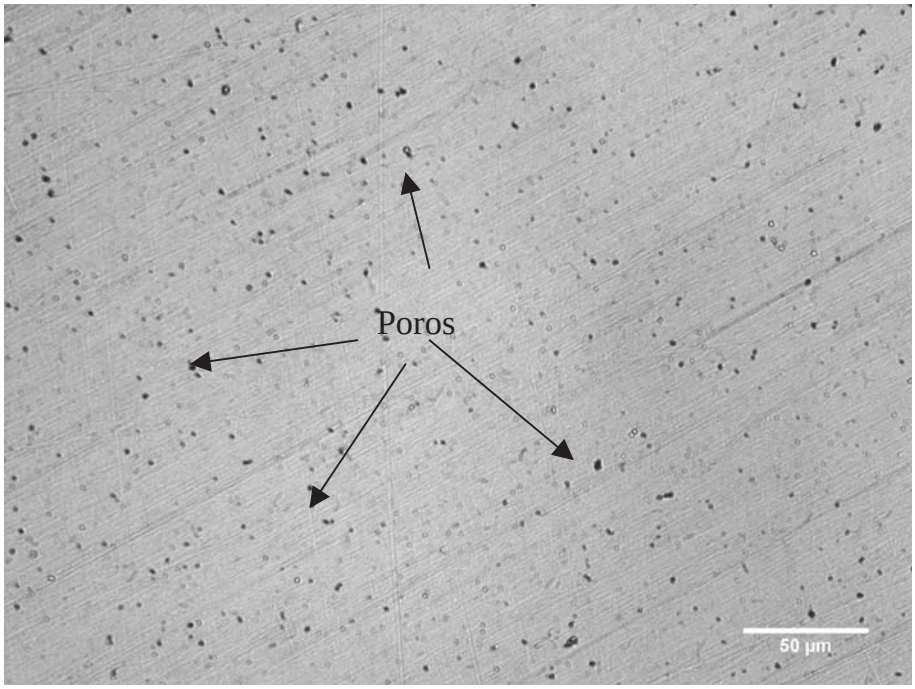


Figura 4.3 (a) – Micrografia óptica da superfície da liga W 99, antes do ataque eletrolítico

Figura 4.3 (b) – Micrografia óptica da superfície da liga W 99, depois do ataque eletrolítico

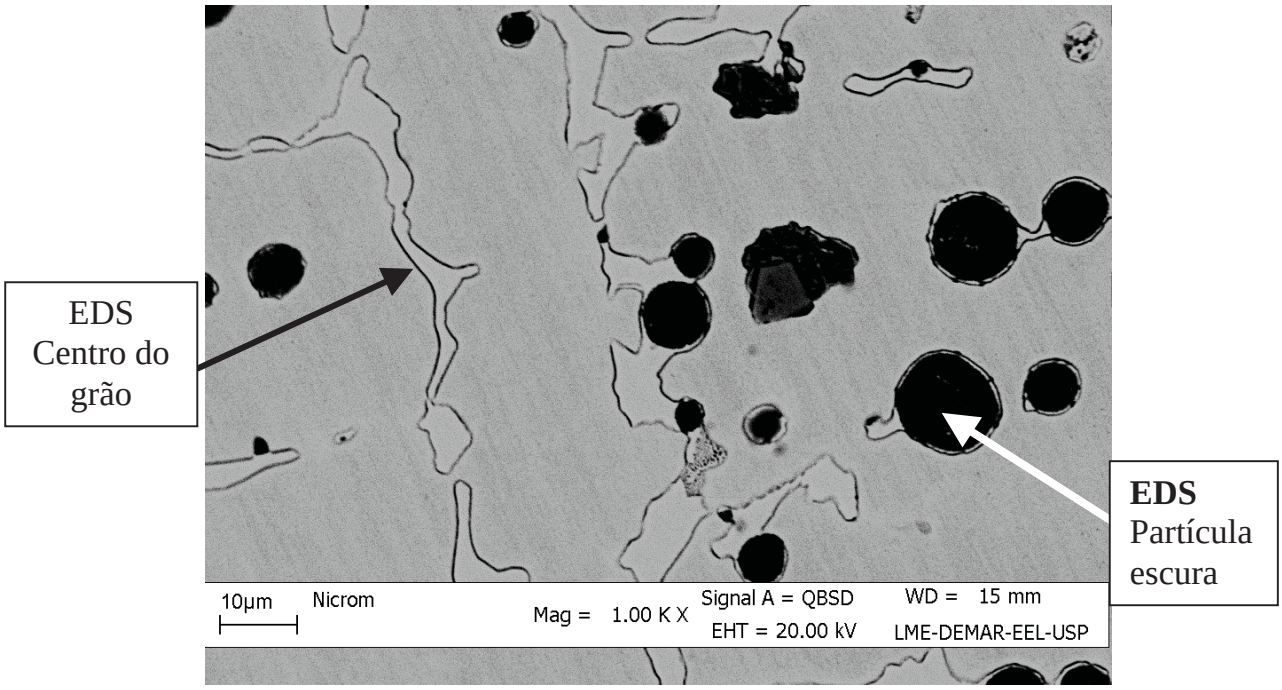
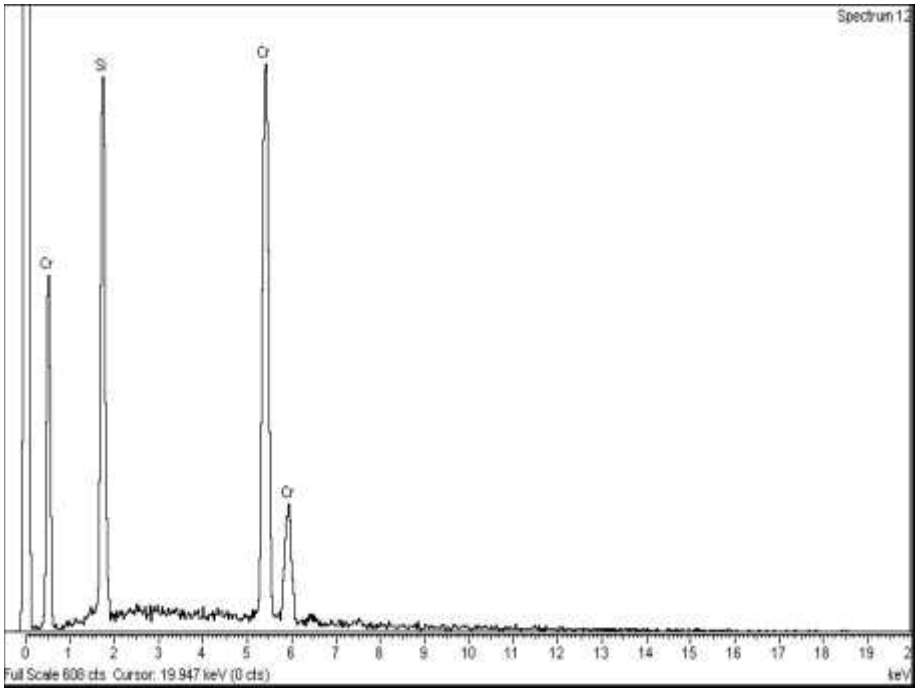
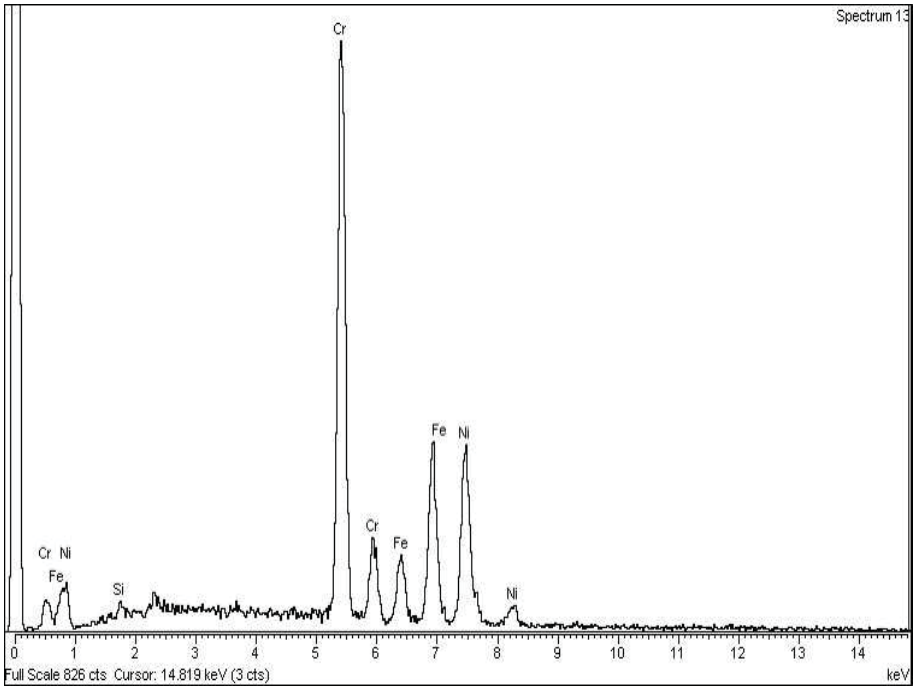


Figura 4.4 - Micrografia da liga N mostrando as regiões onde forma realizadas as análises de EDS.



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	28.20	42.10
Cr K	71.80	57.90
Total	100.00	

Figura 4.5 – Espectro EDS da liga N, sobre a partícula escura. Vide Fig. 4.4.



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	0.72	1.39
Cr K	55.86	58.16
Fe K	8.75	8.48
Ni K	34.67	31.97
Total	100.00	

Figura 4.6 – Espectro de EDS da liga N, na região clara no centro do grão. Vide Fig. 4.4

Na Figura 4.6, a análise de EDS no centro do grão (região clara) mostra que a porcentagem de Cr (59%) é quase o dobro da porcentagem de Ni (35%), além da presença de Fe (9%) e Si (0,7%). A composição nominal da liga N prevê 62% Ni, 32,7% Cr, 1,0% Mo e 3,0 % Co, o que indica que fases ricas em Cr se formam e estão distribuídas na matriz.

A Figura 4.7 mostra a micrografia da liga N, onde os contornos de grão estão mais visíveis e nítidos, por isso o EDS foi feito nessas duas regiões distintas. O resultado da análise na região cinza clara, Figura 4.8, revela uma porcentagem alta de Cr (54%), Ni (19%) e porcentagens menores de Co, Fe, Mo e Si, análoga ao centro do grão, com exceção do Mo. É importante observar que de acordo com a composição nominal, a liga deveria conter 3% Co, sendo que o EDS mostra um teor de 17% Co, próximo ao do Ni (19%).

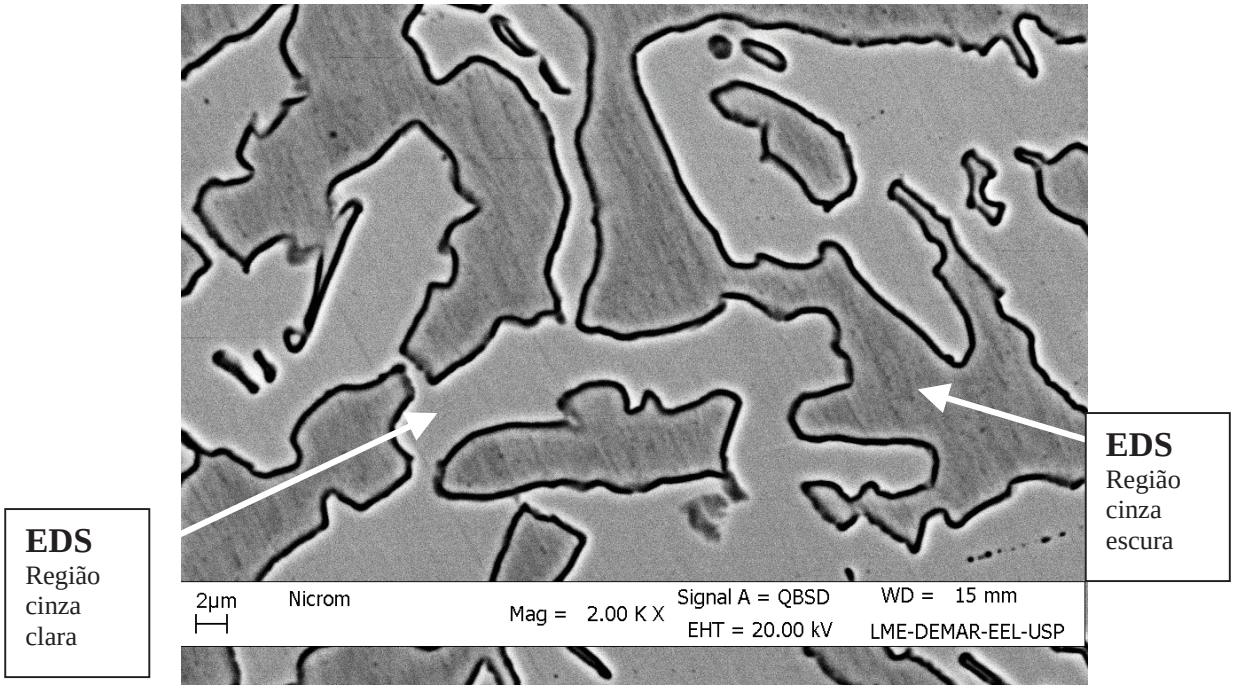
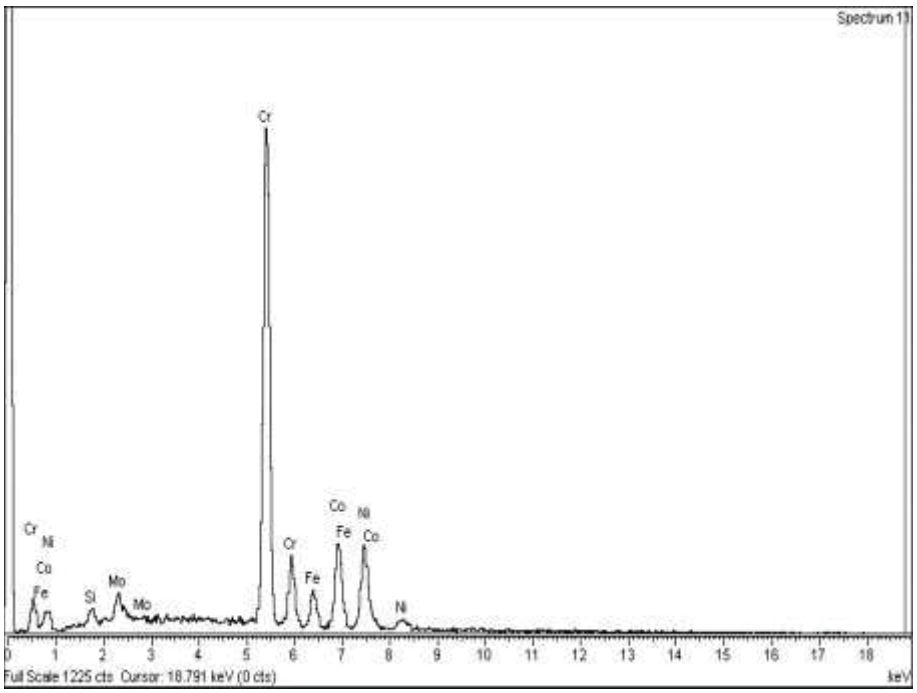


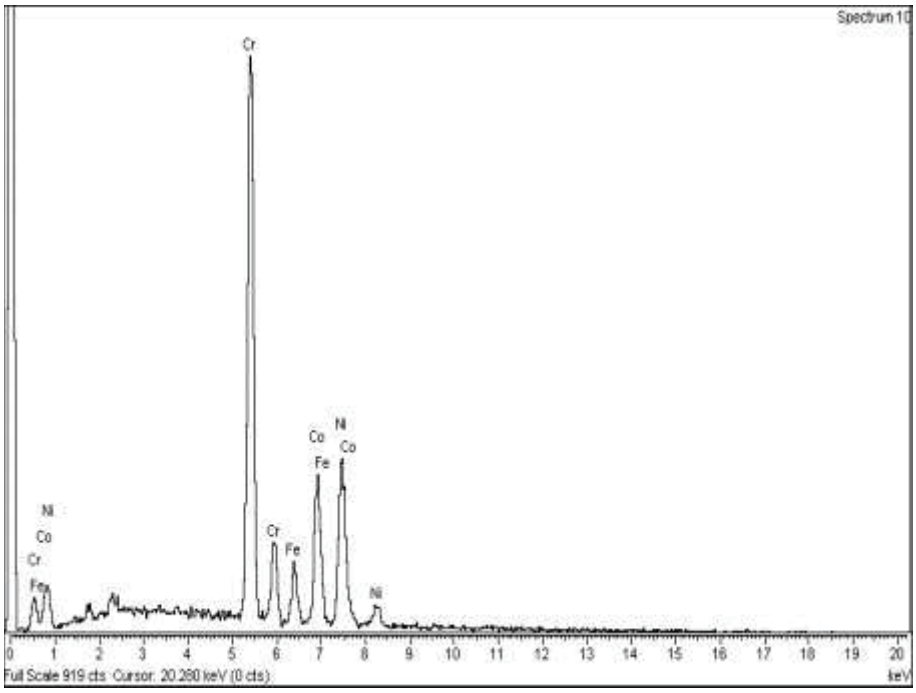
Figura 4.7 - Micrografia da liga N, indicando as regiões onde foram realizadas as análises de EDS.



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	0.79	1.55
Cr K	53.95	57.02
Fe K	5.99	5.89
Co K	17.27	16.10
Ni K	18.84	17.63
Mo L	3.16	1.81
Total	100.00	

Figura 4.8 – Espectro EDS da liga N, na região cinza clara. Vide Fig 4.7.

Na Figura 4.9, região cinza escura, o Cr (44%) também aparece como o elemento de maior teor percentual presente, seguindo-se o Ni (28%), o Co (21%) e o Fe (6%), respectivamente. O Fe não faz parte da composição da liga N, no entanto, aparece em quantidade considerável, cerca de 7%, tanto no precipitado como na matriz. Já o Mo, que corresponde a 1% da composição nominal, não aparece no espectro de EDS, pois como verificado anteriormente, este elemento está totalmente concentrado no precipitado (região clara). Essas análises são incompatíveis com a composição nominal, que deveria apresentar 62% de Ni.



Elemento	Peso %	Atomico%
Cr K	44.45	47.35
Fe K	6.36	6.31
Co K	21.12	19.85
Ni K	28.07	26.49
Total	100.00	

Figura 4.9 – Espectro de EDS da liga N, na região cinza escura. Vide Fig 4.7.

Na micrografia da liga SB, Figura 4.10, podem ser vistas três regiões onde foram feitas as análises de EDS, ou seja: defeito central, matriz e defeito central escuro. O defeito central está inserido dentro do defeito central escuro e por isso mereceu uma atenção especial. As Figuras 4.11 e 4.12 mostram os espectros de EDS obtidos na região do defeito central e na matriz, respectivamente. Observa-se que as porcentagens de Ni, (61-63%), Cr (26%) e Mo (9-11%) são similares nos dois espectros de EDS, revelando que o que aparentemente era um defeito central, na verdade é parte da matriz. Na Figura 4.13, o Ni é o elemento que aparece em maior porcentagem (63%), seguido do Cr (26%) e Mo (9%), respectivamente. Esses valores estão de acordo com a composição nominal da liga SB, como mostrada na Tabela 3.1. Pequenas quantidades de Fe e de Si, cerca de 1% cada, também foram detectadas através da análise de EDS e podem ser visualizadas no espectro correspondente.

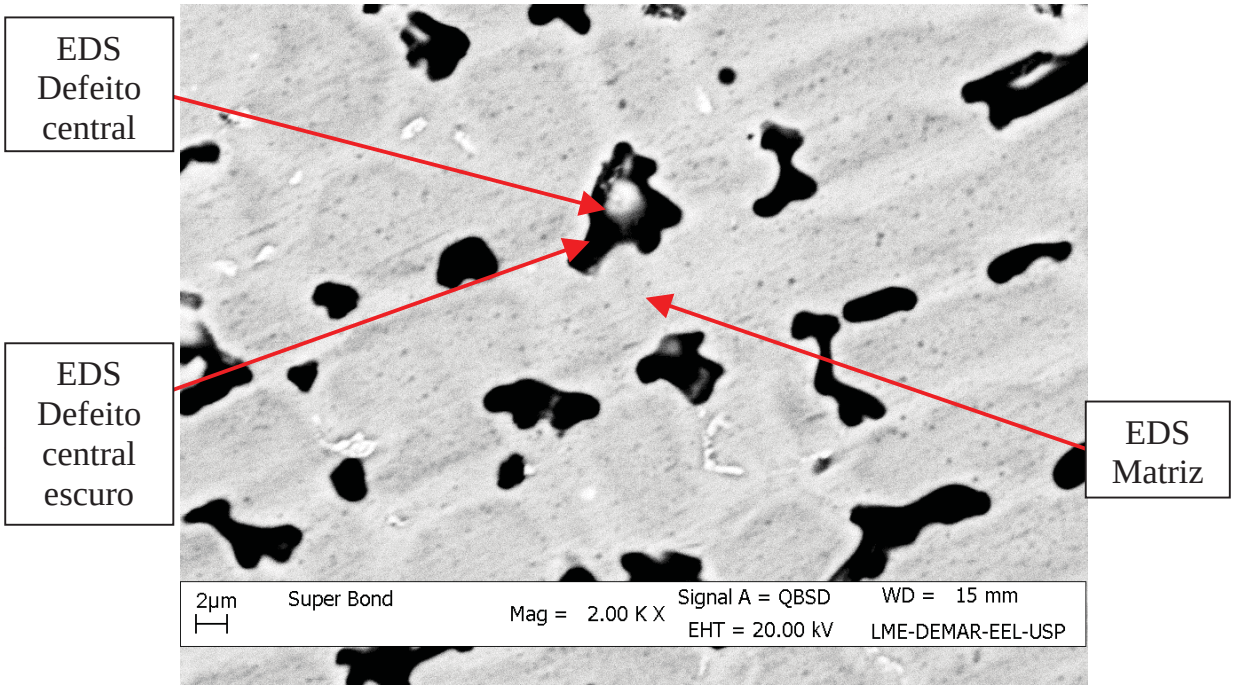
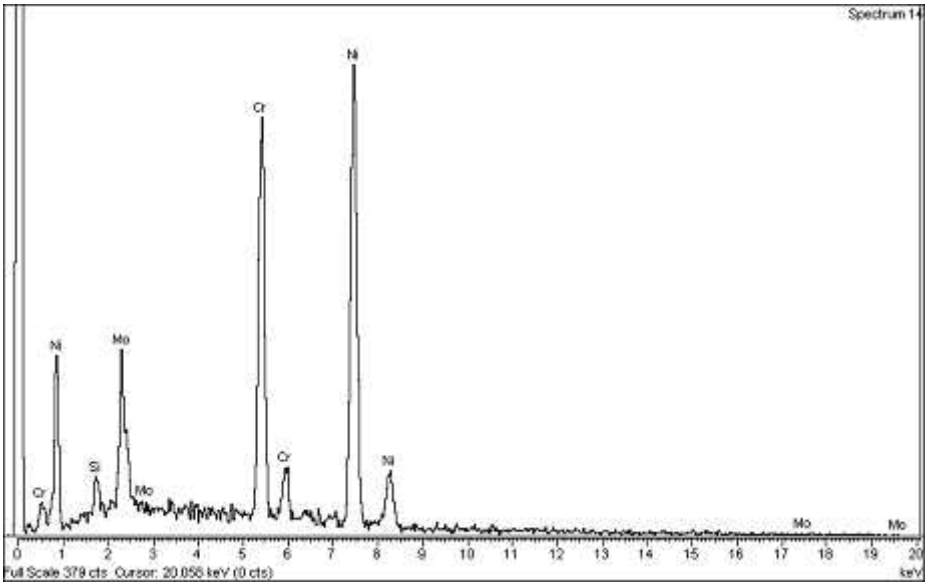
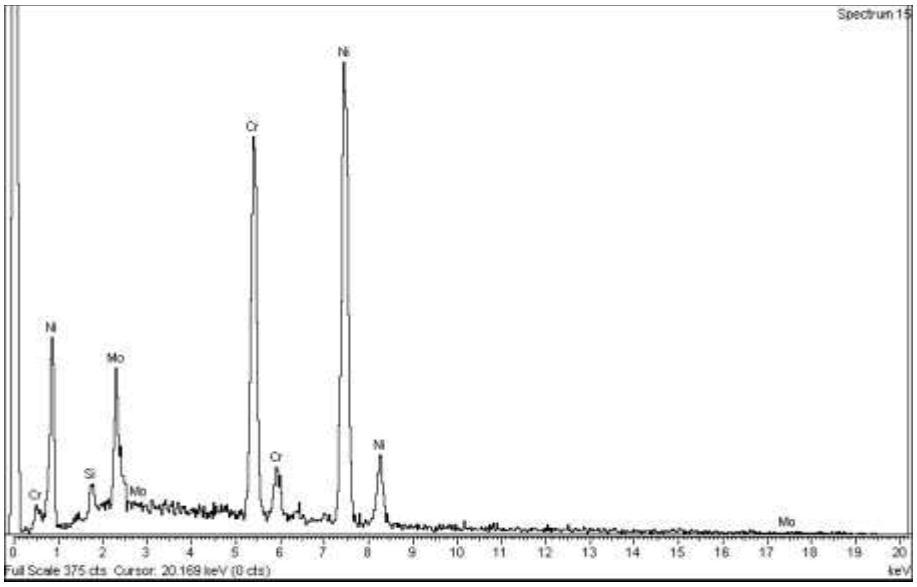


Figura 4.10 - Micrografia da liga SB indicando as regiões onde foram realizadas as análises de EDS



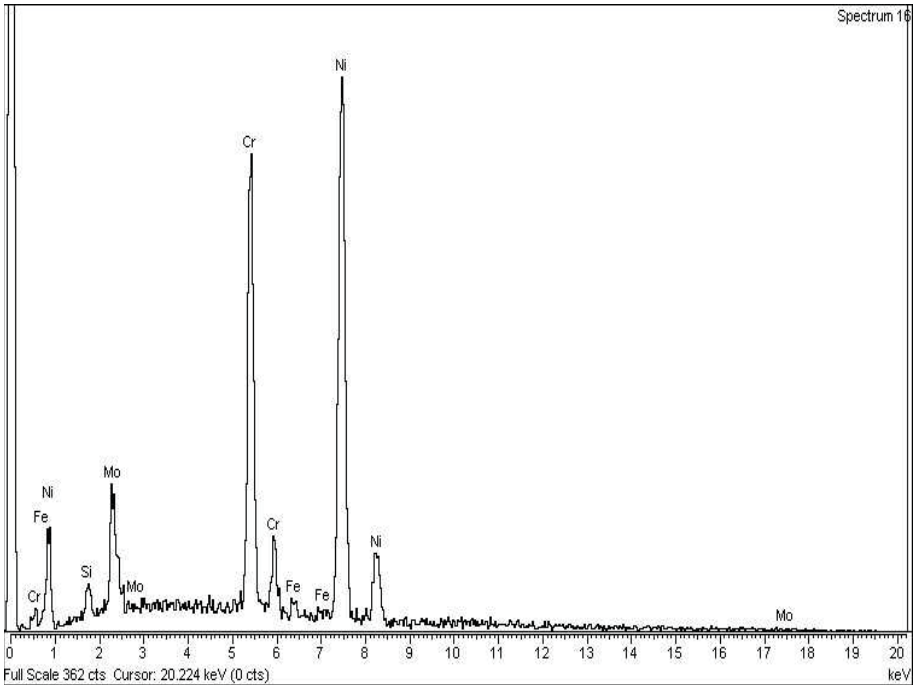
Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	1.48	3.08
Cr K	26.15	29.37
Ni K	60.92	60.59
Mo L	11.45	6.97
Total	100.00	

Figura 4.11 – Espectro de EDS da liga SB na região do defeito central. Vide Fig. 4.10



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	1.19	2.49
Cr K	24.31	27.38
Ni K	63.71	63.55
Mo L	10.79	6.59
Total	100.00	

Figura 4.12 – Espectro de EDS da liga SB na região da matriz



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	1.16	2.39
Cr K	25.80	28.78
Fe K	1.16	1.21
Ni K	63.02	62.26
Mo L	8.86	5.36
Total	100.00	

Figura 4.13 – Espectro de EDS da liga SB na região do defeito central escuro. Vide Fig. 4.10

A Figura 4.14 mostra a micrografia da liga W 99. Esta liga apresenta uma falha no centro da amostra proveniente provavelmente do processo de fundição e resfriamento. Não foi possível eliminar esta falha com o polimento mecânico. Sendo assim, foi realizada a análise de EDS na região da matriz e no interior da falha, onde foi verificada a presença de precipitados (partículas claras). No interior da falha, é possível visualizar mais claramente a estrutura dendrítica com várias ramificações.

A Figura 4.15 apresenta os espectros de EDS na região interna da falha, sobre o precipitado (região clara). Esta análise revelou um teor de Mo extremamente elevado (34%), indicando que parte do molibdênio não foi incorporado na liga durante a sua preparação. Uma porcentagem considerável de Cl (21%) também foi detectada na

análise que, provavelmente, é resultado da contaminação pelo eletrólito de ataque (HCl 20%). Teores de Ni (8%), Cr (30%) e Si (7%) também foram detectados nessa partícula. Na Figura 4.16, o EDS realizado na matriz mostrou que as porcentagens dos elementos são próximas às da composição nominal da liga W 99. A análise revelou 67% Ni, 23% Cr, 7% Mo e 0,8% Si, com exceção do Mo, cujo teor diminuiu para 7% em relação à composição nominal de 9,5%, indicando que este elemento não foi distribuído homogeneamente durante a preparação dessa liga.

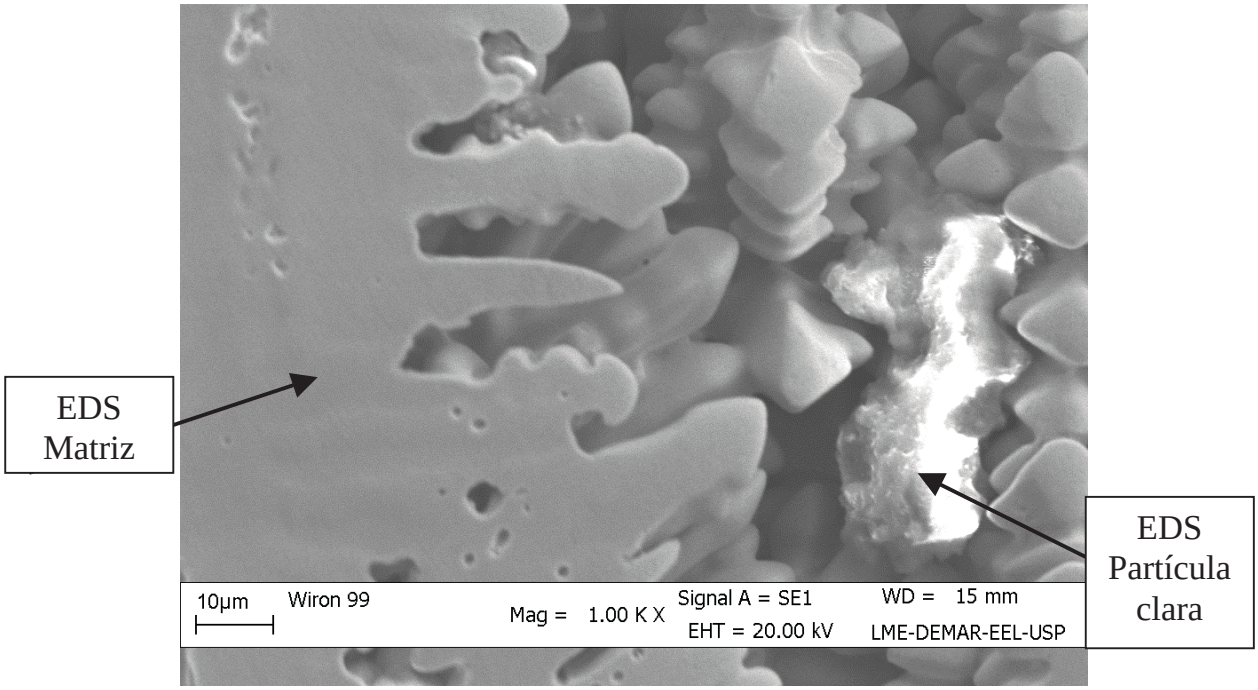
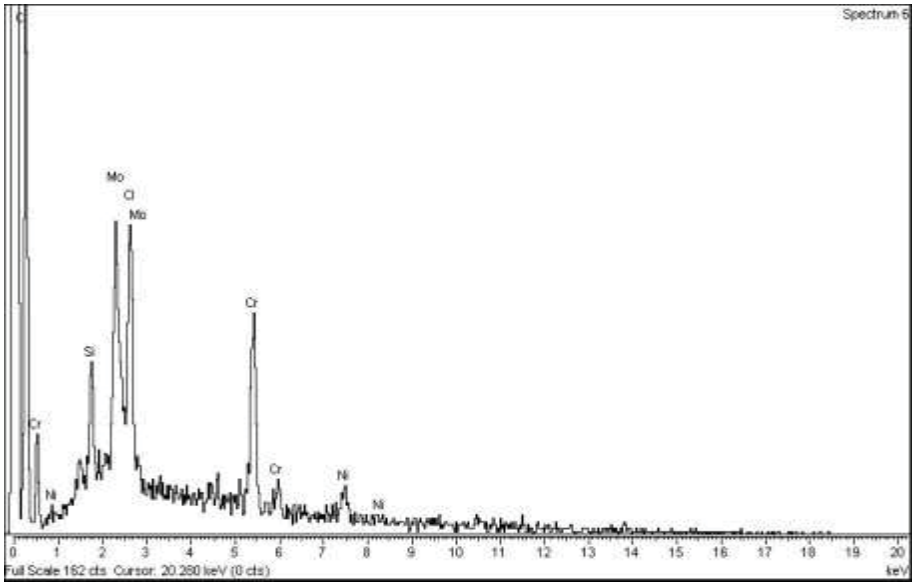
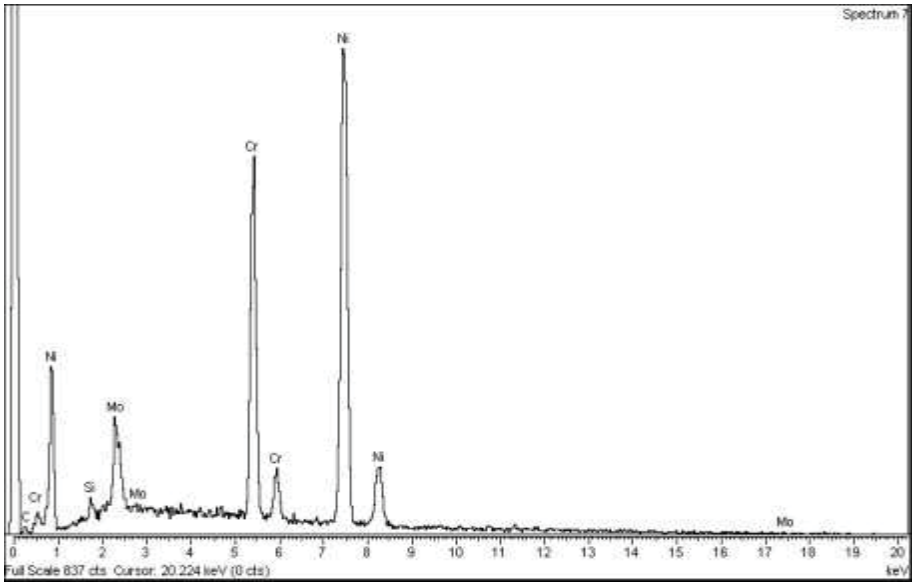


Figura 4.14 - Micrografia da liga W 99, mostrando o defeito central com a presença de partículas.



Elemento	Peso %	Atomico%
Si K	7.16	13.34
Cl K	20.58	30.38
Cr K	30.26	30.46
Ni K	8.39	7.48
Mo L	33.62	18.34
Total	100.00	

Figura 4.15 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga W 99 – Região: partícula clara



Elemento	Peso %	Atomico%
Cr K	23.30	26.27
Ni K	69.29	69.20
Mo L	7.41	4.53
Total	100.00	

Figura 4.16 - Espectroscopia de energia dispersiva de raios X (EDS) da liga W 99 – Região: Matriz

4.1.2 Diagramas de fases

O diagrama de equilíbrio de fases do sistema Cr-Mo é similar a um diagrama esquemático e representativo de um sistema de dois componentes com formação de uma solução sólida. Entretanto, para uma ampla faixa de composição (de 10 a 95% em peso de Mo) observa-se distinção entre os dois componentes na fase sólida, Figura 4.17.

A grande maioria das ligas Ni-Cr apresenta porcentagens em peso que variam de 4 a 9% de Mo (ALKMIN, 2011). De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema Ni-Mo, Figura 4.18, durante o processo de resfriamento da liga, o que pode ocorrer dentro de uma ampla faixa de temperatura, observa-se que o molibdênio está dissolvido na matriz de níquel para as composições deste estudo.

Estas ligas também possuem cerca de 20% em peso de cromo, e nesta composição também se verifica solubilidade completa do cromo no níquel na fase sólida, de acordo com o diagrama do sistema Ni-Cr, Figura 4.19 (ALKMIN, 2011).

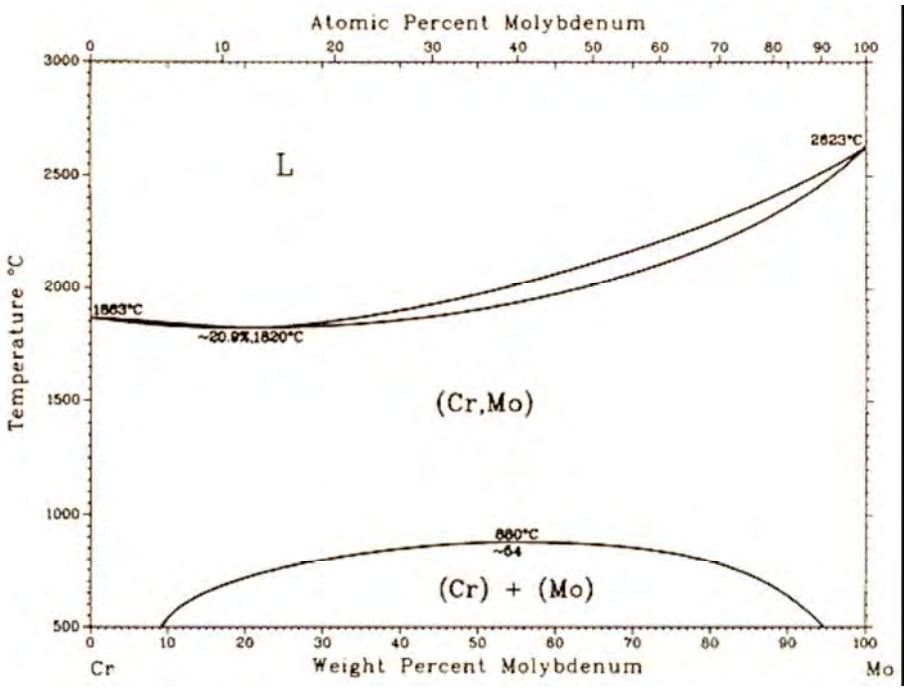


Figura 4.17 – Diagrama binário Cr-Mo (ASM, 1992).

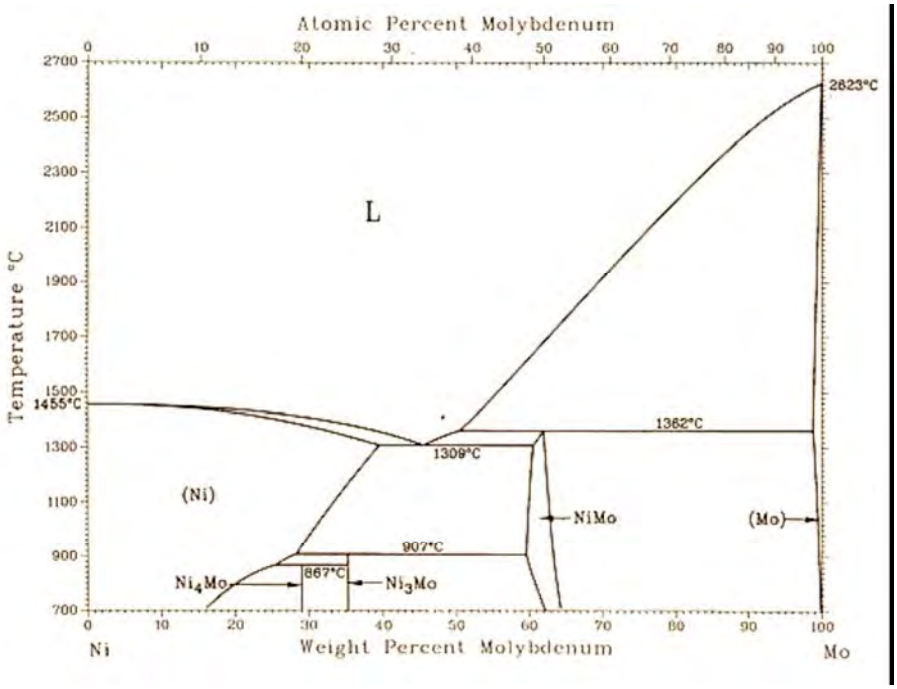


Figura 4.18 – Diagrama binário Ni-Mo (ASM, 1992).

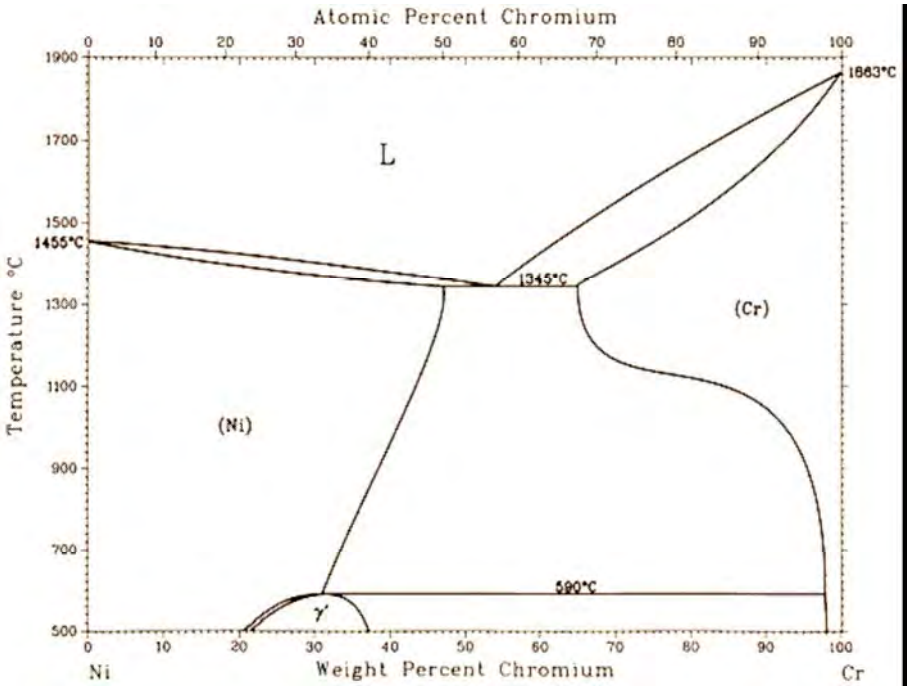


Figura 4.19 – Diagrama binário Ni–Cr (ASM, 1992).

4.2 Técnicas eletroquímicas

A fim de se obter informações acerca do tipo de ataque corrosivo e da resistência à corrosão relativa comparando-se as três ligas utilizadas, foram realizadas medidas eletroquímicas de potencial em circuito aberto, polarização e espectroscopia de impedância eletroquímica.

4.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto (OCP)

As medidas de potencial em circuito aberto com o tempo fornecem informações sobre a estabilidade do material metálico quando imerso no meio agressivo investigado. Este ensaio é de grande importância, não só para investigar a ocorrência de alguma reação química na superfície do material com o tempo de exposição, mas também para se obter a faixa de potencial para aplicação das técnicas de polarização potenciodinâmica, voltametria cíclica e impedância eletroquímica.

Uma comparação da estabilidade das ligas N, SB e W 99 em solução de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, pode ser observada na Figura 4.20. A liga N, por ter maior teor de cromo, apresenta uma tendência de se estabilizar em potenciais mais positivos. A liga W 99, por ser dentre as três, a de menor teor de cromo, apresentou uma tendência de se estabilizar em potenciais menos positivos. Como a liga SB tem porcentagem de cromo intermediária em comparação com as outras duas ligas, o potencial de estado estacionário atingiu um valor intermediário, indicando correlação com a composição química da superfície exposta, especificamente, com relação ao teor de cromo na liga. É importante também destacar que a tempos curtos, antes da aparente estabilização do potencial, as três ligas apresentam uma diminuição do potencial, provavelmente associada a um processo de dissolução, que se torna mais acentuada na liga W 99.

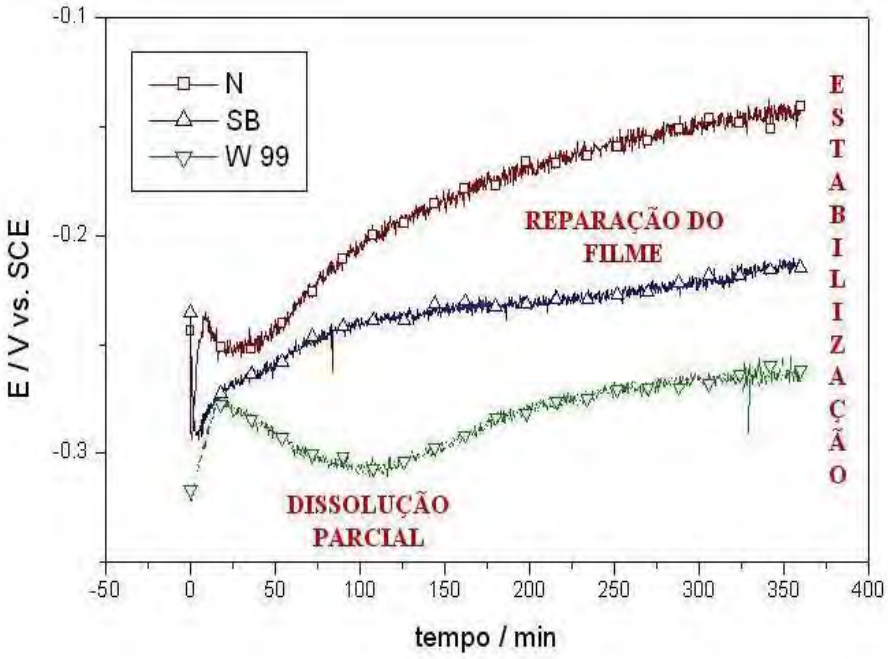


Figura 4.20 - Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo das ligas estudadas em solução de NaF 0,08 mol/L

4.2.2 Curvas de polarização potenciodinâmica (PDS)

As curvas de polarização potenciodinâmicas, PDS, para as diferentes ligas avaliadas, foram obtidas no intervalo de potenciais de – 0,6 V a 0,8 V a uma velocidade de varredura de 20 mV min^{-1}. O início da varredura foi de –0,25 V abaixo do potencial de circuito-aberto de cada liga no meio estudado, no sentido de potenciais positivos. A Figura 4.21 mostra as curvas de polarização para as ligas N, SB e W 99 em solução de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7. De acordo com esta figura, foi observado um ramo catódico que pode estar associado principalmente à redução do próton, devido ao meio ácido. Os potencias de corrosão obtidos a partir das curvas de polarização são próximos, –0,28 V (W 99), -0,26 V (SB) e -0,23 V (N), os quais estão em boa concordância com os potenciais de aparente estabilização nas curvas OCP. Também foi observada uma diminuição no valor da corrente de passivação nesta ordem, podendo inferir que esse comportamento é decorrente do aumento de teor de cromo (precursor da formação de óxidos) e diminuição de níquel (precursor da formação de espécies solúveis) na composição das ligas.

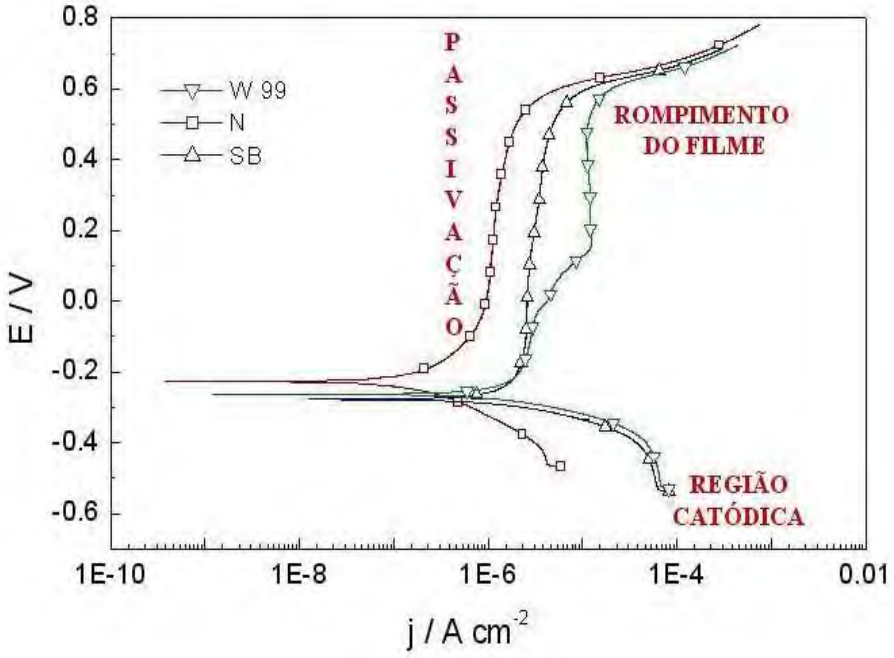


Figura 4.21 – Curvas de polarização das ligas W 99, N e SB em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7

A liga W 99 mostra um comportamento na região de passividade diferente das outras duas ligas. O valor de corrente constante observado para as ligas N e SB é característico de crescimento do óxido nessa região de potenciais. Observa-se que a maior densidade de corrente para a SB, em comparação com N, pode indicar que o óxido formado provavelmente seja mais susceptível ao ataque eletroquímico.

Este comportamento pode ser atribuído às propriedades do filme, como a porosidade e composição do mesmo. A liga W 99 mostrou um aumento de corrente em torno de –0,10 V, logo após a estreita faixa passiva, sugerindo uma ruptura da camada passiva, dissolução e posterior reparação do filme em torno de 0,20 V, porém a um valor de densidade de corrente aproximadamente quatro vezes maior.

Para as três ligas, a potenciais maiores que 0,6 V sobrevém a ruptura do filme e a dissolução dos componentes menos nobres das ligas, iniciando, assim a região de transpassividade.

Para melhor interpretação do comportamento das ligas no meio estudado, foram realizados ensaios com os metais puros componentes das ligas, nas mesmas condições experimentais. A Figura 4.22 mostra as curvas de polarização para os metais cromo, níquel, molibdênio e cobalto comercialmente puros, em solução tampão de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7. O perfil potenciodinâmico obtido para o cromo apresentou uma região

passiva com densidade de corrente passiva da ordem de ≈ 8,0 x 10^{-7} j/A cm^{-2}. Atribui-se este comportamento à formação de um filme de $Cr_2O_{3,}$ fino, aderente e pouco permeável à passagem de íons (BARAN, 1983). Este óxido dá estabilidade química às ligas, pois é pouco reativo. A presença de níquel no filme de óxido também é importante na proteção do metal, porém, como foi observado, a densidade de corrente na região passiva da ordem de ≈ 6,0 x 10^{-6} j/A cm^{-2}, com a ruptura do filme de óxido ocorrendo em torno de +0,16 V, Figura 4.22. As ligas Ni-Cr-Mo com maior teor de cromo (≈ 21%) e molibdênio (≈ 8%) têm uma faixa passiva muito maior nas curvas de polarização devido à presença de altos teores de cromo (máximo ≈ 31-35%) e molibdênio (máximo ≈ 12%) no filme passivo da superfície (HUANG, 2002).

A sobreposição das curvas de polarização do cromo e da liga N, Figura 4.23, mostra que seus perfis são bastante similares. Quando se comparam os perfis potenciodinâmicos da liga W 99 e do níquel, Figura 4.24, observa-se que a resposta potenciodinâmica da W 99 deve-se à soma de dois fatores: menor porcentagem de níquel e maior teor de cromo, o que torna esse material menos susceptível ao ataque dos íons fluoreto. O molibdênio presente na liga também deve diminuir a resistência à corrosão desses materiais, porém este elemento parece não interferir diretamente nesse comportamento, pois como pode ser verificado na Tabela 4.1, ambas as ligas, SB e W 99, possuem teores de molibdênio bastante próximos, mas não apresentam o mesmo comportamento na região passiva.

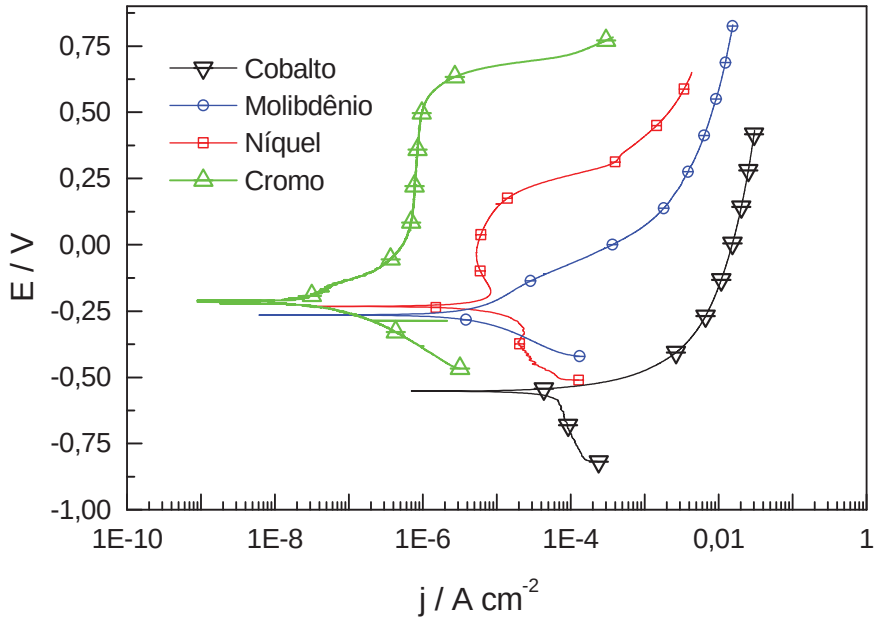


Figura 4.22 – Curvas de polarização dos metais puros cobalto, molibdênio, níquel e cromo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7

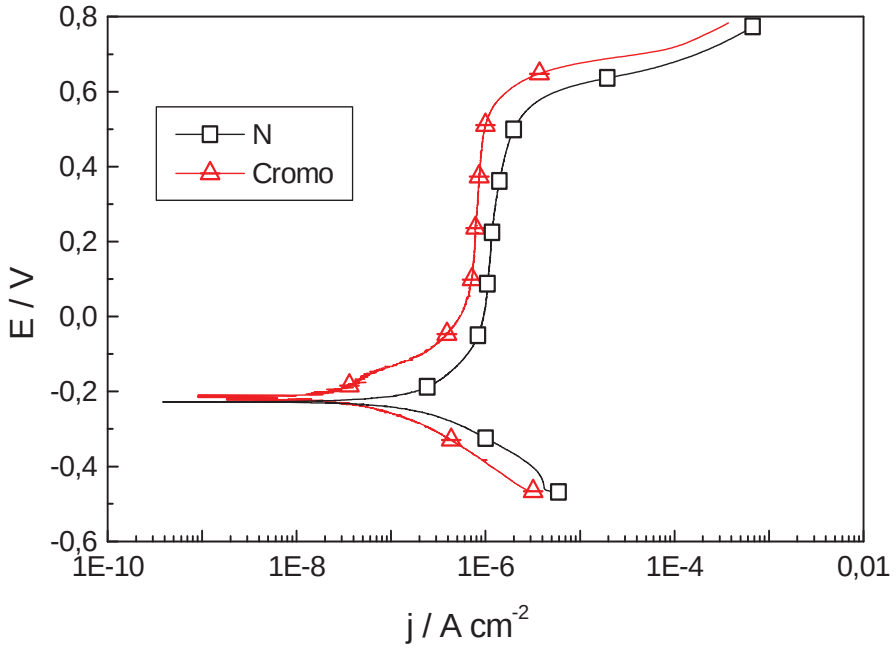


Figura 4.23 – Curvas de polarização da liga N e do metal puro cromo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7

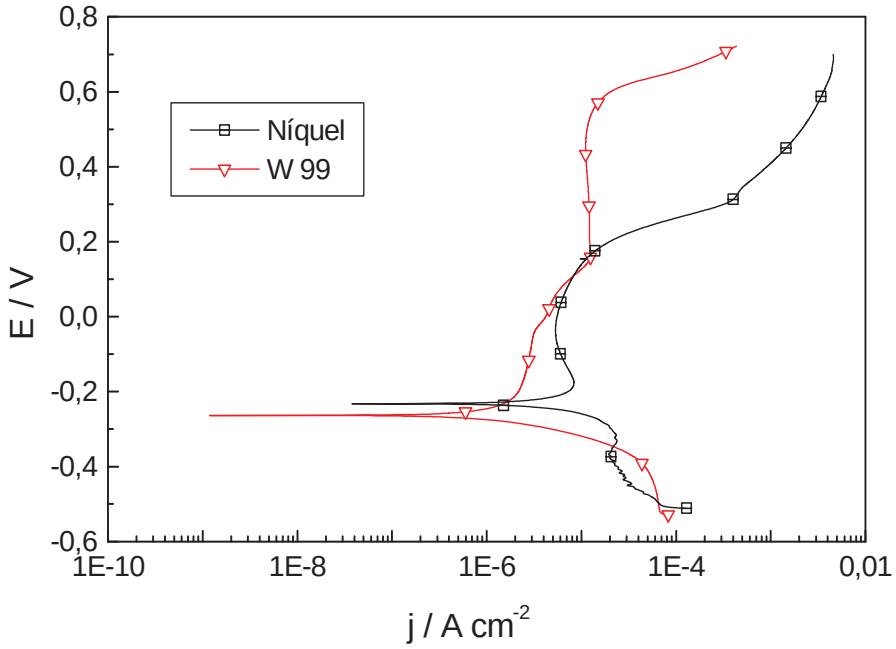


Figura 4.24 – Curvas de polarização das liga W 99 e do metal puro níquel em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7

4.2.3 Curvas de polarização cíclica (CP)

A fim de complementar a informação acerca do tipo de ataque corrosivo, foram obtidas curvas de polarização cíclica (CP) das ligas avaliadas neste trabalho, em meio de NaF 0,08 mol/L, pH = 4,7.

Para a obtenção das curvas CP, foi necessária a aplicação de uma faixa maior de potenciais, comparada àquela utilizada na PDS, com o objetivo de avaliar a ruptura e a reconstrução do filme (repassivação).

A inversão da varredura foi feita em 0,75 V na região de dissolução do material. As medidas foram realizadas em triplicata a fim de avaliar a repetibilidade dos resultados.

A Figura 4.25 apresenta as curvas CP para as ligas N, SB e W 99. A característica comum às três curvas foi a histerese negativa, uma vez que os valores de densidade de corrente da varredura reversa foram menores que aqueles registrados durante a varredura direta. Comportamentos deste tipo são comumente observados em sistemas tipicamente passivos, ou seja, cujo processo corrosivo conduz à formação de filme protetor sobre a superfície eletródica. A análise destas curvas também conduziu

à estimativa de alguns parâmetros característicos, tais como: E_{pp} (potencial de passivação primária); E_b (potencial de rompimento de filme) e E_{rp} (potencial de repassivação) com os respectivos valores de densidade de corrente (j_{pp}, j_b e j_{rp}). Na Tabela 4.1 estão relacionados os resultados desta análise. A Figura 4.26 mostra a sobreposição das curvas de polarização cíclica obtidas para as três ligas citadas.

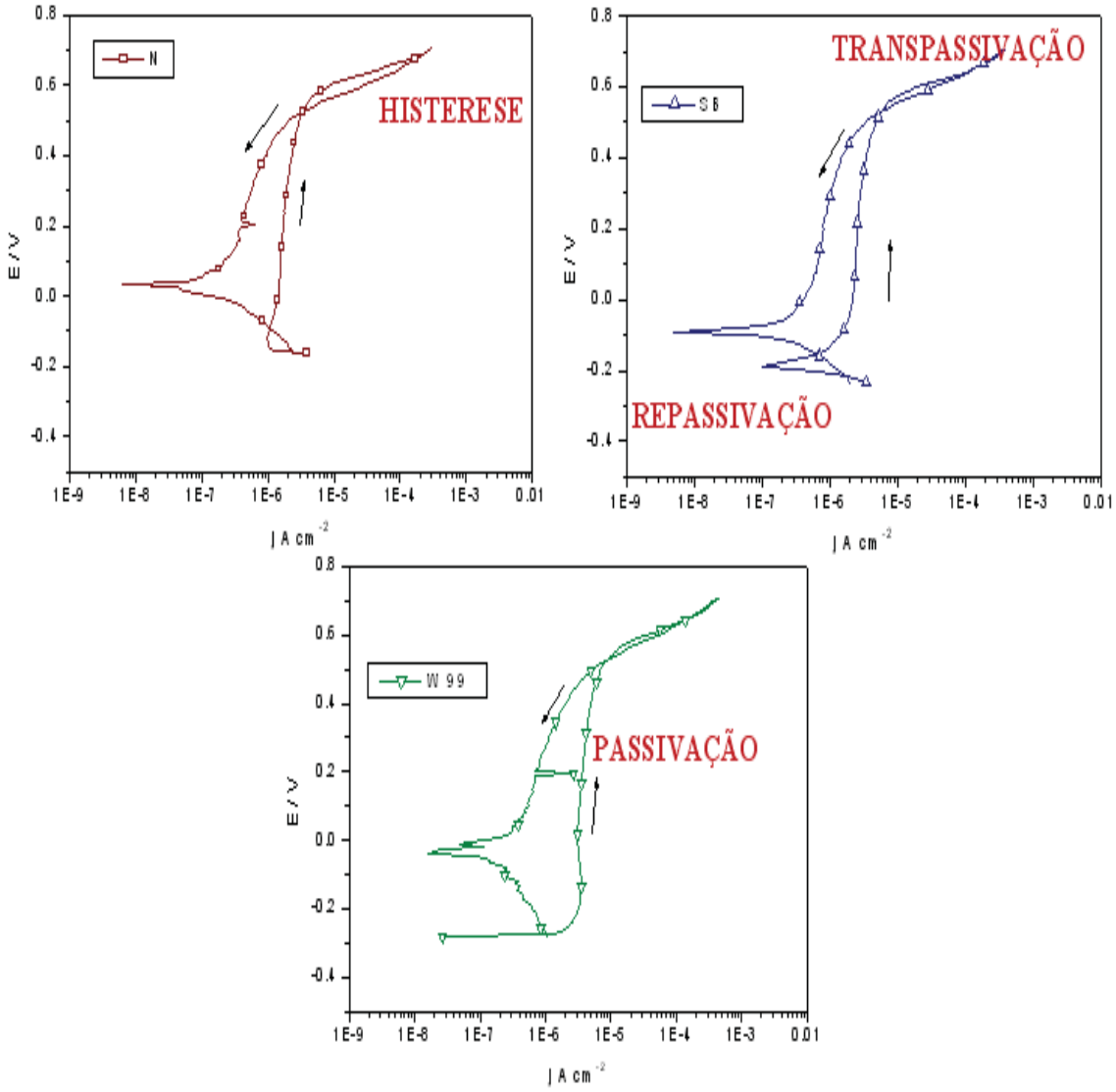


Figura 4.25 – Curvas de Polarização cíclica obtidas para as ligas N, SB e W 99 em NaF 0,08 mol/L, pH = 4,7

Tabela 4.1: Parâmetros quantitativos obtidos a partir das curvas de Polarização.

Ligas	E_{pp} (V)	j_{pp} (A cm^{-2})	E_b (V)	j_b (A cm^{-2})	E_{rp} (V)	j_{rp} (A cm^{-2})
N	0,014	$1,4 \times 10^{-6}$	0,326	$1,9 \times 10^{-6}$	0,029	$8,6 \times 10^{-9}$
SB	-0,080	$2,0 \times 10^{-6}$	0,302	$2,5 \times 10^{-6}$	0,090	$7,6 \times 10^{-9}$
W 99	-0,207	$3,2 \times 10^{-6}$	0,337	$3,7 \times 10^{-6}$	0,034	$1,5 \times 10^{-8}$

Diferenças na composição química, morfologia e natureza passiva dos óxidos formados são refletidas somente nas variações de potenciais (E_{pp} ou E_{rp}), uma vez que, j_{pp}, j_b e j_{rp} foram muito similares comparando-se o comportamento eletroquímico das três ligas avaliadas neste trabalho.

A diferença de 35 mV entre o maior e o menor valor determinado para E_b não foi considerada significativa, indicando que a estabilidade destes óxidos no meio de fluoreto é comparável, mesmo tratando-se de ligas Ni-Cr de composições diferentes. Entretanto, o menor valor obtido para E_{rp} foi para a liga N. Isto pode significar que, uma vez destruído o filme, o mesmo pode regenerar-se mais rapidamente em N, do que em W 99 ou SB.

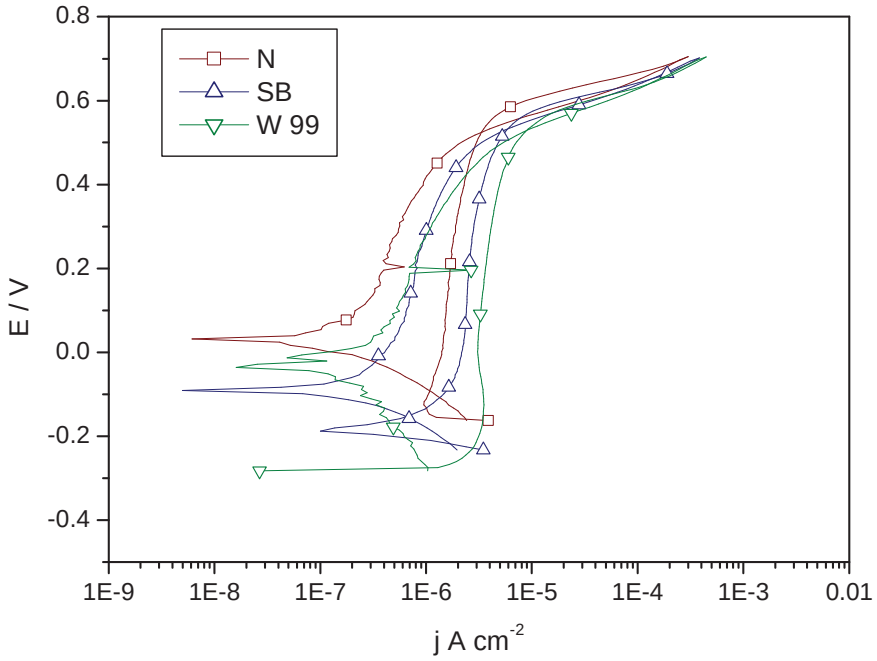


Figura 4.26 – Curvas de Polarização cíclica obtidas para as ligas N, SB e W 99 em NaF 0,08 mol/L, pH = 4,7

4.2.4 Espectroscopia de impedância eletroquímica (EIS)

A espectroscopia de impedância eletroquímica é uma das técnicas mais modernas, utilizadas nas pesquisas de corrosão, para avaliar as propriedades eletroquímicas de superfícies eletródicas.

Na análise dos resultados de EIS, por meio da utilização de modelos de circuitos elétricos equivalentes, é possível fazer uma analogia entre os elementos elétricos do circuito e os fenômenos físicos associados ao sistema em corrosão.

Deste modo, obtém-se uma estimativa da resistência à corrosão pela determinação de R_p, a resistência de polarização, a qual é uma medida da resistência total do sistema.

Na Figura 4.27 estão ilustrados os três formatos de gráficos de impedância, obtidos para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7. Nesta figura, são observados dois arcos capacitivos claramente evidentes no formato do plano complexo, Figura 4.27(a). No primeiro gráfico, a R_p está definida como o $\mathrm{Lim}_{|f\rightarrow 0|}$ Z', ou seja, o limite a baixas frequências da componente real da impedância. Na Figura 4.27(c), a R_p é o limite do módulo da impedância a baixas frequências.

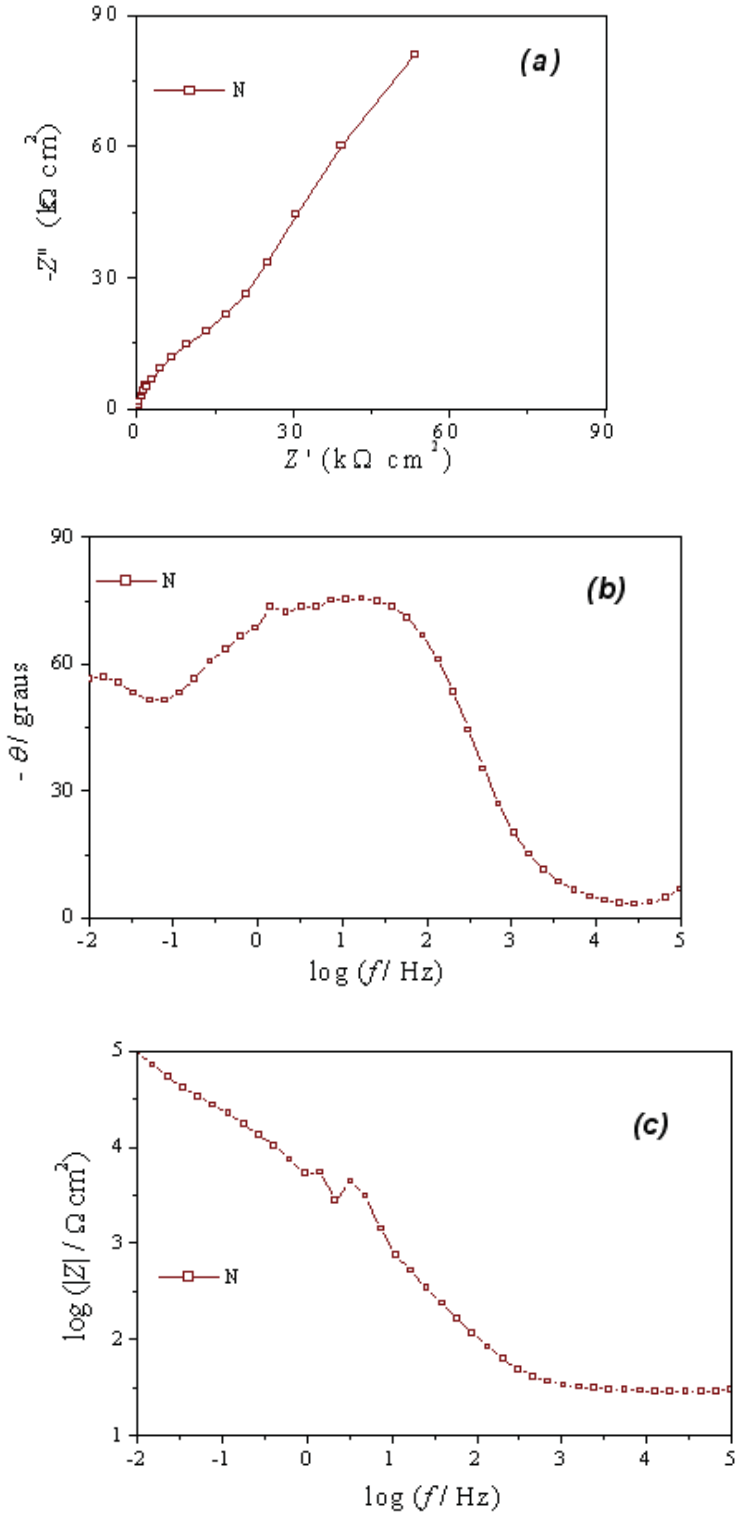


Figura 4.27 – Gráficos de impedância obtidos para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a frequência ; (c) Variação do módulo da impedância com a frequência

As duas componentes foram ajustadas utilizando-se o circuito elétrico equivalente da Figura 4.28(a). Este modelo já foi citado por Bonora (1996) e está relacionado com processos de corrosão localizados sobre o filme, que não estão homogêneos na superfície.

Existem vários outros modelos mais complexos, que podem ser utilizados para ajustar a resposta de impedância de muitos sistemas em corrosão, e que são considerados uma derivação deste modelo mais simples. Entretanto, seguindo-se as considerações propostas por Bonora (1996), existem algumas condições que devem ser respeitadas:

- Todos os elementos do circuito proposto devem ter um claro significado físico. Eles devem estar associados às propriedades físicas do sistema, que podem gerar este tipo de resposta elétrica. Além disso, o circuito deve gerar um espectro que, com valores adequados dos elementos, seja diferente do resultado experimental somente para uma quantidade definida como sendo suficientemente pequena (o erro é aceitável se, além de pequeno, não for periódico como função da frequência).
- O circuito elétrico equivalente tem que ser o mais simples possível; em outras palavras, se ao eliminar um elemento, a condição anteriormente descrita ainda for válida, então o circuito deve ser simplificado.

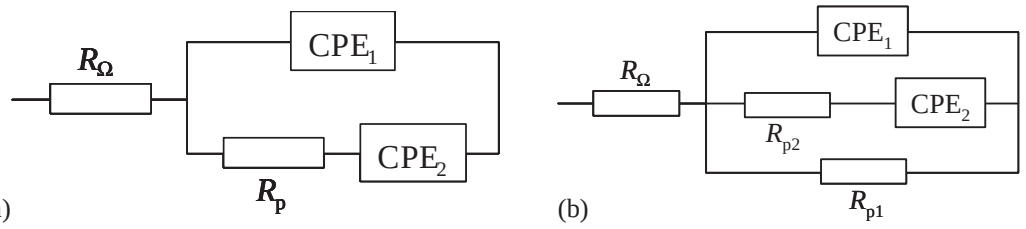


Figura 4.28 – (a) Modelo de circuito elétrico equivalente proposto para o ajuste dos gráficos de impedância, representação simplificada; (b) o mesmo modelo em outra configuração mais completa.

O modelo apresentado na Figura 4.28(a) é composto da resistência do eletrólito, R_Ω, seguida por uma capacitância (capacitância do filme, melhor modelada por um Elemento de Fase Constante, CPE_1) em paralelo com a resistência do filme, R_p e,

CPE_2 que representa o processo eletroquímico na interface do metal. Neste modelo, o fluxo iônico e o processo de corrosão acontecem através do filme, o qual não é homogêneo. Por esta razão, presume-se que a corrosão ocorra preferencialmente nas regiões de descontinuidade do próprio filme.

O modelo da Figura 4.28(b) é mais completo e também representa a resposta de um processo de corrosão ocorrendo em um potencial de circuito aberto devido às reações paralelas, anódicas e catódicas. Na literatura (BEVILÁQUA, 2008), o sub-circuito ($R_{p1}CPE_1$) neste modelo foi atribuído à redução do oxigênio que é observada na região de frequência mais elevada e ($R_{p2}CPE_2$), à oxidação das componentes da liga e ocorre na região de frequência mais baixa. É importante ressaltar que este modelo foi utilizado pelos autores para avaliar um outro sistema em corrosão, em que o termo R_{p2} foi muito pequeno, e por isso o mesmo foi ignorado. Assim, o circuito equivalente proposto foi convertido numa forma mais simples, que equivale ao da Figura 4.28(a).

A semelhança entre estes dois modelos foi verificada quando os autores demonstraram que a soma do inverso das resistências R_{p1} e R_{p2} foi aproximadamente igual ao inverso de R_p no circuito equivalente.

No final desta tese, foi anexado um apêndice com os gráficos obtidos dos ajustes efetuados, sobrepostos aos valores experimentais, fornecendo, deste modo, uma inspeção visual da qualidade dos ajustes realizados.

Os dois arcos capacitivos evidenciados no formato do plano complexo também podem ser observados na forma de dois máximos superpostos na variação do ângulo de fase com a frequência a 70º e 60º, Figura 4.27(b).

Na Figura 4.27(c), o termo $|Z|$ alcança valores da ordem de 10^5 Ω cm^2, oferecendo uma estimativa da resistência do filme no meio investigado.

Nas Figuras 4.29 *a*, *b*, *c* e 4.30 *a*, *b*, *c* estão ilustrados os espectros de impedância obtidos para SB, Figura 4.29 e W 99, Figura 4.30. Devido à similaridade na resposta eletroquímica comparando-se N, SB e W 99, foi utilizado o mesmo modelo de circuito elétrico equivalente para o ajuste dos espectros obtidos para SB e W 99.

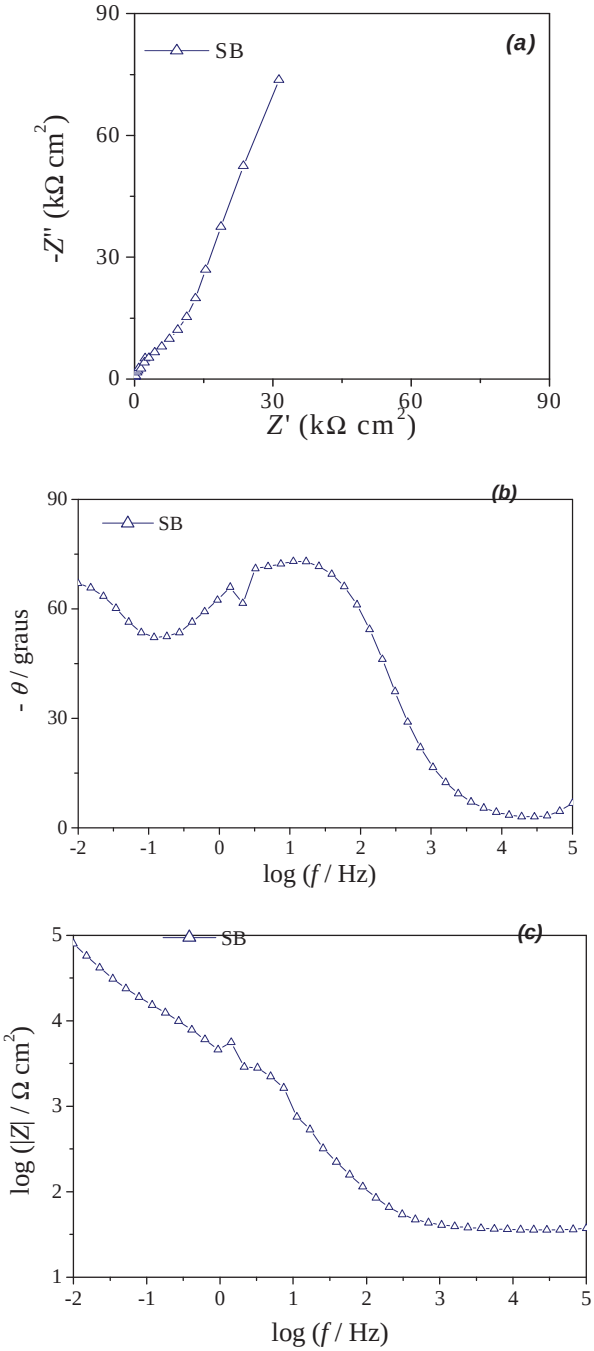


Figura 4.29 – Gráficos de impedância obtidos para a liga SB em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a frequência ; (c) Variação do módulo da impedância com a frequência

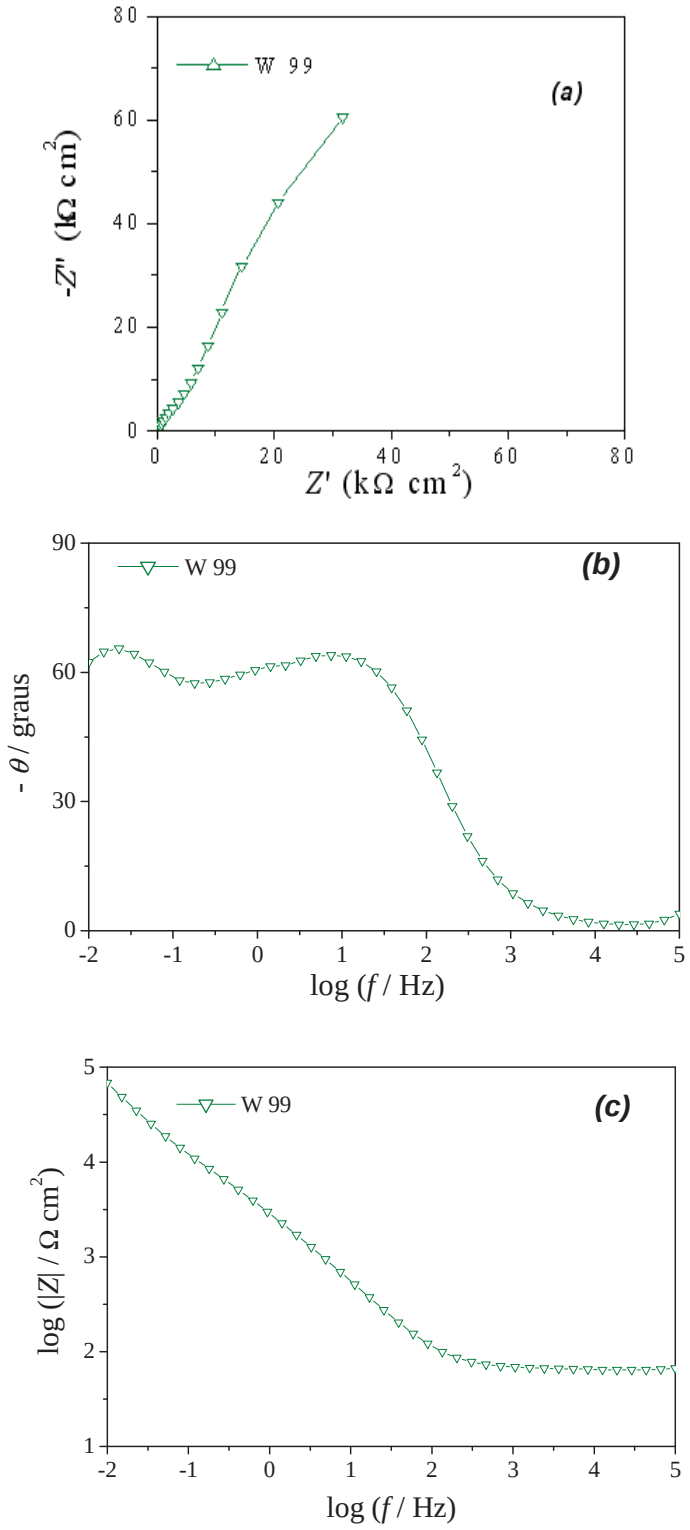


Figura 4.30 – Gráficos de impedância obtidos para a liga W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7: (a) Formato do plano complexo; (b) Variação do ângulo de fase com a frequência ; (c) Variação do módulo da impedância com a frequência

Na Tabela 4.2 estão relacionados os resultados dos ajustes comparando-se as três ligas avaliadas.

Tabela 4.2 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância obtidos para N, SB e W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

Ligas	R_Ω (Ω)	CPE_1 (μF)	n_1	R_p (KΩ)	CPE_2 (μF)	n_2
N	73	12	0,9	52	22	0,6
Erro %	(2,0)	(6,0)	(1,2)	(22)	(12)	(7,4)
SB	65	20	0,9	25	47	0,8
Erro %	(1,6)	(5,6)	(1,1)	(12)	(6,1)	(3,6)
W	125	30	0,8	14	38	0,7
Erro %	(0,73)	(3,4)	(0,76)	(11)	(3,4)	(2,2)

Os valores entre parênteses representam o erro percentual de cada elemento.

Na tabela 4.2 pode-se observar um aumento nos valores de CPE_1 de SB e de W 99, em comparação com N, denotando uma alteração na composição química da superfície em W 99, SB e N.

Entretanto, todos os resultados obtidos correspondentes aos elementos CPE_1 e CPE_2 estão na mesma ordem de grandeza. Para todos os casos, n_1 permaneceu entre 0,8 e 0,9 e n_2 entre 0,6 e 0,8. Isto ocorre porque a componente associada à região de baixas frequências está relacionada com processos mais lentos como o transporte de massa. Como n representa um desvio da idealidade (capacitor puro), quanto mais distante de um valor unitário, maior o grau de heterogeneidade ou desvio da idealidade da superfície.

A ordem relativa da resistência à corrosão comparando-se as três ligas estudadas pode ser obtida a partir de R_p, calculada a partir dos ajustes efetuados. Neste caso, N apresentou o melhor desempenho, seguido de SB e, por último, W 99.

Esta ordem também foi verificada pelas análises das curvas de OCP (Figura 4.20), PDS e CP (Tabela 4.1), o que denota coerência entre os resultados, calculados a partir de diferentes métodos de análise.

4.2.4.1 Ensaios de impedância variando-se o tempo de imersão

Com o propósito de avaliar a corrosão por longos períodos, foram realizados ensaios de imersão das ligas metálicas estudadas utilizando uma solução de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7.

Na Figura 4.31 estão ilustrados os gráficos de impedância obtidos no plano complexo para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, em diferentes períodos de imersão.

De acordo com esta figura, observam-se claramente as alterações na resposta capacitiva do sistema investigado como efeito do aumento do tempo de imersão de 1 hora para 26 horas. As mudanças mais significativas ocorrem logo nos primeiros estágios da imersão, ao longo das 5 horas de monitoramento, com diminuição significativa no diâmetro do semicírculo.

Observando a Tabela 4.3, percebe-se que R_p diminui consideravelmente ao longo das primeiras 5 horas de imersão, mas ao longo das próximas 13 horas ocorre uma leve diminuição no seu valor, podendo até dizer que ela se mantém praticamente constante. Em 26 horas de imersão R_p diminui bruscamente em comparação com os valores anteriores. Pequenas variações em CPE_1 e CPE_2 demonstram que a morfologia ou rugosidade não deve variar significativamente.

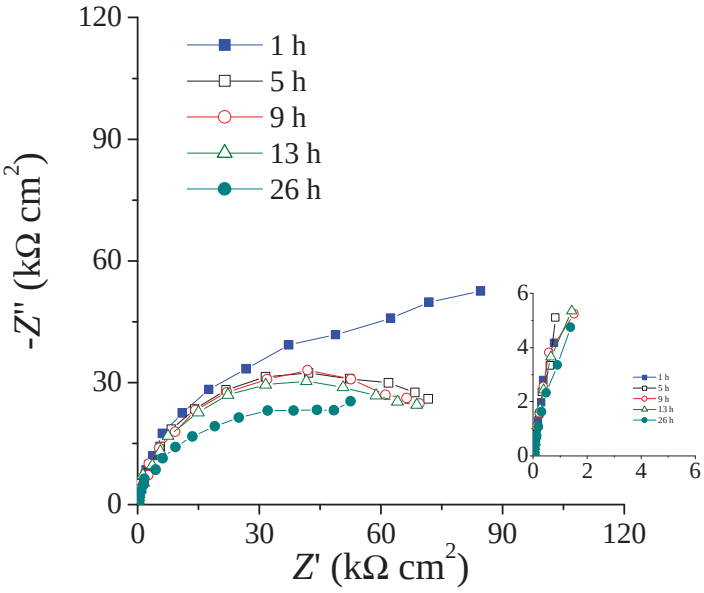


Figura 4.31 – Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga N em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, variando-se o período de imersão

Tabela 4.3 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga N variando-se o período de imersão.

R_Ω (Ω)	CPE_1 (μF)	n_1	R_p (kΩ)	CPE_2 (μF)	Tempo de Imersão (h)
71 (1,8%)	13 (2,8%)	0,9 (0,6%)	185 (9,7%)	22 (13%)	1
60 (0,9%)	10 (1,4%)	0,9 (0,3%)	156 (2,7%)	54 (9,5%)	5
61 (1,4%)	10 (2,1%)	0,9 (0,4%)	150 (4,2%)	60 (14%)	9
56 (1,3%)	10 (2,0%)	0,9 (0,4%)	146 (3,9%)	62 (13%)	13
68 (3,8%)	7,5 (13%)	0,9 (2,3%)	21 (32%)	21 (7,6%)	26

Os valores entre parênteses representam o erro percentual de cada elemento.

Na Figura 4.32, estão ilustrados os gráficos no plano complexo para W 99, variando-se o tempo de imersão em meio de NaF. O aumento no diâmetro do segundo semicírculo poderia conduzir à suposição de que ocorre um aumento da resistência à

corrosão com o aumento do período de imersão. Entretanto, os resultados obtidos dos ajustes efetuados indicam que R_p diminui ao longo das 26 h de imersão, Tabela 4.4. Isto se deve à diminuição do tamanho do primeiro arco capacitivo, na região de altas frequências, correspondente ao fenômeno de corrosão ou dissolução da liga. Além disso, a segunda componente tende a evidenciar um comportamento cada vez mais retilíneo, com um ângulo próximo de 45º, com o aumento do tempo de imersão, característico de processos difusionais, com transporte de massa da região do eletrodo em direção ao seio da solução (ADACHI, 2006).

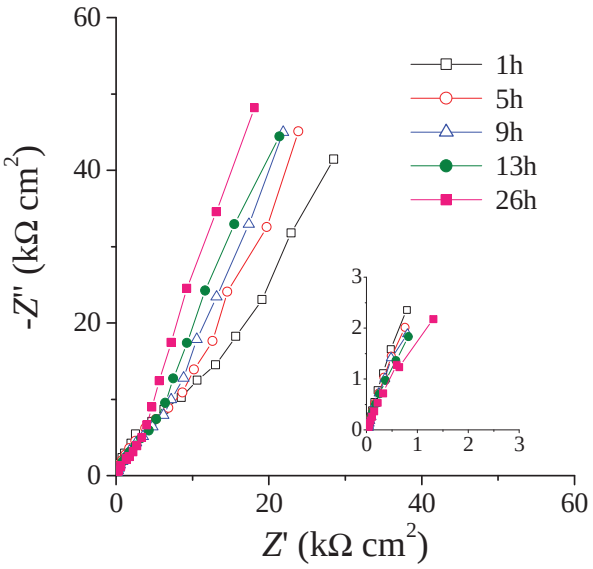


Figura 4.32 – Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga W 99 em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7, variando-se o período de imersão

A Tabela 4.4 mostra diminuição de R_p como aumento do tempo de imersão, enquanto as capacitâncias não variam significativamente. R_p diminui consideravelmente ao longo das 26 h de imersão, passando de 39 KΩ para 9,8 KΩ.

Tabela 4.4 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga W 99 variando-se o período de Imersão.

R_Ω (Ω)	CPE_1 (μF)	n_1	R_p ($k\Omega$)	CPE_2 (μF)	n_2	Tempo de Imersão (h)
53	31	0,9	39	71	0,7	1
(0,7%)	(1,5%)	(0,4%)	(5,5%)	(6,1%)	(3,1%)	
50	35	0,9	32	65	0,7	5
(0,5%)	(1,3%)	(0,3%)	(4,5%)	(3,7%)	(2,0%)	
47	36	0,9	24	63	0,8	9
(0,5%)	(1,4%)	(0,3%)	(4,5%)	(2,9%)	(1,6%)	
45	37	0,9	19	62	0,8	13
(0,5%)	(1,4%)	(0,3%)	(4,3%)	(2,3%)	(1,3%)	
46	32	0,9	10	69	0,8	26
(1,7%)	(5,7%)	(1,2%)	(12%)	(5,1%)	(3,0%)	

Os valores entre parênteses representam o erro percentual de cada elemento.

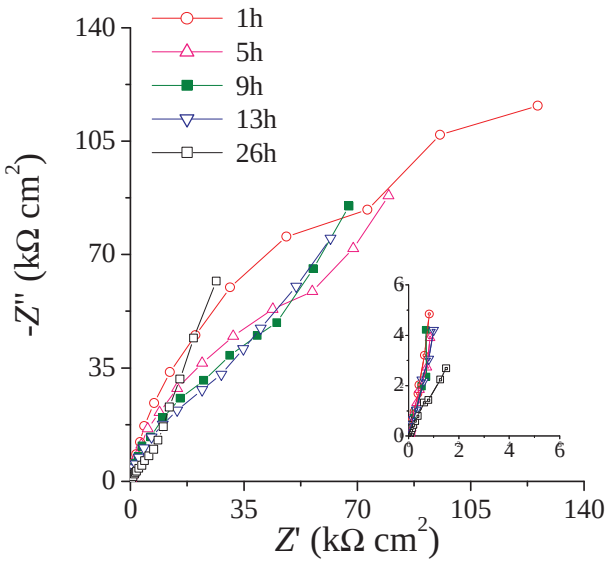


Figura 4.33 – Gráficos de EIS obtidos no formato do plano complexo para a liga SB em meio de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7

Na Tabela 4.5 são apresentados os resultados dos ajustes efetuados aos espectros de impedância obtidos para a liga SB variando-se o período de imersão em meio de NaF, Figura 4.33. No intervalo de tempo que varia de 5 a 26 h, o termo $n_{2,}$ que representa o grau de distorção da capacitância da superfície eletródica em relação à capacitância da dupla-camada-elétrica diminui. Isto pode indicar um aumento da rugosidade ou heterogeneidade superficial neste período.

Em todos os casos foi observada uma diminuição significativa nos valores de R_p, o que denota instabilidade do filme passivo em meio de fluoreto. O menor valor calculado, Tabelas 4.3, 4.4 e 4.5, foi para W 99, seguindo-se SB e, por último N, que apresentou maior resistência à corrosão por longos períodos.

Na tabela 4.5, o termo n_2 não aparece no tempo de 1 h de imersão porque os gráficos de impedância, neste caso, foram melhor ajustados fixando-se n_2 em 0,5, o que corresponde a substituir o termo CPE_2 por um elemento de Warburg (W), geralmente associado com a difusão de espécies eletroativas na solução.

Tabela 4.5 – Resultados dos ajustes dos espectros de impedância para a liga SB variando-se o período de imersão.

R_Ω (Ω)	CPE_1 (μF)	n_1	R_p (kΩ)	CPE_2 (μF)	n_2	Tempo de Imersão (h)
61 (1,4%)	18 (2,0%)	0,88 (0,5%)	309 (10%)	21 (20%)	0,5 (fixado)	1
57,5 (1,2%)	20 (1,7%)	0,86 (0,4%)	239 (8,9%)	78 (33%)	0,91 (13%)	5
52,6 (2,3%)	21 (3,4%)	0,85 (0,9%)	171 (16%)	58 (41%)	0,84 (18%)	9
51,6 (2,4%)	20 (4,3%)	0,85 (1,0%)	110 (21%)	39 (34%)	0,70 (17%)	13
54,4 (2,5%)	23 (8,4%)	0,88 (1,7%)	12 (17%)	59 (7,1%)	0,72 (4,6%)	26

Os valores entre parênteses representam o erro percentual de cada elemento.

5. CONCLUSÕES

A caracterização microestrutural das ligas N, SB e W 99 revelou estruturas dendríticas, características da condição como recebida, com diferentes graus de refinamento e presença de poros. As ligas SB e W 99 mostraram uma matriz rica em níquel compatível com a composição nominal das mesmas. Já a liga N revelou uma estrutura heterogênea com precipitados e incrustações enriquecidos em cromo e a presença de elementos como Si e Fe, provavelmente devido à contaminação no processo de fundição.

Um comportamento favorável, em termos de resistência à corrosão relativa, foi obtido para a liga N, que possui o maior teor de cromo dentre as outras duas composições avaliadas neste estudo. Em decorrência deste resultado, sugere-se que as diferenças nos teores de níquel não sejam tão determinantes quanto aquelas verificadas nos teores de cromo, pela susceptibilidade das mesmas em formar óxido de cromo na superfície, de natureza protetora.

O pior desempenho foi atribuído à liga W 99, que possui o maior teor de níquel e o menor de cromo, ou seja, além desta composição possuir maior porcentagem em massa do elemento que contribui para promover a dissolução da liga, apresenta também o menor teor do elemento que é mais susceptível de formar a camada de óxido, que protege a superfície, atuando como uma barreira entre a liga e o meio. Esta diferença na composição foi refletida na ausência de uma faixa passiva nos perfis potenciodinâmicos e nos menores valores de R_p na análise dos diagramas de impedância.

A liga SB apresentou um comportamento intermediário, em coerência com o teor de cromo na sua composição, que também apresenta um valor intermediário dentre as três composições investigadas. Isto denota que o teor de cromo novamente apresenta-se preponderante na resistência à corrosão, quando se compara o comportamento eletroquímico das três ligas em um mesmo meio.

A resistência à corrosão foi atribuída à presença de um filme passivante que apresenta certa descontinuidade. Tal descontinuidade é consequência da degradação do filme com o aumento do tempo de imersão. As três ligas são apropriadas para uso

como próteses dentárias, considerando que os tempos de higiene bucal são curtos. As diferenças na resistência à corrosão são atribuídas principalmente a mudanças em suas composições químicas.

O melhor desempenho no meio fluoretado tamponado foi obtido com a liga N, por ela apresentar o maior teor de cromo. O pior desempenho foi atribuído à liga W 99, que possui o maior teor de níquel e menor de cromo. A resistência à corrosão foi atribuída à presença de um filme formado principalmente de óxidos de cromo. Tal filme parece mudar a sua morfologia ou sua porosidade para tempos prolongados de imersão.

TRABALHOS FUTUROS

- Aprofundar o estudo da estabilidade das ligas, através de seus filmes, após diferentes períodos de imersão.

- Estudar a correlação entre a microestrutura e a resistência à corrosão de diferentes ligas binárias Ni-Cr.

- Estudar o efeito da adição do molibdênio na microestrutura e na resistência à corrosão de ligas Ni-Cr.

6. REFERÊNCIAS

ADACHI, M. et al. Determination of Parameter of Electron Tansport in Dye-Sensitized Solar Cells Using Electrochemical Impedance Spectroscopy. **The Journal of Physical Chemistry B**, v. 110, n. 28, p. 13872-13880, 2006.

AKOVA,T. et al. Comparison of the bond strength of laser-sintered and cast base metal dental alloys to porcelain. **Dental Materials**, Turkey, v. 24, p. 1400–1404, 2008.

AL-KHARAFI, F.M.; BADAWY, W.A. Corrosion and passivation of Al and Al-Si alloys in nitric acid solutions II—Effect of chloride ions. **Electrochimica Acta,** Safat, v. 40, n. 12, p. 1811-1817, sep. 1995.

ALKMIN, L.B. **Desenvolvimento de ligas à base de Ni-Cr para prótese dentária.** 2011. 90 f. Dissertação (Mestrado em Ciências), Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

AL-MAYOUF, A.M. et al. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. **Materials Chemistry and Physics**, Saudi Arabia, v. 86, n. 2-3, p. 320-329, aug. 2004.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. Alloy Phase Diagrams. Metals Park: ASM, 1992. v.3.

AMERICAN SOCIETY FOR METALS. **Metals Handbook**. Properties and Selection: Nonferrous Alloys and Special-Purpose Materials. Metals Park: ASM, 1990. v.2.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard practice for determination of adsorptive capacity of activated carbon by aqueous phase isotherm technique - D3860-89a. . In: **Annual Book of ASTM Standards**. p. 388–390, 1990.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. Standard reference test method for making potentiostatic and potentiodynamic anodic polarization measurements -Designation G5 -94. In: **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, , v. 03.02, 1994.

ANUSAVICE, K.J. Phillips Materiais dentários. **Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A.**, p. 412, 1998.

ANUSAVICE, K.J. Cerâmicas odontológicas. In: Anusavice KJ. Phillips materiais dentários. 11ª Ed. Rio de Janeiro: **Editora Guanabara Koogan S.A.**, p. 619-68, 2005.

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

BARAN, G.R. The Metallurgy of Ni-Cr Alloys for Fixed Pros-Thodontics. **Journal of Prosthetics Dentistry**, v. 50, n. 5, p. 639-650, 1983.

BARBUCCI, A. et al. Breakdown of passivity of aluminium alloys by intermetallic phases in neutral chloride solution. **Intermetallics**, v. 8, p. 305, 2000.

BAYRAMOGLU, G. et al. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. **Journal of Rehabilitation**, v. 27, n. 7, p. 563-575, jul. 2000.

BESSONE, J.B. et al. An EIS study of aluminium barrier-type oxide films formed in different media**, Electrochimica Acta,** v. 37, n. 12, p. 2283-2290, 1992.

BETOVA, I. et al. Mechanism of transpassive dissolution of nickel-based alloys studied by impedance spectroscopy and rotating ring-disc voltammetry. **Electrochimica Acta**, v. 47, p. 2093-2107, 2002.

BEVILAQUA, D. et al. Utilization of electrochemical impedance spectroscopy for monitoring bornite (Cu_5FeS_4) oxidation by Acidithiobacillus ferrooxidans. **Minerals Engineering**, v. 22, n. 3, p. 254-262, 2009.

BONORA, P.L. et al. Electrochemical impedance spectroscopy as a tool for investigating underpaint corrosion. **Electrocimica Acta**, v. 41, n. 7/8, p. 1073-1082, 1996.

BUMGARDNER, J.D.; LUCAS, L.C. Surface analysis of nickel-chromium dental alloys. **Dental Materials**, v. 9, 1993, p. 252-259.

BURLEIG, T.D.; SMITH, A.T. A Simple Impedance Spectra Method to Measure the Thickness of Nonporous Anodic Oxides on Aluminum. **Journal of Electrochemical Society**, v. 138, n. 8, p. 34-35, 1991.

CRAIG, R.G. **Restorative Dental Materials**. 10. ed. St. Louis: Mosby, 1996, p. 408-36.

CURY, J.A. Uso de flúor e controle da cárie como doença, In: LN Baratieri. **Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades**. São Paulo, Santos, p. 33-68, 2001.

DUFFÓ, G. S.; CASTILLO, E.Q. Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys. **Corrosion**, Argentina, v. 60, n. 6, p. 594-603, 2004.

EARNSHAW, R. Further measurements of casting shrinkage of dental cobalt-chromium alloys. **British Dental Journal**, London, v. 109, n. 6, p. 238-42, sep. 1960.

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

ELSHAHAWY W.; WATANABE, I.; KOIKE, M. Elemental ion release from four different fixed prosthodontic materials. **Dental Materials**, v. 25, n. 8, p. 976–981, 2009.

ESCHLER, P.Y. et al. Corrosion Testing of Cobalt-Chromium Dental Alloys doped with Precious Metals. **European Cells and Materials**, Switzerland, v. 9, n. 1, p. 64-65, 2005.

FRAKER, A.C. Corrosion of metallic implants and prosthetic devices. **Corrosion: ASM Handbook,** Materials Park, Ohio, v. 13, p. 1324-1335, 1987.

FRANKEL, G.S. Pitting Corrosion of Metals A review of the Critical Factors. **Journal of Electrochemical Society**, v. 145, n. 6, 1998.

FARIA, A.C.L. et al. In vitro cytotoxicity of dental alloys and cpTi obtained by casting. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 85B, n. 2, p. 504-508, may 2008.

FRERS, S.E. et al. AC-Impedance measurements on aluminium in chloride containing solutions and below the pitting potential. **Journal of Applied Electrochemistry**, Argentina, v. 20, n. 6, p. 996-999, 1990.

GEIS-GERSTORFER, J.; GREENER, E.H. The Influence of Chlorine Ions and pH Value on the Cation Release from Ni-20Cr-Mo Alloys. **Clinical Materials**, Chicago, v. 4, n. 3, p. 225-240, jan. 1989.

GEIS-GERSTORFER, J.; SAUER, K.H.; PÄSSLER, K. Ion release from Ni–Cr–Mo and Co–Cr–Mo casting alloys. **The International journal of Prosthodont**, v. 4, p. 152–158, 1991.

GJERDET, N.R. Galvanic cells including cobalt-chromium alloys. **ACTA ODONTOL SCAND**, v. 38, n. 5, p. 273-278, 1980.

GOLDSTEIN, J. et al. Scanning Electron Microscopy and X-ray microanalysis. 3. ed. New York: Plenum Press, 2003.

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

HOLLAND, R.I. Use of potentiodynamic polarization technique for corosion testing of dental alloys. **Scandinavian Journal of Dental Research**, v. 19, p. 75-85, 1991.

HUANG, H.H. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. **Journal of Biomedical Materials Research**, New York,

v. 60, n. 3, p. 458-465, June 2002.

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

HUANG, H.H. et al. Effect of chemical composition of Ni-Cr dental casting alloys on the bonding characterization between porcelain and metal. **Journal of Oral Rehabilitation.** v. 32, p. 206-12, 2005.

ISO 11.609, de dezembro de 1995: **Toothpastes – Requirements, Test Methods and Marking.**

IWAMA, C.Y.; PRESTON, J.D. Cobalt-Chromium-Titanium alloy for removable partial denture. **International Jurnal of Posthodont,** v. 10, n. 4, p. 309-317, 1997.

JOHANSSON B.I.; LUCAS, L.C.; LEMONS, J.E. Corrosion of copper, nickel and gold dental casting alloys: an in vitro and in vivo study. **Journal of Biomedical Materials Research,** v. 23, p. 349-361, dec. 1989.

JONES, B. S. et al. Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method. **Dental Materials**, v. 26, p. 249-256, 2010.

JÜTTNER, K.; J. LORENZ, W.; PAATSCH, W. The role of surface inhomogeneities in corrosion processes - Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) on different Aluminium oxide films**. Corrosion Science**, v. 29, n. 2-3, p. 279-288, 1989.

JÜTTNER, K. Electrochemical impedance spectroscopy (EIS) of corrosion processes on inhomogeneous surfaces. **Electrochimica Acta**, v. 35, n. 10, p. 1501-1508, oct. 1990.

KANEKO, T. et al. Influence of finishing on the electrochemical properties of dental alloys. **BULL TOKYO DENT COLL**, v. 41, n. 2, p. 49-57, may 2000.

KOCIJAN, A. et al. Electrochemimicla study of Co-based alloys in simulated physiological solution. **Journal of Appliied Electrochemistry**, v. 34, n. 5, p. 517-524, 2004.

KEDDAM, M. et al. Exfoliation corrosion of aluminium alloys examined by electrode impedance. **Electrochimica Acta**, v. 42, n. 1, p. 87-97, 1997.

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

LAURENT, F. et al. Comparison of corrosion behavior in presence of oral bacteria. **Biomaterials**, v. 22, n. 16, p. 2273-2282, aug. 2001.

LECLERC, M.F. “Surgical Implants,” In: ASTM International, **ASTM Metals Handbook**, Metals Park, Ohio, v. 2, p. 164-180, 1987.

LIN, H.Y; BOWERS, B.; WOLAN, J.T.; CAI, Z.; BUMGARDNER, J.D. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni–Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. **Dental Materials**, v. 24, p. 378–385, 2008.

LUCAS, L.C. et al. In Vitro vs In Vivo Corrosion Analyses of Two Alloys, **Journal of investigative surgery: the official journal of the Academy of Surgical Research**, v. 4, n. 1, p. 13-21, 1991.

MACDONALD, D.D. Some advantages and pitfalls of electrochemical impedance spectroscopy. **Corrosion**, v. 46, n. 3, p. 229-242, 1990.

MANSFELD, F.; KENDIG M.W. Evaluation of Anodized Aluminum Surfaces with Electrochemical Impedance Spectroscopy. **Journal Electrochemical Society**, v. 135, n. 4, p. 828-833, 1988.

MANSFELD, F. et al. Surface modification of Al alloys and Al-based metal matrix composites by chemical passivation. **Electrochimica Acta**, v. 34, n. 8, p. 1123-1132, aug. 1989.

MANSFELD, F. et al. Pitting and Passivation of Al Alloys and Al-Based Metal Matrix Composites. **Journal Electrochemical Society,** v. 137, n. 1, p. 78-82, 1990.

MANSFELD, F. Models for the impedance behavior of protective coatings and cases of localized corrosion. **Electrochimica Acta,** v. 38, n. 14, p. 1891-1897, oct. 1993.

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

MCCABE, J. F. **Applied Dental Materials** — 7ª ed. 1990, p. 616-677.

MASSALSKI, B.T. Binary alloy phase diagrams. **ASM International**, Ohio, v.1, p. 471-474, 1990.

MATKOVIC, T.; MATKOVIC, M.; MALINA, J. Effects of Ni and Mo on the microestruture and some other properties of Co-Cr dental alloys. **Journal of Alloys and Compounds,** v. 366, p. 293-297, 2004.

MILOSEV, I.; STREHBLOW, H.H. The behavior of stainless steels in physiological solution containing complexing agent studied by X-ray photoelectron spectroscopy. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 52, n. 2, p. 404-412, nov. 2000.

MOFFA, J. P. **Physical and mechanical properties of gold and base metal alloys. Alternatives to gold alloys in dentistry.** Bethesda: national Institutes of Health. Department of Education and Welfare, p. 81-93, 1977.

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

MORRIS, H.F. et al. Casting alloys: the materials and "the clinical effects". **Advances in Dental Research**, USA, v. 6, p. 28-31, sept. 1992.

PHILLIPS, R.W. **Skinner: materiais dentários**. 9th ed. Rio de Janeiro: Editora Guanabara Koogan S.A., 1993, p. 16-34.

RAO, S.B CHOWDHARY, R. Evaluation on the Corrosion of the Three Ni-Cr Alloys with Different Composition. **International Journal of Dentistry**, v. 2011, 2011.

Portaria nº 21, de 25 de outubro de 1989, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde.

RECLARU, L. et al. Cobalt-Chromium dental alloys enriched with precious metals. **European Cells and Materials**, La Chaux-de-Fonds, v. 7, n. 2, p. 51-52, 2004.

REZENDE, M. C. R. A. et al. Effect of commercial mouthwashes on the corrosion resistance of Ti-10Mo experimental alloy. **Materials Science:** Materials in Medicine, New york, v. 18, p. 149-154, 2007.

RIESGO, O.; VÁZQUEZ, S.M.; DUFFÓ, G.S. Efecto del gálio sobre la susceptibilidad a la corrosión de uma aleacións Ni-Cr de uso dental. **Revista de metalurgia,** Madri, v. 32, n. 5, p. 313, 1996.

SAJI, V.S; CHOE, H.C. Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys. **Transactions of nonferrous metals society of China,** China, v. 19, p 785-790, 2009.

SAJI, V.S; CHOE, H.C. Preferential dissolution behaviour in Ni–Cr dental cast alloy. **Bulletin of Materials Science,** v. 33, n. 4, p. 463–468, aug. 2010.

SAMPAIO, N.A.S. et al. Influence of Ni and Cr content on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys for fixed dental prostheses in 0.05% NaF aqueous solution. **Materials sciences and applications**, v. 1, p. 369-372, 2010.

SCHIFF, N. et al. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. **Biomaterials**, France, v. 25, n. 19, p. 4535-4542, aug. 2004.

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

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

SHARMA, M.; KUMAR, A.V.R.; SENGH, N. Electrochemical corrosion behavior de dental implant alloys in saline medium. **Journal of Materials Science:** Materials in Medicine**,** New york, v. 19, n. 7, p. 2647-2653, 2008.

SHIH, H.; MANSFELD, F. A fitting procedure for impedance spectra obtained for cases of localized corrosion. **Journal Science & Engineering Corrosion**, Houston, v. 45, n. 8, p. 610- 614, 1989.

SILVA, J.W.J. et al. Electrochemical and microstructural study of Ni-Cr-Mo alloys used in dental prostheses. Materials Sciences and Applications, v. 2, p. 42-48, 2011.

SILVERMAN, D.C. Corrosion prediction in complex environments using electrochemical impedance spectroscopy. **Electrochimica Acta**, Newcastle, v. 38, n. 14, p. 2075-2078, oct. 1993.

SOUZA, P.C.R.D. et al. Soldagem de uma liga de NI-Cr empregando-se brasagem e laser. **Revista da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos**, São José dos campos, v. 3, n. 2, jul/dez. 2000.

SUN, D. et al. Potentiodynamic polarization study of the in vitro corrosion behavior of 3 high-palladium alloys and a gold-palladium alloy in 5 media. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, Columbus, v. 87, n. 1, p. 86-93, jan. 2002.

SVISTANOVA T.V. Corrosion resistant alloys nickel-based corrosion resistant alloys. **Metal Science And Heat Treatment**, Berlin, v. 36, n. 9-10, p. 456-461, 1994.

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

VENUGOPALAN, R.; MESSERB, R.L.W. The effect of a microcarrier suspension cell culture system on polarization measurements from Ni–Cr dental casting alloys. **Dental Materials,** Augusta**,** v. 21, n. 11, p. 993-998, nov. 2005.

VON FRAUNHOFER, J.A. Corrosion of orthodontic devices. **Seminars in Orthodontics**, v. 3, n. 3, p. 198-205, sep. 1997.

WATAHA, J.C. et al. Effect of pH on element release from dental casting alloys. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, New York, v. 80, n. 6, p. 691-698, dec. 1998.

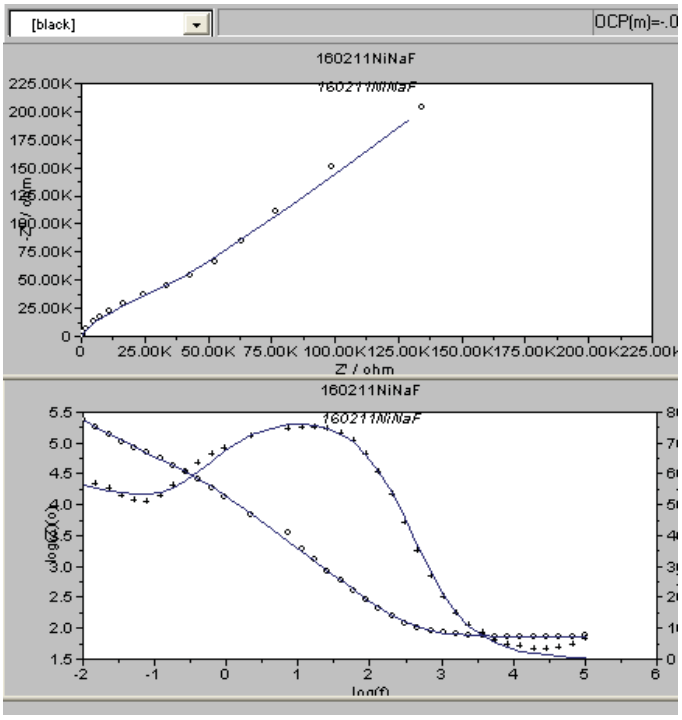
WATAHA, J.C. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. **The Journal of Prosthetic Dentistry,** New York, v. 83, n. 2, p. 223-234, feb. 2000.

WATAHA, J.C. Alloys for prosthodontic restorations. **The journal of Prosthetic Dentistry**, New York, v. 87, n. 4, p. 351-363, april, 2002.

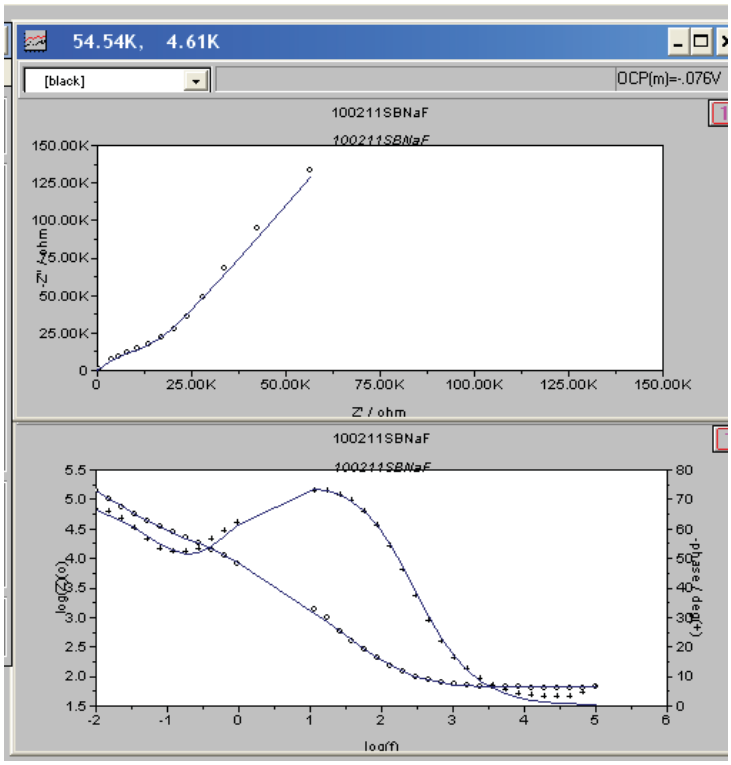
WIT, J.H.W.; LENDERINK, H.J.W. Electrochemical impendance spectroscopy. **Eletrochimica Acta,** Newcastle**,** v. 41, n. 7-8, p. 1111-1119, may/june 1996.

APÊNDICE

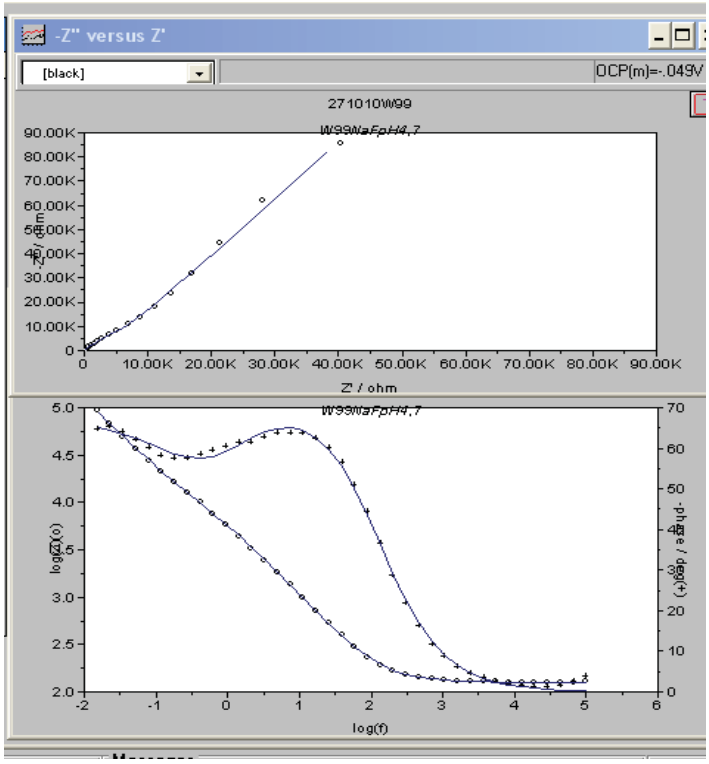
Nesta seção são apresentados os resultados dos ajustes efetuados aos espectros de impedância obtidos experimentalmente. Nestas figuras, as curvas sólidas dos gráficos representam os ajustes dos espectros que foram efetuados utilizando o modelo de circuito elétrico equivalente descrito na seção de Resultados e Discussão. As curvas com símbolos representam os dados experimentais obtidos em laboratório. De acordo com os formatos de gráficos apresentados, foi possível verificar uma boa concordância entre os valores experimentais obtidos e os calculados.



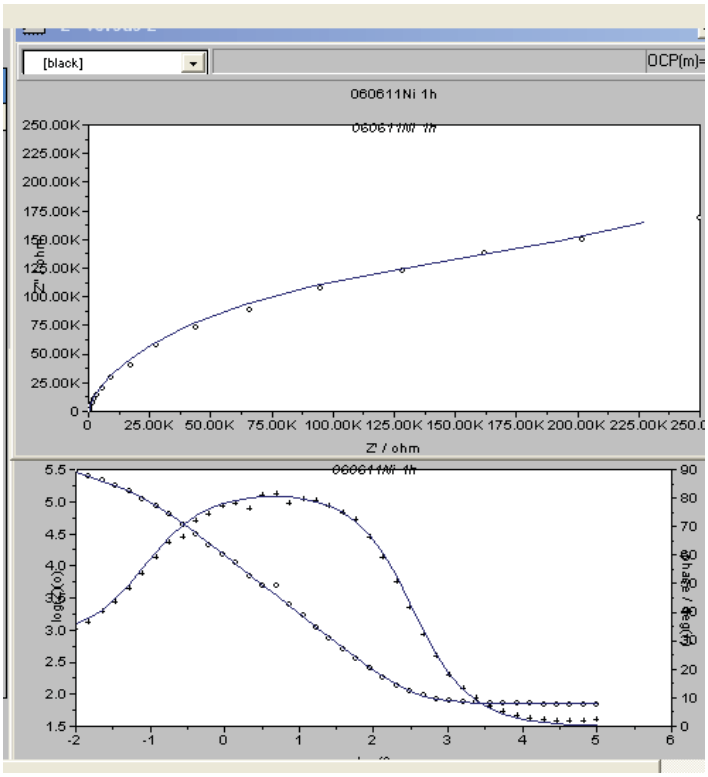
Ajustes de impedância para a liga N, referente à Figura 4.27



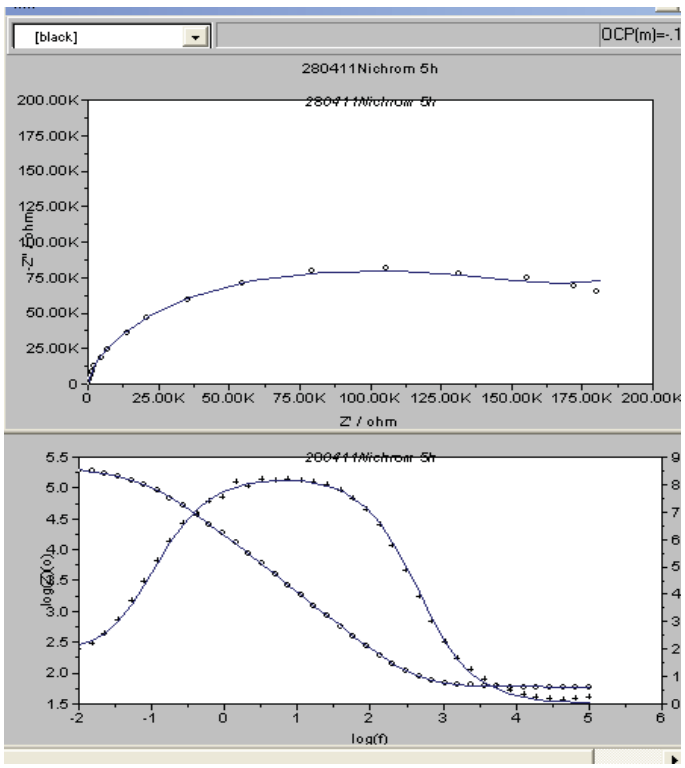
Ajustes de impedância para a liga SB, referente à Figura 4.29.



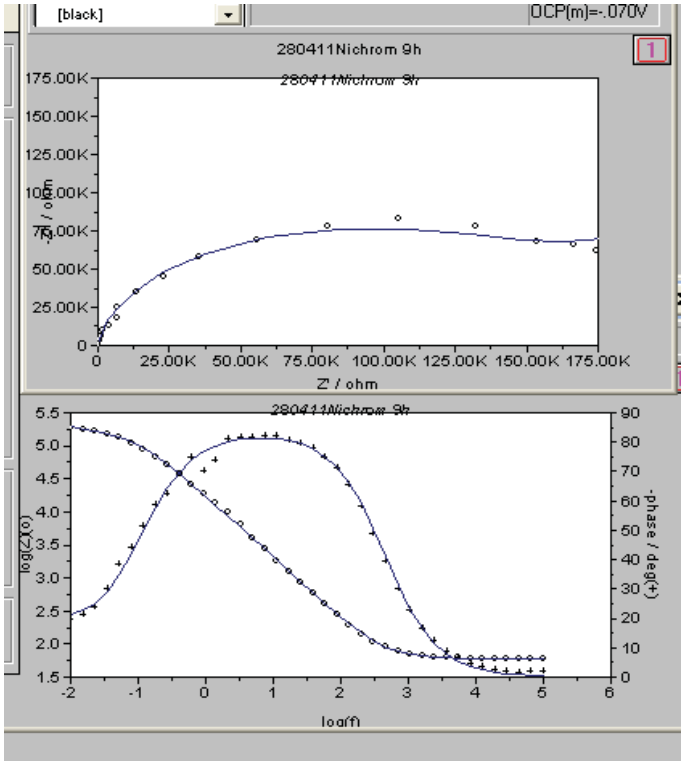
Ajustes de impedância para a liga W 99, referente à Figura 4.30.



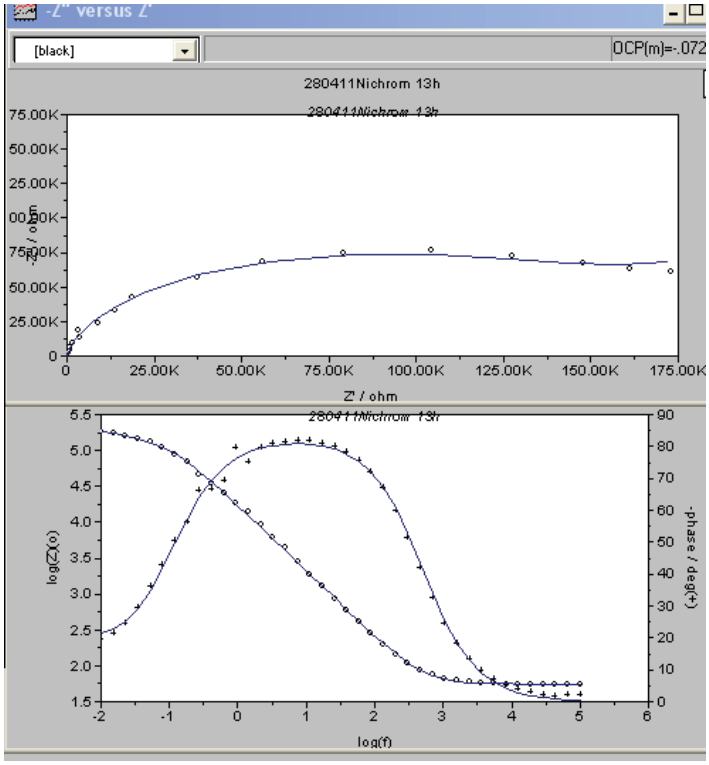
Ajustes de impedância para a liga N 1 h, referente à Figura 4.31.



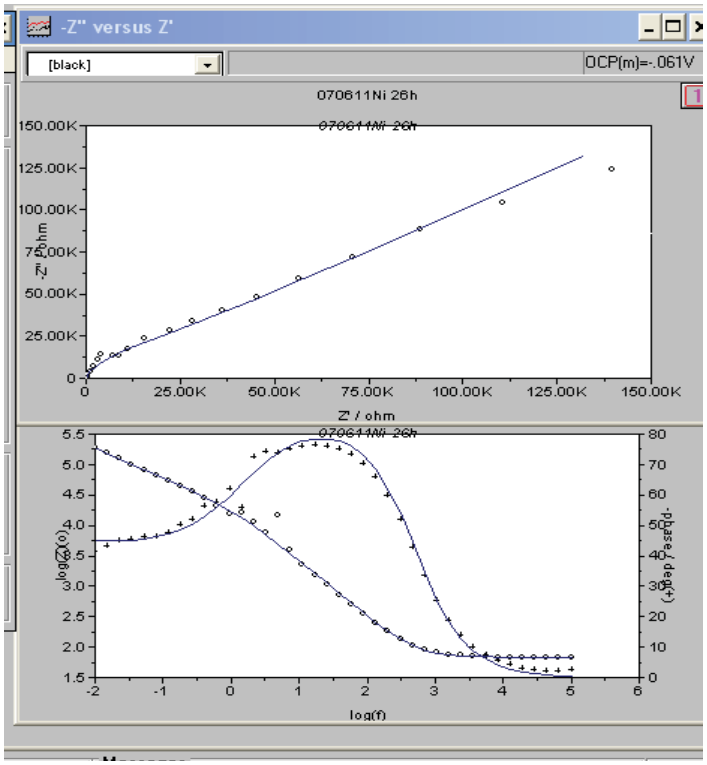
Ajustes de impedância para a liga N 5 h, referente à Figura 4.31.



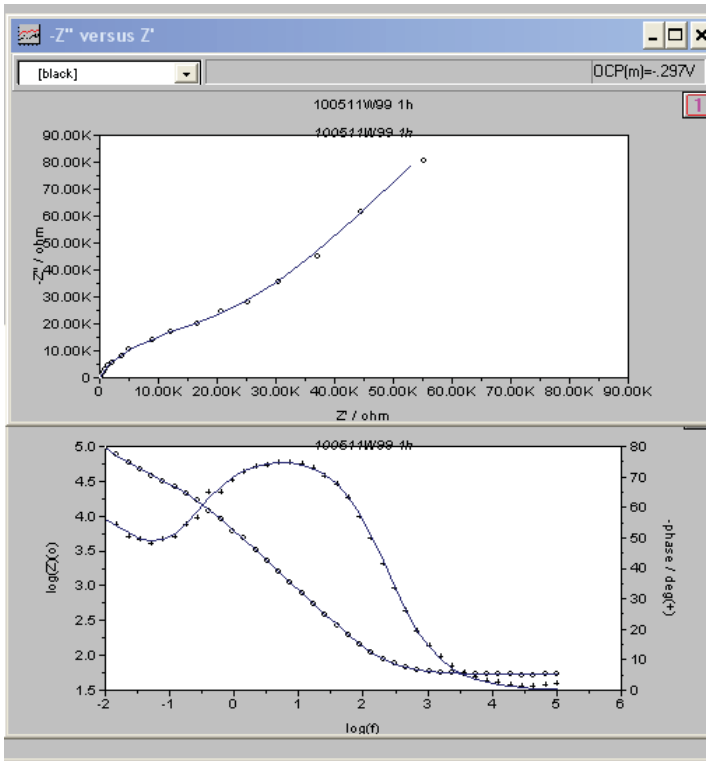
Ajustes de impedância para a liga N 9 h, referente à Figura 4.31.



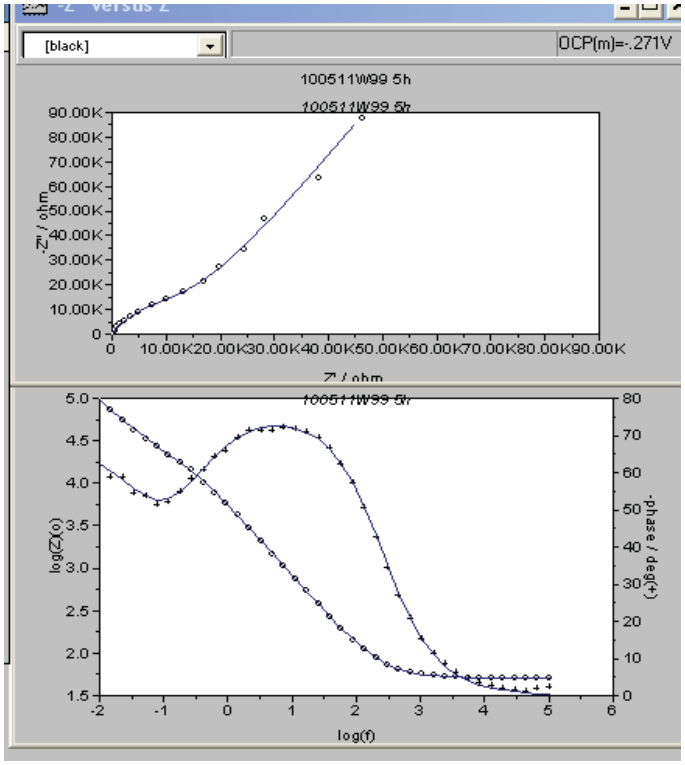
Ajustes de impedância para a liga N 13 h, referente à Figura 4.31.



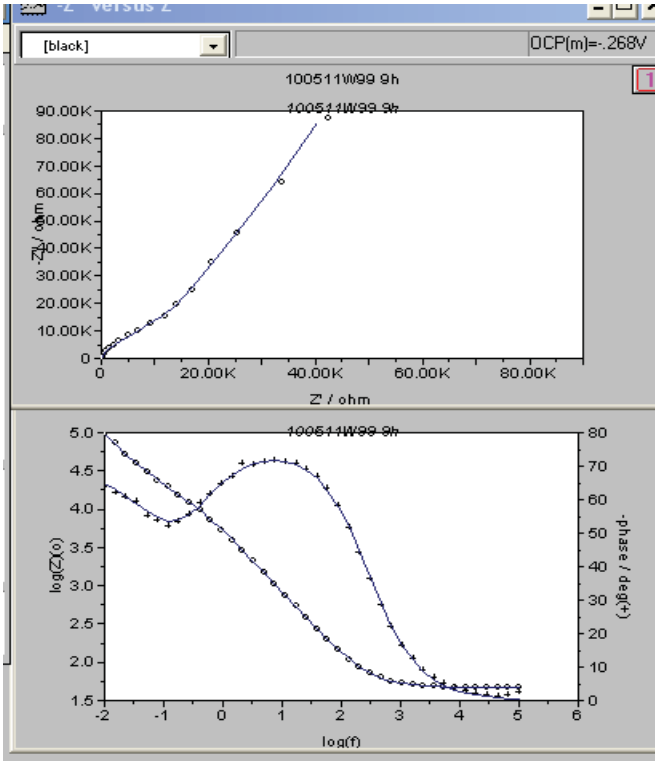
Ajustes de impedância para a liga N 26 h, referente à Figura 4.31.



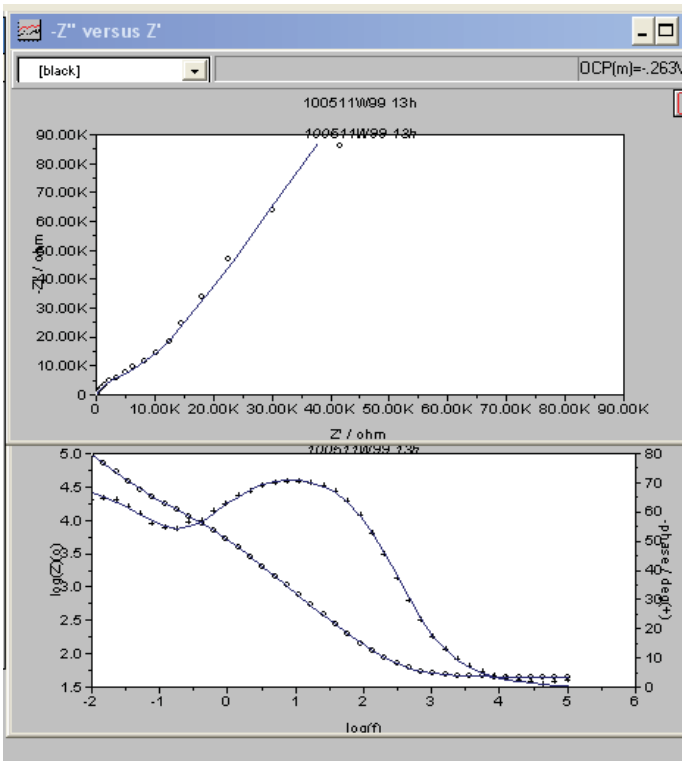
Ajustes de impedância para a liga W 99 1 h, referente à Figura 4.32.



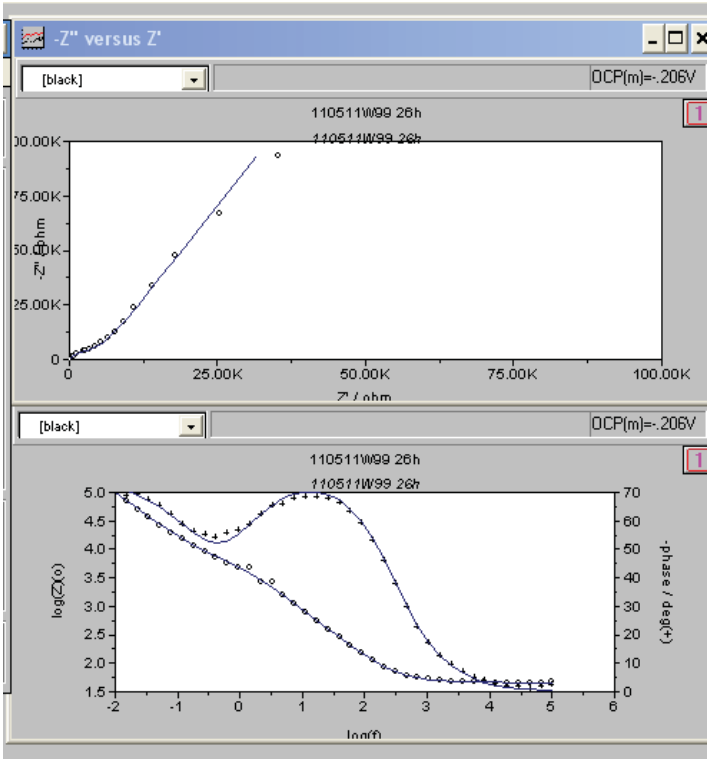
Ajustes de impedância para a liga W 99 5h, referente à Figura 4.32.



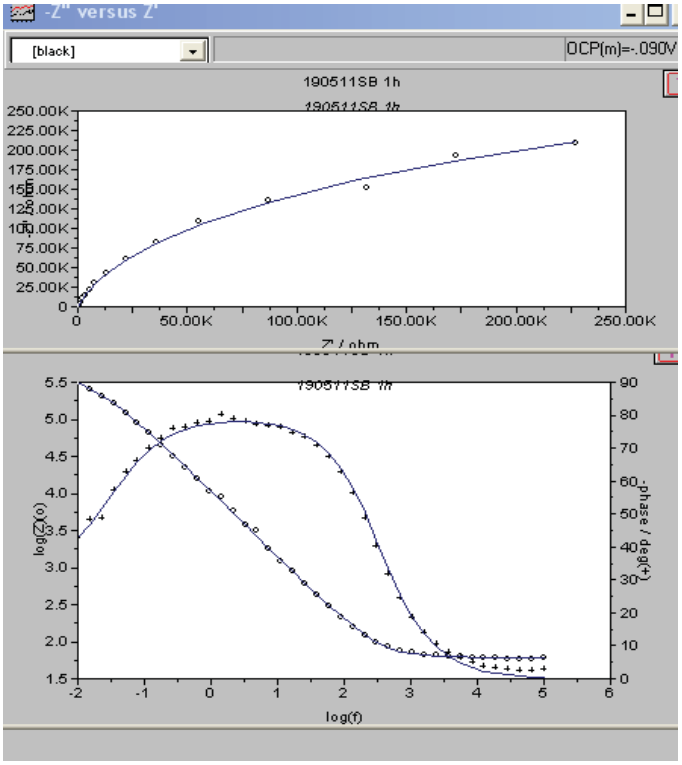
Ajustes de impedância para a liga W 99 9 h, referente à Figura 4.32.



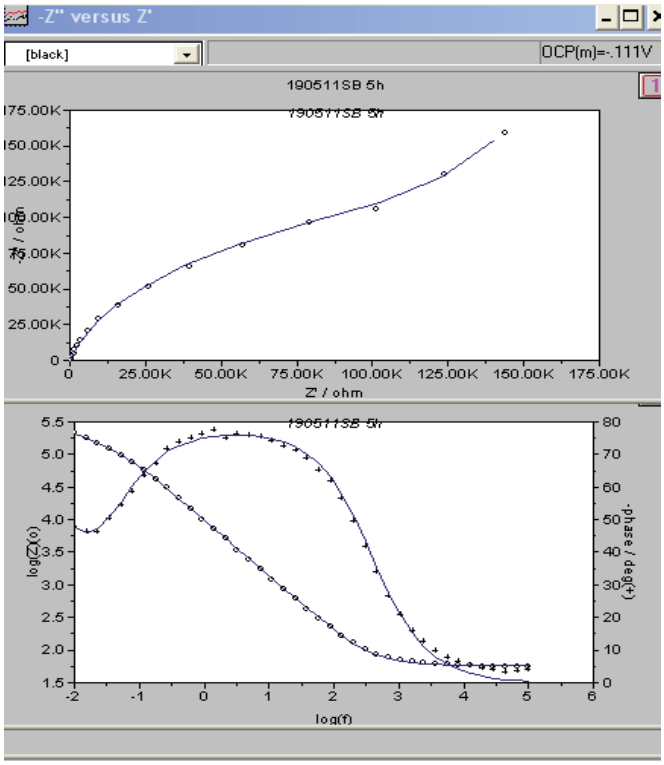
Ajustes de impedância para a liga W 99 13 h, referente à Figura 4.32.



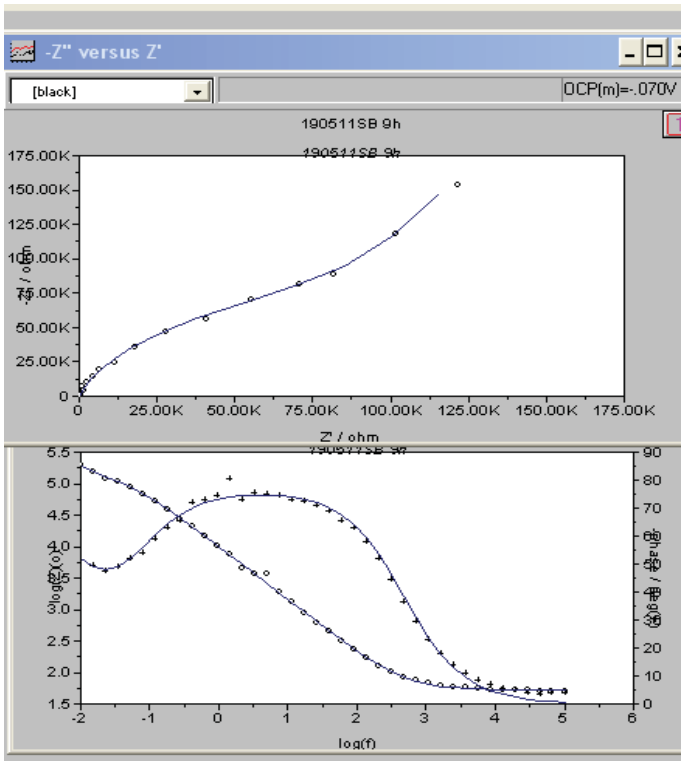
Ajustes de impedância para a liga W 99 26 h, referente à Figura 4.32.



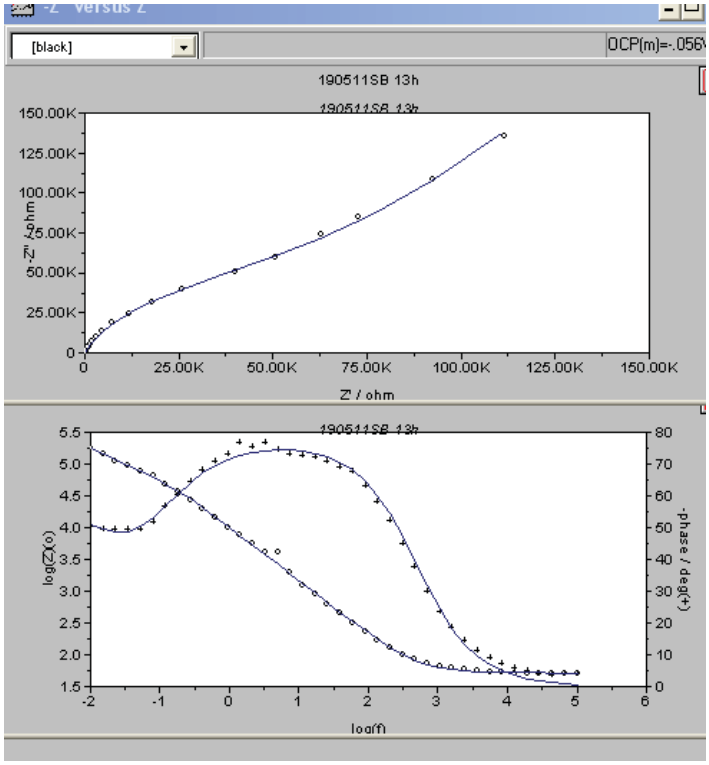
Ajustes de impedância para a liga SB 1 h, referente à Figura 4.33.



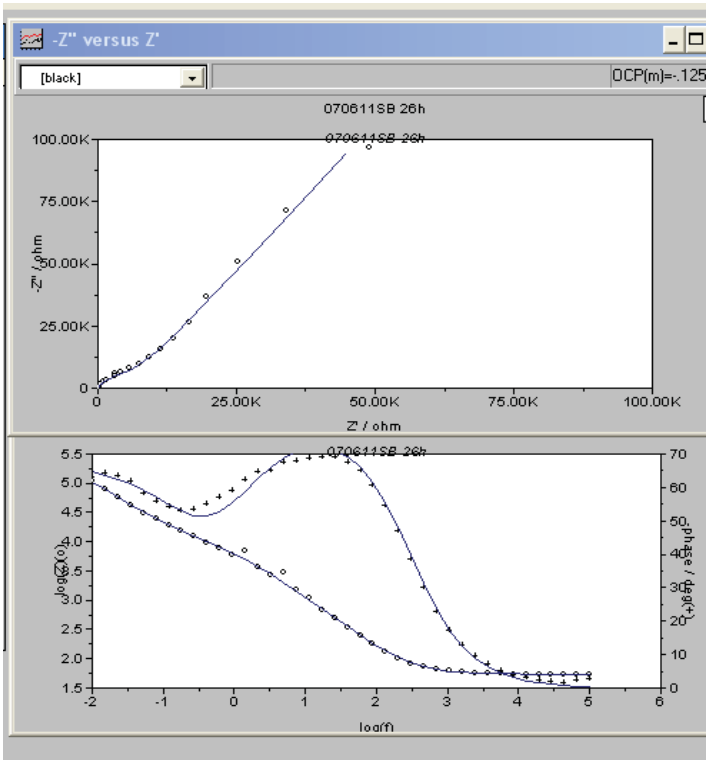
Ajustes de impedância para a liga SB 5 h, referente à Figura 4.33.



Ajustes de impedância para a liga SB 9 h, referente à Figura 4.33.



Ajustes de impedância para a liga SB 13 h, referente à Figura 4.33.



Ajustes de impedância para a liga SB 26 h, referente à Figura 4.33.