

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo-Ta E Ni- Cr-Mo-W EM SOLUÇÃO NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

Elaborado pela Biblioteca da Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, FEG-UNESP.

**MARIANA CRISTINA DE OLIVEIRA**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo-Ta E Ni- Cr-Mo-  
W EM SOLUÇÃO NaF 0,08 mol/L, pH 4,7  
PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

**Mariana Cristina de Oliveira**

**ESTUDO DA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS Ni-Cr-Mo-Ta E Ni- Cr-Mo-W  
EM SOLUÇÃO NaF 0,08 mol/L, pH 4,7  
PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS**

Trabalho de Graduação apresentado ao Conselho de Curso de Graduação em Engenharia Mecânica da Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, como parte dos requisitos para obtenção do diploma de Graduação em Engenharia Mecânica.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro  
Co-Orientador: Prof. Dr. Heloisa A. Acciari

O48e

Oliveira, Mariana Cristina de

Estudo da resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Mo-Ta E Ni-Cr-Mo-W em solução NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 para aplicações odontológicas / Mariana Cristina de Oliveira – Guaratinguetá, 2015.

51 f. : il.

Bibliografia : f. 48-51

Trabalho de Graduação em Engenharia Mecânica – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá, 2015.

Orientador: Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro

Coorientadora: Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Heloisa Andréa Acciari

1. Ligas de níquel – corrosão 2. Materiais dentários 3. Eletroquímica  
I. Título

CDU 669.018.25

**Mariana Cristina de Oliveira**

ESTE TRABALHO DE GRADUAÇÃO FOI JULGADO ADEQUADO COMO  
PARTE DO REQUISITO PARA A OBTENÇÃO DO DIPLOMA DE  
“GRADUADO EM ENGENHARIA MECÂNICA”

APROVADO EM SUA FORMA FINAL PELO CONSELHO DE CURSO DE  
GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Prof. Dr. MARCELO SAMPAIO MARTINS  
Coordenador

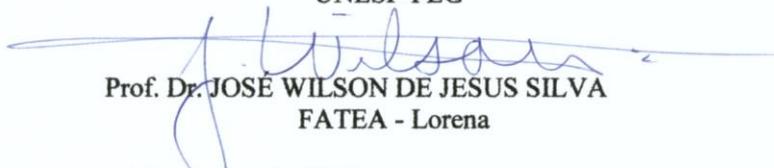
**BANCA EXAMINADORA:**



Prof. Dr. EDUARDO NORBERTO CODARO  
Orientador/UNESP-FEG



Prof. Dra. HELOISA ANDRÉA ACCIARI  
UNESP-FEG



Prof. Dr. JOSÉ WILSON DE JESUS SILVA  
FATEA - Lorena

**Novembro de 2015**

## **DADOS CURRICULARES**

**Mariana Cristina de Oliveira**

**NASCIMENTO** 27.10.1991 – CACHOEIRA PAULISTA / SP

**FILIAÇÃO** Antonio Carlos de Oliveira  
Sylvia Julieta de Oliveira

**2010/2015** Curso de Graduação  
Engenharia Mecânica - Universidade Estadual Paulista

de modo especial, aos meus pais que sempre me apoiaram e acreditaram em meu potencial. A minha irmã que sempre me motivou a dar o meu melhor, ao meu namorado que me apoiou e incentivou.

## **AGRADECIMENTOS**

Em primeiro lugar agradeço a Deus e Nossa Senhora Aparecida. Agradeço pela minha vida, minha inteligência, minha família e meus amigos.

Ao meu orientador, Prof. Dr. Eduardo Norberto Codaro e à minha co-orientadora, Prof<sup>ª</sup>. Dr<sup>ª</sup>. Heloisa A. Acciari, que jamais deixaram de me incentivar e ajudar. Sem a orientação, dedicação e auxílio, o estudo aqui apresentado seria praticamente impossível.

Aos meus pais Antonio Carlos e Sylvia, que apesar das dificuldades enfrentadas, sempre incentivaram meus estudos e acreditaram em meu potencial.

À minha irmã que me apoiou e me consolou nos momentos difíceis.

Ao meu namorado que me incentivou, me apoiou e me acompanhou em todos os momentos.

Às meninas da República Tomara que Caia que me acolheram com alegria e me ensinaram diversos valores, fazendo da república uma segunda casa para mim tornando essa caminhada mais leve e feliz.

Aos meus amigos que torceram pela minha vitória.

“Tenho a impressão de ter sido uma criança brincando à beira-mar, divertindo-me em descobrir uma pedrinha mais lisa ou uma concha mais bonita que as outras, enquanto o imenso oceano da verdade continua misterioso diante de meus olhos”.

Isaac Newton

OLIVEIRA, M. C. **Estudo da resistência à corrosão de ligas Ni-Cr-Mo-Ta e Ni-Cr-Mo-W em solução NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 para aplicações odontológicas.** 2015. 51 f. Trabalho de Graduação (Graduação em Engenharia Mecânica) – Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

## 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 agressivo, como a saliva e a esforços mecânicos, como a mastigação. Além disso, soluções ácidas contendo íons fluoreto também são frequentemente utilizadas em tratamentos dentários para prevenir a formação de placas dentárias e o desenvolvimento de cáries. Neste contexto, considerou-se importante investigar a influência que um quarto elemento poderia exercer ao ser adicionado à liga ternária Ni-Cr-Mo, amplamente utilizada no Brasil. Para tanto, foram realizados ensaios eletroquímicos para avaliar a resistência à corrosão das ligas quaternárias 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta e 65Ni-25Cr-5Mo-5W em solução de NaF 0,08mol/L, pH=4,7. Para maior compreensão, foram estudadas a microestrutura e a morfologia das ligas, mediante análise metalográfica, utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura. Para os ensaios eletroquímicos, foram aplicadas técnicas tradicionalmente utilizadas nas pesquisas de corrosão, tais como: medidas de potencial em circuito aberto (OCP) e polarização cíclica (CP). Verificou-se que as duas ligas quaternárias apresentaram resultados muito semelhantes. Comparando estas ligas quaternárias com a ternária 65Ni-25Cr-10Mo, verificou-se que as ligas quaternárias apresentam maior resistência à corrosão, ou seja, menor densidade de corrente de passivação do que a liga ternária, sendo vantajosa a adição de um quarto elemento neste sentido.

**PALAVRAS-CHAVE:** Corrosão. Ligas Ni-Cr-Mo-Ta e Ni-Cr-Mo-W. Colutórios. Materiais dentários. Eletroquímica. Resistência. Passivação.

OLIVEIRA, M. C. **Study of resistance to corrosion of alloys Ni-Cr-Mo-Ta and Ni- Cr-Mo-W in 0,08 mol/L NaF solution, pH 4,7 for dental applications.** 2010. 51 f. Graduate Work (Graduate in Mechanical Engineering) - Faculdade de Engenharia do Campus de Guaratinguetá, Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá, 2015.

### ABSTRACT

A large number of metal alloys are used in Dentistry for the manufacture of fixed and removable dentures. In the oral cavity, these structures are exposed to a chemically aggressive medium, like saliva and mechanical efforts, like mastication. In addition, acidic solutions containing fluoride ions are also frequently used in dental treatments to prevent dental plates and decays development. In this context, it was considered important to investigate the influence that a fourth element could exert when added to the ternary alloy Ni-Cr-Mo, largely used in Brazil. Therefore, electrochemical tests were done to evaluate the resistance to corrosion of quaternary alloy 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta and 65Ni-25Cr-5Mo-5W in NaF solution 0,08mol / L, pH = 4.7. For greater understanding the microstructure and morphology of alloys were studied, through metallographic analysis, using optics microscopy and electron microscopy scanning. For the electrochemical tests were applied techniques traditionally used in corrosion researches, such as: potential measures in open circuit (OCP) and cyclic polarization (CP). It was found that both quaternary alloys showed very similar results. Comparing these quaternary alloys with the ternary 65Ni-25Cr-10Mo, it was found that the quaternary alloys exhibit greater resistance to corrosion, in other words, less passivation current density than the ternary alloy, showing that it is advantageous to add a fourth element in the alloy.

**KEYWORDS:** Corrosion. ResistanceNi-Cr-Mo-Ta and Ni-Cr-Mo-W Alloys. Mouthwashes. Dental Materials. Electrochemistry.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Prótese Fixa substituindo dois dentes .....	15
Figura 2 – Prótese Parcial Removível .....	16
Figura 3 – Forno de fusão a arco-voltaico .....	23
Figura 4 – Eletrodo de trabalho Ni-Cr-Mo-W .....	24
Figura 5 – Eletrodo de trabalho Ni-Cr-Mo-Ta .....	24
Figura 6 – Politriz Struers modelo DP-10, Panambra .....	24
Figura 7 – Banho Ultrassônico .....	25
Figura 8 – Potenciostato PGSTAT 302N, Metrohm .....	25
Figura 9 – Banho Ultratermostatizado com Bomba para Circulação marca MARCONI, modelo MA184/E .....	26
Figura 10 – Célula convencional termostatizada de vidro .....	26
Figura 11 – Eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado, SCE .....	27
Figura 12 – Representação do dispositivo utilizado para medidas de potencial em circuito aberto .....	28
Figura 13 – Representação do dispositivo utilizado para medidas potenciodinâmicas.....	29
Figura 14 – Célula eletrolítica completa.....	29
Figura 15 – Curvas de potencial em circuito aberto da liga Ni-Cr-Mo-Ta em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	31
Figura 16 – Curvas de potencial em circuito aberto da liga Ni-Cr-Mo-W em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	31
Figura 17 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo-Ta em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	32
Figura 18 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo-W em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	33
Figura 19 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Ni-Cr-Mo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	33
Figura 20 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7 .....	33

Figura 21 – Imagens obtidas por SEM para a liga Ni-Cr-Mo-Ta após polimento e ataque eletrolítico.....	33
Figura 22 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta.....	33
Figura 23 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta.....	33
Figura 24 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta.....	33
Figura 25 – Mapas elementares obtidos por SEM/EDS para a liga Ni-Cr-Mo-Ta: superfície de análise (acima) e mapas para Cr (vermelho), Ni (amarelo), Mo (verde) e Ta (azul) .....	33
Figura 26 – Imagens obtidas por SEM para a liga Ni-Cr-Mo-W após polimento e ataque eletrolítico.....	33
Figura 27 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W .....	33
Figura 28 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W .....	33
Figura 29 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W .....	33
Figura 30 – (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W .....	33

## **LISTA DE TABELAS**

Tabela 1 – Propriedades das Ligas Metálicas (ANUSAVICE, 1998).....	18
Tabela 2 – Resultados da análise elementar por EDS para a liga Ni-Cr-Mo-Ta.....	18
Tabela 3 – Resultados da análise elementar por EDS para a liga Ni-Cr-Mo-W .....	18

## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

A	Ampere
ASTM	American Society for Testing and Materials
BSE	Backscattering Electrons
CE	Contraeletrodo
CP	Polarização Cíclica
EDS	Energy Dispersive X-Ray Detector
ER	Eletrodo de Referência
$E_{rp}$	Potencial de Repassivação
ET	Eletrodo de Trabalho
$I_{pp}$	Corrente de Repassivação
OCP	Potencial em Circuito Aberto com o Tempo
SE	Secondary Electrons (Elétrons Secundários)
SEM	Scanning Electron Microscopy (Microscopia Eletrônica de Varredura)
V	Volts

## LISTA DE SÍMBOLOS

Ag	Prata
Au	Ouro
Cl	Cloro
Co	Cobalto
Cr	Cromo
Cu	Cobre
H	Hidrogênio
Mo	Molibdênio
Ni	Níquel
Pd	Paládio
Pt	Platina
Ta	Tântalo
W	Tungstênio

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	15
1.1	LIGAS NOBRES .....	16
1.2	LIGAS DE METAIS BASE .....	17
<b>2</b>	<b>MATERIAIS</b> .....	23
2.1	MATERIAIS .....	23
<b>2.2.1</b>	<b>Elaboração das ligas quaternárias</b> .....	23
<b>2.2.2</b>	<b>Equipamentos utilizados</b> .....	24
2.2	MÉTODOS .....	27
<b>2.2.1</b>	<b>Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (OCP)</b> .....	27
<b>2.2.2</b>	<b>Curvas de polarização cíclica (CP)</b> .....	28
<b>2.2.3</b>	<b>Experimento</b> .....	30
<b>3</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	31
3.1	MEDIDAS DE POTENCIAL EM CIRCUITO ABERTO (OCP) .....	31
3.2	CURVAS DE POLARIZAÇÃO CÍCLICA (CP) .....	32
3.3	COMPARAÇÃO DAS LIGAS QUATERNÁRIAS COM A TERNÁRIA Ni-Cr-Mo .....	34
3.4	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA COM ESPECTROSCOPIA POR DISPERSÃO DE ENERGIA DE RAIOS X (SEM/EDS) .....	36
<b>3.4.1</b>	<b>Análise metalográfica da liga Ni-Cr-Mo-Ta</b> .....	36
<b>3.4.2</b>	<b>Espectros Obtidos por EDS</b> .....	37
<b>3.4.3</b>	<b>Análise metalográfica da liga Ni-Cr-Mo-W</b> .....	41
<b>4</b>	<b>CONCLUSÃO</b> .....	46
<b>5</b>	<b>TRABALHOS FUTUROS</b> .....	47
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	48

## 1 INTRODUÇÃO

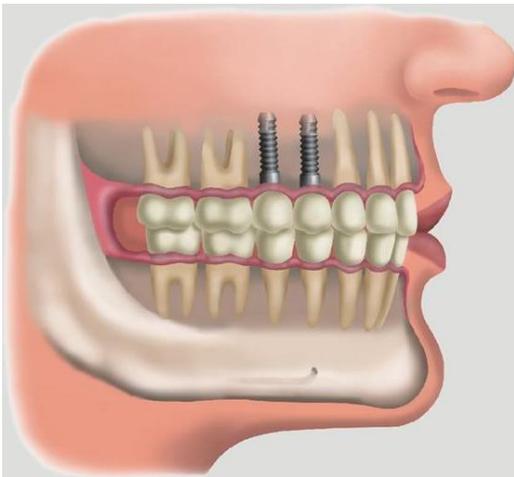
As cáries, traumatismos e principalmente as doenças em gengivas podem causar a queda dos dentes. Com a ausência de um dente, os dentes que estão próximos vão tomando o espaço livre, o que causa grandes desequilíbrios na arcada dentária. Além disso, pode ocorrer a absorção pelo organismo do osso alveolar, osso esponjoso onde estão implantadas as raízes dos dentes (FIDALGO,2015).

A fim de reparar as funções mastigatória, estética e fonética, implanta-se uma prótese dentária. A prótese pode ser utilizada para reparar um, dois ou todos os dentes da arcada dentária. O tipo de prótese dentária vai depender de cada caso (FIDALGO, 2015).

As próteses dentárias podem ser classificadas como:

- Fixas (coroa e ponte) – esse tipo de prótese pode ser fixada na boca de duas maneiras: através de cimentos (colas especiais) ou aparafusadas, se forem usados implantes para a sua fixação, conforme mostrado na Figura 1. Normalmente a estrutura interna da prótese é composta de metal, para lhe atribuir maior resistência. Esse metal fica todo coberto de cerâmica, por isso não se vê (FIDALGO, 2015).

Figura 1 – Prótese Fixa substituindo dois dentes



Fonte: (FIDALGO, 2015).

- Removível (dentaduras) – esse tipo de prótese pode ser facilmente removida pelo seu portador e pode conter todos os dentes ou apenas alguns deles, veja a Figura 2. Utiliza-se de grampos metálicos para acoplar e reter a prótese aos dentes ainda existentes na boca (FIDALGO, 2015).

Figura 2 – Prótese Parcial Removível



Fonte: (FIDALGO, 2015).

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

### 1.1 Ligas Nobres

As ligas odontológicas nobres devem conter 40 % do peso em ouro e 60 % em peso de outros metais nobres. A maior desvantagem encontra-se no custo de produção dessas restaurações, tornando-as inacessíveis a boa parcela da população (WATAHA; NELSON; LOCKWOOD, 2001).

São subdivididas em três tipos: ouro-platina (Au-Pt), ouro-paládio (Au-Pd) e ouro-cobre-prata-paládio (Au-Cu-Ag-Pd). A segurança biológica das ligas de ouro não impede a consideração do alto custo com materiais e com os equipamentos específicos para o manuseio desta liga, não havendo dúvidas de que as ligas áuricas sejam as mais biocompatíveis (BEZZON, et al., 2001).

## 1.2 Ligas de metais base

As ligas de metais não preciosos começaram a ser empregadas na fabricação de próteses a partir da década de 1930. Nos anos 1950, por motivos sócio econômicos, as ligas de materiais nobres (ouro, paládio e prata) foram praticamente substituídas pelas ligas cobalto-cromo e níquel-cromo devido às suas propriedades físicas e mecânicas, além de seu fácil processamento e baixo custo (GALAN JÚNIOR, 1999).

Existem vários estudos para desenvolvimento de novos materiais, capazes de restituir as características e funções naturais dos dentes, para serem utilizados em próteses dentárias. Essa é uma preocupação da odontologia, pois a perda ou degradação das próteses acarreta em problemas estéticos e funcionais que comprometem a saúde e bem estar dos pacientes (ANUSAVICE, 1998).

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).

Na boca, as próteses estão expostas a esforços mecânicos que variam de módulo, direção e sentido. Além disso, encontram-se em um meio quimicamente agressivo, a saliva com alta concentração de cloretos e a ingestão dos alimentos fazem com que a composição, o pH e a temperatura variem constantemente (ANUSAVICE, 1998).

A cárie dentária é desenvolvida através do acúmulo de bactérias sobre os dentes e da ingestão frequente de açúcar e de carboidratos em geral. 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 excessivamente ao flúor, a presença constante de flúor pode mudar nas propriedades da saliva dependendo do pH (CURY, 2001).

O uso diário de géis, cremes e enxaguatórios bucais faz com que o ambiente fique ainda mais agressivo, pois na sua maioria são soluções ácidas que contêm flúor. Estas não são as únicas fontes de flúor, o governo criou programas como: adição de 0,6 mg a 0,8 mg de flúor por litro de água de abastecimento público; adição de flúor ao leite geralmente em programas alimentares em escolas públicas e distribuição de escovas e cremes dentários. Esses programas têm como finalidade prevenir as cáries dentais e os programas foram criados para facilitar o acesso da população mais carente (Potaria nº 71, 1996; Portaria nº 21, 1989).

Além de resistir aos esforços mecânicos e ao meio agressivo, as ligas precisam ser aceitas pelo corpo, ou seja, precisam ser biocompatíveis e ter baixo custo. 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. É impossível encontrar num só metal todas essas propriedades, o que origina a necessidade de se associar dois ou mais metais para a formação de uma liga dentária que reúna várias dessas características (WATAHA, 2002; ANUSAVICE, 1998).

Na Tabela 1 estão comparadas algumas das propriedades de diferentes ligas metálicas utilizadas na odontologia.

Tabela 1 – Propriedades das Ligas Metálicas

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

Fonte: (ANUSAVICE, 1998).

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 óxido de cromo III (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 elementos menos nobres da liga, dificultando a transferência de íons da liga 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; STREHLOW, 2000).

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 37° C em uma solução de saliva artificial. Os resultados mostraram que as ligas Ni-Cr e Co-Cr possuem potenciais superiores aos encontrados para o 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 de cloreto com tampão de fosfato a 37° 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.

As ligas de Ni-Cr apresentam alto módulo de elasticidade, melhoria nas adesões, extraordinária fluidez durante a fundição e resistência à deformação durante a queima de cerâmica. Seu alto módulo de elasticidade é uma vantagem em relação às ligas de ouro porque a rigidez é o principal requisito para o sucesso de subestruturas das restaurações metalocerâmicas (WEISS 1977).

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.

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).

Ao avaliar a adição de um terceiro elemento à liga Ni-Cr verificou-se que a maior resistência à corrosão foi atribuída para a liga Ni-Cr-Mo, o que pode ser explicado pela formação de uma camada passiva mais compacta e uniforme de óxidos de Cr e de Mo (BARBOSA et al., 2014).

Segundo Huang (2002), as ligas Ni-Cr-Mo com maior teor de Cr ( $\approx 21\%$ ) e Mo ( $\approx 8\%$ ) 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  $\approx 31-35\%$ ) e Mo (máximo  $\approx 12\%$ ) no filme passivo da superfície.

O níquel se cristaliza em estrutura cúbica de face centrada, o que o torna responsável pela resistência mecânica e estabilidade da liga. Sua estrutura cúbica de face centrada pode ter a resistência aumentada por soluções-sólidas endurecedoras, precipitação de carbeto ou compostos intermediários (AMERICAN SOCIETY FOR METALS, 1990). É importante observar que em meio cloretado são liberados íons de Ni durante o processo de corrosão que pode causar desde uma simples alergia até uma lesão grave na região adjacente à prótese, conhecida como doença gengival, a qual pode conduzir à remoção da mesma (BARBOSA et al., 2014).

O cromo é responsável pela formação da camada passivadora, uma película firmemente aderida e responsável pela resistência à corrosão (HUANG, 2003). Para que a camada passivadora seja formada é necessário no mínimo 12% do peso da liga seja de Cr (ANUSAVICE, 1998; BENATTI et al., 2000). Para formação de uma camada mais uniforme e mais resistente à corrosão de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  e  $\text{Cr}(\text{OH})_3$ , foi comprovado experimentalmente que é necessário concentrações de 16% a 27% de Cr (BARAN, 1983; MARCUS; GRIMAL, 1992).

O molibdênio auxilia na resistência à corrosão em conjunto com o cromo. Para ligas em que a concentração de Cr é superior a 20%, a concentração de Mo deve ser em torno de 8%

para que haja aumento na resistência à corrosão por pite (GEIS-GERSTORFER; SAUER; PASSLER, 1991; HUANG, 2002). Esse aumento da resistência à corrosão por pite ocorre pela formação de um polimolibdato ( $\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{6-}$ ) de baixa solubilidade que, por possuir alta afinidade com íons de hidrogênio, leva à formação de um sal que pode precipitar na superfície ou ser absorvido pelo metal. A formação desse polimolibdato ocorre em meio extremamente ácido, onde a alta concentração de hidrogênio favorece a formação do sal e retarda a corrosão por pite (OGURA; OHAMA, 1984).

O carbono é o constituinte mais crítico da liga Ni-Cr, pois pequenas variações causam grandes efeitos na resistência mecânica, dureza e ductilidade da liga. Devido à afinidade entre o carbono e os elementos presentes na liga, formam-se carbeto metálicos que se precipitados em excesso podem causar uma fragmentação da liga. (PHILLIPS, 1991). Mudanças no conteúdo do carbono em 0,20% alteram severamente as propriedades e inviabilizam o uso da liga para fins odontológicos. Uma redução no conteúdo de carbono diminui o limite de escoamento e a resistência máxima à tração da liga (CRAIG; POWERS, 2002).

Molibdênio, silício, titânio, entre outros elementos apresentam grande habilidade de formar carbeto (LEWIS, 1975b; PIEKARSI, 2001). Visto que esses elementos são adicionados às ligas a fim de melhorar sua resistência à corrosão, fica evidente que um aumento da presença de carbono tende a prejudicar a resistência, pois formam carbeto com os elementos formadores da película passivadora.

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 toxicidade 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.

Existe atualmente grandes campanhas publicitárias que tem causado um aumento no uso de cremes, géis e colutórios, além dos programas do governo já citados anteriormente. Neste contexto, é necessário aprofundar as pesquisas e avaliar qual impacto um quarto elemento pode causar ao ser adicionado à liga de Ni-Cr-Mo afim de aumentar sua resistência a corrosão, aprimorando a formação da película passivadora.

Sendo assim, o objetivo desse trabalho é estudar a resistência à corrosão das ligas quaternárias de 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta e 65Ni-25Cr-5Mo-5W em solução de NaF 0,08 mol/L pH 4,7 naturalmente aerada e à temperatura de  $37^{\circ} \pm 1^{\circ}\text{C}$ .

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 MATERIAIS

#### 2.1.1 Elaboração das ligas ternária e quaternárias

As ligas experimentais foram confeccionadas utilizando-se um forno de fusão a arco-voltaico, mostrado na Figura 3, com atmosfera inerte (Ar), a partir de metais comercialmente puros (cp).

Figura 3 – Forno de fusão a arco-voltaico



Fonte: (AUTOR).

Os corpos de prova obtidos foram usinados e desbastados mecanicamente sob fluxo de água, desengraxados com álcool iso-propílico em banho ultrassônico, embutidos em resina para a preparação dos eletrodos de trabalho, Figura 4 e 5. Subsequentemente, os corpos de prova foram lixados mecanicamente com lixas de SiC de granulações que variaram de 220 a 1500 mesh, em seguida, foram lavados com água destilada e secados ao ar.

Figura 4 – Eletrodo de trabalho Ni-Cr-Mo-W



Fonte: (AUTOR).

Figura 5 – Eletrodo de trabalho Ni-Cr-Mo-Ta



Fonte: (AUTOR).

### 2.1.2 Equipamentos utilizados

Os eletrodos de trabalho foram submetidos a um acabamento sequencial com lixas de granulação 600, 1200 e 1500 em uma politriz Struers modelo DP-10, mostrada na Figura 6.

Figura 6 – Politriz Struers modelo DP-10, Panambra



Fonte: (AUTOR).

Posteriormente foram lavados com água destilada em um banho ultrassônico, Figura 7.

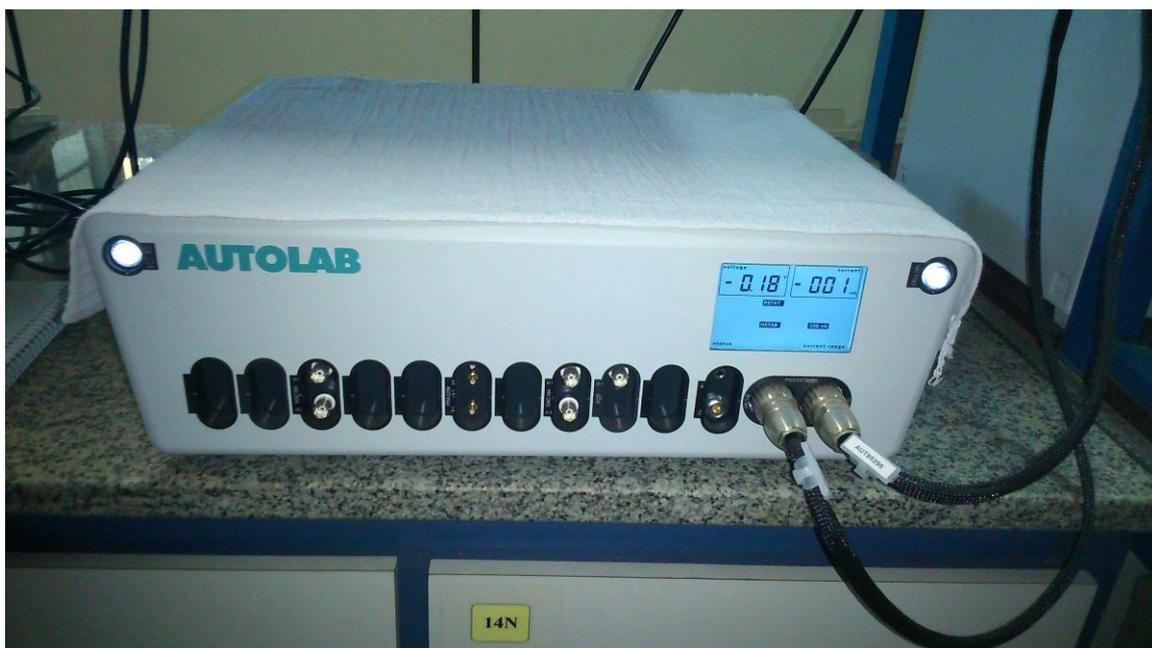
Figura 7 – Banho Ultrassônico



Fonte: (AUTOR).

Foi utilizado um potenciostato/galvanostato Autolab, modelo PGSTAT 302N, Figura 8, que possibilita o monitoramento e o controle das medidas eletroquímicas. O mesmo é totalmente comandado pelo software Nova 1.8 para a obtenção e análise dos dados de OCP e CP.

Figura 8 – Potenciostato PGSTAT 302N, Metrohm



Fonte: (AUTOR).

O ensaio eletroquímico foi realizado a  $37\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 1\text{ }^{\circ}\text{C}$  a fim de simular a temperatura da boca e para manter essa temperatura utilizou-se um Banho Ultratermostatizado com Bomba para Circulação marca MARCONI, modelo MA184/E, Figura 9.

Figura 9 - Banho Ultratermostatizado com Bomba para Circulação marca MARCONI, modelo MA184/E.



Fonte: (AUTOR).

Para realização do ensaio utilizou-se uma célula convencional termostatizada de vidro, Figura 10, e um eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado, SCE, Figura 11.

Figura 10 – Célula de vidro convencional termostatizada



Fonte: (AUTOR).

Figura 11 – Eletrodo de referência (ER) de calomelano saturado, SCE, com capilar de huggin acoplado



Fonte: (AUTOR).

Para a análise estalográfica, o ataque eletrolítico das ligas foi realizado por imersão em solução de HCl 20% e aplicação de 2 V, 0,25 A durante 3 segundos.

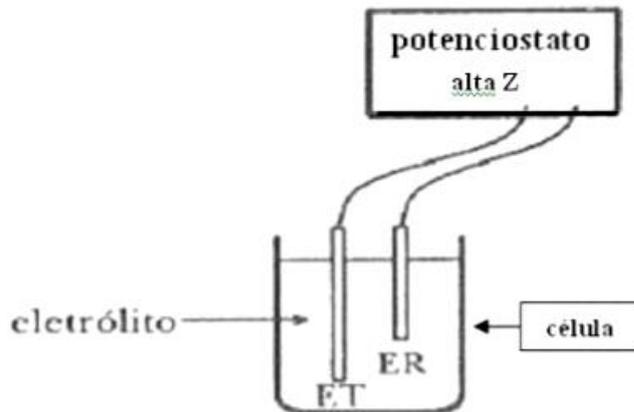
## 2.2 MÉTODOS

### 2.2.1 Medidas de potencial em circuito aberto com o tempo (OCP)

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 iniciais do ensaio. Assim, para um determinado material e meio, o potencial mudará com o tempo conforme mude a concentração iônica na interface eletroquímica.

A Figura 12 representa esquematicamente o arranjo experimental com dois eletrodos (ET: trabalho, ER: referência) para uma medida de potencial em circuito aberto. Durante a medida, o potenciostato de alta impedância registra  $E_{corr}$  vs. Tempo para um metal ou liga que se corroi e, no caso de um metal que permanece imune, o potenciostato mede o potencial de equilíbrio  $E(M^{+n}/M)$ .

Figura 12 – Representação do dispositivo utilizado medidas de potencial em circuito aberto



Fonte: (SILVA, 2011).

Duas situações podem ser destacadas: quando o metal ou a liga não tem um filme sobre suas superfícies e quando o filme já existe na superfície. No primeiro caso, inicialmente 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 ( $K_{ps}$ ). No segundo caso, inicialmente o material está passivado e quando imerso, o filme pode-se dissolver. 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. Quanto maior for a diferença entre o potencial inicial e o final no decorrer do tempo, maior é a tendência do material a se dissolver.

### 2.2.2 Curvas de polarização cíclica (CP)

As curvas de polarização cíclica podem ser consideradas como um caso das curvas potenciodinâmicas, nas quais um intervalo de potencial é varrido a baixa velocidade ( $\leq 1$  mV/s) e a densidade de corrente é medida. O potencial do eletrodo de trabalho é aumentado a partir do OCP na direção anódica até que a polarização alcança aproximadamente +1000 mV, ou a densidade de corrente alcança uma dada magnitude ( $\sim 1$  mA/cm<sup>2</sup>), então o potencial é diminuído em direção ao potencial de circuito aberto (OCP). Três quantidades podem ser observadas em uma curva de CP:

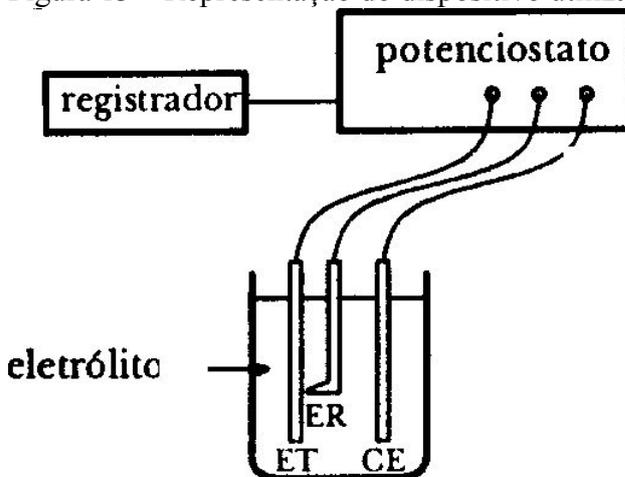
- Histerese negativa;
- Histerese positiva;
- Potencial de repassivação,  $E_{rp}$ .

A histerese negativa ocorre quando a densidade de corrente da varredura reversa é menor que aquela para a varredura direta, e a histerese positiva ocorre quando a densidade de corrente da varredura reversa é maior que aquela obtida para a varredura direta.

A histerese negativa da curva CP pode fornecer informações sobre quanto prontamente um filme passivo pode reparar-se. A histerese positiva ocorre quando danos no filme passivo não são reparados e o metal ou liga fica parcial ou totalmente exposto ao eletrólito.

Durante o registro da curva de polarização (Figura 13), 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 resultante que circula na célula entre ET e o contraeletrodo (CE).

Figura 13 – Representação do dispositivo utilizado medidas potenciodinâmicas



Fonte: (SILVA, 2011).

### 2.2.3 Experimento

Os ensaios foram realizados utilizando-se como eletrólitos, soluções aquosas de NaF 0,08 mol/L, pH 4,7. Para preparação de 500 mL dessa solução, pesou-se 1,6 NaF e o pH foi ajustado adicionando algumas gotas HF 40% até que o pH atingisse 4,7.

O estudo eletroquímico foi realizado a  $37\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ . Para este propósito utilizou-se uma célula de vidro convencional termostatzada e três eletrodos: um de referência (ER) de calomelano saturado, SCE, um cilindro de grafite usado como contraeletrodo e o eletrodo de trabalho, confeccionado a partir das ligas Ni-Cr-Mo-W e Ni-Cr-Mo-Ta, como mostrado na Figura 14.

Figura 14 – Célula eletrolítica completa



Fonte: (AUTOR).

Foram registradas curvas de potencial em circuito aberto com o tempo (OCP) imediatamente após imersão e curvas de polarização cíclica (CP) a uma velocidade de varredura de 0,001 V/s, até atingir o potencial de +0,7 V com o objetivo de obter os limites ativo, passivo e transpassivo da varredura anódica.

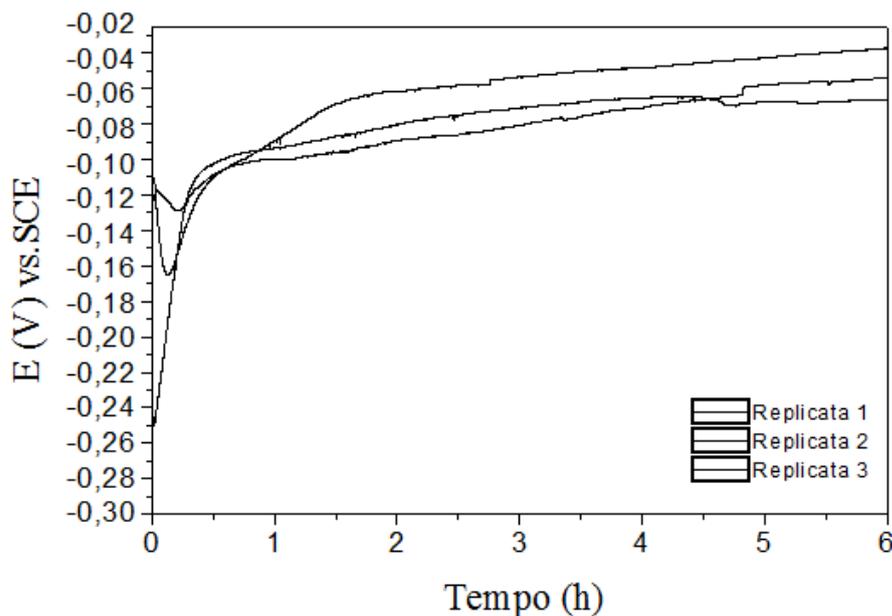
### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 3.1 Medidas de potencial em circuito aberto (OCP)

A técnica de circuito aberto faz uma leitura do potencial que é gerado naturalmente quando a liga é imersa na solução. Trata-se de uma técnica preliminar, geralmente utilizada em conjunto com outras técnicas, com a finalidade de conhecer o potencial de partida.

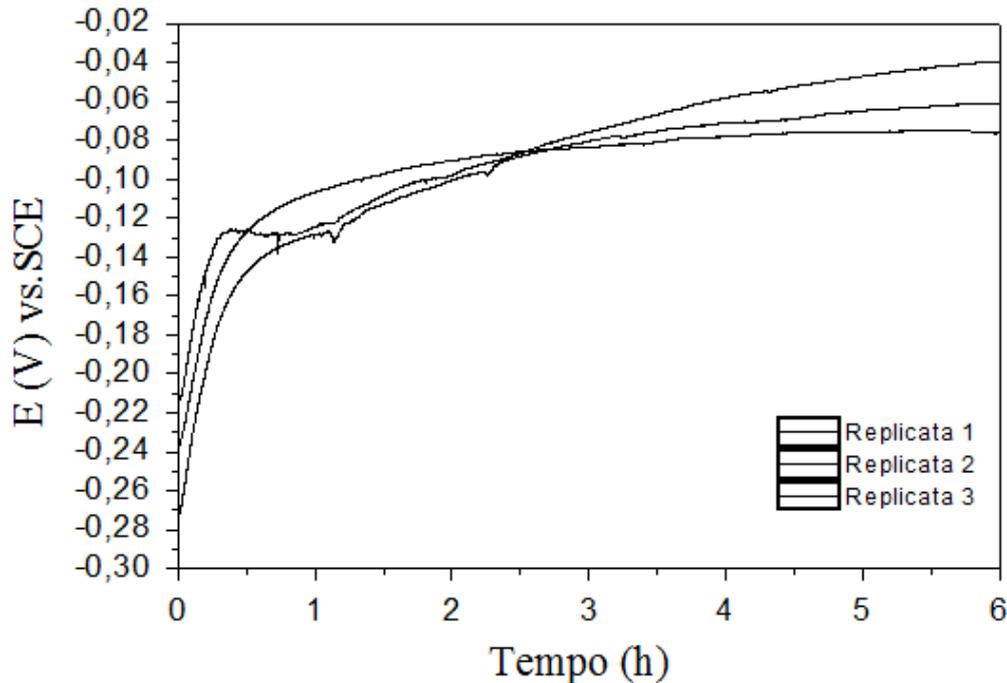
As Figuras 15 e 16 mostram o comportamento das ligas Ni-Cr-Mo-Ta e Ni-Cr-Mo-W respectivamente:

Figura 15 – Curvas de potencial em circuito aberto da liga Ni-Cr-Mo-Ta em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



Fonte: (AUTOR).

Figura 16 – Curvas de potencial em circuito aberto da liga Ni-Cr-Mo-W em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



Fonte: (AUTOR).

Ao analisar as curvas obtidas de OCP verifica-se que ambas as ligas apresentam um rápido aumento no valor de OCP nos estágios iniciais da imersão (menos de 30 minutos), mas na liga Ni-Cr-Mo-Ta, o potencial inicial parece ser mais sensível ao estado da sua superfície.

As duas ligas apresentam um comportamento ascendente, ou seja, o valor de OCP aumenta com o tempo de imersão até alcançar um estado aparentemente estacionário em um potencial próximo de -40 mV.

As características apresentadas indicam que tanto a liga Ni-Cr-Mo-Ta como a Ni-Cr-Mo-W na composição avaliada, conferem um caráter relativamente nobre ao meio ácido de fluoreto.

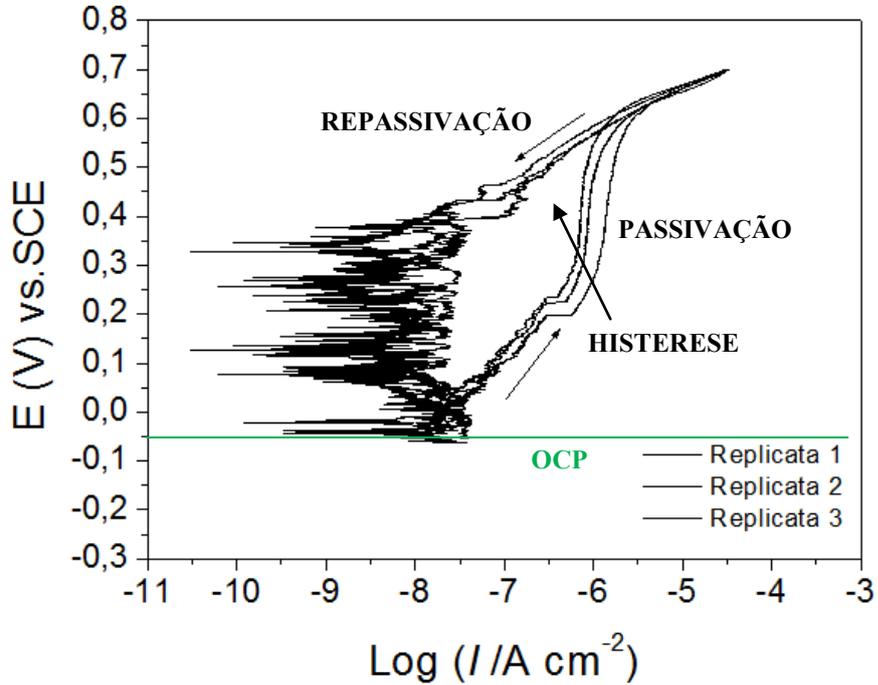
Ambas as composições apresentam boa estabilidade em meio fluoretado, provavelmente devido à formação de um filme de passivação sobre as superfícies das ligas.

### 3.2 Curvas de polarização cíclica (CP)

A técnica de polarização cíclica é utilizada para determinar a capacidade da liga em formar uma camada passivadora e, além disso, a capacidade de restaurar a mesma após o seu

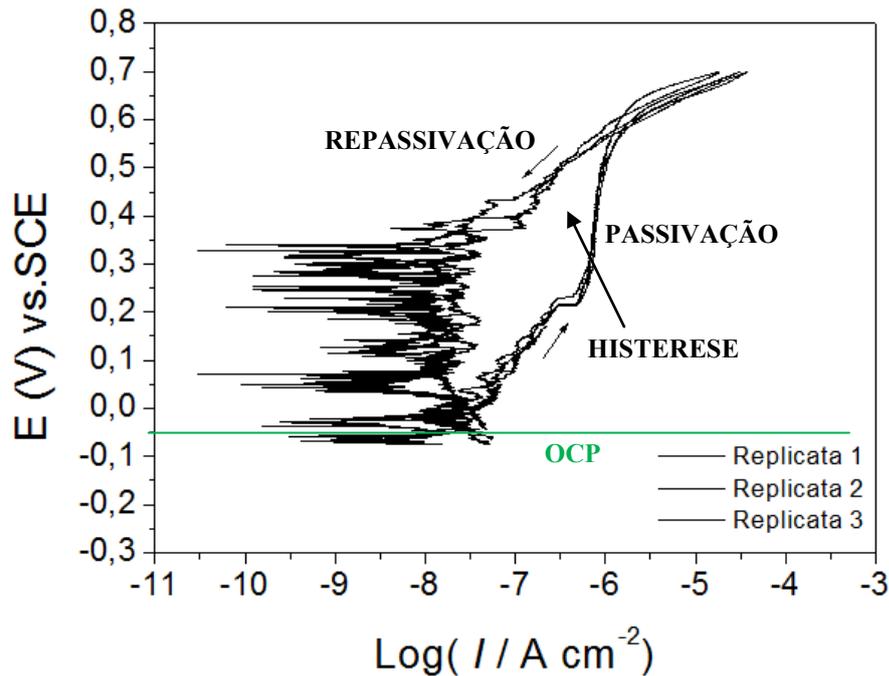
rompimento. Abaixo estão ilustrados os comportamentos das ligas Ni-Cr-Mo-Ta (Figura 17) e Ni-Cr-Mo-W (Figura 18) quando aplicada esta técnica sobre as mesmas:

Figura 17 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo-Ta em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



Fonte: (AUTOR).

Figura 18 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo-W em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



Fonte: (AUTOR).

Verifica-se que para as duas ligas avaliadas a variação da densidade de corrente na região eletroativa da varredura direta oscila entre valores menores do que  $10 \text{ nAcm}^{-2}$ .

Ainda analisando a varredura direta observa-se uma faixa passiva entre 0,20 e 0,55 V para ambas as composições.

Na varredura reversa são observadas oscilações frequentes no potencial de repassivação que dificultam a sua determinação. Este comportamento, observado em ambas as ligas, pode ser devido a um valor muito baixo de corrente (aproximadamente  $0,1 \text{ nAcm}^{-2}$ ) que está muito próximo do limite de detecção de corrente pelo equipamento.

Embora não seja possível determinar o potencial de repassivação, observa-se que o mesmo é superior ao OCP, o que indica que o filme passivo é estável neste meio.

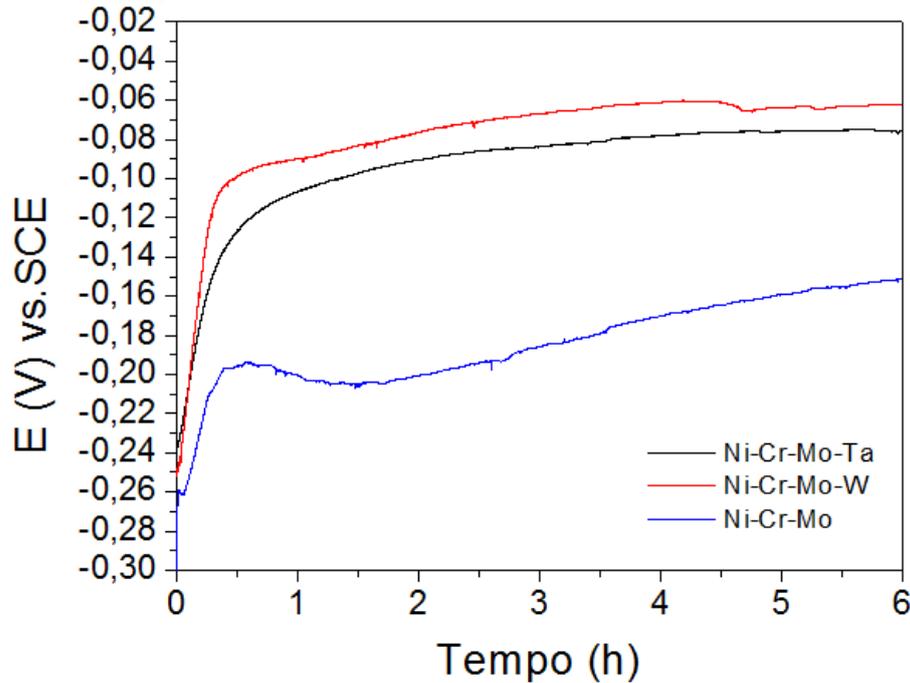
Em ambos os gráficos há evidência de histerese negativa, o que denota que ambas as composições são repassiváveis no meio considerado.

### 3.3 Comparação das ligas quaternárias com a ternária Ni-Cr-Mo

Um estudo da estabilidade da liga ternária Ni-Cr-Mo em solução de NaF  $0,08 \text{ mol/L}$ , pH 4,7, é mostrado na Figura 19, por meio de duas replicatas obtidas em um gráfico de OCP

com o tempo. O comportamento ascendente pode ser observado para todas as composições, entretanto, nas ligas quaternárias o valor de OCP alcançado no estado aparentemente estacionário foi significativamente maior (uma diferença que pode alcançar  $\sim 0,1$  V).

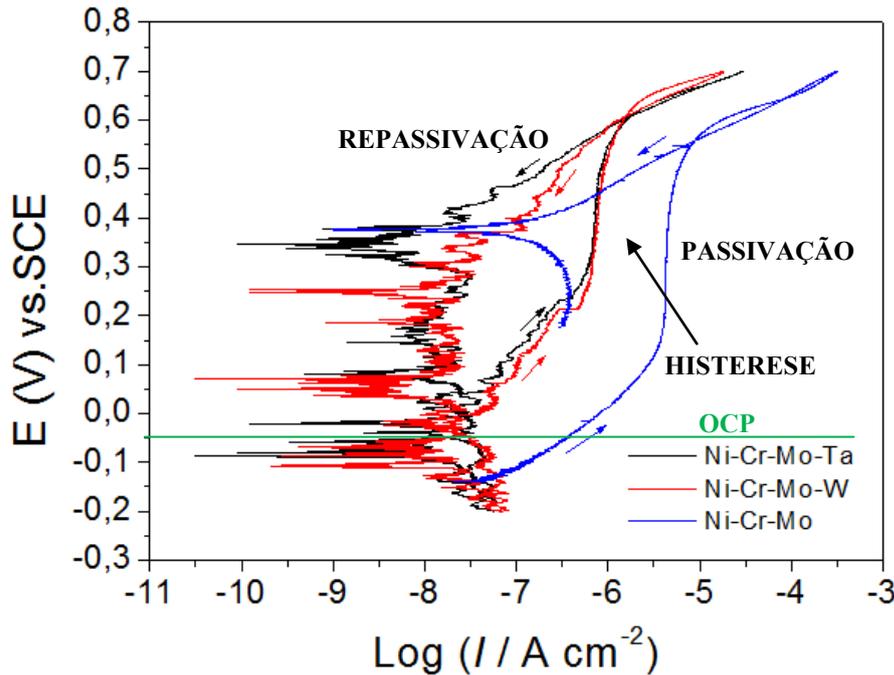
Figura 19 – Curvas de potencial em circuito aberto com o tempo da liga Ni-Cr-Mo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



Fonte: (AUTOR).

As curvas de Polarização Cíclica para as ligas são mostradas na Figura 20, no caso da liga ternária Ni-Cr-Mo na varredura direta foi observada uma faixa passiva entre 0,20 e 0,50 V com densidade de corrente de passivação,  $I_{pp}$ , de aproximadamente  $4 \mu\text{A cm}^{-2}$ . Além disso, o potencial de repassivação,  $E_{rp}$ , pôde ser claramente identificado (0,30 V), no ponto de inflexão durante a varredura reversa em direção ao valor original de OCP. Isto não foi observado com as composições quaternárias, conforme descrito anteriormente. Embora as extensões da faixa passiva sejam similares para todas as ligas, a sobreposição das curvas obtidas mostram um valor de  $I_{pp}$  de aproximadamente 1 ordem de magnitude maior para a liga ternária, indicando que a adição ou de Ta ou de W aumenta significativamente a resistência à corrosão.

Figura 20 – Curva de Polarização Cíclica obtidas para liga Ni-Cr-Mo em NaF 0,08 mol/L, pH 4,7



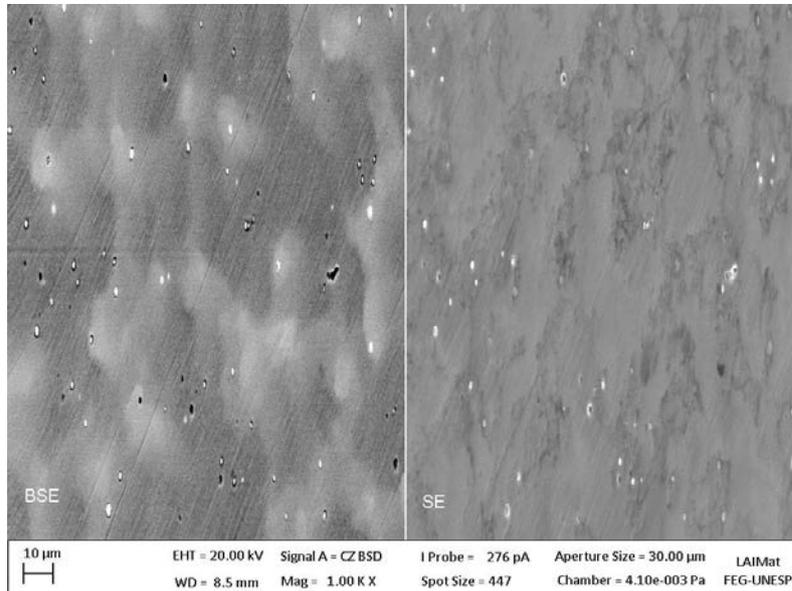
Fonte: (AUTOR).

### 3.4 Microscopia Eletrônica de Varredura com Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X (SEM/EDS)

#### 3.4.1 Análise metalográfica da liga Ni-Cr-Mo-Ta

Na análise utilizando-se microscopia eletrônica de varredura verificou-se que as ligas Ni-Cr-Mo-Ta e Ni-Cr-Mo-W apresentaram microestrutura dendrítica em uma matriz de solução sólida. No caso da composição contendo Ta, também pode ser observada a presença de precipitados alongados dispostos tanto sobre a fase dendrítica, como interdendrítica (de comprimentos menores que  $5\mu\text{m}$ , Figura 21). Nesta figura, a imagem à esquerda foi registrada utilizando detector de elétrons retroespalhados, (BSE da sigla do inglês Backscattering Electrons) em que o contraste entre as diferentes tonalidades de cinza referem-se às diferenças entre as massas atômicas dos elementos constituintes e, a imagem à direita foi registrada utilizando-se detector de elétrons secundários (SE da sigla do inglês Secondary Electrons) em que o contraste entre as diferentes tonalidades de cinza referem-se às diferenças na topografia da superfície.

Figura 21: Imagens obtidas por SEM para a liga Ni-Cr-Mo-Ta após polimento e ataque eletrolítico.

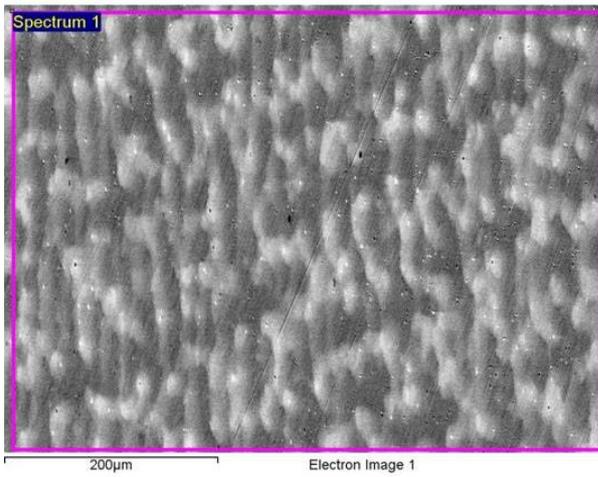


Fonte: (AUTOR).

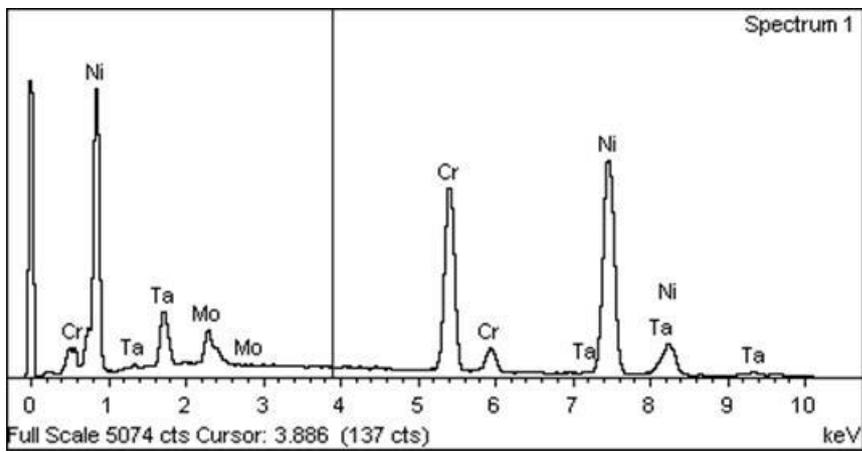
### 3.4.2 Espectros Obtidos por EDS

Foram obtidos espectros por EDS de diferentes regiões da superfície, com a finalidade de verificar se a distribuição de cada elemento constituinte era uniforme em toda a extensão da região analisada. As Figuras 22-24 mostram as regiões de análise com seus correspondentes espectros de EDS para três fases distintas identificadas nesta composição: matriz, precipitado e dendrita. Os resultados desta análise também estão sumarizados na Tabela 2.

Figura 22: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta



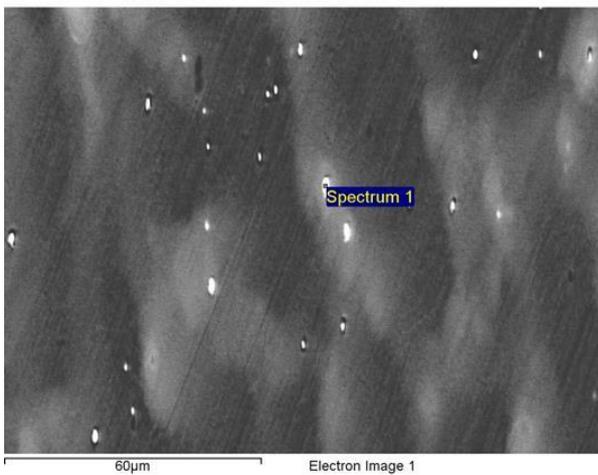
(a)



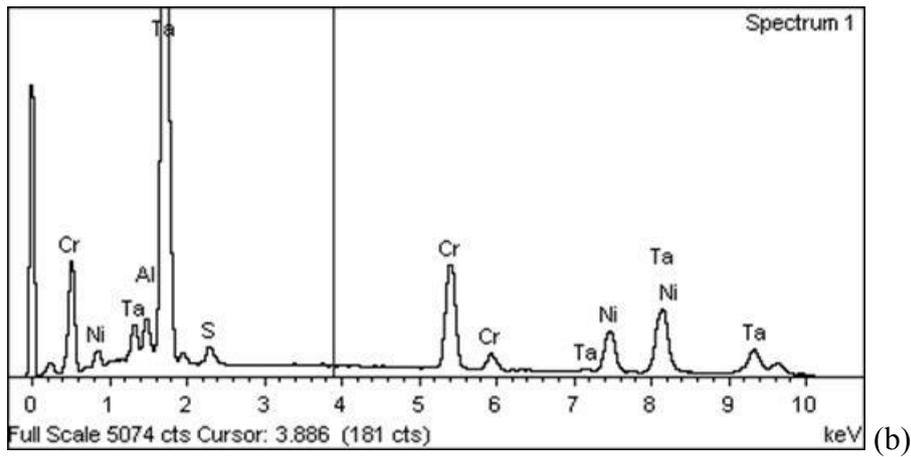
(b)

Fonte: (AUTOR).

Figura 23: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta

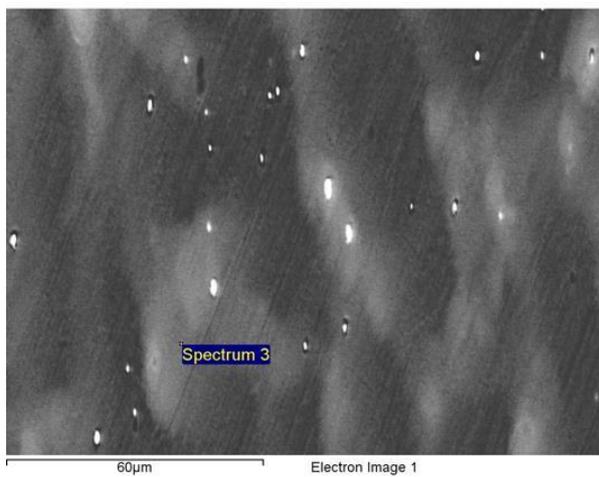


(a)

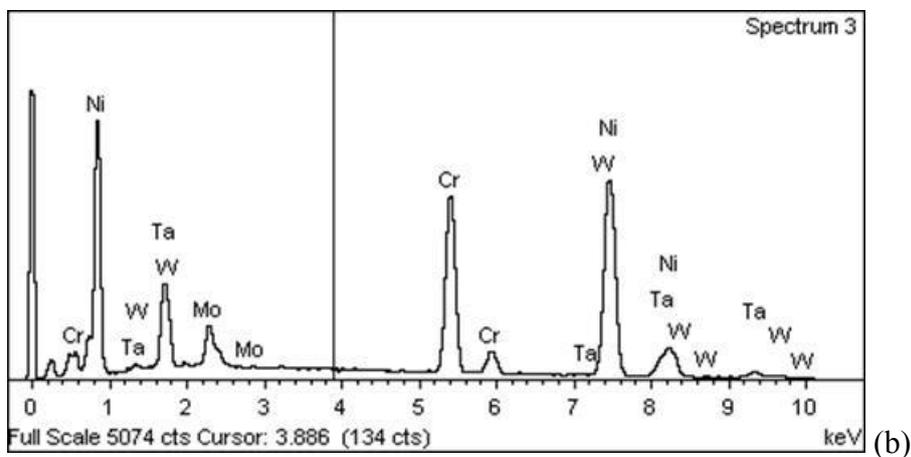


Fonte: (AUTOR).

Figura 24: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-Ta



(a)



Fonte: (AUTOR).

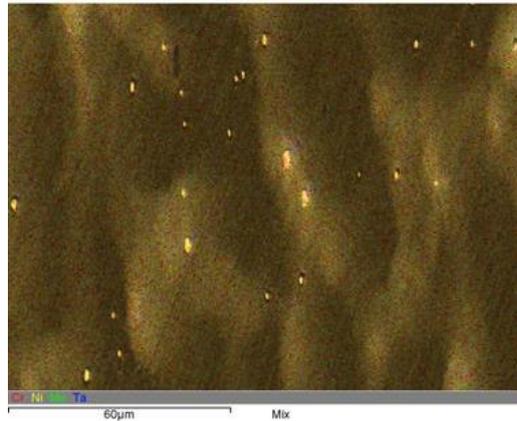
Tabela 2: Resultados da análise elementar por EDS para a liga Ni-Cr-Mo-Ta

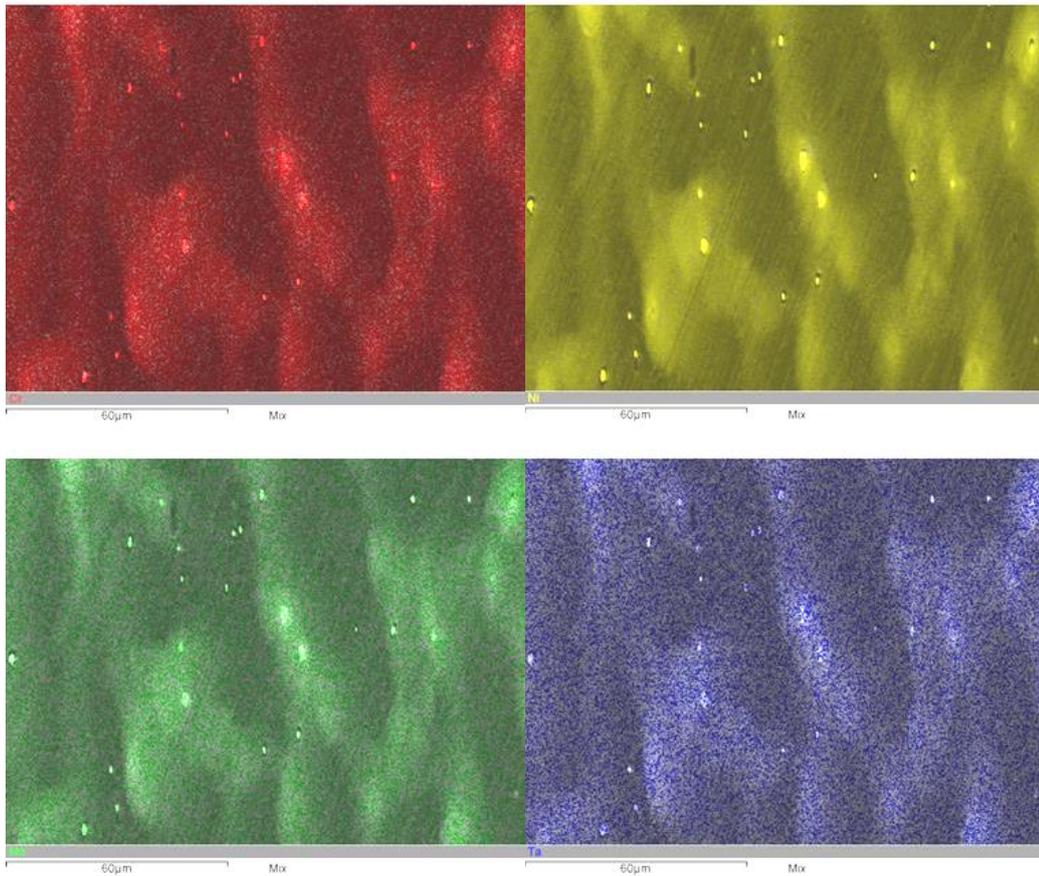
		Cr K	Ni K	Mo L	Ta M
Matriz		24,17	60,17	5,51	10,15
% em massa	Precipitado	15,86	11,20	---	70,06
Dendrita		22,87	53,18	6,55	15,55

Fonte: (AUTOR).

De acordo com esta análise, verificou-se que a distribuição dos elementos na matriz foi bastante próxima da composição nominal da liga 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta, com sensível aumento do teor de tântalo na fase dendrítica e, principalmente nos precipitados. Apesar disso, a obtenção de mapas elementares, Figura 25, mostrou que a distribuição dos elementos na liga pode ser considerado uniforme com algumas singularidades.

Figura 25: Mapas elementares obtidos por SEM/EDS para a liga Ni-Cr-Mo-Ta: superfície de análise (acima) e mapas para Cr (vermelho), Ni (amarelo), Mo (verde) e Ta (azul).



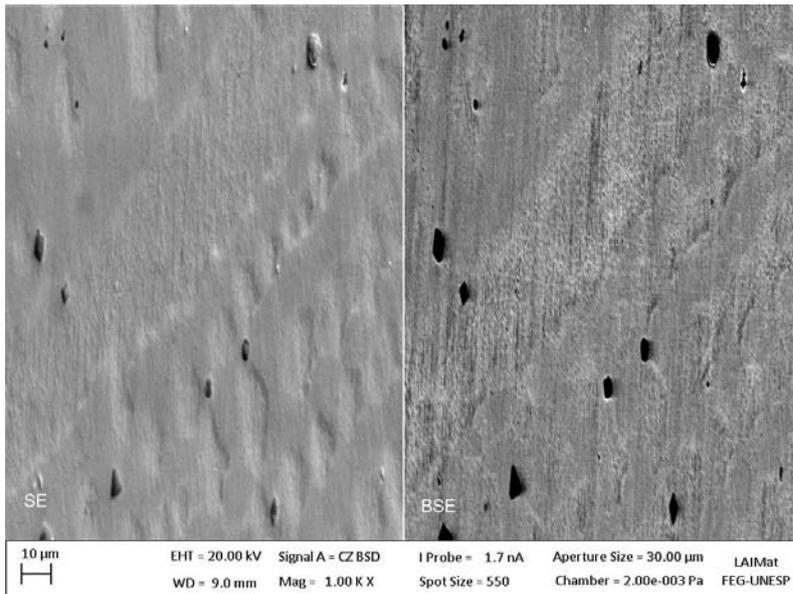


Fonte: (AUTOR).

### 3.4.3 Análise metalográfica da liga Ni-Cr-Mo-W

Na liga Ni-Cr-Mo-W as regiões em preto nas imagens da Figura 26 podem ser buracos devidos à remoção dos precipitados durante o ataque eletrolítico. As mesmas também poderiam ser interpretadas como poros de diferentes dimensões, mas pela forma alongada, similar à dos precipitados na liga de tântalo, esta dedução foi descartada.

Figura 26: Imagens obtidas por SEM para a liga Ni-Cr-Mo-W após polimento e ataque eletrolítico.



Fonte: (AUTOR).

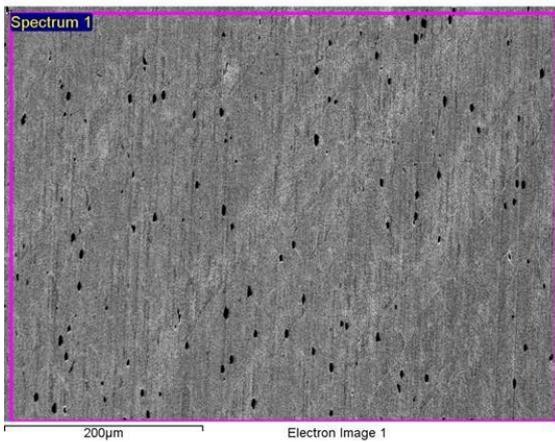
Após obtenção dos espectros de EDS para distintas regiões da superfície de análise, Figuras 27-30, verificou-se que a distribuição dos elementos nas fases dendrítica e interdendrítica foi similar à composição nominal da liga, com aumento no teor de W nas dendritas. Na região que deveria ser atribuída à presença dos precipitados, houve enriquecimento de Cr, em detrimento de Ni, Mo e W, indicando que, se a hipótese da remoção dos precipitados durante o ataque eletrolítico estiver correta, estes poderiam ser enriquecidos em W, Ni e Mo. Os resultados desta análise também estão sumarizados na Tabela 3.

Tabela 3: Resultados da análise elementar por EDS para a liga Ni-Cr-Mo-W

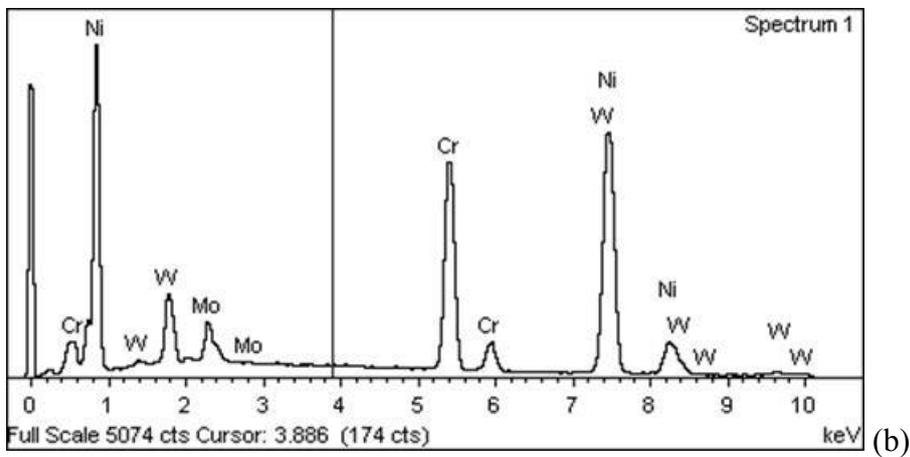
	Cr K	Ni K	Mo L	W M
Matriz	24,13	58,95	5,68	11,23
“Precipitado”	89,19	5,36	3,21	2,24
Dendrítica	22,02	59,61	4,51	13,87
Interdendrítica	25,13	58,37	6,91	9,59

Fonte: (AUTOR).

Figura 27: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W.



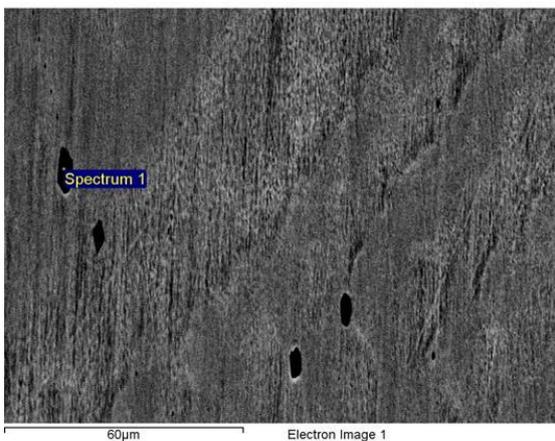
(a)



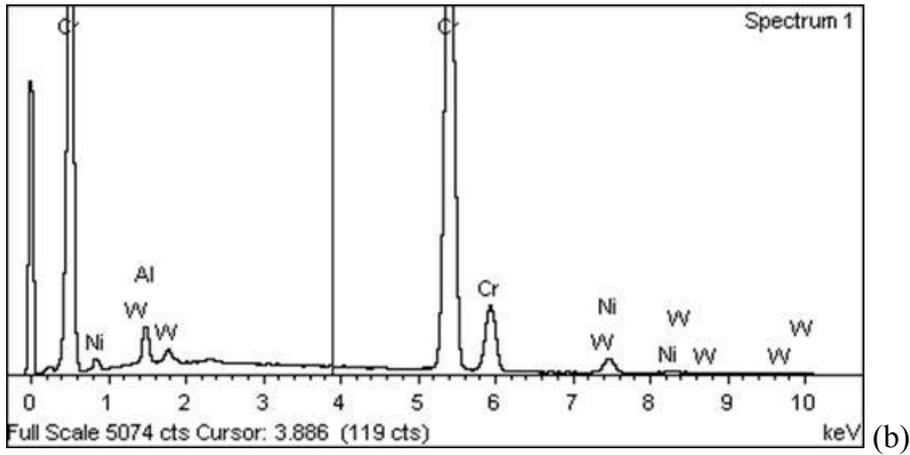
(b)

Fonte: (AUTOR).

Figura 28: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W.

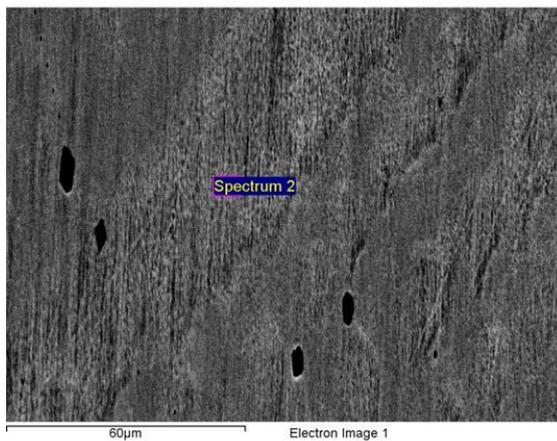


(a)

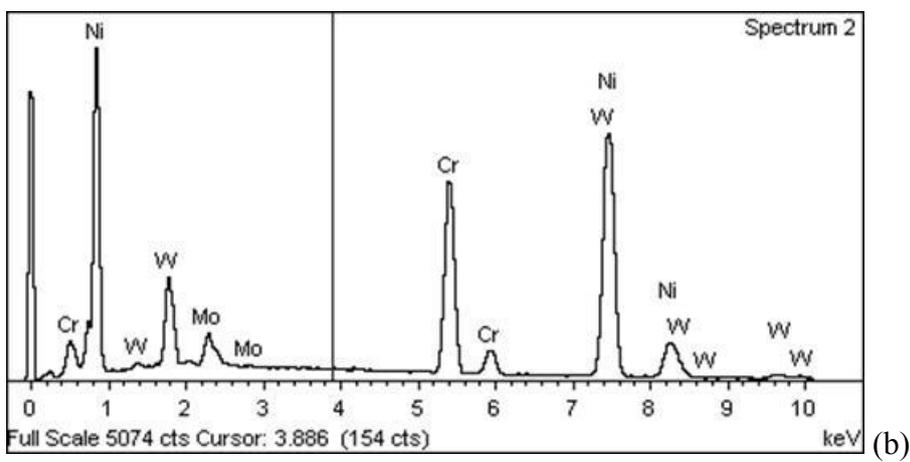


Fonte: (AUTOR).

Figura 29: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W.

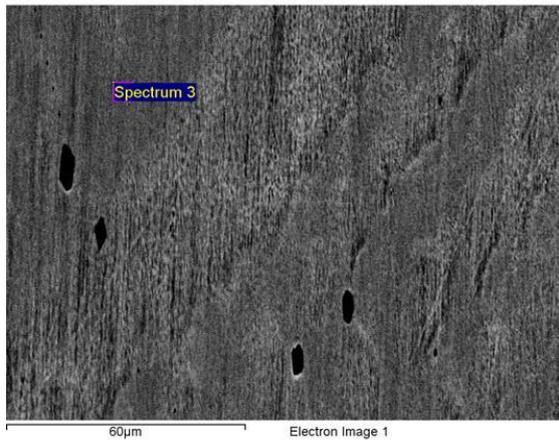


(a)

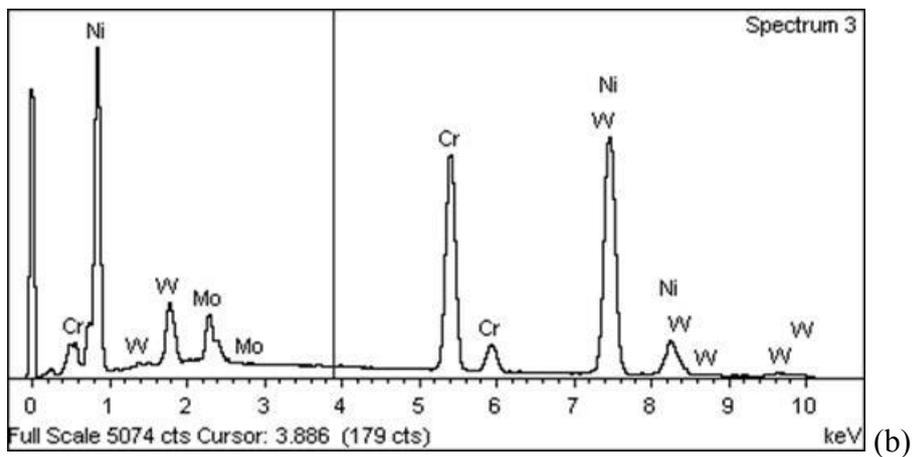


Fonte: (AUTOR).

Figura 30: (a) Imagem obtida por SEM e (b) seu correspondente espectro de EDS da liga Ni-Cr-Mo-W.



(a)



(b)

Fonte: (AUTOR).

## 4 CONCLUSÃO

Comportamentos eletroquímicos muito similares foram observados para ambas as ligas quaternárias 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta e 65Ni-25Cr-5Mo-5W em solução de NaF 0,08 mol/L pH 4,7.

As ligas quaternárias mostraram resistências à corrosão maiores que a ternária tomada como referência.

As densidades de corrente de passivação das ligas quaternárias foram uma ordem menor que a liga ternária.

Ambas as ligas quaternárias apresentaram uma microestrutura dendrítica típica da condição bruta de fusão, com uma distribuição homogênea dos elementos por toda sua matriz.

A liga quaternária 65Ni-25Cr-5Mo-5Ta apresentou precipitados com alta concentração de Tântalo. Enquanto a liga 65Ni-25Cr-5Mo-5W apresentou buracos que podem ter sido causados pelo ataque químico ou pelo lixamento da superfície, processos que podem ter retirado os precipitados por apresentarem maior dureza que a matriz.

Alguns defeitos podem ser limitadores para a aplicação das ligas em próteses dentárias, pois, dificultam o preenchimento de um molde.

As duas ligas quaternárias são apropriadas para uso como próteses dentárias do ponto de vista da resistência à corrosão.

## **5 TRABALHOS FUTUROS**

- Testar outras relações de Mo/Ta e Mo/W na composição.
- Avaliar propriedades mecânicas das ligas quaternárias.
- Avaliar o desempenho das ligas quaternárias nas condições usadas pelos protéticos.

## REFERÊNCIAS

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.

ANUSAVICE, K. J. Materiais Dentários, 10º ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan S.A.; 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.

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.

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

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

BARBOSA, B.C.; SILVA, J.W.J.; FERNANDES, N.A.S., NUNES, C.A., ACCIARI, H.A., CODARO, E.N., Efeito do terceiro elemento de adição no comportamento eletroquímico de ligas experimentais Ni-Cr-X, Ago. 2014.

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

CURY, J.A. Uso de flúor e controle da cárie como doença, In: LN Baratieri. Odontologia restauradora: fundamentos e possibilidades. São Paulo, Santos, p. 3368, 2001.

FIDALGO, Antonio. Prótese Dentária para todos. Disponível em: <<http://www.dentes.info/proteses.htm>>. Acesso em: 19 de agosto de 2015.

GALAN JÚNIOR, J. **Materiais Dentários**., São Paulo: Livraria Santos Editora Ltda.; 1999.

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

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

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

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.

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.

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

MCCABE, J. F. Applied Dental Materials — 7<sup>a</sup> ed. 1990, p. 616-677.

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.

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

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

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

Portaria nº 71, 29 de maio de 1996, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde: apresenta as informações indispensáveis que devem constar nas embalagens dos dentifrícios.

Portaria nº 21, 25 de outubro de 1989, da Secretaria de Vigilância Sanitária do Ministério da Saúde: estabelece requisitos para assegurar a qualidade e a eficácia dos cremes dentais.

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

SILVA, J.W.J. Resistência à corrosão de ligas ni-cr-mo em meios fluoretados para aplicações odontológicas, 2011. 129 f. Dissertação (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guaratinguetá. 2011.

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.

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

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

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