UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO

Rodrigo Galo

EFEITO DA TRIBOCORROSÃO EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS METÁLICOS

Orientador: Profa. Dra. Maria da Glória Chiarello de Mattos

RIBEIRÃO PRETO

2008

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO
EFEITO DA TRIBOCORROSÃO EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS METÁLICOS

Rodrigo Galo

*Tese apresentada à Faculdade de Odontologia
de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo,
para obtenção do título de Doutor em
Reabilitação Oral pelo programa de
Reabilitação Oral, sub-área Reabilitação Oral.*

Orientador: Profa. Dra. Maria da Glória Chiarello de Mattos

RIBEIRÃO PRETO

2008

FICHA CATALOGRÁFICA

Preparada pela Biblioteca Central e Campus Administrativo de Ribeirão Preto USP

Galo, Rodrigo

Efeito da tribocorrosão em materiais odontológicos metálicos

Ribeirão Preto, 2008

182 p: il, 30 cm.

Tese de Doutorado, apresentada à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto/USP, Depto. de Materiais Dentários e Prótese. Área de concentração – Reabilitação Oral, opção Reabilitação Oral

Orientadora: Mattos, Maria da Glória Chiarello de

1. Corrosão, 2. Tribocorrosão 3. Fundição, 4. Titânio, 5. Ligas odontológicas

EFEITO DA TRIBOCORROSÃO EM MATERIAIS
ODONTOLÓGICOS METÁLICOS

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto

Data da Defesa: ____ / ____ /2008

BANCA EXAMINADORA

Prof(a). Dr(a).: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a).: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a).: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a).: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a).: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Dedicatória

DEDICO ESTE TRABALHO

À Deus, meu pai que ilumina minha vida e guia meus caminhos sem nunca abandonar.

Aos meus pais, Neide e José, pela doação de suas vidas, investindo em mim, quase sempre, mais do que podiam e fazendo dos meus ideais, os seus. Minha eterna gratidão, pela presença, segurança, pelos ensinamentos e estímulo constante e a mão que faz transpor abismos, ajudando em mais esta etapa da minha vida.

Agradecimientos

A Profa. Dra. Maria da Glória Chiarello de Mattos, minha eterna orientadora e amiga. Deus coloca as pessoas certas em nosso caminho, que são responsáveis por transformar nossas vidas. Obrigado por acreditar em minha capacidade de trabalho e pelas grandes oportunidades proporcionadas, que com certeza, transformaram minha vida. Agradeço pelos ensinamentos e convivência amiga, pela paciência e incentivo com que me ajudou e incentivou durante a realização deste sonho.

*Aos meus avós, **Thereza e Antônio**, pelo amor e pelo carinho sempre presente, proporcionando-me tranquilidade para realização deste trabalho.*

*À minha irmã, **Taisi**, pelo incentivo, amizade e colaboração sempre que precisei. Podemos sempre contar um com o outro.*

*Ao **Prof. Dr. Luís Augusto Rocha**, pessoa de inigualável valor, amigo e orientador. Minha inspiração como pessoa e docente, exemplo de profissional a seguir. Obrigado por acreditar em minha capacidade de trabalho e pelas grandes oportunidades concedidas, e pelos muitos conhecimentos transmitidos.*

Aos meus tios e primos, pelo apoio e carinho quando meus pais estavam ausentes, e pelos momentos de alegria compartilhados.

Um carinho especial aos meus queridos amigos Carolina, Fátima, Fernanda, Juliana, Catarina, Alexandra, Ana Ribeiro, Joaquim, Marta (Dirce), Sandra, Renata e Michelli pela felicidade compartilhada a cada conquista e pela confiança, paciência, carinho, apoio e palavras de incentivo quando eu mais precisava.

À Universidade de São Paulo e à Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, minha segunda casa.

À Profa. Dra. Helena de Freitas Oliveira Paranhos, Chefe de Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, por permitir a utilização das dependências da instituição para o desenvolvimento deste trabalho.

Ao coordenador do curso de pós-graduação em Reabilitação Oral da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, Prof. Dr. Osvaldo Luiz Bezzon, pela oportunidade proporcionada e pela convivência.

Ao Prof. Dr. Ricardo Faria Ribeiro, Professor Titular da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pela grande amizade e pelo apoio proporcionado durante a realização deste trabalho e pelo apoio em todo o meu percurso.

À Profa. Dra. Simone Cecília Hallak Regalo, Professora Associada da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pelo carinho, apoio proporcionado e pela amizade adquirida desde o início desta caminhada. Serei sempre grato.

À Profa. Dra. Marisa Semprini, Professora Titular e ex-diretora da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pelo apoio e amizade adquirida desde o início desta caminhada.

*À professora e amiga **Maria Cristina Borsato**, Professora Associada da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pela amizade e pela confiança em meu trabalho e valorizá-lo, exemplo de profissional a seguir.*

*À professora e amiga **Fernanda de Carvalho Panzeri de Souza**, Professora Associada da disciplina de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pela amizade e por acreditar em meu trabalho e valorizá-lo.*

*À **Profa. Dra. Renata Cristina Silveira Rodrigues Ferracioli**, Professora Doutora do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto – USP, pela amizade adquirida nesta caminhada.*

*Desejo expressar enorme gratidão à minha amiga **Dra. Edith Arisa** pelo auxílio prestado na realização dos ensaios eletroquímicos e pela grande amizade adquirida, serei eternamente grato.*

Aos demais professores do Programa de Pós-Graduação, que muito ajudaram à minha formação ao longo desta jornada.

*Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, **Marcelo, Godoi, Lício, Serginho, Odair, Fernando, Paulo Sergio, Ana Paula, Francisco e Paulinho**.*

*À **Regiane de Cássia Tirado Damasceno**, secretária do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pela forma amiga e atenciosa com que sempre me atendeu.*

*À minha grande amiga, **Ana Paula Xavier**, secretária do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, pelo grande apoio e amizade oferecida a mim nos anos de faculdade e agora na pós-graduação.*

*Às secretárias da Secção de Pós-graduação da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, **Isabel Cristina Galino Sola** e **Regiane Cristina Moi Sacilotto**, por toda presteza, amizade e convivência adquirida.*

Agradecimento em especial aos meus amigos de curso de Pós-graduação, pela convivência maravilhosa e troca de experiências em toda esta jornada.

*Aos outros funcionários da Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto-USP, **Ditinha**, **Aracy**, **Verinha**, **José**, **Sueli**, **Filomena**, **Adriana**, **Luiz Gustavo**, **Paulo**, **Reginaldo**, **Silvia**, pela convivência amiga e companheira.*

Aos meus amigos, pela amizade e por todos os momentos bons que passamos juntos.

À CNPq, pelo auxílio financeiro fornecido durante a realização deste trabalho.

Ao CAPES, pelo auxílio financeiro fornecido durante o doutorado Sandwich, realizado em Portugal.

Este trabalho foi desenvolvido nos laboratórios: Solda a Laser e Análise de Corrosão do Departamento de Materiais Dentários e Prótese da FORP/USP e Laboratório de Análise de Superfície do Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho, Campus Guimarães, Portugal.

Resumo

GALO, R. Efeito da Tribocorrosão em Materiais Odontológicos Metálicos. 2008. 182 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

A degradação de materiais metálicos odontológicos é um processo comum, que normalmente acontece devido à ação de solicitações mecânicas e/ou devido à degradação por parte do ambiente fisiológico em que o material está inserido (saliva humana). Adicionalmente, os materiais metálicos odontológicos estão muitas vezes sujeitos, nas zonas de contato com o elemento dentário ou nas zonas de contato metal/porcelana, a movimentos (devido essencialmente às cargas de mastigação) e a solicitações químicas (ambiente da cavidade bucal). Nestas condições, os materiais metálicos odontológicos estão inseridos num sistema de tribocorrosão, que suscita um processo de degradação complexo podendo levar à falha. No entanto, o filme passivo que naturalmente cresce na superfície metálica do material odontológico, pode ser danificado ou mesmo destruído durante a inserção da prótese, por abrasão do metal com o dente ou com outros materiais. Assim como os materiais dentários restauradores, os dentes estão sob exigências mecânica e química/eletroquímica, e possível efeito de sinergismo da ação combinada da corrosão e cargas mecânicas podem, em algumas circunstâncias, levar à degradação dos dentes e/ou de materiais restauradores. Neste trabalho é estudado o comportamento da corrosão e da tribocorrosão de materiais restauradores atualmente utilizados na prática odontológica (NiCr, NiCrTi, CoCr e TiCp). Os testes foram conduzidos em solução de saliva artificial preconizada por Fusayama. Testes eletroquímicos foram empregados para investigar o comportamento corrosivo dos materiais. Testes de tribocorrosão foram efetuados na configuração de deslizamento linear alternativo, na presença da solução de saliva artificial, em contato com o dente natural. As cargas normais utilizadas foram: 3N e 10N. Nos testes movimento linear alternativo, foram impostas duas diferentes condições electroquímicas: OCP e controle potencioestático na região passiva da curva de polarização (500 mV). Adicionalmente, com o objetivo de obter informação mais detalhada sobre as características do filme passivo original assim como do filme passivo formado após os testes tribocorrosão, foram efetuados testes de Espectroscopia de Impedância Electroquímica (EIS), antes e depois do desgaste mecânico. A superfície mecânica, as propriedades estrutural e química dos materiais estudados, o dente e a superfície utilizada foram avaliadas por MEV/EDS/AFM. Baseado nos resultados obtidos é possível observar que a introdução de Ti na liga de NiCr resultou em um comportamento distinto, que essencialmente pode ser atribuído às características do filme passivo formado na superfície do material e pelo movimento cinético de re-formação do filme em cada ciclo de deslizamento. O TiCp apresentou excelente resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica e superfície mais alterada pelo contato tribológico, com formação de tribocamadas e elevada alteração/desgaste, assim como houve transferência de metal para a superfície do elemento dentário que produziu alterações nas propriedades mecânicas do dente.

Abstract

GALO, R. **Effect of tribocorrosion in dental materials**. 2008. 182 p. Tese de Doutorado – Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, Universidade de São Paulo, Ribeirão Preto.

Dental material degradation is a common process usually caused by mechanical stress and/or by the physiological environment (human saliva) that surround the material. These types of dental material are frequently submitted to movements at the contact region with teeth or at the metal/porcelain interface (due to the transmitted mastication loads) and chemical solicitations (oral environment). Such dental material becomes part of a tribocorrosion system, which may undergo a complex degradation process that can lead to dental materials failure. Additionally, the passive film, which naturally grows on the metallic surface, can be scratched or destroyed during the prosthesis insertion by abrasion with tooth and other materials. Thus as restorative dental materials, the teeth are under complex demands from a mechanical and chemical/electrochemical point of view, and the possible synergism effects caused by the combined action of corrosion and mechanical loading may, in some circumstances, lead to the degradation of the materials and/or teeth. In this research, the corrosion and tribocorrosion behavior of restorative materials presently used in the dental practice (NiCr, NiCrTi, CoCr and TiCp) is studied. Tests were conducted in Fusayama modified artificial saliva solution. Electrochemical tests were applied to investigate the corrosion behavior of the materials. Tribocorrosion tests were conducted in the reciprocating sliding configuration in the presence of the saliva solution and in contact with natural teeth. Normal load were 3N and 10 N. In reciprocating tests, two different electrochemical conditions were imposed: OCP and potentiostatic control in the passive region of the polarization curve (0.5 V). Also, to obtain more detailed information on the characteristics of the original and reformed passive film, EIS measurements were made before and after the mechanical damage. In both cases, all metallic samples and teeth were characterized by SEM, EDS, and AFM techniques. Based on the results a detailed discussion of the tribocorrosion mechanisms is done. In particular it could be observed that the introduction of Ti in the NiCr alloy resulted in a distinctive behavior, which could be essentially attributed to the characteristics of the passive film formed on the surface of each material and to the re-forming kinetics of the film in each sliding cycle. The TiCp presented excellent corrosion resistance during the polarization and its surface altered by the tribology contact, with tribolayers and high alteration, as well as it had metal transference for the dental element surface that produced alterations in the tooth mechanical states.

Sumário

Resumo	XIV
Abstract	XVI
I. Introdução	01
1. Introdução	02
1.1. Degradação Química	03
1.2. Degradação Mecânica	10
1.2.1. Do material restaurador metálico	10
1.2.2. Do dente (antagonista)	14
1.3. Tribocorrosão	18
1.4. Proposição	30
1.5. Referências	30
II. Capítulo 1	43
Resumo	44
1. Introdução	45
2. Materiais e Métodos	47
2.1. Preparação dos corpos-de-prova	47
2.2. Teste Eletroquímico	47
2.3. Teste de Tribocorrosão	50
2.4. Análise Estatística	53
3. Resultados e Discussão	53
3.1. Caracterização do Material	53
3.2. Medidas Eletroquímicas	54
3.3. Tribocorrosão	62
3.3.1. Teste Eletroquímico	62

3.3.2. Teste de Desgaste Mecânico	70
4. Conclusão	80
5. Referências	81
III. Capítulo 2	87
Resumo	88
1. Introdução	89
2. Materiais e Métodos	91
2.1. Preparação dos corpos-de-prova	91
2.2. Testes Eletroquímicos	93
2.3. Teste de Tribocorrosão	94
2.4. Análise estatística	97
3. Resultados e Discussão	97
3.1. Caracterização do Material	97
3.2. Medidas eletroquímicas	98
3.3. Tribocorrosão	103
3.3.1. Corrente Anódica	103
3.3.2. Regime de Tribocorrosão – Eletroquímico	104
3.3.3. Regime de Tribocorrosão - Tribológico	114
3.3.4. Caracterização do filme passivo antes e depois do ensaio mecânico	125
3.3.5. Desgaste do contra-corpo (Antagonista)	131
4. Conclusão	139
5. Referências	142
III. Discussão Geral	147
Referências	154
IV. Conclusão Geral	157
V. Anexos	159

Introdução

1. Introdução

A Odontologia atual oferece ao paciente estética agradável, produzindo em larga escala, diferentes tipos de materiais, com a finalidade de encontrar um material que alcance não somente a estética desejada, como também proporcionar confiabilidade ao material selecionado.

Existe a preocupação no uso dos materiais odontológicos, principalmente quanto ao risco de falhas, sendo que os materiais metálicos odontológicos não são uma exceção. Dentre as deficiências que levam as falhas, as mais comuns são a biocorrosão, fadiga, fraturas, desgaste, alergias aos metais, entre outras, podendo estar relacionadas a aspectos mecânicos-biomecânicos, químico-bioquímicos, ou a associação de ambos [1]. No caso do fenômeno de corrosão e desgaste ocorrerem em simultâneo, um sistema de tribocorrosão é criado, que promoverá um complexo sinergismo dos processos.

Os principais materiais empregados na reconstrução do sorriso são os materiais metálicos, e um dos grandes desafios da odontologia moderna é aumentar a longevidade clínica dos trabalhos protéticos metálicos. As qualidades dos materiais metálicos odontológicos são determinadas pelos seus aspectos biológicos (interação com as estruturas bucais), estruturais, físicos e tecnológicos. Entre estes critérios, a resistência à corrosão é sempre considerada o fator principal a ser observado, porque dela deriva a sua resistência à fratura e a estética da reabilitação oral [2,3].

Contudo, nestas condições, em que uma liga metálica é utilizada na reabilitação oral do paciente, levando em consideração os mecanismos descritos acima, a superfície metálica pode ser danificada ou destruída durante o processo

de mastigação. E compreender a destruição e a reestruturação do filme passivo pode ser uma informação importante sobre o sistema tribo-químico.

1.1 Degradação química

A corrosão pode ser descrita como a deterioração da matéria por ação agressiva do ambiente (atmosfera e fluídos bucais), mas em um sentido preciso, não é meramente um depósito superficial de matéria, mas sim uma deterioração por reação com o meio ambiente. O termo corrosão quando utilizado para metais tem um mecanismo de ação sempre químico [4] ou eletroquímico [2,3] e todos os materiais metálicos odontológicos estão sujeitos ao processo de corrosão, principalmente quando presentes no ambiente tão instável como o da cavidade bucal. A resistência à corrosão é uma propriedade importante que deve ser verificada nos materiais odontológicos, por interferir em propriedades como resistência à fratura, ductibilidade, dentre outras.

O ambiente bucal contribui muito para que a corrosão se instale onde ocorre flutuação de temperatura, presença de umidade, grande mudança de pH devido à dieta, variações na presença de oxigênio e decomposição dos elementos, contribuindo para deterioração dos materiais. Esse processo de corrosão pode ser contínuo durante um determinado tempo, nos quais íons são removidos com a abrasão dos alimentos, líquidos e com a escovação [3].

Embora o pH normal de saliva varia de 6,8 a 7,2 [5], quando um indivíduo ingere algum carboidrato, a cavidade bucal produz ácidos orgânicos, resultando em pH ácido (ao redor de 4,5). Como resposta a este fenômeno, o fluxo de salivar é aumentado, que fornece íons de bicarbonato que aumentarão o pH bucal ao nível normal outra vez (capacidade tamponante). O pH bucal pode ser alterado

diretamente por qualquer tipo de alimento ingerido. Assim, produtos ácidos tais como limonada e refrigerantes levam a uma diminuição do pH bucal sem o envolvimento de microrganismos [6].

A saliva humana é composta principalmente por água (99,5%), proteínas (0,3%) e substâncias inorgânicas (0,2%). A fração inorgânica da saliva contém os elementos usualmente encontrados nos fluídos corporais (sódio, potássio, cloretos, e bicarbonato), mas a diferença está na concentração hipotônica da saliva [7]. A quantidade/qualidade e a composição da saliva humana depende de muitos fatores, i.e., a velocidade do fluxo [8], tipo e tamanho da glândula salivar [9], duração e tipo de estímulo, dieta, medicamentos, idade, sexo e tipo sanguíneo [10] e estado fisiológico [11]. A saliva contém diferentes componentes que freqüentemente dificultam determinar corretamente quais elementos representam verdadeiramente a saliva, e como resultado de metabolismo bacteriano, a composição da saliva altera-se com o tempo [7]. Contudo, a padronização da composição da saliva é importante, principalmente quando utilizada como material de pesquisa uma vez que empregando-se metodologia não padronizada contribui para a alta variação dos resultados.

Um fator que não deve ser esquecido é a capacidade tamponante da saliva, que envolve bicarbonato (HCO_3^-), fosfatos, e proteínas do sistema tamponante. Assim, a salivação durante a ingestão de alimentos e a mastigação tem ação principal voltada para o bicarbonato, baseado no equilíbrio na Equação 1, neutralizando a cavidade bucal. Os fosfatos e as proteínas possuem contribuição menor na capacidade tamponante. O fosfato é, em particular, análogo ao sistema de bicarbonato, mas sem a mesma importância no equilíbrio bucal, e está relativamente independente na velocidade de secreção salivar [12].

Equação 1

A constante variação do pH pode levar a toxicidade e alergias à cavidade bucal, devido à corrosão dos materiais metálicos pelos fluídos salivares. Em alguns casos, atuando diretamente na liberação dos íons metálicos [13].

A.M. Al-Mayouf et al., 2004 [14] estudaram o efeito de diferentes pHs no comportamento corrosivo de ligas de Ti para implante, com pHs variando entre 7,2 e 3, em diferentes concentrações de NaF. Observaram que na ausência de NaF, o Ti diminuiu a tendência à corrosão. Entretanto, quando 0,01M de NaF é adicionado à solução de saliva artificial é observado aumento na tendência à corrosão, especialmente em pH de 3.

A alternativa no estudo de materiais metálicos odontológicos é a utilização de soluções de saliva artificial, e a sua aplicação em estudos datam de 1931, quando Souder e Sweeney [15] estudaram as restaurações de amálgama. Várias modificações ocorreram na formulação da saliva artificial [16-19], mas foi a formulação de Fusayama de 1963 que obteve maior proximidade com os valores obtidos em teste com saliva natural [20].

Outro fator importante é a composição química das ligas ou a microestrutura apresentada na superfície do material que podem acentuar a corrosão. O efeito da corrosão pode ser observado em amplitude maior em áreas específicas, algumas vezes até na mesma prótese, devido a presença de uma estrutura heterogênea, que faz com que algumas áreas resistam melhor à corrosão do que outras [21].

A corrosão das ligas metálicas odontológicas pode resultar em efeitos biológicos, funcionais e estéticos. Além disso, o processo de corrosão libera íons metálicos que podem entrar em contato com as células e tecidos adjacentes, e serem distribuídos pelo corpo por intermédio de vasos sangüíneos, podendo alcançar órgãos distantes. Os íons metálicos podem não apresentar compatibilidade com o organismo o que gera toxicidade e grande risco de sensibilidade, desde que ingeridos em grandes quantidades [22-25]. Estas

liberações de íons metálicos gerados pela corrosão são dependentes de várias características como aspereza superficial, grau de oxidação, velocidade de mistura da solução à temperatura média, potencial da liga e presença de inibidores [26-28].

Quando se considerar os tecidos funcionais bucais, a dissolução dos íons metálicos causada pelo processo de corrosão pode diminuir muito as propriedades da liga, em casos mais avançados podem resultar em falência da prótese, com fraturas e quebras da estrutura metálica [3,29]. Ao considerar a estética, a reação de corrosão pode produzir compostos químicos que resultam em manchas na superfície do metal e até manchamento de tecidos que margeiam a prótese [3,29].

A liberação de elementos das ligas metálicas na cavidade bucal depende da cinética e estado químico do material metálico odontológico, sendo essencial na avaliação de possíveis efeitos sistêmicos e locais. Além disso, os estados físico/químicos dos produtos de corrosão liberados na cavidade bucal, e.i. estado de valência, forma das partículas, união com proteínas, dentre outros, modificam a reação final do elemento no organismo do indivíduo [30].

As reações teciduais na cavidade bucal em contato com o material metálico estão relatados na literatura. Metais como o níquel ou o cobre liberam íons produzindo toxicidade em forma de inflamação gengival [31], podendo ser o responsável pela descoloração e hiperplasia gengival [32]. As reações alérgicas foram também relatadas quando da utilização de materiais metálicos odontológicos [33]. Mjör and Christenses [34] relataram um controle de 335 paciente com próteses à base de níquel-cromo, em que 23 pacientes tiveram reações moderadas, e dois reações severas ao material.

O primeiro passo na compreensão da toxicidade do material metálico restaurador é a análise do potencial tóxico do íon metálico, por meio da cultura celular [35]. Os resultados para as ligas à base de Ni (níquel) ainda são muito contraditórios. Estudos com os íons Ni foram realizados, devido relatos de serem

tóxicos e de causar inflamações gengivais, em pacientes com excelente higiene oral [36]. Entretanto, nos testes citológicos, os íons Ni obtiveram baixa atividade tóxica, e os autores concluíram que a resposta tóxica do Ni pode estar relacionada a diferentes sinergismos *in vivo* com outros metais, assim como efeito antagonista, o que não ocorreu "*in vitro*" [37].

Muitas ligas foram estudadas, quanto a capacidade de corrosão, como as com alto teor de ouro, que possuem uma boa resistência à corrosão [38], quando comparadas a outras ligas como as de amálgama, níquel – cromo (NiCr), cobalto – cromo (CoCr). Assim, deve-se levar em consideração o teste de corrosão em Odontologia, para avaliar o metal quanto a sua capacidade de resistir melhor à corrosão sem que cause danos à estrutura ou aos tecidos bucais adjacentes à prótese [39].

Um dos primeiros relatos em relação ao comportamento de ligas metálicas na cavidade bucal foi Espevik, 1978 [40], que pesquisou "*in vitro*" a corrosão de ligas metálicas para utilização em Odontologia. As ligas utilizadas foram à base de Ni puro, CoCr e NiCr. O estudo foi realizado em saliva artificial durante 2 meses e após este período foi determinada a concentração de íons liberados. Os resultados indicaram que a quantidade de íons liberados na saliva artificial eram fortemente dependente da quantidade de Cr presente na composição da liga, e quando a porcentagem em peso de Cr estava acima de 16%, foi observada uma pequena área corroída indicando que o ataque corrosivo era localizado, tendo ocorrido somente em áreas que deixavam exposto o Cr na superfície.

Diversos autores estudaram variações nas concentrações de elementos na produção de ligas metálicas, na tentativa de se formular uma liga ideal com características de melhorar fluidez e de formar camadas de óxidos que impeçam a corrosão. As pesquisas tiveram início com Nomoto et al., 1979 [41], que

pesquisaram a formulação de ligas para alcançar excelentes propriedades como, biocompatibilidade, resistência à corrosão, à fratura e facilidade em se trabalhar.

Reclaru, Meyer 1995 [42] avaliando a resistência à corrosão de 51 ligas odontológicas por meio da análise das curvas de polarização, revelou que as ligas para uso na confecção da porcelana, em elevadas temperaturas, tiveram melhores respostas para a resistência à corrosão (2,58 mC em média), enquanto as outras tiveram em média 2,83 mC. Os elementos Cu, Ag e Ni reduziram a resistência à corrosão de ligas a base de Au e as ligas que possuíam menor número de metais em sua composição tiveram melhor resposta aos ensaios de corrosão.

Lucas et al., 1991 [43] estudando a caracterização de duas ligas, sendo uma de CoCrMo e a outra de NiCr, observaram que a corrosão variava, e que as ligas de CoCrMo tiveram uma capacidade maior de resistir à corrosão em comparação às ligas de NiCr, sendo que a vantagem que estas ligas apresentaram em relação às demais foi a presença de Mo em sua composição o que gerou resistência maior à degradação. Além disso, Luthy et al., 1996 [44] verificaram que as ligas de NiCr possuem menor resistência à corrosão devido a presença do Ni, que afetou as estruturas da prótese parcial removível, mostrando que a presença de um elemento pode ser determinante nas propriedades finais de uma liga metálica.

Contudo, Chern et al., 1996 [45] demonstraram que a variação do mesmo elemento na constituição da liga altera a resposta à corrosão e as propriedades mecânicas do material, pois estudaram a resistência à corrosão de três ligas de NiTi, contendo 18, 25 e 28,4 % em peso de Ni, em solução fisiológica de Hank's. Os resultados indicaram que $Ti\alpha$ e Ti_2Ni eram as duas maiores fases em todas as três ligas estudadas. A média relativa de Ti_2Ni aumentou com conteúdo adicional de Ni. Os autores verificaram que a dureza da liga também aumentou com adição do Ni.

Considerando-se todas as ligas estudadas, ainda sabe-se pouco sobre as ligas constituídas por titânio, principalmente relacionada à corrosão, e do seu

comportamento na cavidade bucal quanto à variação de temperatura, variações de pH e da dieta.

Uma das características das ligas de titânio é que quando em presença do ar há a formação de uma camada de óxido aderente à superfície de 10 nm de espessura, que confere uma excelente resistência à corrosão em temperatura ambiente [46]. Dentre as vantagens apresentadas pelo titânio, além de possuir excelentes propriedades mecânicas, é apresentar-se como biomaterial. Entretanto, os materiais odontológicos são submetidos a fadiga, como a mastigação, que promove degradação mecânica, e destruição desta camada de óxido aderente, expondo novamente o material “ativo” ao meio bucal.

Biomaterial pode ser definido como um material utilizado em dispositivos médico-odontológicos, que interagem com o sistema biológico [47]. A biocompatibilidade do titânio envolve aspectos físicos, químicos, biológicos e de designer, sendo que esta biocompatibilidade é requerida quando o biomaterial está em contato com o tecido orgânico. O material não sendo biocompatível, reações tóxicas podem ocorrer e, conseqüentemente, infecções ou inflamações podem ocupar espaço no corpo humano [48].

O titânio comercialmente puro (Ticp) e as ligas de titânio apresentam baixo grau de toxicidade, quando comparadas com outros biomateriais comumente utilizados na prática odontológica, como em estruturas produzidas com Be, que apresentam alta toxicidade [4,49,50]. Em suma, o biomaterial deve possuir longevidade clínica resistindo ao meio bucal.

O titânio possui uma excelente resistência à corrosão, exceto quando submetido a alguns ácidos, principalmente sulfúrico, fosfórico, e em algumas soluções que contém o íon flúor [47]. A formação da camada de óxido protetora, principalmente de dióxido de titânio - TiO_2 , é espontânea em sua superfície após o contato com o oxigênio, e sua quebra é normalmente seguida de processo de

dissolução, afetando a resistência à corrosão do material. A dissolução do filme passivo assim como, o processo corrosivo são dois mecanismos de liberação de íons para o corpo. Os íons liberados pelo material tornam-se um processo crítico, produzindo efeitos adversos no sistema corrosivo formado na cavidade bucal [51]. Ao mesmo tempo, a corrosão pode promover um aumento na rugosidade da superfície e um enfraquecimento da restauração com a liberação dos elementos metálicos, afetando principalmente o titânio. Cai et al., 1999 [52] estudaram o Ticp com diferentes condições de superfície, utilizando a técnica de polarização anódica e teste de imersão, sugerindo que a rugosidade e a presença de superfície reativa afetam o Ticp.

Huang 2002 [53] observou a formação de uma camada de proteção, conhecida como o filme passivo, contendo Ni(OH)_2 , NiO , Cr_2O_3 e MoO_3 na superfície das ligas de NiCr. A resistência ao “*pit*” e a taxa de passivação foram estatisticamente diferentes nas diversas ligas de NiCrMo. As ligas que possuíam maior concentração de Cr (aproximadamente 21%) e Mo (aproximadamente 8%) tiveram maior taxa de passivação e curva de polarização e foram imunes às corrosões por “*pit*”, devido à presença desta alta concentração de Cr e Mo, formando assim uma camada protetora. Foram testadas ligas contendo titânio, com uma porcentagem de 4% em massa, e foi observado que não afetou a resistência à corrosão destas ligas.

1.2 Degradação mecânica

1.2.1 Do material restaurador metálico

Desgaste é um fenômeno que ocorre quando duas superfícies entram em contato, por meio de fenômenos mecânicos ou químicos, resultando na perda de material da superfície [54]. Existem vários mecanismos de desgaste, dentre estes pode-se citar quatro principais: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, fadiga superficial e desgaste triboquímico.

Na prática, o mecanismo de desgaste se caracteriza por diferentes tipos de situação, em que um material mais duro “sulca” ou deforma um material mais macio. O processo é determinado como desgaste abrasivo (dois corpos ou três corpos) quando uma superfície desliza sobre outra e o material duro corta o material mole, resultando em perda de estrutura. No desgaste adesivo ocorre quando a fricção gerada pelas duas superfícies em movimento causa uma soldagem a frio local entre as partículas na superfície, e assim pequenas estruturas são deslocadas, podendo ocorrer mesmo na ausência de matéria dura ou meio reativo [55]. O desgaste por fadiga é resultado de falhas, com surgimento de rachaduras que se propagam pelo material, gerando a separação da partículas pela superfície [56,57]. Por fim o triboquímico, que envolve a associação de fenômenos químico e mecânico, produzindo perda de material [58].

O mecanismo tribológico depende de vários parâmetros estruturais, dos quais os principais são a rugosidade da superfície, lubrificação e a conformação da malha estrutural do material metálico estudado. Os estudos do desgaste produzem surpreendentes revelações nas pesquisas sobre a engenharia da superfície de materiais e a aplicação no exercício de uma determinada função [59].

Um dos requisitos básicos dos materiais odontológicos é apresentar resistência ao desgaste. Uma alta resistência ao desgaste contribui para aumentar a longevidade clínica do material e, assim, manter a estética e a função do elemento dental restaurado. Por outro lado, uma alta taxa de desgaste pode ocasionar a extrusão do dente antagonista, inclinação e movimentação do elemento

dentário, dentre outros efeitos. Além disto, o desgaste é freqüentemente mencionado na literatura como possível causa da produção de disfunção nas articulações têmporo-mandibular (DTM), devido ao desgaste da superfície oclusal do dente ou da restauração, assim como na produção de dores musculares e doença periodontal [60-61].

Muitos testes “*in vitro*” estão direcionados para diferentes propósitos. Alguns são extremamente simples, enquanto outros são complexos na tentativa de reproduzir o meio bucal e os movimentos da mastigação [62]. Dentre os testes, o desgaste por dois corpos (Figura 1A) emprega movimentação relativa entre a amostra e a superfície abrasiva, existindo larga variação de geometrias de contato e de materiais abrasivos (antagonista). Os mais comumente utilizados são: pino-disco, pino-mesa, pino-cinta, e pino-tambor [62], sendo que o pino-disco é o mais empregado, podendo a amostra ser o pino ou o disco [63-64]. Os testes com o terceiro corpo (Figura 1B) exigem condições mais sofisticadas, em que um terceiro elemento está posicionado entre duas superfícies durante o movimento, reproduzindo neste caso a função dos alimentos [65].

Figura 1. Representação esquemática de diferentes tipos de contatos envolvidos nos efeitos mecânicos. A – contato dois corpos; B – contato três corpos.

O dispositivo pino-disco, processo de análise por deslizamento, é o principal dispositivo na avaliação do desgaste, mas na prática, pode consistir de deslizamento e impacto, desde que vibrações possam não ocorrer na superfície do disco, e estando perfeitamente ajustado ao eixo de rotação. O impacto ocorre em pequenas oscilações no alinhamento, que depende também da velocidade de

deslizamento e do contato no centro de rotação. Um deslizamento incorreto usualmente causa deformações plásticas no material, e o impacto pode produzir falhas, como rachaduras e quebra da superfície, levando a rápida remoção do material e a produção de resíduos que podem tornar-se a principal causa da presença do terceiro corpo [66]. Sendo assim, a taxa de desgaste é fortemente dependente do mecanismo que o processo de desgaste apresenta [62].

Dentre os metais utilizados na Odontologia, uma característica a ser estudada é como a estrutura de titânio se comporta frente ao desgaste em um ambiente corrosivo. Durante o ato mastigatório o desgaste do elemento dentário e da restauração ocorre como consequência natural do deslizamento relativo entre duas superfícies e é o resultado da separação, deposição ou incrustação de partículas submicroscópicas, microscópicas ou macroscópicas de ambas as superfícies. O titânio vem apresentando um elevado número de pesquisas para determinar a sua real aplicação na cavidade bucal, devido principalmente a sua biocompatibilidade, resistência à corrosão, e baixo peso [67]. Entretanto, alguns obstáculos são encontrados na incorporação do titânio nas estruturas metálicas [68], principalmente sendo uma das desvantagens do titânio para estruturas metálicas a sua pobre característica tribológica [69].

É sabido que a exposição de um metal ao ar promove a formação de filmes na sua superfície e que esta formação, muito rápida inicialmente, torna-se exponencialmente mais lenta à medida que a espessura do filme aumenta. Quando o filme é pouco aderente à superfície do metal, mas em ambiente propício à formação de filme, o contato tribológico de duas superfícies em movimento promove o desgaste destes e o metal volta a estar exposto ao ambiente e sujeito à formação de novos filmes. As partículas de desgaste resultantes destes mecanismos, usualmente óxidos, são muito mais rígidos que o próprio metal. Desta forma o processo de desgaste é acelerado.

Os mecanismos de desgaste originam partículas ou resíduos de várias formas e dimensões. Em ensaios ou na caracterização de uma situação real, essas partículas podem ser observadas ao microscópio e analisadas em relação a sua composição química. A importância destas análises reside na obtenção de pistas sobre os mecanismos predominantes de desgaste que originam as partículas. Uma observação clínica do desgaste da estrutura metálica em titânio mostrou aumento na degradação mecânica, ao comparar-se com as ligas metálicas odontológica. Outros autores [68] observaram um desgaste mais severo nas ligas de titânio em relação ligas de CoCrMo. Apesar da importância da resistência ao desgaste, estudos detalhados sobre a performance do desgaste e atrito do titânio são escassos.

1.2.2 Do Dente (antagonista)

Os dentes, formados por tecidos diferenciados e de origem embriológica diversa, estão constituídos por um tecido conjuntivo frouxo – a polpa – protegida e contida por dois tecidos mineralizados, a dentina e o esmalte. O esmalte, de origem ectodérmica, é o mais denso substrato biológico mineralizado do corpo humano e é composto por dois tipos de fases, uma orgânica e uma inorgânica. O componente mineral constitui cerca de 95% do esmalte, sendo composto primordialmente por fosfato de cálcio em forma de cristais hexagonais de hidroxiapatita. As estruturas semelhantes às hastes são chamadas de prismas de esmalte, que apresentam um diâmetro de 3-6 μm . Estes prismas são separados por um fino prisma orgânico, perpendicular a junção amelo-dentinária [70,71], e matriz orgânica/protéica que compõem 1% do esmalte, sendo o restante água. A microestrutura altamente organizada do esmalte é o que caracteriza as propriedades mecânicas desta parte

do dente. As características mecânicas do esmalte, e a relação entre estas propriedades e sua estrutura química, têm um papel importante no estudo do desgaste, no desenvolvimento de dentifrícios, na prevenção e restauração dentária.

O esmalte dentário é o mais resistente ao desgaste do que a dentina, tanto para o dente decíduo quanto para o dente permanente. O desgaste ocorre principalmente na superfície oclusal da coroa dentária [72]. Entretanto, o desgaste excessivo pode reduzir a função mastigatória, influenciando o crescimento facial da criança ou resultando em uma desordem bucal, com maior sensibilidade dos dentes, DTM, entre outras [73].

A literatura odontológica descreve formas adicionais de processos destrutivos crônicos que, podem levar a perda irrevogável de estrutura dentária [74], incluindo lesões de cárie, trauma e ação corrosivo-erosivo pelos alimentos e bebidas [75,76]. Alguns pesquisadores [77,78] usaram modelo “*in vitro*” para comparar o potencial erosivo de diferentes bebidas em dentes humano, e depois da imersão em bebidas com pH baixo, a microdureza de superfície dos dentes foi reduzida.

A caracterização das propriedades mecânicas do esmalte e como as tensões são distribuídas para o dente durante a mastigação, são fundamentais para prever o “*stress*” e a tensão produzidas pelas restaurações dentárias [79].

O esmalte dentário apresenta uma estrutura homogênea e sólida devido a relação dos túbulos dentinários com a junção amelo-dentinária, em que a dureza diminui com a variação na morfologia (aumento da densidade de túbulos) e nas diferentes propriedades dos materiais que constituem o esmalte [80]. A interface entre a dentina e o esmalte, conhecida como a junção amelo-dentinária, possui um papel chave na função do dente, por permitir que o esmalte e a dentina trabalhem juntos por um longo período, durante os ciclos mastigatórios. Estudos da junção têm sido realizados por imuno-histoquímica [81], microscopia de transmissão e

MEV [82,83], autofluorescência [84] e, espectroscopia Raman [85]. As funções desta camada também foram estudadas por AFM e nano-indentação [86,87], e foi observado que a junção pode deter a propagação de rachaduras [88] prevenindo falhas neste sistema.

O efeito da orientação dos túbulos na dureza dos dentes foi verificado por Xu et al. 1998 [89], no qual avaliaram por meio de dureza Vickers e MEV, a anisotropia das propriedades mecânicas do dente. A dureza e módulo de elasticidade foram maiores na área oclusal comparadas às seções longitudinais. Lees e Rollins 1972 [90] encontraram um módulo de elasticidade de 125 e 115 Gpa nas áreas oclusais e longitudinais, respectivamente. Contudo, existe uma forte inter-relação entre as rachaduras formadas na superfície do esmalte com a orientação dos túbulos dentinários e sua microestrutura [89].

Vários estudos têm analisado as variações nas propriedades do esmalte e as orientações dos prismas [91-93]. Alguns autores verificaram que a dureza e o módulo de elasticidade dos dentes são maiores na região oclusal do que na axial, devido ao grau de mineralização do tecido, variando em 1% no volume de hidroxiapatita mineralizada [94]. Esta caracterização mecânica indica que existe variação nos dentes quanto às propriedades do esmalte.

O atrito do elemento dentário é um processo natural e inevitável [73]. Em pessoas jovens a camada de esmalte possui em torno de 2 a 3 mm e recobre todo o elemento dentário. Entretanto, com a idade e vários fatores patológicos, o esmalte vai sendo degradado pela mastigação. Compreender o comportamento do atrito e do desgaste do dente humano pode ajudar no tratamento clínico e no desenvolvimento de novos materiais restauradores.

Até o momento uma grande quantidade de dispositivos têm sido utilizados para teste de desgaste dentário. É compreensível que uma simples máquina de produção de desgaste no sistema de pino-disco não consiga reproduzir a

complexidade das condições da cavidade bucal. Entretanto, alguns simuladores sofisticados foram desenvolvidos e apresentam algumas particularidades que obtiveram sucesso em reproduzir procedimentos clínicos de restaurações de dentes humanos. A principal razão para esta simulação é o desenvolvimento de um novo aparelho que possa simular movimentos fisiológicos ou padrões de mastigação existentes na cavidade bucal.

A mastigação é um processo complexo e composto. Parâmetros que caracterizam a mastigação como forças de mordida, velocidade e a aceleração da mandíbula variam e dependem do tipo de alimento, tamanho do bolo alimentar, ação química e física da saliva além de fatores fisiológicos. Existem muitas descrições dos ciclos mastigatórios [95], e esses são divididos em duas fases: I – fase de fechamento: quando os dentes são levados em contato; e II – fase de abertura: quando os dentes são separados. Durante a primeira fase o alimento é comprimido, e se opõe ao contato dos dentes. Nesta fase um dos fatores importantes para avaliar a força mastigatória é o tipo de alimento, sendo os molares os principais dentes para realizar esta função, devido a sua forma complexa que leva à dinâmica mastigatória [96].

É bem conhecido que a força utilizada na mastigação não é constante. Com base em muitos trabalhos pode-se supor que a forma da curva de força é semelhante à metade positiva de uma curva de seno [97]. Entretanto, Kohyama et al., 2004 [98] mostraram que a cinética da mastigação demonstra uma curva assimétrica, e depende do tipo de alimento ingerido, sendo que os valores podem variar entre 33 a 37 N para os incisivos e de 100 a 127 N para os molares. Os maiores valores foram registrados por Osborn et al., 1997 [99], que também apontaram variação na máxima força de mordida (70-370N). Na visão da tribologia, é mais importante o contato do que a força aplicada [100]. Existe na literatura uma grande controvérsia em relação aos valores de pressão aplicada nos dentes, uma

vez que a pressão requerida em sua cinética específica na mandíbula depende da consistência do alimento.

A cinética da mastigação é dependente do paciente e do tipo de alimentação [101]. Existem tipos de testes e pesquisas que simulam as condições reais de mastigação e tentam reproduzir o que acontece na cavidade bucal. Assim é importante registrar o atrito nesses testes, para permitir obter as características do processo mastigatório e utilizá-los para avaliar a resistência ao desgaste do material odontológico investigado [102].

O comportamento do desgaste do esmalte humano em forças cíclicas é substancialmente diferente daquelas de contato constante. O tipo de força tem influência no processo de desgaste [103]. O efeito e o tipo de carga utilizada foram também confirmados durante o experimento [97]. Sendo que, grandes problemas foram encontrados em tribômetros unidirecionais, em que a taxa de desgaste é menor em até 10 vezes, quando comparado com aparelhos que realizam movimento bidirecional. Entretanto, a força da mordida aumenta no final da mastigação [104]. Em consequência, o desgaste sofrido pelo dente é diferente durante o mesmo ciclo mastigatório.

1.3 Tribocorrosão

Tribocorrosão é definida como um processo de degradação resultante da ação combinada de desgaste mecânico e químico (ou eletroquímico), sendo de extrema importância entender que estes dois mecanismos funcionam concomitantemente, de uma maneira complexa, em que a corrosão é acelerada pelo desgaste mecânico, e simultaneamente o desgaste pode ser afetado pelo fenômeno de corrosão [105].

Muitos aspectos relacionados com o mecanismo de tribocorrosão não estão completamente compreendidos, devido principalmente a alta complexidade dos mecanismos químicos, eletroquímicos, físicos e processos mecânicos, além de que a prática da tribocorrosão ainda não está bem definida [106]. Embora o tema tribocorrosão seja muito interessante e importante, ainda não foi amplamente estudado. Os estudos voltados para a compreensão da tribocorrosão utilizam-se de diferentes dispositivos no sistema tribológico: contato de dois corpos (superfícies) ou três corpos (Figura 1) [107].

Em todos os tipos de contatos, no sistema de tribocorrosão, diferentes tipos de estruturas podem ser utilizadas como antagonista no contato com uma placa. Este antagonista (contra-corpo) é normalmente um pino, cilíndrico, cone, ou uma esfera. Em todos os casos, o pino tem uma superfície lisa, e o contato é bem definido. Entretanto, o alinhamento do contato na superfície é extremamente crítico, para a reprodução dos resultados. O contato em forma de esfera está livre de problemas de alinhamento, mas a área tem um contato menos definido e pode variar muito durante o experimento devido a formação de ranhuras de desgaste [107].

O sistema pino-disco convencional inclui um contato de deslizamento, podendo conter a presença de uma solução, caracterizando um sistema de tribocorrosão em que o pino desliza sobre uma placa ou um disco, em movimentos circulares. Outro dispositivo é o pino com deslizamento linear alternativo, onde este realiza movimentos em linha reta. Em ambos os casos, ou em outros sistemas tribológicos, o comportamento da tribocorrosão pode ser calculado localmente em pequenas superfícies. Landolt et al., 2001 [107], sugeriram que os valores do coeficiente de atrito entre os diferentes sistemas experimentais usados são similares. Entretanto, diferenças significantes foram observadas no volume total de desgaste e nos valores obtidos na densidade de corrente, sendo que o fenômeno

de tribocorrosão em cada sistema pode ser influenciado pela posição da placa e do pino.

Neste estudo, um único sistema foi selecionado baseado na aplicação prática e/ou nos objetivos deste estudo. Para estudar o efeito da tribocorrosão em materiais odontológicos com aplicação em prótese dentária, o teste de deslizamento linear alternativo foi selecionado, para que fosse simulado o desgaste promovido pelos movimentos cíclicos da mastigação entre as duas interfaces, metal com o órgão dentário. Para melhor aproximação da real condição bucal, saliva artificial foi empregada como solução eletroquímica (eletrólito) e o dente humano como o antagonista (contra-corpo).

Em relação ao procedimento eletroquímico utilizado no estudo dos mecanismos de tribocorrosão, Ponthiaux et al., 2004 [108] descreveram através do estudo da tribocorrosão de ligas AISI 316 e ligas de ferro-níquel imersas em ácido sulfúrico 0.5M, deslizando contra um corindo¹ (Al_2O_3), que as técnicas aplicadas a tribocorrosão podem ser realizadas em: medidas de potencial em circuito aberto (OCP), medidas de polarização potenciodinâmica, e impedância eletroquímica (EIS), concluindo que as técnicas eletroquímicas oferecem informações essenciais à compreensão da tribocorrosão.

Com este trabalho, Ponthiaux et al., [106] relacionaram as reações eletroquímicas em todos os sistemas de tribocorrosão, principalmente relacionadas a processos cinéticos, em que as técnicas eletroquímicas podem oferecer informações sobre a velocidade de corrosão, velocidade de passivação, especialmente na ação mecânica em área de contato, e a velocidade de restauração do filme passivo. Além disso, medidas podem ser realizadas com as técnicas eletroquímicas para melhor compreender as condições de atrito e o próprio mecanismo de desgaste. Estas informações podem ser obtidas pois sobre as

¹ Mineral trigonal utilizado também como abrasivo

condições de deslizamento, o processo de desgaste é altamente dependente do estado eletroquímico da superfície (oxidação, ou desgaste abrasivo).

Estudos mais recentes sugerem novas técnicas eletroquímicas para o estudo do comportamento tribo-corrosivo dos materiais, com a aplicação da técnica do ruído eletroquímico (ENT), tanto em estudo de “*fretting*” quanto de deslizamento linear de aço inoxidável, no qual a análise é realizada por meio da flutuação do potencial e corrente frente ao eletrodo [109,110]. Adicionalmente, os autores verificaram que existem numerosas diferenças entre o ENT, sistema de corrosão e de desgaste-corrosão, sendo que a maior diferença está na interação do mecanismo de corrosão com o desgaste, que não aparece nos testes de corrosão [110].

Figura 2. Parâmetros que afetam o sistema de tribocorrosão no contato de deslizamento, sobre controle eletroquímico.

Dentro do sistema tribo-corrosivo, vários fatores podem afetar os parâmetros eletroquímicos e mecânicos. Entretanto, existem muitos outros fatores

que influenciam o sistema de tribocorrosão. A figura 2 ilustra os fatores mais importantes.

Analisando a Figura 2, existem diferentes variáveis que afetam o sistema de tribocorrosão que estão relacionadas e combinadas. O sistema é condicionado pela solicitação mecânica que está relacionada com o “*design*” e a funcionalidade do equipamento. A condição eletroquímica resulta do contato da solução com o material, além das propriedades da superfície da amostra e do antagonista [28,107].

Este sistema é muito complexo e, usualmente a influência destes parâmetros no comportamento tribo-corrosivo é mutuamente dependente e não possuindo ações independentes, confirmando a importância da correta seleção das variáveis mecânicas e eletroquímicas para a realização do experimento de tribocorrosão.

Existem alguns fatores que merecem uma atenção especial, quando se trata da cavidade bucal, tais como a influência da presença de terceiro corpo (Figura 1B), rugosidade de superfície e transferência de material, além do pH. O conceito de terceiro corpo foi introduzido para discutir a velocidade de acomodação dos contatos tribológicos devido a presença de um fluído, partícula ou de ambos, sendo que sua presença na zona de contato leva a uma ação abrasiva crítica que pode acelerar o desgaste ou diminuir o atrito, dependendo de suas propriedades físicas ou do número de partículas presentes [54].

A quantidade de partículas presentes na área de contato tribológico depende da sua velocidade de formação devido ao desgaste e sua velocidade de desprendimento da superfície. Este número de partículas depende do aparato experimental utilizado, incluindo a geometria do contato, a presença ou não de vibrações (estabilização mecânica) e o tipo de deslizamento, além das condições

eletroquímicas que podem influenciar a velocidade de formação e as propriedades dos resíduos de desgaste.

A degradação mecânica, química ou de ambos, nos materiais metálicos utilizados em próteses podem gerar micro ou nano-partículas levando a inflamação tecidual e reações alérgicas, especialmente devido a liberação de íons [111]. Landolt et al., 2001 [107], investigando o efeito do terceiro corpo em ensaios de tribocorrosão em deslizamento, encontraram considerável fluxo de material formado e liberado para o meio, formando assim o terceiro corpo, definido como resíduos de desgaste. Estes autores concluíram que o efeito sinérgico na tribocorrosão é resultado do mecanismo eletroquímico e mecânico, principalmente na formação, propriedade e tempo de liberação das partículas de residuais (terceiro corpo).

Em relação à rugosidade, esta tem importante papel na tribocorrosão, por afetar a velocidade de despassivação e o mecanismo de desgaste. Quando uma superfície dura desliza sobre uma superfície mole, a rugosidade da superfície mole adapta-se rapidamente à condição de deslizamento, mas se àquele material mais duro possui uma superfície rugosa, levará ao desgaste abrasivo do material mole, onde o filme passivo é localmente removido e a repassivação é ligeiramente maior. Quando o material mais duro é bem polido, a abrasão da superfície mole é reduzida. Entretanto, a deformação plástica pode ocorrer, contribuindo para a ruptura do filme passivo [107].

Este mesmo processo pode levar a impactação do terceiro corpo no antagonista, influenciando diretamente o sistema tribo-corrosivo. Este fator é conhecido como transferência de material, que acontece nas áreas de contato tribológicos e são frequentemente observados nos deslizamentos de superfícies moles em duras. Geralmente, a transferência leva a alteração no atrito e nas condições de desgaste da área de contato. A extensiva transferência de material

depende, principalmente das condições eletroquímicas, entre outras, afetando a velocidade de desgaste mecânico [107].

Alguns ensaios tribo-químico visaram inicialmente entender a interação dos materiais com o osso, durante e posterior implantação. Para tal, ensaios de “*fretting*” foram realizados, entre eles S. Barril et al., 2004 [112], que estudaram a influência do “*fretting*” no comportamento tribo-corrosivo do Ti-6Al-4V em uma solução de 0.9 wt% de NaCl (cloreto de sódio), observando que a resposta eletroquímica da liga é afetada pelo “*fretting*”.

L. Duisabeau et al., 2004 [113], estudaram o efeito do meio no “*fretting*” de materiais metálicos para implantes ortopédicos. A liga Ti-6Al-4V e o aço inoxidável (AISI 316L SS) foram selecionados e testes foram realizados em ambientes seco e em meios fisiológicos artificiais. O resultado obtido mostrou que a introdução da solução reduziu a interação entre as duas superfícies, i.e., reduzindo o atrito. Contudo, o estudo mostrou que a presença da solução altera os resultados, assim como a natureza da amostra, da carga aplicada e do potencial eletroquímico.

O comportamento da tribocorrosão foi verificado por Choubey et al., 2004 [114], que estudaram biomateriais (TiCp, Ti-6Al-4V, Ti-5Al-2.5Fe, Ti-13Nb-13Zr, and Co-28Cr-6Mo) em fluídos corporais (solução de Hank's). O teste contou com ensaios de “*fretting*” (10000 ciclos), uma carga normal de 10N, um “*stroke*” de 80 μm , em uma frequência de 10 Hz. Os resultados mostraram um coeficiente de atrito em torno de 0.46-0.50 para as ligas de titânio, com exceção da liga de Ti-5Al-2.5Fe, sugerindo que houve uma ação mecânica abrasiva mais acentuada para as ligas de titânio. A transferência de material foi observada assim como ranhuras e fendas, que podem ser relacionadas com a deformação plástica sobre o “*stress*” tribológico.

O comportamento, como observado pelas citações anteriores, da ação combinada da degradação mecânica e química é fundamental para o sucesso do material metálico. Contudo, neste sistema, a passivação e a degradação da

superfície têm um papel fundamental na performance e no tempo de vida do material. Os filmes passivos da tribocorrosão são devidos ao comportamento químico e mecânico desses materiais com a proteção do filme de óxidos anteriormente removido [115]. A compreensão da evolução da repassivação da superfície após o dano mecânico ou destruição do filme passivo pode oferecer informações importantes sobre o sistema tribo-corrosivo [28].

A resistência à corrosão dos materiais metálicos é devida a espontânea formação de uma camada de óxido de proteção na superfície do material, após a exposição ao oxigênio ou à água, especialmente para o titânio [116-119]. O material mais estudado frente a ensaios de tribocorrosão é o titânio, e o principal constituinte do filme passivo deste material é o dióxido de titânio (TiO_2), que se forma espontaneamente na superfície e que se regenera mesmo que destruído. Normalmente consiste de um filme muito fino (10 nm) e com uma alta densidade de defeitos. Contudo, a natureza deste filme poroso é dependente da natureza da liga e da solução [118,120-122].

Os estudos das propriedades do filme passivo em TiCp e das ligas de titânio foram verificados por Shukla et al., [122] em condições similares ao corpo humano (Solução de Hank's), mostrando que existe a formação espontânea do filme passivo nesta solução. Adicionalmente, quando aplicado um potencial de passivação anódico ocorre um crescimento desordenado do filme passivo, com a presença de TiO_2 e alguns TiO_3 (trióxido de titânio), com menor resistência para a liga de Ti-13.4Al-29Nb que obteve um filme com características quebradiças.

Huang et al., 2005 [123] realizaram a caracterização do óxido de titânio, no crescimento do filme passivo em 0.9% de NaCl. Os autores verificaram que no meio aquoso, os óxidos tipicamente encontrados na superfície do titânio é o TiO_2 . Entretanto, é mais comum a mistura de outros óxidos incluindo TiO , Ti_2O_3 e TiO_2 , observando que as propriedades químicas desta camada de óxido tem papel

importante na biocompatibilidade e no futuro sucesso do material [118,119,124,125].

Entretanto, Marino et al., 2004 [117] estudaram o processo de dissolução do titânio e da liga de titânio em saliva artificial, e mostraram que existe a quebra da camada de óxido após algum tempo de inserção diminuindo a resistência à corrosão. Este processo foi seguido pelo processo de dissolução e conseqüentemente processo de integração. Ao mesmo tempo este filme pode ser arranhado ou destruído durante movimentos mastigatórios em contato com os dentes, pela abrasão, semelhante ao que acontece com o implante metálico durante a implantação no tecido ósseo [126], que causa a destruição ou a diminuição da espessura do filme passivo, promovendo um aumento grave na velocidade de corrosão [120].

Nas condições de tribocorrosão, após danificar por processos mecânicos a superfície do metal e com conseqüente dano do filme passivo, a superfície ativa tenta se reorganizar, surgindo o fenômeno de repassivação. Este processo implica uma alteração da superfície do metal com várias reações, i.e., uma reação de transferência de cargas na interface que produz a dissolução iônica [127].

A repassivação pode ser definida como um processo de nucleação e crescimento de um novo filme passivo na superfície do metal exposto [126,128]. Além disso, o mecanismo de formação do filme pode ser aplicado na evolução da repassivação, sendo baseados nos modelos de trabalhos pioneiros, em que o crescimento do filme passivo ocorre pela transferência de íons da superfície metálica através de um campo elétrico elevado [128]. A velocidade do crescimento do filme pode ser controlada pelos movimentos dos íons na interface entre a superfície e o filme; espessura do filme; e, na interface do filme com a solução. O novo filme passivo tem diferentes propriedades eletroquímicas no exterior da superfície formada. Assim, quando o dano mecânico é promovido no material

metálico, esta superfície sofrerá três diferentes processos: 1 – reestabilização da dupla camada elétrica; 2 – dissolução de íons através área utilizada; e 3 – formação de um filme de óxido (repassivação).

O filme é considerado completamente removido quando o óxido não está presente na superfície e a área ficará com menor proteção, susceptível a agressividade da solução que está diretamente em contato com o metal fresco. Entretanto, o filme passivo pode ser considerado parcialmente removido quando uma pequena parte é removida da superfície metálica e ainda sendo protegida pelo camada de óxidos [127] (Figura 3).

Figura 3. Modelo de tribocorrosão: (A) pino em contato com o substrato; (B) pino removendo parte do filme passivo.

Outros autores propuseram diferentes modelos sobre o crescimento do filme passivo, como por exemplo, Olsson et al., [129] relataram a resposta da corrente em um experimento pino-disco. Duas diferentes geometrias foram consideradas: antagonista inerte no substrato metálico e antagonista metálico no substrato inerte. Neste trabalho, um antagonista inerte em um substrato metálico foi utilizado, sendo que quando empregado esta configuração, foi assumido que o antagonista deslizava e instantaneamente removia certa fração ou todo o filme, promovendo um aumento da corrente seguida pelo processo de repassivação.

É assumido que o filme é gradualmente removido durante o desgaste, até que um equilíbrio seja alcançado entre o filme removido e o re-crescimento do filme, por intermédio da cinética de repassivação (Figura 4). Então, o modelo apresentado está baseado na hipótese do crescimento do filme, limitado pela reação na interface [130] metal-solução. Para melhor compreensão, a Figura 4 ilustra o comportamento de repassivação na área desgastada após o ensaio de tribocorrosão.

Figura 4. Esquema da ruptura do filme passivo e o crescimento do novo filme. (i – corrente)

A Figura 4A ilustra o substrato metálico com o filme passivo formado na superfície, seguido da Figura 4B com a área central representando a destruição do filme passivo pelo processo mecânico. A figura 4C ilustra o crescimento de um novo filme na área desgastada e na Figura 4D a completa reestruturação do filme passivo.

Cho et al., 2000 [128] analisaram, quantitativamente, a cinética da repassivação do aço inoxidável (Fe-Cr-Ni-Mo) baseada no modelo de condução em campo iônico. Os resultados mostraram importantes informações na compreensão da cinética de crescimento do filme passivo, no efeito da presença de diferentes elementos na liga (Cr, Mo, W, e Ni). Os autores observaram que o filme é quebrado pelas ranhuras, e a corrente anódica da área aumenta abruptamente devido à reação de oxidação, e diminuindo com o processo de repassivação.

Alguns autores sugerem a existência da relação entre a evolução da repassivação baseada nos resultados do potencial de corrosão. Hanawa et al.,

1998 [126] estudaram a repassivação do titânio e do filme em sua superfície em líquidos biológicos. Sugeriram a evolução da repassivação baseado nos resultados do potencial de corrosão, relatando o fato que quando a abrasão é interrompida, os valores do potencial em circuito aberto aumentam, de acordo com a lei logarítmica $\Delta E = b_E \log t + k$, indicando a formação do filme de proteção. Nesta equação, t (s) é o tempo após a interrupção da abrasão e b_E e k são constantes determinadas pelos tipos de solução em que cada espécime é desgastado. Os autores concluíram que a velocidade de repassivação do titânio é menor na solução biológica do que em soluções salinas, indicando que a liberação de ions na solução biológica quando a destruição do filme é maior.

Contu et al., 2004; 2005 [131,132] sugeriram que quando o antagonista entra em contato com a superfície do metal, o potencial do Ticp e da liga de titânio cai abruptamente devido à criação de uma superfície metálica simples e exposta ao eletrólito. Entretanto, quando a ação abrasiva pára, o potencial volta novamente a aumentar.

Dentre todos estes efeitos sinérgicos, especialmente entre os fenômenos mecânicos e químicos, existe a perda de material, que é uma somatória do desgaste mecânico e corrosivo, sendo que alguns pesquisadores discutem também a existência da perda de material pelo processo tribo-corrosivo [107,133]. Watson et al., 1995 [133] expressaram a relação entre a degradação mecânica e química na tribocorrosão como sendo: $T = W + C + S$, onde T é o total da degradação, W a degradação devido ao desgaste mecânico sem corrosão, C a degradação química livre de desgaste mecânico e S a contribuição sinérgica. Claramente, existe uma forte necessidade de se entender melhor o mecanismo dos fenômenos que governam os movimentos sinérgicos da tribocorrosão. Este efeito foi encontrado no estudo de Landolt et al., 2004 [134], que na interpretação mecânica, o experimento

de tribocorrosão, mostra influência na caracterização química e física, assim como do terceiro corpo (resíduo).

1.4 Proposição

Tendo em vista as considerações acima relatadas o objetivo deste trabalho é avaliar o comportamento de ligas metálicas odontológicas, CoCr, NiCr, NiCrTi e o Tícp, frente a ensaios de tribocorrosão.

1.5 Referências

1. Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. In: Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine; 2^{sd} ed. Pressed by Academic Press, 2004.
2. Adell R, Lekholm U, Rockler, B.; Brånemark PI. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Int J Oral Surg 1981;10:387-416.
3. Géis-Gerstofer J. In vitro corrosion measurements of dental alloys. J Dent 1994;22:247-251.
4. Anusavice KJ. In: Materiais Dentários de Phillips. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. p.709.
5. Thylstrup A, Fejerskov O. In: Textbook of clinical cariology. Ed: Munksgaard, Copenhagen; 2001.
6. Pinto MM, Cesar PF, Rosa V, Yoshimura HN. Influence of pH on slow crack growth of dental porcelains. Dent Mater. 2007 Nov 13 [Epub ahead of print].

7. Schipper RG, Silletti E, Vingerhoeds MH. Saliva as research material: Biochemical, physicochemical and practical aspects. *Arch Oral Biol* 2000;52:1114-35.
8. Ferguson DB, Botchway CA. A comparison of circadian variation in the flow rate and composition of stimulated human parotid, submandibular and whole salivas from the same individuals. *Arch Oral Biol* 1980;25:559–68.
9. Gusman H, Leone C, Helmerhorst EJ, Nunn M, Flora B, Troxler RF, Oppenheim FG. Human salivary gland-specific daily variations in histatin concentrations determined by a novel quantitation technique. *Arch Oral Biol* 2004;49:11-22.
10. Mandel ID. Relation of saliva and plaque to caries. *J Dent Res* 1974;53:246–66.
11. Battino M, Ferreiro MS, Gallardo I, Newman HN, Bullon P. The antioxidant capacity of saliva. *J Clin Periodontol* 2002;29:189–94.
12. Bardow A, Moe D, Nyvad B, Nauntofte B. The buffer capacity and buffer systems of human whole saliva measured without loss of CO₂. *Arch Oral Biol* 2000;45:1-12.
13. Hanawa T. In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering A* 1999;267:260–266.
14. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics* 2004;86:320–329.
15. Souder W, Sweeney WT. Is mercury poisonous in dental amalgam restorations? *Dental Cosmos* 1931;123:1145-1152.
16. Swartz ML, Phillips RW, Tannir MD. Tarnish of certain dental alloys. *Journal of Dental Research*, 1958;37:837-847.
17. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *Journal of Dental Research* 1963;42:1183-1197.

18. Meyer JM, Wirthner JM, Barraud R, Susz CP, Nally JN. Corrosion studies on nickel-based casting alloys. In: Corrosion and Degradation of Implant Materials, ed. B. C. Syrett and A. Acharya. ASTM STP 684. American Society for Testing and Materials, 1979, p.295-315.
19. Darvell BW. The development of an artificial saliva for in vitro amalgam corrosion studies. *Journal Oral Rehab* 1978;5:41-49.
20. Leung VW, Darvell BW. Artificial salivas for in vitro studies of dental materials. *J Dent* 1997;25:475-84.
21. Hsu HC, Yen SK. Evaluation of metal ion release and corrosion resistance of ZrO₂ thin coatings on the dental Co-Cr alloys. *Dent Mater* 1998;5:339-346.
22. Sarkar NK, Fuys RA, Stanford JW. The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys. *J Dent Res* 1979;58:1572-1577.
23. Erickson I, Lekholm U, Bränemark PI, Lindhe J, Glantz PO, Nyman S. A clinical evaluation of fixed bridge restorations supported by the combination of teeth and osseointegrated titanium implants. *J Clin Periodontol* 1986;13:307-312.
24. Palaghias G, Eliades G, Vougiouklakis G. In vivo corrosion behavior of gold-plated versus titanium dental retention pins. *J Prosthet Dent* 1992;67:194-198.
25. Reclaru L, Meyer JM. Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys. *J Dent* 1994;22:159-168.
26. Kedici SP, Aksüt AA, Kılıçarslan MA, Bayramoglu G, Gökdemir K. Corrosion behavior of dental metals and alloys in different media. *J Oral Rehab* 1998;25:800-808.
27. Bayramoglu G, Alemdaroglu T, Kedici S, Aksüt A A. The effect of pH on the corrosion of dental metal alloys. *J Oral Rehab* 2000;27:563-575.
28. Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear* 2006;261:994-1001.

29. Brune D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials* 1986;7:163-175.
30. Brune D, Hultquist G, Leygref C. Corrosion resistance of a passivated and non-passivated cobalt-chromium alloy. *Scand J Dent Res* 1984;92:262-267.
31. Schmalz G, Garhammer P. Biological interactions of dental alloys with oral tissues. *Dent Mater* 2002;18:396–406.
32. Setcos JC, Babaei-Mahani A, Silvio LD, Mjör IA, Wilson NH. The safety of nickel containing dental alloys. *Dent Mater* 2006; 22: 1163-8.
33. Hildebrand HF, Veron C, Martin P. Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview. *Biomaterials* 1989;10:545–548.
34. Mjör IA, Christensen GJ Assessment of local side effects of casting alloys. *Quintessence Int* 1993;24:343-51.
35. Wylie CM, Shelton RM, Fleming GJ, Davenport AJ. Corrosion of nickel-based dental casting alloys. *Dent Mater* 2007;23:714-23.
36. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent* 2000;83:223-34.
37. Geurtsen W. Biocompatibility of dental casting alloys. *Crit Rev Oral Biol Med* 2002;13:71-84.
38. Canay S, Oktemer M. In vitro corrosion behavior of 13 prosthodontic alloys. *Quintessence Int* 1992;23:279-287.
39. Johansson BI, Lucas, LC, Lemons JC. Corrosion of copper, nickel, and gold dental casting alloys: An in vitro and in vivo study. *J Biomed Mater Res* 1989;23:349-361.
40. Espevik S. Corrosion of base metal alloys in vitro. *Acta Odontol. Scand* 1978;36:113-117.
41. Nomoto S, Ano M, Onese M. Microprobe for measurement of corrosion of metallic restoration of in mouth. *Journal of Dental Research* 1979;7:1688-1695.

42. Reclaru L, Meyer JM. Zonal coulometric analysis of the corrosion resistance of dental alloys. *Journal of Dentistry* 1995;23:301-311.
43. Lucas LC, Dale P, Buchanan R, Gill Y, Griffin D, Lemons JE. In vitro vs in vivo corrosion analyses of two alloys. *J Invest Surg* 1991;4:13-21.
44. Luthy H.; Marinello CP, Reclaru L, Scharer P. Corrosion considerations in the brazing repair of cobalt-based partial dentures. *Journal of Prost Dent* 1996;75:515-524.
45. Chern-Lin JH, Lo SJ, Ju CP. Biocorrosion study of titanium-nickel alloys. *Journal of Oral Rehab* 1996;23:129-134.
46. Hruska AR, Borelli P. Quality criteria for pure titanium casting, laboratory soldering, intraoral welding, and a device to aid in marking uncontaminated castings. *J. Prosthet Dent* 1991;66:561-565.
47. Williams DF. In: *Biocompatibility of Clinical Implant Materials*; Vol. I; Senior Lecture in Dental and Medical Materials, Dep. of Dental Sciences, University of Liverpool, England, 1987.
48. Jones FH. Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials. *Surface Science Report* 2001;42:75-205.
49. Bumgardner JD, Lucas LC. Surface analyses of nickel-chromium dental alloys. *Dent Mater* 1993;9:252-259.
50. Géis-Gerstofer J, Pässler K. Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. *Dent Mater* 1994;9:177-181.
51. Marino CEB, Mascaro LH. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004;568:115-120.

52. Cai Z, Nakajima H, Woldu M, Berlund A, Bergman M, Okabe T. In vitro corrosion resistance of titanium made using different fabrication methods. *Biomaterials* 1999;20:183-190.
53. Huang HH. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res* 2002;60:458-465.
54. Hutchings IM. In: *Tribology – Friction and Wear of Engineering Materials*. 1st ed. Great Britain: St Edmundsbury; 1992. p.14.
55. Kimura Y, Sekizawa M, Nitani A. Wear and fatigue in rolling contact. *Wear*, 2002;253:9-16.
56. Mair LH. Wear in dentistry – current terminology. *J Dent* 1992;20:140-4;
57. Mandikos MN, McGivney GP, Davis E, Bush PJ, Carter JM. A comparison of the wear resistance and hardness of indirect composite resins. *J Prosthet Dent* 2001;85: 386-95.
58. Stemp M, Mischler S, Landolt D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid. *Wear* 2003;255:466-475.
59. Xiao L, Rosen BG, Amini N, Nilsson PH. A study on the effect of surface topography on rough friction in roller contact. *Wear* 2003;254:1162-1169.
60. Carlsson GE, Egermark I, Magnusson T. Predictors of signs and symptoms of temporomandibular disorders: a 20-year follow-up study from childhood to adulthood. *Acta Odontol Scand* 2002;60:180-5.
61. John MT, Frank H, Lobbezoo F, Drangsholt M, Dette KE. No association between incisal tooth wear and temporomandibular disorders. *J Prosthet Dent* 2002;87:197-203.
62. Wang W, DiBenedetto AT, Goldberg AJ. Abrasive wear testing of dental restorative materials. *Wear* 1998;219:213-219.

63. Bijwe J, Logani CM, Tewari US. Influence of fillers and fibre reinforcement on abrasive wear resistance of some polymeric composites. *Wear* 1990;138:77-92.
64. McKinney JE. Apparatus for measuring wear of dental restorative materials. *Wear* 1982;76:337-347.
65. de Gee AJ, Pallav P. Occlusal wear simulation with the ACTA wear machine. *J Dent*. 1994;22 Suppl 1:S21-7.
66. Qu J, Blau PJ, Watkins TR., Cavin OB, Kulkarni NS. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces. *Wear* 2005;258:1348-1356.
67. Syverud M, Okabe T, Herø H. Casting of Ti-6Al-4V alloy compared with pure Ti in an Ar-arc casting machine. *Eur J Oral Sci* 1995;103:327-30.
68. Ohkubo C, Shimura I, Aoki T, Hanatani S, Hosoi T, Hattori M, Oda Y, Okabe T. Wear resistance of experimental Ti-Cu alloys. *Biomaterials*. 2003;24:3377-81.
69. Kustas F, Mishra B, Zhou J. Fabrication and characterization of TiB₂/TiC and tungsten co-sputtered wear coatings. *Surface and Coatings Technology* 2002;153:25-30.
70. Meckel AH, Griebstein WJ, Neal RJ. Structure of mature human dental enamel as observed by electron microscopy. *Arch Oral Biol* 1965;10:775-83.
71. Ten-Cate AR. *Histologia Bucal*, 5^a.edição. Guanabara Koogan S.A, Rio de Janeiro, 2001.
72. Magne P, Oh WS, Pintado MR, DeLong R. Wear of enamel and veneering ceramics after laboratory and chairside finishing procedures. *J Prosthet Dent*. 1999;82:669-79.
73. Koczorowski R, Włoch S. Evaluation of wear of selected prosthetic materials in contact with enamel and dentin. *J Prosthet Dent* 1999;81:453-9.
74. Zipkin I, Mc Clure FJ. Salivary citrate and dental erosion. *J Dent Res* 1949;28:613–626.

75. Lussi A. Dental erosion - Clinical diagnosis and case history taking. *Eur J Oral Sci* 1996;104:191–198.
76. Maupomé G, Díez-de-Bonilla J, Torres-Villaseñor G, Andrade-Delgado L, Castaño V. In vitro quantitative assessment of enamel microhardness after exposure to eroding immersion in a cola drink. *Caries Res* 1998;32:148–153.
77. Lussi A, Jäggi T, Schärer S. The influence of different factors on in vitro enamel erosion. *Caries Res* 1993;27:387–393.
78. Lussi A, Jäggi T, Schärer S. Prediction of the erosive potential of some beverages. *Caries Res* 1995;29:349–354.
79. Spears IR. A three-dimensional finite element model of prismatic enamel: a re-appraisal of the data on the Young's modulus of enamel. *J Dent Res* 1997;76:1690-7.
80. Wang RZ, Weiner S. Strain-structure relations in human teeth using Moiré fringes. *J Biomech.* 1998;31:135-41.
81. Risnes S, Septier D, Deville de Periere D, Goldberg M. TEM observations on the ameloblast/enamel interface in the rat incisor. *Connect Tissue Res.* 2002;43:496-504.
82. Lin CP, Douglas WH, Erlandsen SL. Scanning electron microscopy of type I collagen at the dentin-enamel junction of human teeth. *J Histochem Cytochem* 1993;41:381-8.
83. Ten Cate AR. A fine structural study of coronal and root dentinogenesis in the mouse: observations on the so-called 'von Korff fibres' and their contribution to mantle dentine. *J Anat* 1978;125:183-97.
84. Gallagher RR, Demos SG, Balooch M, Marshall GW Jr, Marshall SJ. Optical spectroscopy and imaging of the dentin-enamel junction in human third molars. *J Biomed Mater Res A.* 2003;64:372-7.

85. Schulze KA, Balooch M, Balooch G, Marshall GW, Marshall SJ. Micro-Raman spectroscopic investigation of dental calcified tissues. *J Biomed Mater Res A* 2004;69:286-93.
86. Fong CD, Hammarström L. Expression of amelin and amelogenin in epithelial root sheath remnants of fully formed rat molars. *Oral Surg Oral Med Oral Pathol Oral Radiol Endod* 2000;90:218-23.
87. Marshall GW Jr, Chang YJ, Saeki K, Gansky SA, Marshall SJ. Citric acid etching of cervical sclerotic dentin lesions: an AFM study. *J Biomed Mater Res* 2000;49:338-44.
88. Imbeni V, Kruzic JJ, Marshall GW, Marshall SJ, Ritchie RO. The dentin-enamel junction and the fracture of human teeth. *Nat Mater* 2005;4:229-32.
89. Xu HH, Smith DT, Jahanmir S, Romberg E, Kelly JR, Thompson VP, Rekow ED. Indentation damage and mechanical properties of human enamel and dentin. *J Dent Res* 1998;77:472-80.
90. Lees S, Rollins Jr FR. Anisotropy in hard dental tissues. *J Biomech* 1972;5:557-66.
91. Cuy JL, Mann AB, Livi KJ, Teaford MF, Weihs TP. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel. *Arch Oral Biol* 2002;47:281-91.
92. Mahoney E, Holt A, Swain M, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *J Dent* 2000;28:589-94.
93. Kinney JH, Balooch M, Marshall SJ, Marshall GW Jr, Weihs TP. Hardness and Young's modulus of human peritubular and intertubular dentine. *Arch Oral Biol* 1996;41:9-13.
94. Staines M., Robinson WH, Hood JAA.. Spherical indentation of tooth enamel. *J Mater Sci* 1981;16:2551–2556.

95. Shimizu D, Macho GA, Spears IR. Effect of prism orientation and loading direction on contact stresses in prismatic enamel of primates: implications for interpreting wear patterns. *Am J Phys Anthropol* 2005;126:427-34.
96. Reilly SM, McBrayer LD, White TD. Prey processing in amniotes: biomechanical and behavioral patterns of food reduction. *Comp Biochem Phys - Part A: Molecular & Integrative Physiology* 2001;128:397-415.
97. Hu X, Harrington E, Marquis PM, Shortall AC. The influence of cyclic loading on the wear of a dental composite. *Biomaterials* 1999;20:907-912.
98. Kohyama K, Hatakeyama E, Sasaki T, Dan H, Azuma T, Karita K. Effects of sample hardness on human chewing force: a model study using silicone rubber. *Arch Oral Biol* 2004;49:805-16.
99. Paphangkorakit J, Osborn JW. The effect of pressure on a maximum incisal bite force in man. *Arch Oral Biol* 1997;42:11-7.
100. Ravikiran A, Lim SC. A better approach to wear-rate representation in non-conformal contacts. *Wear, Volumes 225* 1999;225-229:1309-1314.
101. Kim SK, Kim KN, Chang IT, Heo SJ. A study of the effects of chewing patterns on occlusal wear. *J Oral Rehab* 2001;28:1048–55.
102. Sajewicz E. On evaluation of wear resistance of tooth enamel and dental materials. *Wear* 2006;260:1256-1261.
103. Sajewicz E, Kulesza Z. A new tribometer for friction and wear studies of dental materials and hard tooth tissues. *Tribology International* 2007;40:885-895.
104. Lambrechts P, Goovaerts K, Bharadwaj D, De Munck J, Bergmans L, Peumans M, Van Meerbeek B. Degradation of tooth structure and restorative materials: A review. *Wear* 2006;261:980–986.

105. Mischler S, Debaud S, Landolt D. Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems. *Journal of Electrochemical Society*. 1998;145:750-758.
106. Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, Celis JP. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 2004;256:459–468.
107. Landolt D, Mischler S, Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta* 2001;46:3913–3929.
108. Ponthiaux P, Benea L, Wenger F, Galland J, Hertz D, Malo JY. Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear. *Wear* 2004;256:948-953.
109. Quan Z, Pei-Qiang W, Tang L, Celis J-P. Corrosion-wear monitoring of TiN coated ASP23 steel by electrochemical noise measurements. *Colloids and Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects* 2006;280:241–244.
110. Pei-Qiang W, Celis J.-P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion–wear in sliding contacts. *Wear* 2004;256:480–490.
111. Barril S, Debaud N, Mischler S, Landolt D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting–corrosion of metallic implant materials. *Wear* 2002;252:744–754.
112. Barril S, Mischler S, Landolt D. Influence of fretting regimes on the tribocorrosion behaviour of Ti6Al4V in 0.9 wt.% sodium chloride solution. *Wear* 2004;256:963–972.
113. Duisabeau L, Combrade P, Forest B. Environmental effect on fretting of metallic materials for orthopaedic implants. *Wear* 2004;256:805–816.
114. Choubey A, Basu B, Balasubramaniam R. Tribological behaviour of Ti-based alloys in simulated body fluid solution at fretting contacts. *Materials Science and Engineering A* 2004;379:234–239.

115. Mischler S, Spiegel A, Landolt D. The role of passive films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. *Wear* 1999;225:1078-1087.
116. Nakagawa M, Matono Y, Matsuya S, Udoh K, Ishikawa K. The effect of Pt and Pd alloying additions on the corrosion behavior of titanium in fluoride-containing environments. *Biomaterials* 2005;26:2239–2246.
117. Marino CEB, Mascaro LH. EIS characterization of a Ti-dental implant in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. *Journal of Electroanalytical Chemistry* 2004;568:115–120.
118. Aziz-Kerrzo M, Conroy KG, Fenelon AM, Farrell ST, Breslin CB. Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of titanium-based implant materials. *Biomaterials* 2001;22:1531-1539.
119. Komotori J, Lee BJ, Dong H, Dearnley PA. Corrosion response of surface engineered titanium alloys damaged by prior abrasion. *Wear* 2001;251:1239–1249.
120. Hanawa T; In vivo metallic biomaterials and surface modification. *Materials Science and Engineering A267* 1999;267:260–266.
121. Okazaki Y, Gotoh E. Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro. *Biomaterials* 2005;26:11–21.
122. Shukla AK, Balasubramaniam R, Bhargava S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13.4Al–29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 2005;13:631–637.
123. Huang YZ, Blackwood DJ. Characterisation of titanium oxide film grown in 0.9% NaCl at different sweep rates. *Electrochemical Acta* 2005;51:1099–1107.
124. Aparicio C, Gil FJ, Fonseca C, Barbosa M, Planell JA. Corrosion behaviour of commercially pure titanium shot blasted with different materials and sizes of shot particles for dental implant applications. *Biomaterials* 2003;24:263–273.

125. Finet B, Weber G, Cloots R. Titanium release from dental implants: an in vivo study on sheep. *Materials Letters* 2000;43:159–165.
126. Hanawa T, Asami K, Asaoka K. Repassivation of titanium and surface oxide film regenerated in simulated bioliquid. *Biomed Mater Res*, vol. 1998;40:530-8.
127. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Electrochemical modelling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear* 2000;237:63–76.
128. Cho E, Kim C, Kim J, Kwon H. Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model. *Electrochemical Acta* 2000;45:1933–1942.
129. Olsson COA, Stemp M. Modelling the transient current from two rubbing electrode configurations: insulating pin on metal substrate and metal pin on insulating substrate. *Electrochemical Acta* 2004;49:2145–2154.
130. Bosch RW, Schepers B, Vankeerberghen M. Development of a scratch test in an autoclave for the measurement of repassivation kinetics of stainless steel in high temperature high pressure water. *Electrochemical Acta* 2004;49:3029–38.
131. Contu F, Elsener B, Bohni H. A study of the potentials achieved during mechanical abrasion and the repassivation rate of titanium and Ti6Al4V in inorganic buffer solutions and bovine serum. *Electrochimica Acta* 2004;50:33–41.
132. Contu F, Elsener B, Bohni H. Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum. *Corrosion Science* 2005;47:1863–1875.
133. Watson SW, Madsen BW, Cramer SD. Wear-corrosion study of white cast irons. *Wear* 1995;181-183:469-475.
134. Landolt D, Mischler S, Stemp M, Barril S. Third body affects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear* 2004;256:517-24.

Capítulo 1

Corrosão e Tribocorrosão de ligas metálicas odontológicas em contato de deslizamento com dente humano

Resumo

O desgaste do dente humano é um processo natural e inevitável durante a vida do indivíduo. Compreender o comportamento de desgaste e atrito poderá ajudar no tratamento clínico e é essencial para o desenvolvimento de novos materiais restauradores. Entretanto, o ambiente bucal é muito complexo e possui muitas variáveis, que podem, em algumas circunstâncias, levar à degradação dos dentes e/ou de materiais restauradores. Assim, tanto os materiais dentários restauradores quanto os dentes estão sob exigências mecânica e química/eletroquímica, e um possível efeito de sinergismo da ação combinada da corrosão e cargas mecânicas não devem ser negligenciadas.

Neste trabalho é estudado o comportamento da corrosão e da tribocorrosão de materiais restauradores atualmente utilizados na prática odontológica (NiCr, NiCrTi, CoCr e TiCr). Os testes foram conduzidos em solução de saliva artificial preconizada por Fusayama. Testes eletroquímicos foram empregados para investigar o comportamento corrosivo dos materiais. Testes de tribocorrosão foram efetuados na configuração de deslizamento linear alternativo, na presença da solução de saliva artificial, em contato com o dente natural. As cargas normais utilizadas foram: 3N e 10N. O potencial eletroquímico foi mensurado durante o processo de deslizamento do dente na placa metálica. A superfície mecânica, as propriedades estrutural e química dos materiais estudados, o dente e a superfície utilizado foram avaliados por MEV/EDS. Baseado nos resultados obtidos é possível observar que a introdução de Ti na liga de NiCr resultou em um comportamento

distinto, que essencialmente pode ser atribuído às características do filme passivo formado na superfície do material e pelo movimento cinético de re-formação do filme em cada ciclo de deslizamento.

Palavras chave: Tribocorrosão, Materiais Metálicos Odontológicos, Dente Humano

1. Introdução

O dente humano é constituído externamente pela estrutura conhecida como esmalte e internamente pela dentina. O esmalte é a porção do dente que entra em contato com o antagonista durante a mastigação [1], possuindo maior resistência ao atrito que a dentina [2]. A estrutura básica do esmalte é formada por cristais de hidroxiapatita e prismas de esmalte, sendo órgão mineralizado do corpo humano [2], considerado o tecido mais duro no corpo humano, composto de 92-96% de material inorgânico ou mineral, 1-2% de material orgânico e de 3-4% de água (Figura 1) [3].

Figura 1. Ilustração das estruturas do elemento dentário (<http://saude.hsw.uol.com.br/caries-e-obturacoes.htm>).

O desgaste do dente humano é um processo natural, inevitável e extremamente complexo que envolve reações químicas, mecânicas e térmicas [4],

que ocorre como resultado das funções fisiológicas da cavidade bucal [5]. Muitos fatores, como a idade e várias alterações patológicas, podem afetar o desgaste do dente humano [6]. Compreender as propriedades mecânicas do dente humano é um fator importante no desenvolvimento de novos materiais, quanto a avaliação do atrito e do comportamento de desgaste, especialmente em materiais restauradores odontológicos, tais como cerâmica, compósitos e ligas metálicas, que são aplicados ao tratamento clínico [7].

Além disso, a cavidade bucal é um meio muito complexo e que possui muitas variáveis, que podem, em algumas circunstâncias, levar à degradação dos dentes e/ou de materiais restauradores. Assim, tanto os materiais restauradores odontológicos quanto os elementos dentários estão sob exigências mecânicas e química/eletroquímica. Além do mais, um possível efeito de sinergismo da ação combinada da corrosão e contatos tribológicos não devem ser negligenciados, e este fenômeno é conhecido como tribocorrosão [8,9]. O processo de tribocorrosão leva a uma transformação irreversível do material [10]. No sistema tribológico, o desgaste mecânico da estrutura metálica pode ser acelerado pela destruição do filme passivo. Além do que, a resistência à corrosão de um metal é fornecida essencialmente pelo filme passivo, e à destruição deste filme por ação mecânica expõe a superfície metálica “ativa” ao meio químico, aumentando a tendência à corrosão devido a alta reatividade química da superfície do metal exposta ao meio bucal [8,9,11]. Por outro lado, os filmes passivos parecem influenciar diretamente na resposta mecânica da superfície do metal assim como a liberação de resíduos para a solução [12].

Muitos desses filmes passivos são destruídos pela mastigação, facilitando o processo de degeneração e levando assim a um forte aumento da tendência local à corrosão [10]. Vários modelos para prever a perda de material sobre uma condição de desgaste linear alternado foram propostos em relação ao

comportamento de passivação do metal [13]. Contudo, é conhecido que a mastigação em condições normais forma partículas sólidas residuais, que podem seriamente alterar o comportamento de desgaste e o atrito, e muitos aspectos relacionados com o mecanismo de tribocorrosão não estão completamente compreendidos, principalmente pela alta complexidade dos fenômenos químicos, eletroquímicos, físicos e processos mecânicos [14].

A proposta deste estudo foi investigar e compreender o comportamento de desgaste em um ambiente corrosivo, e.i., a tribocorrosão em placas de materiais metálicos odontológicos em contato com um pino de dente humano, tendo o foco na evolução do coeficiente de atrito e no desgaste do dente, assim como os comportamentos de corrosão/tribocorrosão dos metais odontológicos para prótese.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação dos corpos-de-prova

Os materiais utilizados neste estudo foram quatro (4) diferentes ligas metálicas odontológicas disponíveis no mercado, NiCr (Vera Bond II; AALBA Dent. Inc., Cordelia, CA, USA), NiCrTi (Vi Star; Talladium Inc., Valencia, CA, USA) e CoCr (Modellguß; Degussa, São Paulo, SP, Brazil), e o titânio comercialmente puro (Ticp; Dentaureum, Ispringen, Germany). Todos os materiais metálicos odontológicos foram fundidos em forma de placa (40 x 20 x 3 mm), pela técnica de cera perdida em máquina de fundição por arco voltáico (Discovery Plasma, EDG, São Carlos, SP, Brazil), sob vácuo e atmosfera inerte de argônio (Modelos GPS/GPT, White Martins S.A., Paulínia, SP, Brasil), de acordo com as instruções do fabricante.

As amostras foram polidas com lixas abrasivas de granulação até 2400, seguido de polimento com pasta de diamante com 3 e 1 μm em solução lubrificante

(Struers, Glasgow, UK). Para o Tícp o polimento foi realizado até lixa de granulação 1200 seguida de polimento com sílica em OPS (suspensão de sílica coloidal - SiO_2 0,04 μm).

Após o polimento, a rugosidade superficial foi avaliada com o auxílio de um perfilômetro (Perthometer S5P, Feinprüf Perthen, Gottingen, Germany) com velocidade constante de 0,05 mm/s sob carga de 0,7 mN. A dureza Vickers (HMV-2 Microhardness Tester, Shimadzu, Brasil) das ligas metálicas foram analisadas com cinco (5) indentações sob uma carga de 30N.

Os contra-corpos (antagonistas) utilizados neste estudo foram dentes, terceiros molares humanos inclusos, recentemente extraídos de diferentes indivíduos jovens. Os dentes foram armazenados em água destilada a 4°C para evitar a desidratação antes da preparação e então individualmente foram seccionados usando um disco de diamante, o corte sendo feito na área proximal (Figura 1A, 1B). O corte foi executado sob água fria para reduzir o sobreaquecimento local e prevenir desidratação e mudanças na microestrutura e composição química dos dentes.

Figura 1. A – Perfil do dente natural humano; B – pino de dente obtido no corte; e C – dimensões do pino de dente usado como contra-corpo (antagonista).

Os dentes foram incluídos e fixados com resina epóxica (Epofix Kit - Struers, A/S, Ballerup, Denmark) (Figura 1C). A superfície dos dentes foram polidas com

lixa de granulação 500 e 1000, seguidas de polimento com pasta de diamante 9 e 1 μm [15]. Os dentes foram limpos em água destilada e armazenados à temperatura ambiente.

A nano-indentação foi utilizada para determinar a dureza e o módulo de elasticidade (módulo de Young) das amostras de dente humano na região real da superfície a ser testada. Uma área do pino foi selecionada ao acaso, e foram efetuadas 10 nano-indentações em esmalte com carga de 10 mN e outras 10 com carga de 50 mN.

2.2 Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados usando uma organização de três eletrodos consistindo do material metálico odontológico como eletrodo de trabalho (0,475 cm^2), o calomelado como eletrodo de referência (SCE - B20B110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark) e a platina como o eletrodo auxiliar (wire B35M110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark). As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio de um potenciostato (PGP201 Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark) controlado por computador, Voltamaster-4 software (Voltamaster, Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark).

Antes dos testes de corrosão, as amostras foram limpas em álcool e enxaguadas em água destilada. Em seguida, foram imersas em solução de saliva artificial por 1 hora e o potencial em circuito aberto (E_{corr}) foi mensurado antes de cada teste eletroquímico, potenciodinâmico de polarização. Os valores obtidos no teste potenciodinâmico de polarização fornece informações da cinética das reações na superfície da amostra. O teste potenciodinâmico de polarização foi realizado no mesmo potenciostato, e teve início nos valores de potencial entre -400 mV a +1000

mV com scan rate de 2 mVs^{-1} para as ligas metálicas odontológicas. Nas amostras em Ticp, a avaliação foi iniciada com o potencial de -500 mV a +2000 mV. O teste foi repetido 5 vezes para cada material odontológico estudado.

A solução de saliva artificial preconizada por Fusayama (AS) [16] foi utilizada como um eletrólito, sendo constituída de NaCl (400 mg/L), KCl (400 mg/L), $\text{CaCl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (795 mg/L), $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (690 mg/L), $\text{NaS} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ (5 mg/L) e úrea (1000 mg/L) (Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA) em água destilada (pH de 5,5). A temperatura dos testes eletroquímicos foi mantida constante por meio da imersão da célula eletroquímica em um banho de água aquecida em temperatura de $37 \pm 1^\circ\text{C}$.

A quantidade de íons liberados pelo material odontológico por área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) foi calculada através da medida de concentração destes íons na solução (volume da solução igual a 50 mL), por meio da espectroscopia de absorção atômica (AAS) (Model Z-9000, Hitachi, Tokyo, Japan) foi possível determinar a quantidade de íons de Ni, Cr, Co, e Ti. A superfície das amostras, antes e depois do teste potenciodinâmico, foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JSM-610F, JEOL, Tokyo, Japan) e pela espectroscopia de dispersão de energia (EDS) (Noran Voyager Instruments, Inc., Middletown, WI, USA) e, investigadas por difração de raio X (XRD - Siemens D5005 diffractometer Cu $\text{K}\alpha$ monochromatic radiation).

2.3 Teste de Tribocorrosão

Teste de tribocorrosão de dois-corpos foram realizados “*in vitro*” na configuração de pino-placa (Figura 2), com movimento de deslizamento alternativo da placa metálica (0.646 cm^2), com um trajeto completo de 4 mm (stroke), e o antagonista (pino de dente humano) fixo (4 mm^2). Os valores tribológicos foram

registrados em um tribômetro (Tribometer TE 67, Plint, Tribology Products, UK). Foram utilizados como parâmetros tribológicos cargas de 3N e 10 N, com frequência de 1 Hz para todos os testes de desgaste e 900 ciclos (15 minutos). Os testes foram realizados em imersão em solução de saliva artificial (lubrificante).

O atrito foi monitorado e mensurado com o auxílio de uma célula de carga. O volume de desgaste do antagonista e da placa metálica foi determinado pela variação de peso avaliado com precisão de 0.00001 mg.

Fig. 2. Esquema do equipamento de desgaste linear alternativo utilizado no ensaios de tribocorrosão, mostrando a montagem e o posicionamento da amostra e do antagonista

A condição de potencial em circuito aberto (Figura 3) foi utilizada para o estudo da tribocorrosão. O potencial foi avaliado antes, durante e após o teste de deslizamento: primeiro, as amostras foram imersas no eletrólito até o potencial estabilizar, em seguida medidas de impedância (EIS) foram registradas; após, o antagonista foi colocado em contato com a superfície metálica das amostras e novo período de estabilização do OCP foi realizado antes do desgaste mecânico ter início. No final do teste de tribocorrosão, o antagonista foi removido e foi permitido um tempo para a repassivação e a estabilização foi, sendo que no final deste período nova EIS foi realizada, com taxa de aquisição de 0,1 segundo.

Inicialmente esperou-se que o potencial em circuito aberto estabilizasse para que o filme formado na superfície do material metálico odontológico fosse homogêneo, em seguida a EIS foi realizada para determinar as propriedades deste filme formado. Com o término do ensaio tribológico, novo período de estabilização foi alcançado para que novo filme fosse formado e assim determinar com a técnica de EIS alterações nas propriedades deste filme, após o desgaste mecânico.

Figura. 3. Representação esquemática do experimento eletroquímico realizado em potencial em circuito aberto (OCP) durante o teste de tribocorrosão.

O ensaio de impedância eletroquímica (EIS) foi realizado com valores entre 104 Hz e 15,823 mHz, com sinal de onda de 10 mV e frequência *per decade* de 10. A resistência à polarização (R_p) das amostras foi obtida pela aplicação do software *Zview*. Os resultados de EIS podem ser modelados em termos de um circuito elétrico equivalente. Cada componente desse circuito elétrico (resistências e capacidades) correspondem às características de cada região da superfície do material.

A superfície de cada amostra, antes e depois dos testes de tribocorrosão, foi examinada por MEV (JSM-610F, JEOL, Tokyo, Japan) e EDS (Noran Voyager Instruments, Inc., Middletown, WI, USA). Após o teste de tribocorrosão, a quantidade de íons liberados por unidade de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) foi calculada através da concentração de íons resultante do desgaste na solução (massa/volume de solução

volume - 50 mL). A técnica de ICP-MS foi utilizada para determinar a quantidade de ions Ni, Cr, Co, e Ti liberados, e a concentração de Ca e P liberado pelo dente durante o desgaste na solução.

2.4 Análise estatística

Os dados experimentais foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de Mann-Whitney para averiguar a influência da saliva artificial no comportamento dos materiais. O teste de Duncan ($p \leq 0,05$) foi utilizado para múltiplas comparações. A análise estatística foi realizada com o auxílio do software SPSS para Windows, versão 12.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do Material

Tabela 1: Rugosidade superficial e dureza Vickers.

<i>Material</i>	<i>Médias</i>	
	<i>Ra</i> (μm)	<i>HV</i>
CoCr	0.03 ± 0.01	341.6 ± 3.321
NiCr	0.07 ± 0.02	363.8 ± 17.059
NiCrTi	0.05 ± 0.01	364.4 ± 2.948
Ticp	$0.02 \pm 0.01^*$	$176.5 \pm 7.337^*$

**Diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$)*

Na Tabela 1 estão expressos os valores de rugosidade e dureza superficial dos materiais metálicos odontológicos, após o processo de fundição. Em relação à rugosidade superficial, o Ticp apresentou estatisticamente a menor rugosidade superficial, ao mesmo tempo em que apresentou a menor dureza superficial. Para as demais ligas estudadas não houve diferença estatisticamente significativa para os valores de rugosidade e dureza superficial.

3.2 Medidas eletroquímicas

A Figura 4 apresenta a evolução média do potencial registrado em condições de OCP para os diferentes materiais estudados. O resultados estão expressos na Tabela 2.

Figura.4. Evolução dos valores médios do potencial em circuito aberto para os diferentes materiais metálicos odontológicos estudados.

Em geral, o potencial variou levemente assim que as amostras foram colocadas em contato com a solução de saliva artificial e estabilizaram após 30 minutos. O potencial em circuito aberto (E_{corr}) após 1 hora de imersão permitiu comparar a nobreza do material odontológico na condição específica estudada, de tal maneira que os potenciais (E_{corr}) com valores mais positivos indicam menor tendência à corrosão. Concernente ao E_{corr} , os valores obtidos sugerem uma classificação, em que todos os materiais foram diferentes estatisticamente para $p \leq 0,05$. Para as ligas de NiCrTi e NiCr, o potencial E_{corr} estabilizou, com valores maiores que aqueles obtidos para a liga de CoCr e ao TiCp, indicando assim uma tendência maior a corrosão para o CoCr e para o TiCp.

Tabela 2: Resultados do teste resistência à corrosão em solução de saliva artificial.

Materiais	Médias e erro padrão		
	E_{corr} (mV)	$E_{i=0}$ (mV)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)
CoCr	$-288.4 \pm 22.76^*$	$-303.42 \pm 20.89^*$	$2.911 \pm 1.120^*$
NiCr	$-55.4 \pm 30.36^*$	$-75.64 \pm 43.39^*$	1.007 ± 0.207
NiCrTi	$-126 \pm 14.94^*$	$-156.68 \pm 8.53^*$	1.298 ± 0.167
Ticp	$-370 \pm 29.52^*$	$-410.92 \pm 50.85^*$	$0.015 \pm 0.002^*$

*Diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$)

Durante este período, dois diferentes comportamentos foram observados. Em alguns momentos houve o aumento do potencial de corrosão com o tempo de imersão, enquanto que em outros momentos uma ligeira diminuição foi observada. A estabilização do filme consiste na transformação do filme passivo formado naturalmente em contato com o ar em um filme formado na solução. Geralmente, o aumento do potencial em circuito aberto com o tempo é atribuído à espessura da camada de óxidos, enquanto que a diminuição do E_{corr} pode estar associada com quebras ou dissolução parcial do filme passivo [17,18].

As micrografias da MEV (Figura 5) mostram que o processo de corrosão ocorreu na superfície do material metálico odontológico. Além disso, alguns metais (CoCr) apresentaram na superfície poros (setas) resultantes do processo de fundição da liga que promoveram o aparecimento de “pits” após o ensaio potenciodinâmico ocasionados pela dissolução do filme passivo nessas regiões.

Figura 5. Microestrutura dos quatro materiais metálicos odontológicos testadas. Na coluna da esquerda observa-se a superfície antes do ensaio e a coluna da direita após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

As ligas à base de níquel apresentaram uma microestrutura bifásica que no caso do NiCrTi inclui fase eutética, sendo uma fase preferencialmente susceptível a corrosão [19]. Isto pode ser observado na MEV, em que a superfície da liga de NiCrTi apresentou corrosão mais severa, com a formação de uma morfologia típica e de um processo de corrosão seletiva da fase eutética (rica em Ni). Entretanto, o fenômeno de corrosão observado nas micrografias para a liga de NiCr foi um processo localizado que pode ser visualmente detectado pelo aspecto escurecido da superfície.

Mudanças de coloração e o fenômeno de corrosão localizada foram observados também para as ligas de CoCr indicando a presença de pontos de corrosão em área definida. Para as ligas de TiCp, poucas alterações foram observadas, i.e., não apresentaram mudanças de cor nem alterações quanto aos fenômenos corrosivos.

A avaliação dos elementos presentes nas diferentes fases dos materiais metálicos odontológicos foram avaliados por meio do EDS e são apresentados na Figura 6. O EDS demonstrou que para a liga de NiCr o elemento presente, em maior concentração, na fase corroída durante o ensaio de corrosão foi o Ni. A liga de CoCr apresentou maior concentração de Co (52%) na área do “*pit*”.

Os “*pits*” observados nas superfícies de alguns materiais podem estar associados com a forma como os elementos destes materiais estão unidos estruturalmente, relacionado com a maneira da liga ser constituída. Portanto, é aconselhável conhecer os tipos de interações mecânica e/ou química entre os elementos que compõem os materiais metálicos odontológicos [20] para a indicação adequada na restauração do elemento dentário.

Como observado, as formulações dos materiais metálicos têm papel fundamental na determinação das propriedades química e/ou mecânica. Na liga de NiCr, o Cr é adicionado para permitir a formação do filme protetor de óxidos na

superfície, Cr_2O_3 , que confere boa característica química à liga. Gil et al., 1999 [19] sugerem que a concentração de Cr seja entre 16-27 % para que seja criada resistência à corrosão nas ligas a base de Ni. Esta porcentagem é importante, porque há aumento na dissolução de Ni com a diminuição na concentração de Cr na composição da liga. A análise de absorção atômica realizada após o ensaio confirmou a existência desta relação níquel/cromo, uma vez que ocorreu um aumento na dissolução de níquel na liga de NiCrTi, com a diminuição de Cr (%) na composição do material.

Figura 6. Resultados da análise química da superfície das ligas testadas por EDS (A - CoCr; B - Ticp; C - NiCr; D - NiCrTi).

O comportamento eletroquímico do material metálico odontológico em saliva artificial permite a estimativa do comportamento deste material na cavidade bucal. As modificações das propriedades dos materiais podem ser determinadas por critério qualitativo (MEV), como também por parâmetros quantitativos, utilizando o ensaio de polarização potenciodinâmico. As curvas de polarização potenciodinâmica das amostras de materiais metálicos odontológicos são mostradas na Figura 7.

As amostras revelaram comportamento de transição ativo-passiva e comportamento somente ativo. As amostras de TiCp foram as que mostraram uma transição bem definida seguida de uma ampla região passiva, como também as ligas de NiCrTi, mas em menor amplitude. A zona de passivação não é observada nas amostras de NiCr e CoCr. Como se sabe, ambas as ligas se caracterizam por apresentarem um comportamento ativo/passivo. No entanto, como o ensaio de polarização foi efetuado do potencial catódico em direção ao potencial anódico, a redução do filme passivo pode ter ocorrido nestes materiais, i.e., o filme ter desaparecido da superfície. Admitindo que, a formação do filme passivo destes materiais em solução de saliva artificial está resumida a uma pequena gama de potenciais, e a velocidade de varrimento dos potenciais utilizados nos ensaios de polarização pode ter sido demasiada elevada, não permitindo que o filme passivo se formasse na região anódica.

Figura 7. Polarização potenciodinâmica das amostras em contato com solução de saliva artificial, a 37°C.

Os parâmetros de corrosão obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica são mostradas na Tabela 2 em que pode-se observar distinção clara entre o comportamento eletroquímico dos materiais testados. Diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) foi observada para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) que foi dependente do tipo de material, como se segue: $CoCr \neq TiCp \neq NiCr = NiCrTi$. Os valores de potencial E ($i=0$) indicam que houve diferença estatística significativa ($p \leq 0,05$) na passagem da zona catódica para a zona anódica (Tabela 2), onde $CoCr \neq TiCp \neq NiCr \neq NiCrTi$.

Os potenciais E ($i=0$) são geralmente menores que os potenciais de corrosão E_{corr} , determinados em condição OCP, significando que o processo deterioriza a superfície da liga (redução parcial da camada passiva). A redução do filme passivo deve-se principalmente ao potencial utilizado, porque ao aplicar-se potenciais catódicos na superfície do metal, ocorre uma limpeza *in situ* da superfície, i.e., reduzindo ou eliminando o filme passivo, portanto, o E ($i=0$) tende a

ser menor do que o alcançado quando o potencial em OCP, sem interferências de correntes catódicas.

Os valores de i_{corr} apresentados pela liga de CoCr foram os maiores. Ao passo que as ligas metálicas odontológicas à base de níquel não se diferem estatisticamente, o que indica que a adição de titânio na liga de NiCr não apresentou melhoras na resistência à corrosão. Ao observar os valores de $Ticp$ em comparação às demais ligas metálicas odontológicas, o $Ticp$ obteve os menores valores de i_{corr} , apresentando a resistência mais elevada à corrosão.

Geralmente, as ligas metálicas de CoCr possuem resistência à corrosão maior que ligas contendo NiCr em saliva artificial [21]. Entretanto, neste caso, o estudo mostrou redução na resistência à corrosão das ligas de CoCr. Alguns pesquisadores [22,23], encontraram fenômenos semelhantes, principalmente no elevado comportamento corrosivo das ligas metálicas de CoCr quando comparadas com as ligas à base de níquel.

Não há dúvida que os bons resultados para as ligas à base de níquel em um ambiente bucal é de grande interesse, mas que podem variar com as suas diferentes composições químicas. Roach et al., 1998 [24] verificaram que ligas à base de níquel com diferentes composições podem formar uma camada de óxido instável e complexa que fornece resistência ao processo de corrosão, contudo com susceptibilidade alta à corrosão em uma das fases, como observado ao MEV (Figura 5) [25].

Além do mais, o $Ticp$ obteve excelente resistência à corrosão, que esta de acordo com os resultados de pesquisadores como Wang; Fenton 1996 [26], que relataram que as amostras de $Ticp$ tiveram maior resistência à corrosão devido a formação de uma camada de óxido em sua superfície, normalmente o óxido de TiO_2 na superfície do metal [22].

3.3 Tribocorrosão

3.3.1 Teste eletroquímico

Os resultados do ensaio de tribocorrosão, com a utilização do OCP, podem ser visualizados na Figura 8, que mostra a evolução do potencial de corrosão (E_{corr}) em função do tempo, sobre a aplicação das carga de 3N e 10N, no deslizamento linear alternado. Três diferentes regiões podem ser identificadas ao longo da curva do potencial em circuito aberto. Região I correspondendo ao período de estabilização; Região II correspondendo ao momento em que o deslizamento linear alternado teve início; e Região III o final do processo de desgaste, onde o antagonista (contra-corpo) é removido e a superfície tende a repassivar.

Antes do início do desgaste mecânico ou destruição da superfície, foi alcançado um período de estabilização na tentativa de obter um filme passivo estável, correspondente a Região I (potencial obtido pela imersão do metal na solução). A estabilidade do filme passivo consiste na transformação do filme passivo formado no ar em um filme passivo formado em contato com a saliva [18]. A evolução do potencial em circuito aberto E_{corr} antes, durante e depois do teste de tribocorrosão é resumido na Figura 8. Algumas diferenças podem ser detectáveis entre os valores de E_{corr} alcançados com as diferentes materiais metálicos odontológicos, durante o período de estabilização.

Figura 8. Evolução do potencial em circuito aberto dos materiais metálicos odontológicos durante o período do teste de tribocorrosão, em 3 N (A) e 10 N (B).

Os valores obtidos com a estabilização em cada material metálico odontológico, quanto ao potencial em circuito aberto, foram semelhantes. As médias e o desvio padrão mostraram a reprodutibilidade do potencial para este sistema (Tabela 3). Ao comparar os resultados de OCP dos diferentes ensaios, tribocorrosão e os eletroquímicos, os valores obtidos foram diferentes. Isto foi

devido ao tempo de estabilização em OCP, uma vez que para os ensaios eletroquímicos o tempo do ensaio foi de uma hora, enquanto que para os de tribocorrosão o potencial foi mantido até alcançar a estabilidade (drift 0 mV/min), gerando potenciais com valores numéricos distintos. Nos ensaios de tribocorrosão foi esperado o potencial alcançar a variação de 0 mV/min, para caracterizar o mínimo de variação e estabilidade na superfície do material, enquanto que em uma hora não era suficiente para obtê-lo. Sendo assim, o aumento no OCP foi atribuído ao aumento da espessura da camada de óxidos do filme passivo, enquanto que a diminuição pode estar associada à quebra ou dissolução do filme [27].

Tabela 3. Valores de OCP obtidos no período de estabilização, teste de tribocorrosão (mV)

	NiCr	CoCr	NiCrTi	Ticp
3N	-0.229 ± 0.018	-0.165 ± 0.011	-0.187 ± 0.007	-0.089 ± 0.010
10N	-0.099 ± 0.009	-0.131 ± 0.045	-0.143 ± 0.015	-0.092 ± 0.010

Durante o deslizamento linear alternativo foi observado um acentuado declive no E_{corr} (Figura 8 - Região II). De fato, os valores diminuíram indicando a despassivação da superfície proporcionado pela remoção da proteção promovida pelo filme de óxidos e exposição da superfície de metal “*ativa fresca*” às soluções eletroquímicas [8,28]. O conceito de área “*ativa fresca*” corresponde à área que perde seu filme passivo devido a carga mecânica, que é submetido à corrosão [27]. É importante notar que durante o desgaste o OCP é um potencial misto, que reflete um estado passivo do material em área não submetida ao desgaste e áreas ativas de metal, que são expostas pelo processo mecânico, assim pode ser formado entre estas duas áreas distintas um par galvânico [18]. Contudo, é importante enfatizar que sobre estas condições, o fenômeno de passivação e despassivação ocorrem durante o teste tribológico.

O potencial de corrosão do Tícp alcançou valores negativo quando comparando com os das outros materiais odontológicos estudados (carga de 10N). Isto indica uma alta susceptibilidade à corrosão das amostras de Tícp em contato com uma solução de saliva artificial, i.e., o comportamento mais ativo, em movimentos de deslizamentos linear alternativo, ao comparar com as outras ligas metálicas odontológicas em OCP. Kawalec et al., 1995 [29] em observações clínicas de estruturas metálicas de Tícp, verificaram aumento na degradação mecânica em comparação com as ligas metálicas convencionais que o torna um obstáculo para a sua utilização com sucesso [30].

No entanto, o mesmo não foi observado quando a carga aplicada no processo de desgaste foi de 3N. Todas as amostras tiveram uma despassivação semelhante, e neste caso o Tícp não apresentou alta tendência à corrosão, e sim a liga de NiCr. Pode-se observar que a única diferença não fica a cargo do material, e sim das cargas aplicadas pelo antagonista (dente) em condições de desgaste similares à da cavidade bucal. A tendência à corrosão é menor quando se aplicam cargas menores, e o aumento da carga leva ao aumento do potencial e conseqüentemente na tendência à corrosão dos material. Portanto, ao extrapolar os achados para a cavidade bucal pode-se observar que um simples contato ou carga mastigatória menores não promovem alterações na tendência à corrosão das estruturas metálicas.

Contudo, ao se comparar os valores obtidos para a liga de NiCr em 3N com os valores alcançados em 10N pode-se observar que a variação é pequena, entre -0,37 e -0,50 V. Estes achados indicam que a adesão do filme passivo de proteção da liga não é eficiente produzindo sua quebra mesmo com carga menor.

Fernandes et al., 2006 [18] observaram que o aumento da reatividade da superfície do metal pode ser resultado da maior quantidade de material removido durante o deslizamento do antagonista, que está diretamente associada à carga, e

não com o aumento da tendência à corrosão do material. Celis et al., 2006 [31] observaram que a reatividade na interface entre o material e o eletrólito depende da carga de desgaste e da modificação da superfície do material.

No final do processo de desgaste (Figura 8 – Região III), o antagonista foi removido, e foi observado dentro dos primeiros segundos aumento do E_{corr} , indicando uma possível restauração do filme passivo. Este comportamento é devido a repassivação do material na área do desgaste mecânico [32]. É possível observar na Figura 8, com exceção à amostra de Ticp, que após a repassivação os valores do E_{corr} não são similares àqueles obtidos com a estabilização antes do teste tribológico. Esta observação indica que a repassivação e a formação do filme passivo é menor nas amostras de Ticp que nas outras ligas dentárias estudadas. Este fato mostra que o Ticp não possui uma boa capacidade de recuperação do filme passivo.

Na figura 9 é possível observar o comportamento do material metálico, em que a superfície é coberta por um filme ou camada passivo. Duas situações distintas podem ocorrer dependendo das características mecânicas e/ou físicas da película e da solicitação mecânica na região de contato [33]. Quando o antagonista penetra no material metálico (Fig. 9a) é esperado ocorrer uma dissolução forte (corrosão acelerada), principalmente depois do deslizar do antagonista em cada região. No entanto, se o antagonista penetra levemente no filme passivo (Fig. 9b), ocorrerá aumento na reatividade devido à diminuição da espessura do filme, e é esperado ser menor do que na situação anterior. Em todo o caso, a corrosão irá depender também do índice de re-crescimento do filme passivo, que deve ser menor do que o ocorrido na Figura 9a. Deve-se lembrar que a estrutura das amostras neste trabalho é mais complexa do que expresso na Figura 9. De fato, é esperado que a região desgastada sob a superfície do filme passivo, que consiste

de uma mistura de óxidos, tenha uma influência forte no comportamento de tribocorrosão das amostras, e portanto na oscilação do E_{corr} .

Figura 9. Modelo de tribocorrosão: (A) pino em contato com o substrato; (B) pino removendo parte do filme passivo.

EIS é atualmente considerada uma das mais importantes técnicas na investigação do comportamento eletroquímico de superfície metálica. Algumas propriedades do filme passivo foram verificadas antes e após os ensaios de desgaste mecânico (teste de deslizamento linear alternativo) usando a técnica de EIS. Os semi-círculos observados nas curvas de Nyquist (Figura 11) foram atribuídos à presença do filme passivo na superfície de cada amostra.

Figura. 10 Circuito equivalente do eletrólito (saliva artificial) e liga odontológica (R_s – resistência do eletrólito; R óxido – resistência do óxido; CPE óxido – capacitância – dupla camada).

Os dados de EIS foram analisados em uma adaptação a um modelo de circuito elétrico equivalente, conhecido como circuito equivalente de Randles.

Portanto, estes resultados possuem uma aproximação com circuito elétrico da Figura 10. Os componentes elétricos do circuito são:

- R_s : representa a resistência da solução - eletrólito,
- CPE óxido: é um elemento constante de fase ou elemento capacitivo,
- R óxido: é a resistência à polarização [34,35].

Em todas as ligas metálicas odontológicas, os filmes passivos parecem apresentar comportamento capacitância pura e resistência mais baixa de corrosão após o desgaste mecânico.

Neste estudo, sobre condições de OCP, os valores de EIS foram obtidos antes e após os testes de tribocorrosão. Este fenômeno indica, para o TiCr, um comportamento de capacitor puro e alta resistência à corrosão. Portanto, os valores de R_p obtidos das curvas de Nyquist representaram principalmente a resistência à corrosão do filme passivo, e o modelo permitiu obter a ordem de magnitude para os valores de resistência à polarização.

Figure 11. Gráfico de Nyquist das diferentes ligas odontológicas testadas antes e após o desgaste: (a) 3N; (b) 10N.

Os valores de resistência à polarização obtidos antes do desgaste mecânico estão expressos na Figura 12. Após o teste de tribocorrosão, algumas amostras

tiveram a resistência total diminuída, mas em outras esta resistência aumentou. Na primeira situação, a diminuição da resistência à polarização confirma que a característica de proteção do filme formado após o desgaste é menor que o observado antes do teste de deslizamento linear alternado, evidenciando uma modificação nas características do filme passivo formado na superfície da área de desgaste. Entretanto, quando a resistência aumenta, a área ativa exposta pelo deslizamento mostrou menor resistência à corrosão que a superfície com a proteção do filme passivo primário, provavelmente devido ao acúmulo de material residual.

Huang 2003 [23] verificou que o R_p das ligas à base de Ni em contato com saliva artificial é $1 \text{ M}\Omega\text{-cm}^2$, com resistência aceitável à corrosão em que está diretamente relacionada com os diferentes componentes do filme passivo. Sendo assim, o filme passivo formado nos diferentes materiais metálicos utilizados no presente estudo foram diferentes, apresentando diferentes valores de resistência à corrosão em contato com a solução de saliva artificial. Dentro dos valores obtidos, TiCp apresentou os melhores comportamentos, devido à forte oxidação de suas superfícies.

Figure 12. Resistência à polarização do filme passivo dos materiais metálicos testados (antes e após o deslizamento) determinada pela EIS.

Hsu et al., 2004 [36] observaram para o Ticp a presença de uma barreira eficiente contra à corrosão e aumento da resistência à transferência de carga na interface, mostrando maior resistência à polarização. Durante o teste, esta barreira degradou-se rapidamente, resultando na diminuição tanto do E_{corr} quanto o Rp para o Ticp.

3.3.2 Teste de desgaste mecânico

A melhor maneira de simular o padrão de mastigação, em que testes de desgaste são utilizados para compreender o comportamento do dente humano, é o deslizamento linear alternativo [37]. O desgaste mecânico fornece ação combinada de contato seguido por deslizamento em que combina o fechamento com a ação mastigatória dos dentes [38].

Para obter caracterização mais completa do filme passivo resultante da repassivação da superfície dos materiais metálicos usados foi realizada análise por MEV da pista de desgaste do ensaio de tribocorrosão, que mostrou o perfil do desgaste obtido no teste (Figura 13). Os resíduos de desgaste e o processo de corrosão podem ser observados em torno da superfície da amostra, que influenciou o mecanismo do desgaste mecânico, pressionando a área de contato efetivo, contribuindo para diminuir o potencial E_{corr} com o dano mecânico. Assim, sobre a condição tribológica utilizada neste estudo (configuração de pino e carga aplicada), a destruição do filme passivo parece ocorrer independente de outros aspectos mecânicos ou topográficos, como a dureza e/ou rugosidade

Figure 13. MEV dos teste de tribocorrosao A - 3 N; B – 10N.

Diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0.05$) foi observada no coeficiente de atrito (μ). Durante o teste, o coeficiente de atrito aumentou após o primeiro contato quando o filme é removido na região desgastada durante o período de deslizamento linear alternado, em que a acomodação de ambas superfícies ocorrem, sendo que o atrito depende, de modo complexo, da adesão e dos mecanismos de deformação que são diretamente relacionados com a química da superfície [39]. Para todas os materiais metálicos odontológicos testados, o coeficiente de atrito variou de 0.29 a 0.69, nas diferentes cargas.

Figura 14. Média e erro padrão dos coeficientes de atrito dos ensaios de tribocorrosão em contato com material metálico e dente humano, nas cargas de 3 e 10N

Ao analisar os valores expressos na Figura 14 pode-se observar que o coeficiente de atrito variou de material para material, sendo que, com exceção das ligas de CoCr e de NiCrTi, em que o coeficiente de atrito foi menor para a carga de 10N. O desgaste geralmente é proporcional à carga aplicada, pois quanto maior a carga maior será o atrito. Entretanto, as ligas de NiCrTi e CoCr apresentaram coeficiente de atrito menor em 10N. Este comportamento pode estar associado ao contato do antagonista (elemento dentário) com a superfície do material metálico odontológico, que pode ter produzido aumento na liberação de resíduos, e os resíduos atuaram como lubrificante promovendo a diminuição do coeficiente de atrito.

Em ambas situações, o fenômeno de desgaste pode ser prejudicial a aplicação na clínica odontológica. Kimura et al., 2002 [40], observaram que o desgaste influencia a quebra do filme passivo, podendo propagar-se para outras áreas na superfície do material, provocando crescimento da área exposta, limitada ao filme e não ao substrato. Assim, o contato dos dentes com o material metálico durante a mastigação promove exposição de metal ativo, aumentando a degradação química, independente da carga.

O resultado da quebra do filme passivo promoveu a liberação de íons para a solução, sendo observado aumento na liberação iônica com o aumento da carga aplicada, com exceção do elemento Ti na composição da liga de NiCrTi, que apresentou redução na liberação de íons com o aumento da carga (Tabela 4).

Tabela 4. Valores da quantidade iônica liberada pelos ensaio triboquímico analisada por ICP

Íons (µg/L)		Cr	Co	Ti	Mo	Ni
CoCr	3N	10	0.82		2.26	
	10N	10	15.9		3.43	
TiCp	3N			38		
	10N			32.8		
NiCr	3N	10				10
	10N	10				18.8
NiCrTi	3N	10		104.9		17.1
	10N	10		41		31.2

Todos os materiais metálicos odontológicos apresentaram quantidades elevadas na liberação de íons, o que pode ser prejudicial ao paciente, produzindo alergias ou intoxicação, e grande risco de desenvolver sensibilidade [41-44]. Estudo com liberação dos íons de Ni foi realizado em pacientes com excelente higiene bucal e foi relatado casos de toxicidade e inflamações gengivais [6]. Ao mesmo tempo que a dissolução dos íons metálicos causado pelo processo de tribocorrosão pode diminuir em muito as funções do material, em casos mais avançados podem resultar em falência das próteses, com fraturas e quebra dos metais [45-46].

A figura 15 mostra as taxas de desgaste das ligas metálicas no ensaio de tribocorrosão. A taxa de desgaste é calculada pela relação do volume total perdido pela amostra e da distância total percorrida pelo pino durante o tempo do ensaio.

Figura 15. Média e desvio padrão da taxa de desgaste ($\text{mm}^3.\text{m}^{-1}$) dos materiais metálicos, nas cargas de 3 e 10N

Os valores das taxas de desgaste mostraram duas situações distintas, aumento na taxa de desgaste para três materiais e diminuição para o Tícp. A diminuição na taxa de desgaste pode estar associada com maior deformação da superfície relacionada ao menor desgaste do material e à maior presença de resíduos acumulados na superfície, como pode ser observado na MEV (Figura 13). Vieira et al., 2006 [28] observaram que a superfície do Tícp deforma-se, podendo levar ao incrustamento de resíduos na superfície do material. Sendo assim, a diminuição da taxa de desgaste do Tícp pode estar associada à maior deposição de resíduos na superfície do material metálico, que ao mesmo tempo reduziria liberação de íons para o meio.

O CoCr foi o material com maior taxa de desgaste, tanto para a carga 3N como para a 10N, que pode estar relacionado à microestrutura do material, por apresentar “pit” na superfície, provocando aumento na degradação química do material, i.e., aumento na quantidade liberada de Co e Mo, assim como aumento na taxa de desgaste.

As ligas à base de Ni apresentaram comportamento semelhante, ambas tiveram aumento na taxa de desgaste, acompanhada do aumento na quantidade de íons liberados para o meio, com a exceção do Ti para a liga de NiCrTi. A grande

variação nos resultados pode estar relacionada com a heterogeneidade da liga produzida pela fundição odontológica, indicando que a área testada mecanicamente para a liga de NiCrTi não possuía na superfície desgastada grande quantidade de Ti.

Assim como o material restaurador metálico testado, o antagonista (elemento dentário) apresentou diferença na profundidade de penetração da ponta ativa do nano-indentador, representados pelos valores de nanodureza e módulo de elasticidade (Figura 16A). A Figura 16B mostra a microestrutura da superfície do elemento dentário antes do ensaio de desgaste.

Figura 16. (A) Correlação entre dureza (H) e módulo de elasticidade (E) para os pinos de dentes antes dos testes de tribocorrosão; (B) Imagem de MEV da área de contato do dente nos testes de tribocorrosão

Sabe-se que os dentes são a substância biológica mais mineralizada do corpo humano, que o caracteriza como órgão de maior dureza. São compostos constituídos por fases tanto minerais como substâncias orgânicas [28] e a técnica de nano-indentação é amplamente utilizada para determinar as propriedades mecânicas [32] do material. A nano-indentação mostrou que a dureza (H) e o módulo de elasticidade (E) diminuíram em direção à junção amelo-dentinária.

A diminuição da dureza do elemento dentário com a proximidade da junção amelo-dentinária é um evento natural, como observada em vários estudos [47-49]. A variação da dureza ainda é atribuída às diferenças morfológicas características da estrutura do esmalte.

Zheng et al., 2006 [50] ao estudarem o comportamento de desgaste e atrito do elemento dentário observaram que a dureza do material interferia na tribologia, mostrando claramente que o desgaste está relacionado com as variações de dureza ao longo eixo do elemento dentário. Entretanto, outra forte interação existente entre o comportamento tribológico e a orientação da microestrutura do dente, em que o mecanismo de desgaste alterava-se nas diferentes secções do dente, possuindo assim, importante papel na resistência ao desgaste do elemento dentário [7,49].

Os principais problemas com o desgaste proporcionado pelo atrito entre o elemento dentário e o material restaurador são as mudanças produzidas na morfologia superficial do dente, em que a dentina pode ser exposta ao meio bucal, produção de dentina reacional e possível aparecimento de cárie [51-53]. Além do que, a qualidade e a quantidade de esmalte é reduzida com o envelhecimento levando ao aumento da sensibilidade [49].

Após os ensaios, a taxa de desgaste (W_r) do elemento dentário foi calculada. No sistema tribológico a taxa de desgaste, como anteriormente citado, é diretamente proporcional à distância percorrida e a qualidade do material restaurador [50]. A W_r do dente humano quando em contato com a liga de CoCr foi maior e significativamente diferente que os demais materiais, com o emprego da carga de 10N (figura 17). O mesmo não ocorreu quando foi aplicada carga de 3N, em que as W_r permaneceram com valores próximos e estatisticamente semelhantes, indicando que o aumento a carga mastigatória pode interferir na taxa de desgaste do elemento dentário.

Figura 17. Média e desvio padrão da taxa de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$) do dente humano, nas cargas de 3N e 10N.

Sabe-se que a superfície do elemento dentário é irregular devido a presença dos prismas de esmalte e pela própria variação na mineralização, o que justifica as diferenças na taxa de desgaste encontradas para as cargas aplicadas, sendo assim cargas baixas, como as de 3N, podem não ser propiciado contato uniforme entre as superfícies da placa metálica e o antagonista dentário. No entanto, a aplicação da carga de 10N pode ter levado a melhor adaptação das superfícies, e. i. o aumento da área de contato, gerando maior taxa de desgaste [54] e liberação de íons para o meio.

Outro fator importante é a espessura do esmalte e a orientação dos prismas que influenciam fortemente o comportamento tribológico do elemento dentário. Além do que, as concentrações de P_2O_5 e CaO (componentes da hidroxiapatita) diminuem tanto na direção oclusal-junção amelo-dentinária, quanto oclusal-axial [49].

A Figura 18 revela os valores iônicos de Cálcio (Ca) e Fósforo (P) do elemento dentário utilizado como antagonista no ensaios de tribocorrosão. A grande liberação de Ca e P do antagonista em contato com as ligas de NiCrTi e CoCr com aplicação das cargas de 3N e 10N respectivamente, pode estar relacionada com a espessura do esmalte do antagonista, que foi removido por processo de

microfraturas (Figura 19 – seta), aumentando assim a concentração dos íons na solução, quando comparados com menores espessuras de esmalte, em que o contato tribológico promove deformação elástica [48] do elemento dentário ao invés de trincas. A grande liberação dos íons, gerado pelas microfraturas e trincas (Figura 19) leva ao enfraquecimento do dente, provendo essencialmente fraturas e perda do elemento dentário .

Figura 18 Valores de íons de Cálcio (Ca) e Fósforo (P) analisado por ICP-MS das soluções de saliva artificial após ensaio tribológico.

Figura 19. Superfície do elemento dentário (antagonista) utilizados nos ensaios de tribocorrosão.

O aumento do número de prismas na proximidade da junção amelo-dentinária proporciona concentração menor de CaO e P_2O_5 na região,

consequentemente menor liberação de íons para o meio, ao mesmo tempo que ocorre aumento na adesão de íons metálicos nos prismas.

4. Conclusão

Com base na metodologia empregada conclui-se que:

- O Tícp apresentou menor valor de rugosidade e de dureza superficial quando comparado às demais ligas estudadas;
- Em OCP a liga que apresentou menor tendência à corrosão foi NiCr e a maior foi o Tícp;
- O Tícp apresentou excelente resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica, entretanto durante o teste de tribocorrosão, apresentou maior tendência à corrosão;
- As ligas a base de níquel apresentaram microestrutura bifásica com fase eutética preferencialmente susceptível à corrosão (rica em Ni);
- A liga de NiCrTi apresentou menor concentração de cromo em sua composição o que interferiu nas propriedades eletroquímicas da liga;
- As ligas de CoCr e NiCr não apresentaram no ensaio potenciodinâmico transição ativo-passiva caracterizando a não passivação dessas ligas;
- A liga de CoCr apresentou maior número de “pits” na sua superfície, que atuam diretamente no comportamento eletroquímico do material, diminuindo a resistência à corrosão, ao mesmo tempo que apresentou maior taxa de desgaste para o elemento dentário.
- O aumento do desgaste do elemento dentário foi proporcional ao aumento na liberação de íons de Ca e P para solução, com exceção do CoCr (10N) e

NiCrTi (3N), que esta relacionado à espessura do esmalte presente no antagonista, com o aparecimento de trincas e rachaduras.

- A EIS realizada antes e após ao ensaio de tribocorrosão apresentou diminuição nos valores de resistência a polarização para todos os materiais estudados, com maior significância para o Ticp.
- Quanto maior a carga aplicada sobre a superfície do Ticp maior será sua tendência à corrosão.

Sendo assim, o comportamento de tribocorrosão e corrosão das ligas metálicas odontológicas em contato com o elemento dentário, em forma de pino, imersos em solução de saliva artificial investigados em circuito de potencial livre (OCP) afetam claramente as propriedades mecânicas e químicas dos materiais metálicos odontológicos

5. Referências

1. Magne P, Oh WS, Pintado MR, DeLong R. Wear of enamel and veneering ceramics after laboratory and chairside finishing procedures. J Prosthet Dent ;82:669-79.
2. Zheng J, Zhou ZR. Effect of age on the friction and wear behaviors of human teeth. Tribology International 2006;39:266-73.
3. Giannini M, Soares CJ, de Carvalho RM. Ultimate tensile strength of tooth structures. Dent Mater 2004;20:322-29.
4. Koczorowski R, Włoch S. Evaluation of wear of selected prosthetic materials in contact with enamel and dentin. J Prosthet Dent 1999;81:453-59.

5. Roy S, Basu B. Mechanical and tribological characterization of human tooth. *Materials Characterization* 2007;In Press, Corrected Proof, Available online 22.
6. Metzler KT, Woody RD, Miller AW 3rd, Miller BH. In vitro investigation of the wear of human enamel by dentário porcelain. *J Prosthet Dent* 1999;81:356-64.
7. Xu HH, Liao H, Eichmiller FC. Indentation creep behavior of a direct-filling silver alternative to amalgam. *J Dent Res* 1998;77:1991-8.
8. Berradja A, Contu F, Benea L, Willens G, Celis J-P. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear* 2006;261:987-93.
9. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International* 1999;32:295-303.
10. Landolt D, Mischler S, Stemp M, Barril S. Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear* 2004;256:517-24.
11. Celis J-P, Pounthiaux P, Wenge F. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. *Wear* 2006;261:939-46.
12. Mischler S, Spiegel A, Landolt D. The role of passive films on the degradation of steel in tribocorrosion systems. *Wear* 1999;225:1078-1087. [10]
13. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Electrochemical modelling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear* 2000;237:63–76.
14. Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, Celis J-P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 2004;256:459–68.
15. Mahoney E, Holt A, Swain M, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *Journal of Dentistry* 2000;28:589-94.

16. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *Journal of Dentário Research* 1963;42:1183-1197.
17. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dentário implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics* 2004;86:320–329.
18. Fernandes AC, Vaz F, Ariza E, Rocha LA, Ribeiro ARL, Vieira AC, Rivière JP, Pichon L. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided + oxidised Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology* 2006;200:6218-24.
19. Gil FJ, Sánchez LA, Espías A, Planell JA. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999;49:361-7.
20. Nascimento ML, Mueller WD, Carvalho AC, Tomás H. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system. *Dent Mater* 2007;23:369-73.
21. Ameer MA, Khamis E, Al-Motlaq M. Electrochemical behaviour of recasting Ni–Cr and Co–Cr non-precious dental alloys *Corrosion Science* 2004;46:2825-2836.
22. Reclaru L, Lüthy H, Eschler PY, Blatter A, Susz C. Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials* 2005;26:4358-4365.
23. Huang HH. Effect of chemical composition on the corrosion behavior of Ni-Cr-Mo dental casting alloys. *J Biomed Mater Res* 2002;60:458-65.
24. Roach M, Parsell D, Garner S, Bumgardner JD. Correlation of corrosion and surface analyses for Ni-Cr alloys. *Crit Rev Biomed Eng* 1998;26:391-2.
25. Khamis E, Seddik M. Corrosion evaluation of recasting non-precious dental alloys. *Internal Dent J* 1995;45:209-217.
26. Wang RR, Fenton A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. *Quintessence Int* 1996;27:401-8.

27. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dentário implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics* 2004;86:320–329.
28. Vieira AC, Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear* 2006;261:994-1001.
29. Kawalec JS, Brown SA, Payer JH, Merritt K. Mixed-metal fretting corrosion of Ti6Al4V and wrought cobalt alloy. *J Biomed Mater Res* 1995;29:867-73.
30. Ohkubo C, Shimura I, Aoki T, Hanatani S, Hosoi T, Hattori M, Oda Y, Okabe T. Wear resistance of experimental Ti-Cu alloys. *Biomaterials*. 2003;24:3377-81.
31. Celis J-P, Ponthiaux P, Wenger F. Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces. *Wear* 2006;261:939-46.
32. Barril S, Debaud N, Mischler S, Landolt D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting–corrosion of metallic implant materials. *Wear* 2002;252:744–754.
33. Lauper D, Elliott D, Zambelli G. Friction and wear behaviour of mosaic surfaces formed by laser line remelting of cast iron. *Wear* 1993;162-164:89-91.
34. González JEG, Mirza-Rosca JC. Study of the corrosion behavior of titanium and some of its alloys for biomedical and dentário implant applications. *Journal of electrochemical chemistry* 1999;471:109-115.
35. Wen-Wei-Hsu R, Yang C, Huang C, Chen Y. Electrochemical corrosion properties of Ti-6Al-4V implant alloy in the biological environment. *Materials Science and Engineering* 2004;380:100-109.
36. Hsu H-C, Chen T-S, Lin Y-H. The ringed shadow image technology of visual cryptography by applying diverse rotating angles to hide the secret sharing.

- Conference Proceeding - IEEE International Conference on Networking, Sensing and Control 2004;2:996-1001.
37. Li H, Zhou ZR. Wear behavior of human teeth in dry and artificial saliva conditions. *Wear* 2002;249:980-984.
38. Sulong MZAM, Aziz RA. Wear of materials used in dentistry: a review of the literature. *Journal of Prosthetic Dentistry* 1990;63:342-349.
39. Qu J, Blau PJ, Watkins TR, Cavin OB, Kulkarni NS. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces. *Wear* 2005;258:1348–1356.
40. Kimura Y, Sekizawa M, Nitani A. Wear and fatigue in rolling contact. *Wear*, 2002;253:9-16.
41. Sarkar NK, Fuys RA, Stanford JW. The chloride corrosion behavior of silver-base casting alloys. *J Dent Res* 1979;58:1572-1577.
42. Erickson I, Lekholm U, Bränemark P-I, Lindhe J, Glantz P-O, Nyman S. A clinical evaluation of fixed bridge restorations supported by the combination of teeth and osseointegrated titanium implants. *J Clin Periodontol* 1986;13:307-312.
43. Palaghias G, Eliades G, Vougiouklakis G. In vivo corrosion behavior of gold-plated versus titanium dental retention pins. *J Prosthet Dent* 1992;67:194-8.
44. Reclaru L, Meyer JM. Study of corrosion between a titanium implant and dentário alloys. *J Dent* 1994;22:159-168.
45. Brune D. Metal release from dentário biomaterials. *Biomaterials* 1986;7:163-175.
46. Géis-Gerstofer J, Pässler K. Studies on the influence of Be content on the corrosion behavior and mechanical properties of Ni-25Cr-10Mo alloys. *Dent Mater* 1994;9:177-181.

47. Zheng J, Zhou ZR, Zhang J, Li H, Yu HY. On the friction and wear behaviour of human tooth enamel and dentin. *Wear* 2003;255:967-974.
48. Mahoney E, Holt A, Swain M, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *J Dent* 2000;28:589-94.
49. Cuy JL, Mann AB, Livi KJ, Teaford MF, Weihs TP. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel. *Arch Oral Biol* 2002;47:281-91.
50. Zheng J, Zhou ZR. Effect of age on the friction and wear behaviors of human teeth. *Tribology International* 2006;39:266-273.
51. Mendis BN, Darling AI. A scanning electron microscope and microradiographic study of the closure of human coronal dentinal tubules related to occlusal attrition and caries. *Arch Oral Biol* 1979;24:715—33.
52. Luke DA, Lucas PW. The significance of cusps. *J Oral Rehabil* 1983;10:197—206.
53. Stanley HR, Pereira JC, Spiegel E, Broom C, Schultz M. The detection and prevalence of reactive and physiologic sclerotic dentin, reparative dentin and dead tracts beneath various types of dentário lesions according to tooth surface and age. *J Pathol* 1983;12:257—89.
54. Moon, PC, Draughn, RA. Wear: dentário materials and hard tissue. In: Lundeen HC, Gibbs CH, editors. *Advances in occlusion*. Boston, MA: John Wright, PSG Inc, 1982:182-189.

Capítulo 2

Evolução da tribocorrosão em potencial aplicado de materiais metálicos odontológicos em contato com dente humano

Resumo

Os materiais metálicos odontológicos são utilizados na substituição de elementos dentários perdidos devido a trauma, doença periodontal e cárie. Entretanto, os metais estão sujeitos a movimentações na interface metal/dente ou metal/material restaurador, como compósitos e cerâmicas (devido a transmissão de cargas mastigatórias) e solicitações químicas (meio bucal), constituindo um sistema de tribocorrosão, que produz complexo processo de degradação, que pode levar a falência da reabilitação oral. Assim como os materiais metálicos odontológicos, os dentes estão sob exigências mecânica e química/eletroquímica. O desgaste do dente humano é um processo natural e inevitável durante a vida do indivíduo. Compreender o comportamento de desgaste e atrito poderá ajudar no tratamento clínico. Neste estudo, o comportamento de tribocorrosão (deslizamento linear alternativo) de materiais metálicos odontológicos (NiCr, NiCrTi, CoCr e TiCp) em contato com o elemento dentários em ambiente salivar foram investigados. Os mecanismos de degradação foram investigados por técnicas eletroquímicas que forneceram informações da evolução do potencial de corrosão e densidade de corrente durante o deslizamento linear alternativo. As cargas normais utilizadas foram: 3N e 10N. A superfície mecânica, as propriedades estrutural e química dos materiais estudados, o dente e a superfície utilizada foram avaliadas por MEV/EDS. Despassivação e passivação ocorreram durante o teste e foram detectadas e

discutidas. Baseado nos resultados obtidos é possível observar que a introdução de Ti na liga de NiCr resultou em um comportamento distinto, que essencialmente pode ser atribuído às características do filme passivo, formado na superfície do material. O Ticp apresentou excelente resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica e superfície mais alterada pelo contato tribológico, com tribocamadas e elevada alteração/desgaste, assim como houve transferência de metal para a superfície do elemento dentário, que produziu alterações nas propriedades mecânicas do dente.

Palavras chave: Tribocorrosão, Materiais Metálicos Odontológicos, Dente Humano, Repassivação

1. Introdução

As qualidades dos materiais metálicos odontológicos são determinadas pelos seus aspectos biológicos, estruturais, físicos e tecnológicos. Entretanto, existe uma preocupação quanto ao risco de falhas, sendo que as ligas metálicas odontológicas não são uma exceção. Dentre as deficiências, as mais comuns são biocorrosão, fadiga, fraturas, desgastes, alergias aos metais, entre outras [1].

Ao envolver relação de deslizamento, em que características mecânicas-biomecânicas, químicas-bioquímicas estão envolvidas [1], é criado um sistema de tribocorrosão, que promove a transformação irreversível do material [2]. A degradação devido a tribocorrosão pode ocorrer em uma variedade de situações como em contato de deslizamento, contatos de impacto, erosão, abrasão, entre outras [3], e o efeito sinérgico gerado pelo processo de tribocorrosão não é simplesmente o resultado da somatória dos efeitos mecânicos e eletroquímicos,

mas representa o complexo sinergismo dos fenômenos produzindo aumento na perda de material [3]. É certo que muitos aspectos relacionados ao mecanismo de tribocorrosão não estão completamente compreendidos, devido principalmente à alta complexidade dos mecanismos envolvidos [4].

Na tribocorrosão de materiais passivos, o mecanismo de desgaste pode acelerar a degradação química pela destruição do filme passivo [5]. Assim como é conhecida, a resistência à corrosão de um metal (como o titânio comercialmente puro) é essencialmente promovida por um filme passivo formado na superfície, e a destruição desse filme pela ação mecânica promove a exposição de áreas ativas da superfície para o meio químico, proporcionando um aumento na velocidade de corrosão do material [6-8]. Na cavidade bucal esta ação mecânica está diretamente relacionada com a mastigação, que é caracterizada pelo contato e ajuste dos elementos dentários com movimentos de deslizamento e impacto durante a oclusão dos dentes e trituração do alimento, sendo pouco compreendido o real papel do filme de óxidos passivos na degradação mecânica dos metais na saliva.

A mastigação é um processo complexo e composto que possui parâmetros que a caracteriza tais como força de mordida, velocidade e a aceleração da mandíbula, tipo de alimento, tamanho do bolo alimentar, ação química e física da saliva além de fatores fisiológicos que atuam diretamente no desgaste do elemento dentário. Além disso, o desgaste do dente humano é um processo natural, inevitável que envolve reações químicas, mecânicas e térmicas [9]. Muitos fatores, como a idade e as várias alterações patológicas, podem afetar o desgaste do dente humano [10]. Atualmente, as pesquisas são voltadas para a avaliação do atrito e do comportamento de desgaste em dentes humanos contra materiais restauradores, tais como cerâmica, compósitos e ligas metálicas, que são aplicados ao tratamento clínico com a finalidade de fornecer informações essenciais ao desenvolvimento de novos materiais restauradores dentais [11].

Contudo, nestas condições, em que uma liga metálica é utilizada na reabilitação oral do paciente, levando em consideração os mecanismos descritos acima, a superfície metálica passiva pode ser danificada ou destruída durante o processo de mastigação, afetando assim a resistência à corrosão dos materiais metálicos [12]. O efeito do filme passivo tem sido discutido recentemente [13-15], e compreender a destruição e a repassivação do filme passivo pode ser uma informação importante sobre o sistema.

Sendo assim, o objetivo deste presente estudo é verificar o papel do filme de óxidos, passivo, na taxa de remoção e degradação de materiais metálicos odontológicos em solução de saliva artificial. Para tal, comportamento de desgaste foi investigado utilizando técnicas tribo-eletroquímicas em potencial fixo, que possibilita o controle químico da superfície metálica.

2. Materiais e Métodos

2.1 Preparação dos corpos-de-prova

Os materiais utilizados neste estudo foram quatro (4) diferentes materiais metálicos disponíveis no mercado, NiCr (Vera Bond II; AALBA Dent. Inc., Cordelia, CA, USA), NiCrTi (Vi Star; Talladium Inc., Valencia, CA, USA) e CoCr (Modellguß; Degussa, São Paulo, SP, Brazil), e o titânio comercialmente puro (Ticp; Dentaurem, Ispringen, Germany). Todos os materiais odontológicos foram fundidos em forma de placa (40 x 20 x 3 mm), pela técnica de cera perdida em máquina de fundição por arco voltaico (Discovery Plasma, EDG, São Carlos, SP, Brazil), sob vácuo e atmosfera inerte de argônio (Modelos GPS/GPT, White Martins S.A., Paulínia, SP, Brazil), de acordo com as instruções do fabricante.

As amostras foram polidas com lixas abrasivas de granulação até 2400, seguido de polimento com pasta de diamante com 3 e 1 μm em solução lubrificante (Strues, Glasgow, UK). Para o Ticp o polimento foi realizado até lixa de granulação 1200 seguida de polimento com sílica em OPS (suspensão de sílica coloidal - SiO_2 0,04 μm).

Após o polimento, a rugosidade superficial foi avaliada com o auxílio de um perfilômetro (Perthometer S5P, Feinpruf Perthen, Gottingen, Germany) com velocidade constante de 0,05 mm/s sob carga de 0,7 mN. A dureza Vickers (HMV-2 Microhardness Tester, Shimadzu, Brasil) dos materiais metálicos odontológicos foram analisados com cinco (5) indentações sob uma carga de 30N.

Os contra corpos (antagonistas) utilizados neste estudo foram dentes, terceiros molares humanos inclusos, recentemente extraídos de diferentes indivíduos jovens. Os dentes foram armazenados em água destilada a 4°C para evitar a desidratação antes da preparação e então individualmente foram seccionados usando um disco de diamante, o corte sendo feito na área proximal (Figura 1A, 1B). O corte foi executado sob água fria para reduzir o sobreaquecimento local e prevenir desidratação e mudanças na microestrutura e composição química dos dentes.

Figura 1. A – Perfil do dente natural humano; B – pino de dente obtido no corte; e C – dimensões do pino de dente usado como contra-corpo (antagonista).

Os dentes foram incluídos e fixados com resina epóxica (Epofix Kit - Struers, A/S, Ballerup, Denmark) (Figura 1C). A superfície dos dentes foram polidas com lixas de granulação 500 e 1000, seguidas de polimento com pasta de diamante 9 e 1 μm [16]. Os dentes foram limpos em água destilada e armazenados à temperatura ambiente.

A nano-indentação foi utilizada para determinar a dureza e o módulo de elasticidade (módulo de Young) das amostras de dente humano da região real da superfície a ser testada. Uma área do pino foi selecionada ao acaso, e foram efetuadas 10 nano-indentações em esmalte com carga de 10 mN e outras 10 com carga de 50 mN.

2.2 Testes Eletroquímicos

Os testes eletroquímicos foram realizados usando uma organização de três eletrodos consistindo do material metálico odontológico como eletrodo de trabalho ($0,475\text{cm}^2$), o calomelado como eletrodo de referência (SCE - B20B110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark) e a platina como o eletrodo auxiliar (wire B35M110; Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark). As medidas eletroquímicas foram realizadas por meio de um potenciostato (PGP201 Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark) controlado por computador, Voltamaster-4 software (Voltamaster, Radiometer Analytical, Copenhagen, Denmark).

Antes do teste de corrosão, as amostras foram limpas em álcool e enxaguadas em água destilada. Em seguida, foram imersas em solução de saliva artificial (Tabela 1) por 1 hora e o potencial em circuito aberto (E_{corr}) foi mensurado antes de cada teste eletroquímico - potenciodinâmico de polarização. Os valores obtidos no teste potenciodinâmico de polarização fornece informações da cinética

das reações na superfície da amostra. O teste potenciodinâmico de polarização foi realizado no mesmo potenciostato, e teve início nos valores de potencial entre -400 mV a +1000 mV com scan rate de 2 mVs⁻¹ para as ligas metálicas odontológicas. Nas amostras em Ticp, a avaliação foi iniciada com o potencial de -500 mV a +2000 mV. O teste foi repetido 5 vezes para cada material odontológico estudado. A temperatura dos testes eletroquímicos foi mantida constante por meio da imersão da célula eletroquímica em banho de água aquecida em temperatura de 37 ± 1 °C.

Tabela 1. Componentes (Sigma Chemical Company, St. Louis, MO, USA) da saliva artificial, em água destilada (pH de 5,5), preconizada por Fusayama (AS) [17].

NaCl	KCl	CaCl ₂ .H ₂ O	NaH ₂ PO ₄ .H ₂ O	NaS.9H ₂ O	Urea
400 mg/L	400 mg/L	795 mg/L	690 mg/L	5 mg/L	1000 mg/L

A quantidade de íons liberados pelo material odontológico por área (µg/cm²) foi calculada através da medida de concentração destes íons na solução (volume da solução igual a 50 mL). A espectroscopia de absorção atômica (AAS) (Model Z-9000, Hitachi, Tokyo, Japan) foi utilizada para determinar a quantidade de íons de Ni, Cr, Co, e Ti. As superfícies das amostras, antes e depois do teste potenciodinâmico, foram examinadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) (JSM-610F, JEOL, Tokyo, Japan) e pela espectroscopia de dispersão de energia (EDS) (Noran Voyager Instruments, Inc., Middletown, WI, USA) e, investigadas por difração de raio X (XRD - Siemens D5005 diffractometer Cu K α monochromatic radiation).

2.3 Teste de Tribocorrosão

Teste de tribocorrosão de dois-corpos foi realizado “*in vitro*” na configuração de pino-placa (Figura 2), com movimento de deslizamento alternativo da placa liga metálica (3.785 cm^2), com um trajeto completo de 4 mm (stroke), e o antagonista (pino de dente humano) fixo (4 mm^2). Os valores tribológicos foram registrados em um tribômetro (Tribometer TE 67, Plint, Tribology Products, UK). Foram utilizados como parâmetros tribológicos cargas de 3N e 10 N, com frequência de 1 Hz para todos os testes de desgaste e 900 ciclos (15 minutos). Os testes foram realizados em imersão de solução de saliva artificial (lubrificante).

O atrito foi monitorado e mensurado com o auxílio de uma célula de carga. O volume de desgaste do antagonista e da placa metálica foi determinado pela variação de peso avaliado com precisão de 0.00001 mg.

Fig. 2. Esquema do equipamento de desgaste linear alternativo utilizado no ensaio de tribocorrosão, mostrando a montagem e o posicionamento da amostra e do antagonista

A aplicação da polarização eletroquímica durante o experimento de desgaste foi realizada para obter melhor controle da superfície química (condição de filme passivo de óxidos) do metal (Figura 3). Inicialmente, a polarização catódica foi realizada após a imersão das amostras na solução de saliva artificial para promover a limpeza “*in situ*” da superfície metálica do material odontológico. A polarização catódica foi aplicada com uma taxa de aquisição de 0,1 segundos, limitada a $10^5 \mu\text{A}$, como máxima corrente e $-10^5 \mu\text{A}$ de corrente mínima, com um potencial de -900 mV durante 3 minutos. Após a limpeza, foi imposta à superfície

um potencial passivo para promover o controle da formação do filme passivo em 500 mV. Antes e após o ensaio tribológico, a impedância eletroquímica (EIS) foi realizada com potencial aplicado, e avaliada com valores entre 104 Hz e 15.823 mHz, com sinal de onda de 10 mV e frequência por década de 10. A resistência à polarização (R_p) das amostras foi obtida pela aplicação do software *Zview*. Os resultados de EIS podem ser modelados em termos de um circuito elétrico equivalente. Cada componente desse circuito elétrico (resistências e capacidades) correspondem às características de cada região da superfície do material.

Figura. 3. Representação esquemática do experimento eletroquímico realizado em potencial passivo aplicado durante o teste de tribocorrosão

O teste tribológico foi iniciado 1 minuto após o posicionamento do antagonista contra a superfície do material metálico odontológico, com uma taxa de aquisição igual ao potencial (0,1 segundo) e todo o experimento de tribocorrosão foi controlado utilizando os mesmo eletrodos citados nos ensaios eletroquímicos, em temperatura ambiente (25°C).

A superfície de cada amostra, antes e depois do teste de tribocorrosão, foi examinada por MEV (JSM-610F, JEOL, Tokyo, Japan), investigadas pela difração de raio X (XRD - Siemens D5005 diffractometer Cu K α monochromatic radiation) e EDS (Noran Voyager Instruments, Inc., Middletown, WI, USA). Após o teste de

tribocorrosão, a quantidade de íons liberados por unidade de área ($\mu\text{g}/\text{cm}^2$) foi calculada pela concentração de íons na solução resultante do desgaste (volume da solução igual a 50 mL). A técnica de ICP-MS foi utilizada para determinar a quantidade de íons Ni, Cr, Co, e Ti liberados, e a concentração de Ca e P liberada pelo dente durante o desgaste para a solução.

2.4 Análise estatística

Os dados experimentais foram analisados estatisticamente por ANOVA e teste de Mann-Whitney para averiguar a influência do potencial no comportamento dos materiais. O teste de Duncan ($p \leq 0,05$) foi utilizado para múltiplas comparações. A análise estatística foi realizada com o auxílio do software SPSS para Windows, versão 12.0 (SPSS Inc., Chicago, IL, USA).

3. Resultados e Discussão

3.1 Caracterização do Material

Na Tabela 2 estão expressos os valores de rugosidade e dureza superficial dos materiais metálicos odontológicos, após o processo de fundição. Em relação à rugosidade superficial, o TcP apresentou estatisticamente a menor rugosidade superficial, ao mesmo tempo em que apresentou a menor dureza superficial. Para as demais ligas estudadas não houve diferença estatisticamente significativa para os valores de rugosidade e dureza superficial.

Tabela 2: Rugosidade superficial e dureza Vickers.

<i>Material</i>	<i>Médias</i>	
	<i>Ra</i> (μm)	<i>HV</i>
CoCr	0.03 ± 0.01	341.6 ± 3.321
NiCr	0.07 ± 0.02	363.8 ± 17.059
NiCrTi	0.05 ± 0.01	364.4 ± 2.948
TcP	$0.02 \pm 0.01^*$	$176.5 \pm 7.337^*$

3.2 Medidas eletroquímicas

As amostras revelaram comportamento de transição ativo-passivo e comportamento somente ativo. As amostras de Ticp foram as que mostraram uma transição bem definida seguida de uma ampla região passiva, como também as ligas de NiCrTi, mas em menor amplitude. A zona de passivação não está bem definida para as amostras de NiCr e CoCr. Como se sabe, ambas as ligas se caracterizam por apresentarem um comportamento ativo/passivo. No entanto, como o ensaio de polarização foi efetuado na direção do potencial catódico para o potencial anódico, a redução do filme passivo pode ter ocorrido nestes materiais, i.e., o filme ter desaparecido da superfície. Admitindo que a formação do filme passivo destes materiais na solução de saliva artificial está resumida a uma área pequena de potencial, a velocidade de varredura do potencial utilizada nos ensaios de polarização pode ter sido demasiado elevada, não permitindo que o filme passivo se formasse na região anódica.

Figura 4. Polarização potenciodinâmica das amostras em contato com solução de saliva artificial, a 37°C.

Os parâmetros de corrosão obtidos pelas curvas de polarização potenciodinâmica para 500 mV são mostrados na Tabela 3 e, foram observados diferenças estatisticamente significantes ($p \leq 0,05$) para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) que foi dependente do tipo de material metálico.

Tabela 3: Resultados do teste resistência a corrosão em solução de saliva artificial

Materiais	Médias e erro padrão	
	$E_{i=0}$ (mV)	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)
CoCr	$-303.42 \pm 20.89a$	$2.911 \pm 1.120a$
NiCr	$-75.64 \pm 43.39b$	$1.007 \pm 0.207c$
NiCrTi	$-156.68 \pm 8.53c$	$1.298 \pm 0.167c$
Ticp	$-410.92 \pm 50.85d$	$0.015 \pm 0.002b$

Letras diferentes indicam diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$)

Diferenças estatisticamente significantes ($p \leq 0,05$) foram observadas para a densidade de corrente de corrosão (i_{corr}) que foi dependente do tipo de material, como se segue: $\text{CoCr} \neq \text{Ticp} \neq \text{NiCr} = \text{NiCrTi}$. Os valores de potencial E ($i=0$) indicam que houve diferença estatística significativa ($p \leq 0,05$) na passagem da zona catódica para a zona anódica (Tabela 3), em que $\text{CoCr} \neq \text{Ticp} \neq \text{NiCr} \neq \text{NiCrTi}$.

Os potenciais E ($i=0$) são geralmente menores que os potenciais de corrosão E_{corr} determinados em condição OCP, significando que o processo deteriora a superfície da liga (redução parcial da camada passiva). A redução da camada passiva deve-se principalmente ao potencial aplicado, porque ao se aplicar potenciais catódicos na superfície do metal ocorre uma limpeza “*in situ*” da superfície, i.e., reduzindo ou eliminando o filme passivo, portanto, o E ($i=0$) tende a ser menor do que o alcançado quando o potencial está em circuito aberto, sem interferências de correntes catódicas.

As densidades de corrente i_{corr} são distinguíveis. Os valores de i_{corr} apresentados pela liga de CoCr foram os maiores, ao passo que as ligas metálicas odontológicas à base de níquel não se diferem estatisticamente, o que indica que a adição de titânio na liga não apresentou melhoras na resistência à corrosão da liga de NiCrTi. Ao observar os valores de Ticp em comparação às demais ligas, o Ticp

obteve os menores valores de i_{corr} , apresentando resistência mais elevada à corrosão.

Figura 5. Microestrutura das quatro ligas metálicas testadas, na coluna da esquerda observa-se a superfície antes do ensaio e a coluna da direita após o ensaio de polarização potenciodinâmica.

As micrografias da MEV (Figura 5) mostram que o processo de corrosão ocorreu na superfície da liga metálica odontológica. Além disso, as ligas metálicas apresentaram poros na superfície (setas) resultantes do processo de fundição da liga que promoveram o aparecimento de “*pits*” após o ensaio potenciodinâmico ocasionados pela dissolução do filme passivo nessas regiões.

As ligas à base de níquel apresentaram uma microestrutura bifásica que no caso do NiCrTi inclui fase eutética, sendo uma fase preferencialmente susceptível a corrosão [18]. Isto pode ser observado na MEV, em que a superfície da liga de NiCrTi apresentou corrosão mais severa, com a formação de uma morfologia típica e de um processo de corrosão seletiva da fase eutética (rica em Ni). Entretanto, o fenômeno de corrosão observado nas micrografias para a liga de NiCr foi um processo localizado que pode ser visualmente detectado pelo aspecto escurecido da superfície.

Mudança de coloração e fenômeno de corrosão localizado foram observados também na liga de CoCr indicando a presença de pontos de corrosão

em área definida. Para o Ticp poucas alterações foram observadas, i.e., não apresentou mudanças de cor nem alterações quanto aos fenômenos corrosivos.

Os elementos presentes nas diferentes fases das ligas metálicas odontológicas foram avaliados por meio do EDS, Figura 6. Para a liga de NiCr o elemento presente, em maior concentração, na fase dissolvida foi o Ni. A liga de CoCr apresentou maior concentração de Co (52%) na área do “pit”.

Figura 6. Resultados da análise química da superfície das ligas testadas por EDS (A - CoCr; B - Ticp; C - NiCr; D - NiCrTi).

Os “*pits*” observados nas superfícies de algumas ligas podem estar associados com a forma como os elementos destas ligas estão unidos estruturalmente, principalmente relacionado com a maneira da liga ser constituída. Portanto, é aconselhável conhecer os tipos de interações mecânicas e químicas entre os elementos que compõem as ligas [19] odontológicas para a indicação daquela mais adequada para a restauração do elemento dentário.

As interações que ocorrem entre os metais na formulação de ligas tem papel fundamental na determinação das propriedades mecânicas e químicas. Na liga de NiCr, o Cr é adicionado para permitir a formação do filme protetor de óxidos na superfície, Cr_2O_3 , que confere boa característica química à liga. Gil et al., 1999 [18] sugerem que a concentração de Cr seja entre 16-27% para criar ótima resistência à corrosão nas ligas a base de Ni, especialmente em associação com outro elemento, como o molibdênio. Esta porcentagem é importante, porque existe um aumento na dissolução de Ni com a diminuição na concentração de Cr na liga. A análise de absorção atômica realizada após o ensaio confirmou a existência da relação níquel/cromo, uma vez que ocorreu um aumento na dissolução de níquel na liga de NiCrTi, com a diminuição de Cr na sua composição.

3.3 Comportamento de tribocorrosão

3.3.1 Corrente anódica

A Figura 7 mostra a evolução da densidade de corrente ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$) com o tempo (segundos) durante a aplicação do potencial anódico de 500 mV, com intervalos de leitura de 0,1 segundo.

Figura 7 Densidade de corrente (i_{corr}) dos materiais metálicos odontológicos no potencial anódico (500 mV); A – NiCrTi (500 mV) e B – NiCrTi (150 mV).

A densidade de corrente variou com o aplicação do potencial anódico nos primeiros segundos, com pequenas oscilações até 1200 segundos, mostrando o progresso na passivação da superfície do material metálico odontológico.

Dentre as ligas estudadas, a de NiCrTi teve um comportamento distinto dos demais materiais metálicos odontológicos, uma vez que durante a aplicação do potencial de 500 mV até 200 segundos apresentou aumento da densidade de corrente, tanto em A (500 mV) como em B (150 mV). Em seguida apresentou diminuição dessa i_{corr} até 700 segundos (A e B) e a partir daí verifica-se para A o aumento na densidade de corrente e para B a densidade mantém-se constante. A variação da corrente para esta liga metálica odontológica pode estar associada a dissolução de uma das fases das ligas, como observado no MEV (Figura 5) realizados após o ensaio de polarização potenciodinâmica, em que o NiCrTi apresenta a superfície dissolvida, contribuindo para o aumento na densidade de corrente durante a tentativa de passivação. Contudo, outro fator está diretamente relacionado com este achado, como observado nas curvas potenciodinâmicas, o potencial necessário para a passivação deste material é em torno de 150 mV, e

quando aplicado o potencial de 500 mV este material encontra-se em uma área de transpassivação (Figura 7A – linha A).

O potencial de 500 mV foi utilizado na tentativa de realizar a comparação com os outros materiais utilizados no estudo. Além do que, o teste com a aplicação do potencial de passivação do NiCrTi, 150 mV, foi realizado e a liga metálica obteve o mesmo comportamento que em 500 mV, em valores de densidade de corrente menores, mas com valores maiores em relação as demais ligas estudadas.

3.3.2 Regime de tribocorrosão

A Figura 8 mostra a evolução do i_{corr} em função do tempo durante o teste de tribocorrosão sobre a condição de potencial aplicado.

Ao iniciar o desgaste no sistema de tribocorrosão para as cargas de 3N e 10N, o i_{corr} aumenta correspondendo ao dano ou destruição do filme passivo de óxidos, i.e., a despassivação da superfície das amostras com a exposição ao meio eletroquímico do metal ativo. Durante o ensaio pode ser observado o aumento na densidade de corrente anódica (i_{corr}) nos materiais metálicos odontológicos testados, com exceção da liga metálica de NiCrTi com a aplicação de 500 mV e 150 mV (Figura 8).

Figura 8. Evolução da densidade de corrente durante o teste tribológico. A – Carga 3N; B – Carga 10N (A – NiCrTi 500 mV e B – NiCrTi 150 mV)

O aumento no i_{corr} durante a ação mecânica provavelmente é produzida pela variação da área de contato durante o deslizamento. Considerando a geometria do contato entre as superfícies, é possível considerar duas áreas de contato distintas: a área de contato áspero, quando alguns picos da superfície estão em contato (primeiro instante do desgaste mecânico) e o contato real, quando as asperezas produzem deformação plástica (área com contatos elevados) após a redução dos picos de aspereza com maior contato entre as amostras.

Na Figura 8A após o início da aplicação da carga de 3N, a densidade de corrente da liga de NiCrTi em 150 mV tem uma amplitude menor que as demais, ficando sempre próximo dos valores de $0,0003 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, além disso ao se aplicar o potencial de 500 mV o i_{corr} foi extremamente elevado, mas que durante o desgaste apresentou diminuição de seu valor. Os demais materiais metálicos mostraram semelhança de comportamento da i_{corr} .

Na Figura 8B, em que foi utilizada a carga de 10N, verifica-se que a liga de NiCrTi em 500 mV apresentou maior densidade de corrente sendo que durante o ensaio tribológico a i_{corr} diminui. Os demais materiais apresentaram aumento durante o ensaio, com exceção da liga de NiCr em que a i_{corr} continuou aumentando, após o término do desgaste, com a aplicação do potencial anódico.

A amplitude da densidade de corrente em 10N (Figura 8B) aumenta para todas as ligas estudadas em relação a carga de 3N (Figura 8A) i.e., com o aumento da carga aplicada maior é a densidade de corrente do material.

A Figura 9 ilustra a interação entre o desgaste com o coeficiente de atrito (COF) e a densidade de corrente do material metálico, durante o ensaio de tribocorrosão.

Figura 9 Evolução da densidade de corrente durante o teste tribológico, associado com o coeficiente de atrito (COF), dos materiais metálicos odontológicos.

Ao observar a Figura 9, verificam-se diferentes associações entre a densidade de corrente e o COF. As ligas de CoCr e NiCr apresentaram relação direta entre os dois fatores, pois as alterações no COF produziram alterações na densidade de corrente. O mesmo não é observado nos ensaios com o Ticp, uma vez que as variações no COF não provocaram modificações simultâneas na densidade de corrente, em ambas as cargas. As ligas de NiCrTi tanto em 500 mV

quanto em 150 mV apresentaram momentos de interação entre a densidade de corrente e o COF

As flutuações da i_{corr} sugerem que a corrente é uma função periódica, dependente da movimentação e velocidade do antagonista [5,20,21]. As flutuações da densidade de corrente na superfície tribológica sugerem que a área permaneça parcialmente ativa durante o desgaste mecânico, dificultando a repassivação produzida pelas deformidades da parede desse filme passivo.

O aumento da densidade de corrente no deslizamento ocorre principalmente na liga de CoCr e na de NiCr. Ao observar a Figura 8, verifica-se que estes materiais têm maior dificuldade em produzir um filme passivo. Conseqüentemente, é esperado aumento na exposição da área metálica ativa, promovendo o aumento nos valores i_{corr} e como também aumento do material dissolvido [20,21]

No final do ensaio mecânico é verificado declínio da corrente, indicando a repassivação da superfície metálica do material odontológico (i.e., re-crescimento do filme passivo), provavelmente produzido pela exposição da superfície metálica à solução eletroquímica. Contudo, as ligas à base de níquel apresentaram aumento na i_{corr} , indicando que não houve repassivação da superfície metálica do material odontológico mantendo a superfície ativa e diminuindo a proteção à corrosão após o dano mecânico.

Todos estes achados podem ser relacionados diretamente com as reações que ocorrem na superfície desgastada durante o ensaio de tribocorrosão. Ao observar com maior aproximação a densidade de corrente, correspondente ao tempo que a superfície foi submetida ao desgaste, talvez possa existir correlação entre a velocidade alcançada pelo tribômetro com as taxas de desp passivação e repassivação. Vieira et al., 2008 [5] observaram a existência de uma correlação entre a velocidade do antagonista com a flutuação da densidade de corrente,

durante o deslizamento linear alternativo (correspondendo a ciclos de deslizamento de 1 segundo).

Na Figura 10 observa-se que no início do movimento de deslizamento a velocidade é nula (0 m/s) aumentando até alcançar uma das extremidades, e diminuindo a velocidade com a aproximação da outra extremidade. Em termos eletroquímicos, ao iniciar o teste, o potencial acompanha o aumento da velocidade, aumentando a densidade de corrosão, devido à exposição do metal ativo ao meio eletroquímico; e ao iniciar a desaceleração, a velocidade diminui acompanhada da diminuição da densidade de corrente.

Figura 10. Comparação entre as flutuações e a velocidade do antagonista, durante desgaste mecânico [5].

O aumento da corrente, e.i., corrente anódica sugere que houve dissolução do filme na superfície do material, observados nos valores dos íons metálicos presentes na solução analisada por ICP (Tabela 2). Contudo, as ligas de CoCr e o TiCr apresentaram diminuição nos valores das correntes anódicas, sugerindo que não houve uma grande dissolução do material, com uma baixa corrosão.

Tabela 2. Valores da quantidade iônica liberada pelos ensaio triboquímico analisada por ICP

Íons (µg/L)		Cr	Co	Ti	Mo	Ni
CoCr	3N	5.438	70.74		244.6	
	10N	8.4	248.76		280.2	
Ticp	3N			198		
	10N			268.2		
NiCr	3N	7.83				325.02
	10N	37.8				5270
NiCrTi 500mV	3N	411.8		287		68320
	10N	457		172		49140
NiCrTi 150mV	3N	22.746		211.18		9813
	10N	37.98		163.6		9640

Quando observados os valores de íons liberados para a solução pelo ensaio de tribocorrosão, pode-se observar o acréscimo numérico da quantidade de íons presentes na solução, após 15 minutos de simulação, com o aumento da carga aplicada. A quantidade de níquel liberado pelas ligas à base de níquel foi extremamente elevada. Esta maior liberação de íons para o meio pode ser justificada devido que as ligas de NiCr apresentam baixa resistência à corrosão e que sua microestrutura não é constituída por fase única, não apresentando homogeneidade química na superfície.

Gil et al., 1999 [18] observaram que ligas à base de níquel apresentavam diferentes fases em sua constituição, produzindo uma heterogeneidade de superfície, com presença de uma estrutura laminar eutética, que provocava aumento na liberação do íon níquel.

Na Tabela 2 estão expressas as relações existentes na liberação dos íons para o meio bucal das ligas estudadas, em que pode-se verificar que não existe correlação. A liga de CoCr tem uma relação de 1,8 (1.8 Co para 1 Cr) que após o ensaio de 3N passou para 11,6, i.e., houve maior liberação de Co. Este comportamento também foi verificado para a liga de NiCr, que inicialmente tem a relação de em 2,75 (2.75 Ni para 1 Cr) e após o ensaio a relação passou a ser 46,9 para 3N e 138,8 em 10N.

Setcos et al., 2006 [22] em revisão de literatura citaram relatos de baixos índices de liberação de níquel pelas ligas dentárias não associados com maior risco de câncer bucal. Os autores afirmaram que alergias relacionadas a Odontologia geralmente constituem reações demoradas de hipersensibilidade à alguns materiais dentais específicos.

O níquel é um alérgeno, mas não há evidência que pacientes estejam em risco significativo de desenvolver sensibilidade unicamente devido ao contato com metais e restaurações contendo níquel [22]. As reações de hipersensibilidade ao níquel somente podem ocorrer com sensibilização prévia. Evidências clínicas mostraram que doses pequenas de níquel, e.g. estruturas metálicas odontológicas, podem induzir tolerância a este alérgeno e somente alguns óxidos de níquel, que são levemente citotóxicos, estariam relacionados como carcinógenos por aspiração em cenários industriais, mas estes compostos não estão presentes em restaurações dentárias.

Entretanto, estudos prévios [23,24] indicaram que estes tipos de estruturas metálicas podem causar respostas teciduais, como gengivite e periodontite, mas

tem sido citado que a gravidade dessas alterações depende do metal, estado químico e concentração [25,26]. A liberação iônica é crítica em relação ao comportamento biológico. Alguns autores [27-29] verificaram que coroas de Ti-cp podem acumular mais placa do que metais nobres. Este aumento no acúmulo de placa produz como efeito adverso, a inflamação dos tecidos adjacentes.

Wataha, em 2000 [30] observou que os efeitos tóxicos locais (junto à liga) são mais elevados, principalmente porque os tecidos são expostos a concentrações elevadas de íons liberados pelo metal. Vários elementos tais como níquel e cobalto têm potencial relativamente alto para causar alergias e na tentativa de reduzir os riscos biológicos. Sendo assim, os cirurgiões-dentistas deveriam conhecer as diversas ligas odontológicas bem como suas propriedades, tais como resistência a corrosão, biocompatibilidade e os de tribocorrosão para serem capazes de selecionar aquela que têm menor liberação de íons.

Ao comparar as diferentes cargas aplicadas nos materiais metálicos (Figura 8) foi possível observar diferença na densidade de corrente. Em ambas as cargas, o comportamento da liga de NiCrTi foi semelhante, tanto para 500 mV quanto 150 mV, com a densidade de corrente diminuindo com a aplicação da carga. Ao observar os demais materiais estudados verifica-se resultado inverso, i.e., a i_{corr} aumenta com a aplicação das cargas. Estes achados possibilitaram constatar a alta instabilidade da i_{corr} durante e após o ensaio tribológico, provocado pelo dano mecânico na superfície.

A densidade de carga (Q) para cada liga, durante a tribocorrosão, foi calculada com aplicação da fórmula abaixo (equação 1). Os valores encontrados para Q são apresentados na Figura 11.

$$Q = \int_0^{t_{deslizamento}} i(t).dt \quad (1)$$

Diferença da Q foi observada entre as ligas metálicas estudadas indicando que a carga elétrica ($Q - C/cm^2$) presente em cada superfície desgastada variou com os materiais. O Ticp apresentou a menor Q e o NiCrTi, no potencial de 500 mV, apresentou os maiores valores de Q, sendo que o NiCrTi em 150 mV acompanhou a tendência aos altos valores de Q, mesmo no potencial de passivação. Assim, a presença de poros na superfície do NiCrTi (Figura 12) pode ter promovido o aumento da Q durante o desgaste mecânico, sugerindo aumento no desgaste químico do material, acompanhada de diversas reações (catódica e anódica) com diferentes mecanismos químicos e mecânicos na área de contato. Ao mesmo tempo, diferenças foram observadas com o aumento da carga aplicada, verificado em todos os materiais metálicos, com exceção do NiCrTi em 500 mV, que apresentou valores estatisticamente significantes para $p \leq 0.05$.

Figura 11 Valores de densidade de carga (Q) (C/cm^2) nas duas cargas utilizadas nos ensaios de tribocorrosão (3 e 10N)

3.3.3. Regime de tribocorrosão - Tribológico

As fotomicrografias obtidas por MEV mostram a superfície do material após o ensaio de tribocorrosão (Figura 12), onde se observa a pista de desgaste, com as cargas de 3N e 10N. Diferenças foram observadas na morfologia do desgaste com

o aumento da carga aplicada, especialmente na parte central da pista, onde existe a caracterização do desgaste no material (setas). Em 3N, o contato do antagonista na placa metálica produziu riscos de abrasão na superfície após os 15 minutos, relacionado com a baixa carga aplicada no contato tribológico. Com o aumento da carga, a superfície apresentou zonas internas com estruturas danificadas/arranhadas e a área externa com depósitos de materiais.

Depósito de materiais foi encontrado somente na superfície do Ticp, tanto em 3N quanto em 10N, com a presença de pequenos fragmentos de hidroxiapatita deixada pelo dente (seta) durante o processo de deslizamento, além de apresentar na superfície grande concentração de ranhuras e riscos. Ao contrário disso, as ligas de CoCr e NiCr apresentaram pequeno número de riscos na superfície. Na liga de NiCrTi foram encontrados, no centro da área de desgaste, riscos mais profundos.

O processo de fundição de materiais metálicos odontológicos produz estruturas não homogêneas, o que promove diferenças nas áreas de desgaste. De fato, ao longo da pista interna de desgaste, verifica-se que os mesmos são irregulares e não estão presentes ao longo de margem externa. Ao mesmo tempo, pode haver passagem de resíduos do centro para as extremidades da área de contato, que podem produzir diferentes contatos que não ocorrem internamente.

CoCr 3N

CoCr 10N

Ticp 3N

Ticp 10N

NiCr 3N

NiCr 10N

NiCrTi 3N

NiCrTi 10N

Figura 12. Micrografias (MEV) das superfícies dos materiais metálicos odontológicos após o ensaio de tribocorrosão, mostrando as ranhuras tribológicas

Ainda na Figura 12, verifica-se que o Ticp apresentou a superfície mais alterada pelo contato tribológico, com tribocamadas (material aderente à superfície) em 3N e uma elevada alteração/desgaste com a utilização de 10N de carga. Iijima et al., 2003 [31] observaram que realmente ocorre a liberação de fragmentos, especialmente para o Ticp e para liga de titânio, em consequência do deslizamento. A alteração da superfície não promoveu significativa alteração dos valores de densidade de corrente do Ticp, indicando a sua boa capacidade de repassivação após submetido ao desgaste mecânico.

A liga de NiCrTi apresentou a superfície bem alterada, e com a utilização da carga de 10N foram encontrados “*pits*” na amostra, o que interferiu diretamente no aumento dos valores da densidade de corrente. O mesmo aconteceu para a liga de NiCr, cuja existência de poros após o desgaste com característica de “*pit*” atuaram ativamente no potencial anódico alterando a densidade de corrente. Entretanto, a presença de “*pit*” é reduzida quando comparada com a liga de NiCrTi.

Embora seja difícil simular as reais condições bucais, as características tribológicas dos materiais odontológicos são muito importantes, porque a baixa resistência ao desgaste pode ocasionar alterações na oclusão e na harmonia da mastigação. Sendo assim a taxa de desgaste pode ajudar a compreender o quanto de material é perdido durante o processo de mastigação. Existem evidências na literatura [32,33] em que o desgaste oclusal de materiais restauradores ou do elemento dentário leva à disfunção da articulação temporo-mandibular, dores musculares e doenças periodontais.

A Figura 13 mostra a influência das diferentes cargas aplicadas na taxa de desgaste avaliada por meio do volume total perdido em relação ao deslocamento total do ensaio (7200 mm), conhecido como taxas de desgaste. Ao aplicar a carga de 3N, a taxa de desgaste mostrou-se inferior a $2,1E^{-07} \text{ mm}^3.\text{m}^{-1}$, e com o aumento

da carga (10N) a taxa de desgaste dos materiais metálicos aumentou, atingindo valores de $3,03\text{E}^{-07} \text{ mm}^3.\text{m}^{-1}$.

Figura 13 Valores das taxas de desgaste dos materiais metálicos odontológicos nas diferentes cargas (3N e 10N) em contato com dente humano.

Landolt et al., 2004 [3] verificaram que a extensão do desgaste produzido pelo desgaste mecânico depende de parâmetros como carga e velocidade de deslizamento, além de dureza e rugosidade superficial do antagonista, e qualquer alteração nestes fatores atuam diretamente no volume total final perdido pelo material. Além disso, o efeito dos resíduos no comportamento tribológico não depende somente de suas propriedades físicas mas também da troca de elementos entre o antagonista e o material metálico. Alguns experimentos tem mostrado correlação direta entre a taxa de desgaste em função do Q (carga elétrica) [21,34], ao mesmo tempo que a própria presença de resíduo. Jiang et al., 2002 [35], verificaram a interação entre tais fatores com o tempo de repassivação do material.

O conceito de resíduo foi introduzido por Godet (1990) [36] para descrever a velocidade de acomodação nos contatos tribológicos devido a presença de um fluido ou partículas, ou mesmo de ambos. O papel das partículas residuais é particularmente crítico, porque depende da propriedade deste resíduo, sendo que a

resistência à corrosão pode acelerar ou reduzir as taxas de desgaste mecânica do material [3]. Em condição eletroquímica, o contato pode influenciar a velocidade de formação e das propriedades do resíduo de desgaste. A Figura 12 (MEV) mostra a existência de interação da superfície do material metálico com resíduos, principalmente no Ticp, que teve um papel no aumento das taxas de desgaste dos materiais metálicos odontológicos.

A diminuição do potencial para a liga de NiCrTi (150 mV) produziu redução significativa dos valores de taxa de desgaste do material (Figura 13), demonstrando que as propriedades químicas do material atuam diretamente nos valores de perda de material e na liberação de íons para a solução, ao mesmo tempo que a redução dos números de íons encontrados na solução após o desgaste mecânico (Tabela 2). Além disso, pode ser que a própria presença de “*pit*” na superfície da liga de NiCrTi tenha produzido o aumento nos valores da taxa de desgaste.

A variação da carga empregada nos ensaios de tribocorrosão influenciaram os valores da taxas de desgaste ao mesmo tempo que contribuíram para o aumento no coeficiente de atrito (μ) (COF). Os valores médios e o desvio padrão do COF podem ser observados na Tabela 3.

Tabela 3 Os valores médios e o desvio padrão do coeficiente de atrito (COF).
Material Médias e erro padrão

	3N	10N
CoCr	0.42 ± 0.038022	0.55 ± 0.100063
NiCr	0.38 ± 0.059593	0.40 ± 0.030468
Ticp	0.37 ± 0.054807	0.48 ± 0.036270
NiCrTi	0.30 ± 0.025469	0.38 ± 0.059593
NiCrTi 150	0.32 ± 0.040403	0.41 ± 0.065684

No início do ensaio tribológico observou-se um rápido aumento no COF nos três primeiros minutos aproximadamente, em todos os materiais nas diferentes cargas. A partir do quarto minuto a evolução do COF em função do tempo manteve-se constante, não sendo dependente do potencial anódico (eletroquímico) utilizado. Após o término do desgaste, foram observados resíduos aderidos, provavelmente transferidos por processo de adesão, que atuaram levemente no coeficiente de atrito local [37].

Com a aplicação do potencial de 150 mV, o COF foi menor com o potencial anódico de 500 mV. A diminuição foi acompanhada da redução na liberação de íons, evidenciando que a transferência de material pode ter interferência das condições eletroquímicas utilizadas. Sendo assim, o filme passivo produzido na superfície, em 500 mV, não promoveu resistência ao contato tribológico e foi facilmente quebrado pelo deslizamento linear alternativo, que aumentou fortemente a taxa de desgaste do material. O NiCrTi (150 mV), apresentou melhores propriedades mecânicas, reduzindo a liberação de resíduos ao mesmo tempo que não apresentou um coeficiente de atrito significativamente diferente do que o da liga de NiCrTi (500 mV).

Os valores do CoCr foram estatisticamente semelhantes aos valores do coeficiente de atrito da liga de NiCr e para o Ticp. A liga de NiCrTi (500 mV) apresentou os menores valores de coeficiente de atrito, que esta diretamente relacionado com as propriedades do filme formado na superfície do material. Mischler 2003 [38] verificou que a presença de resíduos na solução durante o processo de desgaste pode atuar na lubrificação dos contatos tribológicos, sendo assim a alta solubilidade da superfície no NiCrTi (500 mV) auxiliou na diminuição dos coeficientes de atrito. Ao aplicar-se um potencial de 150 mV, que corresponde a área de passivação do material, o coeficiente de atrito eleva-se a valores

próximos aos da liga de NiCr, mostrando que o potencial influenciou nos valores do coeficiente de atrito e nas taxas de desgaste, i.e; nos valores tribológicos.

A maior liberação tanto de Ni pelas ligas à base de Ni quanto do Co e Mo pela liga de CoCr estão relacionados com a formação do filme passivo. A análise de XRD mostrou a presença de Cr_2O_3 na superfície destas ligas metálicas odontológicas, caracterizando a utilização do Cr na formação do filme passivo. Ao iniciar o desgaste, como o Cr é utilizado na repassivação e re-formação do filme passivo, promoveu a baixa concentração de Cr na solução saliva, ao mesmo tempo que aumentou a concentração dos demais elementos constituintes da liga. Quanto ao Ticp, o principal óxido formado na superfície para a proteção é o TiO_2 [39] também evidenciado pela XRD.

As imagens de AFM confirmaram o desgaste no metal proporcionado pelos dentes humanos nas diferentes cargas. A Figura 14 mostra as imagens das superfícies do metal bem como a perfilometria na área central da amostra. O AFM fornece informações das alterações de superfície produzidas pelo desgaste do dente humano, com modificações locais da rugosidade resultantes da aplicação das diferentes cargas. Pode-se observar que a superfície torna-se irregular, apresentando altas variações dos picos na superfície em todos os metais odontológicos avaliados.

NiCr 3N

NiCr 10N

Ticp 3N

Figura 14 Micrografia de AFM e a rugosidade superficial apresentada pela superfície dos materiais metálicos utilizados nas diferentes cargas (3N e 10N).

Ainda analisando a Figura 14, fica evidente que o desgaste dos materiais metálicos odontológicos não é homogêneo na largura da área de contato. Além disso, ao longo da zona interna dos materiais, estão presentes danos irregulares, enquanto que o mesmo não são observados na zona externa. Isto pode ocorrer devido a partes dos resíduos que migram do centro da área de desgaste para a periferia, e que atuam de maneira diferente na superfície desgastada, em função da presença da saliva artificial (de dentro para fora da área de desgaste) [37]. Outra explicação pode ser dada pela dimensão do resíduo, e o quanto ele se desloca na área de desgaste com o objetivo de ser liberado para a solução. Estes processos podem produzir diferentes desgastes, principalmente com a variação da velocidade dentro da área de desgaste.

A perfilometria do desgaste dos materiais metálicos foram realizada em 90° na direção do deslizamento. A rugosidade superficial tem um papel importante na tribocorrosão de materiais metálicos, porque afeta a passivação e o mecanismo de desgaste. Quando um material duro desliza sobre um macio, a rugosidade do material macio irá adaptar-se rapidamente à condição de deslizamento, mas o material duro não, pois terá predominância no desgaste abrasivo. Sobre esta condição, o filme passivo é localmente removido pela abrasão e a corrente de repassivação é aumentada [40].

A Figura 14 mostra que o aumento na rugosidade, provavelmente tenha sido provocado pela diferença de dureza e pela presença de depósitos e sulcos profundos na superfície testada. Entretanto, algumas zonas do desgaste não apresentam ranhuras, confirmando que o atrito não foi uniforme, pela presença de resíduos, ou ainda devido à irregularidade da superfície do antagonista.

3.3.4 Caracterização do filme passivo antes e depois do ensaio mecânico

O processo mecânico de desgaste pode ter influência direta nos fenômenos que ocorrem na superfície do material, com formação de resíduos de desgaste que são compactados à superfície, sendo reintegrado ao corpo do material como uma camada conhecida como tribo-camada [41-43]. Toda esta situação pode atuar diretamente na pressão do contato entre a superfície do material metálico odontológico e o dente humano (antagonista). Adicionalmente, de acordo com as micrografias de MEV (Figura12) e EDS detectaram partículas de Ca e P na superfície das ligas odontológicas, especialmente no TiCp, sugerindo a formação de camadas constituídas por resíduos, que contribuíram para as variações de i_{corr} nos ensaios tribológicos. Este fato pode explicar a instabilidade do i_{corr} apresentado durante e após o dano mecânico da superfície do material metálico.

Em associação ao desgaste, o filme passivo foi constantemente estimulado com a aplicação da corrente anódica e a EIS foi utilizada na tentativa de estimar a resistência a polarização e a capacitância deste filme formado antes e após o ensaio de tribocorrosão. Na Figura 15 estão apresentadas as curvas de Nyquist, antes e após o ensaio tribo-químico.

A

B

Figura 15. Gráfico de Nyquist das diferentes ligas odontológicas testadas antes e após o desgaste: A 3N; B 10N.

Ambas as curvas de Nyquist mostram um semi-círculo para todos os materiais estudados. Esta tendência indica o comportamento de capacitância pura do filme passivo. Adicionalmente, os semi-círculos tiveram significativa mudança de trajetória durante o transcorrer do ensaio, sugerindo que o filme passivo formado na superfície dos materiais tiveram suas propriedades alteradas após o desgaste. O resultado indica que o circuito equivalente das superfícies dos materiais metálicos odontológicos é constituído pela resistência da solução (R_s), por um elemento constante de fase (CPE) em série que esta em paralelo com a resistência polarização (R_p), i.e., circuito equivalente simples de Randles (Figura 16).

Figura. 16 Circuito equivalente do eletrólito (saliva artificial) e liga odontológica (R_s – resistência do eletrólito; R óxido – resistência do óxido (R_p); CPE óxido – capacitância – dupla camada).

A impedância é definida pelo $Z_{CPE} = 1/(j\omega)^n Q$, onde $j = \sqrt{-1}$, $\omega = 2\pi f$, e o expoente n do CPE está relacionado à distribuição de corrente não equilibrada devido a rugosidade da superfície [44]. O parâmetro Q é uma constante que representa a verdadeira capacitância da camada de óxidos. Todos os valores do circuito equivalente dos materiais odontológicos, referentes à resistência à polarização - R_p , são apresentados na Figura 17.

Figura 17 Resistência a polarização (R_p) obtidas antes e após o teste de tribocorrosão, com as duas cargas utilizadas 3N e 10N.

Considerando os valores alcançados pela R_p sobre a condição de potencial anódico imposto, foram observadas diferenças estatisticamente significantes para R_p entre os materiais metálicos estudados. O Ttcp apresentou maior R_p antes dos ensaios tribo-químico, ilustrando o bom comportamento do filme passivo frente ao meio de saliva artificial. Após o desgaste mecânico os valores de R_p aumentaram, tanto para a carga de 3N quanto para os 10N. Este comportamento demonstra boa resposta na formação de um novo filme passivo, com melhores propriedades que o inicialmente formado. Estes resultados estão de acordo com os de Vieira et al., 2008 [5], em que o Ttcp apresentou maiores valores de R_p após o desgaste.

A liga de CoCr não apresentou no ensaio potenciodinâmico um comportamento passivo e a R_p formada após o ensaio de tribocorrosão foi maior e significativamente diferente daquela obtida antes do ensaio. Este comportamento pode estar associado às alterações ocorridas na superfície que levaram à modificação na repassivação do material.

A liga de NiCr apresentou comportamento distinto dos demais materiais, principalmente por apresentar menores valores de R_p ($p \leq 0,05$) antes do ensaio tribo-químico. Quando aplicada a carga de 3N a liga apresentou aumento nos valores de R_p após o ensaio além apresentar uma diminuição significativa de R_p com a utilização de 10N. Este comportamento pode estar relacionado com a formação de “*pits*” na superfície do material com a carga 10N, como observado na Figura 12.

A liga de NiCrTi foi a que apresentou os piores valores de R_p , em que duas situações podem ser destacadas. A aplicação de 500 mV, promoveu menores valores de R_p , proporcionada pela instabilidade na formação do filme passivo, principalmente pelo potencial permanecer acima da região de passivação, seguida de diminuição dos valores de R_p após o desgaste. Entretanto, ao aplicar o potencial de passivação (150 mV) houve aumento nos valores de R_p .

Os valores da capacitância do filme passivo (CPE) são apresentandos na Figura 18.

Figura 18. Valores da capacitância do filme passivo (CPE) apresentados antes e depois do ensaio de tribocorrosão nas duas cargas utilizadas: 3N e 10N.

Para os valores de capacitância, a liga de NiCrTi (500 mV) apresentou os maiores valores de capacitância, e ao aplicar 150 mV, os valores diminuíram aproximando-se dos encontrados para o Tícp, NiCr e CoCr. A alta capacitância para o NiCrTi (500 mV) está correlacionada com a alta dissolução do filme em contato com a solução de saliva artificial, e o aparecimento de “*pits*” na superfície, que proporcionou a diminuição da espessura do filme.

Alguns autores [5,45-47] fazem uma correlação direta dos valores de capacitância com a espessura do filme, em que a capacitância é inversamente proporcional a espessura do filme, e.i., quanto menor o valor da capacitância, maior será a espessura do filme passivo, sendo assim o Tícp apresentou a maior espessura de filme antes do desgaste, mantendo-a mesmo após o teste triboquímico. As outras ligas metálicas odontológicas tiveram um comportamento muito parecido, uma diminuição discreta do valor da capacitância com força de 3N e diminuição, estatisticamente significativa, com 10N.

3.3.5 Desgaste do dente (antagonista)

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade do esmalte de molares utilizados no teste de tribocorrosão são mostrados nas Figuras 19 e 20. A Figura 19 mostra os valores de dureza (Figura 19A) e módulo de elasticidade (Figura 19B) com a aplicação de 10mN de carga.

Figura 19. Nano-indentação dos elementos dentários com aplicação de 10mN de carga. A – Valores de dureza; B – valores do módulo de elasticidade

Na Figura 20, estão ilustrados os valores de dureza (Figura 20A) e o módulo de elasticidade (Figura 20B) de terceiros molares com a aplicação de 50mN de carga.

A

B

Figura 20 Nano-indentação dos elementos dentários com aplicação de 50mN de carga. A – Valores de dureza; B – valores do módulo de elasticidade

As Figuras 19 e 20 mostraram comportamentos distintos da superfície do esmalte. Antes do início do ensaio, os valores de dureza (H) e do módulo de elasticidade (E) apresentaram um grupo com baixos valores e outro grupo com valores elevados. Este comportamento foi semelhante tanto para a nano-indentação em cargas de 10 mN como em 50 mN.

Os valores obtidos inicialmente com carga de 10 mN foi estatisticamente semelhante aos valores encontrados na nano-indentação com carga de 50 mN de acordo com os de Mahoney et al., (2000) [16] que utilizaram cargas de 50 mN e 150 mN que não encontraram diferenças estatisticamente significativas para H e E . Entretanto, em geral a H e E diminuem com a proximidade da junção amelo-

dentinária [48,49], e ao observar os valores médios para cada elemento dentário, pode-se verificar que houve diminuição, não significativa para H e E com o aumento da carga aplicada na nano-indentação. Salama et al., 1989 [50] relatam que a aplicação direta de cargas maiores sobre a superfície do esmalte pode promover o aparecimento de trincas e fraturas promovendo diferentes leituras dos valores de H e E .

Dureza e módulo de elasticidade estão diretamente relacionados com a mineralização das fibras e a forma estrutural do elemento dentário, diferenciando a parte oclusal da parte próximal [16,49]. As concentrações de Ca e P, na forma de P_2O_5 e CaO, são maiores na área oclusal, diminuindo em direção a junção amelo-dentinária atuando diretamente nas propriedades mecânicas do elemento dentário. Além disso, foi relatado por Cuy et al., 2002 [49] a não homogeneidade das propriedades dos dentes em relação ao alinhamento dos prismas de esmalte e a função mastigatória. Sendo assim, os valores discrepantes de H e E encontrados estão relacionados com o grau de mineralização e a proximidade da junção amelo-dentinária.

Após o ensaio de desgaste, os valores de H aumentaram para quase todas as amostras, sendo que os valores permaneceram na mesma faixa, com exceção das amostras dentárias de número 15 e o de 16 que apresentaram inicialmente um valor elevado de H e após o ensaio de desgaste este valores diminuíram para valores bem abaixo do grupo. O mesmo comportamento foi observado para o E , com a diminuição do valores para as amostras 15 e 16, tanto com a carga de 10 mN quanto para a de 50 mN.

Cada amostra foi submetida ao ensaio para cada grupo de materiais metálicos odontológicos em diferentes cargas. No caso da amostra 15, em que houve abrupta queda dos valores de H e E , o dente foi ensaiado com o Ticp em 10N e o dente 16 com a liga de NiCrTi em 10N. O comportamento destes dois

dentes pode estar relacionado com a mineralização ou pela transferência de material da liga para o dente.

Para investigar os efeitos do desgaste na microestrutura do esmalte e nas propriedades do dente, as superfícies dos elementos dentários foram observadas por MEV e EDS, após o ensaio de tribocorrosão. As micrografias realizadas por MEV são mostradas na Figura 21.

Dente após o corte

Dente com polimento

Dente/CoCr 3N

Dente/CoCr 10N

Dente/Ticp 3N

Dente/Ticp 10N

Dente/NiCr 3N

Dente/NiCr 10N

Dente/NiCrTi 3N

Dente/NiCrTi 10N

Figura 21. Microestrutura (MEV) dos teste de tribocorrosao (3N e 10N) do elemento dentário

A Figura 21 evidência a transferência de material metálico odontológico para a superfície do elemento dentário. Esta tranferência produziu mudanças nas

propriedades mecânicas, principalmente relacionadas a dureza e o módulo de elasticidade do dente. Como observado nas Figuras 19 e 20, estas duas propriedades foram alteradas após o ensaio tribológico, aumentando a dureza e o módulo de elasticidade dos cinco elementos dentários, produzindo um fenômeno inverso ao esperado. Como citado por vários autores [16,49,50], a dureza e o módulo de elasticidade tendem a diminuir com a proximidade da junção amelo-dentinária, sendo assim, o desgaste provocado na superfície do elemento dentário aproxima-se da junção reduzindo a H e o E . Entretanto, os resultados mostraram um comportamento diferente, os dentes que possuíam H e E reduzidos antes do ensaio tiveram valores aumentados após o ensaio tribocorrosivo; o grupo intermediário manteve-se constante e o grupo, com elevados valores iniciais de H e E tiveram uma diminuição abrupta após a tribocorrosão.

Ao se associar os dados de H e E com as fotomicrografias, pode-se entender melhor o efeito da tribocorrosão, que ao transferir resíduos de materiais para a superfície do elemento dentário, durante o desgaste, o metal passou a fazer parte da estrutura do dente, e ao se realizar a nano-indentação, a ponta do nano-indentador coincidiu com resíduos metálicos modificando os valores de H e de E .

Para o grupo que apresentou aumento nos valores de H e E , os principais elementos presentes na superfície do elemento dentário foram Ni e Cr, identificados pelo EDS. Portanto, estes elementos tiveram participação decisiva no aumento dos valores, principalmente por possuírem dureza em torno de 340 HV (Tabela 1). Em relação ao grupo com redução da H e o E , o elemento presente na superfície foi o Ti, cuja H era em torno de 170 HV (Tabela 1), o que propiciou a diminuição da H e E , valores que estão de acordo com os observados por Zheng e Zhou (2006) [51].

Em vista dos resultados apresentados pode-se inferir que a transferência de material para o dente foi seletiva, i.e., depósito de Cr da liga de CoCr e essencialmente de Ni da liga de NiCr/NiCrTi.

Figura 22 Média e desvio padrão da taxa de desgaste ($\text{mm}^3 \cdot \text{m}^{-1}$) do dente humano, nas cargas de 3 e 10N

Contudo, a Figura 21 mostra o aumento na transferência de material metálico para o antagonista com o aumento da carga utilizada no teste tribológico. Este comportamento teve influência nos valores finais da taxa de desgaste do elemento dentário como observado na Figura 22.

Os elementos dentários tiveram maior taxa de desgaste com a utilização de 3N do que 10N de carga. A taxa de desgaste é mensurada por meio da divisão do volume total perdido pela distância total percorrida durante o ensaio triboquímico. Sendo assim, o aumento na transferência de material observado pelo MEV, fez com que o volume total perdido pelo elemento dentário fosse mascarado, e assim diminuísse a taxa de desgaste com o aumento da carga para 10N.

Ao comparar as taxas de desgaste, a liga de NiCrTi nos diferentes potenciais utilizados, verificou-se que foram estatisticamente semelhantes, mostrando que mesmo com a alta dissolução da superfície metálica, no potencial de 500 mV, não interferiu na transferência de metais para o elemento dentário. Dentre os valores obtidos, a liga de NiCr apresentou os maiores valores de desgaste, especialmente em 3N, podendo estar relacionado com fenômenos que

ocorreram na superfície do material metálico, pois os dentes selecionados para o desgaste possuíam valores de H e E intermediários (dente 6 e dente 8).

4. Conclusão

Com base na metodologia empregada pode-se concluir que:

- O Ticp apresentou menor valor de rugosidade e de dureza superficial quando comparado às demais ligas estudadas;
- O Ticp apresentou excelente resistência à corrosão durante a polarização potenciodinâmica;
- As ligas a base de níquel apresentaram microestrutura bifásica com uma fase eutética, sendo a fase preferencialmente susceptível a corrosão;
- A liga de NiCrTi apresentou menor concentração de cromo em sua composição o que interferiu nas propriedades eletroquímicas da liga;
- As ligas de CoCr e NiCr não apresentaram no ensaio potenciodinâmico transição ativo-passiva caracterizando a não passivação dessas ligas;
- A liga de CoCr apresentou maior número de “pits” na sua superfície, que atuam diretamente no comportamento eletroquímico do material, diminuindo a resistência à corrosão, ao mesmo tempo que apresentou maior taxa de desgaste para o elemento dentário.
- A densidade de corrente em potencial aplicado oscilou nos primeiros segundos apresentando aumento para a liga de NiCrTi (150/500mV) mantendo-se constante para as demais ligas;
- Com aumento da carga houve aumento da densidade de corrente para os materiais metálicos CoCr, NiCr e Ticp, entretanto a liga de NiCrTi

apresentou aumento na amplitude da densidade de corrente com o aumento da carga;

- As ligas de NiCr e CoCr apresentaram relação direta entre o COF e i_{corr} ao contrário para o Ticp e liga de NiCrTi em que não houve relação direta;
- Com aumento da carga aplicada houve maior liberação de ions para a solução de forma seletiva, dependente da composição do material metálico;
- O Ticp apresentou a menor densidade de carga (Q) e o NiCrTi (500 mV), apresentou os maiores valores, sendo que o NiCrTi (150 mV) acompanhou a tendência, mesmo no potencial de passivação;
- O contato do antagonista na placa metálica produziu riscos de abrasão na superfície (3N). Com o aumento da carga (10N), a superfície apresentou zonas internas com estruturas danificadas/arranhadas e a área externa com depósitos de materiais;
- O Ticp apresentou a superfície mais alterada pelo contato tribológico, com tribocamadas (material aderente à superfície) em 3N e uma elevada alteração/desgaste com a utilização de 10N de carga, que não promoveu significativa alteração dos valores de densidade de corrente;
- A taxa de desgaste dos materiais metálicos foi maior com o aumento da carga;
- Não houve diferenças estatisticamente significantes para aos valores do coeficiente de atrito dos materiais metálicos estudados;
- As ligas metálicas odontológicas, ao XRD, apresentaram nas superfícies Cr_2O_3 , caracterizando a utilização do Cr na formação do filme passivo. Quanto ao Ticp, o principal óxido formado na superfície para a proteção foi o TiO_2 ;

- O desgaste dos materiais metálicos odontológicos não foi homogêneo na largura da área de contato. A zona interna dos materiais apresentaram danos irregulares, enquanto que o mesmo não foram observados na zona externa;
- O Ticp apresentou maior R_p antes do ensaios tribo-químico, ilustrando o bom comportamento do filme passivo frente ao meio de saliva artificial. A liga de NiCr apresentou comportamento distinto dos demais materiais;
- Houve perda de elemento do dente para a solução, assim como, houve transferência de metal para a superfície do elemento dentário que produziu alterações nas propriedades mecânicas do dente.

5. Referências

1. Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE. In: Biomaterials Science: An introduction to materials in medicine; 2^{sd} ed. Pressed by Academic Press, 2004.
2. Stemp M, Mischler S, Landolt D. The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid. *Wear* 2003;255:466-475.
3. Landolt D, Mischler S, Stemp M, Barril S. Third body affects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact. *Wear* 2004;256:517-24.
4. Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, Celis J-P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. *Wear* 2004;256:459–468.
5. Vieira AC. Fretting-corrosion behaviour and repassivation evolution of Ti in artificial saliva solutions in the presence of corrosion inhibitors and pH variations. Dissertação de Mestrado 2006.

6. Barry M, Kennedy D, Keating K, Schauperl Z. Design of dynamic test equipment for the testing of dental implants. *Materials & Design* 2005;26:209–216.
7. Shukla AK, Balasubramaniam R, Bhargava S. Properties of passive film formed on CP titanium, Ti–6Al–4V and Ti–13.4Al–29Nb alloys in simulated human body conditions. *Intermetallics* 2005;13:631–637.
8. Qu J, Blau PJ, Watkins TR, Cavin OB, Kulkarni NS. Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces. *Wear*, 2005;258:1348–1356.
9. Koczorowski R, Włoch S. Evaluation of wear of selected prosthetic materials in contact with enamel and dentin. *J Prosthet Dent* 1999;81:453-59.
10. Metzler KT, Woody RD, Miller AW 3rd, Miller BH. In vitro investigation of the wear of human enamel by dentário porcelain. *J Prosthet Dent* 1999;81:356-64.
11. Xu HH, Liao H, Eichmiller FC. Indentation creep behavior of a direct-filling silver alternative to amalgam. *J Dent Res* 1998;77:1991-8.
12. J.R. Goldberg, J.L. Gilbert / *Biomaterials* 25 (2004) 851–864.
13. Watson SW, Friedersdorf FJ, Madsen BW, Cramer SD. Methods of measuring wear-corrosion synergism. *Wear* 1995;47:181–183.
14. Li S, Jiang X, Bi H, Li S. Effect of environmental embrittlement on wear resistance of alloys in corrosive wear. *Wear* 1999;225–229:1025–1030.
15. Mischler S, Spiegel A, Stemp M, Landolt D. Influence of passivity on the tribocorrosion of carbon steel in aqueous solutions. *Wear* 2001;251:1295–1307.
16. Mahoney E, Holt A, Swain M, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *Journal of Dentistry* 2000;28:589-94.
17. Fusayama T, Katayori T, Nomoto S. Corrosion of gold and amalgam placed in contact with each other. *Journal of Dentário Research* 1963;42:1183-1197.

18. Gil FJ, Sánchez LA, Espías A, Planell JA. In vitro corrosion behaviour and metallic ion release of different prosthodontic alloys. *Int Dent J* 1999;49:361-7.
19. Nascimento ML, Mueller WD, Carvalho AC, Tomás H. Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system. *Dent Mater* 2007;23:369-73.
20. Berradja A, Contu F, Benea L, Willens G, Celis J-P. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear* 2006;261:987-93.
21. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International* 1999;32:295-303.
22. Setcos JC, Babaei-Mahani A, Silvio LD, Mjör IA, Wilson NHF. The safety of nickel containing dental alloys. *Dental Materials* 2006;22:1163-1168.
23. Guindy JS, Schiel H, Schmidli F, Wirz J. Corrosion at the marginal gap of implant-supported suprastructures and implant failure. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 2004;19:826-831.
24. Thonemann B, Federlin M, Schmalz G, Grundler W. Total bonding vs selective bonding: marginal adaptation of Class 2 composite restorations. *Operative dentistry* 1999;24:261-271.
25. Schmalz, G. Arenholt-Bindslev D, Pfüller S, Schweikl H. Cytotoxicity of Metal Cations used in Dental Cast Alloys. *ATLA Alternatives to Laboratory Animals* 1997;25:323-330.
26. Yamamoto T, Domon T, Takahashi S, Islam N, Suzuki R, Wakita M. The structure and function of periodontal ligament cells in acellular cementum in rat molars. *Annals of Anatomy* 1998;180:519-522.
27. Geurtsen W, Marx R. Use of titanium in conservative dentistry. *ZWR* 1990;99:977-980.

28. Watanabe I, Watanabe E, Yoshida K, Okabe T. Effect of surface contamination on adhesive bonding of cast pure titanium and Ti-6Al-4V alloy. *The Journal of prosthetic dentistry* 1999;81:270-276.
29. Yoshida K, Kamada K, Sato K, Hatada R, Baba K, Atsuta M. Thin sol-gel-derived silica coatings on dental pure titanium casting. *Journal of Biomedical Materials Research* 1999;48:778-785.
30. Wataha JC. Biocompatibility of dental casting alloys: a review. *J Prosthet Dent* 2000;83:223-34.
31. Iijima D, Yoneyama T, Doi H, Hamanaka H, Kurosaki N. Wear properties of Ti and Ti-6Al-7Nb castings for dental prostheses. *Biomaterials* 2003;24:1519-1524.
32. Carlsson GE, Egermark I, Magnusson T. Predictors of signs and symptoms of temporomandibular disorders: a 20-year follow-up study from childhood to adulthood *Acta Odontol Scand* 2002;60:180-5.
33. Pullinger AG, Seligman DA, John MT, Harkins S. Multifactorial modeling of temporomandibular anatomic and orthopedic relationships in normal versus undifferentiated disk displacement joints. *J Prosthet Dent* 2002;87:289-97.
34. Landolt D, Mischler S, Stemp M. Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal. *Electrochimica Acta* 2001;46:3913–3929.
35. Jiang J, Stack MM, Neville A. Iling the tribo-corrosion interaction in aqueous sliding conditions. *Tribology International* 2002;35:669-679.
36. Goted M. Third-bodies in Tribology. *Wear* 1990;136:29-45.
37. Serre I, Celati N, Pradeilles-Duval RM. Tribological and corrosion wear of graphite ring against Ti6Al4V disk in artificial sea water. *Wear* 2002;252:711-718.
38. Mischler S. Electrochemical control of wear: a third body approach. *Tribology and Interface Engineering Series* 2003;41:47-56.

39. Reclaru L, Lüthy H, Eschler PY, Blatter A, Susz C. Corrosion behaviour of cobalt–chromium dental alloys doped with precious metals. *Biomaterials* 2005;26:4358-4365.
40. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Electrochemical modeling of passivation phenomena in tribocorrosion. *Wear* 2000;237:63-76.
41. Hodgson AWE, Mueller Y, Forster D, Virtanen S. Electrochemical characterisation of passive films on Ti alloys under simulated biological conditions. *Electrochem. Acta* 2002;47:1913–1923.
42. Benea L, Ponthiaux P, Wenger F, Galland J, Hertz D, Malo JY. Tribocorrosion of stellite 6 in sulphuric acid medium: electrochemical behaviour and wear. *Wear* 2004;256:948–953.
43. Marino CEB, Mascaro LH. EIS characterization of a Ti-dental implants in artificial saliva media: dissolution process of the oxide barrier. *J. Electroanalytical Chemistry*. 2004;568:115–120.
44. Fonseca C, Barbosa M A. Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H_2O_2 studied by electrochemical impedance spectroscopy. *Corros Sci* 2001;43:547-559.
45. Cho E, Kim C, Kim J, Kwon H. Quantitative analysis of repassivation kinetics of ferritic stainless steels based on the high field ion conduction model. *Electrochemical Acta* 2000;45:1933–1942.
46. Celis J-P, Wu P-Q. Tribo-corrosion of metallic materials: active wear track concept and electrochemical transients for in-situ analysis of material degradation under sliding. 2nd World Tribology Congress 2001.
47. Wu P-Q, Celis J-P. Electrochemical noise measurements on stainless steel during corrosion-wear in sliding contacts. *Wear* 2004;256:480-490.

48. Zaslansky P, Friesem AA, Weiner S. Structure and mechanical properties of the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth: Insight into tooth function. *Journal of Structural Biology* 2006;153:188-199.
49. Cuy JL, Mann AB, Livi KJ, Teaford MF, Weihs TP. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel. *Arch Oral Biol* 2002;47:281-91.
50. Salama N, Kinawi NA. X-ray study and micropohardness data of some dental enamel species. *Biomaterials* 1989;10:209-212 S.
51. Zheng J, Zhou ZR. Effect of age on the friction and wear behaviors of human teeth. *Tribology International* 2006;39:266-273.

Discussão

Desde o desenvolvimento das ligas de Co-Cr para aplicação na Odontologia, em 1928, e da subsequente introdução das ligas de Ni-Cr, as ligas de metais não nobres têm apresentado aceitação cada vez mais evidente [1], sem deixar de mencionar a incorporação de Ti nas ligas de Ni-Cr, e do uso do titânio comercialmente puro.

As ligas são tradicionalmente empregadas em estruturas metálicas de prótese parcial fixa e prótese parcial removível por apresentarem propriedades adequadas para tal aplicação, como resistência a corrosão, precisão dimensional, fusibilidade, superfície polida e alto módulo de elasticidade [1]. No entanto, deficiências ainda existem nas propriedades destas novas ligas a base de titânio ou mesmo no Ti-cp que tem despertado grande interesse nos pesquisadores em melhorá-las [2]. Neste estudo foi avaliada a tribocorrosão de materiais metálicos odontológicos.

Os materiais metálicos odontológicos são simultaneamente expostos ao estresse mecânico (promovido pelas cargas mastigatórias ou por outras solicitações mecânicas) e degradação química (promovida pelo meio fisiológico em contato com o material metálico), tornando parte do sistema de tribocorrosão. No sistema de tribocorrosão, os dois mecanismos não trabalham separadamente, normalmente o processo corrosivo é acelerado pelo desgaste mecânico, e simultaneamente o desgaste mecânico pode ser afetado pelos fenômenos corrosivos [3,4].

O mecanismo de tribocorrosão em condições de deslizamento linear alternativo foi utilizado para simular as oscilações e os movimentos mastigatórios (cargas mastigatórias) no ambiente bucal, em que a simulação da remoção parcial ou mesmo da destruição total do filme passivo.

As medidas eletroquímicas em potencial de circuito aberto (OCP) apresentadas no Capítulo 1 (Cap. 1; Figura 4), demonstraram dois diferentes

comportamentos, com momentos de aumento do OCP, atribuído ao aumento da espessura da camada de óxidos. Enquanto que em outros momentos uma ligeira diminuição, que pode estar associada com quebras ou dissolução parcial do filme passivo [5,6].

O comportamento eletroquímico do material metálico odontológico permite estimar o comportamento do material na cavidade bucal. As modificações das propriedades das ligas podem ser determinadas por critério qualitativo por MEV, como também por parâmetros quantitativos, utilizando curvas de polarização potenciodinâmicas. Nos ensaios potenciodinâmicos, os valores obtidos para os potenciais de E ($i=0$) (Cap. 1; Tabela 2) são geralmente menores que os potenciais de corrosão E_{corr} , demonstrando que o processo potenciodinâmico deterioriza a superfície da liga (redução parcial da camada passiva), promovendo limpeza *in situ* da superfície, i.e., reduzindo ou eliminando o filme passivo. Os valores de i_{corr} apresentados pela liga de CoCr foram os maiores, ao passo que as ligas metálicas odontológicas a base de níquel não se diferem estatisticamente. Ao observar os valores de $Ticp$ em comparação às demais ligas, o $Ticp$ obteve os menores valores de i_{corr} , apresentando resistência mais elevada à corrosão.

As amostras revelaram comportamento de transição ativo-passiva e comportamento somente ativa. A zona de passivação não é observada nas amostras de NiCr e CoCr. Como se sabe, ambas as ligas se caracterizam por apresentarem um comportamento ativo/passivo. No entanto, como o ensaio de polarização foi efetuado na direção do potencial catódico para o potencial anódico, a redução do filme passivo pode ter ocorrido neste materiais. Admitindo que, a formação dos filmes passivos deste materiais na solução de saliva artificial está resumida a uma pequena gama de potenciais, a velocidade de varredura de potenciais utilizadas nos ensaios de polarização pode ter sido demasiado elevada, não permitindo que o filme passivo se formasse na região anódica.

As micrografias da MEV (Cap. 1; Figura 5) mostram que o processo de corrosão ocorre na superfície da liga metálica odontológica. Além disso, as ligas metálicas apresentaram na superfície poros (setas) resultantes do processo de fundição da liga que promoveram o aparecimento de “*pits*” após o ensaio potenciodinâmico ocasionados pela dissolução do filme passivo nessas regiões. Ao mesmo tempo que mudanças de coloração e fenômeno de corrosão localizada foram observados para as ligas de CoCr indicando a presença de pontos de corrosão em área definida. Para as ligas de TiCp, poucas alterações foram observadas, i.e., não apresentaram mudanças de cor nem alterações quanto aos fenômenos corrosivos.

Os resultados dos ensaios de tribocorrosão (OCP) (Cap. 1; Figura 8) mostram que no deslizamento linear alternativo, foi observado um acentuado declive no E_{corr} (Cap. 1; Figura 8 - Região II). Os valores diminuíram indicando a despassivação da superfície devido à remoção da proteção promovida pelo filme de óxidos com exposição da superfície de metal ativa “fresca” às soluções eletroquímicas [7,8]. É importante notar que o OCP, durante o desgaste, é um potencial misto, que reflete um estado passivo do material em área não submetida ao desgaste e áreas ativas de metal, que são expostas pelo processo mecânico, sendo sim, pode ser formado [6], entre estas duas áreas distintas, um par galvânico.

No final do processo de desgaste (Cap. 1; Figura 8 – Região III), o antagonista foi removido, e aumento do E_{corr} ocorre, indicando uma possível restauração do filme passivo. Este comportamento é devido a repassivação do material na área do desgaste mecânico [4]. É possível observar no Cap. 1; Figura 8, com exceção à amostra de TiCp, que após a repassivação os valores do E_{corr} são similares àqueles obtidos com a estabilização antes do teste tribológico.

No Capítulo 2 o aumento da densidade de corrente corresponde ao dano ou destruição do filme passivo de óxidos. Durante o ensaio pode ser observado o aumento na densidade de corrente anódica (i_{corr}) nos materiais metálicos odontológicos testados, com exceção da liga metálica de NiCrTi com a aplicação de 500 mV e 150 mV (Cap.2; Figura 8). O aumento no i_{corr} durante a ação mecânica provavelmente é produzida pela variação da área de contato durante o deslizamento. As flutuações da i_{corr} sugerem que a corrente é uma função periódica, dependente da movimentação e velocidade do antagonista [8-10] e as flutuações da densidade de corrente na superfície tribológica sugerem que a área permanece parcialmente ativa durante o desgaste mecânico, dificultando a repassivação produzida pelas deformidades da parede desse filme passivo.

No final do ensaio mecânico é verificado declínio da corrente, indicando a repassivação da superfície metálica do material odontológico (Cap. 2; Figura 8), provavelmente produzido pela exposição da superfície metálica à solução eletroquímica. Contudo, as ligas à base de níquel apresentaram aumento na i_{corr} , indicando que não houve repassivação da superfície metálica do material odontológico mantendo a superfície ativa e diminuindo a proteção à corrosão após o dano mecânico.

O aumento da corrente, e.i., corrente anódica sugere que houve dissolução do filme na superfície do material, observados nos valores dos íons metálicos presentes na solução analisada por ICP (Cap. 2; Tabela 2). Os valores de íons liberados para a solução pelo ensaio de tribocorrosão aumentou após 15 minutos de simulação, e este aumento foi proporcional ao aumento da carga aplicada. A liberação iônica é crítica em relação ao comportamento biológico, estudos prévios [11,12] indicaram que estes tipos de estruturas metálicas podem causar respostas teciduais, como gengivite e periodontite, dependente do material metálico, estado químico e concentração do metal [13]

Os valores de EIS nas condições de OCP indicaram, para o titânio, comportamento de um capacitor puro do filme passivo, e uma alta resistência a corrosão (Cap.1; Figura 12). Entretanto, considerando os valores alcançados pela R_p sobre a condição de potencial anódico imposto (Cap. 2; Figura 17), o Ticp apresentou maior R_p antes do ensaios tribo-químico, demonstrando o bom comportamento do filme passivo frente ao meio de saliva artificial. Estes resultados estão de acordo com os de Vieira et al (2006) [10], em que o Ticp apresentou maiores valores de R_p após o desgaste.

Existe relação inversa entre os valores de capacitância e a espessura do filme, sendo assim o Ticp apresentou a maior espessura de filme antes do desgaste, mantendo-a mesmo após o teste tribo-químico, assim como baixa capacitância. As outras ligas metálicas odontológicas tiveram comportamento muito parecido, apresentando diminuição discreta do valor da capacitância com carga de 3N e diminuição estatisticamente significativa com 10N (Cap. 2; Figura 17).

A análise por MEV da pista de desgaste do ensaio de tribocorrosão que mostrou o perfil do desgaste obtido (Cap. 1; Figura 13), influenciou o mecanismo de desgaste mecânico e pressionou a área de contato efetivamente, contribuindo para diminuir o potencial E_{corr} após o dano mecânico. As fotomicrografias (Cap. 2; Figura 12) apresentaram alterações na morfologia do desgaste com o aumento da carga aplicada, especialmente na parte central da pista, onde existe a caracterização do desgaste no material. As imagens de AFM confirmaram o desgaste no metal proporcionado pelos dentes humanos nas diferentes cargas aplicadas (Cap. 2; Figura 14).

Na Figura 12 (Cap. 2), verifica-se que o Ticp apresentou a superfície mais alterada pelo contato tribológico, com tribocamadas (material aderente à superfície) em 3N e uma elevada alteração/desgaste com a utilização de 10N de carga. A liga de NiCrTi apresentou a superfície bem alterada, e com o aumento da carga foram

encontrados “*pits*” na superfícies da amostra, o que interferiu diretamente no aumento dos valores da densidade de corrente. O mesmo aconteceu para as ligas de NiCr, cuja existência de poros após o desgaste com característica de “*pit*” atuaram ativamente no potencial anódico alterando a densidade de corrente. Entretanto, a presença de “*pit*” é reduzida quando comparada com a liga de NiCrTi.

A Figura 14 (Cap.2) mostra que o aumento na rugosidade, provavelmente tenha sido provocado pela diferença de dureza e pela presença de depósitos e sulcos profundos na superfície testada. Entretanto, algumas zonas do desgaste não apresentaram ranhuras, confirmando que o atrito não foi uniforme, pela presença de resíduos, ou ainda devido à irregularidade da superfície do antagonista.

Para todas as ligas metálicas odontológicas testadas, o coeficiente de atrito variou de 0.29 a 0.69 nas diferentes cargas (Cap. 1; Figura 14). O atrito depende, de modo complexo, da adesão e dos mecanismos de deformação que são diretamente relacionados com a química da superfície. Este comportamento pode estar associado ao contato do pino dentário com a superfície do material metálico odontológico, que pode ter produzido aumento na liberação de resíduos, e os resíduos atuaram como lubrificante promovendo a diminuição do coeficiente de atrito.

Os resultados de dureza e módulo de elasticidade do esmalte de molares utilizados no teste de tribocorrosão são mostrados nas Figuras 19 e 20 (Cap. 2). Os valores obtidos inicialmente com carga de 10 mN foi estatisticamente semelhante aos valores encontrados na nano-indentação com carga de 50 mN de acordo com os de Mahoney et al., (2000) [14] que utilizaram cargas de 50 mN e 150 mN e não encontraram diferenças estatisticamente significativas para dureza (H) e módulo de elasticidade (E).

Em geral a H e E diminuem com a aproximação da junção amelo-dentinária [15,16], e estão diretamente relacionados com a mineralização das fibras e a forma

estrutural do elemento dentário, diferenciando a parte oclusal da parte próximal [14,16]. As concentrações de Ca e P, na forma de P_2O_5 e CaO, são maiores na área oclusal, diminuindo em direção a junção amelo-dentinária atuando diretamente nas propriedades mecânicas do elemento dentário. Sendo assim, os valores discrepantes de H e E encontrados estão relacionados com o grau de mineralização e a proximidade da junção amelo-dentinária.

As superfícies dos elementos dentários foram observadas por MEV e EDS, após o ensaio de tribocorrosão (Cap.2; Figura 21), evidenciando a transferência de material metálico odontológico para a superfície do elemento dentário. Esta transferência produziu mudanças nas propriedades mecânicas, principalmente relacionada a dureza e o módulo de elasticidades do dente, além do aparecimento de trincas e fraturas (Cap. 1; Figura 19). O aumento na transferência de material observado pelo MEV, fez com que o volume total perdido pelo elemento dentário fosse mascarado.

Referências

1. Anusavice KJ. In: Materiais Dentários de Phillips. 10^a ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. p.709.
2. Lautenschlager EP, Monaghan P. Titanium and titanium alloys as dental materials. International Dental Journal 1993;43:245-253.
3. Ponthiaux P, Wenger F, Drees D, Celis J-P. Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes. Wear Vol. 2004;256:459–468.
4. Barril S, Debaud N, Mischler S, Landolt D. A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting–corrosion of metallic implant materials. Wear 2002;252:744–754.

5. Al-Mayouf AM, Al-Swayih AA, Al-Mobarak NA, Al-Jabab AS. Corrosion behavior of a new titanium alloy for dental implant applications in fluoride media. *Materials Chemistry and Physics* 2004;86:320–329.
6. Fernandes AC, Vaz F, Ariza E, Rocha LA, Ribeiro ARL, Vieira AC, Rivière JP, Pichon L. Tribocorrosion behaviour of plasma nitrided and plasma nitrided + oxidised Ti6Al4V alloy. *Surface and Coatings Technology* 2006;200:6218-24.
7. Vieira AC. Ribeiro AR, Rocha LA, Celis JP. Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva. *Wear* 2006;261:994-100.
8. Berradja A, Contu F, Benea L, Willens G, Celis J-P. Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution. *Wear* 2006;261:987-93.
9. Jemmely P, Mischler S, Landolt D. Tribocorrosion behaviour of Fe–17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions. *Tribology International* 1999;32:295-303.
10. Vieira AC. Fretting-corrosion behaviour and repassivation evolution of Ti in artificial saliva solutions in the presence of corrosion inhibitors and pH variations. *Dissertação de Mestrado* 2006.
11. Guindy JS, Schiel H, Schmidli F, Wirz J. Corrosion at the marginal gap of implant-supported suprastructures and implant failure. *International Journal of Oral and Maxillofacial Implants* 2004;19:826-831
12. Schmalz, G. Arenholt-Bindslev D, Pfüller S, Schweikl H. Cytotoxicity of Metal Cations used in Dental Cast Alloys. *ATLA Alternatives to Laboratory Animals* 1997;25:323-330.
13. Yamamoto T, Domon T, Takahashi S, Islam N, Suzuki R, Wakita M. The structure and function of periodontal ligament cells in acellular cementum in rat molars. *Annals of Anatomy* 1998;180:519-522.

14. Mahoney E, Holt A, Swain M, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-micro-indentation study. *Journal of Dentistry* 2000;28:589-94.
15. Zaslansky P, Friesem AA, Weiner S. Structure and mechanical properties of the soft zone separating bulk dentin and enamel in crowns of human teeth: Insight into tooth function. *Journal of Structural Biology* 2006;153:188-199.
16. Cuy JL, Mann AB, Livi KJ, Teaford MF, Weihs TP. Nanoindentation mapping of the mechanical properties of human molar tooth enamel. *Arch Oral Biol* 2002;47:281-91.

Conclusão

De acordo com a metodologia empregada e considerando os resultados obtidos, pôde-se concluir que o comportamento de tribocorrosão e corrosão das ligas metálicas odontológicas em contato com o elemento dentário, em forma de pino, imersos em solução de saliva artificial investigados afetam claramente as propriedades mecânicas e químicas dos materiais metálicos odontológicos, com a liberação de ions para o meio bucal, dependente da carga aplicada bem como das propriedades mecânicas desses materiais.

Estes resultados reafirmam a importância do profissional conhecer os fatores que envolvem o processo de corrosão e tribocorrosão, pelo qual será submetida a reabilitação oral para a indicação mais precisa dos materiais buscando maior qualidade dos trabalhos reabilitadores e o bem estar do paciente.

Anexo

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE RIBEIRÃO PRETO
COMITÊ DE ÉTICA EM PESQUISA
Avenida do Café, s/nº - Telefone: (016) 602-3970
14040-904 - Ribeirão Preto - SP - Brasil
Fax: (016) 633-0999

Of.CEP/15905/FORP/220605
MLCK/mlck

Prezado (a) Professor (a),

Ref. Processo n. 2005.1.451.58.0

De ordem da Senhora Coordenadora do Comitê de Ética em Pesquisa desta Faculdade, informamos que o referido Comitê, em sua 59ª Sessão realizada no dia 22 de junho de 2005, deliberou **aprovar** o Projeto de Pesquisa envolvendo seres humanos intitulado: **"Efeito da tribocorrosão sobre as ligas odontológicas utilizadas na confecção de próteses"**, a ser desenvolvido por Vossa Senhoria, na Faculdade de Odontologia de Ribeirão Preto, devendo o atestado para publicação final, ser expedido pelo Comitê de Ética em Pesquisa, após a entrega e aprovação do Relatório Final pelo referido Comitê.

Na oportunidade, lembramos da necessidade de entregar na Seção de Expediente e Protocolo, com o formulário preenchido pelo pesquisador responsável, o **Relatório Parcial no dia 30 de dezembro de 2006 e o Relatório Final no dia 30 de junho de 2008.**

Atenciosamente,

Maria Lúcia Câmara Kühl
Secretária do Comitê de Ética em Pesquisa

Il.^{ma}. Sr.^a

Prof^a. Dr.^a MARIA DA GLÓRIA CHIARELLO DE MATTOS

Professor Titular do Departamento de Materiais Dentários e Prótese –
FORP/USP

Secretária do Comitê de Ética em Pesquisa - Maria Lúcia Câmara Kühl - e-mail: lucial@forp.usp.br

Periódicos para publicação

Biomaterials

Guide for Authors

Biomaterials has a web-based submission and review system.

Editorial Manager is an web-based submission and review system. Authors may submit manuscripts and track their progress through the system to publication.

Reviewers can download manuscripts and submit their opinions to the editor.

Editors can manage the whole submission/review/revise/publish process.

Please register at: <http://biomat.edmgr.com>

Referees, whose names are not normally disclosed to the authors, will study all contributions which the Editor-in-Chief deems to be of sufficient significance and interest to be sent for peer review. The criteria by which this initial assessment is made include relevance to the scope of the journal, the originality of the work and its significance to the broad development of the field of biomaterials.

Mandatory Author Declaration

In addition to uploading manuscripts and figures, it is required that the corresponding author of each manuscript uploads a separate "Author Declaration".

This Declaration covers a number of logistic and ethical issues. A template for the covering letter may be found at <http://biomat.edmgr.com>. Authors may save this template, obtain the required signatures and then upload it as a part of their submission.

NB: The Author Agreement is independent of, and in addition to, the "Transfer of Copyright" agreement which is issued on acceptance.

Amendments to Manuscripts

In order to maintain the integrity of the scientific record, the version that is published in an issue on ScienceDirect and in print MUST be identical. One set of page proofs will be sent to the corresponding author, to be checked for typesetting/editing errors. Proofs are NOT to be considered as drafts. No changes in, or additions to, the accepted (and subsequently edited) manuscript will be allowed at this stage. Proofreading is solely the responsibility of the corresponding author.

Manuscript Preparation

General: Manuscripts must be word processed (preferably in Word format), double-spaced with wide margins and a font size of 12 or 10 pt. Figure captions should be in Arial font 9pt. Please check the current style of the journal, particularly the reference style (Vancouver), and avoid excessive layout styling as most formatting codes will be removed or replaced during the processing of your article. In addition, do not use options such as automatic word breaking, justified layout, double columns or automatic paragraph numbering (especially for numbered references). However do use bold face, italic, subscripts, superscripts etc. The corresponding author should be identified (include a Fax number and E-mail address). Full postal addresses must be given for all co-authors. The Editors reserve the right to adjust style to certain standards of uniformity. The preferred style is: Surname, Initials, Department, Institution, City/State, Postal Code, Country. Authors should retain copies of all versions of their manuscript submitted to the journal. Authors are especially requested to be vigilant over the submission of the correct version of the manuscript at the various stages of the editorial process.

English Language: Manuscripts should be proof-read and have English language errors corrected before submission as we may have to return papers due to poor language usage. Elsevier has negotiated with five different language editing companies to provide their services to our authors at favourable rates. You will find

a listing of these companies which provide pre-submission language editing on www.elsevier.com/locate/languagepolishing .

Paper Length: Authors are urged to write as concisely as possible.

Abstracts: All manuscripts are to be supplied with an Abstract of about 100-200 words in length.

Keywords Authors must provide 4-6 keywords for indexing purposes. A keyword list can be found at the end of these instructions ([click here](#)).

Text: Follow this order when typing manuscripts:: Title, Authors, Affiliations, Abstract, Keywords, Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Conclusions, Acknowledgements, References, Appendix (where necessary), Figures, Figure Captions and Tables, Supplementary Data. The corresponding author should be identified with an asterisk and footnote. All other footnotes (except for table footnotes) should be identified with superscript Arabic numbers. An abbreviated title for use as a running headline should also be supplied. Authors are requested to acknowledge funding sources for the work.

Units: The SI system should be used for all scientific and laboratory data; if, in certain instances, it is necessary to quote other units, these should be added in parentheses. Temperatures should be given in degrees Celsius. The unit 'billion' (10⁹ in America, 10¹² in Europe) is ambiguous and must not be used. If a large number of symbols are used it is helpful if authors submit a list of these symbols and their meanings.

References: All publications cited in the text should be presented in a list of references following the text of the manuscript. In the text refer to references by a number in square brackets on the line (e.g. Since Peterson[1]), and the full reference should be given in a numerical list at the end of the paper. References should be given in the following form, which is designated Vancouver :

1. Driessens FCM, Boltong MG, Bermudez O, Planell JA. Formulation and setting times of some calcium orthophosphate cements: a pilot study. *J Mater Sci: Mater Med* 1993;4:503-508.
2. Nancollas H. In vitro studies of calcium phosphate crystallisation. In: Mann S, Webb J, Williams RJP, editors. *Biom mineralization. Chemical and biochemical perspectives*. New York: VCH, 1989. p. 157-182.
3. Brown W, Chow LC. Combinations of sparingly soluble calcium phosphates in slurries and paste as mineralizers and cements. US Patent No. 4612053, 1986.

Illustration Preparation In the initial submission and review stage, authors are required to provide electronic versions of their illustrations. When an article has been accepted, authors must be prepared to provide all illustrations in electronic and camera-ready format, (suitable for reproduction, which may include reduction, without retouching).

General: Information relating to the preferred formats for Artwork and Illustrations may be found at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. Photographs, charts and diagrams are all to be referred to as "Figure(s)" and should be numbered consecutively in the order to which they are referred. They should accompany the manuscript, but should not be included within the text. All hard copy illustrations should be clearly marked on the back with the figure number and the author's name. All figures are to have a caption. Captions should be supplied on a separate sheet and should be Arial font 9pt.

Line drawings: All lettering, graph lines and points on graphs should be sufficiently large and bold to permit reproduction when the diagram has been reduced to a size suitable for inclusion in the journal. Dye-line prints or photocopies are not suitable for reproduction. Do not use any type of shading on computer-generated illustrations.

Photographs: Original photographs must be supplied as they are to be reproduced (e.g. black and white or colour). If necessary, a scale should be marked on the photograph. Please note that photocopies of photographs are not acceptable.

Colour: It is rarely necessary to produce art-work, including graphs and line drawings, in colour. Certain illustrations (e.g. micrographs showing multiple stains) will be approved for publication in colour but only if, in the opinion of the Editor, the figures convey information not apparent in monochrome. Authors will normally be expected to bear the additional cost of colour printing, although where funding cannot be obtained, a limited number of bursaries are available at the Editor's discretion.

Please note that if figures are supplied in colour, they will automatically be available online in colour at no extra charge, even if the print version is monochrome.

Preparation of supplementary data: Elsevier now accepts electronic supplementary material to support and enhance your scientific research. Supplementary files offer the author additional possibilities to publish supporting applications, movies, animation sequences, high-resolution images, background datasets, sound clips and more. Supplementary files supplied will be published online alongside the electronic version of your article in Elsevier web products, including ScienceDirect: <http://www.sciencedirect.com>. In order to ensure that your submitted material is directly usable, please ensure that data is provided in one of our recommended file formats. Authors should submit the material in electronic format together with the article and supply a concise and descriptive caption for each file. For more detailed instructions please visit <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

Tables: Tables should be numbered consecutively and given a suitable caption and each table typed on a separate sheet. Footnotes to tables should be typed below the table and should be referred to by superscript lowercase letters. No vertical rules

should be used. Tables should not duplicate results presented elsewhere in the manuscript, (e.g. in graphs).

Track a Paper

Authors can track their paper status online after the paper has been accepted and forwarded to the Publisher. Enter your Elsevier reference number (JBMT xxx) and the Corresponding author's family name at the following web page: <http://www.elsevier.com/trackarticle>. Corresponding authors will receive an acknowledgement email from Elsevier with the reference number and the family name on it. Authors can also go to the 'track a paper' page by clicking onto the 'track a paper' button on the left hand side of the journal home page.

Proofs

Proofs will be sent to the author (first named author if no corresponding author is identified of multi-authored papers) and should be returned within 48 hours of receipt. Corrections should be restricted to typesetting errors; any others may be charged to the author. Any queries should be answered in full. Please note that authors are urged to check their proofs carefully before return, since the inclusion of late corrections cannot be guaranteed. Proofs are to be returned to Elsevier Log-in Department as soon as possible by e-mail, fax, courier, or airmail. The fax number and office address for courier services will be included with your proofs.

Offprints

Twenty-five offprints will be supplied free of charge. Further offprints can be ordered at a specially reduced rate using the order form sent to the corresponding author after the manuscript has been accepted. Orders for reprints will incur a 50% surcharge.

Copyright

All authors must sign the "Transfer of Copyright" agreement before the article can be published. This transfer agreement enables Elsevier Ltd to protect the

copyrighted material for the authors, but does not relinquish the author's proprietary rights. The copyright transfer covers the exclusive rights to reproduce and distribute the article, including reprints, photographic reproductions, microfilm or any other reproductions of similar nature and translations. It also includes the right to adapt the article for use in conjunction with computer systems and programs, including reproduction or publication in machine-readable form and incorporation in retrieval systems. Authors are responsible for obtaining from the copyright holder permission to reproduce any figures for which copyright exists.

Author Enquiries

For enquiries relating to the status of accepted manuscripts through our online Tracking Feature, author Frequently Asked Questions and any other enquiries relating to Elsevier, please consult <http://www.elsevier.com/authors>.

For specific enquires on the preparation of electronic artwork and text, consult the Quick Guide www.elsevier.com/locate/guidepublication.

Contact details for questions arising after acceptance of an article, especially those relating to proofs, are provided when an article is accepted for publication.

Journal of Dentistry

Guide for Authors

Submissions

The requirements for submission are in accordance with the "Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical Journals," *Annals of Internal Medicine*, 1977, 126, 36-47.

Authors are requested to submit their original manuscript and figures via the online submission and editorial system for Journal of Dentistry. Using this online system, authors may submit manuscripts and track their progress through the system to

publication. Reviewers can download manuscripts and submit their opinions to the editor. Editors can manage the whole submission/review/revise/publish process.

Please register at: <http://ees.elsevier.com/jjod>

Authors unable to submit online should contact the Editorial office: Marie Dymond, Journal Manager, Journal of Dentistry, Elsevier, Bampfylde Street, Exeter, UK, EX1 2AH. JOD@elsevier.com TEL: +44 (0)1392 285809 Fax: +44 (0)1865 853132.

Contributions falling into the following categories will be considered for publication:

- Original Research Reports: maximum length 6 printed pages approximately 20 typescript pages, including illustrations and tables.
- Review articles: maximum length 10 printed pages, approximately 33 typescript pages, including illustrations and tables.
- Short communication for rapid publication: maximum length 2 printed pages, approximately 7 typescript pages, including illustrations.
- Letters providing informed comment and constructive criticism of material previously published in the Journal.

Authors are urged to write as concisely as possible.

Articles should be arranged in the following order. Title, Summary, Introduction, Materials and Methods, Results, Discussion, Conclusions, Acknowledgements, References, Tables and Legends to Illustrations.

Summary: should not exceed 250 words and should be presented under the following subheadings: Objectives, Methods; Results; Conclusions (For Reviews: Objectives; Data; Sources; Study selection; Conclusions). These subheadings should appear in the text of the summary. Please repeat the title of the article at the top of the abstract page.

Introduction: must be presented in a structured format, covering the following subjects, although not under subheadings: succinct statements of the issue in

question; the essence of existing knowledge and understanding pertinent to the issue; and the aims and objectives of the research being reported.

Keywords: up to 10 keywords should be supplied.

Abbreviations and acronyms: terms and names to be referred to in the form of abbreviations or acronyms must be given in full when first mentioned.

Units: SI units should be used throughout. If non-SI units must be quoted, the SI equivalent must immediately follow in parentheses.

The complete names of individual teeth must be given in the text. In tables and legends for illustrations individual teeth should be identified using the FDI two-digit system.

Illustrations: The following are acceptable ways to present illustrations: white card or plastic; high quality computer generated line drawings; unmounted glossy photographs.

Illustrations should be clearly labelled on the back with the title of the article, the figure number and an arrow to indicate the top edge.

When preparing illustrations authors should consider that the majority of illustrations will be reduced to the width of a single column (approximately 85 mm). Authors can indicate if they feel an illustration should be full page width.

All typescripts must be accompanied by a Permission Note. This is a letter signed by each author (not just the corresponding author), affirming that the paper has been submitted solely to Journal of Dentistry and that it is not concurrently under consideration for publication in another journal. All of the named authors should have been involved in the work leading to the publication of the paper and should have read the paper before it is submitted for publication.

Offprints and page charges: no page charges are levied on articles published in Journal of Dentistry. The corresponding author, at no cost, will be provided with a PDF file of the article via e-mail or, alternatively, 25 free paper offprints. The PDF file

is a watermarked version of the published article and includes a cover sheet with the journal cover image and a disclaimer outlining the terms and conditions of use.

Authors will also have the opportunity to order additional paper copies.

The Editor and Publisher reserve the right to make such corrections to typescripts as may be necessary for clarity of expression, or to conform to the style required.

Notes for Typescript Preparation

- Three copies of the manuscript should be submitted: each accompanied by a set of illustrations.
- Scripts should be typed on one side of A4, double-line spaced with margins of 30 mm.
- A disk should be submitted initially with the manuscript. The file on disk should exactly match the printed version of the manuscript. Please refer to www.elsevier.com/locate/disksub for guidelines for the submission of manuscripts on disk.
- Authors are encouraged to submit electronic artwork files with the original printed illustrations. Please refer to www.elsevier.com/artworkinstructions for guidelines for the preparation of electronic artwork files.
- To facilitate anonymity the authors' names and any reference to their addresses should only appear on the title page.

The title page should contain the following information:

- Title of paper
- Short title
- Name(s) and address(es) of author(s)
- Name, address, telephone, fax and e-mail of the corresponding author
- Up to 10 keywords

Spelling: Either the Oxford English Dictionary or Websters should be followed for each manuscript. Spelling should be consistent within any one submission.

Legends to illustrations should be typed on a separate sheet.

References: These should appear in the text in numerical order and should follow the Vancouver Reference system (details may be found at <http://www.icmje.org/index.html#reference>). Please note that the house style of the Journal of Dentistry includes:

- to refer to the name of the Journal in full
- to put the name of the Journal in Italics
- to put the volume number in bold

Examples as follows

Burrow, MF, Tagami J, Negishi T. Early tensile bond strengths of several enamel and dentin bonding systems. *Journal of Dental Research* 1994; 74:522-28. Phillips SJ, Whisnant JP. The role of dentine under restorations. In: Laragh JH, Brenner BM, editors. *The science of restorative dentistry*. 2nd ed. Oxford: Elsevier; 2003. p.266-78.

If there are seven or more authors please list the first six and et al., otherwise list all authors. Journal titles should be given in full.

Disk Submission: Disks must be submitted initially with the manuscript. The Editor will request revised disks from authors at the appropriate time. Further information on disk submission and electronic artwork preparation is available at www.elsevier.com/authors

Proofs: Proofs will be sent to the author (first-named author if no corresponding author is identified on mutli-authored papers) by PDF wherever possible and should be returned within 48 hours of receipt, preferably by e-mail. Corrections should be restricted to typesetting errors; any other amendments made may be charged to the author. Any queries should be answered in full. Elsevier will do everything possible to get your article corrected and published as quickly and accurately as possible. Therefore, it is important to ensure that all of your corrections are returned to us in

one all-inclusive e-mail or fax. Subsequent additional corrections will not be possible, so please ensure that your first communication is complete.

Should you choose to mail your corrections, please return them to: Log-in Department, Elsevier, Stover Court, Bampfylde Street, Exeter, Devon EX1 2AH, UK.

Funding body agreements and policies

Elsevier has established agreements and developed policies to allow authors whose articles appear in journals published by Elsevier, to comply with potential manuscript archiving requirements as specified as conditions of their grant awards. To learn more about existing agreements and policies please visit <http://www.elsevier.com/fundingbodies>.

WEAR

Guide for Authors

Short Overview

Submission of papers:

IMPORTANT: Manuscripts submitted for publication in the Wear of Materials special issue of Wear must not be submitted via this route but instead should be submitted via the link on the conference website Call for Papers page <http://www.womconference.elsevier.com/call.htm>.

It is a condition of publication that all manuscripts must be written in clear and grammatical English and be submitted to the Wear electronic submission site at <http://ees.elsevier.com/wea>

Authors are requested to transmit the text and art of the manuscript in electronic form to this address. Each manuscript must also be accompanied by a cover letter outlining the basic findings of the paper and their significance. The Editor reserves

the right to return without review manuscripts whose subject area, level of treatment or standard of English appear unsuitable for Wear.

Prior to submitting your paper, please follow the instructions given below. Please note that you must have an e-mail address to use the online submission system. Authors submit their article online by simply registering, logging-in, and submitting.

The system automatically converts source files to a single Adobe Acrobat PDF version of the article, which is used in the peer-review process. Please note that even though manuscript source files are converted to PDF at submission for the review process, these source files are needed for further processing after acceptance. All correspondence, including notification of the Editor's decision and requests for revision, takes place by e-mail, removing the need for a hard-copy paper trail.

Detailed instructions on the use of the online submission system are available at <http://ees.elsevier.com/wea> Please read the "Hints" for information on how to register, and review the "Tutorial for Authors" for a run-through of the submission process. If you need any further help, please do not hesitate to contact our Author Support Department: authorsupport@elsevier.com

Submission Language: English.

Language Polishing. Authors who require information about language editing and copyediting services pre- and post-submission please visit www.elsevier.com/locate/languagepolishing or contact authorsupport@elsevier.com for more information. Please note Elsevier neither endorses nor takes responsibility for any products, goods or services offered by outside vendors through our services or in any advertising. For more information please refer to our Terms & Conditions: <http://www.elsevier.com/termsandconditions>

Types of contributions:

The following types of manuscripts on all topics within the scope of the journal (see separate list) are welcomed:

- Full-length papers containing original research work.
- Short Communications giving a complete description of a limited investigation. They should be as completely documented, both by reference to the literature and by description of the experimental procedures employed, as a full-length paper. Typically a Short Communication will contain no more than four or five figures (graphs or sets of images).
- Reviews (but prospective authors should obtain preliminary approval of the Editor-in-Chief before preparing such a paper).

Corresponding author: Clearly indicate who is willing to handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Ensure that telephone and fax numbers (with country and area code) are provided in addition to the e-mail address and the complete postal address. Full postal addresses must be given for all co-authors. Please consult a recent journal paper for style if possible.

Original material: Submission of an article implies that the work described has not been published previously (except in the form of an abstract or as part of a published lecture or academic thesis), that it is not under consideration for publication elsewhere, that its publication is approved by all authors and that, if accepted, it will not be published elsewhere in the same form, in English or in any other language, without the written consent of the copyright-holder. The covering letter should state that 'this is an original paper which has neither previously, nor simultaneously, in whole or in part been submitted anywhere else'.

Upon acceptance of an article, authors will be asked to sign a 'Journal Publishing Agreement' (for more information on this and copyright see <http://www.elsevier.com/copyright>). Acceptance of the agreement will ensure the widest possible dissemination of information. An e-mail (or letter) will be sent to the

corresponding author confirming receipt of the manuscript together with a 'Journal Publishing Agreement' form or a link to the online version of this agreement.

Subscribers may reproduce tables of contents or prepare lists of articles including abstracts for internal circulation within their institutions. Permission of the Publisher is required for resale or distribution outside the institution and for all other derivative works, including compilations and translations (please consult <http://www.elsevier.com/permissions>). If excerpts from other copyrighted works are included, the author(s) must obtain written permission from the copyright owners and credit the source(s) in the article. Elsevier has preprinted forms for use by authors in these cases: please consult <http://www.elsevier.com/permissions>.

Funding body agreements and policies

Elsevier has established agreements and developed policies to allow authors whose articles appear in journals published by Elsevier, to comply with potential manuscript archiving requirements as specified as conditions of their grant awards. To learn more about existing agreements and policies please visit <http://www.elsevier.com/fundingbodies>

Authors' rights

As an author you (or your employer or institution) retain certain rights; for details you are referred to: <http://www.elsevier.com/authorsrights>.

Detailed instructions on manuscript preparation and artwork instructions can be found below. The editor reserves the right to return manuscripts that do not conform to the instructions for manuscript preparation and artwork instruction, as well as paper that do not fit the scope of the journal, prior to refereeing. The e-mail address of the Editorial Office is wear-editor@eng.cam.ac.uk.

Back to the contents list

Manuscript Preparation:

General:

Editors reserve the right to adjust style to certain standards of uniformity. Please use Word, Word Perfect or LaTeX files for the text of your manuscript that you upload onto the submission site. (For further information about LaTeX submission, please go to <http://www.elsevier.com/latex>)

[Back to contents list](#)

Structure:

Follow this order when typing manuscripts: Title, Authors, Affiliations, Abstract, Keywords, Main text, Acknowledgements, Appendix, References, Vitae, Figure Captions and then Tables. Collate acknowledgements in a separate section at the end of the article and do not include them on the title page, as a footnote to the title or otherwise.

[Back to the contents list](#)

Text Layout:

Use double spacing and wide margins. (Avoid full justification, i.e., do not use a constant right-hand margin.) Ensure that each new paragraph is clearly indicated. Present tables and figure legends on separate pages at the end of the manuscript. If possible, consult a recent issue of the journal to become familiar with layout and conventions. Number all pages consecutively, use 12 or 10 pt font size and standard fonts.

[Back to the contents list](#)

Corresponding author:

Clearly indicate who is willing to handle correspondence at all stages of refereeing and publication, also post-publication. Ensure that telephone and fax numbers (with country and area code) are provided in addition to the e-mail address and the complete postal address. Full postal addresses must be given for all co-authors. Please consult a recent journal paper for style if possible.

[Back to the contents list](#)

Abstract:

Self-contained abstract of approximately 50-200 words, outlining in a single paragraph the aims, scope and conclusions of the paper (note that the quality of the abstract is of the utmost importance as it will serve as a second level of entry to the on-line version).

[Back to the contents list](#)

Keywords:

Immediately after the abstract four to six keywords should be included. Please follow [this link](#)

[Back to the contents list](#)

Units:

Follow internationally accepted rules and conventions: use the international system of units (SI). If other quantities are mentioned, give their equivalent in SI.

[Back to the contents list](#)

Maths:

Number consecutively any equations that have to be displayed separately from the text (if referred to explicitly in the text). Particular care should be exercised in identifying all symbols and in avoiding ambiguities. Distinction should be made between the number one (1) and letter l, and between the number zero (0) and the letter O. A vector will be printed in boldface.

[Back to the contents list](#)

References:

References should be listed at the end of the paper, and numbered in the order of their appearance in the text. Authors should ensure that every reference in the text appears in the list of references and vice versa. Numerals for references should appear in square brackets [], and any reference to authors' names in the text should omit initials. A reference to a publication with more than two authors in the text

should be to the name of the first author et al., but in the list of references the names and initials of all authors must be given. In the reference list, periodicals [1], books [2], and multi-author books [3] should be cited as in the following examples:

1. A. Misra, I. Finnie, On the size effect in abrasive and erosive wear, *Wear* 65 (1981) 359-373
2. J.A. Williams, *Engineering Tribology*, Oxford University Press, Oxford, 1994, p.468.
3. G.W. Stachowiak, Numerical Characterization of wear particle morphology, in: I.M. Hutchings (Ed.), *New Directions in Tribology*, Mechanical Engineering Publications Ltd., Bury St Edmunds, pp, 371-389, 1997.

Use of the Digital Object Identifier (DOI)

The digital object identifier (DOI) may be used to cite and link to electronic documents. The DOI consists of a unique alpha-numeric character string which is assigned to a document by the publisher upon the initial electronic publication. The assigned DOI never changes. Therefore, it is an ideal medium for citing a document, particularly 'Articles in press' because they have not yet received their full bibliographic information. The correct format for citing a DOI is shown as follows (example taken from a document in the journal *Physics Letters B*):

doi:10.1016/j.physletb.2003.10.071

When you use the DOI to create URL hyperlinks to documents on the web, they are guaranteed never to change.

Back to the contents list

Colour Costs and Queries:

For colour illustrations, a colour printing fee is charged to the author per colour page. Further information concerning colour illustrations and costs is available from Author Support at authorsupport@Elsevier.com, and at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>.

[Back to the contents list](#)

FREE ONLINE COLOUR

If, together with your accepted article, you submit usable colour and black/white figures then Elsevier will ensure, at no additional charge, that these figures will appear in colour on the web (e.g., ScienceDirect and other sites) regardless of whether or not these illustrations are reproduced in colour in the printed version. 'Usable' means the formats comply with our instructions. See the information about Illustrations at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions>. For colour illustrations in the print journal see colour costs above.

[Back to the contents list](#)

Tables:

Tables should be numbered consecutively and given suitable caption and each table is laid out on a new page. No vertical rules should be used. Tables should not duplicate results presented elsewhere in the manuscript (for example, in graphs). Footnotes to tables should be typed below the table and should be referred to by superscript lowercase letters.

[Back to the contents list](#)

Electronic Annexes

Authors may submit electronic annexes, such as short videos, computer-enhanced images, audio clips and large databases. Please refer to the Artwork Instructions (Multimedia files) at <http://www.elsevier.com/artworkinstructions> for details on file types to be used. In the text of your article you may wish to refer to the annex. This is not mandatory, however, if you do wish to refer to the annex in the text then please do so using this example: "?see Electronic Annex 1 in the online version of this article." Production will insert the relevant URL at the typesetting stage after this statement.

[Back to the contents list](#)

Notification:

Authors will be notified of the acceptance of their paper by the editor. The Publisher will also send a notification of receipt of the paper in production.

[Back to the contents list](#)

Copyright:

All authors must sign the Transfer of Copyright agreement before the article can be published. This transfer agreement enables Elsevier to protect the copyrighted material for the authors, but does not relinquish the authors' proprietary rights. The copyright transfer covers the exclusive rights to reproduce and distribute the article, including reprints, photographic reproductions, microfilm or any other reproductions of similar nature and translations. Authors are responsible for obtaining copyright from the holder permission to reproduce any figures for which copyright exists.

For more information please go to our copyright page <http://www.elsevier.com/locate/authorrights>.

[Back to the contents list](#)

PDF Proofs:

One set of page proofs in PDF format will be sent by e-mail to the corresponding Author (if we do not have an e-mail address then paper proofs will be sent by post). Elsevier now sends PDF proofs which can be annotated; for this you will need to download Adobe Reader® version 7 available free from <http://www.adobe.com/products/acrobat/readstep2.html>. Instructions on how to annotate PDF files will accompany the proofs.

If you do not wish to use the PDF annotations function, you may list the corrections (including replies to the Query Form) and return to Elsevier in an e-mail. Please list your corrections quoting line number. If, for any reason, this is not possible, then mark the corrections and any other comments (including replies to the Query Form) on a printout of your proof and return by fax, or scan the pages and e-mail, or by

post. Please use this proof only for checking the typesetting, editing, completeness and correctness of the text, tables and figures. Significant changes to the article as accepted for publication will only be considered at this stage with permission from the Editor. We will do everything possible to get your article published quickly and accurately. Therefore, it is important to ensure that all of your corrections are sent back to us in one communication: please check carefully before replying, as inclusion of any subsequent corrections cannot be guaranteed. Proofreading is solely your responsibility. Note that Elsevier may proceed with the publication of your article if no response is received.

[Back to the contents list](#)

Author Benefits:

No page charges: Publications in this journal is free of charge.

Free Offprints: The corresponding author, at no cost, will be provided with a PDF file of the article via e-mail or, alternatively, 25 free paper offprints. The PDF file is a watermarked version of the published article and includes a cover sheet with the journal cover image and a disclaimer outlining the terms and conditions of use. Corresponding authors will be given the choice to buy extra offprints before printing of the article. Authors who pay for colour illustrations will receive an extra 100 offprints free of charge.

Author Discount: Contributors to Elsevier journals are entitled to a 30% discount on all Elsevier books. See <http://www.elsevier.com/homepage/booksbutler> for more information.

[Back to the contents list](#)

Online Paper Tracking:

Authors can track the status of their accepted paper online at <http://www.elsevier.com/trackarticle> using the reference supplied by the Publisher.

[Back to the contents list](#)

Author enquiries:

All author enquiries should be made to: authorsupport@elsevier.ie

Useful links: "A submissions checklist can be found at
<http://www.elsevier.com/locate/guidepublication> <http://www.elsevier.com/trackarticle>

Register for free to receive email updates from the article tracking service.

If you are interested in submitting a book in this area go to
<http://www.elsevier.com/bookauthors>.