UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS**

***ESTUDO DE SOLDA A LASER EM LIGAS ODONTOLÓGICAS
UTILIZADAS EM PRÓTESE SOBRE IMPLANTE: TITÂNIO
COMERCIALMENTE PURO E LIGA DE OURO***

USP/IFSC/SBI

ou

8-2-001305

ROBERTO MESSIAS BEZERRA

Dissertação de Mestrado apresentada à Área Interunidade em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para obtenção do Título de Mestre em Ciência e Engenharia de Materiais.

ORIENTADOR: Prof. Dr. Antônio Carlos Guastaldi

São Carlos

1999

IFSC-USP

SERVIÇO DE BIBLIOTECA
INFORMAÇÃO

Bezerra, Roberto Messias

Estudo de solda a laser em ligas odontológicas utilizadas em próteses sobre implantes: Titânio comercialmente puro e liga de ouro / Roberto Messias Bezerra - São Carlos, 1999.

85 p.

Dissertação (Mestrado) - Ciência e Engenharia de Materiais -Universidade de São Paulo/USP.

Orientador: Antonio Carlos Guastaldi

1.Soldagem a laser. 2.Titânio. 3. Liga de ouro

Ciência e Engenharia de Materiais

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

Escola de Engenharia de São Carlos

Instituto de Física de São Carlos

Instituto de Química de São Carlos

CAIXA POSTAL - 369

CEP 13560-970 - São Carlos/SP - Brasil

Tel/Fax: (016) 273-9777

E-mail: erica@if.sc.usp.br

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA DISSERTAÇÃO DE MESTRADO DE **ROBERTO MESSIAS BEZERRA**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM 24/5/1999.

COMISSÃO JULGADORA:

Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi (*Orientador*) (UNESP/Araraquara)

Prof. Dr. Waldek Wladimir Bose Filho (EESC-USP)

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia (UNICAMP)

“NÃO EXISTE DEUS SE NÃO HOMEM ”

Agradecimento especial:

Aos Professores Dr. Marco Antônio Bottino e Dr. Max Pierro Neisser e ao Pós graduando MSc.C.D. Cécerio Dinato, da Faculdade de Odontologia de S.José dos Campos - UNESP pela ajuda na realização técnico-científica, sem a qual este trabalho não teria sido realizado.

Aos meus familiares, sem eles, eu seria um elo perdido.

José Messias Bezerra

Maria dos Santos Bezerra

Creusa M. dos Santos Bezerra

Josefa dos Santos

Jaqueline Bezerra

Iza Bezerra

Sergio Messias Bezerra

**Enquanto Homem lutamos por um mundo melhor,
Enquanto Ser Humano buscamos uma vida melhor.
E no decorrer desta busca vivemos experiências
transformando sonhos em realidade,
e de uma forma inesperada
em laços eternos
chegamos.**

**Sueli de Oliveira Matos
Ravena Matos Bezerra
Hannah de Oliveira Lacerda**

AGRADECIMENTOS

Caminhar só, pode até ser uma grande prova de esforço e boa vontade, mas caminhar sob a luz da orientação do conhecimento e experiência de pares, garante-nos uma maior chance na realização dos objetivos.

Ao Prof. Dr. Antonio Carlos Guastaldi (orientador)

Ao Dr. Paulo César Rioli Duarte de Souza (co-orientador)

Ao Prof. Dr. Germano Tremiliose Filho

À Profa. Dra. Regina Helena Porto Francisco

O conhecimento científico nos oferece importantes revelações, porém na busca do saber, é importante salientar que valores como a amizade e companheirismo são fundamentais para que cada instante vivido seja repleto de amor e paz.

Anselmo Colombo de Alencar

Luis Geraldo Vaz

Cícero Suari de Macedo Filho

Carlos Alberto Bento

Carlos Henrique Bocanegra

Ivan Ramires

Heloísa Andréa Acciari

Lucina Rocha Sousa

Marcos Antônio Lopes

Christiane Medina Teixeira

Bruno Lima Minervino

Claudia Nakandakari

Francisco Egidio Messias

Joaquim Corsino

Mauro Dionei Bomm

Ao CNPq, pela bolsa de estudo concedida.

SUMÁRIO

DEDICATÓRIA

AGRADECIMENTOS

LISTA DE FIGURAS ix

LISTA DE TABELAS xii

LISTA DE SÍMBOLOS xiii

RESUMO xv

ABSTRACT xvi

1 - INTRODUÇÃO 1

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA 6

2.1 – Soldagem 6

2.2 – Soldagem a laser 9

2.3 – Biomateriais 10

2.3.1 – Titânio e suas ligas 12

2.3.1.1 – Soldagem do titânio 14

2.3.2 – Ouro e suas ligas 16

2.3.2.1 – Soldagem das ligas de ouro 18

2.4 – Corrosão eletroquímica 20

2.4.1 – Corrosão do titânio 22

2.4.2 – Corrosão das ligas de ouro 23

3 – OBJETIVO 24

4- MATERIAIS E MÉTODOS 25

4.1 - Análise química 225

4.2 – Preparo dos corpos de prova 27

4.3 – Análise metalográfica	28
4.3.1 – Microscopia óptica (m.o)	29
4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varedura (m. e.v)	29
4.4 – Difractometria de raios X	31
4.5 – Ensaio de dureza	32
4.6 – Ensaio eletroquímico	34
4.6.1 - Célula eletroquímica	34
4.6.2 - Eletrodo de trabalho	35
4.6.3 - Eletrodo de referência	36
4.6.4 - Eletrodo de auxiliar	36
4.6.5 - Equipamento	36
4.6.6 - Ensaio de polarização potenciodinâmica	37
5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO	38
5.1 – Titânio comercialmente puro	40
5.1.1 - Análises químicas	40
5.1.2 - Análises metalográficas	40
5.1.3 - Difração de raios X	46
5.1.4 - Ensaio de dureza	49
5.2 – Liga de ouro	50
5.2.1 - Análises químicas	50
5.2.2 - Análises metalográficas	51
5.2.3 - Difração de raios X	63
5.2.4 - Ensaio de dureza	66
5.3 - Ensaio eletroquímico	66
5.3.1 - Curva de polarização potenciodinâmica	67
5.3.2 - Titânio comercialmente puro	73
5.3.3 - Liga de ouro	75
6 - CONCLUSÕES	78
6.1 - Titânio comercialmente puro	78
6.2 - Liga de ouro	79
7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	81

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Segmentos da estrutura metálica da prótese posicionadas em molde de gesso, para ser submetida a soldagem.	3
Figura 2 – Segmentos da estrutura metálica da prótese após a soldagem por laser.	4
Figura 3 - Fixação da resina após a soldagem das juntas	4
Figura 4 – Ajuste da prótese sobre os implantes no molde de gesso.	5
Figura 5– Fixação final da prótese sobre os implantes na boca.	5
Figura 6 - Junta soldada, mostrando o cordão de solda e a zona afetada pelo calor.	7
Figura 7 – Secção longitudinal do corpo de prova soldado por laser	27
Figura 8 – Secção transversal do corpo de prova soldado por laser	28
Figura .9 - Esquema de junta soldadas mostrando onde a região onde foi realizado os ensaios de dureza.	33
Figura 10 - célula eletroquímica	35
Figura 11- Micrografia do Ti c. p. destacando o cordão de solda longitudinal - 50 X	37
Figura 12 - Microestrutura do Ti c. p. na região do metal base, 200 X.	37
Figura 13 -Microestrutura do Ti c. p. na região de interface metal base e solda, 200 X	38
Figura 14 - Microestrutura do Ti c.p na região da solda - 200 X	38
Figura 15 – Microestrutura do Ti cp. na região do metal base – 1000X.	39
Figura16 – Microestrutura na interface do metal base (MB) e cordão de solda (CS) –	39
Figura 17 - Microestrutura do Ti c. p. na região do cordão de solda - 1000 X	40
Figura 18 – Análise de EDX do Ti cp.	45
Figura 19 - Mapeamento elementar do Ti na interface metal base cordão de solda -	42
Figura 20 - Difratograma do metal base do Ti cp.	47
Figura 21 - Difratograma do cordão de solda do Ti cp.	48
Figura 22 - Difratograma ampliado da região do pico de 38° do cordão de solda.	48
Figura 23 - Perfis de dureza da secção transversal com relação ao centro da solda	49

do Ti c.p., MB = metal base, ZAC = zona afetada pelo calor.

Figura 24 - Micrografia da liga de ouro, - metal base - 500 X	51
Figura 25 - Micrografia da interface entre o metal base e cordão de solda - 500 X	52
Figura 26 - Microestrutura dendrítica no centro do cordão de solda - 500X	53
Figura 27 - Microestrutura dendrítica no centro do cordão de solda - 1000X.	53
Figura 28 – Microestrutura da liga de ouro na região do metal base – MEV 1000X.	54
Figura 29 – Microestrutura da liga de ouro na região do metal base – MEV 2000X.	54
Figura 30 – Microestrutura na interface metal base e solda – 2000X.	55
Figura 31 - Microesrutura dentrítica no cordão de solda, - 4000 X	56
Figura 32 - Condições de crescimento para a transição de células e dendritas	57
Figura 33 - Microesrutura dentrítica no cordão de solda com os pontos da análise de EDX - 4000 X	57
Figura 34 - Difratoograma da análise de EDX no ponto entre-dendrita (a)	58
Figura 35 - Difratoograma da análise de EDX no ponto de dendrita (d)	58
Figura 36 - Difratoograma da análise de EDX na região da solda	59
Figura 37 - Região da interface e do metal base e cordão de solda na qual foi realizada a técnica de mapeamento elementar - MEV 1500X	61
Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varedura - mapeamento do elemento ouro, 1.500X	62
Figura 39- Microscopia Elementar de Varedura - mapeamento do elemento paládio, 1500X	62
Figura 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura map. do elemento índio-1500x	63
Figura 41 Difração de raios X do metal base da liga de ouro	64
Figura 42 Difração de raios X do cordão de solda da liga de ouro	65
Figura 43 - Diagrama de equilíbrio de fase do ouro-paladio	65
Figura 45 - Curvas de Polarização	68
Figura 46 - Curva Esquemática - Região Aparente de Tafel	70

- Figura 48 - Curva de polarização potenciodinâmica para o Ti c.p.(curva 1) metal 73
base (curva 2) solda
- Figura 49 - Curva de polarização potenciodinâmica para a liga de ouro (curva 1) 76
metal base (curva 2) solda

LISTA DE TABELAS

	12
Tabela 1 – Tipos de reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implantes, adaptado de Schroeder [1].	
Tabela 2 - Classificação das ligas de ouro	17
Tabela 3 - Composição das ligas metálicas (% em peso)	26
Tabela 4 - Condições de soldagem empregadas.	27
Tabela 5 - Concentração dos íons na saliva humana	36
Tabela 6 - Composição química do Ti c.p. (% em peso).	40
Tabela 7 – Valores médios de dureza da junta soldada	49
Tabela 8 - Composição Química da liga de ouro (% em peso).	50
Tabela 9 - Valores médios da composição química obtidos por EDX (% em peso)	59
Tabela 10 - - Valores médios da composição química obtidos por WDX(% em peso)	60
Tabela 11 – Valores médios de dureza da junta soldada do Deva 4	66
Tabela.12 Dados provenientes das curvas de polarização para o Ti c.p.	75
Tabela 13 - Dados provenientes das curvas de polarização - Liga de ouro4	77

LISTA DE SIMBOLOS

SIMBOLO		UNIDADE
C	calor específico	j/g°C
d	Espaçamento interplanar	angstrom
E	potencial	V
E _{corr}	potencial de corrosão	V
G	energia livre de Gibbs	kcal/mol
ΔG	gradiente da energia livre de Gibbs	kcal/mol
h	espessura	mm
H	insumo de calor	j/mm
i	corrente	A cm ²
i _a	corrente anódica	A
i _c	corrente catódica	A
i _{corr}	corrente de corrosão	A
Δi	gradiente de corrente	A
J	energia	Joule
n	número de comprimento de onda	
R _p	Resistência de polarização	Ω
T _f	temperatura final	°C
T _o	temperatura inicial	°C
VR	velocidade de resfriamento	°C/s
β _a	Coeficiente de Tafel Anódico	V/A
β _c	Coeficiente de Tafel Catódico	V/A
η	sobretensão	V

RESUMO

Este trabalho consiste no estudo de juntas soldadas de ligas metálicas Odontológicas, Titânio comercialmente puro. e liga de ouro, aplicada em próteses sobre implantes, empregando processo de soldagem a laser. A caracterização destes biomateriais e das juntas soldadas foram feitas por meio de técnicas de análise química, análise metalográfica utilizando-se microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura – MEV, com espectroscopia por espalhamento de energia dispersiva de raios X – EDX, espectroscopia por comprimento de onda de raios X - WDX, mapeamento elementar, difratometria de raios X. Foi estudado também a dureza, correlacionando-as com a microestrutura e composição química. Realizou-se ensaios caracterizando o processo de corrosão nos metais base e nas juntas soldadas, em solução de NaCl 0,15 mol L⁻¹, utilizando técnica eletroquímica; curva de polarização potenciodinâmica.

Na região do cordão de solda, a microestrutura do titânio comercialmente puro foi do tipo martensítica, e na liga ouro paládio, apresentou uma morfologia dendrítica. No titânio, a dureza no metal base foi de 199 HV, menor do que a dureza no cordão de solda, que foi de 421 HV, devido a presença da microestrutura martensítica. Na liga de ouro a dureza no metal base foi de 196 HV, maior do que a dureza no cordão de solda, que foi de 103 HV, devido à microestrutura dendrita. Na caracterização da resistência à corrosão os resultados obtidos demonstraram uma menor resistência à corrosão no cordão de solda para ambos os biomateriais no meio estudado.

ABSTRACT

This work comprises the study of odontological metallic welded joints, commercially pure titanium and gold alloys, applied to prothesis on implants, employing laser welding process. The characterization of these biomaterials and welded joints was made by means of chemical and metallographic analysis, by using optical and scanning electron microscopy (SEM) technique with Energy Dispersive X Rays analysis (EDX), elemental mapping, and X-Ray Diffractometry. Experimental tests were carried out characterizing the corrosion process in metal base and welded joints, in NaCl solution 0.15 mol L^{-1} , using electrochemical techniques, potentiodynamic polarization curve. The correlation among hardness, microstructure and chemical composition was also studied.

In the welding region, the commercially pure titanium microstructure type found, was a martensitic one, and in the gold palladium alloy, it presented a dendritic morphology. In titanium, the hardness in the base metal was 199 HV, smaller than the hardness in welding region, which was 421 HV, due to the presence of the martensitic microstructure. In the gold alloy, the hardness in the base metal was 196 HV, greater than the one found in the welding region, which was 103 HV, due to the dendritic microstructure. In the characterization of resistance to corrosion, the results showed a smaller resistance to the corrosion in the welding area for both biomaterials in the studied environment.

1 - INTRODUÇÃO

A reposição de perdas dentárias com próteses suportadas por implantes tem crescido marcadamente desde o advento dos implantes osseointegrados na década de 60. Isto foi devido ao desenvolvimento de técnicas seguras e confiáveis no campo dos biomateriais, que são comprovadas cientificamente por vários autores, destacando-se os estudos de Branemark [1,2].

Os materiais utilizados em implantes devem ser biocompatíveis e apresentar propriedades mecânicas e de corrosão adequadas à sua aplicação. Dentre os materiais utilizados com sucesso para esta finalidade temos o aço inoxidável, ligas de ouro-paládio, ligas de prata-paládio, ligas de tântalo, e o titânio e suas ligas [1].

Além da biocompatibilidade, uma prótese sobre implante deve possuir biofuncionalidade, ou seja, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada. Para que isto seja possível, uma prótese fixa suportada por um ou mais pilares, sejam eles dentes naturais ou implantes, deve apresentar uma distribuição uniforme de forças e uma adaptação mais perfeita possível, de tal modo que esta ocorra de forma exata e estável [2,3,4].

A distribuição das componentes das forças deve ser uniforme sobre a estrutura, para minimizar efeitos danosos como reabsorção e fratura óssea, bem como o deslocamento e a fratura da prótese ou do implante.

A exatidão no projeto de fabricação da estrutura metálica e uma oclusão adequada determinam a biofuncionalidade da prótese, pois contribuem para a redução de esforços na prótese, no implante e na interface osso-implante, obtendo-se assim, sucesso no tratamento clínico e reabilitação [3,4].

As causas mais comuns dos resultados insatisfatórios nos tratamentos com implantes envolvem forças excessivas, aplicação muito rápida de forças, esquemas oclusais falhos, estruturas não assentadas passivamente ou próteses com pouca retenção [3]. Dessas causas, a dificuldade em se obter a adaptação em peças protéticas, principalmente nas mais extensas como os monoblocos fundidos, é responsável pela grande maioria destes resultados insatisfatórios.

O emprego da soldagem entre os elementos pilares, durante a fase de confecção da estrutura metálica ou até mesmo após a aplicação da cerâmica, tem sido um artifício utilizado por uma grande parte dos cirurgiões-dentistas na solução de problemas de adaptação. A técnica de soldagem apresenta a vantagem de se trabalhar com segmentos da prótese, os quais permitem, além da melhor adaptação, a distribuição uniforme de forças, minimizando traumas ou falhas no osso, no implante ou na prótese, como pode ser observado nas Figuras 1 - 5.

Dentre as técnicas de soldagem mais utilizadas, com esta finalidade, tem-se a brasagem, conhecida como solda convencional, brasagem com infravermelho, a soldagem a arco elétrico com eletrodo não consumível de tungstênio-TIG, o feixe de elétrons e o laser.

As três primeiras técnicas transferem uma grande quantidade de calor para a peça a ser soldada, originando uma maior zona afetada pelo calor-ZAC no metal, e causando maiores problemas de distorção [5,6,7, 8].

A soldagem com feixes de elétrons e por laser são processos que possuem como característica uma fonte de calor concentrada e, portanto, minimizam estes problemas [5,8]. Porém, o processo de soldagem com feixes de elétrons apresenta a necessidade de uma câmara de soldagem à vácuo.

No final dos anos 80, a utilização do processo de soldagem a laser foi introduzida na Odontologia, ocasionando um grande impulso com o desenvolvimento de equipamentos menores e de menor custo, devido às suas vantagens e ampla aplicação, permitindo a soldagem de uma grande variedade de metais e peças protéticas [9,10,11].

No Brasil, a soldagem a laser foi introduzida em 1997 [12], e tem sido empregada em substituição aos demais processos de soldagem, principalmente ao de brasagem, na confecção de próteses odontológicas. Por ser uma técnica recente, existe a necessidade de novas pesquisas sobre a microestrutura, as propriedades mecânicas, resistência a corrosão e a biocompatibilidade das juntas soldadas a laser. Estas pesquisas permitirão a obtenção de juntas de melhor qualidade e durabilidade, e a ampliação dos conhecimentos sobre a soldabilidade dos materiais, propiciando o desenvolvimento de próteses com maior biofuncionalidade.

Figura 1 – Segmentos da estrutura metálica da prótese posicionadas em molde de gesso, para ser submetida a soldagem.

Figura 2 – Segmentos da estrutura metálica da prótese após a soldagem por laser.

Figura 3 - Fixação da resina após a soldagem das juntas

Figura 4 – Ajuste da prótese sobre os implantes no molde de gesso.

Figura 5– Fixação final da prótese sobre os implantes na boca.

2 – Revisão Bibliográfica

2.1 - Soldagem

A arte de soldar já era conhecida na Idade do Bronze, como a solda com estanho, empregada desde os anos 4.000 ou 3.000 a.C.. O desenvolvimento das modernas técnicas de soldagem tiveram início a partir da metade do século XIX, quando a eletricidade surgiu como nova fonte de energia [7]. Mas, somente a partir da Segunda Guerra Mundial que o processo de soldagem teve seu grande impulso, devido a fabricação de navios e aviões soldados [5,7].

Um grande número de diferentes processos utilizados na fabricação e recuperação de peças, equipamentos e estruturas é abrangido pelo termo soldagem. Na literatura encontram-se diversas definições equivalentes de soldagem, das quais podemos citar:

- “Denomina-se soldagem ao processo de união entre duas partes metálicas, usando uma fonte de calor” [5].
- “Processo de união de materiais usado para obter a coalescência (união) localizada de metais e não-metais, produzida por aquecimento até uma temperatura adequada, com ou sem utilização de metal de adição” [6].

Em Odontologia, dentre os processos de soldagem empregados na confecção de próteses podemos citar a brasagem, brasagem com infra-vermelho, o TIG-Tungsten Inert Gas, o feixe de elétrons e o laser.

Cada processo apresenta suas vantagens e desvantagens, e a escolha do processo a ser utilizado na soldagem de próteses deve preencher os seguintes requisitos [9,11]: gerar uma quantidade de energia capaz de unir dois metais, similares ou não, sem causar distorção na peça, propiciar o controle da metalurgia de soldagem, para que a solda alcance as propriedades desejadas; a qualidade da junta soldada e custo do equipamento.

A metalurgia de soldagem estuda o comportamento do metal durante e após o processo de solda e os efeitos nas suas propriedades, incluindo o estudo das microestruturas do cordão de solda e da zona afetada pelo calor, Figura 3 [9,10].

O cordão de solda é constituído da parte fundida do metal da peça, também chamado de metal base, ou da soma deste com o metal adicionado para preencher a junta.

A região adjacente à solda, que tem sua estrutura ou propriedades alteradas pelo calor proveniente do processo de soldagem, é denominada de zona afetada pelo calor-ZAC ou zona termicamente afetada-ZTA.

Figura 6 - Junta soldada, mostrando o cordão de solda e a zona afetada pelo calor.

A distorção da peça, o tamanho e microestrutura da ZAC, e a microestrutura da solda dependem do insumo de calor fornecido à peça, o qual varia conforme o processo utilizado [5,7].

A brasagem, o infra-vermelho e o TIG são processos que fornecem um grande aporte de calor à peça durante a soldagem e, portanto, é necessário tomar

precauções para que os problemas de distorção e o tamanho da ZAC sejam minimizados. Estas precauções podem incluir a fixação das partes a serem soldadas, uma sequência de soldagem adequada, tratamento térmico para alívio de tensões ou para melhorar a microestrutura da ZAC [5,8].

Os processos de feixe de elétrons e laser são processos recentes, mas apresentam grande vantagem em relação aos demais por apresentarem um feixe concentrado de energia, o qual minimiza a distorção e o tamanho e microestrutura da ZAC [5,8].

A microestrutura do cordão de solda também depende do aporte de calor, pois quanto maior este for, mais rápida será a sua velocidade de resfriamento [17]. Deste modo, uma alta velocidade de resfriamento pode produzir uma microestrutura de maior dureza e com baixa ductilidade, prejudicando a vida útil da prótese.

A qualidade de uma junta soldada inclui a microestrutura, a presença de defeitos como porosidades, a falta de fusão e a falta de penetração [5,7,8].

A porosidade pode ser evitada pela limpeza da superfície a ser soldada por meios mecânicos e químicos e com a utilização de atmosferas protetoras ou fluxos, que protegem a área de soldagem da contaminação por gases provenientes da atmosfera.

A falta de fusão ou de penetração são defeitos que podem ser evitados com um projeto adequado da junta, um posicionamento correto das peças, a utilização de uma sequência de soldagem apropriada ao projeto da junta, e à espessura do material.

Um dos fatores limitantes na utilização dos processos de soldagem é o custo de investimento em equipamento [5].

Dos processos citados, o de brasagem é processo de menor custo e facilidade de utilização, sendo por isso o processo mais utilizado nos laboratórios protéticos. Por outro lado, os processos de soldagem por laser e por feixe de

elétrons exigem um maior investimento inicial em equipamentos. Este problema foi relativamente resolvido para a soldagem a laser com o desenvolvimento de novos equipamentos, de menor custo e tamanho, permitindo uma maior utilização deste processo na confecção de e próteses sobre implantes.

2.2 - Soldagem a laser

O laser de rubi surgiu em 1960, mas somente no início dos anos 80 o processo de soldagem a laser foi desenvolvido [8,14]. Os tipos de laser mais empregados para soldagem são os gerados por uma mistura gasosa contendo CO_2 e os gerados por YAG "yttrium aluminum garnet" (YAG) no estado sólido.

O processo de soldagem a laser, por produzir um feixe de luz coerente, monocromático e concentrado, de alta energia (de 1 kW a 25 kW), pode ser empregado na soldagem de uma larga variedade de metais, bem como de metais dissimilares. Pode-se citar aços, aços inoxidáveis, níquel, cobre, bronze, alumínio, metais nobres e titânio.

A soldagem por laser tem as seguintes vantagens [5,8]:

- O calor fornecido é próximo do mínimo necessário para fundir o metal, reduzindo a zona afetada pelo calor e minimizando distorções na peça.
- Não necessita de vácuo.
- Permite a transmissão do feixe a longas distâncias.
- Não é influenciado por campos magnéticos.
- Não produz raios X.
- Permite a soldagem em lugares de difícil acesso.
- Pode ser usado para cortar materiais não metálicos.

As limitações deste processo são:

- Baixa eficiência de conversão de energia, menor que 10%.
- As partes as serem soldadas devem ser fixadas para assegurar o alinhamento correto com o feixe.
- Limitação da espessura para soldagem em aproximadamente 24 mm.
- Apresenta problemas para soldagem de materiais com alta reflexão ao feixe e alta condutividade térmica.
- Fragilização e porosidades no cordão de solda devido à rápida solidificação.
- Proteção do operador contra os efeitos do feixe de laser.

O processo de soldagem a laser apresenta uma extensa variedade de aplicações, como nas indústrias: aeronáutica, automobilística [5,8], eletrônica e de refrigeração, pois é um processo de alta precisão e que permite a automação. Na Odontologia, a soldagem a laser tem sido utilizada com sucesso nas soldagens de próteses odontológicas, principalmente em substituição ao processo de brasagem. [9,12]

2.3 - Biomateriais

A ciência dos materiais dentários tem a necessidade de conhecer certas considerações biológicas que estão associadas com a seleção e uso dos materiais a serem empregados na cavidade bucal, pois estes materiais devem permanecer em contato com diferentes tecidos humanos durante certo período de tempo. Os materiais dentários se enquadram na definição de biomateriais.

Num sentido amplo, um biomaterial pode ser definido como qualquer

substância, excetuando-se as drogas, que pode ser usada, por qualquer período de tempo, como parte de um sistema que trata, aumenta ou substitue quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo [9,10].

Praticamente todos os biomateriais utilizados clinicamente na Odontologia devem satisfazer certos requisitos essenciais [1,16] como:

- biocompatibilidade;
- biofuncionalidade;
- resistência à corrosão;
- propriedades mecânicas semelhantes às do osso, tais como: módulo de elasticidade, resistência à tração e à fadiga;
- processabilidade;
- preços compatíveis com a realidade brasileira.

A biocompatibilidade pode ser definida como a compatibilidade de qualquer material (estranho) com um tecido vivo, de modo que não ocorra interação adversa entre ambos [1]. Atualmente não mais se supõe que materiais biocompatíveis devam ser absolutamente inertes e inócuos, mas que as respostas induzidas ao organismo sejam controláveis [16].

Além da biocompatibilidade, os biomateriais devem possuir biofuncionalidade, ou seja, a capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada, dadas as suas propriedades mecânicas, físicas, e químicas [10].

Dentre os materiais biocompatíveis utilizados em próteses sobre implantes temos as ligas de Co-Cr-Mo, ligas de Ni-Cr, ligas de metais nobres, e o titânio [1,15].

Existem diversos testes para avaliar a biocompatibilidade dos materiais [15]. Os testes podem ser *in vitro* ou *in vivo*. Por exemplo, existem testes *in vitro* que se

baseiam em técnicas de culturas de células fibroblastos L-929 de camundongo ou células humanas HeLa. Um exemplo de testes *in vivo* baseia, principalmente, na implantação subcutânea ou intramuscular do material em cobaias, para avaliar o potencial de irritação. O material também pode ser testado *in vivo* em animais simulando o seu uso clínico. Após passar por estes testes, o material pode ser avaliado em seres humanos, para se verificar possíveis reações e desempenho em situação clínica.

A biocompatibilidade dos materiais que são usados em implantes endosteais é avaliada principalmente pela reação do osso ao material [1]. Uma classificação simplificada quanto à compatibilidade dos biomateriais com o osso é apresentada na Tabela 1. Nesta Tabela, verifica-se que o titânio apresenta melhor biocompatibilidade que os metais nobres.

Tabela 1 – Tipos de reações histológicas na interface osso/implante para vários materiais utilizados em implantes, adaptado de Schroeder [1].

Material	Aparência histológica da interface	Tipo de osteogênese
Aço inoxidável; liga de Co-Cr-Mo; metais nobres	Cápsula com tecido conjuntivo (cicatriz fibrosa)	Osteogênese distante
Titânio, tântalo, óxido de alumínio	Contato entre o osso e a superfície do implante	Osteogênese de contato
Biocerâmicas, fosfatos de Ca e hidroxiapatita	União química ao osso	Osteogênese de união verdadeira
Titânio com superfície áspera	União físico-química ao osso	Osteogênese total

2.3.1 - Titânio e suas ligas

O titânio comercialmente puro-Ti cp. e suas ligas têm sido utilizados na

Odontologia na confecção de coroas, próteses e implantes. O titânio possui excelente biocompatibilidade e resistência à corrosão, boas propriedades mecânicas, menor custo do que as ligas de metais nobres e é um metal abundante na natureza.

A biocompatibilidade do titânio é devida à sua estabilidade química no organismo ocasionada por um recobrimento óxido, o qual torna-o resistente à corrosão [17,18].

A formação de uma cobertura superficial do óxido de titânio-TiO₂ em um implante é espontânea, formando uma superfície reativa de 50 a 100 Å de espessura, a qual se torna coberta de proteína do plasma (especialmente fibronectina e vitronectina) na época de sua colocação. É dessa inércia biológica da superfície óxida que o implante consegue a propriedade de biocompatibilidade [18].

Na temperatura ambiente o titânio comercialmente puro apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta - HC, denominada fase α . A 883°C tem-se a formação da fase β , que apresenta uma estrutura cúbica de corpo centrado-CCC, que permanece até a temperatura de fusão a 1668°C [19,20].

O titânio comercialmente puro apresenta teores de 98 a 99% de pureza. Ele está disponível em quatro categorias ou graus segundo a ASTM [21], que variam de acordo com os teores de oxigênio (0,18 a 0,40 %), hidrogênio (0,0125 a 0,015 %), nitrogênio (0,03 a 0,05 %), carbono (máx. 0,10 %) e ferro (0,20 a 0,50%). Estas concentrações aparentemente desprezíveis apresentam efeitos substanciais nas propriedades física e mecânicas do titânio [22].

Por apresentar grande reatividade com os gases atmosféricos, principalmente em altas temperaturas, os processos de fundição e soldagem do titânio requerem um ambiente com gás inerte, para evitar a absorção de hidrogênio, oxigênio, e nitrogênio [19,20,22].

2.3.1.1 - Soldagem do titânio

Os problemas práticos na soldagem do titânio são o seu alto ponto de fusão, a sua alta reatividade com o hidrogênio, o oxigênio e o nitrogênio, que causam a fragilização do material e o crescimento de grãos na zona afetada pelo calor - ZAC.[20,22]

Devido à grande afinidade do titânio com oxigênio e à sua rápida taxa de reação à altas temperaturas, o método de brasagem com maçarico não é indicado, por introduzir um alto teor deste elemento na solda [19,22,23].

Os processos de soldagem utilizados na soldagem do titânio são o MIG-metal inert gas, o TIG-tungsten inert gas, o plasma, o feixe de elétrons, o laser, a brasagem em forno e a brasagem com infravermelho, todos com atmosfera protetora [7, 19,22,23].

Deve-se limpar a região a ser soldada de graxas, óxidos, marcas de dedos, evitando-se assim uma solda de baixa qualidade.

Os processos TIG, MIG, plasma e brasagem fornecem um alto insumo de calor, e, portanto, não são adequados para a soldagem do titânio.por favorecer o crescimento da ZAC. Por outro lado, as soldagens com feixe de elétrons e por laser fornecem um baixo insumo de calor à peça, por serem processos que utilizam um feixe concentrado de energia.

Na soldagem por laser este baixo insumo de calor minimiza os problemas de distorção e de formação de uma zona afetada pelo calor, com a redução do tamanho e custo do equipamento, facilidade de operação e qualidade das juntas obtidas, este processo tem sido empregado na soldagem do titânio [9,12,23].

Dependendo da composição e da velocidade de resfriamento, ou do insumo de calor, foram observados vários tipos de microestrutura na soldagem por laser de titânio. Em ordem crescente com a velocidade de resfriamento observaram-se as

microestruturas poligonal equiaxial, tipo Widmanstätten e acicular no cordão de solda [8,24].

Wang e Welsch [23], comparando os processos TIG, laser e brasagem com infravermelho observaram que a zona afetada ou pelo calor na solda a laser foi em torno de 2,5 mm, na soldagem com TIG foi de aproximadamente 4,5 mm e na brasagem foi muito superior ao TIG ($>7,5$ mm). A microestrutura desta região foi do tipo de Widmanstätten na brasagem e no TIG, sendo mais refinada neste último, e martensítica na solda por laser.

Eles também analisaram as propriedades mecânicas. A resistência à fratura foi maior na soldagem por TIG, seguido pelo laser e menor na brasagem com infravermelho. A dureza da ZAC foi maior na brasagem e menor na solda por laser, o contrário do esperado. Este comportamento foi atribuído à contaminação do oxigênio, que absorvido endurece e fragiliza a solda.

A redução nas propriedades mecânicas pela contaminação por gases da atmosfera também foi observada por Yamagishi e Ito [25]. Eles observaram que na soldagem por laser ao ar a tensão de escoamento diminuiu e a dureza aumentou em comparação a soldagem com proteção de argônio. Berg et al [26] também observaram porosidades na soldagem por laser, que reduziram as tensões de resistência e de escoamento das amostras soldadas, quando comparadas com as amostras de referência de titânio.

Por outro lado, Sjögren et al [9] e Metzbower [24], utilizando a soldagem por laser, encontraram que as propriedades mecânicas de tração foram próximas ou maiores do que a amostra de referência.

Chai [27] et al. fizeram uma avaliação clínica de próteses fixas de titânio soldadas a laser em 114 pacientes. A avaliação foi realizada em dois períodos diferentes, um mês e um ano, e incluía diversos itens que analisavam a cor e superfície, a forma anatômica e a integridade da prótese. Cerca de 95,5% das

próteses foram consideradas satisfatórias após um ano de inserção, indicando que a soldagem a laser oferece uma boa alternativa aos métodos tradicionais.

2.3.2 - Ouro e suas ligas

Os metais nobres têm tradicionalmente se constituído como base de ligas para restaurações, coroas, pontes e metalocerâmica, em virtude de sua resistência à corrosão na cavidade oral e boas condutividades térmica e elétrica. Os metais nobres mais utilizados são o ouro, a platina, a prata e o paládio.

O ouro puro não apresenta as propriedades físicas necessárias para a utilização em Odontologia, assim, os metais nobres são utilizados na forma de ligas metálicas, combinando-se dois ou mais destes elementos, ou ainda, com adição de outros metais como o cobre, zinco, ferro, índio, etc.

Taggart, em 1907, foi um dos primeiros a apresentar a fundição de ligas de ouro (90% de Au e 10% de Cu) em restaurações odontológicas [15]. Com o desenvolvimento dos materiais dentários foram introduzidas ligas de ouro com adições de prata, platina, paládio e zinco. Cada elemento desempenha um papel nas propriedades da liga e as características de cada um serão discutidas a seguir.

As ligas de ouro foram classificadas em quatro tipos pela American Dental Association [15,28], de acordo com as suas propriedades mecânicas, Tabela 2. As ligas do Tipo I são utilizadas para pequenas restaurações, as do Tipo II são usadas em restaurações submetidas a tensões moderadas, retentores, pânticos e coroas, as do Tipo III e IV são empregadas em restaurações sujeitas a altas tensões e indicadas para a confecção de pontes, coroas e próteses.

Atualmente a Odontologia tem empregado uma grande variedade de ligas, cada uma designada para uma aplicação específica, como: blocos, coroas,

retentores de prótese fixa, aparelho parcial removível e porcelana fundida sobre restauração metálica.

Tabela.2 - Classificação das ligas de ouro

Tipo	Ouro e Platina (% mínima)	Dureza Vickers (HV)
I (Mole)	83	50-90
II (Média)	78	90-120
III (Dura)	78	120-150
IV (Extradura)	75	> 150

O ouro é o principal componente das ligas de metais preciosos [15,28]. Ele contribui para a resistência à corrosão da liga e, quanto maior o seu teor maior será o custo da liga.

A prata, assim como o ouro puro, é dúctil, maleável e excelente condutor de calor e eletricidade. Ela entra na liga como substituto ao ouro e, em proporções adequadas, aumenta a dureza e a resistência à tração. A prata é um agente importante para neutralizar a cor vermelha provocada pelo cobre, realçando a cor amarela do ouro.

A principal função do cobre é aumentar a dureza e a resistência mecânica da liga de ouro. O cobre e o ouro são completamente solúveis, formando solução sólida substitucional com uma estrutura cristalina cúbica de face centrada. As propriedades mecânicas podem ser melhoradas com tratamento térmico se o teor de cobre estiver entre 8 a 25% em peso. Por outro lado, teores maiores do que 15% reduzem a resistência à corrosão da liga. A adição de cobre tende a abaixar o ponto de fusão e a faixa de fusão da liga e, ainda, a alterar a cor da liga para tons avermelhados.

A adição de platina nas ligas de ouro é efetiva para aumentar a dureza e a resistência mecânica, e reduzir a ductilidade. Os teores de platina devem ficar

abaixo de 4%, porque sua presença eleva a temperatura de fusão da liga. Como a prata, mas com maior eficácia, a platina “embranquece” a cor da liga.

A ação do paládio é semelhante à da platina nas propriedades físicas e mecânicas das ligas. Entretanto, tende a elevar o ponto de fusão mais rapidamente do que a mesma adição de platina. Se adicionado em pequenas quantidades, como 10%, o paládio elimina completamente a cor amarela do ouro, branqueando a liga. Como o paládio é mais barato que a platina, é muitas vezes usado em substituição à esta.

O zinco é muitas vezes adicionado em pequenas quantidades às ligas porque tende a reduzir o ponto de fusão e atua como desoxidante durante a fusão da liga.

Recentemente, foram desenvolvidas ligas para aplicação em metalocerâmica, dentre as quais as ligas de ouro-paládio [15], com teores de ouro variando de 44 a 55% e de paládio entre 35 a 45%. Pode-se Ter, também, pequenas adições de outros elementos como o índio, o estanho e o ferro para endurecer a liga.

Estas ligas de metalocerâmica apresentam as características de possuir a capacidade técnica de se unir às porcelanas odontológicas, um coeficiente de expansão térmica compatível com estas porcelanas, e um ponto de fusão elevado, de forma a permitir a aplicação sobre a liga de porcelanas com baixo ponto de fusão. [15,28,29].

2.3.2.1 - Soldagem das ligas de ouro

O principal método de soldagem de ligas de ouro é a brasagem com maçarico e em forno. Diversos autores [30,31,32] trabalhando com estes métodos de brasagem observaram uma grande quantidade de porosidades na microestrutura da solda. Estas porosidades foram decorrentes de uma fluidez

inadequada do metal de solda e da chama do maçarico, Estas porosidades reduziram drasticamente as propriedades mecânicas das juntas soldadas, que foram bem inferiores (até 50%) do que o metal base a ser soldado [31,32].

Wiskott et al. [33], comparando os métodos de brasagem por forno tocha e infravermelho e a soldagem por laser, observou que a resistência à tração da solda por laser (633 MPa) foi superior às amostras brasadas (de 357 a 490 Mpa). Esta diferença foi considerada como consequência da diferença de microestrutura das soldas. A solda por laser produziu uma microestrutura dendrítica, enquanto nas juntas brasadas a microestrutura consistiu de grãos poligonais de tamanho regular.

Um dos problemas que devem ser considerados na soldagem de ligas de ouro, prata, paládio e cobre é o da segregação de fases na região da solda e na zona afetada pelo calor-ZAC do metal a ser soldado. Estas segregações irão alterar a resistência à corrosão e as propriedades mecânicas destas regiões.

Drápal e Pomajbík [34] trabalhando com ligas metálicas fundidas de Au-Ag-Pd-Cu e de Au-Ag-Pt-Pd-Cu observaram a formação de uma microestrutura dendrítica nas duas ligas. Nos braços das dendritas das duas ligas observaram um maior teor de Ag e Pd, e nos espaços interdendríticos houve uma maior segregação de Cu e uma redução do teor de Ag e do Pd. Por outro lado, houve pouca segregação de ouro, platina e zinco. Devido aos maiores teores de prata e paládio, a primeira liga apresentou uma maior tendência à segregação do que a segunda liga. Isto ocorreu por que a Ag e o Pd favorecem a segregação do Cu durante a solidificação da liga.

Estudando a segregação do paládio em ligas Ag-Pd-Cu, Chen et al [39] verificaram que o paládio tende a formar precipitados do tipo CuPd e Cu₃Pd, devido a tendência do paládio ser mais solúvel no cobre do que na prata.

2.4 - Corrosão eletroquímica

Atualmente, a definição mais aceita e difundida para o fenômeno de corrosão estabelece que esta consiste na deterioração de um material, geralmente metálico, por ação química ou eletroquímica do meio ambiente aliada ou não a esforços mecânicos [36,37]

A deterioração causada pela interação físico-química entre o material e o seu meio operacional representa alterações prejudiciais indesejadas. Quando isto ocorre, o metal perde suas qualidades essenciais, tais como, resistência mecânica, elasticidade, ductilidade e o produto de corrosão formado é extremamente pobre em termos desta propriedades.[37]

A corrosão pode ser definida, também, utilizando-se conceito termodinâmico de energia livre de Gibbs, supondo-se que o processo ocorra a temperatura e pressão constantes considerando o sistema termodinâmico como:

Teremos:

$$\Delta G^{\circ} = \Delta G^{\circ}_p - \Delta G^{\circ}_R$$

(01)

Pode-se prever a possibilidade de ocorrer determinadas reações por meio da equação (01) ao se analisar a equação têm-se três possibilidades:

- $\Delta G^{\circ} > 0 \rightarrow$ reação não-espontânea
- $\Delta G^{\circ} = 0 \rightarrow$ sistema em equilíbrio
- $\Delta G^{\circ} < 0 \rightarrow$ reação espontânea

Na reação de corrosão nem sempre há a dissolução do metal, podendo também ocorrer a formação de produtos de corrosão como óxido ou hidróxido, dependendo do metal e pH da solução aquosa. A ocorrência de uma reação oxidante na superfície do metal formando um filme é denominada de passivação. Alguns metais e ligas tendem a tornar-se passivos devido à formação desta película fina e aderente de óxido ou composto insolúvel nas suas superfícies. A passivação faz com que esses materiais tenham as suas propriedades de resistência à corrosão melhorada.

A passividade de um metal pode ser destruída por substâncias redutoras, redução catódica e íons halogenetos, principalmente o cloreto.

Os íons cloreto penetram na camada de óxido ou a dispersam sob forma coloidal, aumentando a sua permeabilidade. Metais ou ligas de titânio, cromo, alumínio e aço inoxidável, têm sua passividade destruída em pontos ou áreas localizados. Forma-se então pequenas áreas de metal ativo (ânodo), circundadas por grandes áreas de metal passivado (cátodo), originando uma diferença de potencial eletroquímico no local.

O sistema constituído pelo metal e a solução tende a evoluir de modo que a diferença de potencial entre as camadas de cargas elétricas de sinais contrários, que existem na interface metal-solução, atinja um estado de equilíbrio. Este equilíbrio eletroquímico, que ocorre nos eletrodos é normalmente representado por:

2.4.1 - Corrosão do titânio

A presença de filme fino e impermeável de óxido de titânio sobre a superfície do metal, confere ao titânio grande resistência à corrosão [4]. O comportamento espontâneo de formar óxido é denominado de passivação, e o meio que envolve o biomaterial determina seu comportamento químico.

O titânio quando em condições redutoras, ambiente oxidante, ou em presença de íons fluorídrico, tem a sua resistência à corrosão reduzida, devido ao rompimento da camada protetora de óxido. O maior problema de corrosão do titânio e suas ligas é a corrosão por fresta, que pode aparecer em união mecânica, junções e juntas.[38]

Nas frestas tem-se uma acidificação progressiva, por causa da hidrólise do produto de corrosão e o filme óxido protetor é destruído. O problema se agrava em condições de alta temperatura, quando a superfície do metal é danificada, o filme de proteção toma algum tempo para reabilitar-se. Este processo de acidificação, apresenta-se preferencialmente nas frestas de união mecânica.

Elagli [39] estudou o comportamento do titânio puro em saliva artificial, através de técnicas de polarização, encontrando valores de densidade de corrente de passivação da ordem de $1,5 \mu\text{A cm}^{-2}$ e potencial de ruptura de filme acima de 1,2 V.

Utilizando-se de ensaios de polarização eletroquímica, Seah [40] encontrou valores de quebra de passividade acima de 2V para o titânio em meio de NaCl $0,15 \text{ mol.L}^{-1}$.

Siolar [41] realizou trabalhos eletroquímicos, em ligas de titânio, em vários meios e pH, não encontrando muitas diferenças para os parâmetros de corrosão. O potencial de repouso variou de -450 a 160 mV, não sendo muito reproduzíveis. As curvas de polarização mostraram um típico comportamento passivo, e nenhuma

quebra de passividade ou ruptura do filme foi observado. Segundo os autores as mudanças no pH e na concentração de oxigênio não afetam o comportamento passivo do titânio e suas ligas.

2.4.2 - Corrosão do ouro e suas ligas

As ligas a base de ouro são utilizadas em Odontologia devido à sua boa resistência à corrosão no meio bucal, sendo o ouro elemento que mais contribui para melhorar esta propriedade [42].

Johnson et al [43] estudando ligas de ouro e prata observaram que em soluções à base de cloreto o Au e o Pd em teores maiores de 5% melhoram a resistência à corrosão, enquanto que a Ag, o In e o Cu, quando presentes, sofreram ataque preferencial nesta solução. Sarkar et al [44] também observaram este comportamento, pois a matriz rica em Ag sofreu ataque preferencial, enquanto que o Au melhorou a resistência à corrosão e a adição de Cu apresentou efeito prejudicial. Vaidyanathan e Prasad [45] observaram que a adição de Pd em ligas de Ag melhoraram a proteção e a passivação da liga.

Meyer e Reclaru [46] investigando a resistência à corrosão de ligas de metais nobres para aplicações odontológicas observou que as ligas usadas na confecção de coroas e pontes eram menos resistentes à corrosão do que as ligas utilizadas em técnicas de metalo-cerâmica. Eles consideraram este comportamento aos maiores teores de Au e Pd nas ligas de metalo-cerâmica, enquanto que nas outras ligas a presença de altos teores de Ag, Cu, Zn e Cd tem-se uma menor resistência à corrosão, devido à presença destes. Observaram, ainda, que adições de In e Ga não afetaram significativamente a corrosão das ligas metalo-cerâmicas.

3 - OBJETIVO

Este trabalho consiste no estudo de juntas soldadas à laser em ligas odontológicas utilizadas em prótese sobre implante. Foram utilizadas uma liga de metal nobre, a base de ouro Au-Pd e titânio comercialmente puro (Ti cp).

Por ser um processo de uso recente em prótese dentaria, as juntas soldadas por laser requerem pesquisas em áreas multidisciplinares como: Ciência dos Materiais, Química, Biomateriais e Odontologia. Tais pesquisas serão de grande importância para os profissionais da área odontológica, pois permitirão solucionar problemas reais que ocorrem na soldagem de peças protéticas, obtendo-se juntas de melhor qualidade e durabilidade, capazes de suportar os esforços mastigatórios a que são submetidas quando empregadas clinicamente.

Para o objetivo ser atingido com esse trabalho foi necessário estabelecer uma metodologia sistemática que permitiu correlacionar a composição química, microestrutura, ensaios de dureza e resistência a corrosão das juntas soldadas.

4 - MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados neste estudo são específicos para aplicação odontológica, sendo utilizados na confecção de implantes e próteses, e estão disponíveis comercialmente. Eles são o titânio comercialmente puro Ti c. p., e uma liga de ouro denominada Deva 4.

4.1 - Análise Química

Para determinar a composição química do Ti c.p. em estudo, foi enviado uma amostra aos laboratórios do Centro de Caracterização e Desenvolvimento de Materiais - CCDM - UFSCAR. A análise da sua composição química foi feita por Espectrometria de Emissão por Plasma Induzido em argônio (ICP-AES) num Espectrômetro de Emissão Atômica Atom Scan 25 - thermo Jarrel Ash para o Ti e Fe, e Análise Elementar para o C e os gases num Analisador Elementar CS-444 – LECO de C e S.

Dentre as principais desvantagens, ou dificuldades na utilização de ICP(Inductively Coupled Plasma), está a necessidade de padrões certificados e altamente confiáveis, geralmente importados e de alto custo[47,48].

Esta técnica analítica é utilizada para determinação de elementos de uma amostra desde os níveis de subtraços e traços até macro elementos. Na teoria a técnica é aplicável a todos os elementos, exceto ao argônio, e as amostras podem ser introduzidas no estado líquido, sólido ou gasoso. Na prática, resultados analíticos favoráveis são obtidos para aproximadamente 70 elementos, com limite de detecção alcançando usualmente níveis de parte por bilhão.

Este equipamento constitui basicamente de um sistema de introdução de amostras, uma fonte de excitação, um sistema óptico e um sistema de controle e aquisição de dados.

O ICP constitui-se de uma técnica multielementar para análise de amostras sólidas ou em solução. Faz-se primeiramente a digestão de uma amostra metálica pela adição de um ácido ou de uma mistura de ácidos, quando se deseja obter uma dissolução completa dos componentes metálicos. A amostra a ser analisada é carregada por um fluxo de argônio através do centro do plasma onde passa por uma fonte de temperaturas de aproximadamente 9000 °C. A essa temperatura a amostra é decomposta em átomos individuais os quais são transformados em íons. Os átomos e íons de cada elemento emitem comprimentos de ondas característicos os quais são detectados e medidos pelo espectrômetro.

A análise química da liga de ouro, foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura - MEV utilizando análise por comprimento de onda - WDX que será melhor descrito com maiores detalhes na seção 4.3.2.

A composição química nominal fornecida pelo fabricante das ligas utilizadas nestes trabalhos, é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 - Composição química das ligas metálicas (% em peso)

Elementos	Titânio c.p.	Deva 4
Au	-	51,10
Pd	-	38,50
Ti	99,00	-
Fe	0,30	-
C	0,10	-
O ₂	0,25	-
N ₂	0,03	-
H ₂	0,015	-

4. 2 - Preparação dos corpos de prova

Os corpos de prova consistiram de chapas, com dimensões de 10 mm de comprimento, 4 mm de largura e 1,5 mm de espessura, soldados em juntas de topo.

A soldagem por laser foi realizada em uma máquina de soldagem Dentaaurum DL 20002S, que utiliza um cristal Nd:YAG como fonte de laser, que produz um impulso com potência máxima de 5kW durante 0,5 a 20 ms. As condições de soldagem empregadas são apresentadas na Tabela 4.

Tabela 4 - Condições de soldagem empregadas.

Material	Duração do feixe de laser (ms)	Potência (kW)	Energia de Soldagem 10^5 (J)
Ti cp.	12	4,32	5,18
Liga de ouro	10	4,96	4,96

Os corpos de prova foram posicionados manualmente dentro da câmara com atmosfera de argônio, e foram feitos de 35 a 40 pontos de solda em cada lado da secção longitudinal da junta. Nesta secção os pontos de solda foram sobrepostos em aproximadamente 2/3 de suas superfícies, a fim de se obter uma soldagem completa também em profundidade, Figura 7. A potência de soldagem empregada foi suficiente para que o feixe penetrasse em torno de 60% em cada lado do sentido transversal da união, como mostrado na Figura 8.

Figura 7 – Secção longitudinal do corpo de prova, soldado por laser.

Figura 8 – Secção transversal do corpo de prova, soldado por laser.

4.3 - Análise metalográfica

A metalografia, um dos principais ramos da metalurgia física, estuda a constituição, a estrutura dos metais, suas ligas e produtos metálicos e seu relacionamento com as propriedades mecânicas, físicas, químicas e processos de fabricação[49]. A análise metalográfica qualitativa e quantitativa é efetuada na superfície da amostra, onde requer um preparo para revelar as microestruturas, sendo feito por ataque químico.

O ataque químico das ligas de ouro e titânio, quando em mistura de ácidos minerais, é feito pela adição de dois componentes: o agente corrosivo/redutor e o agente ionizante/oxidante. A ação eletrolítica destes componentes resulta na dissolução da superfície da amostra, produzindo alterações que caracterizam o ataque químico, tais como: formação de relevo, perda de contraste ou refletividade[50,51].

A ação do ataque deve ser controlada a fim de produzir uma correta observação das fases e morfologias presentes na microestrutura. No caso das ligas de titânio e da liga de ouro, uma exposição muito prolongada ao meio ácido (ataque profundo) ou um ataque fraco irão produzir resultados falsos sobre suas microestruturas.

Uma vez realizados os ataques químicos para revelação das microestruturas presentes nas amostras, as mesmas foram submetidas ao exame metalográfico por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

4.3.1 - Microscopia Óptica (M.O.)

Para as observações por microscopia óptica foi utilizado o equipamento LEICA DMR , que permite aumentos de até 1000 X e a utilização de luz polarizada.

Os corpos de prova soldados foram seccionados para a observação das secções transversal da junta soldada. Estas secções dos corpos de prova foram embutidas em resina polimérica e submetidas ao polimento mecânico com lixas de granulação 100 a 1000 mesh, seguido de polimento com alumina, com granulação de 1 a 0,3 μm , com intuito de obter uma superfície plana e polida.

4.3.2 - Microscopia Eletrônica de Varedura (M.E.V)

O Microscopio Eletrônico de Varredura—MEV produz um feixe de elétrons que varre a superfície da amostra, permitindo estudar a morfologia desta superfície, e por apresentar exelente profundidade de foco a MEV permite a análise de superfície irregulares, como superfície de fratura [52].

Quando o feixe de elétrons atinge a amostra, ele interage e penetra até certa profundidade nesta. Essa profundidade é diretamente dependente da magnitude de sua energia (tensão aceleradora) e inversamente dependente do número atômico dos átomos da amostra. A penetração do feixe de elétrons produz uma excitação dos elétrons dos átomos da amostra em uma porção denominada zona de excitação primária, que apresenta um diâmetro em torno

de 0,5 μ m. Para a visualização da amostra são usualmente utilizados os elétrons secundários e retroespalhados.

A microscopia eletrônica de varredura permite a realização de análises químicas de microregiões. A microanálise por raios X faz uso do fato de que átomos, na interação com o feixe de elétrons, originam raios X característicos dos elementos contidos na região da amostra em que o feixe incide.

Estes raios X são normalmente analisados por suas energias, análise espectroscópica por energia dispersiva-EDX, ou por seus comprimentos de onda, análise por comprimento de onda-WDX [52].

Os sistemas EDX e WDX podem ser considerados basicamente complementares, possibilitando a análise de elementos leves com número atômico maior que 5.

O EDX possibilita a observação do espectro inteiro de raios X de modo simultâneo, o que permite a análise qualitativa rápida dos constituintes principais. Permite, também, a análise semiquantitativa ao se utilizar um padrão de referência para corrigir os sinais de raios X provenientes da amostra. Este tipo de análise apresenta a dificuldade em se detectar pequenas diferenças de composição quando os elementos presentes estão em concentração inferior a 5% em volume.

O WDX realiza a varredura na faixa de comprimento de onda de forma mais demorada do que o EDX, pois utiliza padrões-amostras com concentrações conhecidas dos elementos a serem analisados, para corrigir os sinais de raios X de fatores como intensidade de raios X, número atômico, absorção e fluorescência. Este tipo de microanálise apresenta a desvantagem de somente analisar, sem interferência da matriz adjacente, regiões maiores do que 0,5 μ m, mas por outro lado fornece resultados próximos da composição real, com um limite de detecção de 0,1 % em porcentagem atômica.[52]

No presente trabalho a Microscopia Eletrônica de Varredura foi realizada em um microscópio JEOL-JSM, modelo T-330 A, acoplado a um analisador de energia dispersiva e a uma câmara fotográfica e ao microscópio LEO, Leica-Zeiss, modelo 440 equipado com detetores EDX e WDX.

4.4 Difratometria de raios X

As técnicas de difração de raios X são muito utilizadas na caracterização de materiais cristalinos, tais como metais, compostos intermetálicos, cerâmicas, minerais, polímeros, plásticos ou outros compostos orgânicos ou inorgânicos. As técnicas de difração podem ser usadas para identificar as fases presentes nas amostras de materiais inicialmente não-refinados a produtos acabados e fornecer informações sobre o estado físico das amostras, tais como o tamanho de grão, textura e perfeição cristalina. Muitas das técnicas de difração de raios X são rápidas e não destrutivas, alguns instrumentos são portáteis e podem ser transportados com as amostras.

Quanto à natureza e geração dos raios X, pode-se dizer que os raios X são uma porção do espectro eletromagnético com comprimento de onda de 1 a 100 Å, embora somente o intervalo de 0,3 a 2,5 Å seja utilizado para a difração de raios X. Como uma radiação eletromagnética, os raios X têm propriedades de ondas e de partículas. A derivação de todos os fenômenos de dependências angulares baseia-se nas características de suas ondas. Todavia, detectores eletrônicos medem as propriedades dos fótons, cujas medidas das intensidades são registradas como contagem por segundo.

A posição angular θ , do feixe difratado de raios X depende dos espaçamentos, d , entre planos de átomos em uma fase cristalina e no comprimento de onda λ dos raios X:

$$n\lambda = 2 d \sin\theta \quad (03)$$

A intensidade do feixe difratado depende do arranjo de átomos nestes planos. Um padrão de difração pode ser registrado usando filme para coletar os dados que podem ser exibidos como um gráfico da intensidade, como uma função da distância interplanar d , ou como uma função do ângulo de difração 2θ [53].

A identificação das fases presentes na amostra usando a difração de raios X pode ser realizada por métodos-padrões de identificação que fazem parte da base de dados mantida pelo JCPDS-International Centre for Diffraction Data.

Foi utilizado um difratômetro de raios X SIEMENS D5000 com varredura angular entre 4 e 120°, na montagem de Bragg-Brentano, utilizando-se radiação de Cu ($K\alpha_1$) com passo de 0,03° (2θ), sendo que o tempo de passo foi de 2 segundos para cada amostra.

Os corpos de provas foram preparados de forma idêntica aos ensaios metalográficos, de modo a se obter amostras com superfícies planas e polidas, sem sofrerem ataque químico.

Foram submetidos a difração de raios X os corpos de prova de Ti cp.e da liga de ouro com e e sem solda , totalizando 4 amostras.

4.5- Ensaios de dureza

A dureza pode ser definida como a resistência à deformação permanente e a sua determinação constitui um método rápido e não-destrutivo que permite avaliar as condições de fabricação e tratamento das ligas metálicas, as alterações microestruturais e a influência de elementos de liga [54].

Neste trabalho foi utilizado o método de dureza Vickers, no qual o penetrador é uma pirâmide de base quadrada, que sob a ação de uma carga, de 1 a 1000 gf, entra em contato com a superfície plana e polida da amostra, deixando a impressão da pirâmide. O valor da dureza é determinado pela medida da diagonal da pirâmide com aparelhos de precisão, munidos de microscópio e, utilizando-se as fórmulas e Tabelas estabelecidas de acordo com a norma ASTM [55].

Todas as medidas de dureza foram feitas em um microdurômetro Micromet 2003 da Buehler - USA. Os corpos de prova foram preparados de forma semelhante aos utilizados nos ensaios metalográficos. As impressões foram realizadas em duas linhas paralelas à superfície superior e inferior da seção transversal do corpo-de-prova soldado, de modo a analisar o comportamento da dureza no metal base, na zona afetada pelo calor e no metal de solda, abrangendo toda a junta soldada, conforme mostra a Figura 9.

Figura .9 - Esquema de junta soldadas mostrando onde a região onde foi realizado os ensaios de dureza.

4.6 - Ensaios Eletroquímicos

Os estudos eletroquímicos estão ligados com a transferência de cargas que se processa por meio da dupla camada eletrodo/soluto. Nessa interface ocorre, portanto, o processo de eletrodo. Tais processos, são sempre investigados numa célula eletroquímica composta de eletrodos mergulhados numa solução eletrolítica ou em eletrodos que permitem a passagem de íons.

Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente e iniciados imediatamente após a imersão dos eletrodos na solução, empregando-se velocidades de varredura de $0,001 \text{ V s}^{-1}$ e intervalo de potencial de $-0,5 \text{ V}$ até $3,0 \text{ V}$ (ECS). O procedimento experimental dos ensaios eletroquímicos constou, basicamente, da montagem da célula eletrolítica conectada a um potenciostato MQPG-01, interligado a um computador através de uma interface MQI12/8PCC, da Microquímica S/A..

Os ensaios eletroquímicos basearam-se na obtenção das curvas de polarização potenciodinâmica, estes foram realizados à temperatura ambiente e em solução aerada de $\text{NaCl } 0,15 \text{ mol L}^{-1}$ (0,9%). Utilizou-se esta solução por ser aceita internacionalmente, entre outras, as quais simulam as condições de agressividade do ambiente bucal.[56].

4.6.1 - Célula Eletroquímica

A célula eletroquímica utilizada neste trabalho foi composta por três eletrodos, eletrodo de trabalho, eletrodo de referência e eletrodo auxiliar, conforme mostra a Figura 10.

Figura 10 - célula eletroquímica: (1) Eletrodo de trabalho; (2) Eletrodo de referência; (3) Eletrodo auxiliar; (4) Compartimento de solução.

4.6.2 - Eletrodo de trabalho

Para cada biomaterial em estudo foram utilizados dois eletrodos de trabalho, um constituído do metal base e o outro da região de solda. Para promover o contato elétrico entre o equipamento eletroquímico e o corpo de prova, soldou-se neste um fio de cobre e em seguida, o conjunto foi embutido em resina acrílica.

Após obtido o eletrodo de trabalho, este foi polido mecanicamente com lixas de granulação de 280 a 1000 mesh, em seguida o polimento com pano embebido em alumina de granulação de 1,0 a 0,3 μm , numa politriz elétrica, e foram introduzidos na célula eletroquímica e mantidos imersos na solução de NaCl 0,15 mol L⁻¹ (0,9%). Posteriormente foram submetidos aos ensaios eletroquímicos para estudos acelerados de corrosão em meio que simulam a agressividade do corpo humano, que se assemelham a saliva humana -Tabela 5

Tabela 5 - Concentração dos íons na saliva humana

Ion	Concentração (mM)
Cl^-	15 – 24,8
Na^+	2,6 – 13,0

4.6.3 Eletrodo de referência

Como eletrodo de referência foi utilizado o eletrodo de calomelano saturado (ECS) ($\text{Pt}, \text{Hg}/\text{Hg}_2\text{Cl}_2/\text{KCl}_{\text{sat}}$). O eletrodo de referência foi colocado num compartimento de polietileno, com a extremidade inferior terminando na forma de capilar de Luggin-Haber, a fim de minimizar a queda de tensão, devido a resistência ôhmica, não compensada entre o eletrodo de trabalho e a extremidade do capilar.

4.6.4 - Eletrodo Auxiliar

Como eletrodo auxiliar foi utilizado uma placa de platina de geometria quadrada, com 2,5 cm de lado e 0,05 cm de espessura e nesta foi soldado um fio de níquel crômio com 15 cm de comprimento.

4.6.5 - Equipamentos

O procedimento experimental dos ensaios eletroquímicos constou, basicamente, da montagem da célula eletrolítica conectada a um potenciostato MQPG-01 interligado a um computador através de uma interface MQI12/8PCC, fabricados pela empresa Microquímica S/A.

4.6.6 - Ensaio de polarização potenciodinâmica

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambos, por meio das curvas de polarização. Por meio delas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Após a montagem da célula eletroquímica iniciou-se os ensaios de polarização potenciodinâmica com velocidades de varredura de $0,001\text{V s}^{-1}$. Os potenciais foram aplicados através de uma interface que os envia ao potenciostato, e foram realizados cinco ensaios para cada material estudado; de forma a se obter uma reprodutibilidade nas curvas.

O potencial é aplicado à célula eletroquímica e a corrente é convertida num potencial proporcional que é enviado à interface para ser medido. O sinal proporcional à corrente chega à interface diretamente e, também, após passar por um ou dois estágios de filtro, conforme selecionado no programa.

O filtro é do tipo passa-baixa com constante de tempo de 0,025 segundos por estágio. As escalas de corrente são selecionadas através do programa e permite uma sobrecarga de 60% sem distorção, sendo que acima deste limite os valores medidos não mais representarão a corrente real.

5 – RESULTADOS E DISCUSSÃO

No processo de soldagem o material é exposto a uma variação de temperatura que implica na fusão deste na região da solda. Após a retirada da fonte de calor, inicia-se o processo de solidificação do material. A solidificação é uma transformação de fase que ocorre na passagem do estado líquido para o sólido, envolvendo uma mudança na estrutura cristalina do metal [5].

Nos metais, a solidificação ocorre através de um processo de nucleação e crescimento. Se o núcleo se formar no interior do líquido sem a interferência de agentes externos, diz-se que a nucleação é homogênea. Caso ela se forme na presença de impurezas ou superfícies externas, como a de um molde, a nucleação é denominada heterogênea. Este processo de nucleação e crescimento depende do raio mínimo do núcleo formado e do super-resfriamento a que o material é submetido [5,57].

A velocidade de resfriamento é um dos fatores mais importantes que afetam diretamente o processo de solidificação e, conseqüentemente, as características das microestruturas do metal.

A velocidade de resfriamento [5] da linha de centro da união entre duas chapas finas de mesma espessura e do mesmo material, considerando um regime quase estacionário, pode ser expressa pela equação:

$$VR = 2 \pi \kappa \rho (h/H)^2 (T_c - T_0)^3 \quad (03)$$

Portanto, a velocidade de resfriamento na soldagem depende do aporte de energia (H) fornecido pela fonte de calor e da temperatura inicial (T_0), preaquecimento, da junta.

Deve-se considerar duas fases distintas no processo de transferência de calor. Primeiramente, o calor é transferido pela fonte de calor para a peça, originando a poça fundida. A seguir, o calor é transferido por condução para a região adjacente à solda, que se encontra à uma temperatura menor. Quanto maior for a energia de soldagem e o gradiente de temperatura entre a poça fundida e a região adjacente, maior será a velocidade de resfriamento imposta [9].

O aporte de calor é um elemento essencial à execução da soldagem mas pode, por outro lado, representar uma fonte de problemas devido à sua influência direta nas transformações metalúrgicas e nos fenômenos mecânicos, como contração e dilatação, que ocorrem na zona da solda.

Os processos de soldagem por brasagem com maçarico, brasagem com infravermelho e TIG transferem um grande aporte de calor para a peça a ser soldada, originando uma maior zona afetada pelo calor-ZAC no metal, e causando maiores problemas de distorção das peças [4,15]. A soldagem por laser é um processo que tem como característica uma fonte de calor concentrada e, portanto, minimiza estes problemas [5,19].

Durante a soldagem, o feixe de laser produz grande intensidade de calor, em alguns mili-segundos, capaz de fundir o metal-base antes que o calor possa se difundir para a região adjacente à solda que permanece à temperatura ambiente. Isto provoca um altíssimo gradiente de temperatura, causando um resfriamento muito rápido após a retirada da fonte de calor. Na soldagem por laser pode-se provocar taxas de resfriamento de 10^3 a 10^8 Ks^{-1} e induzir velocidades de solidificação de 1 a 10 ms^{-1} [58].

5.1 - Titânio Comercialmente Puro

5.1.1 - Análise Química

O resultado da análise química do titânio comercialmente puro é apresentado na Tabela 6. Analisando a composição química nesta Tabela verifica-se que o Ti cp. pode ser classificado como Grau 1 pela Norma ASTM F67-95 [21].

Tabela 6 - Composição química do Ti c.p. (% em peso).

Elementos	N	C	H	Fe	O	Ti
Análise Química	0,001	0,02	14,30 (PPM)	0,09	0,09	99,00
ASTM F67 95	0,03	0,10	0,015	0,20	0,18	BALANÇO

5.1.2 - Análise Metalográfica

Do ponto de vista metalúrgico, é muito importante conhecer os fatores que afetam as propriedades dos materiais, tendo em vista que as análises dos resultados só serão conclusivas se forem conhecidos os fenômenos que agem nas causas e consequências.

As micrografias das figuras 11 a 14 foram obtidas com microscópio óptico utilizando luz polarizada.

Na Figura 11 tem-se a visualização do cordão de solda no sentido longitudinal, ao centro, e mostra a distinta microestrutura das regiões do metal base e do cordão de solda, pode-se observar pequenas porosidades. E será melhor discutida nas Figuras 12 -14.

A Figura 12 mostra uma micrografia com luz polarizada da microestrutura do tipo granular na região do metal base do Ti c p.

Figura 11- Micrografia do Ti c. p. destacando o cordão de solda longitudinal - 500 X

Figura 12 - Microestrutura do Ti c. p. na região do metal base, 200 X.

A Figura 13, apresenta a micrografia do Ti c. p, na região de interface entre o metal base e a solda, nota-se microestruturas distintas, e nesta interface não observa-se uma microestruturura que caracterize uma zona afeta pelo calor – ZAC.

Pela análise da Figura 14, observa-se que o cordão de solda apresenta uma microestrutura mais refinada, com uma morfologia na forma de placas finas, que

será melhor observada na Figura 17, da micrografia proveniente de microscopia elementar de varredura MEV.

Figura 13 - Microestrutura do Ti cp. na região de interface metal base/solda, 200 X

Figura 14 - Microestrutura do Ti c.p na região do cordão de solda - 200 X

As Figuras 15 a 17 correspondem às micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura-MEV do Ti cp. no metal base e na junta soldada.

A Figura 15 mostra a micrografia do metal-base do Ti cp. que apresenta uma microestrutura poligonal monofásica de $Ti\alpha$.

Figura 15 – Microestrutura do Ti cp. na região do metal base – 1000X.

Figura 16 – Microestrutura na interface do metal base (MB) e cordão de solda (CS)

500X.

A Figura 16 apresenta as microestruturas do Ti c. p. nas regiões do metal base e do cordão de solda. De forma semelhante à microscopia óptica nota-se que as morfologias destas regiões são distintas. No metal base tem-se uma microestrutura granular, enquanto que na região da solda observa-se uma microestrutura em forma de placas finas.

A Figura 17 apresenta mais detalhadamente a microestrutura na região do cordão de solda, que revela uma microestrutura mais refinada, em forma de placas finas.

Figura 17 - Microestrutura do Ti c. p. na região do cordão de solda - 1000 X

Esta morfologia de placas finas é característica de microestruturas do tipo martensítica e é condizente com a alta velocidade de resfriamento imposta pelo processo, que segundo a literatura [22,23,24], pode ser poligonal equiaxial, tipo Widmanstätten, alfa acicular ou alfa martensítica, de acordo com a ordem crescente de velocidade de resfriamento.

A transformação martensítica ocorre pelo mecanismo de cisalhamento sem mudança na composição, e os movimentos atômicos durante esta transformação

são inferiores a uma distância interatômica.

Na transformação de fase de β -ccc para α -hcp, durante o resfriamento na soldagem, o mecanismo de cisalhamento introduz altas deformações no reticulado, causando uma mudança na estrutura da região transformada para uma morfologia de placas finas, estrutura martensítica, que normalmente apresenta maior dureza [59].

Foram realizadas também, análises de espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva de raios X – EDX e mapeamento elementar para se verificar nas microestruturas destas regiões a distribuição dos elementos identificados na análise de composição química, Tabela 6.

As análises de EDX obtidas para o metal base e o cordão de solda foram semelhantes, identificando apenas o elemento titânio, uma vez que é o elemento predominante presente.

A Figura 18 apresenta o difratograma de EDX , mostrando apenas os picos de difração do titânio.

Figura 18 – Análise de EDX do Ti cp.

Os demais elementos não puderam ser identificados devido à limitação da técnica de análise quantitativa de composição química por EDX. Este tipo de análise apresenta como desvantagem a impossibilidade de se detectar pequenas diferenças de composição, e só é efetiva quando os elementos presentes estão em concentração superior à 5% em volume [52].

Na Figura 19 tem-se o mapeamento elementar do Ti c. p. na região da interface metal base e cordão de solda. Nesta Figura observa-se que existe uma distribuição homogênea do titânio sobre toda esta região.

Os demais elementos que foram identificados na análise química não foram detectados por esta técnica. Novamente, esta limitação deve-se ao fato de apresentarem um peso atômico menor do que 5 ou por estarem presentes em concentração menor que 5%.

Figura 19 - Mapeamento elementar do Ti na interface metal / base cordão de solda
1000X

5.1.3 - Difração de Raios X

Os resultados das análises de difração de raios X do Ti cp. são apresentadas nas Figuras 20-22. As Figuras 20 e 21 apresentam praticamente os

mesmos espectros de difração, correspondente aos picos da fase alfa que apresenta estrutura cristalina hexagonal compacta (hcp).

Na Figura 21 foram identificados dois pequenos picos como sendo da fase titânio beta-Ti β e um pico maior, próximo de 38°, em que houve uma sobreposição dos picos de Ti α e Ti β . O principal pico de difração do Ti β e o segundo pico de difração do Ti α situam-se próximos a 38°, ocasionando, portanto, uma sobreposição destes no difratograma.

Este fato pode ser melhor observado na Figura 22 na qual tem-se o pico de 38° ampliado para a região da solda.

Nesta figura observa-se que o pico de 38° apresenta-se como um duplo pico de difração, com picos em 38,38° e 38,48°, que correspondem respectivamente aos picos das fases Ti α e Ti β respectivamente [60]. Este resultado confirma a presença da fase Ti β no cordão de solda, formada no resfriamento rápido ao qual a região da solda foi submetida.

Figura 20 - Difratograma de raios X do metal base do Ti cp.

Figura 21 - Difratoograma de raios X do cordão de solda do Ti cp.

Figura 22 - Difratoograma de raios X ampliado da região do pico de 38° do cordão de solda.

Deve-se destacar, que apesar de se indentificar o Ti β , na difração de raios X não foi possível observar a presença deste nas micrografias do cordão de solda, possivelmente por apresentar uma baixa concentração em volume e estar finamente disperso nesta região.

5.1.4 - Ensaios de Dureza

Na Figura 23 são apresentados os resultados de dureza da secção transversal do corpo-de-prova de titânio, realizada conforme a Figura 8, e na Tabela 7, tem-se os valores médios de dureza deste perfil, onde foi possível identificar três regiões diferentes: metal base, zona afetada pelo calor -ZAC e cordão desolda.

Figura 23 - Perfis de dureza da secção transversal com relação ao centro da solda do Ti c.p., MB = metal base, ZAC = zona afetada pelo calor.

Tabela 7 – Valores médios de dureza da junta soldada

Região	Dureza (HV)
Metal-base	199 ± 16
Cordão de solda	421 ± 34
ZAC	229 ± 11
Extensão da ZAC (mm)	0,6

Nota-se na Figura 23 e na Tabela 7 que valor da dureza foi maior no cordão de solda, diminuindo na ZAC, e atingindo valores menores no metal-base. Nesta

figura pode-se identificar uma pequena zona afetada pelo calor, aproximadamente 0,6 mm,, na qual a dureza apresenta valores de aproximadamente 250 HV.

Este comportamento está de acordo com a microestrutura do tipo martensítica encontrada no cordão de solda, que apresenta maior dureza do que a microestrutura poligonal do metal base.

Wang e Fenton encontraram para o Ti cp. valores de dureza de 130-210 HV, e portanto os resultados para o metal base estão condizentes com a literatura por eles revisada [61].

Utilizando o processo de soldagem a laser, Wang e Welsch [16] também obtiveram uma microestrutura martensítica no cordão de solda com dureza de 420 HV, enquanto que Metezbower [9] obteve uma dureza de 165 HV para o metal base e de 480 HV para a microestrutura do martensítica do cordão de solda, valores próximos aos obtidos neste trabalho.

Além disto, está coerente com os resultados obtidos na Difração de raios X, no qual identificou-se a presença da fase $Ti\beta$ de dureza maior do que a fase $Ti\alpha$ [62] .

5.2 - Liga de Ouro

5.2.1 - Análise química

O resultado da análise química da liga de ouro é apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Composição Química da liga de ouro (% em peso).

Elementos	Au	Pd	In	Ag
Liga de Ouro	$53,63 \pm 1,51$	$35.63d \pm 1,10$	$8,15 \pm 0,77$	$2,05 \pm 0,06$

A análise de composição química da liga de ouro, foi obtida utilizando análise por comprimento de onda de difração de raios X-WDX. Comparando-se os valores da Tabela 8 com a Tabela 3 verifica-se que os teores de ouro e paládio estão dentro da especificação do fabricante, e que, além destes, foram encontrados o índio e a prata como elementos de liga.

5.2.2- Análise Metalográfica

As microestruturas obtidas por microscopia óptica para a junta soldada da liga de ouro são apresentadas nas Figuras 24 ,25, e 27.

A Figura 24 mostra a morfologia da microestrutura na região do metal base. Pode-se observar nesta figura que a liga de ouro apresenta uma morfologia granular bifásica, com a presença de pequenos precipitados de (Au,Pd).

A Figura 25, mostra a micrografia da interface entre o metal base e o cordão de solda. Pode-se observar que o cordão de solda apresenta uma microestrutura dendrítica, nucleada a partir dos contornos de grão do metal base.

Figura 24 - Micrografia da liga de ouro - metal base - 500 X

As Figuras 26 e 27 mostram mais detalhadamente a microestrutura dendrítica presente na região central do cordão de solda, com aumentos de 500X e 1000X respectivamente.

Figura 25 - Micrografia da interface entre o metal base e cordão de solda - 500 X

Pode-se observar nas figuras 26 e 27 que as dendritas estão distribuídas uniformemente no cordão de solda, sem uma direção preferencial de crescimento definida para os ramos principais e secundários, como observado na solidificação de lingotes.

Devido ao fato da morfologia dendrítica do cordão de solda apresentar regiões com microsegregações, ela é mais heterogênea do que a microestrutura granular do metal base.

As análises metalográficas obtidas com microscopia eletrônica de varredura-MEV para a liga de ouro são apresentadas nas Figuras 28 - 31.

As Figuras 28 e 29 mostram a microestrutura granular do metal base com diferentes aumentos. Pode-se observar nestas figuras a existência de duas regiões no interior dos grãos que sofreram uma ação diferenciada do ataque ácido, e a presença de precipitados (Au-Pd). e porosidades em toda a matriz.

Figura 26 - Microestrutura dendrítica no centro do cordão de solda - 500X

Figura 27 - Microestrutura dendrítica no centro do cordão de solda - 1000X.

Figura 28 – Microestrutura da liga de ouro na região do metal base – MEV 1000X.

Figura 29 – Microestrutura da liga de ouro na região do metal base – MEV 2000X.

A Figura 30, mostra a microestrutura da interface metal base e solda. Pode-se observar mais detalhadamente as dendritas nucleadas a partir dos contornos de grão, e a presença de uma região denominada de zona de ligação entre o metal base e o centro do cordão de solda.

Figura 30 – Microestrutura na interface metal base e solda: cordão de solda,CS; zona de ligação, ZL; metal base,MB – 2000X.

A Figura 31 destaca a microestrutura do cordão de solda, cujas maiores dendritas apresentam um braço de 1 a 2 μm e um espaçamento entre-dendritas de 0,2 a 0,5 μm . Estes valores indicam que estas morfologias dendríticas são bastante refinadas, e portanto devem apresentar composições muito próximas.

Ao contrário de um metal puro, que se solidifica com uma interface plana, uma liga com solução sólida desenvolve dois tipos de instabilidades como resultado do super-resfriamento: células e dendritos [54].

Durante a solidificação tem-se na interface sólido/líquido o aparecimento de projeções de metal solidificado no líquido. A solidificação destas projeções se desenvolve fora do equilíbrio, ocasionando variações de composição química entre

o líquido e o sólido, a esse fenômeno se dá o nome de segregação ou microsegregação [5].

Figura 31 - Microestrutura dendrítica no cordão de solda, - 4000 X

Visto que a transição da estrutura solidificada é devida principalmente à segregação de soluto na interface sólido/líquido, ela é influenciada não somente pela concentração de soluto, mas também pela velocidade de resfriamento. A velocidade de resfriamento depende da velocidade de solidificação (R) e do gradiente térmico externo imposto (G) [57], como pode ser observado na Figura 32. Na medida em que a concentração de soluto aumenta, a interface plana, entre o sólido e o líquido, se desenvolverá progressivamente de uma morfologia de nódulos para células, células irregulares e dendritas [5,57]. Estas modificações estão relacionadas com o decréscimo no tempo de difusão para os solutos segregados.

Foram realizadas análises pontuais de espectroscopia de espalhamento de energia dispersiva de raios X – EDX e mapeamento elementar para se verificar a distribuição dos elementos presentes nestas microestruturas.

Figura 32 - Condições de crescimento para a transição de células e dendritas [57]

Na Figura 33 estão indicados os locais correspondentes às análises pontuais de EDX nas regiões entre-dendritas (a,b,c) e dendritas (d,e,f).

Figura 33 - Microestrutura dendrítica no cordão de solda com os pontos da análise de EDX - 4000 X

Os difratogramas obtidos na análise de EDX para estes pontos foram semelhantes. Nas Figuras 34-36 tem-se respectivamente os difratogramas da análise de EDX do pontos a, d e geral da área da Figura 33.

Figura 34 - Difratograma da análise de EDX no ponto entre-dendrita (a)

Figura 35 - Difratograma da análise de EDX no ponto de dendrita (d)

Figura 36 - Difratograma da análise de EDX na região da solda

A Tabela 9 apresenta os resultados das análises do EDX com padrão de Cobalto para as regiões de dendritas, entre-dendritas e geral da solda, observa-se que os valores obtidos são estatisticamente semelhantes para as três regiões analisadas .

Tabela 9 - Valores médios da composição química obtidos por EDX (% em peso)

Elementos	Região de dentrita	Região entre dendritas	Região da solda
Au	52,23 ± 4,56	57,97 ± 1,32	54,30 ± 1,96
Pd	30,12 ± 2,76	33,89 ± 3,84	34,12 ± 0,49
In	6,74 ± 0,29	7,86 ± 0,82	7,84 ± 0,18

Também foram realizadas análise por comprimento de onda de raios X-WDX com a utilização de padrões para a obtenção de um resultado mais preciso da composição destas regiões e do metal base . Estes resultados são apresentados na Tabela 10.

Tabela 10 - Valores médios da composição química obtidos por WDX (% em peso)

Elementos	Região de dendrita	Região entre dendritas	Precipitados	Região da solda	Metal base
Au	54,71 ± 4,20	55,58 ± 0,20	89,36±2,20	55,06 ± 3,01	53,63 ± 1,51
Pd	34,88 ± 3,36	34,89 ± 0,11	7,94±1,74	34,89 ± 2,38	35,92 ± 1,10
In	7,88 ± 0,79	7,66 ± 0,29	1,45±0,54	7,79 ± 0,59	8,15 ± 0,77
Ag	2,25 ± 0,37	1,71 ± 0,03	0,55±0,20	2,03 ± 0,39	2,05 ± 0,06
Cu	-	0,06 ± 0,01	-	-	-
Ir	-	0,09 ± 0,00	0,71±0,01	-	-

Nesta Tabela verifica-se que os teores dos elementos Au, Pd e In são estatisticamente semelhantes nas quatro regiões analisadas. Nota-se a presença de pequenos teores de Cu e Ir na região entre dendritas e, ainda, que o teor de prata nesta região é estatisticamente menor do que no braço de dendrita, devido provavelmente à microsegregação durante a solidificação.

Os resultados da análise química dos precipitados apresentados na Tabela 10, indicam que estes apresentam ouro e paládio como principais componentes. Estes precipitados podem ser observados nas Figuras 24, 25, 28, e 29

Estes valores próximos das análises pontuais com EDX e WDX são devidos aos pequenos espaçamentos entre as dendritas que impedem uma análise na região desejada. Neste tipo de análise a área de material que interage com o feixe de elétrons tem um diâmetro de aproximadamente 0,5 µm, que conforme

observado na Figura 35, é praticamente igual ao maior espaçamento entre-dendritas encontrado. Portanto as análises pontuais tendem a abranger pelo menos uma dendrita e um braço de dendrita, justificando o fato de não se encontrar maiores variações de solutos como previsto na teoria de solidificação de microestruturas dendríticas.

A figura 37, mostra a região da interface entre o metal base e o cordão de solda, onde procedeu-se o mapeamento elementar.

Figura 37 - Região da interface e do metal base e cordão de solda na qual foi realizada a técnica de mapeamento elementar - MEV 1500X

As figuras 38-40 apresentam os mapeamentos elementar das região mostrada na figura 37 dos elementos Au, Pd e In respectivamente. Os pontos brancos correspondem a presença dos elementos mapeados.

Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura - mapeamento do elemento ouro,
1.500X

Figura 39- Microscopia Elemental de Varredura - mapeamento do elemento
paládio, 1500X

Figura 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura - mapeamento do elemento índio
-1500x

O mapeamento elementar também mostrou uma distribuição uniforme destes elementos sobre todo o material. Verifica-se que não existe diferenciação detectável por esta análise na distribuição destes elementos devido à limitação que a técnica oferece, uma vez que as variações de concentração destes elementos é muito pequena.

5.2.3 - Difração de raios X

Nas Figuras 41 e 42 tem-se os difratogramas obtidos na análise de difração por raios X do metal base e do cordão de solda da liga de ouro respectivamente.

O difratograma do metal base, Figura 41, mostra picos que correspondem às ligas Au-Pd e Au-In. Na comparação destes picos obtidos com os difratogramas padrões do Joint Committee on Powder Diffraction Standards-JCPDS [60],

encontrou-se picos que correspondem às fichas do AuIn_2 (n. 30-0604) e Au_9In_4 (n. 3-0939).

Figura 41 Difração de raios X do metal base da liga de ouro

Na comparação dos picos obtidos no difratograma do cordão de solda, Figura 42, com os difratogramas padrões do JCPDS [60], não encontrou-se nenhuma ficha que correspondesse a estes picos. Este fato deve-se, provavelmente, à formação de uma liga isomorfa com esses elementos que formam uma solução sólida na composição estudada. Este fato pode ser visualizado no diagrama de equilíbrio de fases do Au-Pd [63] que forma um isomorfo para toda composição apresentado na Figura 43.

A difração de raios X detecta a presença de constituintes ou fases em teores maiores do que 5% em volume [52]. Portanto as fases segregadas presentes em teores menores do que este não puderam ser detectadas por este método de análise, ou ainda, não existem fichas padrões do JCPDS que possam aferir esta liga de ouro.

Figura 42 Difração de raios X do cordão de solda da liga de ouro.

Au-Pd

Figura 43 - Diagrama de equilíbrio de fase do Au-Pd [63]

5.2.4 - Dureza

Na Figura 44 e na Tabela 11 são apresentados os resultados de dureza da secção transversal do corpo-de-prova da liga de ouro. Verifica-se que esta foi estatisticamente idêntica na ZAC e no metal base.

Figura 44 - Perfis de dureza da secção transversal com relação ao centro da solda da liga de ouro, MB = metal base, ZAC = zona afetada pelo calor.

Tabela 11 – Valores médios de dureza da junta soldada da liga de ouro.

Região	Dureza (HV)
Metal-base	196 ± 5
Cordão de solda	103 ± 4
ZAC	205 ± 6
Extensão da ZAC (mm)	0,5

O metal base e o cordão de solda apresentaram diferentes resultados de dureza devido à estas regiões apresentarem microestruturas distintas, granular no metal base e dendritas na região da solda, como pode ser observado nas Figuras 24-31.

A microestrutura do metal base foi do tipo granular com presença de precipitados. Esta morfologia é mais homogênea do que a estrutura dendrítica do cordão de solda e, ainda, os precipitados podem ter contribuído para aumentar a dureza através de um endurecimento por precipitação.

Wang e Fenton [61] encontraram para ligas de ouro uma faixa bem ampla de dureza, de 125-240 HV, valores condizentes com os obtidos para o metal base da liga estudada.

A microestrutura dendrítica do cordão de solda corresponde à uma estrutura bruta de fusão, a qual tende a apresentar uma dureza menor quando comparada com a morfologia granular do metal base.

5.3 - Ensaio eletroquímicos

5.3.1 - Curva de polarização potenciodinâmica

A corrosão eletroquímica de um determinado material, num certo meio, pode ser estudada qualitativamente, quantitativamente ou ambos, por meio das curvas de polarização. Por meio delas procura-se estabelecer uma relação entre o tipo de ataque corrosivo (reação de oxidação) que sofre o material e sua resistência à corrosão.

Nas curvas de polarização para estudos qualitativos de corrosão, apresentado esquematicamente na Figura 45, podem ocorrer três situações distintas[56]:

Figura 45 - Curvas de Polarização

1- Ligas passiváveis - na obtenção das curvas de polarização, num determinado meio agressivo, o produto de corrosão forma uma filme totalmente aderente à superfície metálica (passa a fazer parte do eletrodo de trabalho), esse material interpõe-se entre o eletrodo e o meio, e como consequência a velocidade de corrosão é pequena na região de passivação;

2- Ligas aqui denominadas "pseudo-passiváveis" - na obtenção das curvas de polarização, parte do produto da corrosão toma-se semi-aderente à superfície do eletrodo de trabalho e parte desse produto passa para o meio, como consequência a velocidade de corrosão é intermediária nesta região;

3- Ligas não passiváveis - na obtenção das curvas de polarização o produto de corrosão não é aderente e nem semi-aderente ao eletrodo de trabalho, passando totalmente para o meio, como consequência há um aumento da velocidade de corrosão.

É importante salientar que uma mesma liga metálica, pode ser passivável em um determinado meio agressivo e não passivável ou "pseudo passivável" em outro meio. Portanto o fenômeno de passivação de uma determinada liga está diretamente relacionado à reação que ocorre na sua superfície com o meio.

Os biomateriais estudados neste trabalho têm um comportamento semelhante ao descrito por Tafel [56,57].

Nos processos de corrosão eletroquímica podem ocorrer, simultaneamente, duas ou mais reações sobre um eletrodo, sendo que uma pode polarizar a outra de maneira tal que ambas podem assumir um potencial de eletrodo comum, denominado potencial de corrosão, E_{corr} , e nesta situação ambas as reações ocorrem com velocidades iguais, denominada densidade de corrente de corrosão, i_{corr} .

A i_{corr} pode ser determinada pelo método de polarização linear, também conhecido como método de Stern-Geary ou de resistência de polarização. Neste método a i_{corr} é determinada a partir do conhecimento das constantes de Tafel, β_a (coeficiente de Tafel anódico) e β_c (coeficiente de Tafel catódico).

Num sistema genérico de corrosão ocorre uma reação de oxidação do metal, e o processo de dissolução evolui segundo as reações:

e no qual E_{corr} e i_{corr} são definidos pelas polarizações de ativação dessas reações.

O potencial de eletrodo no estudo cinético de qualquer processo é sempre medido em relação a um eletrodo de referência. O potencial deste eletrodo se mantém constante, e a corrente flui através da célula eletrolítica, entre o eletrodo de

trabalho e o contra eletrodo. A sobretensão do eletrodo de trabalho é a diferença dos potenciais de eletrodo medidos com e sem passagem de corrente:

$$\eta = E - E_{\text{corr}} \quad (06)$$

A região aparente de Tafel é mostrada esquematicamente na Figura 46 a seguir.

Figura 46 - Curva Esquemática - Região Aparente de Tafel

A partir dos dados obtidos na Figura 46, obtêm-se as seguintes relações:

- Para o processo anódico

$$\eta_a = \beta_a \log i_a / i_{\text{corr}} \quad (07)$$

$$i_a = i_{\text{corr}} \exp (2.303 \eta_a / \beta_a) \quad (08)$$

- Para o processo catódico

$$\eta_c = \beta_c \log i_0/i_{corr} \quad (09)$$

$$i_c = i_{corr} \exp (2.303\eta_c/\beta_c) \quad (10)$$

Como Δi é a diferença entre i_a e i_c tem-se:

$$\Delta i = i_a - i_c$$

$$(11) \quad \Delta i = i_{corr} [\exp (2.303\Delta\eta/\beta_a) + \exp (2.303\Delta\eta/\beta_c)]$$

$$(12)$$

pois, $i_c < 0$.

Stern e Geary[57], a partir da Equação (12), procuraram uma expressão mais simples, para i_{corr} , derivando toda a expressão em relação a $\Delta\eta$, pois a eletroquímica considera o potencial (sobretensão) como variável independente.

Quando $\Delta\eta \rightarrow 0$, para faixa de potencial pequena, nas proximidades do potencial de corrosão, E_{corr} , como mostrado na Figura 46, então:

$$(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\Delta\eta \rightarrow 0} = i_{corr} [2.303/\beta_a \exp(2.303\Delta\eta/\beta_a) + 2.303/\beta_c \exp(2.303\Delta\eta/\beta_c)] \quad (13)$$

$$(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\Delta\eta \rightarrow 0} = 2.303 i_{corr} (1/\beta_a + 1/\beta_c) \quad (14)$$

$$i_{corr} = \beta_a \beta_c / 2.303 (\beta_a + \beta_c) [(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\Delta\eta \rightarrow 0}] \quad (15)$$

$$1/(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\Delta\eta \rightarrow 0} = \text{Resistência de polarização} = R_p \quad (16)$$

$$i_{corr} = \beta_a \beta_c / 2.303 (\beta_a + \beta_c) (1/R_p) \quad (17)$$

A resistência de polarização é determinada utilizando-se os dados fornecidos pela curva de micropolarização, mostrada esquematicamente na Figura 47.

Assim,

$$\Delta\eta = \eta - \eta_{\text{corr.}} \quad (18)$$

$$(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\Delta\eta \rightarrow 0} = 1/R_p \quad (19)$$

$$(d\Delta i/d\Delta\eta)_{\eta \rightarrow \eta_{\text{corr}}} = 1/R_p \quad (20)$$

Portanto, a expressão que foi utilizada neste trabalho para determinar i_{corr} , está descrita pela Equação (17), que depende do conhecimento de β_a , β_c e R_p .

Figura 47 - Curva Esquemática de Micropolarização

5.3.2 - Titânio comercialmente puro

A Figura 48 apresenta comparativamente os resultados provenientes dos ensaios eletroquímicos para o Ti c.p., no metal base (I) e na região da solda (II). Com reprodutibilidade de 80% dos dêz ensaios executados. As curvas de polarização obtidas para essas regiões mostraram valores de potencial de corrosão numa faixa entre -0,106 V e -0,088 V. As regiões estudadas apresentaram uma diferença de comportamento principalmente nas regiões anódicas, onde pode ocorrer a passivação destes materiais.

Figura 48 - Curva de polarização potenciodinâmica para o Ti c.p.

(I) metal base, (II) solda

O Ti c.p. na região do metal base (I), Figura 48, apresenta um intervalo de potencial de 0,085 V até 3 V, onde ocorre o fenômeno de passivação, com uma variação na densidade de corrente passiva entre 10 e 20 μAcm^{-2} . Este

comportamento é típico para o titânio, indicando que houve a formação de um filme de óxido que protege a superfície do metal, tornando-o resistente à corrosão em meios agressivos que contenham íons cloreto, e estes resultados estão de acordo com aqueles obtidos por Ramires [64].

A Figura 48 mostra também a curva de polarização para a região da solda (II) que apresenta-se deslocada para direita, com valores de densidade de corrente mais elevadas, em comparação com aqueles encontrados para o metal base. Analisando-se a mesma faixa de potencial, de 0,085 V a 3 V, tem-se um grande aumento da densidade de corrente, de $10 \mu\text{Acm}^{-2}$ até $1000 \mu\text{Acm}^{-2}$, indicando a susceptibilidade à corrosão do material soldado no meio estudado. Isto pode ser atribuído às mudanças microestruturais que o Ti c.p. sofre durante o processo de soldagem, como observado nas Figuras 12-17.

Devido ao fato da transformação martensítica introduzir um acréscimo na energia de deformação interna do sistema, a microestrutura da região da solda apresenta maior energia interna do que a microestrutura granular do metal base, o que pode ser a causa da menor resistência à corrosão desta região [36].

A Tabela 12 apresenta os resultados provenientes das curvas de polarização para o titânio c.p., metal base e região da solda.

Verifica-se nesta Tabela que o Ti c.p. metal base possui um potencial de corrosão em torno de -0.106 V e uma corrente de corrosão bastante baixa próxima a $0.1 \mu\text{A cm}^{-2}$. A resistência de polarização, $45 \text{ k}\Omega$, está de acordo com o previsto para materiais resistentes a corrosão [64].

A Tabela 12 apresenta para o titânio c.p.-solda, um potencial de corrosão de -0.08 V, uma corrente de corrosão em torno de $8.7 \mu\text{A cm}^{-2}$, e uma resistência de polarização em torno de $4 \text{ k}\Omega$. Estes valores indicam uma maior velocidade de corrosão para o cordão de solda do que para o metal base e são consistentes uma

vez que quanto menor a corrente de corrosão menor será a velocidade do processo corrosivo.

Tabela.12 - Dados provenientes das curvas de polarização para o Ti c.p.

Ti c.p.	E_{corr} V	i_{corr} $\mu A\ cm^{-2}$	R_p k Ω
Metal base	-0.106	0.1	46,10
Região da solda	-0.088	8.7	4,43

5.3.3 - Liga de ouro

De modo semelhante ao Ti c.p. foi realizado um estudo comparativo de ensaios eletroquímicos entre as regiões do metal base (I) e da região do cordão de solda (II), para a liga de ouro, como pode ser observado na Figura 49. Com reprodutibilidade de 60% dos quatorze ensaios executados.

As curvas de polarização obtidas para essas regiões mostraram valores de potencial de corrosão numa faixa entre -0,02 V e 0,001 V. As regiões estudadas apresentaram uma diferença de comportamento principalmente no ramo anódico da curva.

A liga de ouro na região do metal base (I), apresentou um intervalo de potencial de -0,02 V até 1,25 V, onde ocorreu o fenômeno de passivação, com uma variação na densidade de corrente passiva entre 20 e 50 μAcm^{-2} . Este comportamento indica que houve a formação de um filme de óxido que protege a superfície do metal, tornando-o resistente à corrosão em meios agressivos que contenham íons cloreto. Observa-se também nesta faixa de potencial uma variação

na densidade de corrente, indicando uma possível dissolução seletiva da Ag, seguido de uma rápida repassivação.

Figura 49 Curva de polarização potenciodinâmica para a liga de ouro
(I) metal base, (II) solda

Os elementos que apresentaram maior susceptibilidade à corrosão em ligas de ouro são a prata e o cobre que apresentam picos característicos de corrente durante a oxidação [42 ,65]

Estes resultados também foram encontrados por Brugirardi et al [66] trabalhando com ligas de ouro contendo prata e paládio, em meio de saliva artificial, e este observou que a prata apresenta uma dissolução preferencial em relação ao paládio.

A Figura 49 mostra também a curva de polarização para a região da solda (II) que apresenta-se deslocada para direita, para os valores de densidade de corrente mais elevadas, em comparação com aqueles encontrados para o metal base. Pode ser observado no ramo anódico da curva que o material se mantém

ativo com o aumento contínuo da densidade de corrente. Isto indica a maior susceptibilidade à corrosão da região do cordão de solda no meio estudado.

Este comportamento pode ser interpretado como consequência das diferentes microestruturas causadas pela soldagem a laser que estas duas regiões apresentam, como observado nas Figuras 24-31.

Devido ao fato da morfologia dendrítica do cordão de solda apresentar regiões com microsegregações,as quais não foram observadas, ela é mais heterogênea do que a microestrutura granular do metal base. Estas diferenças de composição são responsáveis pela menor resistência à corrosão destas regiões [36].

A Tabela 13 apresenta os dados provenientes da curva de polarização para a liga de ouro, nas regiões do metal base e região do cordão de solda. Verifica-se também que a liga de ouro metal base possui um potencial de corrosão de 0,03V e uma corrente de corrosão de 2,83 $\mu\text{A cm}^{-2}$ com uma resistência de polarização de 9,70 k Ω . Estes valores indicam uma maior velocidade de corrosão para o cordão de solda do que para o metal base e são consistentes uma vez que quanto menor a corrente de corrosão menor será a velocidade do processo corrosivo.

Tabela 13 - Dados provenientes das curvas de polarização - Liga de ouro .

Liga de ouro	E_{corr} V	i_{corr} $\mu\text{A cm}^{-2}$	R_p $\Omega \times 10^4$
Metal base	-0,02	2,83	9,70
Região da solda	0,001	31,20	1,16

6 - CONCLUSÕES

As conclusões deste trabalho são:

6.1 -Titânio comercialmente puro

1 - A soldagem por laser do Ti c.p. apresenta uma microestrutura martensítica no cordão de solda

2 - A microestrutura martensítica é mais refinada e de maior dureza do que a microestrutura granular do metal base.

3 - A microestrutura martensítica do cordão de solda do Ti cp. é condizente com a alta taxa de resfriamento proveniente do processo de soldagem a laser.

4 - Por possuir maior energia interna, a microestrutura martensítica do cordão de solda apresenta uma menor resistência à corrosão do que a microestrutura granular do metal base no meio estudado.

5- A difração de raios X detectou a presença da fase $Ti\beta$ na região do cordão de solda, e contribuiu para os maiores valores de dureza nesta região por apresentar maior dureza do que a fase $Ti\alpha$.

6 - A ZAC foi pequena, da ordem de 0,6 mm, devido ao feixe concentrado de alta energia do laser, que fornece um baixo insumo de calor ao metal base.

6.2 - Liga de ouro – Deva 4

7 – Na soldagem por laser da liga ouro-paládio obteve-se uma microestrutura dendrítica refinada no cordão de solda.

8 - A microestrutura dendrítica é mais heterogênea e de menor dureza do que a microestrutura granular do metal base.

9- A microestrutura dendrítica refinada do cordão de solda da liga de ouro é coerente com a alta velocidade de resfriamento imposta na soldagem a laser.

10 - Por ser mais heterogênea, a microestrutura dendrítica do cordão de solda apresenta uma menor resistência à corrosão do que a microestrutura granular do metal base no meio estudado.

11 - A ZAC foi pequena, da ordem de 0,5 mm, devido ao feixe concentrado de alta energia do laser, que fornece um baixo insumo de calor ao metal base.

7 - SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Estudos eletroquímicos empregando-se voltametria cíclica e de impedância destas ligas odontológicas.

2 – Aplicação da soldagem a laser em outras ligas odontológicas como ligas à base de prata, ligas de Ni-Cr e ligas de Cu.

3 – Estudo das propriedades mecânicas e análise de fratura destas ligas soldadas a laser.

4 – Analisar a formação da fase $Ti\beta$ em diferentes velocidades de resfriamento no Titânio comercialmente puro.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Schoeder, A.; Sutter, F.; Krekeler, G. Implantodologia dental, caps. 1 e 4. São Paulo: Editora Médica Panamericana, 1994.
- [2] Brånemark, P.I.; Zarb, G.; Albrektsson, T. Tissue-integrated protheses osseointegration in clinical dentistry. Chicago: Quintessence Publishing Co, Inc., Chicago, USA, 1989.
- [3] Oliveira, E.J. Bioengenharia em Implantes osseointegrados. Ed. Pedro Primeiro Ltda., Rio de Janeiro, Brasil, 1997.
- [4] Mish, C. E. Implante Odontológico Contemporâneo. Ed. Pancast, São Paulo, Brasil, cap. 5, 1996.
- [5] Wainer, E.; Brandi, S.D.; Mello, F.D.H. Soldagem: processos e metalurgia. Ed. Edgar Blucher, São Paulo, cap. 8b, 1992.
- [6] Marques, P. V. Tecnologia da soldagem. ESAB, Belo Horizonte, caps. 1, 9, 14, 15, 1991.
- [7] Okomura, T.; Taniguchi, C. Engenharia de soldagem e aplicações. Ed. LTC - Livros Técnicos e Científicos S/A, Rio de Janeiro, cap. 1, 1982.
- [8] AMERICAN WELDING SOCIETY. Welding Handbook. 8° ed., V.2, Miami, Fl., American Welding Society, cap. 22, 1987.
- [9] Sjögren, G.; Andersson, M.; Bergman, M. Laser welding of titanium in dentistry, Acta Odontologica Scandinavica, v. 46, 1988, p. 247-253.
- [10] Kamimoto, K. Basic study on laser welding of Ag-Pd-Cu-Au alloy, Journal of Japan Prosthodontic Society, v. 31, 1987, p.1143-1156.
- [11] Dobbertein, H.; Kuchar, B.; Zuhrt, R. The welding of cobalt-chromium and silver palladium alloys using a solid-state laser. Zahn-Mund-Kieferheilkd-Zentralbl., v.78, n. 3, 1990, p. 259-261. (Absrat)
- [12] Dinato, J. C.; Neisser, M. P.; Padelha, R. Q.; Bottino, M. A. Flexural resistance of dental alloys submitted to laser and conventional welding compared. Proceedings: Thirteenth Annual Meeting of the Academy of Osseointegration, Atlanta, Georgia, USA, march 5-7, 1998.
- [13] Farrar, R. A.; Harrison, O. L. Acicular ferrite in carbon -manganese weld metals: an overview. Journal of Materials Science, v.22, n.11, p.3812-3820, 1987.

- [14] Yang W.; Messler Jr., R. W.; Felton, L. E. Laser Beam soldering behavior of eutectic Sn-Ag solder, **Welding Journal**, v. 74, n.7, july, 1995, p. 224s-229s.
- [15] Phillips, R. W. **Skinner Materiais Dentários**. 9° ed., Ed. Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, caps. 4, 13, 20, 27, 1993.
- [16] Williams, D. F. (Ed.) **Definitions in Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier, 1987. (Progress in biomedical engenieering; 4).
- [17] Breme, J. Titanium and titanium alloys the biomaterials of preference. **Proceedings: 6th. International Conference on titanium, Cannes, França, 1988.**
- [18] Worthington, P.; Lang, B. R.; Lavelle, W. E. **Ossointegration in dentistry: an introduction**. Ed. Quintessence Publishing Co. In., Illinois, USA, cap. 2 e 4, 1994.
- [19] AMERICAN WELDING SOCIETY. **Welding Handbook**. 7° ed., V.4, Miami, Fl., American Welding Society, cap. 6,10,11, 1982.
- [20] AMERICAN WELDING SOCIETY. **Introductory welding metallurgy**. 3° ed., Miami, Fl., American Welding Society, cap. 4, 1979.
- [21] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **Medical Devices and Services**, Standard Specification for Unalloyed Titanium for Sirurgical Implant Applications, Annual Book, V.13, West Conshohocken, PA, American Society for Testing Materials, F67-95, pag. 1-3, 1997.
- [22] AMERICAN SOCIETY FOR METALS **Metals Handbook**, 9° ed., V. 6, Metals Park, Ohio, .Arc welding of titanium and titanium alloys, p. 446-456, 1983.
- [23] Wang, R. R.; Welsch, G.E. Joining titanium with tungsten inert gas welding, laser welding and infrared brazing, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.74, n.5, p.521-530, 1995.
- [24] Metzbower, E.A. Laser beam welding of titanium. **Proceedings: Materials Weldability Symposium**, Detroit, MI, USA, 8-12 october, 1990, p. 311-318.
- [25] Yamagishi, T.; Ito, M.; Fujimura, Y. Mechanical properties of laser welds of titanium in dentistry by pulsed Nd:YAG laser apparatus. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.70, n.3, september, p.264-273, 1993.
- [26] Berg, E.; Marger, W.C.; Davik, G.; Dootz, E.R. Mechanical properties of laser-welded cast and wrought titanium. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.74, n.3, p.250-257, september, 1995.

- [27] Chai, J.; McGiney, G.P.; Munoz, C.A.; Rubenstein, J.E. A multicenter longitudinal trial of new system for restorations. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.77, n.1, p.1-11, january, 1997.
- [28] Greener, E.H.; Harcourt, J.K.; Lautenschlager, E.P. **Materials Science in Dentistry**. Ed. Williams & Wilkins Company, Baltimore (USA), cap. 8, 1972.
- [29] Goodacre, C.J. Palladium-silver alloys: A review of the literature, **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.62, n.1, p.34-37, july, 1989.
- [30] Kamal, M.; Kamal, A.; Bigelow, W. C. Electron microscopy of gold soldered joints, **Journal of Dental Research**, v.47, n.1, p.5-11, jannuary-february, 1968.
- [31] Lautenschlager, E.P.; Marker, B.C.; Moore, B. K.; Wildes, R. Strength mechanisms of dental solder joints. **Journal of Dental Research**, v. 53,n. 6, p. 1361 - 1367, december, 1974.
- [32] Cheng, ^a C.; Chai, J. Y.; Gilbert, J.; Jameson, L. M. Investigation of stiffness and microstructure of joints soldered with gas-oxygen torch and infrared methods **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.72, n.1, july, 1994, p.8-15.
- [33] Wiskott, H. W. A.; Macheret, F.; Bussy, F.; Belser, U. C. Mechanical and elemental characterization of solder joints and welds using a gold -palladium alloy **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 77, n. 6, p. 607-616, june, 1997.
- [34] Drápal, S.; Pomajbík, J. Segregation in Precisious-metal Dental-casting alloys, **Journal of Dental Research**, v. 72, n. 3, p. 587-591, march, 1993.
- [35] Chen, K.I.; Chem, L.; Ju, C.P. Microstructure and segregation behavior of palladium in silver-cooper-palladium alloys, **Journal of Dental Research**, v. 75, n. 7, p.1497-1502, july, 1996.
- [36] Gentil, V. **Corrosão**. 3 ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois S.A., 1996.
- [37] Ramanathan, L. V. **Corrosão e seu controle**. São Paulo, Editora Hemus Ltda,1988]
- [38] VAN ORDEN, A. C., **Corrosive Response of Interface Tissue to 316L Stainless Steel, Titanium-Based Alloy, and Cobalt-Based Alloys**. In: The Dental Implant. Littleton: PSG Publishing Company, 1985.
- [39] ELAGLI, K., et al.**Electrochemical Behaviour of Titanium and Dental Alloys in Saliva Artificial**, **Eletrochimica Acta**, v. 38, n 13, p. 1769-1774, 1993.

- [40] SEAH, K. H.W. and CHEN, X., **A Comparison Between the Corrosion Characteristics of 316 Stainless, Solid Titanium and Porous Titanium.** Corrosion Science, v. 34, n. 11, p 1841-1851, 1993.
- [41] SOLAR, R.J. et al. In vitro Corrosion Testing ao Titanium Surgical Implant Alloys: An Approach to Understanding Titanium Release from Implants. Journal of Biomedical Materials Research, 1979: 13: 217-250.
- [42] Leinfelder, K.F.; Lemons, J. E. Clínica restauradora. 1 ed., São Paulo: Livraria e Editora Santos; 1989; cap. 4, pag. 123-148.
- [43] JOHNSON, D. L. et al. **Polarization - Corrosion behavior of cammercial gold- and silver-base casting alloys in Fusayama solution,** Materials Science, v. 62 p. 1221-1225, 1983
- [44] Cheng, ^a C.; Chai, J. Y.; Gilbert, J.; Jameson, L. M. Investigation of stiffness and microstructure of joints soldered with gas-oxygen torch and infrared methods
- [45] Berg, E.; Marger, W.C.; Davik, G.; Dootz, E.R. Mechanical properties of laser-welded cast and wrought titanium. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.74, n.3, p.250-257, september, 1995.
- [46] Meyer, J.M., and Reclaru, L. **Eletrochemical determination of the corrosion resistance of noble dental casting alloys,** Journal of materials science: Materialsin medicine, v.6 p 534-540, 1995.
- [47] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM Handbook - Materials Characterization, Ninth Edition, Cap. 10, p. 297-320, 1992.
- [48] Ferreira, L.A.M.; Rossiti, S.M. Espectrometria a Plasma na elaboração de superligas. **Proceedings: CONAF - Congresso Nacional de Fundição**, 1991.
- [49]-COUTINHO, T. A., **Metalografia de Não-Ferrosos: Análise e Prática.** Ed. Edgard Blücher Ltda, 1980.
- [50]-RIBEIRO, R.B., CAÇADOR, F. F., HEIN, L.R.O., **Influência das Componentes do Ataque Químico em Ligas de Ti,** Anais do 13º CBCIMAT, Curitiba, 1998.
- [51]-RAMOS, E.C.T., HEIN, L.R.O., **Influência das Condições de Solubilização e de Precipitação na Microestrutura da Liga Ti-4Al-4V,** Anais do 13º CBCIMAT, Curitiba, 1998.
- [52] Padilha, A.F.; Ambrósio F°. Técnicas de análise microestrutural. Ed. Hemus Editora Ltda., São Paulo, Brasil, 1985.

- [53] Cullity, B.D. Elements of X-ray diffraction. Ed. Addison-Wesley, Londres, 2ª ed. 1978.
- [54] Guy, A. G. Ciência dos materiais. Ed. Livros Técnicos e Científicos; Ed. da Universidade de São Paulo, São Paulo, Brasil, 1980.
- [55] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM Handbook, Mechanical testing. Ninth Edition, v. 8, 1992.
- [56] VAZ, L.G., **Elaboração e desenvolvimento de ligas metálicas alternativas para aplicação odontológica. Estudo de propriedades mecânicas e resistência à corrosão**. Araraquara: IQ-UNESP. 1998. Tese (Doutorado). Instituto de Química. Universidade Estadual Paulista, 1998.
- [57] STERN, M., GEARY, A.L. - **Electrochemical Polarization, I. A. Theoretical analysis of the shape of polarization curves**. J. Electrochem. Soc., New York, v. 104, p. 56-63, 1957.
- [58] Ierardi, M.C.; Garcia, A.; Costa, A.R.; Vilar, R. Aspectos induzidos por fusão superficial com laser em aço ferramenta **Metalurgia & Materiais**, n. 6, p.522-527, junho, 1995.
- [59] Reed-Hill, R.E. **Princípios de metalurgia física**. 2 ed., Rio de Janeiro, Editora Guanabara Dois, 1982.
- [60] ICCDD **Diffraction Databases**. Newton Square: International for Diffraction Data, 1994. (CD-ROM).
- [61] Wang, R. R.; Fenton, A. Titanium for prosthodontic applications: A review of the literature. **Quintessence International** V. 27, n. 6, p. 401-407, 1996
- [62] AMERICAN SOCIETY FOR METALS **Titanium: A Technical Guide**, Metals Park, Ohio, 1987.
- [63] AMERICAN SOCIETY FOR METALS, ASM Handbook **Binary alloy phase diagrams**, Ninth Edition, Cap. 2, p. 74.
- [64] Ramires, I. **"Estudo de Corrosão em Biomateriais"**. Tese(Mestrado). Universidade Estadual Paulista, Instituto de Química. Araraquara, 1998.
- [65] - SARKAR, N. K., and STANFORD, J. W., The chloride corrosion behavior de silver-base casting alloys, **Journal of Dental Research**, v. 58, n. 6, p.1572-1577.,Jun, 1979.
- [66] - BRUGIRARD, J. et al. Study of the Electrochemical Behavior of Gold Dental Alloys, **Journal of Dental Research**, v. 52, n. 4, p.836-838, Jul-Aug, 1973.