UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUCIANO BRAGA ALKMIN

***Desenvolvimento de ligas à base de Ni-Cr para
prótese dentária.***

Lorena - SP

2011

LUCIANO BRAGA ALKMIN

Desenvolvimento de ligas à base de Ni-Cr para prótese dentária.

**Dissertação apresentada à Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São
Paulo para a obtenção do título de Mestre em
Ciências na Área de Concentração: Materiais
Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.**

Orientador: Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes

Edição reimpressa e corrigida

Lorena - SP

Junho, 2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTES
TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS
DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Alkmin, Luciano Braga

Desenvolvimento de ligas à base de Ni-Cr para prótese
dentária / Luciano Braga Alkmin.- ed. reimpr., corr. -2011.
92p: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais. Área de
Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e
Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo, 2011.

Orientador: Carlos Angelo Nunes

1. Ligas Ni-Cr 2. Próteses dentárias 3. Caracterização
microestrutural 4. Caracterização mecânica 5. Corrosão
I. Título.

669.018 CDU

Dedico à minha família, que com apoio, confiança e motivação foram fundamentais para realização desse trabalho.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer a Deus pela oportunidade de trabalhar em um ambiente harmonioso, de conhecer e aprender com os bons profissionais durante esta fase de minha vida.

Ao Prof. Dr. Carlos Angelo Nunes pela orientação, amizade e dedicação durante estes 2 anos de trabalho juntos.

Aos Professores e Dr. Gilberto Carvalho Coelho, Dr. Paulo Atsushi Suzuki, Dr. Alain Robin, Dr Claudinei dos Santos e a pesquisadora Sizue Ota Rogero (IPEN) pela ajuda, idéias e conselhos que contribuíram para o meu desenvolvimento pessoal e profissional.

Aos profissionais Geraldo do Prado, Paulo Cezar de Araujo e Adilson que compartilharam suas idéias, experiências e conhecimentos, que foram de grande ajuda para conclusão deste trabalho.

Aos meus pais Antonio Alkmin e Silvana Alkmin pelos sábios conselhos, apoio e motivação.

Aos amigos Antonio Augusto de Araujo, Alex Matos da Silva Costa e Alvaro Guilherme Junqueira dos Santos pelo companheirismo, idéias, viagens, congressos, discussões e risadas durante esta caminhada.

À Melina Correard de Lima pela força, apoio, dedicação, paciência e carinho que me ajudaram a realizar esse trabalho.

No que diz respeito ao desempenho, ao compromisso, ao esforço, à dedicação,
não existe meio termo. Ou você faz uma coisa bem-feita ou não faz.

(Ayrton Senna)

Resumo

Alkmin, L. B. **Desenvolvimento de ligas à base de Ni-Cr para prótese dentária**. 2011. 92p. Dissertação (Mestrado em Ciências) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

O presente trabalho visou desenvolver ligas à base de Níquel-Cromo para prótese dentária, que confirmam as melhores características metalúrgicas e químicas para posterior produção e aplicação. Para isto foram adquiridas amostras de ligas comerciais de 8 fabricantes. Os materiais foram caracterizados em termos de composição química, propriedades mecânicas, caracterização microestrutural, temperatura de fusão, coeficiente de expansão térmica, corrosão e biocompatibilidade. Para isto, utilizou-se as fluorescência de raios X (XRF-WDS), ICP-OES, ensaios de tração, ensaios de dureza, ensaios de corrosão, avaliação de citotoxicidade, microscopia eletrônica de varredura (MEV), microanálise eletrônica (EDS), difratometria de Raios X (DRX), análise térmica diferencial (DTA), dilatometria e avaliação de fluidez. A maioria dos resultados composicionais não condiz com as composições fornecidas pelos fabricantes. Os resultados mostraram claramente a presença de um eutético típico formado pelas fases Ni_{ss} e $NiBe$ nas ligas contendo Be, que pode ser considerado uma “impressão digital” da presença deste elemento nestas ligas. É possível verificar a formação de intermetálicos na região interdendrítica para as ligas isentas de Be, sendo identificado um siliceto ($Nb_6Ni_{16}Si_7$) em uma das ligas, que possui temperatura de início de fusão inferior ao eutético Ni_{ss} e $NiBe$ das ligas com Be. De uma forma geral, os resultados dos ensaios de dureza mostraram valores superiores de dureza para as ligas com Be. Foi escolhida uma das ligas comerciais para a reprodução em escala laboratorial (LAB) e industrial (IND). Estas ligas produzidas apresentaram as mesmas características microestruturais, químicas e físicas da liga comercial. Nos ensaios de fluidez, a liga LAB apresentou o mesmo comportamento da liga comercial. A liga IND apresentou limite de escoamento e módulo de elasticidade de $\sigma_{e0,02\%} = 810\text{MPa}$ e $E = 200\text{ GPa}$, respectivamente. Os ensaios de corrosão mostraram comportamento passivo tanto para a liga comercial quanto para a liga IND em saliva artificial e

enxaguante bucal. O ensaio de citotoxicidade da liga IND indicou comportamento não citotóxico em controle negativo (Chapa de Ti). Os resultados obtidos com a liga IND indicam a possibilidade de fabricação desta liga Ni-Cr para próteses dentárias em escala industrial.

Palavras Chave: Ligas Ni-Cr, Próteses dentárias, Caracterização microestrutural, Caracterização mecânica, Corrosão.

ABSTRACT

Alkmin, L. B. **Development of the Ni-Cr Base Alloys for Dental Prostheses.** 2011. 92p. Dissertation (Master of science) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2011.

This study aimed to develop nickel-chromium base alloys for dental prostheses with the best characteristics for subsequent production and application. Samples were acquired from eight manufacturers of commercial alloys. The materials were characterized in terms of chemical composition, mechanical properties, microstructure, melting temperature, coefficient of thermal expansion, corrosion and biocompatibility. For this, we have used X-ray fluorescence (XRF-WDS), ICP-OES, tensile tests, hardness testing, corrosion testing, evaluation of cytotoxicity, scanning electron microscopy (SEM), electron probe microanalysis (EDS), X-ray diffraction (XRD), differential thermal analysis (DTA), dilatometry and evaluation of fluidity. Most of the chemical compositional determined in this study were not consistent with the compositions provided by the manufacturers. The results clearly showed the presence of a typical eutectic microstructure formed by Ni₃Sn and Ni₃Be in alloys containing Be, which can be considered a "fingerprint" of the presence of this element in these alloys. It was possible to verify the formation of intermetallics in the interdendritic region of the Be-free alloys. In one of the alloys this intermetallic was identified as (Nb₆Ni₁₆Si₇), this alloy presenting a initial melting temperature below the eutectic melting of the Ni₃Sn+Ni₃B eutectic. Overall, the results of hardness tests showed superior hardness for alloys with Be. One of the commercial alloys was chosen for reproduction in laboratory (LAB) and industrial (IND) scales. The alloys produced showed the same microstructural characteristics, chemical and physical characteristics of the commercial alloy. In the fluidity tests, the LAB alloy showed the same behavior of the commercial alloy. The IND alloy presented yield strength and modulus of elasticity $\sigma_{0.02\%} = 810\text{MPa}$, $E = 200\text{ GPa}$, respectively. The corrosion tests showed passive behavior for both commercial and IND alloy in artificial saliva and mouthwash solutions. The cytotoxicity assay indicated that the IND alloy is not cytotoxic in the negative control (Ti plate). The results obtained with the IND

alloy indicate the possibility of fabrication this alloy for dental prosthesis on an industrial scale.

Keywords: Ni-Cr alloys, Dental prostheses, Microstructural characterization, Mechanical characterization, Corrosion.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de prótese dentária.	23
Figura 2 - Preço do ouro entre 1975 aos dias atuais Kitco (WWW.kitco.com 2010).	24
Figura 3 - Diagrama binário Ni - Cr.	30
Figura 4 - Diagrama binário Ni – Be.	30
Figura 5 - Diagrama binário Ni - Mo.	31
Figura 6 – Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho.	45
Figura 7 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV).	47
Figura 8 - Difrátômetro Shimadzu modelo XRD6000.	48
Figura 9 - DTA Setaram utilizado na determinação da faixa de fusão das ligas.	48
Figura 10 - Cadinho de alumina e corpo de prova usinado.	49
Figura 11 – Desenho esquemático dos corpos de prova	50
Figura 12 - Máquina Servo-hidráulica MTS modelo 810.23M.	50
Figura 13 - Microdurômetro Micromet 2004.	51
Figura 14 - Dilatômetro Linseis modelo L75 Platinum	51
Figura 15 - Montagem do corpo de prova.	52
Figura 16 - Forno para queima do padrão.	53
Figura 17 - Centrifuga utilizada para fusão dos corpos de prova.	53
Figura 18 - Micrografia da liga comercial A contendo Be.	60
Figura 19 - Micrografia da liga comercial B contendo Be.	60
Figura 20 - Micrografia da liga comercial C contendo Be.	61
Figura 21 - Micrografia da liga comercial D contendo Be.	61
Figura 22 - Micrografias da liga comercial E contendo Be.	62
Figura 23 - Resultados de difratometria de raios X das ligas com Be.	63
Figura 24 - Micrografia da liga comercial F isenta de Be.	64
Figura 25 - Micrografia da liga comercial G isenta de Be.	64
Figura 26 - Micrografia da liga comercial H isenta de Be.	65
Figura 27 - Micrografia da liga G produzida em escala laboratorial isenta de Be.	65
Figura 28 - Micrografia da liga G produzida em escala industrial isenta de Be.	66
Figura 29 - Resultados de difratometria de raios X das ligas isentas de Be. ...	66
Figura 30 - Resultados das análises térmicas (DTA) das ligas com Be.	68
Figura 31 - Resultados das análises térmicas (DTA) ligas isentas de Be.	69
Figura 32 - Resultados dos ensaios de dureza das ligas com Be.	70
Figura 33 - Resultados de dureza das ligas isentas de Be.	71
Figura 34 – Resultado do ensaio de tração para levantamento do $\sigma_{e 0,2}$ e σ_r para a liga produzida em escala industrial.	73
Figura 35 – Imagem dos corpos de prova após ensaio de tração.	73
Figura 36 - Comparativo da fluidez entre a liga G (a) e a liga LAB (b).	74
Figura 37 - Evolução do potencial em circuito aberto das ligas G e IND em saliva artificial.	76
Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas G e IND em saliva artificial.	77
Figura 39 - Diagrama de Nyquist das ligas G e IND em saliva artificial no potencial de corrosão.	78
Figura 40 - Diagrama de Bode das ligas G e IND em saliva artificial no potencial de corrosão.	79

Figura 41 - Modelo de circuito equivalente usado.....	79
Figura 42 - Evolução do potencial em circuito aberto das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial.....	80
Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial.....	81
Figura 44 - Diagrama de Nyquist das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial no potencial de corrosão.....	82
Figura 45 - Diagrama de Bode das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial no potencial de corrosão.....	83
Figura 46 - Curvas de viabilidade celular no ensaio de citotoxicidade de amostra da Liga IND.	84

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades de ligas para PPR pré – 1975 .	32
Tabela 2 - Composição aproximada e algumas propriedades das ligas atuais.	32
Tabela 3 – Análise composicional das ligas estudadas.	57
Tabela 4 - Temperatura de fusão (liquidus) e faixa de fusão das ligas com e sem Berílio.	67
Tabela 5 – Médias e desvios padrões (MPa) da resistência à tração.	72
Tabela 6 – Coeficiente de expansão térmica (CET)	74
Tabela 7 – Valores de R_Ω , C_1 , R_1 e n deduzidos dos dados experimentais de impedância (Figuras 39 e 40) e do circuito modelo da Figura 41.	79
Tabela 8 – Valores de R_Ω , C_1 , R_1 e n deduzidos dos dados experimentais de impedância (Figuras 44 e 45) e do circuito modelo da Figura 41.	83

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

EDS	Espectroscopia por Dispersão de Energia de Raios X.
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura.
DTA	Análise Térmica Diferencial
ERE	Elétrons Retroespalhados
XRF	Fluorescência de raios X
DRX	Difração de raios X
PPR	Prótese Parcial Removível
MET	Microscopia Eletrônica de Transmissão
LE	Limite de escoamento
ICP-OES	Espectroscopia por emissão ótica com Plasma Acoplado Indutivamente
CET	Coeficiente de expansão térmica
LAB.	Liga produzida no laboratório do Demar
IND.	Liga produzida em escala Industrial
ADA	Associação Dental Americana

LISTA DE SÍMBOLOS

%at.	Porcentual Atômico.
%wt	Porcentual em Peso.
USP	Universidade de São Paulo.
γ'	Gama Linha; fase Ni_3Al do sistema Ni-Al.
γ	Gama, solução sólida rica em níquel.
P	Fase intermetálica P
μ	Fase intermetálica μ

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	23
2. OBJETIVOS.....	28
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	29
3.1. Estudo dos diagramas binários a base de níquel.....	29
3.2. Ligas fundidas para restaurações metálicas.	31
3.3. Função dos elementos químicos na liga Ni-Cr.....	32
3.4. Processo de fusão e soldagem dos elementos.....	33
3.5. Estudo da fluidez.....	36
3.6. Porcelanas e cerâmicas odontológicas	37
3.7. Adesão entre a porcelana e o metal.....	37
3.8. Corrosão.	40
3.9. Biocompatibilidade	42
3.10. Berílio.....	44
4. MATERIAIS E MÉTODOS	45
4.1. Corte	46
4.2. Análise química elementar	46
4.3. Microscopia e microanálise eletrônica (EDS).....	46
4.4. Difratomia de raios X.....	47
4.5. Análise térmica diferencial (DTA)	48
4.6. Ensaio de tração.....	49
4.7. Ensaio de dureza	50
4.8. Ensaio de dilatomia	51
4.9. Ensaio de fluidez	52
4.10. Ensaio de corrosão	54
4.11. Ensaio de citotoxicidade.	55
4.12. Escolha da liga a ser produzida em escala laboratorial e industrial.	55
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	57
5.1. Composição química.....	57
5.2. Resultados da caracterização microestrutural	59
5.3. Caracterização mecânica.....	70
5.4. Ensaio dilatométrico.....	73
5.5. Ensaio de fluidez	74
5.6. Ensaio de Corrosão.....	75
5.7. Teste de citotoxicidade.....	84
6. CONCLUSÕES.....	85

REFERÊNCIAS..... 87

1. INTRODUÇÃO

A utilização de próteses dentárias (Figura 1) é muito importante para recuperar a auto-estima do paciente que perdeu um elemento dentário e reproduzir algumas propriedades gerada pela sua utilização como: benefícios estéticos, fonéticos, funcionais, nutricionais e psicológicos.

Figura 1 - Exemplos de prótese dentária.

Desde 1930 ligas a base de Ni-Cr estão sendo desenvolvidas para utilização em próteses dentárias. Nos dias atuais existem dois grupos de ligas dentárias, ligas de metais nobres (Au, Pd, Pt e Ag) e de metais não-nobres (Ni-Cr, Co-Cr e Ti). As ligas de metais não-nobres ganharam destaque no mercado a partir de 1970 [1], quando o ouro passou a ser comercializado nos mercados livres, aumentando consideravelmente o seu preço devido à sua desregulamentação (Figura 2). Com a flutuação nos preços do ouro, ligas a base de Paládio tornaram-se comuns no final dos anos 80 e início dos 90,

porém um segundo fator que manteve a manutenção do uso das ligas não-nobres foram as flutuações do seu preço no final dos anos 90 e início do século 21 [2].

Figura 2 - Preço do ouro entre 1975 aos dias atuais Kitco (WWW.kitco.com 2010).

Essas flutuações ocorreram por causa da turbulência social e econômica na Rússia, onde grande parte do paládio é extraída. Este cenário forçou os fabricantes a diminuírem os teores de paládio nas ligas em geral. Assim, as ligas a base de Ni-Cr tornaram-se populares na substituição das ligas de metais nobres para próteses parciais removíveis, devido seu baixo custo, boa resistência a corrosão, bons aspectos estéticos e funcionais [3]. Essas propriedades permitiram a confecção de próteses parciais removíveis mais finas, leves e baratas do que as ligas de Ouro tipo IV [4]. Alguns aspectos negativos são: o potencial alergênico do Níquel, maior dificuldade na usinabilidade destas ligas por parte dos protéticos, maior temperatura de fusão ($T_{liquidus}$) e dificuldade de soldagem [4]. Em algumas destas ligas, é adicionado berílio para diminuir a temperatura de fusão ($T_{liquidus}$), aumentar a fluidez e assim facilitar o processo de fundição. Entretanto, uma preocupação com ligas

à base de Ni-Cr contendo Be é quanto à potencial toxicidade do Be [5]. Embora o Be seja um metal tóxico, dentistas e pacientes não devem ser afetados, pois o principal risco de contaminação ocorre por meio de seu vapor, que é um problema para os protéticos que fundem as ligas em larga escala sem adequada ventilação e exaustão na área de fundição [6]. Outro fator importante a ser mencionado é que um biomaterial deve ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. A grande preocupação nos dias atuais quanto a biocompatibilidade das ligas a base de níquel é em relação à liberação de íons e consequentemente na geração de reações alérgicas aos arredores dos tecidos [7]

Os elementos dentários feitos de ligas à base de Ni-Cr são normalmente obtidos por processos de fundição a gás GLP por centrifugação em laboratórios de próteses, os quais também realizam o processo de soldagem de pequenas partes fundidas que irão compor uma peça que não possa ser obtida apenas em uma etapa de fusão [8]. Para a o processo de fundição, o primeiro passo é preparar o molde de gesso, para isso é feito um modelo em cera da peça requerida, que será moldado com gesso e levado ao forno para evaporação da cera, resultando no molde de gesso com o formato da peça requerida pronto para ser preenchido com o metal líquido durante o processo de fundição. Durante a fusão da liga no cadinho de Al_2O_3 , o molde de gesso é retirado de um forno pré-aquecido a $900^{\circ}C$ e encaixado na centrifuga para receber o metal líquido. O protético então aciona uma alavanca que libera a centrifuga que garante a penetração total do molde. Este é então submerso em água para resfriamento da liga e facilitar a desmoldagem. Desmoldado o casquete é

jateado com partículas de óxido de alumínio, para limpeza e tratamento superficial, aumentando a rugosidade da mesma para a aplicação da porcelana.

Além de melhorar o aspecto estético nas ligas metalocerâmicas, a porcelana tem uma função importante que é evitar o contato entre o metal e a saliva a fim de minimizar processos corrosivos e alérgicos ao paciente. Entretanto, já foi demonstrado que ligas à base de níquel com mais de 80% de Ni são altamente sensíveis para todos os tipos de corrosão [4]. Porém, o aumento da concentração de Cr e Mo na ligas Ni-Cr pode sinergicamente diminuir as taxas de dissolução destes metais e conseqüentemente diminuir a citotoxicidade destas ligas. Para se evitar a dissolução dos metais na forma de cloretos metálicos e íons de hidroxilas, são preferidas ligas com altos valores de potenciais de corrosão para usos clínicos [9].

Ao verificarmos a importância do desenvolvimento dessas ligas metalocerâmica para a sociedade em geral durante o século passado, no qual se procurou desenvolver novas ligas e baixar os custos da mesma para uma maior integração destes tipos de recursos para a sociedade, é importante lembrarmos que atualmente no Brasil há praticamente um produtor nacional (em fase de desenvolvimento e homologação). Portanto, estas ligas são importadas, aumentando o custo do produto e do tratamento para a população. Devido aos motivos mencionados é visível a necessidade de se desenvolver ligas com características metalúrgicas e químicas próximas as importadas, a fim de diminuir os custos de produção e retirar a oneração causada pelas taxas de importação. Para esse desenvolvimento foram escolhidas 8 ligas comerciais

de padrões de qualidade já conhecidos por dentistas e protéticos brasileiros para realização de um estudo de caracterização física e química.

2. OBJETIVOS

Os objetivos deste trabalho são:

- (a) estudar algumas ligas para prótese dentária existentes no mercado quanto a sua fluidez, resistência mecânica e caracterização microestrutural.
- (b) Desenvolver ligas à base de Níquel-Cromo para prótese dentária, que confirmem as melhores características metalúrgicas e químicas para posterior produção e aplicação.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Estudo dos diagramas binários a base de níquel.

Ligas metálicas a base de Ni-Cr para próteses metalocerâmicas são classificadas pela ADA (Associação Dental Americana) quanto à isenção ou a presença do Berílio. Ligas com Be possuem >60% em peso de Níquel e >20% em peso de Cromo com 1 a 2% em peso de Be. Ligas isentas de Be devem possuir em sua composição >60% em peso de Níquel e teores <20% em peso de Cromo ou >20% em peso de Cromo [10]. Ligas que possuem Be em sua composição são mais comuns nos EUA, sendo as isentas de Be mais comuns na Europa e Ásia [6]. Para um estudo inicial em metalurgia é interessante conhecer os diagramas binários dos 3 constituintes mais comuns nas ligas. Ao pesquisar os diagramas Ni-Cr, Ni-Be e Ni-Mo é possível entender quais fases possam formar após a solidificação destas ligas [11].

- Diagrama Ni-Cr.

Como a maioria das ligas possui cerca de 20% em peso de Cromo, de acordo com o diagrama binário Ni-Cr atualmente aceito (Figura 3), o Cromo possui um range de solubilidade no Níquel, portanto estando totalmente solúvel no níquel nas composições conhecidas nas ligas Ni-Cr.

- Diagrama Ni-Be

Para as ligas que possuem Be em sua composição, por se tratar de um elemento leve, para 2% em peso há cerca de 10% em átomos, que em alguns casos pode causar grande desarranjo na matriz de Níquel. Outro ponto importante é a presença de uma transformação eutética próximo a essa composição à 1150°C (Figura 4). Portanto durante o processo de solidificação da liga há a formação de precipitados primários de Níquel e após a transformação invariante a 1150°C, a formação de um eutético $Ni_{SS} + NiBe$ em volta dos precipitados primários de Níquel.

- Diagrama Ni-Mo

A grande maioria das ligas Ni-Cr apresenta porcentagens em peso de 4 a 9% de Mo. O diagrama Ni-Mo (Figura 5) apresenta um limite de solubilidade do Mo no Ni de 30% em peso

aproximadamente. Portanto na maioria das ligas o molibdênio esta dissolvido na matriz de Níquel para as composições deste estudo.

Figura 3 - Diagrama binário Ni - Cr.Ref. [11].

Figura 5 - Diagrama binário Ni - Mo. Ref. [11].

3.2. Ligas fundidas para restaurações metálicas.

A maioria das produções para restaurações metálicas são realizadas pelo método de fundição por cera perdida nos laboratórios de próteses. Esta técnica é utilizada por ourives para produzir jóias e ornamentos, sendo sua história datada desde 3000 a.C., mas sendo utilizado na odontologia a partir de 1890. Quando esta técnica foi desenvolvida na odontologia por Taggart no início do século XX, as ligas utilizadas eram as de ouro. Durante a década de 50 as ligas de ouro para próteses parciais removíveis (PPR) foram sendo substituídas gradualmente pelas ligas de Metal básico Ni-Cr e Co-Cr [12]. Essa substituição foi acelerada a partir da década de 70 quando o preço do ouro disparou, tornando o uso de ligas à base de ouro pouco acessível no uso em próteses metalocerâmicas [4] [13]. Devido a este acontecimento, ligas de metais não-nobres tornaram-se mais atrativas por possuírem boa biocompatibilidade, elevado módulo de elasticidade, baixa densidade e claro menor custo quando comparadas as ligas de metais nobres [3]. Algumas propriedades das ligas usadas na década de 70 podem ser visualizadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades de ligas para PPR pré – 1975 [4].

Ligas	Módulo de elasticidade (GPa)	Densidade(g/Cm ³)	Alongamento(%)
Base-Níquel*	186	7.5	1.7
Base-Cobalto*	228	7.6	1.5
Jelenko LG(Co-Cr-Ni)	228	7.5	10
Ouro Tipo IV	90	15.2	6

Ao se fazer a seleção de materiais para confecção de uma prótese o dentista deve instruir o protético sobre qual liga utilizar em cada aplicação. Para fazer a seleção o dentista deve levar em conta algumas propriedades e fatores como: custo, biocompatibilidade, propriedades mecânicas, estabilidade de cor, fundibilidade, massa específica e estética. Na tabela 2 pode se verificar algumas propriedades mecânicas e a composição química de algumas ligas de metais não-nobres atuais [4].

Tabela 2 - Composição aproximada e algumas propriedades das ligas atuais [4].

Subclasses	Composição aproximada (%peso, maiores elementos)	Módulo de elasticidade (GPa)	Dureza Vickers (kg/mm ²)	Limite de escoamento (MPa, 0.2% offset)	CET (^{x10⁻⁶} /°C)
Ni-Cr-Be	Ni 77; Cr 13; Be 2; C 0.1	192	350	825	15
Ni-Cr (Alto teor Cr)	Ni 65; Cr 23	205	180	330	14
Ni-Cr	Ni 69; Cr 16	159	350	310	14.4
Co-Cr	Co 56; Cr 25	159	390	310	15.2

Nas ligas de metais não-nobres à base de Níquel, existem alguns aspectos negativos que o dentista deve levar em consideração no momento da escolha do metal para cada paciente, como o conhecido potencial alergênico do Níquel, a sensibilização ao níquel de alguns pacientes, maior dificuldade na usinabilidade destas ligas por parte dos protéticos, maior temperatura de fusão ($T_{liquidus}$) e dificuldade de soldagem.

3.3. Função dos elementos químicos na liga Ni-Cr.

No sistema Ni-Cr-Mo, o níquel é o metal base, sendo fundamental na formação de solução sólida com o cromo. O cromo possui a função de criar

uma camada oxida passivadora, o que assegura à resistência a corrosão da liga. Em ação com outros elementos ele age como endurecedor na solução sólida, elevando as propriedades mecânicas da liga.

Além do cromo, outros elementos de liga são utilizados como endurecedores efetivos na solução sólida, como o molibdênio, o tungstênio, o ferro, o cobre, o berílio. O molibdênio é preferido para reduzir a ductilidade das ligas. O silício em até 3,5% tem a função de aumentar a ductilidade da liga. Embora o berílio seja um endurecedor e promove o refino da estrutura granular, a principal função desejada na sua adição é a redução na temperatura de fusão da liga [14]. Já o alumínio é adicionado a fim de aumentar a resistência da solução sólida com a precipitação da fase Ni_3Al , que atua como endurecedor da liga.

De todos os constituintes o carbono é o mais crítico. Pequenas variações na composição deste elemento têm um efeito pronunciado na resistência, dureza e ductilidade da liga. A precipitação de carbeto é um fator importante no aumento de resistência, portanto se ocorrer a formação em excesso, irá aumentar consideravelmente a fragilidade destas ligas. No que se diz respeito ao processo de fundição destas ligas, é difícil manter um controle para que não ocorram contaminações de carbono durante o processo de fundição.

Portanto pequenas mudanças na concentração destes elementos podem ser um fator importante na alteração das propriedades do material [15].

3.4. Processo de fusão e soldagem dos elementos.

Os dispositivos odontológicos feitos de ligas à base de Ni-Cr são normalmente obtidos por processos de fundição por centrifugação em laboratórios de próteses, os quais também realizam o processo de soldagem de pequenas partes que irão compor uma peça que não possa ser obtida em apenas uma etapa de fundição. Uma propriedade importante a ser conhecida é a faixa de fusão das ligas, obtendo-se as suas temperaturas solidus e liquidus. Ao se conhecer essas temperaturas pode-se verificar o melhor método de fundição a ser escolhidos pelos laboratórios.

Utilizando a técnica de calorimetria diferencial de varredura, [16] estudou a determinação da temperatura de fusão de duas ligas Ni-Cr-Mo-Be (experimental) e Ni-Cr-Mo (comercial). Verificou-se uma temperatura inicial na faixa de fusão inferior para a liga com o elemento Be 1117°C (inicial) e 1338°C (final) quando comparada a liga comercial isenta de Be. Para a liga comercial isenta de Be as temperaturas iniciais e finais foram de 1262,7°C e final 1359,7°C respectivamente. A faixa de fusão foi maior para a liga experimental (220,4°C) em relação à liga comercial isenta de Be (96,9°C). As temperaturas estudadas estão de acordo com a encontrada na literatura [4,17].

A região da soldagem entre elementos dentários metálicos é de grande importância para estudo das modificações microestruturais causadas pelo metal de adição na liga mãe de Ni-Cr-Mo. Estudando a região da soldagem, [8] realizaram um estudo de caracterização das zonas de fusão e das zonas termicamente afetadas de juntas soldadas entre o metal base da liga Fit Cast SB e o metal de adição conhecido como FIT. Para o estudo utilizaram três corpos de prova de juntas soldadas, que foram obtidos da união das partes com 2,5mm de diâmetro e 18 mm de comprimento, dimensões estas, compatíveis com as utilizadas na fabricação das próteses dentárias. O procedimento de soldagem foi realizado de acordo com as técnicas usuais de laboratório de próteses que incluem as etapas de limpeza da região a ser soldada, fixação das partes envolvidas na soldagem com cera, preparação do revestimento (suporte dos corpos de prova).

Esta pesquisa verificou que o processo de soldagem por brasagem (gás GLP) gerou grandes diferenças microestruturais entre a junta soldada e o metal base. Além disso, observaram-se variações na microdureza ao longo da região da solda, sendo o centro da solda com menor dureza em comparação com a junta entre o metal base e o de adição. Isto significa que há uma má distribuição das tensões nessa região, podendo levar a falhas.

Outro fator relevante na confecção de próteses metálicas à base de Níquel-Cromo é o reaproveitamento da sobra do metal na fundição de novos elementos dentários. Estudando a influência do número de refunções nas propriedades da liga comercial Ni-Cr-Mo-Ti (Tilite®) [18], foram confeccionadas 24 amostras que foram divididas em grupos de I, III, V. No grupo I foi realizada apenas uma fusão, no III foram realizadas três fusões e cinco no grupo V

respectivamente. Cada grupo continha oito amostras. Realizaram-se análises microestruturais, dureza, corrosão, colorimetria e desgaste. Ela concluiu que até três refundições para todos os testes realizados, não se verifica nenhum prejuízo estético, de biocompatibilidade e de propriedades mecânicas das juntas metalocerâmicas. Porém vale destacar nestes estudos que com o aumento das refundições houve alterações na microestrutura do material como: aumento de dureza devido à formação de carbeto, falhas micro e macroscópicas na liga, escurecimento da porcelana e diminuição da liberação de níquel.

Para a produção das próteses metálicas há varias opções de procedimentos de fusão da liga na centrifuga durante o processo de fundição, como por exemplo: maçarico, indução/argônio, indução/vácuo. Pesquisando a influência de cada modo de fusão na resistência a tração e alongamento das ligas Ni-Cr [19], foram utilizadas três composições de ligas: Ni-Cr-Mo-Ti, Ni-Cr-Mo-Be e Ni-Cr-Mo-Nb, fundidas em 4 Condições de Fundição: indução/argônio (IA), indução/vácuo (IV), indução/controlado (IATM) e maçarico (gás/O₂). Para cada condição foram feitos 4 anéis de fundição contendo 5 espécimes cada um.

Os resultados mostraram que os diferentes métodos de fundição produziram um mesmo comportamento, independente da liga utilizada. Para a resistência à tração, a análise de variância demonstrou que somente os fatores principais foram estatisticamente significantes ($p < 0,05$). A liga Ni-Cr-Mo-Ti teve a maior resistência à tração seguida da liga de Ni-Cr-Mo-Be e da liga de Ni-Cr-Mo-Nb, sendo todas estatisticamente diferentes entre si ($p < 0,05$). Já para as condições de fundição, o uso do maçarico promoveu valores de resistência à tração significativamente mais altos em relação os demais métodos de fusão, mas apenas o maçarico teve valores significativamente maiores do que as outras condições de fundição ($p < 0,05$) testadas, sendo que todas as condições - argônio, vácuo e ATM – tiveram valores semelhantes entre si ($p > 0,05$).

No alongamento, a análise de variância demonstrou que a interação dos fatores não foi significativa, assim como para o fator método de fundição. A liga Ni-Cr-Mo-Be apresentou o maior alongamento, a Ni-Cr-Mo-Nb o menor e a Ni-

Cr Mo-Ti obteve valores intermediários, sendo todas diferentes entre si ($p < 0,05$).

3.5. Estudo da fluidez.

Outra propriedade importante para estas ligas é o quesito fluidez durante o processo de fusão para preenchimento das cavidades da prótese. Estudando esta propriedade, [20] comparou a fluidez de 5 ligas comerciais à base de Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Be.

Para os ensaios ele utilizou uma tela de nylon com espessura de 0,5mm, dimensão retangular de 15mm por 20mm, para um total de reprodução de 10 amostras por liga comercial. Para o teste em borda fina utilizou-se uma lâmina de gilete de aço (Gillette do Brasil, Ltda. Manaus, AM – Brasil) recortada ao meio e dividida em 3 zonas onde foi acrescentada as lâminas de cera da marca Kerr (Casting wax sheetgreen-sfot, Kerr Dental, Detroit, USA) de modo que possamos avaliar a capacidade da liga em copiar varias espessuras que variaram de 1mm até 0,1mm.

Concluiu-se que todas as ligas estudadas apresentaram resultados diferentes, sendo a liga Tilite® aquela que apresentou os melhores resultados. Através do teste de correlação de Pearson foi constatada forte e significativa correlação entre a fluidez e a capacidade de cópia das ligas testadas, sendo a liga Tilite® aquela que apresentou os melhores resultados.

Em outra pesquisa [21] que avaliou a fluidez de ligas a base de Ni-Cr para próteses dentárias utilizando o mesmo método experimental de tela de nylon feito por [20], foram testadas três ligas com variações nos teores de Be e uma liga isenta de Be.

Para os experimentos fabricou-se 32 amostras, sendo divididas em 4 grupos de 8 amostras cada com suas respectivas composições. Os resultados do estudo indicaram que não há diferença significativa para as amostras contendo Be, sendo estas significamente diferentes das ligas isentas de Be. Portanto as ligas com Be possuem uma maior fluidez quando comparadas a ligas isentas de Be segundo a pesquisa.

3.6. Porcelanas e cerâmicas odontológicas

Porcelanas odontológicas são utilizadas em próteses metal-cerâmicas com a intenção de apresentar um aspecto estético, aumentar a resistência ao desgaste e abrasão e evitar o contato entre o metal e a saliva a fim de minimizar processos corrosivos e alérgicos ao paciente.

A porcelana odontológica convencional é uma cerâmica vítrea baseada em uma rede de sílica (SiO_2) e feldspato de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ou ambos. Pigmentos, opacificadores e vidros são adicionados para controlar a temperatura de fusão, de sinterização, coeficiente de expansão térmica e solubilidade. Os feldspatos utilizados para porcelanas odontológicas são praticamente puros e sem cor. Portanto pigmentos são adicionados para produzir os matizes dos dentes naturais [22].

3.7. Adesão entre a porcelana e o metal.

Nas próteses metalocerâmicas um requisito fundamental para o sucesso da união metal-cerâmica é a adequação dos coeficientes de expansão térmica de cada um dos materiais de forma a se obter um estado de compressão na camada cerâmica. No entanto, é importante que o coeficiente de expansão térmica da liga seja próximo ao da cerâmica que irá revesti-lo.

Realizando este estudo, [23] compararam a compatibilidade térmica de ligas Ni-Cr com as porcelanas odontológicas comerciais. Foram utilizadas amostras metálicas comerciais e experimentais e 3 amostras comerciais de porcelana odontológica. Utilizando um dilatômetro para obtenção das curvas de expansão térmica, verificou-se que as ligas metálicas estudadas estavam de acordo com as curvas de materiais metálicos na faixa de temperatura estudada. As curvas de expansão térmica das porcelanas apresentaram uma faixa de transição e ponto de amolecimento bem nítido, e todas as diferenças entre os valores de expansão térmica do metal e da porcelana ficaram dentro da faixa proposta pela literatura, com comportamento compressivo da porcelana na união ao metal base.

De acordo com a literatura [24] para o diagnóstico da causa de fraturas na união metal-cerâmica existem três modos de fraturas particulares da

porcelana aderida ao metal que são importantes para um estudo: (1) ao longo da região interfacial entre a porcelana opaca e a zona de interação; (2) na zona de interação; (3) entre o substrato metálico e a zona de interação.

Existem vários estudos sobre os mecanismos de adesão e falha da porcelana depositada sobre o casquete metálico. Ao estudar as características de ligação de seis porcelanas comerciais fundidas com três diferentes ligas avaliando a resistência da união metal-porcelana no teste de flexão de 3 pontos, [25] utilizou amostras à base de Ni-Cr, Co-Cr e Au-Pt para seu estudo. De acordo com os resultados do teste, embora os sistemas de porcelana-metal apresentaram diferenças estatisticamente significantes entre si ($p < 0,05$), os valores de resistência à flexão de todos os sistemas de porcelana-metal ficaram dentro de níveis aceitáveis (25N/mm^2) da norma DIN 13927.

Estudos de cisalhamento entre a interface metálica e cerâmica da porcelana são conhecidas na literatura [26,27,28 e 29]. Verificando a resistência ao cisalhamento entre ligas metálicas (Au, Ni-Cr e Co-Cr) e materiais estéticos indiretos (Artglass e Targis) [30]. Utilizaram 60 amostras, dividindo-as em 3 grupos de vinte amostras. Os grupos foram ainda subdivididos aleatoriamente em outros dois de dez amostras para cada material estético. Sua pesquisa verificou que não houve diferenças significativas entre as ligas, sendo a liga Co-Cr a que apresentou maior resistência ao cisalhamento, seguido da liga de Ni-Cr, sendo as diferenças estatisticamente significantes.

As amostras da presente pesquisa apresentaram, na maioria falhas adesivas associadas aos corpos-de-prova fundidos em ouro. Para as ligas de Ni-Cr e Co-Cr, tanto as falhas adesivas como as coesivas estiveram presentes, o que comprova que o tratamento superficial recomendado pelo fabricante pode ser considerado eficiente, por promover uma resistência adesiva entre os materiais superior às próprias forças coesivas dos mesmos. Quanto ao tipo de fratura que foi observado na interface das amostras, após o ensaio mecânico, verificou-se a existência de polímeros na superfície das ligas de quase todas as amostras, o que indicou a ocorrência de falhas coesivo-adesivas. Isto revelou que o tratamento superficial recomendado pelo fabricante promove uma boa adesão.

A união da porcelana ao metal é atribuída a dois aspectos: às forças de Van-der-Wall's da união química entre a porcelana e a camada de óxidos metálicos formados durante o processo de jateamento e sinterização da porcelana, e a um travamento mecânico entre os dois materiais. Entretanto, há necessidade de se controlar a espessura da camada de óxidos, pois uma camada espessa poderia piorar a resistência da união metal-porcelana.

Atualmente sabe-se que o jateamento com óxido de alumínio facilita a formação da camada de óxidos e auxilia no embricamento mecânico da porcelana ao metal. Pesando neste tratamento superficial [31] estudaram a resistência da união entre a porcelana e uma liga de Ni-Cr jateada com três diferentes tamanhos de partículas de óxido de alumínio.

Foram Confeccionados 40 corpos metálicos Ni-Cr (Verabond 2) e divididos aleatoriamente em 4 grupos. Um grupo não recebeu nenhum tratamento, ou seja, só foi polido (Grupo I) e três foram jateados em um jateador Basic Classic (Renfert, Hilzingen, Alemanha) com pressão de 40 psi, por 10 segundos. Para cada grupo utilizou-se óxido de alumínio (Asfer, São Paulo, Brasil), com diferentes tamanhos de partículas: 10-20 μm (Grupo II), 125 μm (Grupo III) e 250 μm (Grupo IV). Com a finalidade de padronizar a distância do jateamento, foi utilizado para todos os grupos um dispositivo para permitir jateamento perpendicular ao corpo metálico a uma distância de 10 mm.

Os resultados obtidos mostraram a ocorrência de falhas adesivas, coesivas e adesivas-coesivas. Porém não houve diferença estatística para os valores de resistência de união entre os grupos estudados, independentemente do tamanho das partículas de óxido de alumínio utilizadas para o jateamento das superfícies metálicas.

Ao buscar um melhor entendimento dos mecanismos de adesão da porcelana [32] estudaram a hipótese de que os mecanismos de interface metal-porcelana podem ser descritos no quadro de um modelo de difusão química.

Para o seu estudo foram produzidas amostras da liga comercial Wiron99 a base de Ni-Cr com a deposição de três porcelanas comerciais de diferentes fabricantes, a Carat , Vita 95 e a Vision Ceramics. Três amostras seguiram os procedimentos experimentais de queima recomendados por cada fabricantes

enquanto a outras três foram levadas ao forno com um aumento de 10 minutos de queima (o recomendado pelos fabricantes são de 1 a 2 minutos).

As análises feitas por microscopia eletrônica de transmissão (MET) na secção transversal da amostra mostrou que para as amostras Carat e Vita feitas sob as recomendações dos fabricantes, formaram uma camada de silicato de vidro amorfa com múltiplos óxidos em contato com o metal. Uma segunda camada policristalina de 50nm rica em cromo foi observada sendo identificada a estrutura Cr_2O_3 romboédria pelos padrões de difração. Para a porcelana Vision foi observada uma terceira fase rica em Ni e Cr com a razão de átomos 2:1 respectivamente. Para todos os sistemas o autor acredita numa formação prévia da camada fina de Cr_2O_3 devido a alta capacidade de segregação do Cr na superfície e elevada atividade química do mesmo.

Essa camada de Cr_2O_3 forma uma barreira a difusão entre o metal e o vidro. Toda as amostras queimadas com tempos acima do recomendado pelo fabricante apresentaram as mesmas fases que as recomendadas, porém com um aumento da camada de Cr_2O_3 .

3.8. Corrosão.

Já foi demonstrado que ligas à base de níquel com mais de 80% de Ni são altamente sensíveis para todos os tipos de corrosão. Porém, o aumento da concentração de Cr e Mo na ligas Ni-Cr pode sinergicamente diminuir as taxas de dissolução destes metais e conseqüentemente diminuir a citotoxicidade destas ligas.

Estudando a influência dos componentes puros nas propriedades eletroquímicas de quatro ligas diferentes de fundição, [9] selecionaram para seu estudo quatro ligas utilizadas em próteses dentárias (Ni-Cr, Co-Cr, Pd, Au), para isso foi montada uma célula eletrolítica de polarização potencialdinâmica a 37°C em uma solução de saliva artificial.

Os resultados mostraram que as ligas Ni-Cr e Co-Cr possuem potenciais superiores aos encontrados para o Ni puro e o Cobalto puro, comprovando a formação de uma camada apassivadora pelo óxido de cromo nessas ligas. Para as ligas à base de Pd e de Au, os potenciais encontrados por suas ligas são parecidos com os encontrados para os seus elementos puros. Quanto a

liberação de íons, para as ligas a base de Au e Pd a liberação foi cerca de 20 vezes inferior quando comparada com as ligas a base de Ni-Cr e Co-Cr como esperado.

Estudando também a liberação de íons das ligas Ni-Cr, [33] pesquisaram o comportamento de 6 ligas comerciais a base de níquel imersas em solução tampão de fosfato ($0,4 \text{ g L}^{-1}$ de NaCl, $0,4 \text{ g L}^{-1}$ de KCl, $0,218 \text{ g L}^{-1}$ K_2PO_4 , $1,192 \text{ g L}^{-1}$ NaHPO_4) a 37°C por 7 dias. As análises verificaram que as diferenças composicionais interferem significativamente na taxa de corrosão e consequente liberação de níquel. A liga que apresentou a pior resistência a corrosão possuía baixo teor de Cr e ausência de Mo, o que revela um papel fundamental do teor de cromo na formação da camada passivadora tão como a presença do Mo na composição das ligas na formação de seus óxidos.

Essa fina camada óxida de Cr foi reportada por [34] que estudou a liga binária Ni-20Cr quanto ao seu comportamento referente ao processo de oxidação, observando a formação das camadas Cr_2O_3 , NiCr_2O_4 e NiO. Utilizando o método de (MET) verificou-se uma variação na espessura das camadas oxidadas entre $1.5\mu\text{m}$ a $18\mu\text{m}$. Para o processo de queima da porcelana após a adição da mesma sob o substrato metálico, é necessário seu aquecimento entre 950°C a 1010°C .

Estudando o comportamento de corrosão pré-queima e pós-queima de ligas comerciais Ni-Cr-Be e Ni-Cr-Mo, [35] encontraram um ligeiro aumento na camada oxidada de Cr_2O_x para as ligas isentas de Be e um aumento nas concentrações de Ni-Mo na camada de ambas as ligas. Houve alterações na dureza e microestrutura das ligas após a queima, entretanto não houve mudanças significativas nas taxas de corrosão após a queima.

Outras pesquisas costumam avaliar a influência das células e seus componentes no processo corrosivos das ligas para implantes orais. Este método procura simular o ambiente da cavidade oral. Para esta metodologia de estudo [36] avaliaram a corrosão em soro, soro e antibióticos, microcarregadores e microcarregadores com células cultivadas. Foram utilizadas ligas comerciais Ni-Cr-Mo e Ni-Cr-Be. A célula de corrosão foi preparada com cada uma das condições citadas acima seguindo a norma ASTM G5. Os resultados obtidos foram reprodutíveis com 95% de confiança, indicando uma precisão na montagem do set-up do ensaio de corrosão e das

condições ambientais. Esses estudos preliminares também mostraram que os meios com soro e antibióticos induziram uma taxa significativamente mais elevada de corrosão (nível de confiança de 95%) para ambos os materiais comparadas as demais condições.

Ligas Ni-Cr-Mo e sua família de materiais possui uma longa história de uso nas indústrias de processo químico. Seus atributos incluem resistência aos ácidos halogênicos, a corrosão de fenda e a corrosão sob tensão em água quente.

Estudando a caracterização do desempenho das ligas Ni-Cr-Mo em diversos produtos químicos essenciais, utilizando diagramas de iso-corrosão, [37] verificou bons comportamentos de corrosão da liga Hastelloy® - 2000 (Ni-Cr-Mo-Fe) em soluções de HCl quando comparados ao aço inox 316L. Já com o HBr indicou um comportamento menos corrosivo do que no HCl. No HF, conhecido por ser muito perigoso à saúde humana e também extremamente prejudicial aos metais reativos (Ti, Zr e Ta) e suas ligas, as ligas à base de níquel estão entre os poucos materiais capazes de resistir a HF quente. No caso do H_3PO_4 e do H_2SO_4 puros este material é resistente, porém as reações são altamente oxidantes, sendo necessário a utilização de ligas com teores de 30% em peso de Cr. Sua pesquisa mostra a grande resistência a ataques ácidos das ligas Ni-Cr-Mo, principalmente no ácido clorídrico quando comparado aos aços inox.

3.9. Biocompatibilidade

O níquel é conhecido por ser um metal alergênico. Sua hipersensibilidade é mais comum entre as mulheres, provavelmente por causa da exposição crônica a jóias, tendo uma incidência alérgica em torno de 10% dos usuários. Porém nem todos os indivíduos alérgicos ao níquel reagem ao níquel intra-oral das próteses. O grande fator da hipersensibilidade está na liberação de íons para ligas com teores inferiores a 20% de Cr em peso. Os íons (Ni^{2+}) são conhecidos por serem mutagênicos, mas não há nenhuma evidência que os íons de níquel liberados causem qualquer carcinogênese intra-oralmente [7].

Há grande preocupação a respeito da biocompatibilidade dos íons metálicos liberados pelas ligas à base de níquel nos arredores dos tecidos. Estes aspectos estão intimamente ligados a corrosão das ligas, só que seus estudos visam entender a interação destes íons com os tecidos.

Estudando a citotoxicidade das ligas Ni-Cr [38], foi proposto a troca da preparação das amostras metálicas por soluções salinas de íons devido as ligas metálicas serem mais caras e de difícil preparação. Seu estudo avaliou a morfologia celular, viabilidade, integridade da membrana, e alterações na atividade metabólica, incluindo a síntese do DNA, síntese do RNA, síntese de proteína, consumo de oxigênio, níveis intracelulares de ATP e glicose-6-fosfato em resposta a liberação de íons das ligas e das soluções de sais iônicos contendo a mesma razão de liberação de íons das ligas. Os resultados mostraram que um número de funções celulares foram afetadas em respostas aos íons liberados pelas ligas. Os íons liberados não refletiram com a quantidade de metal encontrado nas composições das ligas.

As ligas com Be em sua composição liberaram maiores quantidade de íons, e isso se deve a fase NiBe que forma uma camada passivadora heterogênea de Cr_2O_3 diminuindo a resistência a corrosão destas ligas e favorecendo a corrosão preferencial. Portanto foi dado o primeiro passo em direção ao desenvolvimento de um modelo de citotoxicidade de cultura de células para avaliar a resposta metabólica em contato com os íons liberados.

Outros testes *in vitro* são feitos para avaliar o efeito da escovação na citotoxicidades das ligas odontológicas para fundição. Estudando este efeito [39] utilizaram ligas nobres (Au-Pt, Au-Pd, Pd-Cu-Ga) e ligas não-nobres (Ni-Cr-Be e Ni-Cr-Mo). O principal propósito foi colocar as ligas em contato com soluções de pH 4, pH 7 e pasta de dente, sendo escovadas por 48hs em uma máquina de escovação com 90 rotações/min com 200g força para comparar com ligas sem nenhuma escovação. Os resultados identificaram que ao se escovar em pH 7 as ligas Pd-Cu-Ga aumentou de 15 a 20% a citotoxicidade quando comparada com o ensaio sem escovação. Escovando em pH 4 as ligas Au-Pt e Au-Pd tiveram um aumento de 30% em relação as ligas sem escovação e a de Pd-Cu-Ga em 40%. Já as ligas à base de níquel não foram significativamente afetadas pelos ensaios ácidos. Quanto a escovação em pasta de dente as ligas à base de níquel foram significativamente afetadas, sendo a de

Ni-Cr-Be a mais afetada em cerca de 60% de toxicidade. A toxicidade da liga Au-Pd também aumentou significativamente em 15% nesta condição de ensaio.

Outro teste in vitro foi feito por [40] para avaliar a influência do reaproveitamento dos metais no processo de fundição. Foram testadas ligas de Ni-Cr, Co-Cr e Cu. Seu estudo relata que para todas as ligas quando reutilizadas houve um aumento significativo na citotoxicidade sendo a de Cu a mais afetada seguida da de Co e Ni, respectivamente. Isto indica que a reutilização destas ligas deve ser evitada.

3.10. Berílio

Em algumas ligas à base de Níquel, são adicionadas concentrações de 1% a 2% em peso (aproximadamente 5,5% a 11% atômica) de berílio para diminuir a temperatura de fusão (T_{liquidus}), aumentar a fluidez e assim facilitar o processo de fundição. Entretanto, há uma preocupação quanto à potencial toxicidade do Be contido nas ligas à base de Ni-Cr [5]. Seu uso é controverso em virtude de seus efeitos biológicos.

Embora o Be seja um metal tóxico, dentistas e pacientes não devem ser afetados, pois o principal risco de contaminação ocorre por meio de seu vapor, que é um problema para os protéticos que fundem as ligas em larga escala sem adequada ventilação e exaustão na área de fundição segundo [41]. A inalação de poeira ou fumos de berílio pode causar a doença crônica do berílio (CBD) segundo [41,42 e 43], que gera falta de ar progressiva, sendo eventualmente fatal. O Be e seus compostos têm sido classificados como (Grupo I) cancerígeno pela Agência Internacional para Pesquisa sobre o Câncer [42].

A “Occupational health and Safety Administration (OSHA)” dos EUA especifica que a exposição ao pó de materiais contendo Be deve ser limitada a concentração de partículas de $2\mu\text{g}/\text{m}^3$ do ar por 8 horas de trabalho [43,44 e 45].

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Inicialmente foram escolhidas 8 ligas comerciais (A, B, C, D, E, F e G) comercializadas no país, as quais passaram pela caracterização microestrutural e mecânica. Após a interpretação dos resultados foi escolhida a liga com melhores propriedades para reproduções em laboratório no Demar (referida aqui como LAB.) e em escala Industrial (referida aqui como IND.). Todas as amostras comerciais adquiridas estavam no estado bruto de fusão. A Figura 6 apresenta um fluxograma exemplificando toda metodologia utilizada neste trabalho.

Figura 6 – Fluxograma das atividades desenvolvidas neste trabalho.

4.1. Corte

Para a caracterização microestrutural, as amostras foram cortadas em uma máquina de corte de baixa rotação (ISOMET) com disco de corte diamantado utilizando rotação entre 150 e 250 rpm, carga entre 0 e 100 gramas e fluido refrigerante.

4.2. Análise química elementar

As análises químicas das ligas foram realizadas através de um espectrômetro de fluorescência de raios X da marca PANalytical modelo Axios advanced (XRF-WDS) na escola politécnica de São Paulo. Para análise do teor de Be, foi determinada a técnica de Emissão Ótica com Plasma Acoplado Indutivamente (ICP-OES), marca Varian, modelo Vista, a partir da digestão ácida das amostras. Este ensaio foi realizado pela Universidade Federal de São Carlos.

4.3. Microscopia e microanálise eletrônica (EDS)

Para análise microestrutural em microscopia eletrônica, as amostras foram inicialmente embutidas a quente em resina fenólica. Após o embutimento as ligas foram lixadas utilizando-se uma sequência de lixas de 320 a 2400#. O polimento foi realizado com uma suspensão de sílica coloidal OP-S (Struers). Depois da etapa de polimento, foi feita a limpeza das amostras em ultrassom em um béquer contendo água por 10 minutos.

As imagens em microscópio eletrônico de varredura foram obtidas no modo elétrons retroespalhados (ERE). A microanálise eletrônica por energia dispersiva (EDS) também foi utilizada para identificação e medidas composicionais das fases, medidas de composição das regiões eutéticas e medidas de composição global das amostras. O equipamento utilizado foi da marca LEO modelo 1450VP (Figura 7).

Figura 7 - Microscópio eletrônico de varredura (MEV).

4.4. Difratometria de raios X

Os experimentos de difratometria de raios X foram realizados para identificação das fases presentes nas amostras e complementar as análises feitas pelo MEV, utilizando amostras maciças, devido a não possibilidade de produção mecânica de pós. Para os experimentos de difração de raios X as seguintes condições foram adotadas em um equipamento Marca Shimadzu modelo XRD6000 (Figura 8) tensão de 40 kV; corrente de 30 mA; utilizando um tubo de Cu com passo angular de $0,05^\circ$ e tempo de contagem por passo de 1s; ângulo (2θ) variando de 10 a 90° .

Os experimentos foram realizados à temperatura ambiente, sob radiação $\text{CuK}\alpha$. As fases presentes na amostra foram identificadas por comparação entre os difratogramas experimentais e os simulados usando as informações cristalográficas reportadas por [46] no programa Powder Cell [47].

Figura 8 - Difratômetro Shimadzu modelo XRD6000.

4.5. Análise térmica diferencial (DTA)

Medidas de análise térmica diferencial foram realizadas com objetivo de se obter a faixa de temperatura de fusão das ligas. As medidas foram feitas em um equipamento marca Setaram - Modelo Labsys (Figura 9), utilizando amostras cilíndricas nas dimensões de 3 mm de diâmetro por 2 mm de altura. Na Figura 10 são mostrados o cadinho de alumina e a amostra cilíndrica. As medidas foram realizadas sob fluxo de argônio de alta pureza, com o intuito de minimizar os efeitos da oxidação. O calorímetro foi calibrado usando os metais puros Au e Ag com pontos de fusão de 1453 °C e 1064 °C, respectivamente.

Figura 9 - DTA Setaram utilizado na determinação da faixa de fusão das ligas.

As amostras foram submetidas a ciclos de aquecimento/resfriamento como descritos a seguir: 20°C → 100°C a 5°C/min, isoterma de 100°C/300s, aquecimento 100°C→800°C a 20°C/min, isoterma a 800°C/180s, aquecimento de 800°C → 1400°C a 20°C/min e resfriamento de 1400°C→20°C a 20°C/min.

Figura 10 - Cadinho de alumina e corpo de prova usinado.

4.6. Ensaios de tração

Os ensaios de tração uniaxial foram realizados para se conhecer o comportamento mecânico das ligas, como o seu limite de escoamento (LE) e módulo de elasticidade (E), já que durante os esforços mastigatórios os dentes anteriores sofrem forças compressivas/trativas. Foram usinados 5 corpos de prova da liga IND (Figura 11) de acordo com a norma ASTM E8 [48]. Procurou-se obter o melhor acabamento da área reduzida através de uma usinagem de qualidade, evitando a formação de entalhes, ranhuras, rebarbas ou qualquer outra condição que poderia afetar e mascarar os resultados. Para as ligas G e LAB não foi possível a realização do ensaio, devido à dificuldade de se obter amostras com as dimensões requeridas na norma. Os ensaios foram conduzidos na máquina servo-hidráulica MTS modelo 810.23M (Figura 12). Foram utilizadas as condições a seguir:

- Velocidade de ensaio = 0,5mm/min,
- Célula de carga de 100kN
- Distância entre garras 400mm

Para a determinação do LE foi utilizado o método de deslocamento de 0,2%, o qual se traça uma reta paralela ao regime elástico da curva. Este método corta o eixo de deformação há 0,2% da deformação inicial do ensaio no regime elástico até fazer a intersecção com a curva no regime plástico. Esta intersecção irá indicar o LE.

Figura 11 – Desenho esquemático dos corpos de prova [48].

Figura 12 - Máquina Servo-hidráulica MTS modelo 810.23M.

4.7. Ensaio de dureza

Este ensaio objetivou comparar a dureza das diversas ligas comerciais, ligas LAB e IND, além de comparar com os dados fornecidos pelos fabricantes. Os ensaios foram realizados em um microdurômetro Marca Buehler modelo Micromet2004 (Figura 13), com 300gf de carga durante 30 segundos. Realizou-se 15 medidas de forma aleatória em cada amostra. Este ensaio seguiu a norma ASTM E384-10 [49].

Figura 13 - Microdurômetro Micromet 2004.

4.8. Ensaios de dilatometria

Os ensaios de dilatometria foram realizados para se obter o coeficiente de expansão térmica das ligas, esta uma propriedade importante para garantir o sucesso da adesão e resistência da porcelana na prótese. Este ensaio foi realizado no dilatômetro marca Linseis, modelo L75 Platinum Séries (Figura 14). Foram usinadas três amostras das ligas G, liga LAB e liga IND. Cada amostra possuía 6 mm de diâmetro e 4mm de altura. Todas as amostras foram aquecidas a 20°C/min até a 1000°C e resfriadas até temperatura ambiente. Os ensaios foram realizados ao ar.

Figura 14 - Dilatômetro Linseis modelo L75 Platinum

4.9. Ensaio de fluidez

Foram realizados três ensaios de fluidez com a liga G e três com a liga LAB. O molde foi produzido com uma tela de náilon em que seu fio possuía 0,4mm de espessura. Esta tela foi recortada nas dimensões de 15mm de largura por 25mm de comprimento. Foi realizada a contagem de losangos no interior de cada tela para posterior análise estatística da fluidez de cada amostra. Esta tela foi ligada a uma base de alimentação retangular com 1,2mm de espessura 5mm de altura por 15mm de comprimento. Este conjunto foi preso a um “sprue” direto médio de 3mm de diâmetro com câmara de compensação de 6mm de diâmetro do marca OrtoCentral formando um canal de alimentação. Todo este aparato foi preso a um anel de silicone de 90 gramas da marca OGP (Figura 15).

Figura 15 - Montagem do corpo de prova.

Para a produção do molde foi utilizado o revestimento fosfatado Heat shock da marca Polidental, o qual foi manipulado e espatulado com espatulador mecânico seguindo as recomendações do fabricante. Para a queima e eliminação do modelo foi utilizado um forno elétrico da marca EDG equipamentos (Figura 16), com um período de duas horas de aquecimento lento até atingir a temperatura de 900°C, dando início ao processo de fundição.

Figura 16 - Forno para queima do padrão.

No processo de fundição, as fusões das ligas foram efetuadas em uma centrífuga de mola (Figura 17), armada com uma volta e meia. As ligas foram fundidas com chama de gás (GLP) com um bico multi-chama. Após a fusão da liga com o maçarico, retirou-se o molde do forno e colocou-o na centrífuga. Então foi feito o acionamento da centrífuga para a injeção da liga no molde. Após a parada da centrífuga, o molde foi retirado e colocado em uma bancada até seu resfriamento para desmoldagem. Feita a desmoldagem as amostras foram jateadas com óxido de alumínio (Al_2O_3) com tamanho de partícula de $50\mu\text{m}$ durante um minuto.

Figura 17 - Centrífuga utilizada para fusão dos corpos de prova.

4.10. Ensaios de corrosão

Para os ensaios de corrosão foram confeccionados corpos de prova das ligas G e IND. Para o estudo eletroquímico foi proposto o uso da saliva artificial de Fusayama e de um enxaguante bucal comercial, procurando simular condições que possam ocorrer no ambiente oral.

A saliva de Fusayama [50] utilizada é composta de: 0.4g NaCl + 0.4g KCl + 0.795g $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ + 0.690 g $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ + 0.005g $\text{Na}_2\text{S} \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + 1g uréia em 1000 ml de água deionizada.

O enxaguante utilizado foi o Colgate PLAX sem álcool e com água, glicerina, propileno glicol, sorbitol, benzoato de sódio, ácido fosfórico e fluoreto de sódio (225 ppm de flúor).

Usou-se uma célula típica de três eletrodos sendo, o contra-eletródo uma folha de platina de área total 12 cm^2 , o eletrodo de referência o de calomelano saturado (ECS) e o eletrodo de trabalho a liga em estudo de área $0,28 \text{ cm}^2$. O eletrodo de trabalho foi lixado com papeis abrasivos até o grau 1200 antes de cada experimento. Os experimentos foram realizados em temperatura ambiente.

Cada experimento foi constituído sequencialmente em:

- Medição de potencial em circuito aberto versus tempo;
- Medição de impedância eletroquímica no potencial de corrosão com amplitude de sinal de 10 mV e frequência entre 10^{-2} e 10^5 Hz ;
- Polarização potenciodinâmica entre -0,5 V em relação ao potencial de corrosão até +2 V/ECS com velocidade de varredura de 1 mV s^{-1} ;

Foram realizadas quatro réplicas de experimentos para cada liga. Após cada réplica, o eletrodo de trabalho foi de novo lixado com papeis abrasivos até o grau 1200.

Os equipamentos utilizados foram a interface eletroquímica marca SOLARTRON modelo 1287A e o analisador de respostas em frequências marca SOLARTRON modelo 1260A monitorados através do programa de corrosão Ecorr/Zplot SOLARTRON mod. 125587S. [50]

4.11. Ensaio de citotoxicidade.

Este teste foi realizado na liga IND com a intenção de mostrar que a reprodução realizada não alterou qualquer propriedade de citotoxicidade da liga.

Para o estudo foram utilizadas diluições do extrato preparado pela imersão da amostra em meio de cultura celular (MEM). Foram colocadas em contato com uma cultura de células da linhagem NCTC da ATCC (American Type Culture Collection). A toxicidade foi verificada pela viabilidade celular através da medida da incorporação do vermelho neutro pelas células vivas, em espectrofotômetro filtro 540nm.

Os equipamentos utilizados para o experimento foram: Capela de fluxo laminar classe 100, Incubadora CO₂, modelo CB150 marca Binder, Espectrofotômetro leitor de ELISA, modelo RC Sunrise da Tecan, Impressora acoplada ao espectrofotômetro e Microscópio invertido, modelo CK-40 marca Olympus [51].

4.12. Escolha da liga a ser produzida em escala laboratorial e industrial.

A proposta deste trabalho desde seu início foi caracterizar as ligas comerciais importadas e encontrar a liga com as melhores propriedades para produção em escala laboratorial (liga LAB) e em escala industrial (liga IND). A liga comercial escolhida foi a liga G. Após a escolha desta liga, foram produzidas 20 amostras de 15g em um forno a arco com cadinho de cobre eletrolítico refrigerado à água, sob atmosfera de argônio e eletrodo não consumível de tungstênio. Antes das fusões foi realizada a limpeza da câmara do forno (purga) pelo estabelecimento de vácuo primário de aproximadamente 0,02 mbar (~ 2Pa) e injeção de aproximadamente 0,9 bar (~ 90 kPa) de argônio, esse procedimento sendo repetido por 3 vezes. Antes da etapa de fusão, uma amostra de Ti puro (getter) foi fundida para remoção de vapor d'água, oxigênio e nitrogênio residuais do argônio eventualmente presentes na atmosfera do forno. Cada liga foi submetida a 4 etapas de fusão com o estabelecimento do arco elétrico entre o eletrodo e o cadinho e aumento

progressivo da corrente. Na primeira etapa todos os pedaços de matéria prima são agregados em um só. As demais etapas de fusão são realizadas para garantir que a composição final da amostra seja homogênea. Isto é necessário, pois, como o cadinho de cobre do forno no qual repousa a amostra é refrigerado, a parte inferior não sofre fusão deixando a amostra com composição heterogênea nas primeiras fusões. Após a fusão, as amostras foram pesadas novamente para monitorar possíveis perdas de massa nesta etapa.

Para a produção da liga IND, foram produzidos 5 kg de material na forma de barras, com composição química próxima da liga G.

Repetiram-se todos os procedimentos mencionados acima para as ligas LAB e IND para efeito de comparação com a liga comercial G.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Composição química

Nos resultados encontrados nas ligas comerciais utilizando os métodos de análise XRF e ICP-EOS mostrados na tabela 5, vale destacar que para alguns fabricantes houve diferenças significativas encontradas para alguns elementos que serão comentados a seguir:

Tabela 3 – Análise composicional das ligas estudadas.

Composição química %peso												
Fabricante	Ni	Cr	Mo	Si	Ti	Al	Be	Co	Nb	Fe	Mn	Cu
A	72,68	13,71	7,98	0,08	0,48	2,15	2,05	0,38	-	0,11	-	-
B	73,33	15,12	7,52	-	0,56	1,50	1,70	0,26	-	-	-	-
C	75,69	11,40	7,23	0,34	1,41	2,09	1,70	-	-	0,13	-	-
D	58,12	18,52	4,53	0,13	0,60	1,92	1,99	11,86	-	0,62	-	1,69
E	79,15	11,08	4,45	0,47	0,20	2,66	1,34	0,43	-	0,23	-	-
F	66,40	20,70	8,55	2,23	-	0,39	-	-	0,45	0,24	0,22	-
G	75,20	10,00	2,88	4,14	0,35	2,36	-	-	4,05	-	-	-
H	63,80	21,90	9,56	2,05	-	0,63	-	-	-	1,85	0,22	-
LAB	78,30	9,00	2,33	3,56	0,36	2,12	-	-	3,45	1,31	-	-
IND	76,2	10,02	2,89	4,13	0,39	2,49	-	0,04	3,74	0,04	-	-

• Fabricante A

Os resultados obtidos via análise XRF para algumas ligas comerciais diferiram da composição fornecida pelo fabricante. Vale destacar que a liga do fabricante A fornece em sua composição teores de Ti bem diferentes do encontrado, cerca de 10 vezes inferior. Foi encontrada uma relevante porcentagem de Al, que não consta na composição fornecida por este fabricante. Outro fator de grande preocupação foi encontrar o elemento Be em sua composição, sendo que o fabricante garante a isenção de Be nesta liga.

• Fabricante C

Para o fabricante C vale destacar apenas a diferença em torno de 20% a menos de Cr encontrado em relação ao fornecido. Entre os outros elementos não houve diferenças significativas.

- **Fabricante D**

Nesta análise vale destacar também a presença de Be em sua composição, sendo que a composição fornecida pelo fabricante destaca a informação que suas ligas são isentas de Be. Outra questão relevante é que esta liga possui o menor teor de Ni, ficando fora da faixa citada pela literatura por [4 e 52].

- **Fabricante G**

Os resultados desta análise mostraram algumas diferenças composicionais nos teores de Mo e Si. Para o Mo houve uma diferença de 30% inferior na sua quantidade ao fornecido pelo fabricante. Já no caso do Si o certificado fornece apenas quantidades de 0,5% em peso de silício enquanto nosso laudo forneceu aproximadamente 4% do mesmo.

- **Liga produzida no Demar.**

Para a liga produzida em laboratório (LAB.) foram utilizados elementos com pureza de grau metalúrgico, porém encontramos uma pequena diferença na concentração do elemento Cr. Esperava-se 10% em peso de Cr, porém o encontrado foi de 9%. Esta diferença pode ser em consequência do rendimento metálico do elemento durante a fusão. O mesmo acontece para o elemento de liga Nb e Si. Um elemento não esperado na composição foi o Fe com 1,3% em peso. Este deve ser residual de algum elemento de liga presente nesta composição.

- **Liga produzida em escala industrial.**

Na liga produzida em escala industrial (IND.), utilizando materiais de pureza comercial, foi possível produzir uma liga com composição química próxima da composição da liga comercial G.

- **Demais ligas**

Os resultados das outras ligas comerciais estão em conformidade quando comparamos o nosso laudo com o certificado de composição química fornecido pelos fabricantes.

Para as ligas isentas de Be nos permite destacar que os fabricantes variam os teores de Ni entre 62% em peso a 79% em peso aproximadamente. Já as concentrações de Cr variam de 10 a 22,5% em peso. No caso do Mo a variação fica entre 3 a 9% em peso aproximadamente. Vale destacar a presença de até 4% em Nb e 2,5% de Al em peso para alguns fabricantes.

Para as ligas com Be que possuem teores de 1,3 a 2% de Be as variações composicionais do Ni entre os fabricantes são maiores quando comparadas as ligas isentas de Be, existindo uma faixa de 58% a 78% em peso aproximadamente de Ni. Para o Cr e Mo, as faixas de trabalho dos fabricantes são mais estreitas para as ligas com Be em sua composição, ficando entre 12 a 18% e 4,5 a 8% em peso respectivamente. Os teores de Al variam de 1,5 a 2,7% em peso, o que difere da maioria das ligas isentas de Be que possuem teores residuais de Al. Vale destacar teores de Co de até 12% em peso e de Cu de até 1,7% em peso que não são encontrados nas ligas isentas de Be. Para o Si, os teores não ultrapassam 0,5% em peso, sendo considerado residual nas composições.

5.2. Resultados da caracterização microestrutural

Para a identificação das fases presentes nas micrografias, foi necessária a utilização de duas técnicas de caracterização, a de análise composicional via EDS, com análises pontuais para identificação dos elementos químicos presentes em cada fase e a difratometria de raios X para complementar a análise de EDS, devido à impossibilidade de análise do berílio via EDS.

As Figuras 18 a 22 apresentam as micrografias (MEV) das ligas com berílio. É possível verificar a formação de precipitados primários dendríticos da fase Ni_{ss} (ss- solução sólida CFC), um eutético formado pelas fases Ni_{ss} e NiBe (Grupo Espacial 221 – $P 4/m -3 2/m$) e uma transformação no estado sólido da fase NiBe em forma de agulhas nas ligas D e E (Figuras 21 e 22). Há

diferenças nas frações volumétricas dos constituintes nas diferentes ligas. A liga A (Figura 18) é a que apresenta a maior fração de constituinte eutético, enquanto que a liga E (Figura 22) é a que apresenta a menor fração deste.

Figura 18 - Micrografia da liga comercial A contendo Be.

Figura 19 - Micrografia da liga comercial B contendo Be.

Figura 20 - Micrografia da liga comercial C contendo Be.

Figura 21 - Micrografia da liga comercial D contendo Be.

Figura 22 - Micrografias da liga comercial E contendo Be.

Nas análises de difratometria de raios X das ligas anteriores (contendo Be), Figuras 18 a 22, identificou-se apenas as fases Ni_{ss} e (NiBe), o que pode ser verificado na Figura 23. Com confirmação da presença destas fases para as ligas de A a E, e comparando com os resultados obtidos por (XRF) e (ICP-OES), comprova-se a presença de Be nas ligas A e D. Lembrando que os fabricantes destas ligas não informam a presença de Be nas mesmas.

Para as ligas isentas de Be, Figuras 24 a 28, foi encontrada a fase Ni_{ss} e uma outra fase com picos de baixa intensidade. Estes picos estão associados à presença de uma segunda fase intermetálica mais clara, na região interdendrítica, como pode ser observado nas micrografias destas ligas. Devido à dificuldade para identificação desta outra fase, foi realizado um tratamento térmico na tentativa de aumentar a sua fração volumétrica. Após o tratamento térmico verificamos um aumento da intensidade dos picos. Na liga comercial G esta fase foi identificada como sendo o siliceto $Nb_6Ni_{16}Si_7$ (Grupo espacial 225 – Fm-3m), Figura 29.

Para as ligas comerciais F e H, mesmo após tratamento térmico não foi possível identificar a fase clara presente na região interdendrítica através da difratometria de raios X (Figura 29). Ao realizarmos medidas de composição

pontuais (EDS), observou-se que esta fase é mais rica em molibdênio, cromo e silício do que a matriz γ , tanto nas ligas F como H. Este tipo de comportamento é também relatado em outros estudos nesta classe de materiais [17].

Figura 23 - Resultados de difratometria de raios X das ligas com Be.

Observe nas Figuras 24 a 28 que também há uma variação na fração volumétrica das dendritas de uma liga para outra nas ligas isentas de Be. Isto deve estar associado a diferenças de composição química e condições de solidificação. É possível observar que a liga comercial H (Figura 26) possui uma microestrutura mais refinada em relação às outras marcas comerciais mostradas nas Figuras 24 e 25. Como a composição das ligas F e H são

próximas, esta diferença de fração volumétrica provavelmente está relacionada às diferentes condições de solidificação das ligas.

Figura 24 - Micrografia da liga comercial F isenta de Be.

Figura 25 - Micrografia da liga comercial G isenta de Be.

Figura 26 - Micrografia da liga comercial H isenta de Be.

Figura 27 - Micrografia da liga G produzida em escala laboratorial isenta de Be.

Comparando as ligas LAB (Figura 27) e IND (Figura 28), fica evidente a diferença na quantidade do siliceto ($\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) na região interdendrítica. Esta diferença pode estar relacionada à diferentes condições de solidificação sofridas pelas ligas.

Figura 28 - Micrografia da liga G produzida em escala industrial isenta de Be.

Figura 29 - Resultados de difratometria de raios X das ligas isentas de Be.

Os resultados dos experimentos de análise térmica (DTA) são mostrados nas Figuras 30 e 31 e sumarizados na Tabela 4.

Tabela 4 - Temperatura de fusão (liquidus) e faixa de fusão das ligas com e sem Berílio.

Fabricante	Temperatura Solidus (°C)	Temperatura Liquidus (°C)	ΔT fusão(°C)
A	1148,9	1236,9	88,0
B	1151,8	1264,8	113,0
C	1144,6	1249,3	104,7
D	1148,7	1243,5	94,7
E	1160,7	1320,2	159,5
F	1207,0	1300,9	93,9
G	1112,0	1304,3	192,3
H	1214,8	1325,0	110,1
LAB	1118,0	1313,8	195,8
IND	1114,0	1306,6	192,6

Analisando os resultados de DTA (Figura. 30) e MEV (Figura 18 a 22), há uma relação entre fração volumétrica das fases com a faixa de fusão das ligas. Para as ligas com Be é nítido que quanto maior a quantidade do constituinte eutético, menor é a faixa de fusão da liga (Tabela 4). A liga A (Figura 18) possui uma maior fração de eutético e uma menor faixa de fusão em comparação com as demais ligas. Enquanto que a liga E (Figura 22) possui menor fração de eutético, portanto maior faixa de fusão. Esta relação pode ser complementada ao analisarmos as curvas do ensaio térmico, no pico endotérmico da liga E (Figura 22), este apresenta a menor intensidade, portanto menor fração volumétrica de eutético em comparação com as demais ligas. Todas as ligas comerciais apresentaram curvas e comportamentos parecidos como pode ser observado na (Figura 30).

Outro fator relevante é a proximidade da temperatura da reação invariante do eutético NiBe e Ni_{ss} encontrada nos experimentos com a conhecida na literatura do diagrama binário Ni-Be que é de 1150°C para 2% em peso de Be [11].

Figura 30 - Resultados das análises térmicas (DTA) das ligas com Be.

Para as ligas isentas de Be, observamos que as ligas G, LAB e IND (Figura 31) possuem a maior faixa de fusão que foi sumarizada na tabela 4. O início da fusão destas ligas estão em aproximadamente 1110°C. O início da fusão foi identificado por um pico endotérmico mostrado nas curvas destas ligas (Figura 31). As curvas destas ligas possuem comportamentos próximos, variando apenas a intensidade dos picos. Nesta curva, é possível ver duas transformações de fase, primeiro um pico endotérmico da fusão do siliceto ($\text{Nb}_6\text{Ni}_{16}\text{Si}_7$) e uma segunda transformação de fase bem acentuada, que corresponde à fusão da matriz Y. Este tipo de curva possui a mesma característica encontrada por [17].

Figura 31 - Resultados das análises térmicas (DTA) ligas isentas de Be.

Para as ligas comerciais F e H que possuem composições químicas próximas, as curvas destas mostraram também duas transformações de fases (Figura 31), com dois picos endotérmicos. Para a liga F observamos que o pico da fusão da matriz γ (Figura 31) possui menor intensidade em comparação ao pico de fusão da matriz γ da liga H. Na a liga H dois picos bem pronunciados, são observados. O início de fusão destas ligas (Temperatura solidus) estão superiores em 50°C quando comparado as ligas com Be.

Como esperado, as ligas contendo Be apresentam os menores pontos de fusão em comparação as isentas de Be, o que facilita a fusão e preenchimento das cavidades durante o processo de confecção da prótese. Vale destacar que o início da fusão da liga G ocorre a temperaturas próximas daquelas das ligas que contém Be, mostrando que esta liga deve possuir uma maior facilidade de ser fundida pelos protéticos em relação às outras ligas comerciais isentas de Be.

5.3. Caracterização mecânica

Para a caracterização mecânica foram realizados ensaios de dureza e tração. As medidas de dureza foram feitas em todas as ligas comerciais e nas ligas LAB e IND. Ao analisarmos os resultados para as ligas com Be (Figura 32), é possível notar que estas apresentam uma dureza média entre 390 a 470 HV.

Para a liga C é perceptível uma estrutura eutética lamelar mais refinada quando comparada as outras ligas, o que explicaria o aumento da dureza para esta liga com média de 450 HV. Para as ligas D e E é notável nas imagens obtidas uma fase na forma de agulhas dentro das dendritas primarias, formadas durante o resfriamento, o que indica uma transformação de fase no estado sólido. Esta fase intermetálica seria responsável pelo aumento da dureza nestas ligas, atuando como um endurecimento por segunda fase. A liga E apresentou média de 470 HV e maior desvio padrão encontrado do estudo. Nossos resultados não diferem em relação à literatura [4 e 52].

Figura 32 - Resultados dos ensaios de dureza das ligas com Be.

Para as ligas isentas de Be (Figura 33), na literatura encontramos valores que variam entre 200 HV a 350 HV [4, 8, 52 e 53], o que não diferiram muito dos resultados encontrados em nossa pesquisa. Verificando que as microestruturas das ligas F, G, H, LAB e IND possuem um aspecto morfológico parecidos entre si, mesmo com diferenças composicionais entre as ligas. Esta gama de composições pode gerar diferentes intermetálicos na região interdendritica, acarretando em variações nos valores de dureza das ligas.

Na liga F encontramos uma dureza média de 370 HV, que está superior ao fornecido pelo fabricante que é de 260 HV. Na liga G encontramos uma média de 435 HV contra 320 HV indicado no certificado do fabricante.

A liga LAB e a liga IND apresentaram valores de dureza superior ao da liga G, e um maior desvio padrão. Essa diferença de desvio padrão esta relacionada à heterogeneidade da microestrutura. Para a liga G há uma maior fração de precipitados primários da matriz γ , portanto durante a aleatoriedade das medidas há uma maior tendência de medir a dureza neste precipitado, diminuindo o desvio padrão da medida.

A liga H foi a que obteve a menor dureza em comparação com as demais ligas, porém apresentou o mesmo comportamento em comparação com os outros fabricantes, sendo o encontrado 280 HV de média superior aos 200 HV fornecidos pelo fabricante.

Figura 33 - Resultados de dureza das ligas isentas de Be.

Vale destacar que mesmo com uma microestrutura diferente da encontrada nas ligas com Be, a liga G conseguiu atingir o mesmo nível de dureza das ligas com Be.

A Figura 34 apresenta a curva tensão x deformação (convencional) da liga IND. Os valores médios de tensão de escoamento e ruptura encontrados foram, $\sigma_{e0,2\%} = 810$ MPa e $\sigma_r = 845$ MPa, respectivamente.

Confrontando estes resultados com os dados fornecidos pelo catálogo do fabricante, este mostra uma tensão de escoamento $\sigma_{e0,2\%} = 465$ MPa e limite de resistência a tração $\sigma_r = 700$ MPa aproximadamente. Observamos então que há diferenças significativas nos valores dos ensaios, especialmente na tensão de escoamento. A tensão de escoamento encontrada neste estudo tem valores superiores ao fornecido pelo fabricante, mesmo comportamento encontrado em outros estudos para ligas isentas de Be.[19]. A média do valor do módulo de elasticidade ($E = 195$ GPa) está de acordo com os encontrados na literatura [4]. Todas as fraturas apresentaram-se frágeis, ou seja, não houve a ocorrência de empescoçamento das amostras no ensaio, como pode ser visto na Figura 35. Todos os resultados dos ensaios estão sumarizados na tabela 5.

Tabela 5 – Médias e desvios padrões (MPa) da resistência à tração.

Liga G Produzida em escala industrial			
Amostra	$\sigma_{e0,2\%}$ (MPa)	σ_r (MPa)	E (GPa)
1	800	839	203
2	836	873	205
3	770	846	161
4	836	852	218
5	810	815	192
Média	810.4	845.0	195.8
Desvio Padrão	± 27.6	± 18.8	± 19.3

Figura 34 – Resultado do ensaio de tração para levantamento do $\sigma_{e 0,2}$ e σ_r para a liga produzida em escala industrial.

Figura 35 – Imagem dos corpos de prova após ensaio de tração.

5.4. Ensaio dilatométrico

Para nenhuma das ligas estudadas (G, LAB e IND) observou-se transformações de fase na faixa de temperatura de 25°C a 1000°C.

Os valores de coeficiente de expansão térmica destas ligas a 500°C, apresentados na Tabela 6, são próximos entre si e daquele relatado pelo fabricante da liga G. Os resultados condizem com a literatura [4 e 24], o que deve proporcionar a tensão compressiva da porcelana no metal, mantendo o sucesso funcional destas próteses.

Tabela 6 – Coeficiente de expansão térmica (CET)

Fabricante	CET experimental ($\times 10^{-6}/K$)	Temperatura (K)
G*	13,6	773
LAB	13,5	773
IND	13,2	773

*CET indicado pelo fabricante = 14,1 ($\times 10^{-6}/K$) a 500°C

5.5. Ensaio de fluidez

Em nossos ensaios não foi detectado diferença de fluidez das ligas G e LAB, pois em todos os ensaios houve preenchimento completo dos moldes (Figura 36 a e b). Devido a este resultado não foi necessário/possível a realização de um estudo estatístico sobre a fluidez das ligas.

Figura 36 - Comparativo da fluidez entre a liga G (a) e a liga LAB (b).

Nossos resultados diferiram de outros estudos realizados com a liga G [21], utilizando o mesmo método de ensaio. Em [21] verificou-se preenchimento parcial do molde em 60% em média. Não foi possível comparar as condições de ensaio dele com a deste estudo, devido à diferenças de marca do revestimento fosfatado para confecção do molde utilizado neste estudo e pela diferença de força aplicada na centrifuga.

Estudando a fluidez de ligas comerciais de Ni-Cr em função da temperatura do molde antes da fundição utilizando quatro marcas de revestimentos fosfatados para confecção do molde [54], ficaram evidentes as diferenças no preenchimento dos moldes. Verificou-se que a fluidez variou com as composições das ligas utilizadas, com as diferentes composições dos revestimentos, e que ocorre um aumento progressivo da fluidez à medida que se eleva a temperatura inicial do molde.

Vale ressaltar que em nosso estudo foram utilizadas as mesmas condições de processamento para todas as amostras ensaiadas. As causas dos resultados encontrados neste estudo diferirem de outros autores, tem relação com as variáveis do processo, como: tempo de fusão da liga, diferença de força aplicada nas centrifugas, temperatura, composição química e reutilização do molde.

5.6. Ensaio de Corrosão

Uma primeira avaliação dos resultados obtidos é que não houve uma reprodutibilidade satisfatória das curvas experimentais, em particular as curvas de impedância e de polarização. Este fato pode estar relacionado com a natureza multifásica das ligas G e IND. De fato, antes de cada experimento se fez um lixamento das amostras e foi gerada uma superfície nova, conduzindo talvez a uma distribuição e uma quantidade de cada fase diferentes do estado anterior. No entanto foram observadas tendências de comportamentos, que estão descritas nesta discussão.

- **Comportamento em saliva artificial**

Os potenciais em circuito aberto das ligas G e IND em saliva artificial se deslocaram na direção dos potenciais mais positivos com o tempo e tende a se estabilizar (Figura 37). Este comportamento é indicativo de materiais passivos. O potencial da liga G alcançado após 3 horas de imersão (-0,017 V/ECS) foi de 100 mV mais positivo do que aquele da liga reproduzida (= -0,121 V/ECS), mostrando uma maior nobreza.

Figura 37 - Evolução do potencial em circuito aberto das ligas G e IND em saliva artificial.

As curvas de polarização das ligas G e IND. em saliva artificial são apresentadas na Figura 38. Os potenciais de corrosão estimados destas curvas (ou potenciais de corrente nula) para as ligas G e IND são, respectivamente - 0,082 e - 0,181 V/ECS, sendo mais negativos do que os valores determinados pela medição dos potenciais em circuito aberto (- 0,017 e - 0,121 V/ECS). Este fato é esperado já que a polarização começou a potenciais bem mais negativos do que o potencial de corrosão, o que pode ter removido parcialmente o filme passivador.

As densidades de corrente de corrosão determinadas a partir das curvas de polarização pelo método de extrapolação são de $4,2 \times 10^{-7}$ e $3,5 \times 10^{-7} \text{ Acm}^{-2}$ para as ligas G e IND, respectivamente. Estes valores indicam uma alta

resistência à corrosão de ambas as ligas em saliva artificial. No entanto estes valores devem ser considerados com cuidado; de fato a polarização catódica pode ter modificado a superfície das ligas e os valores obtidos podem não representar exatamente o comportamento espontâneo dos materiais e suas resistências à corrosão.

Pode se observar na Figura 38 que a quebra de passividade da liga G com ocorre a partir de + 0,630 V/ECS e a da liga IND escala um potencial mais catódico, + 0,360 V/ECS.

Figura 38 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas G e IND em saliva artificial.

A resistência à corrosão é melhor avaliada usando a espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão logo depois da medição dos potenciais em circuito aberto, já que esta técnica só perturba o sistema em alguns mV.

Os diagramas de Nyquist e de Bode das duas ligas no potencial de corrosão são apresentados nas Figuras 39 e 40, respectivamente. Os diagramas de Nyquist apresentam semi-círculos e os diagramas de Bode revelam uma relação linear com inclinação próxima de -1, entre $\log|Z|$ e $\log(f)$ e um ângulo de fase próximo de -90° . Das baixas até as frequências

intermediárias. Estes resultados mostram o comportamento predominantemente capacitivo da interface liga/saliva, característico de materiais passivos.

Figura 39 - Diagrama de Nyquist das ligas G e IND em saliva artificial no potencial de corrosão.

A interface foi representado pelo circuito modelo constituído de uma capacitância C_1 e de uma resistência R_1 em paralelo. Este representa respectivamente a capacitância e a resistência do filme passivador, e com uma resistência R_Ω representando a resistência do eletrólito montada em série com o primeiro conjunto (Figura 41).

Figura 40 - Diagrama de Bode das ligas G e IND em saliva artificial no potencial de corrosão.

Figura 41 - Modelo de circuito equivalente usado.

No lugar de capacitância foi usado um elemento de fase constante CPE cuja impedância é dada pela relação: $Z_{CPE} = [(i\omega)^n \cdot C]^{-1}$, onde C é a capacitância, ω a frequência angular e n estão relacionadas com a distribuição não homogênea de corrente devido, por exemplo, à homogeneidade. Os valores de R_Ω , C_1 , R_1 e n são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 – Valores de R_Ω , C_1 , R_1 e n deduzidos dos dados experimentais de impedância (Figuras 39 e 40) e do circuito modelo da Figura 41.

Liga	R_Ω ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 (F cm^{-2})	n	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)
Liga G	63	$2,24 \times 10^{-5}$	0,89	$145,6 \times 10^3$
Industrial	70	$2,41 \times 10^{-5}$	0,91	$507,3 \times 10^3$

A ordem de grandeza dos valores de C_1 obtidos ($\sim 10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$) indica que os filmes passivadores formados sobre as duas ligas são finos (dimensões nanométricas). Pelos valores de R_1 determinados, a liga IND apresenta uma resistência à corrosão maior do que a liga G.

- **Comportamento em enxaguante bucal**

Os potenciais em circuito aberto das ligas G e IND no enxaguante se deslocaram também na direção dos potenciais mais positivos, entretanto com o tempo e tende a se estabilizar (Figura 42), indicando o comportamento passivo destes materiais. O potencial da liga G alcançado após 3 horas de imersão foi de -0,116 V/ECS, sendo também mais positivo do que o encontrado para a IND, que foi de -0,290 V/ECS., mostrando sua maior nobreza. Estes valores são mais negativos do que os valores encontrados na saliva artificial, o que sugere maior agressividade do enxaguante.

Figura 42 - Evolução do potencial em circuito aberto das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial.

As curvas de polarização das ligas G e IND no enxaguante bucal são apresentadas na Figura 43. Os potenciais de corrosão estimados destas curvas (ou potenciais de corrente nula) para as ligas G e IND são respectivamente -

0,318 e $-0,371$ V/ECS, sendo mais negativos do que os valores determinados pela medição dos potenciais em circuito aberto ($-0,116$ e $-0,290$ V/ECS). Este fato está provavelmente relacionado ao início da polarização que começou a potenciais bem mais negativos do que o potencial de corrosão, que pode ter removido pelo menos parcialmente o filme passivador.

As densidades de corrente de corrosão determinadas a partir das curvas de polarização pelo método de extrapolação são de $6,9 \times 10^{-7}$ e $5,1 \times 10^{-7}$ A cm^{-2} para as ligas G e IND, respectivamente. Estes valores indicam também uma alta resistência à corrosão de ambas as ligas no enxaguante bucal.

Pode se observar na Figura 43 que a quebra de passividade de ambas as ligas ocorrem a um potencial de aproximadamente $+0,650$ V/ECS.

Figura 43 - Curvas de polarização potenciodinâmica das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial.

A resistência à corrosão é melhor avaliada usando a espectroscopia de impedância eletroquímica no potencial de corrosão.

Os diagramas de Nyquist e de Bode das duas ligas no potencial de corrosão utilizando o enxaguante bucal são apresentados nas Figuras 44 e 45, respectivamente. Como na saliva artificial, os diagramas de Nyquist apresentam semi-círculos, porém de diâmetro menor, e os diagramas de Bode

revelam uma relação linear com inclinação próxima de -1 entre $\log|Z|$ and $\log(f)$ e um ângulo de fase próximo de -90° das baixas até as frequências intermediárias.

Estes resultados mostram o comportamento predominantemente capacitivo da interface liga/enxaguante, característico de materiais passivos. No entanto, os dados indicam uma agressividade maior do enxaguante em relação à saliva artificial, que pode ser imputada à presença de íons fluoretos, espécies conhecidas com desestabilizadoras das fases dos óxidos.

Figura 44 - Diagrama de Nyquist das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial no potencial de corrosão.

Figura 45 - Diagrama de Bode das ligas G e IND em enxaguante bucal comercial no potencial de corrosão.

Usando o modelo de circuito equivalente da Figura 5, os valores de R_{Ω} , C_1 , R_1 e n foram estimados dos dados experimentais de impedância das Figuras 44 e 45 e são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8 – Valores de R_{Ω} , C_1 , R_1 e n deduzidos dos dados experimentais de impedância (Figuras 44 e 45) e do circuito modelo da Figura 41.

Liga	R_{Ω} ($\Omega \text{ cm}^2$)	C_1 (F cm^{-2})	n	R_1 ($\Omega \text{ cm}^2$)
Liga G	73	$4,34 \times 10^{-5}$	0,90	135×10^3
Industrial	80	$4,91 \times 10^{-5}$	089	160×10^3

A ordem de grandeza dos valores de C_1 obtidos (alguns $10^{-5} \text{ F cm}^{-2}$) indica que os filmes passivadores formados sobre as duas ligas no enxaguante são finos. Porém, a comparação dos valores de C_1 obtidos em saliva artificial e em enxaguante indica uma menor espessura das camadas passivadoras no enxaguante. Pelos valores de R_1 determinados no enxaguante, a liga IND apresenta uma maior resistência à corrosão do que a liga G, como observado em saliva artificial. Ambas as ligas são menos resistentes à corrosão no enxaguante do que na saliva.

5.7. Teste de citotoxicidade

A importância de pesquisar a liberação de íons e a sua influência no comportamento das células em ambiente oral é importante para se conhecer o comportamento de cada material nestas condições. Buscando um melhor conhecimento deste comportamento quanto a sua citotoxicidade, foram realizados testes de citotoxicidade in vitro.

O teste realizado no IPEN com a amostra produzida em escala industrial IND mostrou comportamento semelhante ao controle negativo (chapa de Ti), não citotóxico. Somente o controle positivo (látex de borracha natural) apresentou índice de citotoxicidade $IC_{50\%}$ de 52, indicando que o extrato desta amostra na concentração de 52% lesou metade da população celular no ensaio (Figura 46).

Figura 46 - Curvas de viabilidade celular no ensaio de citotoxicidade de amostra da Liga IND.

Fazendo uma análise das curvas do ensaio (Figura 46), verificamos de uma forma geral, que os resultados foram satisfatórios, pois a viabilidade celular, que quantifica a quantidade de células vivas após o ensaio, variou pouco em relação as diferentes composições do extrato. Em todos os ensaios a viabilidade celular apresentou acima de 80%, confirmando o comportamento não citotóxico da liga.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram estudadas 8 ligas comerciais (A, B, C, D, E, F, G e H) e foram realizadas reproduções da liga G em escala laboratorial (LAB) e industrial (IND). No estudo foram encontradas diferenças entre a composição química fornecidas por alguns fabricantes e aquelas por nós determinadas. Ficou evidente uma relação entre a microestrutura formada e a presença de Be nas ligas. Estas microestruturas são bem distintas das ligas isentas de Be, pois nas com Be há dendritas primárias da fase $Ni_{ss}(CFC)$ e um eutético típico formado por $NiBe$ e $Ni_{ss}(CFC)$. Assim, há um sinal marcante nas microestruturas das ligas contendo Be, que permite verificar a presença deste elemento nas ligas através de uma caracterização metalográfica.

A ligas isentas de Be possuem uma microestrutura formada por precipitados primários da fase $Ni_{ss}(CFC)$ e uma fase mais clara na região interdendrítica, em que para a liga comercial G foi identificado o siliceto $Nb_6Ni_{16}Si_7$. Para os demais fabricantes a fase mais clara na região interdendrítica é rica em Cr, Mo e Si, mas que não pode ser determinada neste estudo.

Verificou-se uma menor temperatura de fusão, cerca de $100^{\circ}C$ em média, para todas as ligas com Be em relação às ligas isenta de Be. Vale destacar que para a liga G, a temperatura inicial de fusão (fusão incipiente) é próxima de $1100^{\circ}C$, sendo esta temperatura inferior a temperatura de início de fusão das ligas com Be.

Os ensaios de dureza mostraram que as ligas com Be possuem maior dureza que as ligas isentas de Be, exceto a liga G que apresentou nível de dureza superior as ligas com Be..

As ligas LAB e IND apresentaram composição química, microestrutura e propriedades mecânicas e físicas próximas da liga G. Nos ensaios de fluidez das ligas LAB e G, ambas apresentaram os mesmos resultados, com preenchimento completo do molde.

Os ensaios de corrosão das ligas IND e G mostraram que em ambas formam uma película passivadora, reduzindo a liberação de íons, diminuindo a citotoxicidade da liga. Os ensaios de citotoxicidade da liga IND mostraram comportamento não citotóxico, demonstrando a biocompatibilidade do material.

Os resultados obtidos com a liga IND indicam a possibilidade de fabricação desta liga Ni-Cr para próteses dentárias em escala industrial.

REFERÊNCIAS

- [1] Historical Gold. *KITCO Gold Precious Metals* 2010. Disponível em <http://www.kitco.com/scripts/hist_charts/yearly_graphs.plx >. Acesso em: 05 de Novembro de 2010.
- [2] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.p.537.
- [3] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.535.
- [4] WATAHA, J.C. Alloys for prosthodontic restoration. *Journal of Prosthet Dentistry*. V87, p. 351-362, Apr 2002.
- [5] HELSEN, Jef A., BREME, J. B. *Metals as Biomaterials*. Chichester: Wiley, 1998. p. 268.
- [6] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.562.
- [7] MESSER, R.L.W., LUCAS, L.C. Cytotoxicity of nickel–chromium alloys: bulk alloys compared to multiple ion salt solutions. *Dental Materials*. v.16, p.207–212, 2000.
- [8] PALMEIRA, A. A.; DINIZ, M. G.; SAMPAIO, C. A. F.; MIRANDA, M. S.; BORGES, C. A. J. Caracterização de Junta Soldada por Brasagem de Liga de Níquel-Cromo Utilizada como Biomaterial Odontológico. *Cadernos Unifoa*. Volta Redonda, v. 3, n. 7, p.20-24, Ago. 2008.
- [9] TUNA, S. H.; PEKMEZ, N. O.; KEYF, F.; CANLI, F. The influence of the pure metal components of four different casting alloys on the electrochemical properties of the alloys. *Dental Materials*, v.25, p 1096–1103, Feb. 2009.

- [10] PHILLIPS, R.W. *Science of dental materials*. 9th ed. St Louis: Mosby, 1993. p.469.
- [11] MASSALSKI, B. T. *Binary Alloy Phase Diagrams*, v. 1, 471-474. . Ohio: ASM International, v.1, p. 471-474, 1990.
- [12] NOORT, R.V. *Introdução aos materiais dentários*. 2 ed. Porto Alegre: Artmed 2004. p. 264.
- [13] PHILLIPS, R.W. *Science of dental materials*. 9th ed. St Louis: Mosby, 1993. p.217.
- [14] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.p.563.
- [15] PHILLIPS RW. *Science of dental materials*. 9th ed. St Louis: Mosby, 1993. p.218.
- [16] MILAGRES, V.F; OLIVIERIA, K. N.; CARVALHO, A.S.; MIRANDA, M.E.; BROSCO, H. B. Determinação da temperatura de fusão de uma liga Ni-Cr. *RGO*, v.53, n.2, p.108-110, 2005.
- [17] PERRICONE, M.J.; DUPONT, J.N. Effect of composition on solidification behavior of several Ni-Cr-Mo and Fe-Ni-Cr-Mo alloys. *Metallurgical and Materials Transactions*. v. 37A, p. 1267-1280, April 2006.
- [18] VILAR, C. D. *Influência do numero de refunções da liga Ni-Cr-Mo-Ti sobre as propriedades de próteses metalocerâmicas*. 2008 Tese (Doutorado), Universidade Federal Rio Grande do Norte, Natal, 2008.
- [19] BAUER J.R.O.; REIS A.; LOGUERCIO, A.D.; RODRIGUES FILHO, L.E. Resistência à tração e alongamento de ligas de Ni-Cr fundidas sob diferentes condições. *RPG Rev Pós Grad*, v.13, n. 1, p 83-88, 2006.

- [20] D'OLIVEIRA, M. *Estudo comparativo entre cinco ligas de Ni-Cr no tocante a fluidez e consequente reprodutibilidade*. 2004 Dissertação (Mestrado), Universidade de Taubaté, 2004.
- [21] BEZZON, L.O.; MATTOS, M.G.C.; RIBEIRO, R.F.; ROLLO, J.M.D.A. Effect of beryllium on the castability and resistance of ceramometal bonds in nickel-chromium alloys. *The journal of prosthetic dentistry*, v.80, p. 570-574, 1998.
- [22] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.630.
- [23] ROLLO, J.M.D.A.; ROSSITTI, S.M. Restauração metalocerâmica: um estudo comparativo da compatibilidade térmica de ligas Ni-Cr e porcelanas odontológicas. *Rev Odontol Univ São Paulo*, v.13, n.1, Jan./Mar. 1999
- [24] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Edição Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.640.
- [25] KORKMAZ, T.; ASAR, V. Comparative evaluation of bond strength of various metal–ceramic restorations. *Materials and Design*. v.30, p 445–451, 2009.
- [26] HAMMAD, I. A.; TALIC, Y. F. Designs of bond strength tests for metal-ceramic complexes: Review of literature. *J. Prosthet Dent*, v.75, n 6, p 602-8, June 1996.
- [27] MESQUITA, A. M. M.; SOUZA, R. O. A.; KOJIMA, A. N.; VASCONCELOS, D. K.; NISHIOKA, R. S. Resistência ao Cisalhamento de duas Técnicas de Reparo Para Metalocerâmicas. *Pesq Bras Odontoped Clin Integr*, v. 5, n. 1, p. 23-28, jan./abr. 2005.

- [28] BEZZON, O. L.; RIBEIRO, R. F.; ROLLO, J. M. A.; CROSARA, S.. Castability and Resistance of Ceramometal Bonding in Ni-Cr and Ni-Cr-Be Alloys. *J Prosthet Dent*, v 85, p. 299-304, march 2001.
- [29] CAPUTO, A.A.; DUNN, B.; REISBICK, M. H. A Flexural Method for Evaluation of Metal-Ceramic Bond Strengths. *Journal Dent Restoration*, v. 56, n. 12, p. 1501-1506, Dec. 1977.
- [30] ITINOCHE, M.K.; KIMPARGA, E.T.; BOTTINO, M.A.; NEISER, M.P.; OYAFUSO, D.K. Study of the shear bond strength between metal alloys and composite materials for aesthetic veneer: ceromer and polyglass. *Pós-Grad. Rev. Fac. Odontol., São José dos Campos*, v.2, n.2, p 1-13, Jul./Dez. 1999.
- [31] RIBEIRO, J. G. R.; SEGALLA J. C. M.; ARANHA, J. S.; PEREZ, F.; FERREIRA, L. P. C. Resistência de União de uma Porcelana a uma Liga de Ni-Cr Jateada com Três Diferentes Tamanhos de Partículas de Óxido de Alumínio. *Revista Odontologia UNESP*, v.36, n. 3, p. 209-215, 2007.
- [32] HEGEDUS, C.; DARÓCZI, V.; KÖKÉNYESI, B.; BEKE, D.L. Comparative Microstructural Study of the Diffusion Zone between NiCr Alloy and Different Dental Ceramics. *J. Dent Res.*, v. 81, p.334-337, 2002.
- [33] JONES, B.S.; TAYLOR, R.L.; COLLIGON, J.S.; JOHNSON, D. Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method. *Dental Materials*. v. 26, p 249–256, 2010.
- [34] UL-HAMID, A. Diverse scaling behavior of the Ni–20Cr alloy. *Materials Chemistry and Physics*, v. 80, p. 135–142, 2003
- [35] HSIN-YI, L.; BOWERS, B.; WOLAN, J.T.; CAI, J.; BUMGARDNER, J.D. Metallurgical, surface, and corrosion analysis of Ni–Cr dental casting alloys before and after porcelain firing. *Dental Materials*, v. 24, p. 378–385, 2008.

- [36] VENUGOPALAN, R.; MESSER, R.L.W. The effect of a microcarrier suspension cell culture system on polarization measurements from Ni–Cr dental casting alloys. *Dental Materials*, v. 21, p. 993–998, 2005.
- [37] CROOK, P. Corrosion characteristics of the wrought Ni-Cr-Mo alloys. *Materials and Corrosion*, n. 9, v. 56, p. 601-610, 2005.
- [38] ANUSAVICE, K. J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.p.184.
- [39] WATAHA, J.C.; LOCKWOOD, P.E.; NODA, M.; NELSON, S.K.; METTENBURG, D.J. Effect of toothbrushing on the toxicity of casting alloys. *The Journal Of Prosthetic Dentistry*, v.87, n.1, p. 94-98, 2002.
- [40] AL-HIYASAT A.S.; DARMANI, H. The effects of recasting on the cytotoxicity of base metal alloys. *J. Prosthet Dent.*,v. 93, p.158-63. 2005.
- [41] ANUSAVICE, K.J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.185.
- [42] WILLIS, H.H.; FLORIG, K.H. Potential exposures and risks from beryllium-containing products. *Society for Risk Analysis*. v.22, n.5, p. 1019-1033, 2002.
- [43] ROSENMAN K.; HERTZBERG, V.; RICE, C.; REILLY, M.J.; ARONCHICK, J.; PARKER, J.E.; REGOVICH, J.; ROSSMAN, M.Chronic Beryllium Disease and Sensitization at a Beryllium Processing Facility. *Environmental Health Perspectives*. v.113, n.10, p.1366-1372, 2005.
- [44] ANUSAVICE, K.J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.564.
- [45] Proper Use of Beryllium-Containing Alloys. American Dental Association. Disponível em: <<http://www.ada.org/1889.aspx>>. Acesso em : 20 Ago. 2010.

- [46] VILLARS, P.; CALVERT L. D. *Pearson's handbook of crystallographic data for intermetallic phases*. 2nd ed. Materials Park, OH: ASM International;, 1991.
- [47] KRAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell for Windows (version 2.3). *Berlin, Federal Institute for Materials Research and Testing*, 1999.
- [48] ASTM E8/E8M. *Standard Test Methods for Tension Testing of Metallic Materials*. p. 1-27. Dec. 2009.
- [49] ASTM E384-10. *Standard Test Method for Knoop and Vickers Hardness of Materials*. p. 1-42. Feb. 2010.
- [50] Robin, A.; Meireles, j.P. EIS study of Ti-23Ta alloy in artificial saliva. *Corrosion Engineering, Science and Technology*. V.44, n.5, p. 352-357. 2009.
- [51] Rogero, S.O.; Lugão, A.B.; Ikeda, T.I.; Cruz, A.S. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. *Materials research*, v.6, n.3, p. 317-320, 2003.
- [52] ANUSAVICE, K.J. *Phillips Materiais Dentários*. 11^a Ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. p.566.
- [53] YAMAKI, M.; WAKASA, K. Dental Ni-based alloys for crown and bridgework: Hardness an tensile properties classification. *The journal of Hiroshima University, Dental Society*, v.26, n.2, p. 267-275, 1994.
- [54] PELLIZZER, A.J.; BOMBONATTI, P.E.; VALÉRIO FILHO, W.V. Fluidez de ligas de Níquel-Cromo de procedência nacional. Ação da elevação da temperatura de estufagem dos revestimentos fosfatados. *Rev. Odonto. Unesp*. v.24, p.99-107, 1995.