

# DESENVOLVIMENTO DE LIGAS METÁLICAS A BASE DE COBRE PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS\*

Antonio Carlos GUASTALDI\*\*

Stephan WOLYNEC\*\*\*

- **RESUMO:** Investigação de ligas alternativas a base de cobre para fins odontológicos, visando ao desenvolvimento de ligas com características melhoradas com relação às disponíveis no mercado. Esta investigação abrangeu todo o processo de elaboração de ligas e de preparação pelas técnicas de fundição odontológica. As propriedades de preparação odontológicas, mecânicas, de resistência à corrosão foram comparadas com as de duas ligas comerciais a base de cobre e com a liga de ouro tipo III. Como fruto desse trabalho, obteve-se a liga designada Be-II, do sistema Cu-Zn-Al-Ni, com pequenas adições de Mn, Si, Sn, P e Be, com propriedades que a qualificam para uso em odontologia.
- **PALAVRAS-CHAVE:** Ligas dentárias; corrosão; ligas de cobre.

## Introdução

O ouro e suas ligas, devido às suas comprovadas qualidades, são os materiais preferidos para incrustações e próteses fixas nos procedimentos de restauração odontológica. Entretanto, com a escalada no aumento do seu custo nos últimos anos, um considerável interesse e esforço tem conduzido ao desenvolvimento de novas ligas como possíveis sucedâneas às ligas de ouro convencionais. Assim, várias ligas não áuricas têm sido testadas, como, por exemplo, as ligas de prata, cobre, estanho, alumínio, aço inoxidável, paládio e outras.

---

\* Resumo de Tese de Doutorado em Metalurgia. Escola Politécnica - USP.

\*\* Departamento de Físico-Química - Instituto de Química - UNESP - 14800-900 - Araraquara - SP.

\*\*\* Departamento de Engenharia Metalúrgica da Epusp - Cidade Universitária - Caixa Postal 8174 - São Paulo - SP.

As novas ligas devem fundamentalmente satisfazer às seguintes condições para poderem se candidatar como substitutas das ligas de ouro:

- não serem tóxicas ao operador e ao paciente;
- apresentarem, no meio bucal, uma boa resistência à corrosão e à perda de brilho;
- serem facilmente trabalhadas através das técnicas habituais de um laboratório de prótese comum;
- apresentarem propriedades físicas e mecânicas adequadas a qualquer tipo de trabalho restaurador;
- serem obtidas a partir de matéria-prima disponível e barata, por processo econômico.

Entre as ligas alternativas destacam-se as de cobre, algumas delas já existentes no mercado há um razoável tempo, como, por exemplo, a Goldent\* e a Duracast.\*\* No entanto, apesar da sua aceitação e de um custo 50 a 100 vezes inferior ao das ligas áuricas, essas ligas apresentam algumas insuficiências que têm sido motivo de queixa, tanto por parte dos pacientes como dos próprios dentistas.

As ligas disponíveis no mercado nacional são fundamentalmente a base de Cu-Zn-Al e Cu-Al, com variações tanto nos teores dos elementos básicos como nos dois elementos secundários, tais como Ni, Fe, Mn e outros. A descrição dessas ligas e do seu desempenho está relatada na literatura.<sup>4,5,7,8,9,10,11,13,14,15</sup>

O objetivo do presente trabalho foi desenvolver uma liga a base de cobre com características melhoradas com relação às comercialmente disponíveis no mercado.

## Material e método

O processo de desenvolvimento das ligas seguiu o fluxograma indicado na Figura 1. Nem todas as ligas experimentais foram submetidas a todos os ensaios indicados; se o desempenho de uma dada liga num certo ensaio era pobre com relação aos requisitos mínimos de uma liga odontológica, ela era descartada e deixava de ser submetida a qualquer outro ensaio.

No processo de elaboração das ligas, através de um forno de indução Politron I\*\*\* de 8 kw de potência, eram obtidos lingotes cilíndricos de 200 g de cada liga experimental. A partir desses lingotes, eram retirados materiais para os ensaios de análise química, determinação da faixa de temperatura de fusão, e para a preparação de corpos de prova por fundição de precisão odontológica. Estes últimos eram usados em ensaios de fundibilidade, mecânicos, de corrosão e metalográficos.

A análise química foi realizada num espectrofotômetro de absorção atômica\*\*\*\* e por via úmida tradicional.

\* AJE Comércio e Representação Ltda.

\*\* Dental Gaúcho Marquart e Cia. Ltda.

\*\*\* Politron do Brasil S.A.

\*\*\*\* Evans Eletroselenium Ltd, modelo 240 Mark 2.

A faixa de temperatura de fusão das ligas foi determinada a partir das curvas de variação de temperatura com o tempo durante o aquecimento da liga até a sua total liquefação, seguida de resfriamento até a total solidificação.

Como a fundição odontológica assume um papel de extrema importância na odontologia, pois a grande maioria dos trabalhos de prótese utiliza o processo de fundição de precisão, também conhecido por processo de cera perdida ou fundição sob pressão, os corpos de prova para os demais ensaios foram preparados por este processo.

O ensaio de fundibilidade foi realizado de acordo com os métodos de Asgar<sup>1</sup> e de Presswood<sup>12</sup> com corpos de prova em forma de espiral e de rede, respectivamente.

Os ensaios mecânicos realizados foram os seguintes: dureza e tração, executados de forma convencional. O corpo de prova usado para tração tinha a forma e dimensões indicadas na Figura 2. Este ensaio foi realizado numa máquina Kratos,\* modelo K 10.000. Os ensaios de dureza foram executados num aparelho Wolpert,\*\* modelo 4T-1A, segundo o método Rockwell B, em corpos de prova em forma de moeda.

Os ensaios de corrosão foram realizados por métodos gravimétricos e eletroquímicos, tendo sido usados corpos de prova em forma de moeda (1,07 cm de diâmetro por 0,2 cm de altura) e de cilindro (0,8 cm de diâmetro por 0,5 cm de altura, respectivamente).

Os ensaios gravimétricos consistiram na determinação da perda de massa em dois tipos de ensaio: de imersão alternada e de imersão contínua. O primeiro ensaio consistiu numa adaptação dos ensaios descrito por Tuccillo & Nielson,<sup>16</sup> utilizado na determinação do tempo de manchamento. Este ensaio foi realizado a 38°C, durante 24 horas. O ensaio de imersão contínua foi conduzido a temperatura ambiente, em flocos tipo Erlenmeyer de 1.000 ml, por um período de 4 a 6 semanas.

Os ensaios eletroquímicos compreenderam a determinação do potencial de corrosão e das curvas de polarização potenciodinâmicas. O eletrodo de referência era de calomelano saturado (ECS) e o contra-eletrodo era uma rede cilíndrica de platina. O potencial de corrosão foi medido com um multímetro digital, modelo 3465A,\*\*\* enquanto as curvas de polarização foram levantadas com um potenciostato modelo 173\*\*\*\* acoplado a um programador universal modelo 175, ambos do mesmo fabricante.

As soluções empregadas nos ensaios de corrosão foram: NaCl 0,5N, Na<sub>2</sub>S 5g.1<sup>-1</sup>, ácido cítrico 0,3g.1<sup>-1</sup> e saliva artificial de composição proposta por Ewers et al.<sup>6</sup> e Brugirard & Mazille.<sup>2</sup> Elas foram preparadas com reagentes p.a.

\* Kratos do Brasil Ltda.

\*\* Equipamentos Wolpert S.A.

\*\*\* Hewlett - Packard - USA.

\*\*\*\* EG & G Princeton Applied Research.

O exame metalográfico foi realizado tanto por microscopia ótica como por microscopia eletrônica de varredura.

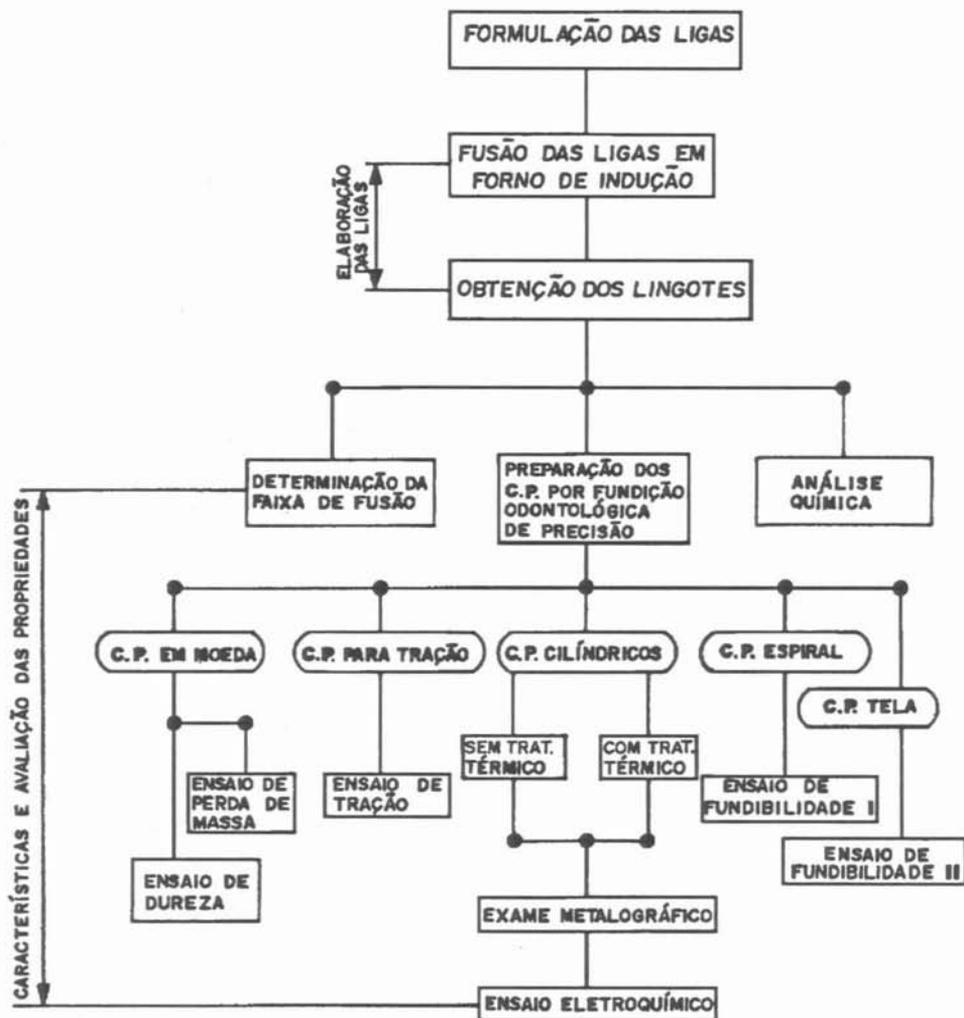


FIGURA 1 - Fluxograma do trabalho experimental.

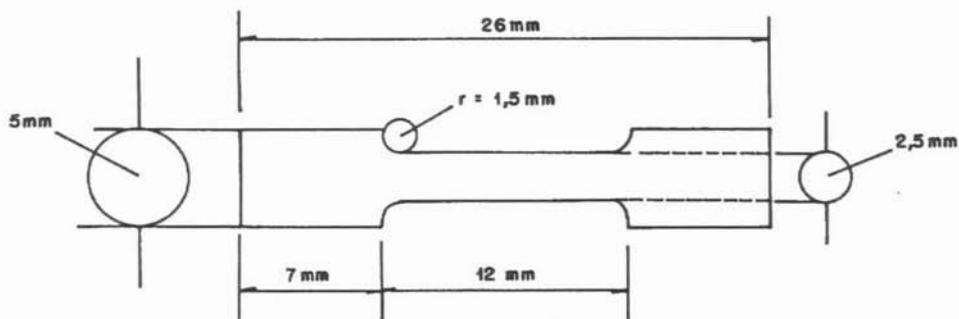


FIGURA 2 – Corpo de prova utilizado nos ensaios de tração.

## Resultado e discussão

### Formulação das ligas

Em qualquer processo de desenvolvimento de novas ligas, a etapa crítica é, sem dúvida, a da formulação. No presente estudo, essa etapa se baseou fundamentalmente nos seguintes pontos:

- conhecimento prévio que se tinha das ligas não áuricas para uso odontológico;
- informações sobre as estruturas das ligas a partir dos diagramas de fases e literatura em geral;
- informações sobre o efeito dos elementos de liga sobre as propriedades tais como fundibilidade, propriedades mecânicas, resistência à corrosão e outras;
- informações obtidas nos ensaios realizados num processo contínuo de realimentação sobre os efeitos positivos de uma nova formulação.

Dessa forma, foram formuladas 34 diferentes ligas, cuja composição nominal é dada na Tabela 1. As ligas comerciais Goldent e Duracast foram utilizadas como elementos de comparação.

Numa primeira fase do trabalho, procurou-se privilegiar a adição de paládio às ligas Cu-Zn-Al e Cu-Zn-Al-Ni, com o teor de Pd variando na faixa de 3 a 7% e apresentando os elementos manganês e silício na faixa de impurezas (= 0,6%) (ligas X,1 a 5 e XXIII a XXVI). Essas ligas não se mostraram satisfatórias, basicamente por apresentarem uma intensa oxidação durante o processo de fundição odontológica, além de possuírem baixa fluidez e grande porosidade. Um outro inconveniente é o elevado custo do paládio.

Tabela 1 – Composição química nominal das ligas fundidas neste trabalho (% em massa)

Ligas	Cu	Ag	Zn	Al	Ni	Pd	Fe	Mn	Soma dos outros elementos
X	77,0	-	13,0	4,5	-	5,5	-	-	-
1	76,0	-	9,4	6,0	5,0	3,0	-	-	Mn + Si = 0,6
2	76,0	-	9,0	6,4	5,0	3,0	-	-	Mn + Si = 0,6
3	76,0	-	9,1	6,3	5,0	3,0	-	-	Mn + Si = 0,6
4	75,6	-	9,5	6,3	5,0	3,0	-	-	Mn + Si = 0,6
5	75,6	-	9,3	6,5	5,0	3,0	-	-	Mn + Si = 0,6
XXIII	77,0	-	10,0	4,5	5,5	5,5	-	-	-
XXIV	75,0	-	10,0	4,5	5,5	5,0	-	-	-
XXV	75,0	-	10,0	4,5	5,5	4,5	-	-	Mn + Si = 0,54
XXVI	76,5	-	10,0	4,5	5,5	3,0	-	-	Mn + Si = 0,54
XII	77,0	-	12,0	4,0	-	5,0	-	2,0	-
27	77,0	-	5,5	5,5	6,0	3,0	-	2,0	Si = 1,0
28	77,0	-	6,5	4,5	6,0	3,0	-	2,0	Si = 1,0
CHIODI	67,0	12,0	20,0	-	-	-	-	-	Si = 1,0
I	60,0	26,0	7,0	-	-	7,0	-	-	-
XIV	70,0	18,0	5,0	4,0	-	3,0	-	-	-
XVII	75,0	5,5	10,0	4,0	-	5,5	-	-	-
XXII	67,0	12,0	13,0	4,0	3,0	-	-	-	Si = 1,0
11	75,6	-	10,5	6,3	5,0	-	-	-	Mn + Si + P + Sn = 0,8
12	76,0	-	12,0	6,5	5,0	-	-	-	Mn = 0,5
13	76,0	-	12,0	6,2	5,0	-	-	-	Mn + Si + P = 0,8
14	76,0	-	11,5	5,0	5,0	-	-	-	Mn + Cr + Nb + Mo = 1,6
15	78,0	-	10,0	6,0	5,0	-	-	-	Mn + Si + P + Sn = 1,0
16	80,0	-	10,0	6,0	3,0	-	-	-	Mn + Si + P + Sn = 1,0
17	80,0	-	10,0	6,0	3,0	-	-	-	Mn + Si + P + Sn = 1,0
18	80,0	-	8,0	6,0	5,0	-	-	-	Mn + Si + P + Sn = 1,0
30	77,0	-	12,1	4,5	5,5	-	-	-	Mn + Fe + Cr + Nb + Mo = 0,87
31	77,0	-	11,6	4,5	5,5	-	-	-	Mn + Fe + Cr + Nb + Mo = 1,37
Be-I	80,0	-	9,8	6,0	3,0	-	-	-	Mn + Si + Be + P + Sn = 1,2
Be-II	80,0	-	9,5	6,0	3,0	-	-	-	Mn + Si + Be + P + Sn = 1,5
XX	77,0	-	11,0	4,5	5,5	-	-	-	In = 2,0
10	80,0	-	6,1	6,3	5,0	-	-	2,0	Si + P + Sn = 0,6
29	77,0	-	7,0	6,5	6,0	-	-	2,0	Si + Cr = 1,5
XXI	75,0	-	12,0	6,0	4,0	-	-	3,0	-
Goldent*	77	-	12,8	4,5	5,6	-	-	-	-
Duracast*	80,8	-	-	9,27	3,8	-	4,2	1,6	-

\* Ligas comerciais.

Numa segunda fase foram testadas ligas de Cu-Zn e Cu-Zn-Al com adições de prata e paládio (ligas I, XIV, XVII e XXII). Estas também não tiveram o comportamento esperado por razões semelhantes às do grupo anterior, acrescidas de uma baixa resistência à corrosão. Além disso, a adição de prata provocou clareamento das ligas (exceto na liga XVII), o que é esteticamente indesejável.

A fase seguinte foi as das ligas com elevado teor de manganês (2 ou 3%) (ligas XII, 27, 28, 10, 29 e XXI). Essas ligas foram descartadas por apresentarem baixa ductilidade, fragilidade e elevada oxidação superficial durante a fundição odontológica.

Na fase final, após o acúmulo de experiências com as ligas anteriores, os esforços foram concentrados na liga Cu-Zn-Al-Ni, à qual foram adicionados diversos elementos, individualmente ou em conjunto, em teores cuja soma normalmente era inferior a 1,5%. Fazem parte desta fase as ligas II a 18, 30, 31, Be-I, Be-II e XX. Antes de se chegar às ligas Be-I e Be-II observou-se que a liga 16 apresentava um desempenho superior às demais ligas do conjunto, não estando ainda totalmente satisfatórias a sua fluidez e resistência à corrosão. A adição de berílio, em teor não superior a 0,5% a liga 16, inspirada num trabalho de Brusick<sup>3</sup> sobre passividade, deu origem às ligas Be-I e Be-II. Nesta etapa, obteve-se uma sensível mudança na qualidade, pois a adição de Be provocou mudanças importantes, a saber: diminuiu significativamente a oxidação superficial por chama direta, melhorou a fluidez, abaixou as temperaturas de início e final de fusão e melhorou a resistência à corrosão. Chegou-se, assim, a uma liga com boas potencialidades para uso odontológico.

## **Propriedades mecânicas**

As propriedades mecânicas (dureza, tensão de ruptura e alongamento), determinadas para as principais ligas investigadas, estão na Tabela 2. Em odontologia, ligas com dureza inferior a 30 HRB não são recomendadas. As demais durezas são aceitáveis, porém a faixa adequada é a de 55 a 65 HRB. Quanto à tensão de ruptura e alongamento, praticamente todas as ligas podem ser consideradas como satisfatórias, se bem que alongamentos na faixa de 10-12% são considerados mais adequados.

## **Faixa de temperatura de fusão**

Os resultados provenientes dos ensaios para a determinação da faixa de fusão estão na Tabela 3. Valores menores desta faixa ( $\Delta T$ ), em geral conduzem a uma melhor qualidade na fundição odontológica, sendo consideradas adequadas faixas inferiores a 60°C. Temperaturas de fusão em torno de 900°C são também desejáveis, visto serem estas típicas das ligas de ouro.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas das ligas mais importantes, ordenadas segundo a dureza decrescente

Liga	Dureza HRB	Tensão de ruptura (kgf.cm <sup>-2</sup> )	Alongamento (%)
31	78,0 ± 1,2	3963 ± 16	4,8 ± 1,3
Be-II	72,3 ± 0,9	4575 ± 1	5,5 ± 0,3
29	68,0 ± 0,1	5318 ± 17	18,5 ± 1,6
Be-I	64,3 ± 0,5	3975	7,2 ± 2,0
Duracast*	60,0 ± 6,5	2675 ± 3	9,0 ± 3,9
13	60,0 ± 1,2	4812 ± 13	11,6 ± 1,2
30	60,0 ± 1,8	4653 ± 13	13,0 ± 2,0
Goldent*	59,0 ± 1,3	4249 ± 14	13,0 ± 2,7
17	58,0 ± 1,4	3251 ± 28	9,2 ± 1,0
12	56,0 ± 1,3	4134 ± 17	12,8 ± 1,3
16	56,0 ± 1,0	3816 ± 16	13,0 ± 1,0
15	52,0 ± 2,9	3097 ± 18	5,8 ± 1,5
1	51,0 ± 4,3	3777 ± 11	15,5 ± 1,6
3	47,0 ± 1,4	3265 ± 18	21,4 ± 1,4
5	46,0 ± 1,1	3857 ± 11	19,8 ± 1,6
11	39,0 ± 5,4	3204 ± 9	5,7 ± 1,1
10	31,0 ± 5,4	3383 ± 18	21,2 ± 1,0
XVII	28,0 ± 3,7	3073 ± 12	12,0 ± 2,0
XXVI	27,0 ± 3,3	2682 ± 34	15,3 ± 5,3

\* Ligas comerciais.

### **Ensaio de fundibilidade**

A dispersão dos resultados nos dois tipos de ensaio de fundibilidade foi tão grande que os mesmos não foram levados em consideração na avaliação das ligas.

### **Ensaio de corrosão**

Dos ensaios gravimétricos, o de imersão alternada, possivelmente devido ao curto tempo de duração, não conduziu a resultados satisfatórios.

Os ensaios de imersão contínua foram mais significativos e permitiram proceder a uma razoável avaliação do desempenho das diferentes ligas. Os resultados em saliva artificial estão apresentados na Figura 3. Convém lembrar, no entanto, que a avaliação definitiva somente será conclusiva após os ensaios *in vivo*.

As curvas de polarização levantadas nos diferentes meios não permitiram estabelecer grandes diferenciações entre as diferentes ligas, e as taxas de corrosão

determinadas a partir das mesmas foram muito discrepantes das obtidas nos ensaios gravimétricos. Curvas de polarização típicas em saliva artificial são do tipo das indicadas na Figura 4 para a liga Be-II, após fundição odontológica e tratada termicamente (TT) a 850°C durante 1 hora, seguido de resfriamento em água gelada. Constatou-se que este tratamento melhora a resistência à corrosão segundo o exame metalográfico; isso seria devido a uma alteração da estrutura dentrítica de fusão numa estrutura mais homogênea.

Tabela 3 – Resultados dos ensaios de curvas de resfriamento para determinar a faixa de fusão das ligas de cobre

Liga	Temperatura de início de fusão (°C) (valores médios)	Temperatura de final de fusão (°C) (valores médios)	Faixa de fusão (°C)
12	999	1019	20,0
16	968	1006	38,0
13	930	974	44,0
XXI	968	1012	44,5
1	967	1019	52,0
Be-I	930	982	52,0
11	949	1006	57,0
Be-II	949	1006	57,0
18	955	1025	70,0
31	930	1006	76,0
XXVI	994	1071	77,0
Goldent*	987	1019	32,0
Duracast*	981	1045	64,0

\* Ligas comerciais.

### Avaliação geral do desempenho das ligas

Adotando um critério de atribuição de notas de 1 a 5 às principais propriedades das ligas, excluindo-se o de resistência à corrosão, face as discrepâncias observadas nos diferentes ensaios, foram obtidas as avaliações indicadas na Tabela 4. Nota-se que segundo estas avaliações a liga Be-II é a que mais se aproxima de uma liga de outro tipo III. As ligas de ouro são consideradas padrão em odontologia.

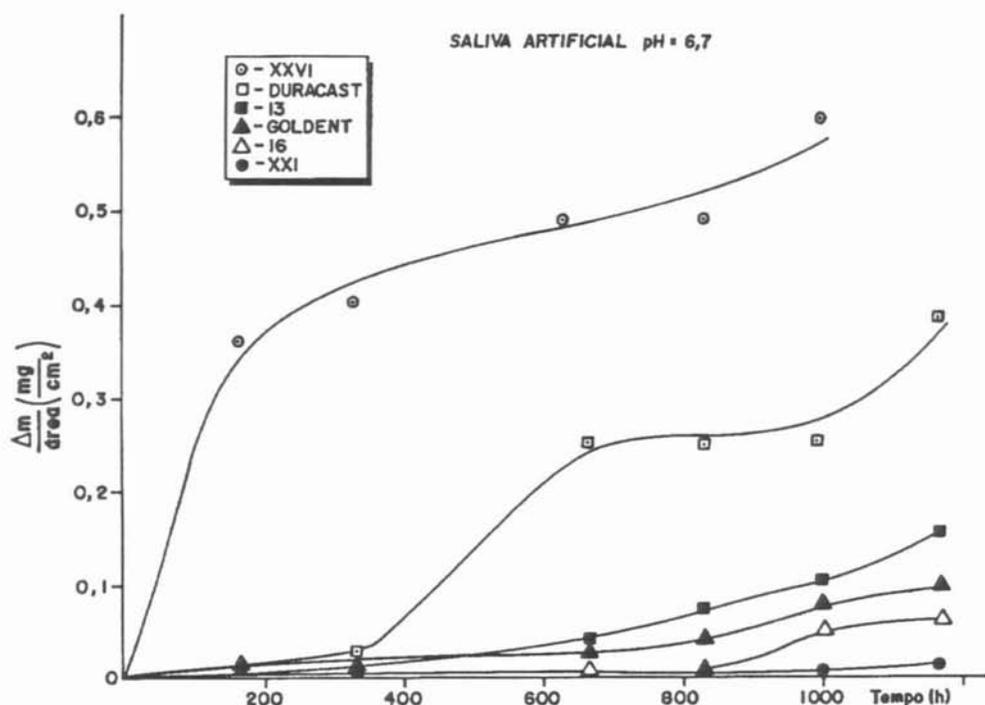


FIGURA 3 – Ensaio de perda de massa com o tempo em solução de saliva artificial, pH = 6,7.

Tabela 4 – Avaliação geral do desempenho da ligas

Liga Nº	Fundição odontológica (Peso 2)	Fundibilidade (Peso 1)	Alongamento e dureza (Peso 1)	Início de fusão e $\Delta T_f$ (Peso 1)	Estética (Peso 2)	Média ponderada
16	$4 \times 2 = 8$	5	5	3	$3 \times 2 = 6 \frac{27}{7} =$	3,86
XXVI	$2 \times 2 = 4$	-	3	1,5	$3 \times 2 = 6 \frac{14,5}{6} =$	2,42
Be-II	$4 \times 2 = 8$	5	3	4,5	$4 \times 2 = 8 \frac{28,5}{7} =$	4,07
Goldent*	$3 \times 2 = 6$	5	5	3,0	$3 \times 2 = 6 \frac{25}{7} =$	3,57
Duracast*	$2 \times 2 = 4$	2	4,5	2	$3 \times 2 = 6 \frac{18,5}{7} =$	2,64
Ouro Tipo III*	$5 \times 2 = 10$	3	5	5	$5 \times 2 = 10 \frac{33}{7} =$	4,71

\*Ligas comerciais.

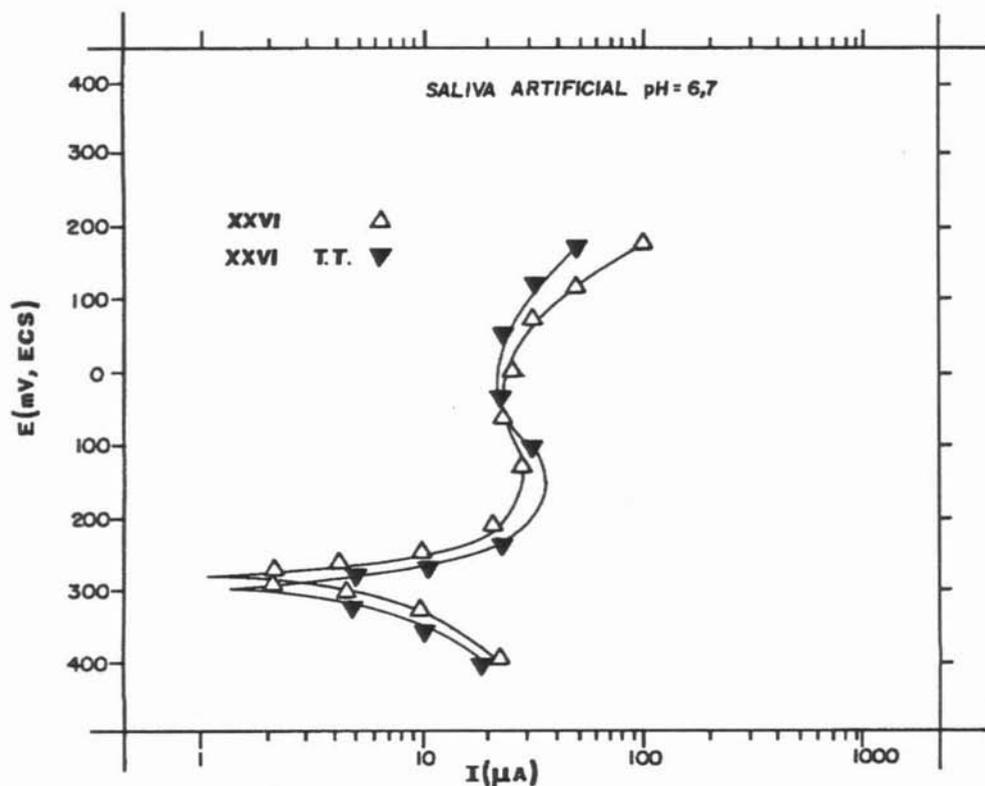


FIGURA 4 - Curvas de polarização em meio de saliva artificial, pH = 6,7.

## Conclusão

Das diversas ligas investigadas, a liga designada com Be-II, de composição nominal 80% Cu-9,5% Zn - 6% Al - 3% Ni, e com adições de Mn, Si, P, Sn e Be de até 1,5% em massa apresentou características metalúrgicas, mecânicas e de resistência à corrosão que a qualificam para uso em odontologia. As suas características mais satisfatórias são a facilidade de fusão, baixa oxidação superficial durante a fundição odontológica, permitindo a percepção do momento exato de fusão, baixas temperaturas de início e final de fusão, boa fluidez e bom acabamento marginal. As suas principais desvantagens são a elevada dureza e o baixo alongamento. As suas propriedades podem ser melhoradas mediante um tratamento térmico de homogeneização a 850°C.

Esta liga já está sendo testada clinicamente pela Faculdade de Odontologia de Bauru-USP há aproximadamente cinco anos e meio e vem mostrando um bom desempenho no ambiente bucal.

GUASTALDI, A. C., WOLYNEC, S. Development of the copper base alloy for dental uses. *Rev. Odontol UNESP*. São Paulo, v. 23, n. 1, p. 159-171, 1994.

- **ABSTRACT:** *Alternative copper base alloys for dentistry purposes were investigated with the objective to develop alloys with improved properties as compared to those of alloys available on the market. The investigation covered all the production process of alloys and the dental casting techniques. The properties related to dental workability, the mechanical properties and the corrosion resistance were compared to that of two commercial copper based alloys and the type III golden alloy. As a result an alloy named Be-II of the system Cu-Zn-Al-Ni, with small additions of Mn, Si, Sn, P and Be, was obtained, displaying properties that qualify it for use in dentistry.*
- **KEYWORDS:** *Dental alloys; corrosion; copper alloys.*

## Referências bibliográficas

1. ASGAR, K. Noble and base metal alloys for crown and bridge applications, In: CRAIG, R. G. *Dental materials review*, Michigan: University of Michigan, p. 112-22, 1977.
2. BRUGIRARD, J., MAZILLE, H. Sur le comportement électrochimique de quelques métaux et alliages dentaires. *Chir. Dent. Fr.*, v. 41, p. 33-50, 1971.
3. BRUSIC, V. Passivation and passivity. In: DIGGLE, J. W. (Ed.) *Oxides and oxide films*. New York: Marcel Dekker, p. 1-89, 1972.
4. BUSATO, A. L. S. et al. Análise dos óxidos superficiais em ligas não áureas relacionadas com revestimentos para fundição. *Estomatol. Cult.*, v. 13, p. 83-6, 1983.
5. COUTINHO, T. de A. *Metalografia de não ferrosos: análise e prática*. São Paulo: Edgard Blucher, p. 128, 1980.
6. EWERS, G. I. et al. The corrosion of dental alloys in the oral environment. *J. Electroanal. Chem.* v. 118, p. 275-90, 1981.
7. GABRIELLI, M. F. R. Reação do tecido subcutâneo do rato ao implante de uma liga binária do sistema Cu-Al: avaliação de níveis séricos de cobre. *Rev. Paul. Odontol.*, v. 9, p. 49-62, 1987.
8. GUASTALDI, A. C. et al. Estudo comparativo de ligas metálicas não preciosas utilizadas em odontologia: caracterização química e ensaios de corrosão. In: SIMPÓSIO BRASILEIRO DE ELETROQUÍMICA E ELETROANALÍTICA, 4, São Carlos, 1984. *Anais...*, p. 531-6.
9. NAKAZATO, R. Z. et al. corrosão eletroquímica da liga Cu-Al-Ag. In: SEMINÁRIO NACIONAL DE CORROSÃO, 12, Salvador, 1985. *Anais...*, p. 62-73.

10. NAKAZATO, R. Z. et al. Sobre a liga Cu-Al-Ag. I. Estudos de corrosão em diferentes meios. *Rev. Paul. Odontol.*, v. 8, n. especial, p. 10-8, 1986.
11. PORTO, C. L. A. *Liga do sistema cobre-alumínio: estudo comparativo de precisão de fundição. Efeito de enceramento, tipo de preparo e alívio interno.* Araraquara, 1983. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
12. PRESSWOOD, R. P. The castibility of alloys for small castings. *J. Prosthet. Dent.*, v. 50, p. 36-9, 1983.
13. SARKAR, N. K. SEM and X-ray microanalysis of *in vitro* corrosion of copper-zinc alloy. *J. Prosthet. Dent.*, v. 45, p. 292-5, 1981.
14. SILVA FILHO, F. P. M. *Ligas do sistema cobre-alumínio, efeito de ligas, técnicas de fusão e tratamentos térmicos na contração de fundição.* Araraquara, 1983. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Odontologia, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”.
15. SIMONETTI, E. L. *Dentística restauradora: ligas do sistema cobre-alumínio.* São Paulo, 1975. Tese (Livre Docência) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.
16. TUCCILLO, J. J., NIELSON, J. P. Observation of onset of sulfide tarnish on gold base alloys. *J. Prosthet. Dent.*, v. 25, p. 629-37, 1971.

Recebido em 20.4.1993.