

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO TÉRMICO NA RESISTÊNCIA À CORROSÃO DE LIGAS METÁLICAS ALTERNATIVAS À BASE DE COBRE*

José Cláudio Martins SEGALLA**

Welington DINELLI***

José MONDELLI^I****

Antonio Carlos GUASTALDI*****

- **RESUMO:** Avaliou-se neste trabalho a resistência à corrosão de cinco ligas metálicas à base de cobre, sendo duas comerciais, Duracast e Goldent, e três experimentais, CuBe₁, CuBe₂ e MID₁, em função de tratamentos térmicos aplicados. Os corpos-de-prova foram obtidos por fundição odontológica de precisão e tratados termicamente, em duas condições distintas: bruto de fundição (T₀) e após tratamento térmico (T₁). Para os testes de resistência à corrosão por imersão contínua, foram utilizados dois meios que simulam agentes agressivos da cavidade bucal: saliva artificial e sulfeto de sódio a 1%. Os ensaios de corrosão foram realizados nos tempos de 1, 24 e 48 horas, 7 e 15 dias, sendo fixados, para a sua avaliação, níveis de oxidação e corrosão numa escala de 0 a 7. De posse dos resultados, foi possível concluir que: a liga MID₁ apresentou melhor resistência à corrosão, tanto em saliva artificial como em

* Resumo da Tese de Doutorado – Área de Dentística Restauradora – Faculdade de Odontologia – UNESP – 14801-903 – Araraquara – SP.

** Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese – Faculdade de Odontologia – UNESP – 14801-903 – Araraquara – SP.

*** Departamento de Odontologia Restauradora – Faculdade de Odontologia – UNESP – 14801-903 – Araraquara – SP.

**** Departamento de Odontologia Restauradora – Faculdade de Odontologia – USP – 17.045.000 – Bauru – SP.

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

solução de sulfeto de sódio a 1%; o tratamento térmico (T_1) melhorou o comportamento da liga MID₁, especialmente quando imersa em solução de sulfeto de sódio.

- PALAVRAS-CHAVE: Ligas dentárias; tratamento térmico; corrosão.

Introdução

A necessidade de substituição das ligas à base de ouro, em função do seu alto custo, fez surgir no comércio odontológico uma grande quantidade de ligas metálicas alternativas. Graças ao baixo custo que representam as ligas à base de cobre, estas são muito utilizadas atualmente, em cerca de 70% dos trabalhos odontológicos de rotina.

Após a grande valorização do ouro, ocorrida na década de 1940, em razão de sua escassez no período da Segunda Guerra Mundial, a procura por ligas metálicas alternativas preferencialmente às ligas de ouro tem sido incansável por parte de muitos clínicos e pesquisadores.^{4,6,9,11,13,14,17,18,19,20,21,22} Por conta disso, grande desenvolvimento tem sido alcançado dentro da Odontologia com a utilização dessas ligas em algumas especialidades odontológicas. Muitos testes com ligas semi-preciosas e não nobres envolvendo aspectos como tipos de fundição, tratamentos térmicos, tipo de revestimento, resistência à corrosão, propriedades mecânicas etc. foram motivo de estudo para vários pesquisadores, dentre os quais Ingersoll,⁹ Jorgensen,¹⁰ Fusayama et al.,⁴ Mondelli,¹¹ Simonetti¹⁹ e outros.

O notório desenvolvimento das ligas não-nobres, as suas aplicações práticas em outros setores da Ciência, especialmente no campo da Metalurgia,¹⁵ e as alterações tecnológicas no campo da prótese dentária levaram os pesquisadores a obter ligas com melhores propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas. Atentos aos avanços alcançados pelas ligas metálicas alternativas, Mondelli et al.¹² iniciaram estudos sobre ligas à base de cobre e de outras composições que apresentaram resultados aceitáveis tanto laboratoriais como clínicos. Entretanto, em uma das conclusões obtidas foi assinalado que, mesmo se mostrando semelhantes às ligas de ouro em muitas propriedades, são elas ainda passíveis de sofrer manchamento, perda de brilho e corrosão superficial, quando em contato com os fluidos bucais.

Um dos pontos críticos a serem mais bem pesquisados diz respeito à fundição. Segundo Silva Filho et al.,¹⁸ a fundição de ligas de cobre com

maçarico gás-ar absorve maior quantidade de óxidos, que são deslocados do interior dos grãos para os limites granulares durante a solidificação. Os autores admitem também que, com uma grande quantidade de óxidos preenchendo o espaço entre os grãos cristalinos, a liga se torna mais sensível a ataques químicos.

Outro ponto crítico se apresenta na dieta alimentar aliada à higiene bucal, pois sabe-se que o ânion sulfídrico que é ingerido por meio de alimentos (cebola, ovos, feijão etc.), ou liberado em decorrência da atividade antimicrobiana, faz que esse meio torne-se mais propício à corrosão das ligas metálicas não-nobres. O mesmo ocorre com relação ao ácido fosfórico (refrigerantes), ácido cítrico (sucos cítricos) e cloreto de sódio e potássio, presentes também na alimentação.¹²

Diante de incertezas quanto às técnicas a serem empregadas para a obtenção das melhores propriedades que as ligas alternativas possam oferecer, e em razão de sua grande utilização na rotina odontológica, estudaram-se algumas ligas alternativas experimentais à base de cobre, tratando-as termicamente e comparando-as com aquelas encontradas no mercado, no tocante à resistência a manchamento, oxidação e corrosão.

Material e método

Foram selecionadas cinco ligas metálicas à base de cobre, sendo duas comerciais e as outras três ligas experimentais (Quadro 1).

Quadro 1 – Ligas utilizadas

Liga	Composição básica	Fabricante
Duracast MS	Cu-Al	Dental Gaúcho Marquat & Cia. Ltda., Brasil
Goldent LA	Cu-Zn	AJE Comércio e Representação Ltda., Brasil
Liga CuBe ₁	Cu-Zn-Al	Departamento de Dentística, FOB-USP
Liga CuBe ₂	Cu-Zn-Al	Departamento de Dentística, FOB-USP
Liga MID ₁	Cu-Ni	Departamento de Dentística, FOB-USP

Obtenção dos corpos-de-prova

Para obtenção dos corpos-de-prova em forma de discos, foi confeccionada uma placa metálica quadrada com quatro perfurações cilíndricas, tendo cada uma 11 mm de diâmetro por 5 mm de altura, que serviu

de matriz para obtenção dos padrões de fundição em cera azul para incrustações (Sybron-Kerr, Ind. e Com. Ltda.).

Em uma base formadora de cadinho foram montados dois padrões de cera, unidos individualmente a um conduto de alimentação plástico pré-fabricado (Labordental Ltda. Com. e Ind.) ligando-se a cada padrão um filete de cera n.3 (D. C. L. – Dentária Campineira Ltda.) para formação de canais de ventilação. Para a inclusão, foi utilizado revestimento (Cristobalite – Kerr Ind. e Com. Ltda.) e posteriormente foram feitas as fundições pelo sistema maçarico gás-ar. Ao final desta, foram obtidos 4 corpos-de-prova para cada liga pesquisada, totalizando 20 corpos-de-prova para as cinco ligas utilizadas. Todos os corpos-de-prova foram submetidos a polimento metalográfico, empregando-se, em seqüência, lixas d'água Norton de granulação 180, 280, 360, 400, 600 e 800, e finalmente disco de feltro para polimento final, primeiro com pedra-pomes e a seguir com branco de espanha.

Procedimentos para tratamento térmico

Os procedimentos efetuados foram os seguintes:

- *Bruto de fundição (T_0):* Nesta condição, o conjunto anel/revestimento/liga metálica foi removido da centrífuga e colocado sobre uma bancada até atingir a temperatura ambiente, obtendo-se, assim, corpos-de-prova em estado bruto de fundição.
- *Tratamento térmico (T_1):* Dois corpos-de-prova de cada liga, escolhidos aleatoriamente, foram levados a um forno EDG FA-IV, sendo submetidos a um tratamento homogeneizador por 24 horas a 500°C e, a seguir, resfriados em água gelada ($\pm 5^\circ\text{C}$). Em seguida, os corpos-de-prova voltaram ao forno e foram aquecidos por 3 horas a 900°C, seguindo-se novamente um resfriamento brusco em água gelada.²²

Ensaio de resistência à corrosão por imersão contínua

Os 4 corpos-de-prova de cada liga foram separados aleatoriamente, sendo dois na condição T_0 e dois na condição T_1 , tendo sido mergulhados em saliva artificial e em solução de sulfeto de sódio a 1%. Cada becker continha um único corpo-de-prova e o conjunto becker + corpo-de-prova + solução química foi colocado no interior de uma estufa de

isopor, acoplada com termostato para controle de temperatura ($37 \pm 1^\circ\text{C}$), funcionando como cabine de umidade.

Os corpos-de-prova foram avaliados após imersão contínua em períodos de tempo de 1, 24, 48 horas, 7 e 15 dias. Para obtenção dos valores relacionados com o processo de manchamento, oxidação e corrosão das ligas, dois examinadores previamente calibrados seguiram um critério já estabelecido por Dinelli,² atribuindo valores numéricos às alterações durante o processo (Quadro 2).

Quadro 2 – Critério de avaliação para as alterações superficiais

0	Ausência de alterações
1-3	Alterações ligeiras 1. Ligeira perda de brilho 2. Formação da camada de óxidos 3. Ligeira alteração de cor
4-6	Alterações de média e alta intensidades 4. Alteração de cor de média intensidade 5. Alteração intensa de cor 6. Camada escura de oxidação generalizada
7	Alterações inbtensas – corrosão generalizada 7. Corrosão generalizada

Resultado e discussão

Por meio de avaliação visual dos testes de resistência à corrosão por imersão contínua em saliva artificial e sulfeto de sódio a 1%, foram obtidos os resultados médios contidos nas Tabelas 1 e 2, a seguir:

Tabela 1 – Valores médios obtidos por meio da avaliação visual nos testes por imersão contínua em saliva artificial

Liga composição	CuBe ₁		CuBe2		MID1		Duracast		Goldent	
	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁
1 hora	1	0	0	0	0	0	0	0	0	0
24 horas	2	1	2	1	1	1	1	1	1,5	2
48 horas	2	1	2	2	1	1	2,5	2	2	2
7 dias	3	2	2	2,5	2	1	2,5	2	2,5	3
15 dias	3	3	3	3	2	1	3	2	3	3

Tabela 2 – Valores médios obtidos por avaliação visual nos testes por imersão contínua em sulfeto de sódio a 1%

Liga composição	CuBe ₁		CuBe ₂		MID1		Duracast		Goldent	
	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁	T ₀	T ₁
1 hora	2	4	2	4	1,5	1	4	4	2	2
24 horas	4	5	5	4	2,5	1	5	6	5	6
48 horas	5	6	5	4	3,5	1	6	6	6	6
7 dias	7	7	7	7	5	1	7	7	7	7
15 dias	7	7	7	7	6	1	7	7	7	7

Observa-se nas Tabelas 1 e 2 que, após 15 dias de imersão contínua em solução de saliva artificial e sulfeto de sódio a 1%, a liga MID₁ na condição T₁ mostrou os melhores resultados, especialmente na solução de sulfeto de sódio a 1%, que comprovadamente é um meio de imersão muito mais agressivo do que a saliva artificial, como também atestam Andrade et al.,¹ Holland,⁸ Nagai,¹³ Santos et al.¹⁶ e Mondelli et al.¹² que, utilizando ligas à base de cobre imersas nesses mesmos meios, obtiveram os piores resultados quanto a manchamento e resistência à corrosão no meio de sulfeto de sódio.

Entretanto, Mondelli et al.,¹² que utilizaram ligas de cobre e vários meios de imersão, entre eles o sulfeto de sódio, afirmaram que “esses meios de imersão, pela ação que promovem, fogem da realidade clínica ao se considerar que a presença desses elementos na saliva é de aproximadamente 0,005 gramas para 1.000 ml, ao passo que as soluções empregadas foram a 0,5%, ou seja, 4,955 gramas por 1.000 ml”. Este relato só vem corroborar o excelente resultado mostrado pela liga MID₁ quando tratada termicamente (T₁), o que nos leva a opinar favoravelmente quanto ao comportamento desta diante de pesquisas clínicas.

Ficou constatado também que, para a liga MID₁, o tratamento térmico (T₁) imposto, que foi baseado no trabalho de Zotov et al.,²² melhorou significativamente a resistência à corrosão desta liga, pois segundo esses autores, tempos de aquecimento mais prolongados e temperaturas mais elevadas provocaram mudanças estruturais que aumentam as resistências mecânicas e a resistência à corrosão de ligas à base de cobre, o que entretanto não se verificou para as ligas CuBe₁, CuBe₂, Duracast e Goldent. Para estas ligas, nossos resultados estão de acordo com os obtidos por Andrade et al.,¹ Mondelli et al.,¹² Francisconi,³ Geis-Gerstorfer & Weber⁵ e Guastaldi et al.⁷

Sabe-se que as ligas que contêm os elementos níquel e cromo possuem grande resistência à corrosão quando em contato com sulfeto de

sódio, pelo fato de suas composições químicas não possuírem os elementos cobre e prata que, na presença desse meio de imersão (sulfeto de sódio), reagem formando sulfeto de cobre (CuS) na superfície das ligas, mostrando uma camada aderente ou semi-aderente que provoca manchamento, perda de brilho e coloração escura de difícil remoção.^{7,12} Nossos resultados para a liga MID₁ (à base de Cu-Ni) que, embora contendo Ni (21%) e Cr (5%), apresenta também uma concentração em peso maior de cobre na liga (53%), mostraram discordância com as considerações acima, pois a liga MID₁ na condição T₁ exibiu altíssima resistência à oxidação e corrosão quando imersa em solução de sulfeto de sódio a 1%, o que nos possibilita dizer que o tipo de tratamento térmico utilizado provocou inegáveis melhorias na propriedade de resistência à corrosão, talvez em razão de uma melhor homogeneização ocorrida na estrutura metalúrgica da liga.¹⁸ Para as demais ligas testadas (CuBe₁, CuBe₂, Duracast MS e Goldent LA), que também contêm níquel em suas composições, porém em pequenas concentrações em peso, o tratamento T₁ não causou nenhuma melhora quanto à resistência à corrosão, embora também tenha ocorrido uma homogeneização de suas microestruturas.¹⁸

Conclusão

Após obtenção dos resultados, parece-nos válido concluir que:

- a liga MID₁ foi a que apresentou maior resistência à corrosão nos meios de imersão empregados (saliva artificial e sulfeto de sódio a 1%);
- o tratamento térmico (T₁) aplicado melhorou sobremaneira o comportamento da liga MID₁, especialmente em solução de sulfeto de sódio a 1%;
- o meio de imersão sulfeto de sódio a 1% mostrou-se, de uma maneira geral, mais agressivo do que a saliva artificial, para as ligas à base de cobre.

SEGALLA, J. C. M. et al. Effect of heat treatment on corrosion resistance of alternative copper alloys. *Rev. Odontol. UNESP (São Paulo)*, v.27, n.1, p.165-173, 1998.

- **ABSTRACT:** *It was evaluated the resistance to corrosion, due to thermic treatment, upon five different copper alloys: Duracast and Goldent (commercial) and CuBe₁, CuBe₂ and MID₁ (experimental). Heat treatment of the evaluated alloys was determined on two different conditions: gross condition (T₀) and after thermic treatment (T₁). For the corrosion test, where used two media (artificial saliva and sodiun sulphate 1%) where levels of oxidation and corrosion were scored from 0 to 7 and evaluated after 1, 24 and 48 hours, 7 and 15 days. The results allowed us to conclude that: MID₁ alloy presented the best resistance to corrosion in utilized medium (artificial saliva and sodiun sulphate 1%); thermic treatment (T₁) improved the behavior of MID₁, mainly when immersed in sodium sulphate 1% solution.*
- **KEYWORDS:** *Copper alloys; thermic treatment; corrosion.*

Referências bibliográficas

- 1 ANDRADE, M. F. et al. Resistência à corrosão de ligas alternativas à base de cobre. *Rev. Paul. Odontol.*, v.14, n.4, p.33-6, 1992.
- 2 DINELLI, W. *Comportamento eletroquímico de amálgamas obtidos com lima-lhas de partículas de formas e tamanhos diferentes, em relação à liga de ouro.* Araraquara, 1974. 113p. Tese (Livre-Docência) – Faculdade de Farmácia e Odontologia de Araraquara, Universidade Estadual Paulista.
- 3 FRANCISCONI, P. A. S. *Efeitos da fonte de calor e tratamento térmico sobre a dureza superficial e resistência à corrosão de ligas metálicas alternativas para uso odontológico.* Bauru, 1993. 118p. Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.
- 4 FUSAYAMA, T. et al. A new copper alloy for dental use. *J. Prosthet. Dent.*, v.15, p.118-28, 1965.
- 5 GEIS-GERSTORFER, J., WEBER, H. Der Einflub von Kaliumrhodanid auf das Korrosionsverhalten edelmetallfreier Dentallegierungen. *Dtsch. Zahnarztl. Z.*, v.40, p.87-91, 1985.
- 6 GUASTALDI, A. C. *Desenvolvimento de ligas metálicas alternativas à base de cobre aplicadas à odontologia.* São Paulo, 1987. 195p. Tese (Doutorado) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo.
- 7 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...* São Carlos, 1984. p.531-6.

- 8 HOLLAND, R. I. The use of potentiodynamic polarization techniques for corrosion testing of dental alloys. *J. Dent. Res.*, v.63, sp. iss., p.293, 1984. (Abstract 1102).
- 9 INGERSOLL, C. E. A study of the effects of casting variables on the mechanical properties of base metal dental alloys. *J. Dent. Res.*, sp. iss., v.34, p.743-4, 1955. (Abstract M-19).
- 10 JORGENSEN, K. D. Co-report: casting alloys-accessory materials and techniques. *Int. Dent. J.*, v.8, p.244-6, 1958.
- 11 MONDELLI, J. Estudos sobre algumas propriedades de ligas metálicas, utilizadas na obtenção de incrustações dentais, como possíveis sucedâneas das ligas de ouro. *Rev. Fac. Odontol. São Paulo*, v.7, p.41-73, 1969.
- 12 MONDELLI, J. et al. *Estudo da resistência à corrosão e análise metalográfica de ligas metálicas alternativas à base de cobre fundidas pelo sistemas maçarico gás-ar e elétrico*. Bauru, 1989 (Relatório final – Proc. CNPq, n.3.03.802/86-3).
- 13 NAGAI, K. Corrosion testing in the mouth. *J. Nihon Univ. Sch. Dent.*, v.11, p.129-39, 1969.
- 14 PAFFENBARGER, G. C., CAUL, H. J., DICKSON, G. Base metal alloys for oral restorations. *J. Am. Dent. Assoc.*, v.30, p.852-62, 1943.
- 15 PHILLIPS, R. W. *Materiais dentários de Skinner*. 8.ed. Rio de Janeiro: Interamericana, 1984. p.178-207, 268-300, 401-10.
- 16 SANTOS, M. S. et al. Resistência à corrosão de ligas de cobre-alumínio. Estudo através de refletância aparente e análise microscópica. I – Efeito de tipo de ligas, condições e tempos. *RGO*, v.35, p.175-80, 1987.
- 17 SEGALLA, J. C. M. *Influência do tratamento térmico na dureza superficial Vickers de ligas alternativas à base de cobre*. Bauru, 1990. 97p. Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral – Área de Prótese) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.
- 18 SILVA FILHO, F. P. M. et al. Ligas do sistema cobre-alumínio. Estudo da contração de fundição e dureza Vickers. Efeito de técnicas de fusão e tratamento térmico. *Odontol. Clin.*, v.2, p.15-9, 1988.
- 19 SIMONETTI, E. L. Ligas metálicas não áuricas: sistematização, propriedades mecânicas e técnicas de fundição. *Rev. Fac. Odontol. São Paulo*, v.8, p.399-401, 1970.
- 20 _____. Dentística restauradora: ligas do sistema cobre-alumínio. I – compatibilidade biológica. *Rev. Fac. Odontol. São Paulo*, v.14, p.201-6, 1976.
- 21 VIEIRA, D. F. *Metais e ligas metálicas: noções básicas para dentistas*. 2.ed. São Paulo: Edgard Blücher, 1967. p.75-7, 97-8, 100-7, 116-9, 302.
- 22 ZOTOV, O. G. et al. Effect of manganese and nickel on the mechanical properties and structure of a Cu-Al-Zn alloy in the martensitic state. *Probl. Prochn.*, v.2, p.202-6, 1983.