

Caracterização metalúrgica de ligas de Ni-Cr para metalocerâmica

Metallurgical characterization of Ni-Cr alloys for use with porcelain

Carlos Ariel Samudio Perez*
Cezar Augusto Garbin**

RESUMO

Com o propósito de contribuir com o estudo das ligas odontológicas alternativas, são apresentados os resultados de ensaios em duas marcas comerciais de ligas a base de Ni-Cr, indicadas para trabalhos metalocerâmicos. As ligas foram analisadas nas condições de venda ("condições comercial") e após fusão odontológica ("condição de fusão") utilizando técnicas experimentais de metalografia, difração de raio-X, dureza superficial e densidade. Os resultados da análise metalográfica e de difração de raio-X mostraram que a microestrutura das ligas é marcada pela formação de uma solução sólida rica em Ni, matriz austenítica com estrutura cúbica de fase centrada (fase γ), sobre a qual se distribuem finos precipitados de fases secundárias. Os ensaios de microdureza Vickers demonstraram que as duas ligas sofrem um decréscimo dos valores de dureza superficial após submetidas a fusão. A densidade das ligas, no entanto, se mantém praticamente inalterada.

UNITERMOS:

Ligas de Ni-Cr, metalocerâmica, dureza superficial.

INTRODUÇÃO

A reabilitação bucal através de restaurações metálicas fundidas envolve diferentes fases de processamento, sendo por isso, uma das técnicas restauradoras mais complexas. O ouro e o elemento básico das primeiras ligas (ligas aurícas) empregadas para a obtenção de ligas odontológicas fundidas. Isto se justifica pelas reconhecidas qualidades apresentadas por este metal; utilidade invejável e facilidade de ser trabalhado, inalterabilidade e completa inocuidade para os tecidos. Mas, os sucessivos aumentos do custo do ouro conduziram a classe odontológica a desenvolver pesquisas na procura de ligas alternativas às ligas aurícas, na tentativa de diminuir o custo comercial, porém, sem com isto reduzir a qualidade do processo restaurador em termos de comportamento físico, químico ou biológico. Como reflexo das pesquisas, foram desenvolvidas e lançadas no mercado uma grande variedade de ligas a base de metais básicos que podem ser utilizadas na confecção de armações para prótese parcial (removível ou fixa) em restauração fundida, ou diversos tipos de coroas (metálica total, metaloplástica e metalocerâmica) e reabilitações orais completas. Estas ligas apresentam propriedades diferentes das ligas aurícas o que motivou a introdução de modificações nos processos de fabricação e fundição, como também, na técnica de laboratório. Decorrente disto e da falta de informações técnicas acessíveis muitos dos profissionais que se utilizam destas ligas empregam-nas indiscriminadamente sem saber se possuem as características que são indispensáveis e fundamentais para que possam ser utilizadas como agente restaurador eficiente. As ligas metálicas a base de níquel-cromio (Ni-Cr) começaram a ser utilizadas na confecção de armações para próteses parciais removíveis

após a depressão econômica de 1930. As excelentes propriedades mecânicas, alta dureza, grande compatibilidade com os tecidos vivos e o baixo custo destas ligas, fez com que elas se tornassem umas das mais utilizadas na fabricação de próteses fixas e unitárias em metalocerâmica desde a década de 70. A maioria das ligas Ni-Cr para metalocerâmica disponíveis comercialmente contém de 70 a 80 % de Ni, de 10 e 25 % de Cr e quantidades menores de até mais de 10 outros elementos constituintes tais como Mo, Al, Si, Fe, Ti, Co, C, Cu, Mn, Nb, Mg, B, Be, Sn, e W. A introdução destes elementos além de tornar as ligas complexas pode provocar um grande efeito sobre as suas propriedades. A presença de Mo e W, por exemplo, reduz a ductibilidade da liga, o Be além de ser endurecedor diminui a zona de fusão e elementos como Mg e Si atuam, principalmente, como agentes desoxidantes. O número continuamente crescente de ligas a base de Ni-Cr no mercado nacional e a literatura especializada que, além de escassa ao nosso meio e relativamente pobre em informações sobre as múltiplas propriedades das ligas foram os principais motivos que incentivaram a realização deste trabalho. O mesmo visa caracterizar as propriedades físicas: estrutura e densidade; e mecânica: dureza superficial; de duas ligas do sistema Ni-Cr disponíveis no mercado local para metalocerâmica. A caracterização e efetuada utilizando técnicas experimentais de metalografia, difração de raio-X, dureza superficial e densidade. As ligações analisadas no seu estado comercial e após submetidas a fusão odontológica em laboratórios especializados, com o intuito de melhor conhecer a influência do processo de fusão sobre as propriedades estudadas.

MATERIAIS E METODOS

Para a realização deste estudo, selecionaram-se duas ligas do sistema Ni-Cr disponíveis comercialmente para trabalhos odontológicos em metalocerâmica. As marcas escolhidas foram: VeraBond (distribuidor: Alba Dent. Inc.) e Durabond MS (Maquart Bc Cia. Ltda.). De acordo com os fornecedores a composição básica destas ligas é de: Ni e Cr, A liga VeraBond contém Be. Foram confeccionados corpos de prova das ligas, no estado em que são fornecidas comercialmente ("condição comercial"), mediante procedimento de corte com serra manual, e efetuadas análises micrográficas, de difração de raio-X, de dureza superficial e de densidade. Outros corpos de prova foram obtidos após submeter as ligas a procedimentos de fundição odontológica ("condição de fusão") em dois laboratórios de prótese dental através do processo de cera perdida, sempre, tendo-se o cuidado de seguir as indicações do fabricante. Nas ligas fundidas se repetiram todas as análises. Para a análise micrográfica os corpos de prova foram embutidos em baquelite e a superfície lixada, polida e atacada quimicamente com uma solução aquosa de CuSO_4 e HCl (reativo de Marble) para revelar o contorno de grãos e fases secundárias contendo Ni. A microestrutura foi observada utilizando um microscópio metalográfico da Neophot 21 com amplificação de 160 X. As análises via difração de raio-X foram efetuadas em um difratômetro Philips PW1830/25 com radiação $\text{K}\alpha$ do Cu. Ensaios de microdureza superficial foram efetuados em um durometro VEM - tipo HMO 10p, com escala de força de 49N (5 kg). Para cada liga testaram-se nove corpos de prova, sendo três na condição comercial e seis na condição de fusão. Sobre a superfície polida dos corpos de prova, foram

*Doutor, Prof. Adjunto do Depto. de Física do Instituto de Ciências Exatas da Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS. **Mestre, Prof. Adjunto do Depto. de Odontologia Restauradora da Faculdade de Odontologia da Universidade de Passo Fundo, Passo Fundo, RS

** Carlos A. Samudio P. Universidade de Passo Fundo - ICEG Campus I - Bairro São José Caixa Postal 611/631 - CEP 99001-970 - Passo Fundo - RS Fone (54) 316 - 8351 - Fax (54) 316 - 8346 - e-mail: samudio@vitoria.upf.tche.br

efetuadas 15 penetrações totalizando 135 leituras por liga. A densidade das ligas foi determinada através do método de balança hidrostática. Para cada uma foram testados tres corpos de prova na "condição comercial" e seis na "condição de fusão", todos de formatos e tamanhos diferentes. Para cada corpo de prova determinaram-se 10 valores de densidade utilizando água destilada a 20 °C e pressão atmosférica.

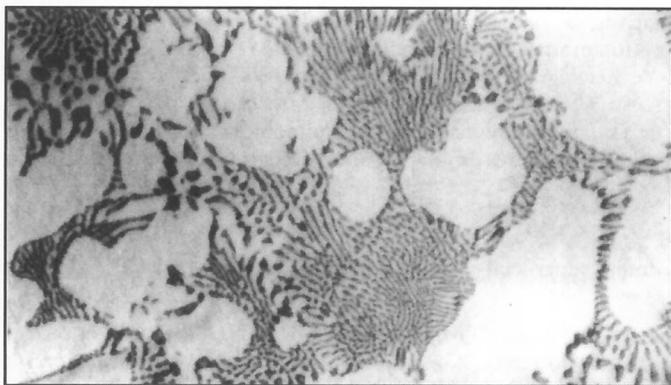


Figura 1 - Microestrutura característica da liga VeraBond. Aumento: 160 X.

Os difratogramas de raio-X das ligas VeraBond e Durabond MS na condição comercial são mostrados na Figura 3. Estes difratogramas são formados por um conjunto de linhas intensas representativo da estrutura cubica de face centrada (fcc) similar a da fase austenita, γ , do sistema binário Ni-Cr. Conforme sugerem os ajustes, o valor do parametro de rede cubico desta fase e de aproximadamente de 3,58 Å, em ambas as ligas. No difratograma característico da liga VeraBond, Figura 3.a, também podem ser observadas, algumas linhas extras superpostas com as da fase γ . A existencia destas linhas pode ser justificada, em principio, pela presença de precipitados sobre a

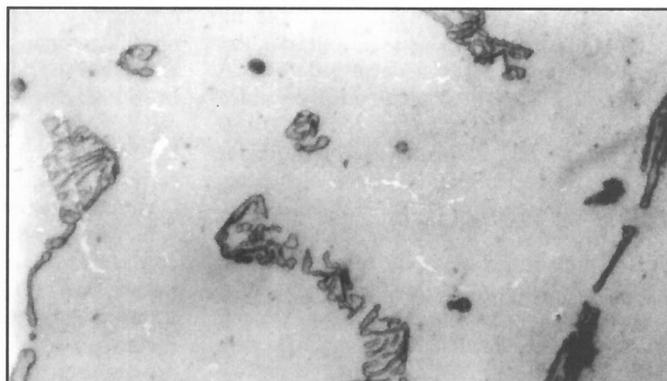


Figura 2 - Microestrutura característica da liga Durabond MS. Aumento: 160 X.

matriz, como evidenciou-se da análise micrografica. De acordo com o ajuste teórico, a indexação das linhas extras parece corresponder a de uma estrutura de tipo cubica com parametro de cela, aproximado, de 2,62 Å e concentrar,ao em torno de 1% da amostra. O difratograma da amostra Durabond MS, também, apresenta algumas linhas extras, porém, de tão baixa intensidade que e difícil visualiza-las.

Os difratogramas de raio-X das ligas estudadas na "condição de fusão" são similares a os respectivos, das ligas na "condição comercial"; as posições das linhas de difração, e consequentemente os parametros de cela das fases presentes, coincidem dentro das incertezas das medidas. Porém, ha uma visível diferença na intensidade das linhas. Estes resultados parecem sugerir que as estruturas cristalinas das fases presentes nas ligas VeraBond e Durabond MS não sofrem mudanças acentuadas quando submetidas ao processo de fundição odontologica sugerido pelo seu fornecedor. A identificação precisa das fases secundárias precipitadas nas ligas de Ni-Cr e muito difícil, principalmente, se

não se conta com os apropriados diagramas de fase constitucionais, uma análise química completa e o conhecimento da história termica da liga. Além disso, se as fases se apresentam como finos precipitados em forma de po ou de pontos, por exemplo, ou se a quantidade da fase e tao pouca que a tecnica de difração de raio-X não consegue evidenciá-la de maneira efetiva, a identificação sera incerta. Em geral, as ligas a base de Ni-Cr apresentam uma matriz austenita (fase γ) e podem conter uma ampla variedade de fases secundárias dependendo do número e da concentração dos outros elementos componentes. A informação dada pelos fornecedores sobre a composição das ligas estudadas e vaga, por tratar-se de segredo industrial, e torna-se difícil identificar as fases secundárias. Com o intuito de tentar identificar as microestruturas observadas, as ligas VeraBond e Durabond MS na "condição comercial" foram enviadas, para determinar a sua composição química, ao Laboratorio de Análises Químicas da Universidade de Ijuí. Neste, elas foram, inicialmente, submetidas ao processo de digestão acida, utilizando água regia aquecida continuamente, para sua abertura (dissociação dos seus componentes). A amostra VeraBond dissolveu-se completamente após poucos minutos. Em contraste, a amostra Durabond MS permaneceu inalterada, embora o ataque químico fosse mantido durante varias horas. Isto mostra que estrutura da liga Durabond MS apresenta uma maior estabilidade que a liga VeraBond ante este tipo de ataque químico. Seguidamente, a solução da amostra VeraBond foi submetida a análise química utilizando um espectrometro analítico ICP-AES. Segundo o laudo de ensaio esta liga e composta por Ni, Cr, Mo, Al e Si, nas concentrações aproximadas (% em peso): 68,60 %, 18,00 %, 9,40 %, 2,05 % e 0,10 %, respectivamente. Além destes elementos, detectou-se traços de Be, Mn, Mg, Ti, Co, Cu e Sn. De acordo com estes resultados e possível sugerir que a matriz clara observada na amostra VeraBond e formada, provavelmente, na sua maioria pela solução solida de Cr, Mo e Al em Ni. Isto conserva a estrutura da fase austenita, γ , do sistema binário Ni-Cr. A grande quantidade de componentes da liga VeraBond torna difícil identificar com segurança os precipitados observados na mesma. Porém, segundo a American Society for Metals nas ligas a base de Ni-Cr que contem Al e Ti e comum observar a precipitação da fase secundária γ' , ordenada numa estrutura cubica de face centrada (fcc), designada Ni₃(Al,Ti) e com parametro de rede cristalino em torno de 3,568 Å. Por outro lado, segundo Baran, a microestrutura das ligas comerciais a base de Ni-Cr que contem Be e marcada pela presença de uma grande fração de volume de solução solida do tipo Ni-Be, como fase secundária, localizada entre as dendritas da matriz γ . Com base nisto, pode-se levantar a hipótese de que a maioria dos precipitados observados na liga VeraBond na "condição comercial" e na "condição de fusão" sejam formados,

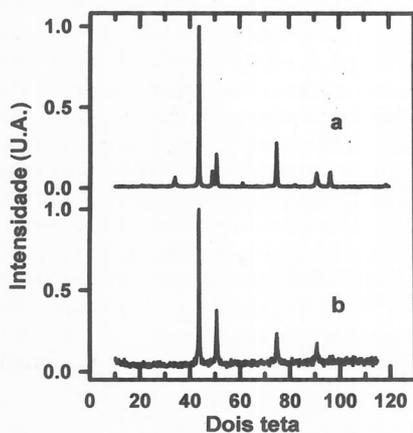


Figura 1 - Microestrutura característica da liga VeraBond. Aumento: 160 X.

principalmente, pela mistura das fases do tipo Niq(Al, Ti) e Ni-Be.

Liga	Condição	Dureza (DPH)	Densidade (g/cm ³)
Verabond	Comercial	395	8,10
	Fusão	350	8,11
Durabond MS	Comercial	217	8,57
	Fusão	199	8,55

Tabela 1 - Valores médios de dureza Vickers (DPH) e de densidade (g/cm³) para as ligas VeraBond e Durabond MS no estado comercial e após fusão.

A Tabela 1 mostra os resultados dos ensaios de microdureza Vickers realizados nas amostras das ligas estudadas. Este tipo de ensaio é muito importante para os que se utilizam destas ligas, pois é, com base nele, que se sabe se uma restauração fundida sofreu ou não deformação permanente, quando aplicada num trabalho de protese qualquer. Por outro lado, a dureza da liga pode ser relacionada ao acabamento de uma fundição, ajustes para a oclusão assim como remoção da fundição após a cimentação caso isto prove ser necessário." Da análise da Tabela 1 verifica-se que o valor médio de dureza superficial da liga VeraBond é relativamente maior que o da amostra Durabond MS, tanto na "condição comercial" quanto na "condição de fusão". Outro aspecto importante a destacar é que a dureza apresentada pela amostra VeraBond se encontra em torno do valor médio superior (360 DPH) apresentado pelas ligas comerciais para metalocerâmica a base de Ni-Cr. Da Tabela 1, constata-se também, que a dureza das ligas é ligeiramente menor após fundição. Isto sugere que o processo de fusão altera a dureza média das ligas, fato que esta de acordo com resultados já publicados na literatura especializada. Existe uma íntima correlação entre a maleabilidade de uma liga e a sua dureza, de forma que quanto maior a dureza, menores a ductibilidade e a maleabilidade." Conclui-se da Tabela 1 que a liga Durabond MS é mais dúctil que a liga VeraBond. As ligas a base de Ni-Cr são, basicamente, endurecidas por solução sólida de outros elementos na matriz γ , formação de precipitados ou pela combinação de ambos processos. O fortalecimento do endurecimento da liga por precipitação depende, principalmente, da formação de uma ou várias fases dispersas coerentemente na fase principal. De acordo com isto, os resultados da análise estrutural, micrográfica e de difração de raio-X, das ligas estudadas, provavelmente, indicam que a maior dureza superficial apresentada pela liga VeraBond seja devida ao grande conteúdo de precipitados dispersos sobre a matriz γ . Estes precipitados, por sua vez, parecem estar associados a presença de Al, Ti e Be na liga. Por outro lado, a diminuição da dureza média das ligas, provocada pela fusão, pode estar

relacionada a uma variação na concentração dos precipitados. Conforme sugere a variação das intensidades das linhas de difração observadas nos difratogramas de raio-X da liga. A densidade média da liga VeraBond é de 8,10 g/cm³, em ambas as condições analisadas, enquanto que, a da liga Durabond MS, é de 8,50 g/cm³ (ver Tabela 1). Estes valores encontram-se dentro da média citada na literatura para ligas a base de Ni-Cr. A relativamente baixa densidade das ligas Ni-Cr se reflete, principalmente, no fator econômico: quanto menor a densidade da liga, maior é o volume de material que se recebe por unidade de peso. Porém, uma muito baixa densidade pode, também, ser um fator limitante na produção de uma fundição adequada.

CONCLUSÃO

1 - Os resultados das análises das ligas VeraBond e Durabond MS na "condição comercial", permitem afirmar que: A microestrutura das ligas é marcada pela formação de uma solução sólida primária sobre a qual se distribuem finos precipitados. Na liga VeraBond os precipitados se encontram numa maior concentração, fato que parece estar associado a presença de Al, Ti e Be na liga. Os estudos via difração de raio-X indicam que a provável estrutura cristalina da solução sólida primária é cúbica de face centrada, característica da fase austenita, γ , do sistema binário Ni-Cr. Os ajustes teóricos dos difratogramas sugerem um parâmetro de cela cúbica de 3,58 Å para esta estrutura, em ambas as ligas. Estes ajustes, indicam também, que a possível estrutura cristalina dos precipitados a base de Be observados na microestrutura da liga VeraBond é cúbica, com parâmetro de cela de 2,62 Å, e concentração em torno de 15%. Os precipitados observados na microestrutura da liga Durabond MS passam, praticamente, despercebidos ao raio-X, isto sugere que a sua concentração deve ser inferior ao 10% da amostra. A liga VeraBond se apresenta com uma dureza superficial média (395 DPH) superior a da liga Durabond MS (217 DPH). Os valores da densidade de ambas as ligas encontram-se dentro da média citada na literatura.

2 - Tendo em vista os resultados obtidos do estudo das amostras das ligas VeraBond e Durabond MS, na "condição comercial" e na "condição de fusão", podemos afirmar com base numa análise comparativa que: A microestrutura das ligas não apresenta mudanças significativas provocadas pela fusão. O valor médio de dureza superficial das ligas apresenta uma redução após submetidas ao processo de fundição odontológica. A densidade das ligas se mostra, praticamente, invariável, após fusão.

SUMMARY

Alternative Ni-Cr alloys applied in dentistry of two commercial brands for ceramometal restoration were evaluated. The alloys were analyzed in the commercial and

after casting conditions using experimental techniques of metallography, X-ray diffraction, superficial hardness and density. The metallographic and X-ray diffraction analysis showed that, the alloys microstructure is marked with the presence of a solid solution having an ordered face-centred cubic structure, Ni-rich austenitic (γ phase) matrix, and with fine precipitates particles of secondary phases. The Vicker hardness tests showed a decrease in hardness values of the studied alloys after casting. The alloys density values, on the other hand, did not manifest changes.

KEYWORDS:

Ni-Cr alloys, ceramometal, superficial hardness.

REFERENCIAS BIBLIOGRAFICAS

1. AMERICAM SOCIETY FOR METALS HANDBOOK: Heat-Resistant Casting Alloys. 9.ed. Ohio: ASM International, 1995, 1558p.
2. AMERICAM SOCIETY FOR METALS HANDBOOK: Metallography, Structure and Phase Diagrams. 3.ed. Ohio: ASM International, 1973, 865p.
3. BARAN, G. R. Critérios de Seleção para Ligas de Metal de Base para uso com Porcelanas. In: RAMOS, J.; KIINURA, C. *Cerâmicas: Clínicas Odontológicas da América do Norte*. São Paulo: Livraria Roca Ltda. 1988. 208p. Cap. 12, p.167-176.
4. BARAN, G. R. The Metallurgy of Ni-Cr alloys for Fixed Prosthodontics. *J. Prosthet. Dent.*, St. Louis, v.50, n.5, p.639-650, Nov. 1983.
5. COMERIO, C.; STOLF, W. L. Estudo das Propriedades Físicas das Ligas Não-Preciosas para Metalocerâmica Dureza Superficial. *Rev. Ass. Paul. Cirurg. Dent.*, São Paulo, v.45, n.6, p. 64S-647, nov/dez. 1991.
6. FERRACANE, J. L. *Materiais in Dentistry*. Philadelphia: J. B. Lippincott Company, 1995. 360p.
7. GUSTALDI, A. C. *Desenvolvimento de Ligas Metálicas Alternativas a Base de sobre para Aplicadas a Odontologia*. São Paulo, USP, Escola Politécnica da USP, 1987. 195p. Tese de Doutorado em Odontologia, Universidade de São Paulo, Escola Politécnica, 1987.
8. S. M CABE, J. F. *Applied Dental Materials*. 7. ed., Estados Unidos: Blackwell Science Ltd, 1997. 200p.
9. MONDELLI, J.; ISEIHGRIAMA, A.; VIEIRA, D. F et al. Desenvolvimento e Estudo das Propriedades de Ligas Alternativas para Restaurações Fundidas. *Rev. Odont. USP*, São Paulo, v.1, n.2, p.71-74, abr/jun. 1987.
10. PHILLIPS, R. W. *Materiais Dentários de Skinner*. 9. ed., Rio de Janeiro: Guanabara-Koogan, 1993. 334p.
11. PONTE, A. Da; VINHA, D.; GONÇALVES, R. A., MELLO, J. D. B. Ligas de Ni-Cr e Aço Inox Contendo Nióbio. *Revista Gaúcha de Odontol.*, Porto Alegre, v.35, n.6, p.441-444, nov/dez. 1987.