



TRIBOCORROSÃO EM SISTEMAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS

Camila Dias dos Reis Barros

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Doutor em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2020

TRIBOCORROSÃO EM SISTEMAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS

Camila Dias dos Reis Barros

TESE SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE ENGENHARIA DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE DOUTOR EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE MATERIAIS.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Aprovada por: Prof. José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Prof.^a Rossana Mara da Silva Moreira Thiré

Prof. Ivan Napoleão Bastos

Prof. Eduardo Moreira da Silva

Prof. Sérgio Souto Maior Tavares

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

FEVEREIRO DE 2020

Barros, Camila Dias dos Reis

Tribocorrosão em sistemas de implantes dentários/ Camila Dias dos Reis Barros. – Rio de Janeiro:UFRJ/ COPPE, 2020.

IX, 248 p.:il.;29,7 cm.

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano
Gomes

Tese (Doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2020.

Referências Bibliográficas: p.236-248.

1.Tribocorrosão. 2. Titânio. 3. Biomateriais. 4.Flúor. 5.Saliva. I. Gomes, José Antônio da Cunha Ponciano II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedico a Deus e aos meus pais.

“ Um dia aprendi que sonhos existem para tornar-se realidade. E, desde aquele dia, já não durmo para descansar. Simplesmente durmo para sonhar. Todos os nossos sonhos podem se realizar, se tivermos a coragem de perseguí-los. ”

Walt Disney

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, José e Lerida, pelo apoio, amor, suporte, dedicação, cumplicidade, por serem meus exemplos e minha fonte de força.

Ao meu orientador Prof. Ponciano pelos ensinamentos, paciência, amizade, confiança, pelo empenho e auxílio para que este trabalho que une duas áreas de conhecimento, Engenharia e Odontologia, fosse possível.

Ao Prof. Ivan Bastos pelas sugestões, por todo auxílio desde a banca do exame de qualificação, empréstimo do tribômetro, disponibilidade e colaboração tanto no artigo para publicação como nos ensinamentos.

A Profa. Alda Simões, que participou da banca do exame de qualificação pelas sugestões, disponibilidade e colaboração que complementaram esse trabalho.

A disponibilidade e colaboração desta banca de avaliação.

Aos amigos e colegas do Laboratório de Corrosão, companheiros nesses anos, por todo carinho, amizade, por compartilharem conhecimento e por todos momentos alegres e de confraternização. Aos técnicos Alecir, Clara, Fábio, Lyzia, Lucas, Luiz, Roberto, Wellington e Williams, por todo suporte, auxílio, com as soluções, com as amostras (que não foram poucas), equipamentos, ensaios, computador, e pela amizade e carinho de vocês, que também foram fundamentais para que este trabalho fosse realizado.

Aos pesquisadores Adriana, Eduardo, Laisa e principalmente Janaina, por toda ajuda, ideias, disponibilidade, parceria, paciência, colaboração, conselhos, ouvidos, ombro, carinho e amizade, ao longo de todos esses anos, desde que o meu primeiro dia de laboratório quando começava o Mestrado. Jana, sua ajuda e seu apadrinhamento foram fundamentais para execução e conclusão deste trabalho.

As amigas Mariana Folena e Samara, por todo carinho, presteza, apoio, pelas ideias, curiosidade pela Odontologia e entendimento das interseções com a Engenharia.

As amigas Juli e Fabi, minha comadre Daniela e a minha tão amada afilhada Laura por tanta cumplicidade, amor e estímulo, e por ainda compreenderem eu nem sempre poder estar presente.

Mari Folena e família, a amizade e acolhimento de vocês são uma joia preciosa.

Aos amigos Sueli e Jorge, por serem tão presentes, pelos incentivos e por serem a extensão da nossa família. Aos meus tios Carlos, Ângela, Teresa, Sergio e Bia, e primos Tati, Fabiano, Mariana, Marcus, Marcos, Isabel, Allan, Augusto, Dayane, Claudio, Ana Paula, Leandro, Rafael e Lucy, sempre tão compreensivos, por acreditarem, por me incentivarem e por tanto carinho e amor.

A todos aqueles que de alguma forma contribuíram para conclusão desse trabalho, direta ou indiretamente.

Resumo da Tese apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Doutor em Ciências (D.Sc)

TRIBOCORROSÃO EM SISTEMAS DE IMPLANTES DENTÁRIOS

Camila Dias dos Reis Barros

Fevereiro/2020

Orientador: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A perda do selamento da junção de reabilitações com implantes dentários como consequência de micromovimentos, destorque e desaparafusamento permite a ocorrência de corrosão e tribocorrosão na região. O presente trabalho avaliou a resistência à corrosão, corrosão por crêvice, corrosão galvânica e tribocorrosão das ligas utilizadas nessas reabilitações, em meios com saliva e com fluoreto. O trabalho também avaliou a redução do pH e as interações galvânicas entre as ligas, quanto à corrosão e tribocorrosão. Os resultados mostraram que as ligas de titânio foram mais resistentes à corrosão que as ligas fundidas em saliva. Em meios fluoretados, a resistência à corrosão das ligas de titânio foi comprometida pelo aumento da concentração de fluoreto e redução do pH, com dissolução ativa, exceto para 227 ppm F⁻ pH 5,5. A interação galvânica não foi detectada em saliva, mas ocorreu em meio fluoretado, nas avaliações de resistência à corrosão e de tribocorrosão. A interação galvânica melhorou o comportamento das ligas de titânio, reduzindo os efeitos deletérios para a reabilitação e tecido adjacente, devido a manutenção das ligas de titânio no estado passivo quando acoplada a liga fundida em meio fluoretado, mesmo sobre deslizamento, com redução das taxas de desgaste das ligas de titânio em tribocorrosão. O aumento do carregamento aumentou a taxa de desgaste para as ligas de titânio, mas não para liga fundida. O efeito da redução do pH na tribocorrosão ocorreu apenas quando do aumento do carregamento. A liga fundida apresentou melhor resistência à tribocorrosão que as ligas de titânio.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

TRIBOCORROSION ON DENTAL IMPLANT SYSTEMS

Camila Dias dos Reis Barros

February/2020

Advisor: José Antônio da Cunha Ponciano Gomes

Department: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

The loss of joint sealing on rehabilitation with dental implants, as a consequence of micromovements, detorque and screw loss allows the occurrence of corrosion and tribocorrosion in the joint. The present work evaluated the corrosion resistance, crevice corrosion, galvanic corrosion and tribocorrosion of the alloys employed on these rehabilitations, in saliva and fluoride environments. The work also evaluated the pH decrease and galvanic interactions between the alloys, on corrosion and on tribocorrosion assessments. The results showed that the titanium alloys were more resistant to corrosion than the casting alloys in saliva. In fluoridated solutions, the corrosion resistance of titanium alloys was compromised by the increase on fluoride concentration and pH decrease, with active dissolution, except for 227 ppm F⁻ pH 5,5. Galvanic interaction was not detected in saliva, but it was present in fluoride, both in corrosion resistance and tribocorrosion assessments. The Galvanic interaction improved the behavior of the titanium alloys, reducing the deleterious effects for the rehabilitation and surrounding tissue, due to the maintenance of the titanium alloys on passive state when coupled with casting alloy in fluoridated solution, even under sliding, with decrease of wear rate of titanium alloys in tribocorrosion. The increase of imposed loading, lead to an increase of wear rate for titanium alloys, but casting alloy was no affected. The effect of pH decrease on tribocorrosion assessments was detected only for the increased of imposed loading. The casting alloy presented a better tribocorrosion resistance than the titanium alloys.

SUMÁRIO

1. Introdução.....	1
2. Revisão de Literatura	3
2.1 História da Implantodontia e Osseointegração	3
2.2 Características do Sistema de Implantes Dentários.....	4
2.3 Falhas do Sistema de Implantes Dentários	7
2.4 Ligas empregadas em reabilitações com implantes dentários.....	16
2.5 Saliva e colonização bacteriana.....	21
2.6 Corrosão das ligas passivas.....	25
2.6.1 Corrosão por Crévice	29
2.6.2 Corrosão galvânica	32
2.6.3 Corrosão por atrito /Tribocorrosão	35
3.Objetivos.....	52
3.1 Objetivo geral.....	52
3.2 Objetivos específicos	52
4.Materiais e Métodos	53
4.1.Soluções	53
4.2.Ligas e preparo das amostras	54
4.3.Avaliação de Resistência à corrosão	58
4.3.1. Curva Redox	59
4.3.2 Potencial de Circuito aberto (OCP)	60
4.3.3.Polarizações catódica e anódica	60
4.3.4.Ensaio de imersão para liberação de íons flúor	60
4.4 Avaliação de resistência à corrosão por crévice.....	60
4.5 Avaliação de Corrosão Galvânica	61
4.6 Avaliação de Tribocorrosão.....	62
4.7Análise Estatística	64
4.8 Caracterização de Superfície	65
4.8.1 Estereoscópica.....	65
4.8.2 Microscopia a laser confocal	65
4.8.3 Microscopia eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)	66
4.8.4 Difração de Raios -X (DRX).....	66
4.8.5 ICP-MS.....	67
4.8.6.Microdureza.....	67
5. Resultados e Discussão.....	68
5.1. Resistência à Corrosão	68

5.1.1 Saliva Artificial	68
5.1.2. Soluções com Fluoreto	88
5.2. Avaliação de Resistência à Corrosão por Crévice.....	106
5.2.1. Saliva Artificial	106
5.3 Avaliação de Corrosão Galvânica	113
5.3.1 Soluções com Fluoreto	113
5.4. Avaliação de Tribocorrosão.....	127
5.4.1 Água destilada e Ar.....	136
5.4.2 Saliva Artificial.....	143
5.4.3 Solução com Fluoreto	171
5.4.4 Avaliação de efeitos de parafunção e sobrecarga.....	202
5.4.5 Efeito dos meios e ligas	232
6 Conclusões.....	234
7. Referências.....	236

1. Introdução

A reabilitação com sistemas de implantes dentários é de grande importância e utilização na área odontológica. A escolha deste tipo de reabilitação se deve por restabelecer grande parte da função mastigatória exercida por um dente natural, restabelecendo a estética e função oral de maneira fixa sem comprometimento dos dentes vizinhos. O sucesso do sistema depende da osseointegração do implante, e a longo prazo do assentamento adequado e preciso na região de junta formada entre as peças do sistema. A manutenção deste assentamento é garantida pelo torque adequado do parafuso passante.

Nos dentes naturais o ligamento periodontal atua como um mecanismo resiliente para dissipação das cargas mastigatórias. Nas reabilitações com implantes a ausência desse mecanismo resiliente leva à distribuição das tensões de cargas mastigatórias, oclusais, e em alguns casos parafuncionais, ao longo do implante e do tecido circundante, podendo gerar micromovimentos nas interfaces. De uma maneira geral, o sistema de reabilitação com implantes dentários pode ser submetido a micromovimentos entre as superfícies de contato de seus componentes, mais especificamente na área de conexão da articulação. Uma fixação inadequada devido ao encaixe impreciso ou às perdas de torque dos parafusos pode resultar em aparecimento de espaçamento (*microgap*) na junta, permitindo micromovimentos relativos dos componentes. A função mastigatória, bem como as cargas parafuncionais, podem ampliar os micromovimentos, levando ao afrouxamento do parafuso, com consequente aumento do *microgap*. O *microgap* permite a infiltração de fluido oral, o desgaste entre as superfícies da articulação de reabilitação de implantes dentários, e a penetração de fragmentos no interior da área de conexão.

O fluido oral contém substâncias corrosivas como ácidos, cloretos e fluoretos. Esses *microgaps* também formam áreas retentoras para colonização bacteriana, cujos metabólitos e resposta inflamatória podem diminuir o pH local.

A resistência à corrosão dessas ligas é importante para a manutenção das reabilitações de implantes dentários. O conjunto de corrosão e desgaste agindo em sinergismo é conhecido como tribocorrosão, e pode ocorrer entre os componentes das reabilitações de implantes dentários. Esse processo pode degradar a reabilitação, levando a uma fratura do componente protético ou parafuso, bem como do implante, limitando o sucesso da reabilitação. Outro aspecto pertinente ao sucesso da reabilitação é a possível ocorrência de corrosão galvânica quando ligas diferentes são usadas no implante ou parafuso está em contato com outras ligas no componente protético. O uso

de ligas de titânio no meio oral, em contato com outras ligas ao mesmo meio, pode gerar efeitos galvânicos em associação com ácido, cloreto e fluoreto, causando um aumento significativo na tribocorrosão. Além disso, uma corrente eletroquímica pode fluir através das conexões do sistema de implantes dentários e alcançar o tecido perimplantar, levando à reabsorção óssea, dor e perda da reabilitação.

Sendo assim, a região da junção é de grande influência para a sobrevivência e o sucesso a longo prazo do sistema, sendo responsável pela maior parte das falhas tardias, atualmente encontradas na clínica. O presente trabalho tem como objetivo avaliar e entender a ocorrência destes fenômenos que desencadeiam uma sequência de processos que podem culminar em falha do sistema.

2. Revisão de Literatura

2.1 História da Implantodontia e Osseointegração

A reabilitação de dentes perdidos retrocede em 2000 anos, os egípcios aderiam próteses com fios de ouro aos dentes remanescentes e os incas usavam conchas como reposição dentária. A partir de 1809, há relatos do uso de ouro para substituição de raízes, assim como de dentes revestidos de platina e chumbo em 1887. Em 1909, Lambotte fabricou implantes em diversos materiais, alumínio, prata, latão, magnésio, ouro, sem sucesso permanente. Em 1938, Strock teve 15 anos de sucesso com implante de CoCrMo como incisivo [1].

Em 1952, Per-Ingvar Branemark utilizou câmeras ópticas revestidas de titânio com forma de parafuso em tíbias de coelho para estudo de processos de cura na circulação sanguínea. Ao final das avaliações percebeu a adesão do titânio com o osso e medula, inviabilizando a remoção das câmeras, descobrindo a osseointegração. A partir desta observação, Branemark passou a desenvolver cilindros de titânio como ancoragem de próteses dentárias, inicialmente testado em coelhos e cães, posteriormente em humanos em 1960. Somente em 1982, Branemark obteve reconhecimento em conferência em Toronto intitulada “Osseointegração na clínica odontológica”. Em 1988, os implantes dentais foram reconhecidos como procedimento de restauração com necessidade de mão-de-obra especializada, criando o curso de Implantodontia [1-4].

O termo osseointegração, criado por Branemark, se refere ao contato microscópico entre implante e osso, sem que haja mobilidade, resultando clinicamente em uma fixação rígida [1,2,5,6]. O processo de cicatrização e remodelação óssea ocorre entre 3 a 4 semanas após a instalação, seguido de remodelação óssea em 6 a 8 semanas e formação de um osso jovem [7]. O tempo para osseointegração definido por Branemark foi de 3 a 6 meses, sendo a variação em função do potencial de reparo da região óssea.

O uso de reabilitações com implantes dentários está associado a substituição dos dentes naturais perdidos por doenças, acidentes, por ação da idade, ou até mesmo por ausência congênita (agenesia). Dentre os possíveis tratamentos de reabilitação dentária, os tratamentos com implantes dentários apresentam a mais alta taxa de sucesso, cerca de 98% [8-12].

2.2 Características do Sistema de Implantes Dentários

O implante dental é um implante endósteo com formato similar a uma raiz dentária natural, formato cilíndrico, confeccionado por diversos fabricantes. Os diversos sistemas de implantes disponíveis possuem variadas combinações de formato, plataformas (tipos de conexão), diâmetros, comprimentos e tratamentos de superfície. A conexão entre implante e prótese é estabelecida por conexões protéticas conhecidas como *abutment* (componente protético). O *abutment* suporta a prótese e a conecta com a estrutura do implante através de um parafuso (parafuso interno, parafuso passante ou parafuso do *abutment*), que sob torque recomendado conserva estas estruturas em contato íntimo, com suas interfaces em compressão, promovendo a manutenção da junção fechada. Os *abutments* possuem variações de modelo e plataforma compatíveis com os implantes disponíveis (Figura 1).

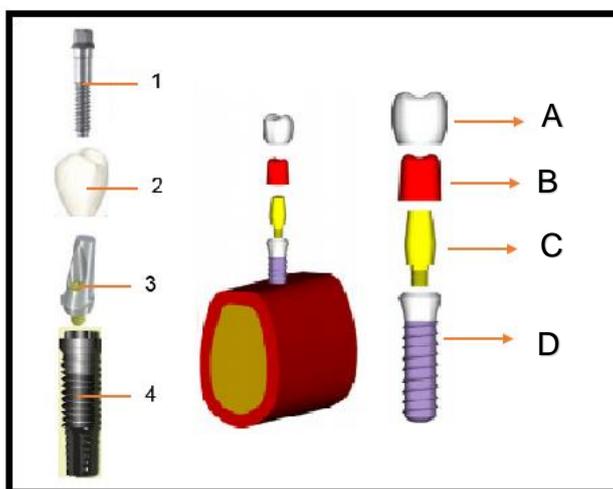


Figura 1: Representação do sistema de implante dentário. (1) parafuso passante ou parafuso do abutment, (2) coroa protética sobre implante, (3) *abutment*, (4) implante dentário, (A) coroa cerâmica, (B) *copping* (casquete interno da coroa), pode ser de material metálico ou cerâmico, (C) *abutment* com parafuso, (D) implante. Figura adaptada de KAYABASI *et al.* [13].

Na porção cervical do implante, encontra-se a plataforma de encaixe para retenção da prótese, que pode se apresentar em diferentes tipos de conexão. Dentre as plataformas de encaixe do implante destacam-se: hexágono externo, hexágono interno e plataforma *switching* ou cone morse (Figura 2). A existência de diversos tipos de conexões, portanto, diversos modelos de implantes de um mesmo fabricante, e inúmeros fabricantes nacionais e estrangeiros, torna a escolha de aplicação de implante ampla.



Figura 2: Plataformas de encaixe: (H.E.) hexágono externo, (H.I.) hexágono interno, (C.M.) cone morse. Figura adaptada de PIMENTEL *et al.* [14].

O implante com plataforma de hexágono externo é conhecido como implante de plataforma regular ou Branemark, por ter sido o primeiro tipo de encaixe proposto por Branemark, e também foi utilizado nos estudos de ADELL *et al.* [5]. O implante Branemark apresenta encaixe externo na plataforma em formato de hexágono que pode agir como sistema antirrotacional para a fixação do *abutment*. Entretanto, diante de alguns problemas do hexágono externo, como deformação do hexágono de encaixe ou desgaste do mesmo, quando submetido a forças laterais, foi criada a plataforma de hexágono interno.

O hexágono interno apresenta dispositivo antirrotacional na região interna do implante, proporcionando um aumento da estabilidade mecânica e aumento da resistência da conexão. As forças intraorais passariam, portanto, a ser distribuídas mais profundamente ao longo do implante.

Posteriormente, foi criado o sistema cone morse ou plataforma *switching*, com a proposição de que o componente em forma de cone se encaixe na região interna do implante de forma a garantir a ausência de espaço (*microgap*) entre *abutment*/implante, impedindo a infiltração por saliva e colonização bacteriana. A conexão cone morse devido ao seu formato cônico seria mais eficiente na dissipação das cargas exercidas nas próteses e conseqüentemente no osso de suporte [4,10,14-17]. No entanto, alguns autores [4,10] têm demonstrado que mesmo o sistema de plataforma *switching* pode ser passível de infiltração bacteriana, demonstrando que a ocorrência desta não depende somente do modelo de encaixe da plataforma.

O *abutment* não é maciço, apresenta orifício central denominado chaminé, onde se situa o parafuso passante (Figura 3). Os diversos sistemas de reabilitação com implantes dispõem de diversos tipos de componente. Os componentes podem ser pré-fabricados, usinados, calcináveis para posterior fundição (Figura 4), ou ainda confeccionados com auxílio de sistema de desenho assistido por computador e

usinagem assistida por computador - CAD/CAM (*computer aided design/computer aided manufacturing*) (Figura 5).

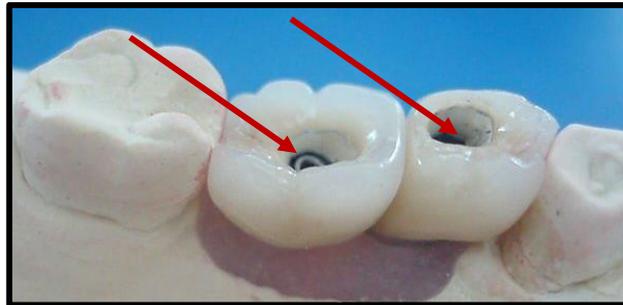


Figura 3: Coroas metalocerâmicas sobre implantes, setas indicando região de acesso ao parafuso do *abutment*, chamada de chaminé. Figura adaptada de CARDOSO [18].



Figura 4: Exemplos de *abutments*: 1 a 4 e 7 a 11, *abutments* pré-fabricados, 5 e 6 *abutments* calcináveis, e 12 *abutment* provisório para usinagem. Figura adaptada [19].

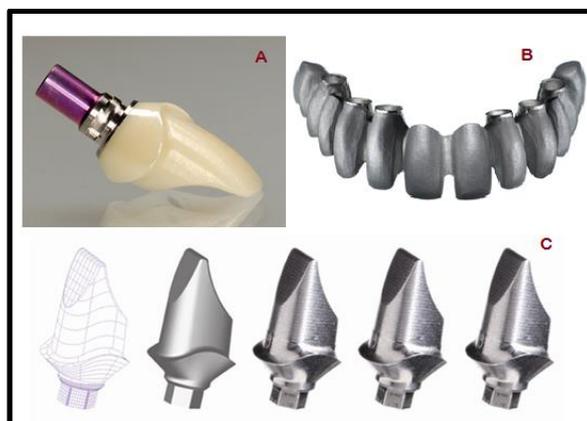


Figura 5: *Abutments* usinados por sistema CAD/CAM. Em A, *abutment* cerâmico, em B, estrutura para ponte fixa sobre implantes usinada em titânio, em C sequência de confecção de *abutment* de titânio usinado. Figura adaptada [19].

2.3 Falhas do Sistema de Implantes Dentários

O implante, o *abutment*, parafuso passante e as próteses coronárias são componentes de um sistema de reabilitação com implantes dentários. A coroa é assentada sobre o *abutment*. A conexão entre *abutment* e implante consiste em um sistema de encaixe macho-fêmea, preso por um parafuso passante. O longo sucesso da reabilitação com implante dentário depende da osseointegração adequada e do ajuste preciso e estável da junta formada entre a coroa e o implante. O aperto do parafuso suporta o encaixe preciso e, somado à manutenção do assentamento da junta, são requisitos básicos para o sucesso da reabilitação [20-22].

As falhas mecânicas das reabilitações com implantes dentários estão associadas principalmente a região da junta da reabilitação, formada pela interface de acoplamento entre componente/prótese e implante. Dentre as causas de falhas destacam-se: distorções/desajustes na interface de assentamento (*misfit*), destorque, desaparafusamento, micromovimentos, presença de espaço entre as superfícies de assentamento (*microgap*) e perda do selamento da junção com microinfiltração de saliva e bactérias. As falhas permitem a ocorrência de colonização bacteriana, desgaste, fadiga e processos de corrosão como corrosão por crêvice, corrosão galvânica, tribocorrosão e corrosão sob fadiga. Dentre as falhas destacam-se a fratura do parafuso passante, a fratura do componente e a fratura do implante. Muitas vezes os processos atuam de forma simultânea e sinérgica [10,12,16,17,23-35]. As causas, mecanismos e falhas estão apresentadas na Figura 6, com suas respectivas correlações.

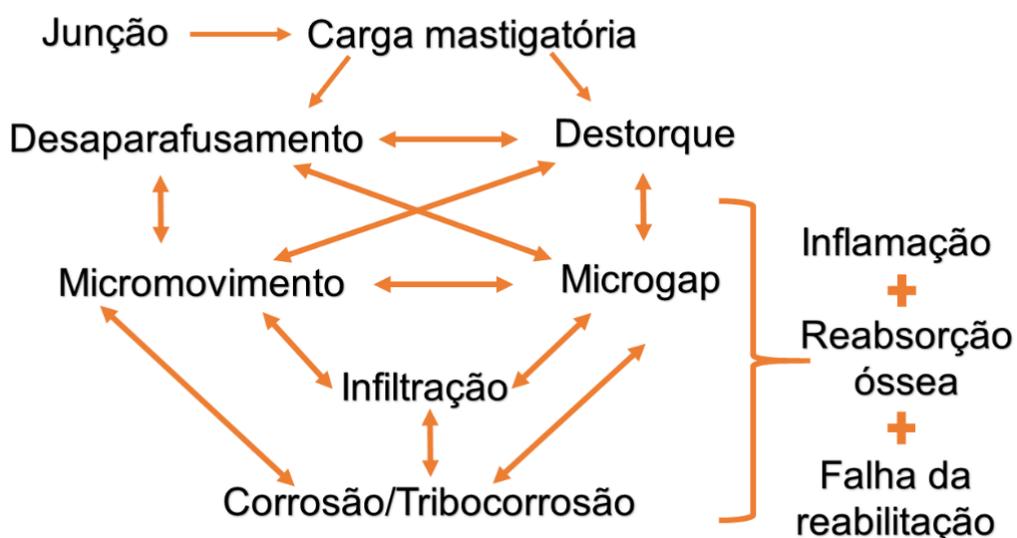


Figura 6: Correlação entre as causas, mecanismos e possíveis falhas que afetam a estabilidade da junção das reabilitações com implantes dentários.

GRANJEIRO & SOARES [6] apresentam dados de complicações tardias, descritos na Tabela 1, onde nota-se que a complicação mecânica de maior incidência está relacionada ao desaparafusamento do parafuso passante, sendo a presença de inflamação perimplantar a complicação biológica de maior incidência.

Tabela 1: Taxas de complicações em sistemas de reabilitação com implantes dentários encontradas na literatura. Tabela adaptada de GRANJEIRO & SOARES [6].

Complicações e sobrevida de sistemas de implantes com coroas unitarias				
taxa sobrevida após cinco anos	Implante	96,80%		95,2 % - 5 anos 86,7%-10 anos
	Prótese	Metaloceramica	95,40%	
		Ceramica	91,20%	
complicações biológicas	lesões perimplantares		9,70%	8,60%
	perda óssea > 2mm		6,30%	
complicações mecânicas	inidencia acumulada por soltura do parafuso do abutment		12,70%	5,60%
	descimentação		5,50%	5,70%
	fratura da ceramica ou parte protese		4,50%	11,90%
	fratura do abutment ou parafuso		0,35%	1,50%
	fratura do implante		0,14%	0,50%

Outros autores também citam o desaparafusamento como a falha mais comumente verificada, com incidência 2 a 45 % dos casos de complicações reportadas [8,9,25,32,33]. A percepção de desaparafusamento em estágio inicial pode ser resolvida com novo aperto do parafuso para o torque recomendado, precedido de assepsia da região da junção e do parafuso passante. A limpeza é importante devido á possibilidade de infiltração bacteriana. Dessa forma, a região pode estar contaminada por saliva, bactérias e partículas que permanecerão no local caso seja realizado apenas o aperto a partir do ponto de destorque encontrado. Ainda assim, o sistema pode estar sujeito a desapertos e apertos sucessivos, que quando cíclico pode levar à fratura, como mencionado por AL RAEFEE *et al* [36] após 20 ciclos de reaperto. O desaparafusamento, sem o devido tratamento promove a distribuição anormal de tensão de maneira cíclica com o carregamento de mastigação e oclusão, pode levar a fratura do e até falha da osseointegração do implante.

A literatura apresenta estudos relacionados ao efeito de apertos sucessivos. AL RAEFEE *et al.*[36] avaliaram os efeitos dos ciclos de apertos e infiltração salivar utilizando parafusos de ouro, onde observaram que a saliva não influenciou a resistência à fratura nos ciclos de reaperto pelo uso desta material. Os parafusos suportaram em média 20 ciclos de reaperto antes da fratura. AL RAEFEE *et al.* [36], BYRNE *et al.* [37] e ELIAS *et*

a/. [38] observaram a redução do torque com o aumento do número de ciclos de aperto/desaperto.

O desaparafusamento pode ter origem em outros mecanismos como: torque inapropriado, desajuste no assentamento das partes na região de junção, presença de espaçamento na junta da reabilitação, micromovimentos e sobrecarga oclusal ou mastigatória. O uso do torque recomendado pelo sistema em conjunto com o assentamento correto da junção reduz a probabilidade de ocorrência de desaparafusamento, colaborando para o sucesso da reabilitação [10,11,33,39-41]. O valor de torque para aperto do parafuso passante situa-se na faixa de 15 a 32 N.cm [42,43]. A perda de torque (destorque) no parafuso a partir de um nível crítico pode comprometer a estabilidade do sistema, favorecendo o aumento do *fit* (espaço de encaixe) e aparecimento do *microgap*, levando à falha. Este processo pode acontecer em 2 estágios, onde inicialmente cargas mastigatórias atuam como força externa sobre o parafuso passante que prende a junção, levando ao deslizamento das roscas. E em segundo tempo, a continuação do processo inicial leva à perda de carga por desaparafusamento a um nível crítico, levando à perda da junção previamente planejada [10,11,27,28,31,33,43,44].

Na região de junta da reabilitação, há a necessidade de que o assentamento ocorra de forma passiva, ou seja sem gerar tensões durante o encaixe, viabilizando o contato íntimo das superfícies de assentamento com o aperto adequado promovendo fechamento da junção, em compressão e estabilidade, resistindo às forças externas. Essa passividade é possível pela presença de uma certa folga entre essas interfaces, denominada *fit*. Esse espaço, *fit*, possui uma tolerância de estabilidade, acima da qual podem ocorrer micromovimentos gerando instabilidade. Por exemplo, em conexões de hexágono externo, a tolerância entre as paredes internas do hexágono interno do componente assentada sobre as paredes externas do hexágono externo do implante, deve se situar na faixa entre 0.005 mm e 0.015 mm. A passividade ideal permite uma rotação máxima de 5 graus do sistema antirrotacional [33,41].

O *fit* em tamanho adequado pode prevenir complicações como desaparafusamento, destorque, formação de *microgap*, fratura e falhas dos componentes durante o carregamento da reabilitação com implante dentário, quando em função, ou seja, sob atuação de forças mastigatórias e oclusais [33,41,45]. Quando acima da tolerância, viabiliza o desaperto do parafuso passante. Quando em valores abaixo, pode resultar em não encaixe, má adaptação e desalinhamento da conexão implante-prótese, levando às falhas associadas ao parafuso passante, podendo ocasionar deformação plástica e fratura do parafuso, e deformação das conexões [33,41]. O *fit* é essencial para o equilíbrio mecânico e biológico, além da redução da

tensão exercida sobre o componente e parafuso passante e distribuição da tensão por osso de suporte [27,28,31,39,43]. A Figura 7 é uma representação do espaço passivo e da folga de movimento do sistema antirrotacional.

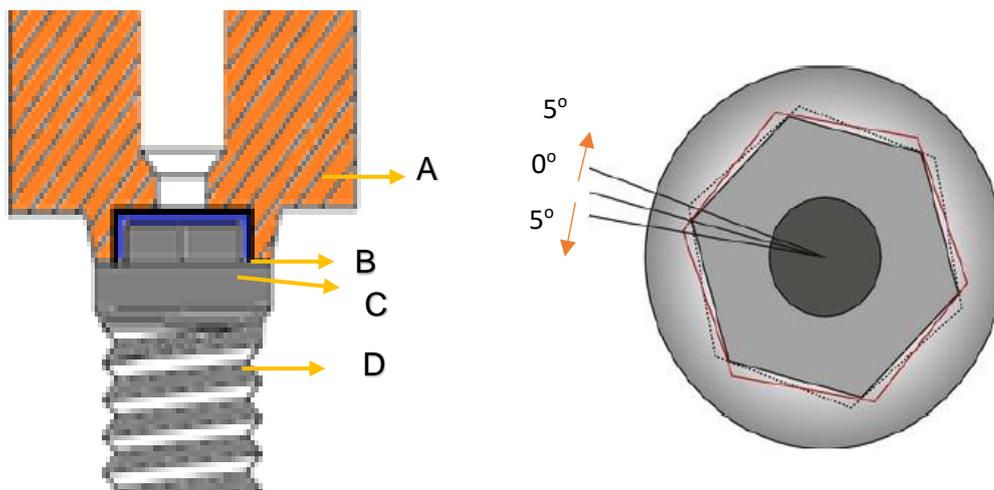


Figura 7: Representação esquemática do espaço passivo entre as interfaces do hexágono interno do componente, e hexágono externo do implante, com o limite de 5 graus de rotação. O espaço correspondente à passividade está representada na figura em azul. Em (A) *abutment*, (B) espaço entre *abutment* e implante que permite a passividade entre as peças, (C) hexágono externo do implante, (D) implante. Figura adaptada de KIM *et al.* [46].

Além da ausência de adaptação passiva, o encaixe errado do sistema macho-fêmea das conexões ou uso de sistemas de diferentes fabricantes e superfícies irregulares podem originar o chamado *misfit*, desajuste de assentamento entre as peças da junção, também chamado de desajuste marginal protético [10,25,30,31,33,43,47], como na Figura 8. O *misfit* pode resultar em deslocamento mais rápido das interfaces da junção com a ação da carga mastigatória, levando a desaparafusamento e aparecimento de *microgap* de forma prematura [12,45]. ALVES *et al.* [12] citam existir uma relação direta entre *misfit* e desaparafusamento.

O processo de fundição empregado nos *abutments* calcináveis pode gerar desajuste, uma vez que este processo pode gerar distorções na interface de assentamento [10,33]. O uso de componentes assentados sobre implantes de fabricantes diferentes pode não apresentar compatibilidade, gerando desajuste marginal, como na Figura 9.

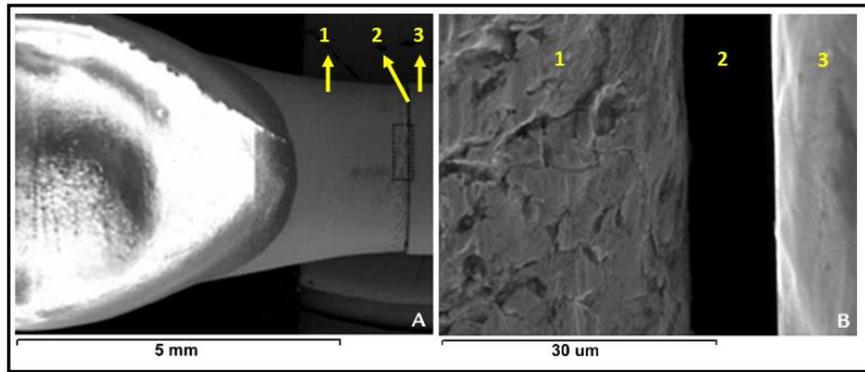


Figura 8: Espaço formado por desadaptação marginal. Em (A) (1) *abutment fundido*, (2) interface entre *abutment* e implante e (3) implante. Em (B) imagem aumentada da região (2), (1) *abutment*, (2) espaço devido a desadaptação e (3) implante. Figura adaptada de FERNÁNDEZ *et al.* [33].

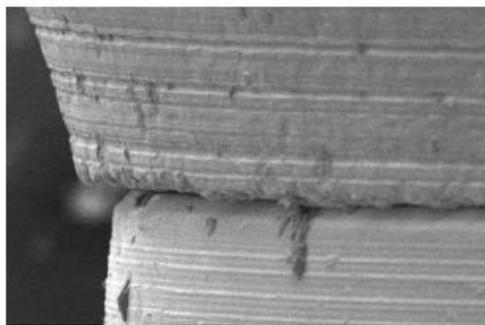


Figura 9: Desadaptação promovida pelo uso de componentes de sistemas de implantes diferentes. Figura adaptada de CUNHA [48].

Segundo NASCIMENTO & ALBUQUERQUE [4] e FARRONATO *et al.* [10], o *abutment* pré-fabricado, em sua grande maioria, resulta em superfícies mais regulares e adaptações marginais mais precisas que o calcinável (fundido). KIM & SHIN [31] citam ainda o uso de *abutment* confeccionado por CAD/CAM, que tem como vantagem contorno anatômico ideal garantindo um perfil de emergência para o tecido, assim como o *abutment* fundido, porém com melhor acabamento e menos irregularidades. A principal desvantagem do *abutment* confeccionado por CAD/CAM é seu custo comparado ao *abutment* calcinável fundido e ao pré-fabricado. A desvantagem do *abutment* pré-fabricado é a padronização, não permitindo acompanhar as variações anatômicas dos diferentes dentes e espaços protéticos. Por serem padronizados, não geram um perfil de emergência do tecido perimplantar de forma a garantir estética, manutenção do espaço e contorno biológico necessário a manutenção do tecido.

O uso de sistema antirrotacional, é outro aspecto que auxilia a estabilidade [10,27,31,33,43,45]. CIBIRKA *et al.* [27] utilizaram testes de fadiga com a finalidade de avaliar a estabilidade da junção com plataforma de hexágono externo. Os autores observaram que a remoção do sistema antirrotacional, ou seja, substituição do encaixe de hexágono no *abutment*, por encaixe circular, aumentou significativamente o

desaparafusamento e a instabilidade do conjunto. Fato este que demonstra a importância do uso do sistema antirrotacional na distribuição de tensão, prevenção de desaparafusamento e perda de carga do parafuso (destorque), mantendo a estabilidade do sistema.

Os implantes dentários estão sujeitos a micromovimentos entre a interface implante/osso e entre as interfaces da região da junta da reabilitação como implante / coroa, implante / *abutment*, *abutment* / coroa [12,35,42,49-54]. Após a reabilitação com torque e assentamento adequado, a junção encontra-se em contato compressivo e estável das interfaces. Entretanto, as cargas oclusais geradas durante a mastigação, bem como as cargas geradas nos contatos que ocorrem durante a fala são transferidas ao implante e seu *abutment*. Essas forças geram vibrações entre as peças, transformadas em movimentos relativos entre as peças. Os micromovimentos também geram atrito entre as peças (Figura 10), com deslizamento das interfaces, que a partir de certos limites podem causar danos. Como consequência destes micromovimentos, a vibração ocasionada proporciona a perda de torque do parafuso à medida que ocorre aplicação de cargas.

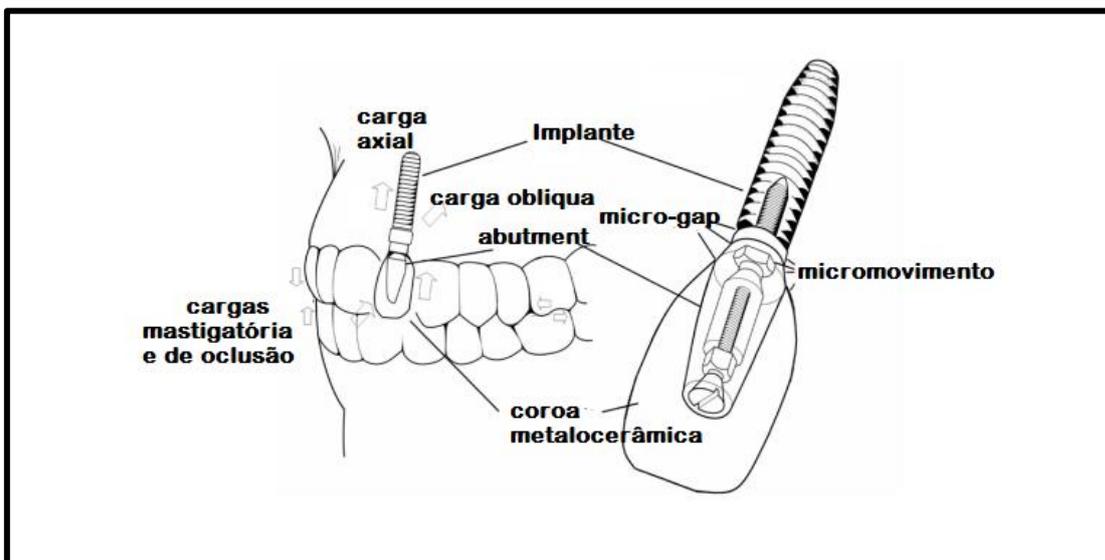


Figura 10: Representação esquemática de distribuição de cargas mastigatórias e regiões de micromovimentos. Figura adaptada de CRUZ *et al.* [51].

O micromovimento relativo entre as peças gerado pela carga exercida sobre um assentamento falho acelera a perda de torque, gerando desaparafusamento do parafuso passante. Mesmo em junções com assentamento adequado quando submetidas a cargas excessivas podem estar sujeitas a ocorrência de micromovimento entre as peças. A região de junta está propensa a infiltração bacteriana e a penetração

de tecido perimplantar, podendo ocorrer a penetração de fluidos corpóreos, bioprodutos de bactérias e nutrientes. Os problemas mecânicos no sistema não são dependentes da ocorrência de microinfiltração, mas esta encontra-se associada à presença de problemas mecânicos [4,10,11,25,26,29-31,43,49-51,55-58].

O tipo de conexão de plataforma por estar relacionado à estabilidade posicional e rotacional da superfície também apresenta relação com micromovimento. Sendo assim, a conexão de hexágono interno pode apresentar menor valor de micromovimento por ser encaixe mais estável que a conexão de hexágono externo. Além da estabilidade, a conexão interna permite uma melhor distribuição das forças oclusais. Estes fatores explicam a maior probabilidade de aparecimento de *microgap* para conexões de hexágono externo quando comparados as conexões de hexágono interno [59].

GRATTON *et al.* [29] avaliaram a aplicação de diferentes torques e a relação destes com micromovimento e ocorrência de *microgap*. O torque de aperto inferior exibiu um pré-carregamento inadequado, gerando valores de micromovimento de 9 a 17µm. O sobre aperto exibiu o menor valor de micromovimento e não apresentou comprometimento do sistema. Os valores de micromovimento encontrado pelos autores nos apertos de 32 N.cm e 16 N.cm foram 9 µm e 17 µm respectivamente, valores estes que permitem a infiltração de bactérias e colonização da região, juntamente com o fator mecânico do desaparafusamento. SILVA-NETO *et al.* [56] e GROSS *et al.* [60] também avaliaram a correlação do torque de aperto com a microinfiltração. Os autores também encontraram menor infiltração quanto maior o torque de aperto. GROSS *et al.* [60] avaliaram torques de 10 N.cm, 20 N.cm e 32 N.cm, sendo que para este último não detectou presença de infiltração bacteriana. LIU & WANG [61] e MOMBELLI *et al.* [64] citam a ocorrência de micromovimento em magnitude 1,52 a 94 µm para sistemas antirrotacionais e em relação direta com o torque aplicado.

As falhas originadas pelo micromovimento se devem principalmente ao fato de que os implantes dentais não possuem capacidade de absorver o micromovimento gerado a partir das cargas mastigatórias, diferentemente dos dentes naturais, cujo ligamento periodontal absorve a carga. O ligamento periodontal permite um micromovimento natural de 0,2 mm, de forma que o dente move quando empregada força oclusal e retorna a sua posição quando a força cessa. O ideal seria que o implante possuísse a mesma capacidade, mas a ausência de ligamento periodontal, não permite a existência de um sistema de amortecimento de impacto, e com isso as cargas oclusais ou parafuncionais podem gerar instabilidade nas peças da reabilitação, ocasionando micromovimento entre elas [8,26,42,45,51]. Ainda que com o *fit* adequado, a aplicação cíclica de cargas pode levar ao aumento deste espaço [12,61].

A aplicação de carga externas foi avaliada por JÖRN *et al.* [44]. A região com maior concentração de tensão foi a região de assentamento do parafuso passante no *abutment* até a região do bordo superior do hexágono de encaixe oposta à aplicação da carga. Na parte do implante, a região de maior concentração de tensão foi a região do pescoço, onde as paredes do implante suportam o movimento de flexão exercida pela componente horizontal de força (atua sobre o sistema antirrotacional). Quando aplicadas cargas oblíquas, estas acentuam a tensão distribuída de forma inadequada, podendo exceder o limite de resistência do material, levando à deformação plástica da região de pescoço e do assentamento do implante [12,38].

O carregamento mecânico, além de ocorrer devido às cargas oclusais durante os movimentos mastigatórios, pode ser resultante de hábitos parafuncionais. Os hábitos parafuncionais são comportamentos não-nutritivos repetitivos de maneira inconsistente e seu surgimento pode estar relacionado a fontes emocionais (ansiedade, angústia, insegurança, frustração e estresse) podendo apresentar efeitos deletérios. A gravidade relacionada ao carregamento promovido por estes tipos de hábitos depende da intensidade e frequência. Os principais hábitos parafuncionais relacionados ao carregamento mecânico são apertamento de dentes, bruxismo, hábito de roer unhas e objetos. Estes carregamentos podem promover efeito de carga deletéria, uma vez que a componente de força, em geral, possui, direção inadequada para a ocorrência de dissipação de forças ao longo do eixo do implante. Podem, portanto, apresentar efeito sinérgico com outros processos de degradação.

WANG *et al.* [8] mencionam que pacientes com bruxismo se encontram no mesmo grupo de alta perda e falhas em implantes dentários, cujo índice de perda se iguala ao de pacientes com doenças periodontais e de perdas ósseas severas. Os autores citam que as cargas aplicadas nos movimentos parafuncionais como bruxismo, são elevadas comparadas ao carregamento oclusal usual. Com isso, o osso marginal pode ficar submetido a sobrecarga que leva à sua reabsorção, aumentando o risco de perda do implante [8,42]. RIBEIRO *et al.* [16] mencionam que a carga excessiva pode também ocasionar deformação plástica do parafuso (quando a tensão excede o limite de escoamento) e da conexão. CHANG *et al.* [15] correlacionam o bruxismo como um dos grandes fatores de risco preconizadores de fratura dos componentes protéticos, tanto do parafuso passante do *abutment*, como do *abutment*. LIN *et al.* [9] afirmam que não há evidências científicas suficientes na literatura que possam identificar o bruxismo, e outros hábitos parafuncionais, como fatores preponderantes ou dominantes para a sobrecarga de implantes [51]. Além disso, existem tratamentos como o uso de placas e guias de oclusão que podem atenuar a possibilidade de complicações provenientes destes movimentos parafuncionais.

A presença de micromovimentos na região de junta de conexões biomédicas, além de promover aparecimento de *microgap* e atrito, pode favorecer para o aparecimento de corrosão por atrito (*fretting corrosion*), devido a ocorrência de vibrações de pequenas amplitudes entre as superfícies. Durante o atrito nestas regiões, parte do deslizamento promovido por este atrito pode ser acomodado na parte da deformação elástica do material, dependendo das propriedades mecânicas do biomaterial [12,22,42,49,65].

O meio oral considerado um meio com potencial corrosivo devido a compostos eletrolíticos presente na saliva pode colaborar para falha do sistema. O desaparafusamento e aparecimento de *microgap*, ou seja, abertura da junção do sistema, podem ocasionar corrosão tanto sob condições estáticas, como em condições dinâmicas de carregamento.

Concomitante a um processo de corrosão uniforme, pode haver a presença de processos específicos como corrosão por pite, corrosão por crêvice, corrosão por atrito, corrosão sob tensão, corrosão galvânica e corrosão por fadiga [21,22].

2.4 Ligas empregadas em reabilitações com implantes dentários

As ligas metálicas mais utilizadas em aplicações biomédicas atualmente são aços inoxidáveis, ligas NiCr e CoCr, ligas de titânio e titânio comercialmente puro. A Tabela 2 mostra as propriedades mecânicas dos materiais metálicos mais utilizados e do osso cortical.

Tabela 2: Propriedades mecânicas dos materiais metálicos mais utilizados na área biomédica.
Tabela adaptada de HUSSEIN *et al.* [62]

Material	Modulo de Young E (GPa)	Limite de Escoamento (MPa)	Limite de Resistência (MPa)	Resistência à Fadiga (MPa)
Aço Inox (ex: 304L, 316L)	190	221-1213	586-1351	241-820
Ligas de CoCr	210-253	448-1606	655-1896	207-950
Ti Cp	110	485	760	300
Ti-6Al-4V	116	896-1034	965-1103	620
Ossos Cortical	15-30	30-70	70-50	-

A escolha do material para aplicação biomédica está relacionada às propriedades como adequada resistência mecânica (resistência compatível com os tecidos biológicos), alta resistência à corrosão, bioadesão, biofuncionalidade (capacidade de desempenhar apropriadamente a função desejada a partir de suas propriedades sem gerar reações do tipo corpo estranho), biocompatibilidade, baixo coeficiente de atrito e alta ductilidade. Deve possuir alta dureza e resistência ao desgaste. Essas propriedades são importantes para vida útil dos dispositivos bioimplantados [12,34,62,64-67].

As ligas à base de titânio e o titânio comercialmente puro (c.p.) apresentam alta resistência à corrosão associada à presença de óxido passivo, alta resistência à fadiga, boa biocompatibilidade, relativo modulo de Young e comportamento não-magnético. Possuem um módulo de elasticidade mais próximo do osso do que outros materiais alternativos para uso em implantes. Entretanto, apresenta baixa resistência ao desgaste, bem como propriedades tribológicas deficientes, devido à baixa resistência ao cisalhamento plástico, baixo encruamento e baixa resistência mecânica do filme óxido. O titânio e a liga de titânio apresentam baixa resistência ao desgaste quando comparado às ligas metálicas e cerâmicas utilizadas nos componentes [12,20-22,30,32,42,54,51,52,62,65-84].

O titânio pode apresentar dois tipos de estrutura cristalina, uma chamada α (alfa), sendo hexagonal cúbico, e outra chamada β (beta) sendo cúbica de corpo centrado. A fase α é estável na temperatura ambiente. Quando da adição de elementos de liga pode ocorrer tanto a alteração da temperatura em que ocorre a transformação de fase, bem como a quantidade existente de cada fase. As adições tendem a estabilizar uma das fases ou uma mistura delas. No caso de ligas α , como o titânio comercialmente puro (Ti c.p.) a resistência mecânica varia de baixa a média, possui boa tenacidade ao entalhe, boa ductilidade e são soldáveis. As ligas $\alpha + \beta$, como a liga Ti6Al4V, são também soldáveis, são tratáveis termicamente e possuem resistência mecânica variando entre média e alta [21,65,82,85,86].

YAN [34] e CRUZ *et al.* [51] descrevem que o filme óxido de titânio naturalmente formado pode ser amorfo ou cristalino. Em maior parte, é constituído de fase amorfa, mas o rutilo e o anatásio podem aparecer em elevadas temperaturas, sendo ambos com estrutura tetragonal, e segundo os autores influenciam tanto as propriedades de corrosão quanto de biocompatibilidade. MARQUES *et al.* [71] relatam que a fase anatásio tem grande contribuição na biocompatibilidade, enquanto a fase rutilo desempenha papel fundamental na resistência à corrosão.

O implante dentário é constituído por titânio comercialmente puro grau 4 (Ti cp) (ASTM F67- 13) [87] e por ligas como Ti6Al4V ELI (*Extra Low Intersticial* = baixos teores de elementos intersticiais) (ASTM F 136-13) [88]. As propriedades do titânio comercialmente puro e da liga de titânio Ti6Al4V são apresentadas na Tabela 3. É possível observar maior resistência mecânica de Ti c.p. grau 4 usada para implantes dentários quando comparada ao Ti c.p. grau 2 usada para implantes ortopédicos. A diferença entre os graus do Ti é relacionada a quantidade de impurezas presentes.

Tabela 3: Propriedades de Ti c.p. e Ti6Al4V. Tabela adaptada de OREFICE *et al* [85].

Materiais	Limite de resistência à tração (MPa)	Limite de escoamento (MPa)	Alongamento (%)	Módulo de elasticidade (GPa)
Ti c.p. grau 1	240	170	24	102,7
Ti c.p. grau 2	345	275	24	102,7
Ti c.p. grau 3	450	380	20	103,4
Ti c.p. grau 4	550	485	18	104,1
Ti6Al4V (ELI)	860-965	795-875	15	101-110

As normas ASTM F67 [87] e ASTM F136 [88] preconizam que o titânio e a liga de titânio possuam a composição a seguir:

- Titânio comercialmente puro (F67): Ti máximo, 0,1 C máximo, 0,0125-0,015 H máximo, 0,05 N (Fe e O variam para os diferentes graus)
- Ti-6Al-4V (F136): 88,3-90,8 Ti, 5,5-6,5 Al, 3,5-4,5 V máximo, 0,008 C máximo, 0,0125 H máximo, 0,25 Fe máximo, 0,05N máximo, 0,13 O

Outras ligas, como a base de Au, Ag, Pd, Cr, Co e Ni podem ser usadas em restaurações protéticas para elementos dentários e implantes. O baixo custo, a facilidade de fundição e acabamento e as propriedades mecânicas, como resistência ao escoamento, precisão do ajuste e boa adesão da cerâmica tornam as ligas de NiCr e CoCr atraentes para *abutment* calcináveis na reabilitação de implantes [20,81,89-93].

Os *abutments* pré-fabricados e usinados são confeccionados em ligas metálicas a base de Ti, NiCr, NiCrTi, CoCr, Au, e em materiais cerâmicos como a zircônia e alumina. Os *abutments* calcináveis metálicos podem ser fundidos em laboratório, principalmente em ligas à base de CoCr, NiCr (NiCrMo) e NiCrTi, enquanto o parafuso passante do *abutment* é constituído de Ti c.p. (grau 4) podendo ter recobrimento de filme de carbono amorfo (*diamond like carbon* - DLC) em suas roscas, com a finalidade de reduzir o coeficiente de atrito.

A liga de CoCr (CoCrMo) apresenta alta resistência mecânica, ductilidade e boa resistência ao desgaste. A liga possui resistência ao desgaste superior ao titânio e ligas a base de titânio [62,94]. O Co é um dos elementos responsáveis por melhorar a resistência ao desgaste da liga [62]. A presença de Cr aumenta a resistência à corrosão, formando um filme de óxido de cromo [91]. A liga de CoCr apresenta resistência ao desgaste superior a Ti c.p. e Ti6Al4V [62].

A escolha da liga NiCr (NiCrMo) para fundição de *abutment* e de casquetes metálicos para coroa metalocerâmicas, tem relação com baixo custo da liga e com suas propriedades mecânicas. Dentre as propriedades que levam a esta escolha, destacam-se a resistência à tração e dureza, uma vez que os *abutments* precisam resistir às cargas mastigatórias e oclusais provenientes de materiais com diferentes módulos de Young (rigidez), e precisam distribuir o carregamento para o implante, sem sofrer deformação plástica. A adição de elementos como Cr, Mo e Nb às ligas de NiCr favorecem a resistência à corrosão pela formação de filme óxido contendo Cr_2O_3 , compostos de molibidênio ($\text{Mo}_7\text{O}_{24}^{-6}$) e NbO [92].

A liga de NiCr foi desenvolvida a partir do sucesso da liga CoCr em aplicações metalocerâmica. O Cr aumenta a resistência à oxidação e promove aumento da resistência mecânica na solução sólida obtida com a fusão dos elementos em conjunto. O uso de NiCr para aplicação metalocerâmica se deve principalmente à semelhança de expansão térmica com a liga a base de Au, previamente utilizada e de maior custo.

Outra característica importante da liga é a formação de óxido em sua superfície que facilita a adesão cerâmica. A liga NiCr possui ainda módulo de elasticidade superior, densidade menor e alongamento satisfatório quando comparado as ligas a base de Au [92,95]. A boa adesão da cerâmica, além do baixo custo, tornou as ligas de NiCr e CoCr atraentes para a reabilitação protética [20,81,90-93]. Essas ligas podem ser submetidas a vários processos de fabricação, como fundição, fresagem convencional ou fresagem suportada por projeto auxiliado por computador / usinagem auxiliada por computador (CAD / CAM). O processo de fundição é o mais utilizado porque possui o menor custo, quando comparado ao CAD / CAM, e apresenta maior potencial de modelagem anatômica do que o fresamento.

A preferência por *abutments* fundidos está relacionada à prótese subgingival, à reabilitação unitária e aos espaços protéticos limitados para reabilitação [96]. No entanto, em algumas reabilitações, o uso de um componente de liga de titânio pré-fabricada (Ti6Al4V) entre o implante e a estrutura da prótese pode ser necessário para melhorar a resistência mecânica [20,97]. Essa configuração está associada a um custo reduzido e o fácil acabamento das ligas de fundição, comumente usadas para ligas dentárias [20,75,95]. Nesse caso, a prótese é composta por duas ligas diferentes, uma liga de titânio (Ti6Al4V) e uma liga de fundição (NiCr ou CoCr) [20,96]. O sucesso das reabilitações de implantes e estruturas protéticas depende de sua resistência às cargas mastigatórias, preservação de um ajuste preciso e resistência à corrosão eletroquímica [21,75-77,96].

SATORI *et al.* [98] mencionam o uso de titânio e de ligas à base de titânio para fundições de componentes. Segundo os autores, a confecção de próteses em titânio e em ligas de titânio apresenta dificuldades como a alta temperatura de fusão e a alta reatividade com ar (em contato com o ar, forma camada de óxido). Ainda assim, a liga à base de titânio tem sido a liga de escolha para confecção de próteses sobre implantes extensas, como as próteses conhecidas como protocolo Branemark, onde uma barra confeccionada em titânio fundido ou usinada é sobreposta a *abutments* pré-fabricados, assentados sobre um conjunto de 4 a 5 implantes na arcada dentária. Sobre esta supraestrutura é cimentada uma prótese para a reabilitação da arcada completa, como apresentado na Figura 11.



Figura 11: Protocolo Branemark. Figura adaptada de CARDOSO [18].

Os íons metálicos provenientes da dissolução do metal em determinadas concentrações podem gerar processos inflamatórios crônicos no tecido adjacente [33,99]. A presença de Ni, Cr e Co podem gerar efeitos citotóxicos, como dermatites no caso de íons de Ni e até mesmo efeitos carcinogênicos como no caso de íons de Co. A presença de íons de vanádio e de alumínio, na liga Ti6Al4V, foi por muitos anos discutida, pois a liberação destes íons para o organismo poderiam gerar efeitos como inibição da proliferação celular, osteomalacia e contribuir para o aparecimento de doenças neurológicas como a doença de Alzheimer [33,62,72,73,85,100,101]. Pelo fato do Ti c.p. (grau 4) ser mais estável à corrosão que Ti6Al4V, vem sendo o mais empregado para confecção de implantes dentários [12,32]. YAN [34] menciona ainda que devido à maior ductilidade, o Ti c.p. é mais utilizado como implante dentário, e também como recobrimento

2.5 Saliva e colonização bacteriana

A cavidade oral é colonizada por uma grande variedade de cepas e espécies microbianas. As bactérias possuem a habilidade de aderir em superfícies de tecidos, bem como em superfícies rígidas de diversos materiais, formando comunidades microbiológicas organizadas por uma matriz extracelular compostas de polissacarídeos, ácidos nucleicos, proteínas e outras substâncias, o que é chamado de biofilme. Áreas retentivas de restaurações, interfaces de restaurações e juntas protéticas, são áreas propensas à formação de biofilme, além de substâncias corrosivas [12,22,45,52,57,64]. A higienização oral inadequada ou ineficiente tem relação direta com o acúmulo de placa bacteriana e a perimplantite. A presença de doença periodontal nas proximidades do implante pode levar à presença de bactérias patogênicas no sulco perimplantar, sendo um fator de risco, para falha tardia do implante [4,9,11,30,34,52].

O surgimento de espaçamento na região de junta da reabilitação protética facilita ocorrência de microinfiltração e colonização bacteriana da área, gerando processos inflamatórios e infecciosos que podem comprometer o sucesso tardio do implante [4,9-12,17,29,30,33,45,53,60,64]. A Figura 12 é uma representação da ocorrência de infiltração bacteriana na região de *microgap*.

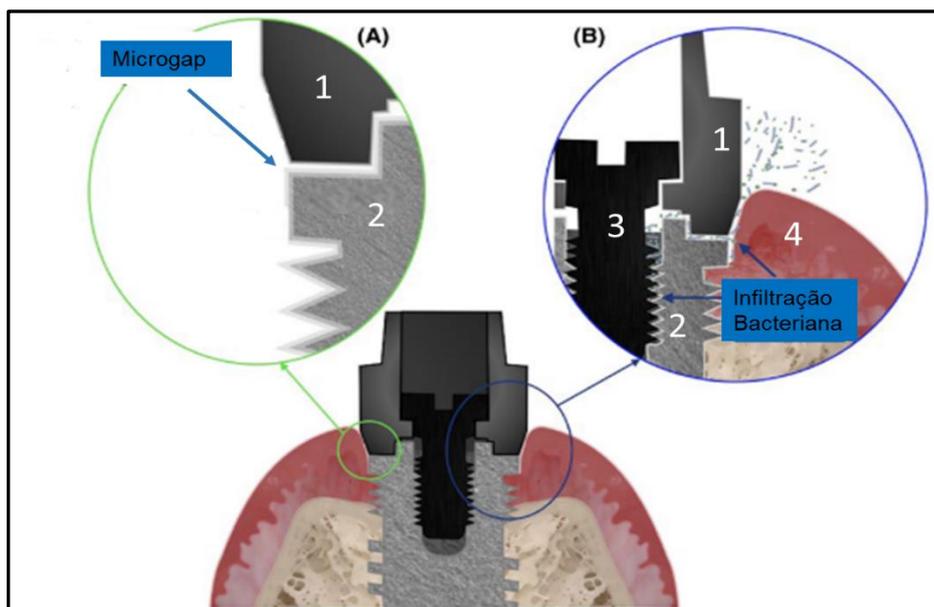


Figura 12: Infiltração bacteriana na região de *microgap*. Em (A) presença de microgap, em (B) infiltração bacteriana na região do *microgap*. (1) *abutment*, (2) implante, (3) parafuso passante e (4) tecido perimplantar. Figura adaptada de APAZA -BEYODA [22].

MOMBELLI *et al.* [64] mencionam um valor de espaçamento de 0,1 a 10 µm como suficiente para ocorrência de micromovimentos. LIU & WANG [61] citam que esta faixa pode ser observada em um assentamento adequado sendo propensa a aumentar com os ciclos de carregamento. Um valor de *microgap* ideal para evitar a infiltração bacteriana e promover selamento entre as peças do conjunto deve ser menor que 0.5 µm, segundo DIBART *et al.* [55], pois representaria um espaço menor que o diâmetro da bactéria gram-negativa, anaeróbica facultativa e *A. actinomycetemcomitans*. Entretanto, LIU & WANG [61] mencionam a existência de bactérias com comprimento de 0,2 a 1,5 µm de largura e 2 a 10 µm de comprimento no meio oral. NASCIMENTO & ALBUQUERQUE [4] relatam que a colonização das junções é iniciada por bactérias anaeróbicas facultativas (*Streptococcus spp*) seguida de bactérias anaeróbicas gram-negativas (*Fusobacterium spp* e *Prevotella spp*) provenientes do sulco perimplantar. FARRONATO *et al.* [10], FERNÁNDEZ *et al.* [33], SOUZA *et al.* [45] e CRUZ *et al.* [52] citam que *microgaps* nos valores de 10 µm, são suficientes para que ocorra penetração de microrganismos, bem como contaminação da região perimplantar. Enquanto, CRUZ *et al.* [52] mencionam que o biofilme só se torna presente quando o valor do *microgap* se encontra em aproximadamente 60 µm.

A região do *microgap* está sujeita à corrosão eletroquímica e microbiológica devido à infiltração de saliva, substâncias alimentares, material de decomposição e de fermentação bacteriana, partículas alimentares, fragmentos de desgaste e produtos de corrosão [32]. SOUZA *et al.* [45] mencionam a redução do fluxo salivar durante o sono, facilitando o aumento do número de microrganismos e de produção de ácido lático como produto bacteriano, portanto reduzindo o pH no meio oral.

Estudo de CORREA *et al.* [30] sobre a adesão bacteriana em superfícies de implantes demonstrou a correlação direta entre o aumento da formação de biofilme bacteriano com a perda óssea ao redor dos implantes, principalmente em colonização de bactérias *S mutans*, que são o primeiro grupo. As bactérias *S mutans* são bactérias anaeróbicas facultativas, sendo assim podem estar presentes em regiões com ausência de oxigênio. *S mutans* são bactérias de grande importância para a formação do biofilme uma vez que produzem ácido lático, bem como são responsáveis pela doença cárie. Os autores mencionam ainda a correlação entre o processo de corrosão acentuado pela presença de fluoreto com a adesão bacteriana. A superfície do implante com processo corrosivo, acentuado no caso da presença de fluoreto, pode ser modificada de maneira a aumentar a rugosidade da região do implante exposta ao meio oral. O aumento da rugosidade superficial é favorável à adesão e fixação bacteriana, favorecendo a colonização [64]. SOUZA *et al.* [45], CRUZ *et al.* [52], SARTORI *et al.* [98] e MOMBELLI *et al.* [64] citam que a presença de fluoreto no meio oral pode facilitar o processo

corrosivo, gerando pites e rugosidades na superfície que também facilitam a adesão bacteriana, levando à inflamação perimplantar e perda óssea. FAIS *et al.*[99] citam que a rugosidade dos implantes deve ser inferior a 10 μm para controle da adesão de biofilme, e que, no entanto, não há normatização para rugosidade dos *abutments*. RIMONDINI *et al.* [151] indicam valores de 0,088 μm e BOLLEN *et al.* [152] valores de 0,2 μm como limite inferior de rugosidade que não influencia a adesão de biofilme sobre titânio.

CHEN *et al.* [26] mencionam em seu estudo o uso de *abutment* com mecanismo resiliente, no intuito de prevenir e absorver o micromovimento, assemelhando-se, portanto, à função exercida pelo ligamento periodontal nos dentes naturais. O *abutment* sugerido pelos autores possui um anel de silicone, acoplado à base externa do *abutment*, permanecendo entre o *copping* (casquete) da coroa protética e o *abutment* para exercer a função a que é proposto (Figura 13). Os autores avaliaram o emprego deste *abutment* modificado quanto a condições cíclicas de carga mastigatória, analisando a distribuição de cargas por elementos finitos. Os resultados do estudo demonstraram que o *abutment* modificado sugerido pelos autores mostrou-se eficiente na função resiliente do micromovimento, reduzindo as tensões nos componentes do implante, bem como as tensões geradas ao osso. Porém, os autores não avaliaram as condições de atrito que esses materiais podem estar submetidos, bem como a resistência à fadiga do sistema proposto.

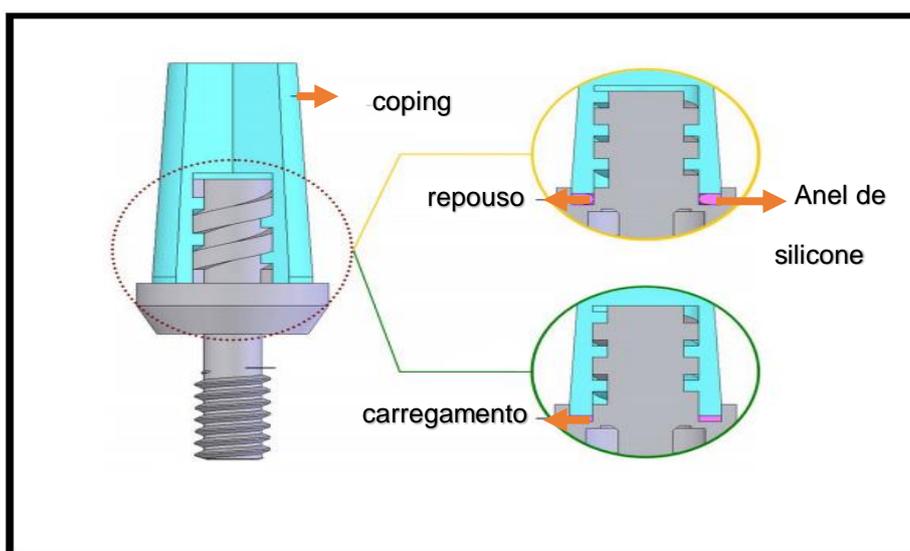


Figura 13: *Abutment* com anel de silicone. Figura adaptada de CHEN *et al.* [26].

As reações inflamatórias do tecido perimplantar, em geral ocasionadas por produtos relacionados a presença do *microgap*, podem levar à hiperplasia do tecido (edema do tecido). Com a hiperplasia, há tendência de o tecido, por ser tecido mole, ocupar espaços vazios. O tecido pode hiperplasiar externamente à junção, aumentando

o volume de tecido perimplantar, como também pode invadir o espaço do *microgap*, contribuindo ainda mais para falha do sistema [12,31,45].

A colonização bacteriana pode ocorrer tanto internamente (junta da reabilitação) assim como externamente (biofilme) e ambas promovem a doença perimplantar [4,10,12,14,30,45,52,59].

Clinicamente a presença de microinfiltração é facilmente identificada pelo mau odor característico da atividade anaeróbica da colonização bacteriana, durante a remoção do *abutment* ou do parafuso cicatrizador ou de cobertura (*cover screw*). Outro aspecto é a presença de sangramento devido a reações inflamatórias perimplantares.

2.6 Corrosão das ligas passivas

A escolha por ligas passivas para aplicações biomédicas está relacionada ao potencial corrosivo dos fluidos corpóreos. O meio corrosivo pode levar às falhas e ao comprometimento da vida útil do dispositivo implantar, com dissolução da liga e reações anódicas localizadas [34,99].

A resistência à corrosão dessas ligas está relacionada à formação de um filme passivo na superfície do metal em contato com o meio [20,52,74-77,79,81-83,89-91,104,105], à sua estabilidade eletroquímica no ambiente e ao interagir com os tecidos circundantes [87]. O processo de corrosão depende da composição química do ambiente bucal [20,42,75-79,89,90].

A exposição da liga passiva ao meio oral leva à formação espontânea de um filme óxido passivo na superfície do metal, que desempenha papel na resistência à corrosão do material [21,53,62,67,68,82,86,99,102,105-108]. O filme passivo naturalmente formado, em geral apresenta-se fino, não ultrapassando a espessura de 10 nm. Quando exposto à saliva que contém cloretos e pode conter fluoretos, o filme pode ser dissolvido, assim como quando submetido a solicitações mecânicas pode ser rompido. Alterações de pH também promovem alterações na resistência à corrosão das ligas. Os íons liberados podem causar reações biológicas além de levar à falha mecânica do material [12,30,34,45,49,51,53, 65,66,68,71-73,99,102-104,108,109,113].

Nas ligas a base de titânio e no titânio comercialmente puro, existe a possibilidade de formação de vários tipos de óxidos, dos quais o dióxido de titânio (TiO_2) é o mais estável e comumente formado. O TiO_2 possui uma estrutura amorfa ou de cristalinidade muito baixa e, apesar das boas propriedades mecânicas e de corrosão garantidas pelo filme, apresenta más propriedades de resistência ao desgaste [12,34,45,49,51,53,66,86,102,109].

Ligas como CoCr e NiCr possuem multifases e formam filme de passivação heterogêneo, em função de sua composição química e microestrutura e, como consequência, o filme apresentará diferentes propriedades ao longo de sua extensão. Para essas ligas, seus filmes apresentam propriedades e estabilidades diferentes ao longo de sua extensão, correspondendo ao substrato subjacente [92-94,103]. O processamento das ligas por fundição pode afetar a resistência à corrosão nas condições. GALO *et al.* [93] avaliaram a resistência à corrosão das ligas CoCr e NiCr em saliva como obtidas pelo fabricante e após a fundição por centrifugação em contato com ar e por indução elétrica em atmosfera controlada de argônio. As ligas fundidas por centrifugação em atmosfera de ar apresentaram melhor resistência à corrosão. Os

autores correlacionaram o desempenho com a quantidade de oxigênio introduzida durante a fusão da liga neste método.

As avaliações da literatura com ligas de CoCr ou NiCr apresentam uma variedade de composições de ligas, o que dificulta a comparação entre os estudos [90]. No entanto, é possível estabelecer um consenso sobre a presença de cromo e molibdênio na melhoria da resistência à corrosão [92.110-112]. Assim, quando a concentração de cromo está na faixa de 15% a 30% e o molibdênio está na faixa de 9 a 17% aumentam a resistência à corrosão, tanto para ligas a base de Co como a base de Ni.

O titânio e as ligas a base de titânio têm demonstrado alta resistência à corrosão em diversos meios testados como Ringer, meios contendo NaCl como NaCl 0,9% e solução tamponada de fosfato (PBS – *phosphate-buffered solution*), além da saliva artificial, mas torna-se suscetível à corrosão, principalmente no meio oral, quando há fluoretos, ácido láctico, ureia e peróxido de hidrogênio [23,49,51,62,67,69,79,86,109,113].

O meio oral contém substâncias potencialmente corrosivas, como ácidos, cloretos e fluoretos. A saliva humana é composta de água, além de compostos orgânicos e inorgânicos, e possui pH habitual em torno de 6,0 a 7,4. Dentre os compostos orgânicos: proteínas (exemplo: albumina), glicoproteínas (exemplo: mucina), aminoácidos, carboidratos e lipídios. Dentre os compostos inorgânicos principais: cloreto de sódio, cálcio, fosfatos e bicarbonato. A saliva varia em composição de indivíduo para indivíduo, e em uma mesma pessoa a composição e pH podem variar em função da nutrição, atividade bacteriana, uso de medicamento, consumo de tabaco e hábitos de higiene bucal. Podem ocorrer reduções de valor de pH, na presença e na proliferação de bactérias, como por exemplo bactérias da cárie, que podem levar os valores de pH para 3,0 a 5,5 [12,34,45,51,67].

O fluoreto tem sido muito utilizado em saúde bucal para prevenção de cárie dentária. O fluoreto pode suprimir o crescimento microbiano e atuar como um tampão que inibe a produção de ácido bacteriano [21,34,66,106]. Os compostos de fluoreto usados em aplicações orais são comumente encontrados em associação com sódio ou na solução acidificada com fosfato. O fluoreto pode estar presente no meio oral em várias concentrações e valores de pH. O uso de fluoreto é excelente para prevenção de cárie e para o tratamento da sensibilidade, como após o uso de agentes clareadores dentários. Os íons flúor (F⁻) interagem com a parte mineralizada do dente, a hidroxiapatita, para formar fluorapatita, o que ajuda a prevenir a cárie [21,42,66,74,76,77,114].

O uso de soluções fluoretadas resulta em um aumento da concentração de fluoreto na cavidade oral, o que pode afetar o comportamento de corrosão e tribocorrosão de implantes dentários, bases de próteses e implantes de ancoragem ortodôntica [34]. As concentrações nas formulações orais estão geralmente na faixa de 100-20000 ppm para íons flúor (F⁻) ou NaF de 0,1 a 2% (p / v). Os íons flúor estão frequentemente disponíveis pela ingestão de alimentos, água potável (0,7–1,0 ppm) ou durante a aplicação tópica de cremes dentais (1000–1500 ppm). Outras fontes de íons flúor incluem enxaguatórios bucais diários (227 ppm), enxaguatórios bucais semanais (905 a 2270 ppm), gel / mousse dental profissional (9050 ppm), gel acidificado profissional (12.300 ppm) e verniz profissional de fluoreto (22700 ppm) [21,42,66,74,76-79,81,106]. O uso de gel acidulado pode levar à formação de fluoreto de cálcio na superfície dental, que reduz o processo de desmineralização dentária [21,42,66,74,76-79,82,106,114]. O pH do ambiente oral pode mudar devido a presença de alimentos, bebidas, metabólitos ácidos, inflamação e de uso de géis fluoretado acidulados, que podem atingir um valor de pH entre 3,0 e 10 [65,77-79,91,106]. Em resumo, os íons fluor podem estar presentes em ambientes orais em diferentes concentrações e pH, em formulações variando de 100 a 2000 ppm de íons flúor.

Na literatura, em avaliações com fluoreto a solução comumente utilizada é a saliva artificial com adição da concentração de escolha de fluoreto a ser avaliada [20,-22,42,52,53,66,74-78,82,90,97,114-116]. No entanto, quando NaF é adicionado à saliva artificial que contém íons cálcio, devido à constante do produto de solubilidade do CaF₂ (K_{sp} = 3,9 x 10⁻¹¹ a 25 ° C), é produzida uma solução supersaturada, com precipitação de fluoreto de cálcio.

Segundo muitos estudos, o titânio e as ligas a base de titânio exibem alta reatividade química na presença de íons fluor e baixo pH, como encontrado no ambiente oral [20,21,42,54,66,76-79,82-84,91,106-108,114]. O filme formado em presença de fluoreto forma compostos de titânio-fluoreto altamente estáveis podendo estar presentes concomitante com o filme óxido de titânio [61,62,66]. Um aumento na concentração de fluoreto pode levar a uma redução na resistência à corrosão do titânio e das ligas a base de titânio. A redução do pH ou de oxigênio na presença de flúor pode promover alterações na rugosidade da superfície das ligas devido ao efeito dos íons flúor na dissolução da camada passiva de óxido de titânio [20,21,42,76-79,83,91,116]. O ácido fluorídrico (HF) dissolve a camada protetora do filme na superfície do titânio e das ligas de titânio induzida pela predominância de ácido no meio [21,42,53,66,76-79,106,116,117]. A resistência à corrosão o titânio e suas ligas em ambientes com fluoreto depende do impacto combinado da concentração e do pH da solução [21,42,76-78]. NAKAGAWA *et al.* [78] estabeleceram uma relação entre concentração e pH por

equações para determinar a ocorrência de corrosão das ligas a base de titânio em presença de íons flúor. As equações são expressas em função da concentração de fluoreto e pH conhecidos para avaliações de imersão e de polarização anódica. A equação é capaz de determinar o limite da combinação pH e concentração de fluoreto a partir do qual a o titânio ou a liga de titânio muda do domínio de passivação para o domínio de corrosão.

A resistência à corrosão do NiCr nos fluidos corporais simulados é geralmente menor do que a exibida pelas ligas de titânio [21,90,91]. OYAR *et al.* [118] mencionaram que em um ambiente ácido, o NiCr pode liberar íons Ni durante o período de imersão. SAMPAIO *et al.* [91] citam que os íons fluor presentes no ambiente oral podem influenciar a formação da camada de óxido de NiCr.

FAVERANI *et al.* [73] avaliaram a cinética da corrosão em superfícies tratadas e não tratadas de Ti6Al4V, com a alteração de pH na saliva artificial Fusayama. Os resultados demonstraram que o comportamento eletroquímico é afetado pelo tipo de tratamento, sendo a superfície atacada com ácido mais resistente à corrosão. Os autores não encontraram uma relação entre redução de pH e aumento da taxa de corrosão, contradizendo outros estudos na literatura.

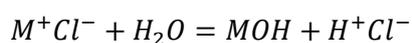
2.6.1 Corrosão por Crévice

As ligas passivas podem apresentar perda localizada da passividade sendo suscetível à corrosão localizada por pites e por crévice. No caso de crévice, além do metal e do meio, a geometria pode ser importante. Outro fator é a presença de depósitos na superfície do metal que é outra condição favorável a corrosão por crévice [21,103].

A corrosão por crévice é uma forma de corrosão localizada, e pode ocorrer tanto entre materiais metálicos como entre um material metálico e um não metálico. Geralmente ocorre em materiais passivos como ligas a base de titânio e em meios cloretados [119].

A saliva que microinfiltra nas regiões de junta da reabilitação pode levar à corrosão por crévice, assim como os produtos provenientes de outros processos corrosivos concomitantes e em regiões próximas podem favorecer a ocorrência deste tipo de corrosão devido à redução de pH (acidificação do meio), aeração diferencial e diferentes concentrações do meio. Outro fator que pode colaborar para esta ocorrência é a presença de colonização bacteriana nessas regiões de junta, cujos produtos metabólicos, principalmente ácidos, podem acentuar o processo de corrosão. Os produtos de corrosão, bem como os produtos metabólitos das bactérias da região da junta, e possíveis fragmentos gerados por tribocorrosão, podem levar à inflamação do tecido perimplantar, com conseqüente perda óssea, além de falha do sistema [12,34,45,51,58,64,67,73,83,99,101]

A fresta deve ser grande o suficiente para permitir a entrada do meio corrosivo e pequena suficiente para impedir o transporte de massa, tornando-se uma célula oclusa. O processo de corrosão por crévice inicia com a dissolução do filme óxido na superfície do metal, com concomitante consumo do oxigênio dissolvido no interior da fresta. Há acúmulo dos íons metálicos dissolvidos, não ocorrendo a difusão rápida para o exterior da fresta. Ocorre migração de íons cloreto para o interior da fresta (maior mobilidade que outros aniões). Em presença de íons cloreto o processo de corrosão no interior da fresta é aumentado. A falta de oxigênio não consegue ser suplementada para o interior da fresta, impedindo a passivação do metal no interior da fresta. A aeração diferencial presente reduz o potencial no interior da fresta com dissolução do metal, devido à impossibilidade de passivação, gerando uma célula galvânica entre a região dentro (anódica) e a região fora (catódica) da fresta. Há aumento da hidrólise local dos cloretos metálicos com a água pela reação:



Com a continuidade da dissolução do metal e da hidrólise dos cloretos metálicos local ocorre acidificação local. O efeito galvânico, somado à hidrólise dos cloretos metálicos em água e a redução do pH aceleram o processo corrosivo dentro da fresta [34,58,108,120]. A concentração de oxigênio e a concentração de íons podem colaborar sinergicamente para o aumento da taxa de corrosão [45,107].

A Figura 14 é uma representação da corrosão por crèvece, na etapa 1 há o consumo de oxigênio local e dissolução do metal e na etapa 2 com a migração dos íons cloro, aumento da dissolução metálica com hidrólise local e formação de célula galvânica.

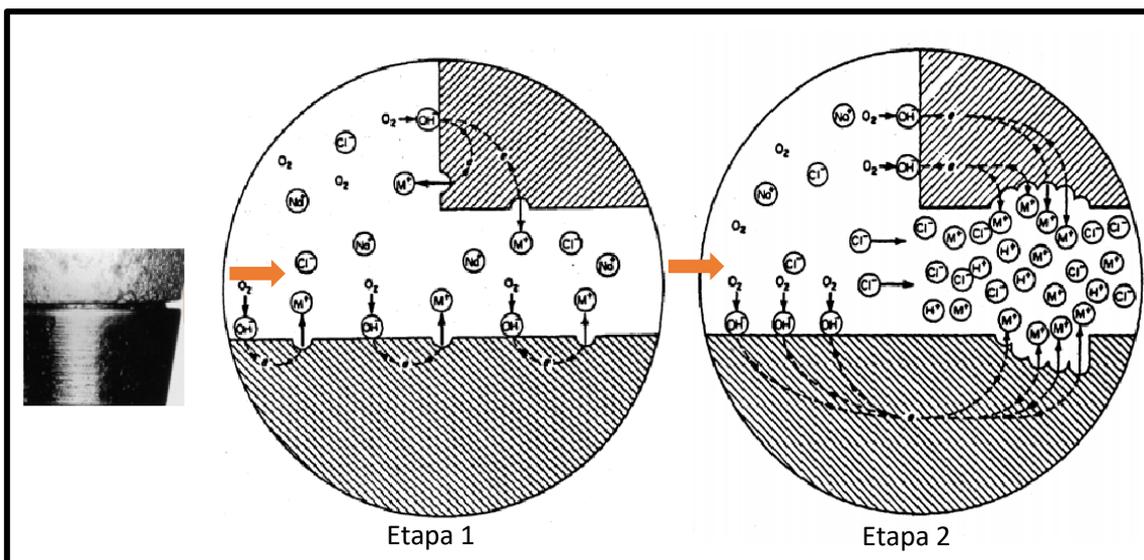


Figura 14: Representação esquemática da corrosão de crèvece no interior da junta da reabilitação. Figura adaptada de LISTER [121].

PARIOMA & MÜLLER [119] propuseram a divisão em 4 estágios da corrosão por crèvece. Segundo os autores, o primeiro estágio seria a exaustão de oxigênio. O segundo estágio representado pelo aumento da acidificação e do conteúdo cloreto. O terceiro estágio seria a ruptura permanente de filme passivo, a partir da inviabilidade de repassivação. O quarto estágio atingido quando da propagação da corrosão no interior da fresta.

A região de junta entre as peças do sistema de reabilitação com implante, por ser uma região suscetível à ocorrência de corrosão por crèvece pode apresentar taxas de corrosão mais altas quando comparada à região externa à junção.

SOUZA *et al.* [45] mencionam que a saliva pode apresentar valores de pH entre 3,0 a 8,0 devido a dieta alimentar e também devido a metabólitos bacterianos. A redução do pH pode ocorrer também no período noturno, quando o fluxo salivar é reduzido, ocorrendo acúmulo de ácido láctico, proveniente de metabolismo bacteriano. A redução

do fluxo salivar favorece também o aumento da concentração de microrganismos. As regiões abaixo da margem gengival são suscetíveis às baixas concentrações de O₂. Os autores citam ainda que o biofilme e o fluido oral no *microgap* podem reduzir o atrito. A presença de bactérias *S. mutans* podem reduzir o pH para até 4,0, enquanto espécies como *Lactobacillus* podem reduzir o pH para 3.0.

YAN [34] cita que a combinação presença de crévice e presença de concentrado de proteínas, principalmente adsorvidas, pode acelerar a dissolução de metais, dificultando ainda mais a repassivação local. Assim como a presença de inflamação ao lado da região de crévice pode levar a acúmulo de agentes oxidantes, provenientes do processo inflamatório, aumentando a intensidade de processo corrosivo local.

PARIOMA & MULLER [119] mencionam a dificuldade de reprodução das frestas em testes de avaliação de corrosão por crévice, devido à geometria e também à necessidade de avaliação por tempos longos. Os autores complementam que no caso de avaliações com ligas a base de titânio pode ser necessária a completa depleção de oxigênio no interior da fresta, uma vez que a liga consegue formar filme passivo facilmente a partir do ar.

A corrosão por pites e por crévice criam danos localizados e iniciam falhas de superfície em pequena escala que podem se transformar em trincas na superfície.

No caso da região de junta das reabilitações, além de ser suscetível à corrosão localizada por crévice, pela infiltração de saliva no interior da junção, a área pode também gerar uma célula galvânica, devido à diferença de potencial entre o titânio do implante e a liga fundida do *abutment* / coroa em contato [80,117].

2.6.2 Corrosão galvânica

A falha do implante pode estar associada à corrosão galvânica presente nos sistemas de implantes entre seus componentes. A corrosão galvânica é um processo eletroquímico onde os metais formam uma pilha galvânica. Quando dois metais, sendo o mais ativo com menor potencial que outro, estão em contato num mesmo meio eletroquímico com um metal nobre com potencial de corrosão mais alto, ocorrerá a corrosão galvânica. A reação galvânica consiste em duas reações que ocorrem simultaneamente, uma reação catódica e outra anódica. O metal de menor potencial isolado será o anodo enquanto o outro será o catodo, e os dois são chamados de par galvânico [21,80,106,108,113,120].

Quando duas ou mais reabilitações protéticas que tenham metal ou restaurações de amálgama são constituídos de diferentes ligas metálicas e estão expostos à saliva, pode ocorrer diferença de potencial entre os materiais e, portanto, permitem a passagem de corrente elétrica entre eles [108].

HORASAWA *et al.* [122] citam a ocorrência contínua de corrente galvânica entre restaurações adjacentes, bem como implantes, ou entre núcleo intracanal e coroa num mesmo dente, ou ainda em partes soldadas de próteses.

SARTORI *et al.* [47] mencionam a possibilidade de corrosão galvânica entre titânio e outros metais usados em aplicações odontológicas. Segundo os autores, as ligas a base de CoCrMo e NiCrFe apresentam suscetibilidade moderada, enquanto a liga NiCrBe apresenta alta susceptibilidade à ocorrência de corrosão galvânica, quando em contato com o titânio no meio oral.

TAHER & AL JABAB [108] citam que na ocorrência de corrosão galvânica pelo contato entre ligas a base de titânio e ligas de baixa resistência à corrosão, as de baixa resistência podem ser comprometidas. Sendo assim, o ideal é que o titânio e ligas de titânio permaneçam em contato com ligas que possuam alta resistência à corrosão e filme passivo estável. O processo de corrosão galvânica não fica limitado aos componentes do sistema de implante, podendo ocorrer entre esses e outros tipos de reabilitações protéticas que contenham metal e estejam em contato com a saliva no meio oral.

No entanto, o uso de titânio e de ligas de titânio no meio oral, como em implantes, parafusos passantes, *abutment*, próteses e bases protéticas, ou seu contato com outras ligas, como NiCr, em restaurações protéticas *abutment*, próteses e bases protéticas pode causar efeitos galvânicos, acelerando significativamente o processo corrosivo [21,80,81].

ZHODI *et al.* [81] mencionaram que o titânio e as ligas a base de titânio, quando acopladas as ligas de base de Au, atuavam como anodos e quando acoplados a ligas a base de níquel ou ferro atuavam como catodos. Além disso, um aumento no teor de fluoreto poderia levar a uma diminuição na resistência à corrosão das ligas empregadas na reabilitação oral. O mecanismo, segundo autores, é a corrosão galvânica, que é acionada por qualquer diferença de potencial do eletrodo entre as ligas. Uma célula eletroquímica pode ser formada a partir da infiltração de íons de saliva e flúor, entre o implante e a prótese, quando o ajuste preciso da junção é perdido. A célula galvânica pode ser formada entre as duas ligas diferentes na estrutura da prótese ou entre o implante e a estrutura fundida quando são retidas por parafusos passantes diretamente no corpo do implante [21,80,81].

RECLARU & MEYER [80] em avaliações de Tic.p. acoplado à liga NiCr em saliva artificial observaram que NiCr manteve-se na faixa de imunidade atuando como catodo, enquanto Ti c.p. esteve em reação anódica com taxa de dissolução associada à corrente gerada no par. Segundo os autores, a densidade de corrente gerada foi baixa, 55 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, quando Tic.p. estava em par com $\text{Ni}_{79}\text{Cr}_{14}\text{Mo}_6$. Os autores observaram após as avaliações alteração na superfície da liga NiCr o destacamento da fase dendrítica de sua microestrutura.

A força motriz para a ocorrência de corrosão galvânica é a diferença de potencial de corrosão entre os metais em contato. Segundo LANDOLT & MISCHLER [103], uma diferença de 100 mV entre as áreas de uma mesma superfície de uma liga, ou entre as superfícies de ligas distintas, seria suficiente para a ocorrência de corrosão galvânica em ligas passivas.

Uma corrente gerada por corrosão galvânica pode resultar em desconforto para o paciente e pode ser o a força motriz para iniciar a reabsorção óssea [21,81,90,91,108]. Uma diminuição na resistência à corrosão das ligas pode influenciar sua biocompatibilidade, gerando uma resposta inflamatória no tecido circundante e permitindo a infiltração do ambiente na reabilitação, levando à perda da integridade e falha da reabilitação [12,20,21,42,51,76,78,104,108,110,123]. O processo de corrosão galvânica também é um fenômeno importante em reabilitações com implantes dentários devido a dois fatores: efeitos biológicos devido a dissolução e liberação iônica e a corrente gerada que propagada pelo tecido ósseo pode funcionar como estímulo à reabsorção e perda óssea [12,21,51,81,91,107,108,110,123].

A intensidade da corrosão galvânica está relacionada ao potencial do eletrodo, a razão da área de superfície exposta catodo/anodo, distância entre os eletrodos, a corrente gerada que passa de anodo para catodo e o meio eletrolítico. Os fatores

relacionados ao meio são principalmente composição, pH, difusão, aeração e temperatura [80].

A detecção de possível ocorrência de interação galvânica pode ser realizada a partir de medidas eletroquímicas das ligas distintas. As técnicas usadas para esta detecção são a diferença entre o potencial de circuito aberto das ligas, e a interceptação das curvas catódica e anódica das ligas distintas em avaliações de polarização.

O par galvânico pode também ser avaliado por medidas de potencial, sendo obtido o potencial misto das ligas, e medida a corrente que flui do anodo para o catodo através de um amperímetro, sendo obtida a corrente mista.

Com base nas diferentes composições químicas das ligas investigadas aqui, espera-se uma diferença entre os potenciais de eletrodos eletroquímicos. Essa diferença de potencial é um requisito básico para a incidência de corrosão galvânica quando as ligas estão acopladas na região de junção das reabilitações com implantes dentários.

2.6.3 Corrosão por atrito /Tribocorrosão

A tribocorrosão pode ser definida como um processo de degradação do material resultante da interação combinada entre os fenômenos de corrosão e desgaste nas interfaces de superfícies em contato, cercadas por fluido, submetidas a micromovimento relativo, sob carregamento [45,49,51,61,66,86,101,104,124]. O fenômeno promove uma transformação irreversível pela interação de ação química, mecânica sob carregamento (desgaste, abrasão, erosão) e eletroquímica pela interação com o meio (corrosão) de forma simultânea. A tribocorrosão ocorre durante os micromovimentos relativos entre prótese e implantes dentários. A ocorrência deste processo contribui para a redução do tempo de vida útil de próteses e biomateriais [12,32,34,35,45,49,51,52,61,63,66,77,84,86,101,104,105,113,109,125]. A biotribocorrosão é o nome dado quando este processo de tribocorrosão, ocorre em meios biológicos em dispositivos implantados no corpo [34,45,51,66,101,109].

Durante a mastigação, os implantes são submetidos a forças diferentes que podem criar micromovimentos em várias interfaces como: implante / coroa, implante / *abutment*, *abutment* / coroa e implante / osso. Nessas situações, pode ocorrer corrosão por atrito. O desgaste e a corrosão promovem efeito direto na junção, afetando a estabilidade das interfaces do sistema, auxiliando o processo de destorção e desaparafusamento [12,23,32,35]. O desaparafusamento associado a presença do *microgap*, aumenta a probabilidade de ocorrência de atrito entre as peças da reabilitação com implantes, somado a penetração de fluido (saliva), tornando o processo de tribocorrosão presente [14,51,56,57,126].

As bases do processo de tribocorrosão são apresentadas na Figura 15. A corrosão afeta o processo de desgaste, assim como o desgaste afeta o processo corrosivo. O meio fisiológico naturalmente corrosivo exacerba a degradação do material. As regiões com pites no material podem atuar como núcleos para a propagação e ocorrência de fadiga sob carregamento dinâmico [23,45,49,72,84,100,104,126].

Em tribocorrosão, a taxa de desgaste do material é raramente a simples soma do que seria perdida via corrosão e do que seria perdida via desgaste mecânico, quando medidos separadamente. A taxa é resultado de uma interação sinérgica, sendo mais alta do que a soma, ou de uma interação antagônica, mais baixa que a soma [45,84,103,104].

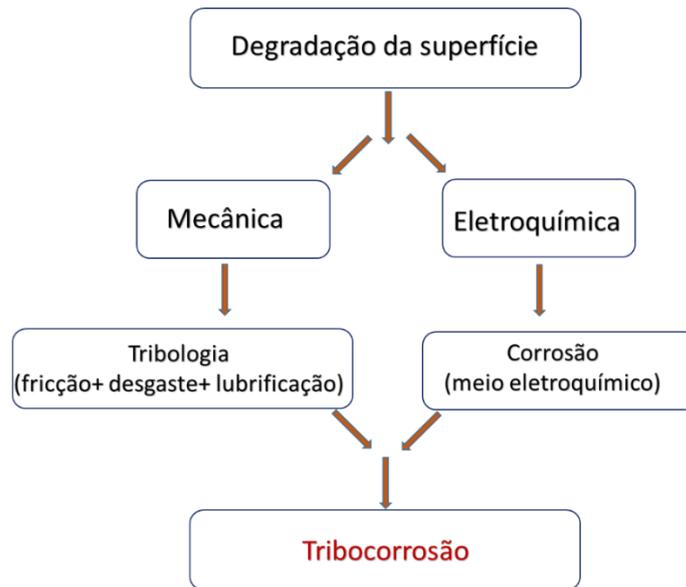


Figura 15: Bases de Tribocorrosão. Figura adaptada de MATHEW *et al.* [104].

A tribologia envolve atrito, lubrificação e desgaste [103]. O atrito, e o consequente desgaste entre as peças, depende de diferentes parâmetros referentes aos materiais como rugosidade, modulo de Young, dureza, tratamento de superfície, que aparecem como fatores importantes na determinação do comportamento de desgaste dos componentes correspondentes nos sistemas tribológicos. Essas propriedades podem influenciar o tipo de mecanismo de desgaste e a liberação de produtos secundários originários da interface dos dois materiais [34,42,45,49,51,127]. A Figura 16 apresenta os principais parâmetros interligados que podem afetar o mecanismo de desgaste.

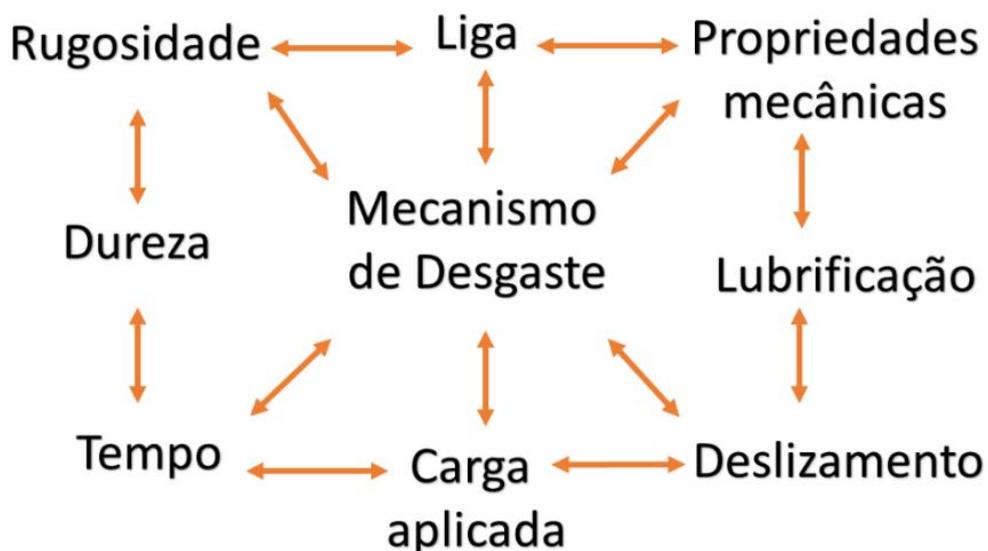


Figura 16: Parâmetros que podem influenciar o mecanismo de desgaste.

Materiais com dureza elevada são menos propensos a sofrer danos por contatos deslizantes, pois resistem melhor à penetração do material oponente, levando a áreas menores de corrosão, menos fragmentos de desgaste na trilha de desgaste e menor perda de massa. Entretanto, a busca por superfícies de dureza alta pode resultar em valores mais baixos de ductilidade e tenacidade, que não podem ser desconsiderados caso necessário manter uma boa relação de propriedades mecânicas [34,45,98]. Quando os materiais da interface de contato apresentam grande diferença de dureza podem levar a uma alta taxa de desgaste [42].

A microestrutura da liga pode influenciar o mecanismo de desgaste [34]. No caso do titânio e das ligas a base de titânio, a microestrutura pode ser classificada como ligas α , β ou $\alpha + \beta$ [21,34,86]. Entre esses três tipos de microestruturas, alguns estudos mostram que as ligas $\alpha + \beta$ exibiram a melhor resistência ao desgaste [34,84].

Propriedades mecânicas como limite de escoamento e de resistência mecânica são importantes para quantificar a tensão que o material é capaz de suportar. MATHEW *et al.* [104] mencionam que apesar da resistência ao desgaste do material estar relacionada às propriedades de dureza, ductilidade, resistência ao escoamento, topografia, e composição química da superfície, a relação entre essas propriedades e a taxa de tribocorrosão ainda não está definida. CRUZ *et al.* [51] citam que além das propriedades mecânicas, aspectos como distribuição da carga, frequência e pressão de contato influenciam o processo de tribocorrosão.

A lubrificação leva à redução do coeficiente de atrito. Sendo assim, a infiltração de saliva entre as peças pode reduzir o coeficiente de atrito, levando a um aumento do micromovimento entre as peças do conjunto implante-*abutment* e a um aumento do desgaste [32,42,44,51,52,57,126,127].

JÖRN *et al* [44] mencionam que o coeficiente de atrito pode ser reduzido por alterações morfológicas sofridas nas interfaces em contato, devido à abertura e fechamento da junção de assentamento do sistema. Os autores relatam que com estes parâmetros os valores de coeficiente de atrito normalmente encontrados situam-se entre 0,2 e 0,5 para titânio e ligas de titânio, dependendo das condições tribológicas.

Alguns fatores que podem influenciar diretamente o coeficiente de atrito das ligas estão relacionados à presença de precipitados, proteínas e até mesmo bactérias. Segundo CRUZ *et al.* [52] a formação de depósitos de fluoreto de cálcio em meios fuoretados formados devido a presença de cloreto de cálcio na saliva reduzem o coeficiente de atrito. As glicoproteínas presentes na saliva podem agir como lubrificante [34,45,51,69]. A presença de biofilme pode ser responsável pela redução do coeficiente de atrito [45,52]. A liga quando desgastada a seco apresenta coeficiente de atrito mais elevado que em presença de solução, devido à ação lubrificante [35,45,84,123].

A rugosidade influencia o mecanismo de desgaste em tribocorrosão. Em rugosidades mais altas, a topografia mais áspera faz com que os corpos em atrito não tenham contato igualmente distribuído por toda a área da superfície, sendo mais concentrado nas asperezas mais altas do material, o que resultará no aumento da pressão de contato entre as duas superfícies. No caso de altas pressões de contato, a superfície pode sofrer deformação elástica ou mesmo deformação plástica permanente se a resistência ao escoamento dos materiais for ultrapassada. Um aspecto positivo é que nos casos de movimentos de amplitude muito pequenos, o movimento relativo entre as superfícies pode ser absorvido pela deformação elástica das asperezas mais altas, evitando danos mais graves à superfície [34].

O desgaste leve ocorre quando o dano é somente superficial, enquanto o desgaste severo envolve dano que atinge a subsuperfície seja por deformação plástica, seja por formação de trincas. O desgaste leve é apresentado por alguns autores como Nanotribocorrosão, com modificação química em escala nanométrica. A formação de uma estrutura nanocristalina no contato com a subsuperfície produz acúmulo de deformação e o desgaste gerado pelo destacamento de nanogrãos, há encruamento local com aumento da dureza. A nanoabrasão pode ser encontrada na liga biomédica NiCr com marcas sutis de trilha de desgaste com baixo coeficiente de atrito atribuído ao mecanismo de nanocorrosão e nanodesgaste independente da dureza da liga [34].

O filme passivo, nos diferentes materiais, apresenta-se como uma barreira fina à transferência de cargas mecânicas entre a superfície do material e o meio. A remoção do filme passivo, chamada de depassivação, seja por desgaste mecânico, por choque de fragmentos ou fratura, devido à sua baixa resistência mecânica, leva a exposição da superfície do material diretamente ao meio eletrolítico, permitindo a transferência de cargas, e corrosão com dissolução ativa local e perda de material. O processo de desgaste pode promover ainda deformação plástica nas camadas de superfície do material [23,34,45,49,51,52,61,65,66,71,72,103,104].

A depassivação depende de parâmetros tribológicos como carga mecânica, velocidade de deslizamento, fluxo de partículas e presença de fragmentos de desgaste, energia de impacto, dureza, lubrificação, rugosidade [103].

Em ausência de solicitação mecânica há uma tendência do filme se recompor, ainda que em presença de corrosão incipiente, pois a remoção do filme é por ação mecânica [49,65,84,99,109]. A capacidade de um material de regenerar o filme passivo em sua superfície é conhecida como repassivação, e tem um grande impacto no comportamento da tribocorrosão de aplicações dentárias, uma vez que a perda de material pode ser atribuída ao desgaste mecânico e à corrosão acelerada de forma sinérgica. A cinética de repassivação é dependente dos parâmetros eletroquímicos e

químicos como: meio, transporte de massa, pH e propriedade eletroquímica do metal. A presença de carga mecânica também influencia. Estes parâmetros definem a taxa de crescimento da camada de óxido após a destruição por eventos mecânicos [34,84,99,103,109]. Esse aspecto de repassivação pode ser verificado nas curvas de polarização com oscilações da corrente, ainda durante o deslizamento. Durante a repassivação, a corrente decresce podendo chegar a valores próximos aos valores medidos antes do desgaste, valores de corrente passiva [66,84,109]. BUTT *et al.* [66] citam a mudança de taxa de depassivação/repassivação como dependente da pressão de contato durante o deslizamento. Taxas de repassivação mais altas levam a uma melhor resposta eletroquímica do material e melhor proteção contra a corrosão; no entanto, também podem contribuir para gerar uma quantidade maior de fragmentos de desgaste devido às más propriedades mecânicas do óxido regenerado [34,68,103].

A baixa resistência ao desgaste e à corrosão por atrito no titânio e nas ligas a base de titânio é atribuída principalmente à baixa integridade do filme óxido natural passivo e à deformação plástica na superfície e nas camadas abaixo desta subsuperfície durante as solicitações mecânicas [12,45,49,71,84,128]. ALVES *et al.* [12], MARQUES *et al.* [71], SOUZA *et al.* [45] e MANHABOSCO *et al.* [84] associam a baixa resistência ao desgaste do titânio, ao seu alto coeficiente de atrito. A baixa resistência ao desgaste das ligas dentárias pode influenciar a biocompatibilidade, por gerar uma resposta inflamatória no tecido perimplantar devido à presença de fragmentos liberados por tribocorrosão, promovendo reabsorção óssea e até perda da osseointegração do implante [12,20-22,42,76,78,86,99,102,115].

Durante o desgaste, há rompimento mecânico do filme passivo, restrito a área sob deslizamento (Figura 17). A área remanescente do filme passivo permanece intacta. Essa condição pode levar à formação de uma célula galvânica entre a área desgastada/depassivada “ativa” e a área não desgastada “passiva”. A razão de área catodo-anodo e a diferença de potencial podem afetar a intensidade do processo corrosivo e ao aumento do dano. Quando da remoção do carregamento, há início do processo de repassivação, e com isso há redução da diferença entre os potenciais, de forma que o fenômeno cessa com o reparo do filme. Porém, quanto mais extenso for o dano maior será o efeito deletério na habilidade de restaurar o filme do material [12,23,66,68,84,99,113]. A ausência de filme óxido permite a troca iônica na interface eletrólito / superfície, com baixa resistências, aumentando o processo corrosivo. Logo, os efeitos tribológicos de perda de material também aumentam significativamente, sendo maiores do que em condições isoladas de corrosão ou isoladas de desgaste [23,45,71,108].

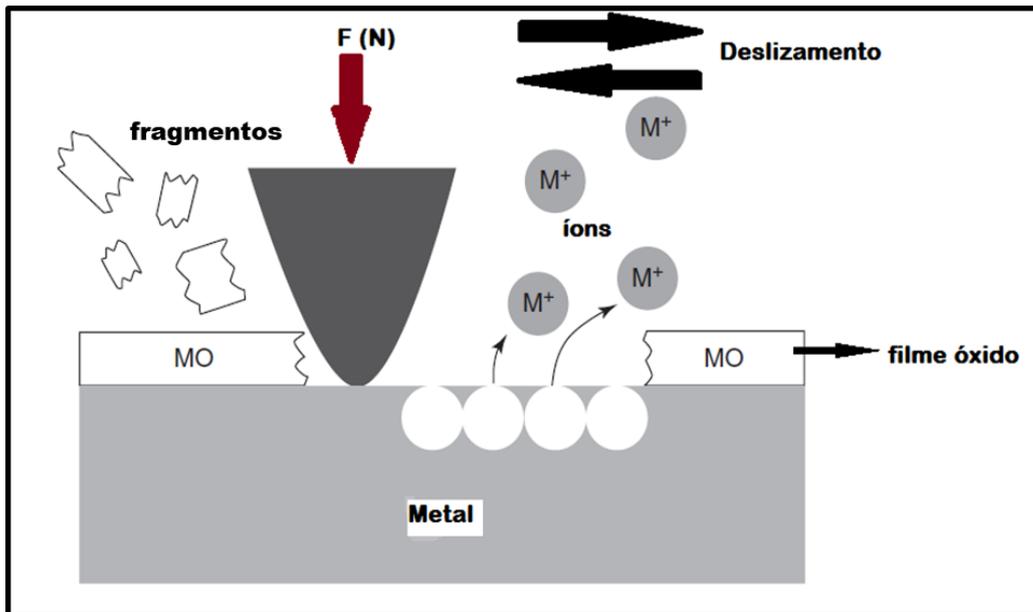


Figura 17: Rompimento mecânico do filme passivo sob deslizamento. O filme rompido expõe a superfície metálica para dissolução e liberação de íons, bem como liberação de fragmentos de desgaste. Figura adaptada YAN [34].

A presença da saliva, um eletrólito com potencial corrosivo devido a presença de íons cloro e flúor em sua composição, promove corrosão a partir da quebra do filme passivo com o desgaste. Desta forma, o processo de desgaste e corrosão agem de forma combinada. Na região podem ocorrer reações de transferência de carga, podendo ocorrer repassivação e re-oxidação da região, ou contínuo processo de dissolução. O processo de tribocorrosão gera liberação de fragmentos, partículas de óxidos e íons, que podem levar à já citada inflamação perimplantar e possível necrose afetando a instabilidade da osseointegração. Os fragmentos gerados podem colaborar com o processo de desgaste por abrasão. As partículas dos fragmentos gerados podem também se acumular nas frestas, atuando como um terceiro corpo no processo, acelerando o desgaste e levando a falha, perda de massa, perda da integridade mecânica e funcional (Figura 18) [34,63,103].

Em alguns casos clínicos ocorre comprometimento estético, podendo ocasionar perda de massa significativa até ocorrência de falha por perda de integridade do material. Os íons e fragmentos podem migrar para fora das frestas interagindo com o tecido perimplantar. O acúmulo de resíduos provenientes do processo de desgaste e corrosivo ajuda a aumentar a taxa de corrosão local e estimulam a atração de células inflamatórias e do sistema imunológico como macrófagos e linfócitos T. Essas células atuam destruindo o tecido devido à persistência do agressor, para que depois seja promovido o reparo tecidual, além de afetar o tecido perimplantar, gerando inflamação e perda óssea. A persistência da inflamação crônica leva ao processo de osteólise,

portanto, perda óssea, que pode ser acentuada por ação sinérgica da carga mastigatória [12,21,23,42,49,54,55,61,64,68,76,113,126,128].

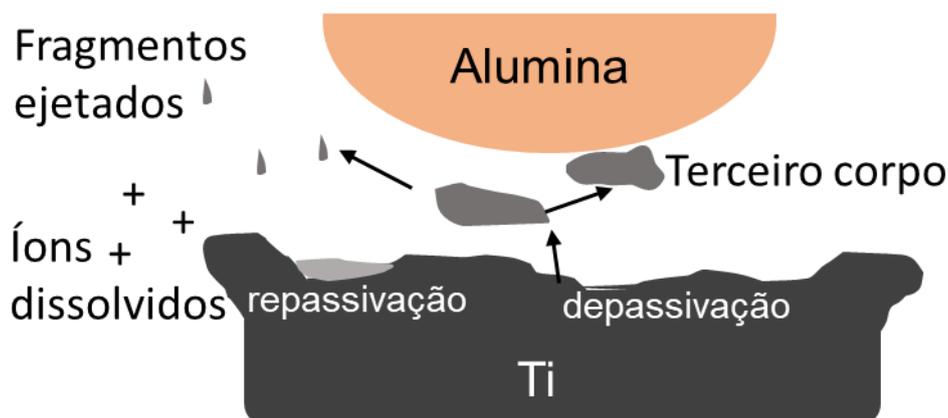


Figura 18: Representação da formação de fragmentos que podem ser ejetados ou formar terceiro corpo em tribocorrosão. Figura adaptada de SOUZA et al. [45].

A presença de fragmentos como terceiro corpo podem levar à ocorrência de trilha de desgaste mais rugosas podendo levar ao aumento da taxa de desgaste [99]. A formação e a atuação do terceiro corpo são influenciadas por fatores mecânicos como pressão de contato, velocidade de deslizamento e lubrificação. Outros fatores que influenciam são: efeitos químicos da superfície como oxidação e dissolução, adsorção de compostos químicos, além das propriedades inerentes ao material como dureza, composição e microestrutura [103].

O processo de fundição das ligas pode criar pequenos defeitos como segregação, precipitação e vazios durante a solidificação. Tais defeitos na subsuperfície podem favorecer o aparecimento de microtrincas. As microtrincas formadas por acúmulos de deformação se propagam ou coalescem devido ao movimento de cisalhamento das camadas da superfície durante o contato deslizante. Quando o comprimento da trinca atinge o comprimento crítico, o desprendimento laminar do material produz partículas e fragmentos de desgaste durante o deslizamento contínuo subsequente. Portanto, a magnitude e a localização do campo de tensão de contato determinam a taxa de desgaste e o tamanho das partículas de desgaste na interface do implante [34].

Os fragmentos e as partículas de óxidos tem efeito deletério na biocompatibilidade de implantes, devido ao efeito citotóxico ocasionado ao tecido circundante [34,45,49,51,53,58,63,64,66,67,69,84,99,103]. MOMBELLI *et al.* [64] citam formação de fragmentos na faixa de 2 a 80 μm provenientes de tribocorrosão em implantes dentários. Partículas com diâmetro de 10 a 100 μm já promovem sinais de

inflamação do tecido adjacente [33,45,51,58,67,70,84,103]. Os fragmentos liberados podem promover respostas inflamatórias com liberação de citocinas e ativação de macrófagos no tecido perimplantar, com consequente reabsorção óssea e falha na osseointegração do implante [12,20-22,45,51,54,77].

Os íons e fragmentos liberados levam ao aumento da produção e expressão do receptor RANK-L (ativador do receptor nuclear kappa-L) e do ligante OPG (osteoprotegerina). Esses receptores e ligantes são essenciais para a diferenciação dos osteoclastos, e o aumento de sua atividade leva consequentemente à reabsorção óssea [54,60,81]. MOMBELLI *et al.* [64] citam que partículas de 1,5 µm são capazes de afetar a expressão desses receptores e ligante.

Nota-se, portanto, que a ocorrência de processos de biotribocorrosão em biomateriais metálicos depende das propriedades físicas, mecânicas, estruturais e químicas da superfície, assim como das características do filme passivo protetor presente na superfície do biomaterial.

Dentre os aspectos mecânicos que influenciam a taxa de tribocorrosão entre materiais em um meio podem ser citados: a distribuição e frequência da carga aplicada, a pressão de contato, a extensão de contato, o tipo de contato (deslizamento, atrito, rolamento e impacto), composição química da superfície, topografia, microestrutura, quantidade de fragmentos gerados, meio corrosivo, velocidade, tipo de movimento, formato, tamanho da área de contato entre as superfícies e vibração (amplitude do movimento). Do ponto de vista mecânico, o aumento da força aplicada e a velocidade de varredura aumentam o desgaste. Quanto maior a velocidade de desgaste, maior será a densidade de corrente. Quanto ao fenômeno corrosivo, depende da composição química, pH, temperatura e da presença de moléculas no meio [45,51,54,58,67,68,84,101,103,104]. MANHABOSCO *et al.* [84] e DIMAH *et al.* [86] citam ainda que o volume desgastado é proporcional à densidade de corrente atingida nos ensaios de tribocorrosão, e este volume pode ser estimado pela Lei de Faraday.

A tribocorrosão pode incluir desde degradação mecânica à degradação química sendo incluído: desgaste adesivo, desgaste abrasivo, desgaste oxidativo, desgaste erosivo, desgaste corrosivo e desgaste com fadiga [34,45,103,104]. A representação esquemática dos modelos de desgaste é apresentada na Figura 19.

- Desgaste adesivo - quando as asperezas aderem devido à interação entre os materiais, resistindo ao deslizamento, com a continuidade do deslizamento, uma deformação plástica é causada gerando trinca que ao se propagar gera fragmentos que podem ser ejetados do contato na forma de partículas livres. Os fragmentos também podem permanecer na

interface das superfícies de contato, nesse caso, chamado de terceiro corpo, por participar da interação.

- Desgaste abrasivo - quando um material tem dureza superior, e partículas grandes e duras ficam presas na interface de contato, levando à formação de ranhuras, desgaste e retirada de material com o deslocamento das superfícies.
- Desgaste oxidativo – formação de produtos oxidativos da reação química/eletroquímica concomitante ao deslizamento, que produzem uma intercamada na superfície que depois é removida, com a continuidade do deslizamento.
- Desgaste por fadiga – caracterizado pela formação de trincas e descamação de material devido a carregamento alterando repetitivo, que excede o limite de fadiga do material. A fadiga localizada pode ocorrer a partir da propagação de trincas na superfície para o interior do material ou pela formação de trincas após atingir a tensão máxima de cisalhamento.

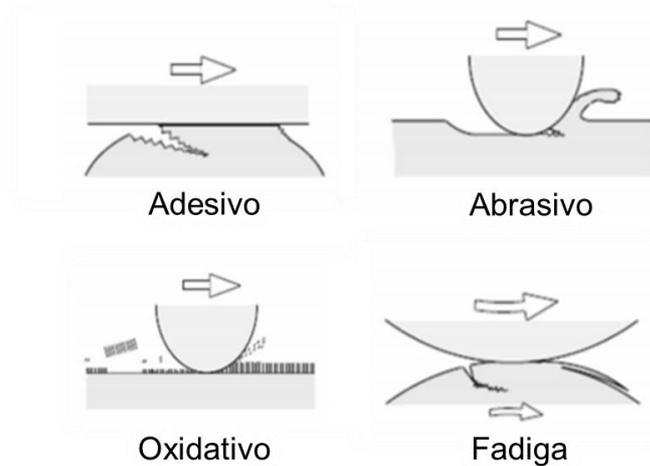


Figura 19: Modelos de desgaste em tribocorrosão. Figura adaptada de RADI *et al.* [129].

Para mimetizar a condição de meio em que o biomaterial a ser avaliado vai operar, podem ser usadas soluções usadas como meio de cultura, ou solução simuladora de meio fisiológico. As soluções usadas em meios de cultura contêm grande quantidade de aminoácidos e proteínas que nutrem as células e que também estão presentes no meio biológico *in vivo* [109,125]. Dentre as soluções simuladoras mais usadas em estudos de tribocorrosão em biomateriais se destacam: solução de Ringer,

solução de Hank, solução de NaCl, soro bovino, PBS, DMEM e saliva artificial [49,63,68,86,101,109,125].

Para a avaliação de tribocorrosão são simulados em conjunto de processos mecânicos e eletroquímicos. A avaliação de tribocorrosão foi determinada pela norma ASTM G99 -09 [130], sendo a estimativa do sinergismo entre corrosão e desgaste proposto pela ASTM G119-09 [131]. Os principais parâmetros avaliados são coeficiente de atrito, carga, potencial eletroquímico e corrente eletroquímica [23,65,71]. Para a avaliação é utilizado um potenciostato acoplado a um tribômetro (Figura 20). O contracorpo utilizado nas avaliações em geral é de alumina (Al_2O_3) por ser um material inerte e de alta dureza [23]. Os parâmetros empregados no tribômetro para avaliação são: frequência, carga nominal, duração do deslizamento e no caso de deslizamento linear a amplitude do movimento. A duração do deslizamento pode ser determinada em função do tempo da avaliação ou em função da distância percorrida.

Os métodos mais comumente usados de deslizamento na literatura para avaliação tribológica são: bola no disco, pino do disco e bola no plano (Figura 21). A literatura apresenta diferentes modelos de tribômetro [65]. De uma maneira geral, os testes são de deslizamento linear ou rotacional. O modo de deslocamento gera diferentes comportamentos e trilhas de desgaste. Os testes podem também ser conduzidos sem solução, ou seja, ao ar, com a finalidade de observar a condição de desgaste de forma separada [23,62,65,132], e também com solução ou lubrificante. Os testes na literatura variam entre movimentação do corpo e do contracorpo [65].

Os principais métodos eletroquímicos utilizados como parâmetros de avaliação de tribocorrosão são: cronopotenciometria e cronoamperometria. Na avaliação de cronopotenciometria, acompanha-se o potencial de corrosão em circuito aberto (OCP) em evolução. Na cronoamperimetria, sob potencial constante, acompanha-se as variações de corrente. Um importante aspecto de avaliação de tribocorrosão é a observação em conjunto de parâmetros de corrosão, juntamente com o coeficiente de atrito, em função do tempo.

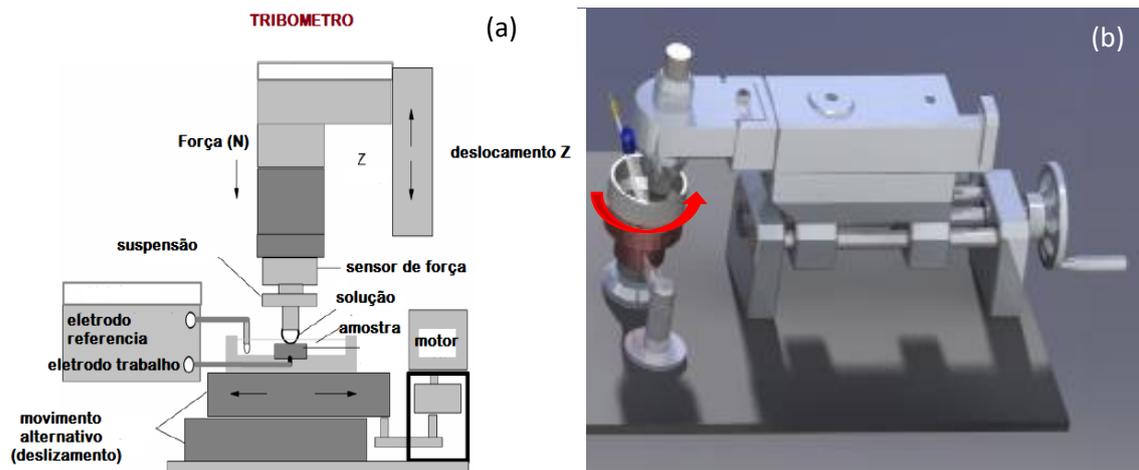


Figura 20: Representação esquemática de um tribômetro. Em (a) um tribômetro de deslizamento linear. Figura adaptada de CRUZ *et al.* [51]. Em (b) um tribômetro rotacional. Figura adaptada de SILVA [132].

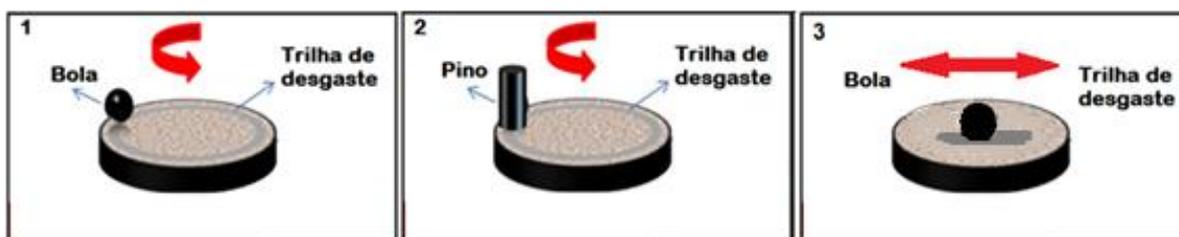


Figura 21: Tipos de avaliação dos tribômetros. (1) e (3) bola no disco, (2) pino no disco. (1) e (2) sistemas unidirecionais rotacionais, (3) sistema linear alternativo (movimento ida e volta). Figura adaptada de HUSSEIN *et al.* [62].

As técnicas eletroquímicas utilizadas em avaliações de tribocorrosão são medidas de potencial e de corrente. A maior dificuldade para sua interpretação é que a condição real não é estacionária. O decréscimo do potencial nas curvas de potencial está relacionado à depassivação em metais passivos [52,61,63,66,68,103]. Nas curvas de corrente, a depassivação é associada ao aumento do valor de corrente, devido a aceleração das reações de oxidação da interface desprotegida do material. Logo, o decréscimo da corrente e o aumento do potencial podem indicar processo de repassivação, [23,51,61,63,65,68,84,103]. CRUZ *et al.* [51], CRUZ *et al.* [52] e MATHEW *et al.* [104] citam como a técnica mais comumente usada a monitoração do potencial em circuito aberto (OCP) durante o desgaste. GOLVANO *et al.* [77] mencionam que a avaliação de tribocorrosão em potencial de circuito aberto é a técnica que melhor representa as condições *in vivo*. MATHEW *et al.* [54] mencionam que a resposta nas avaliações de corrente é altamente sensível as características tribológicas.

BUTT *et al.* [65], SILVA [132], LICAUSI *et al.* [133] e ESPALLARGAS *et al.* [105] citam a técnica de amperometria de resistência nula (ZRA) (*zero resistance*

amperometry) para avaliação de medida de corrente. A técnica consiste em utilizar um acoplamento galvânico associado a um amperímetro de resistência nula para medida de corrente. A corrente que passa a fluir entre os metais reflete a intensidade da corrente devido à reação anódica durante o atrito, sendo medida pelo amperímetro de resistência nula.

A Figura 22 apresenta o comportamento de tribocorrosão da liga TiNbZr em saliva artificial, com contracorpo de esfera de alumina, citado por CRUZ *et al.* [51]. No gráfico há um decréscimo abrupto do valor do potencial com o início do desgaste devido à depassivação. Durante todo o deslizamento, notam-se flutuações nos valores de potencial, devido ao processo de destruição do filme, e tentativas de neoformação do filme. Ao final do processo de desgaste, há um aumento do potencial para valores próximos ao inicial, indicando a repassivação do material.

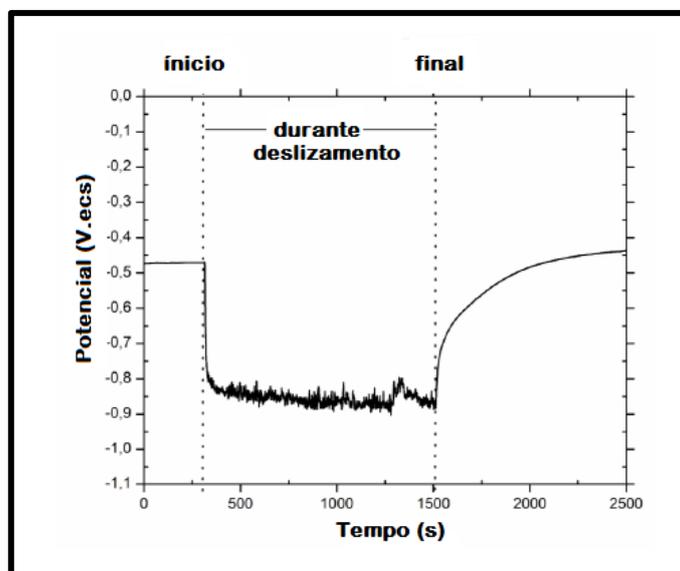


Figura 22: Avaliação tribocorrosão por medida de potencial da liga TiNbZr em saliva artificial. Figura adaptada de CRUZ *et al.* [51].

O comportamento de tribocorrosão por medidas de corrente da liga TiNbZr em saliva artificial, citada por CRUZ *et al.* [51], é apresentada na Figura 23. Com a depassivação, a corrente aumenta, correspondendo à dissolução. As oscilações presentes durante o deslizamento representam a ocorrência do fenômeno de depassivação / repassivação. Ao término do deslizamento a corrente decresce para valores similares ao inicial, devido a repassivação.

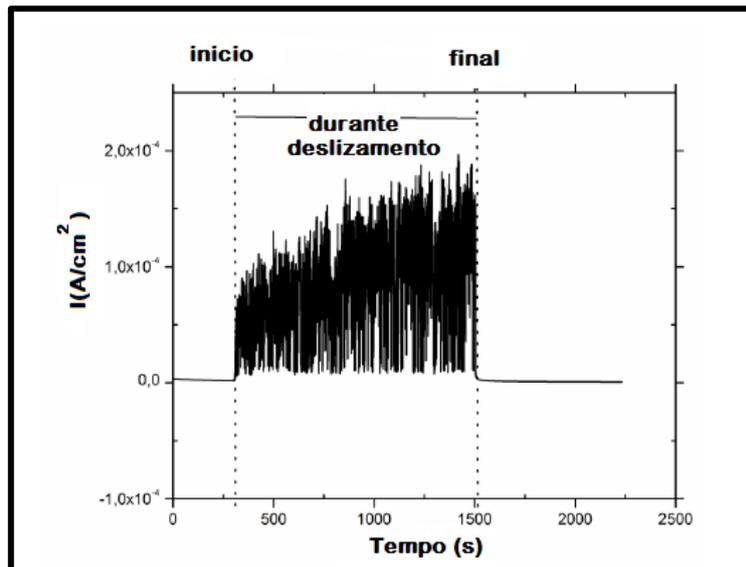


Figura 23: Avaliação tribocorrosão por medida de corrente da liga TiNbZr em saliva artificial. Figura adaptada de CRUZ *et al.* [51].

A carga aplicada pode influenciar na resposta do material no processo corrosivo, bem como o meio em que o material se situa. Os diferentes carregamentos auxiliam a simular as diferentes cargas que os dentes e os materiais reabilitadores são submetidos durante a mastigação. A carga pode variar, principalmente com o tipo de alimento a ser triturado. Em caso de alimentos rígidos, maior carga é necessária que em alimentos pastosos. Os materiais que sofreram maior carregamento apresentaram uma tendência a apresentar aumento nos valores de corrente anódica de corrosão [101,105]. O aumento da carga aumenta a pressão de contato podendo aumentar a profundidade e largura da trilha de desgaste e também aumenta a taxa de desgaste [84,105].

MATHEW *et al.*[104] mencionam que os testes de tribocorrosão em saliva artificial em titânio comercialmente puro, para aplicações odontológicas, encontrados na literatura, são conduzidos geralmente com distância percorrida de 6 mm e carga normal aplicada de 2 a 10 N.

BARRIL *et al.* [23] avaliaram ligas de Ti6Al4V em ensaios tribológicos. Como contracorpo escolheram Al_2O_3 por ser inerte, em solução aerada de NaCl 0,9%, a temperatura ambiente de 21°C devido a problemas de estabilização quando a solução era aquecida para 37 °C. A carga aplicada foi de 10 N (máxima pressão de contato de 860 MPa) frequência de 1 Hz, em deslizamento linear com amplitude de 150 μm . Os resultados são apresentados na Figura 24. Inicialmente o coeficiente de atrito foi de 0,4 e após um período de 100 s em deslizamento atingiu o valor de 0,6, com flutuações entre 0,45 e 0,65. Houve aumento de corrente com o início do deslizamento, o que confirma a depassivação. Os autores evidenciam que as flutuações nos valores de

coeficiente de atrito podem estar relacionadas à formação de partículas de desgaste e ejeção das mesmas da região de contato, caracterizada por diminuição de coeficiente de atrito ao mesmo tempo em que há aumento de corrente, como indicado nos gráficos da Figura 24. Sendo assim, os picos de corrente podem estar associados à formação do terceiro corpo em associação com o processo de depassivação e repassivação local.

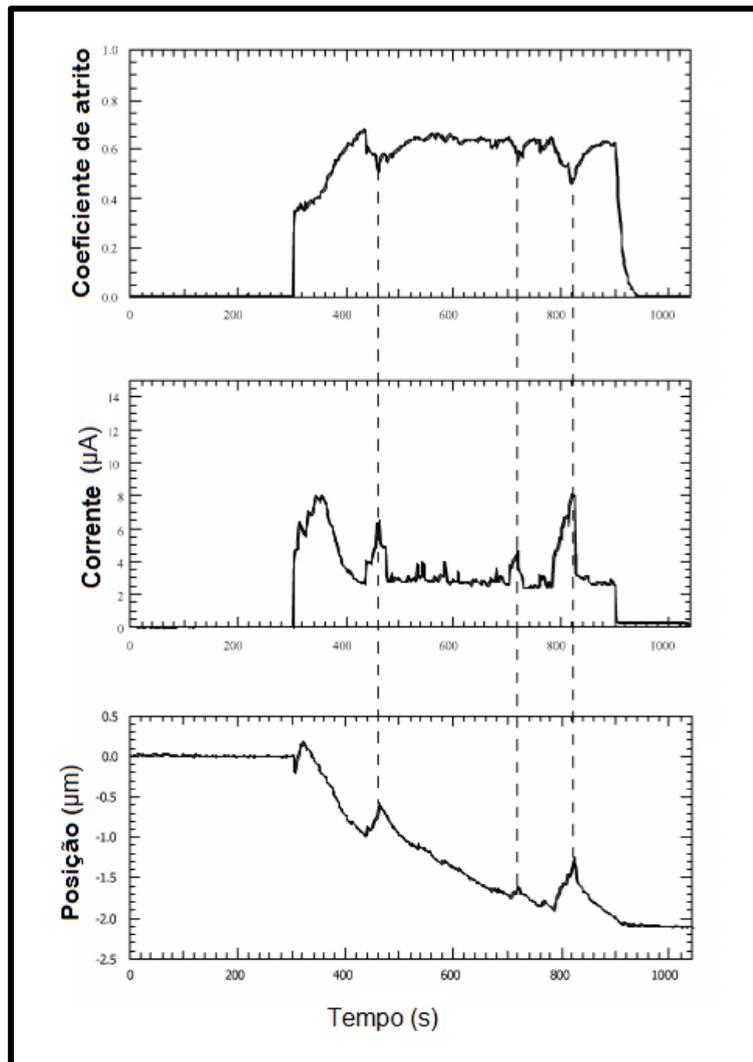


Figura 24: Gráficos de avaliação de tribocorrosão de Ti6Al4V: coeficiente de atrito, corrente e posição vertical do contato durante o teste. Figura adaptada de BARRIL *et al.* [23].

LICAUSI *et al.* [66] examinaram o comportamento sob tribocorrosão de ligas de Ti6Al4V sinterizadas e fundidas, quanto a presença de fluoreto e quanto ao método que foram confeccionadas. As avaliações utilizaram saliva artificial Fusayama modificada por Meyer, velocidade de deslizamento de 60 rpm, carga normal aplicada de 5 N com duração de deslizamento de uma 1 hora. Os autores observaram que a liga foi capaz de passivar independente da presença de fluoreto, mas que a partir da concentração de

1000 ppm F⁻ pH 6,5, o processo de dissolução do filme aumentou. Quanto ao método de confecção, a liga sinterizada apresentou melhor comportamento sob tribocorrosão, porém ambas sofreram corrosão e desgaste, sendo a taxa de desgaste aumentada em maiores concentrações de fluoreto, acelerando também o processo de corrosão.

SOUZA *et al.*[70] avaliaram o comportamento de tribocorrosão de implantes de Ti6Al4V com superfície modificada por recobrimento polimérico bioabsorvível. Dentre as vantagens do uso do recobrimento podem ser citadas, a aceleração da osseointegração, a redução do coeficiente de atrito entre implante e osso, e a redução da degradação do implante com consequentemente redução da liberação de íons. Os resultados apresentados nas Figuras 25 e 26, mostram o aspecto positivo do emprego do recobrimento polimérico de ácido poliácido lático (PDLLA) no comportamento de tribocorrosão. O gráfico de potencial durante o deslizamento demonstra a redução do potencial quando comparada a liga de Ti6Al4V sem recobrimento, caracterizando a resistência a tribocorrosão fornecida pela presença do recobrimento. O coeficiente de atrito tem mais baixo coeficiente para a superfície recoberta com PDLLA. A redução do coeficiente de atrito atua como lubrificante para o micromovimento, reduzindo o processo de desgaste melhorando, portanto, o comportamento sob tribocorrosão da liga.

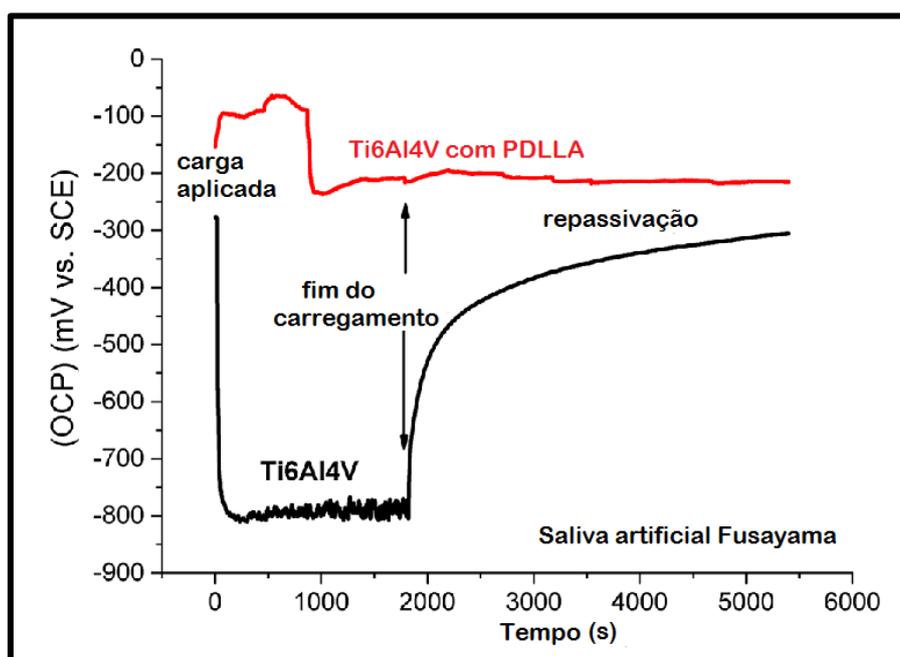


Figura 25: Avaliação de tribocorrosão para avaliar o uso de recobrimento de PDLLA em implantes de Ti6Al4V em saliva artificial. Figura adaptada de SOUZA *et al.* [70].

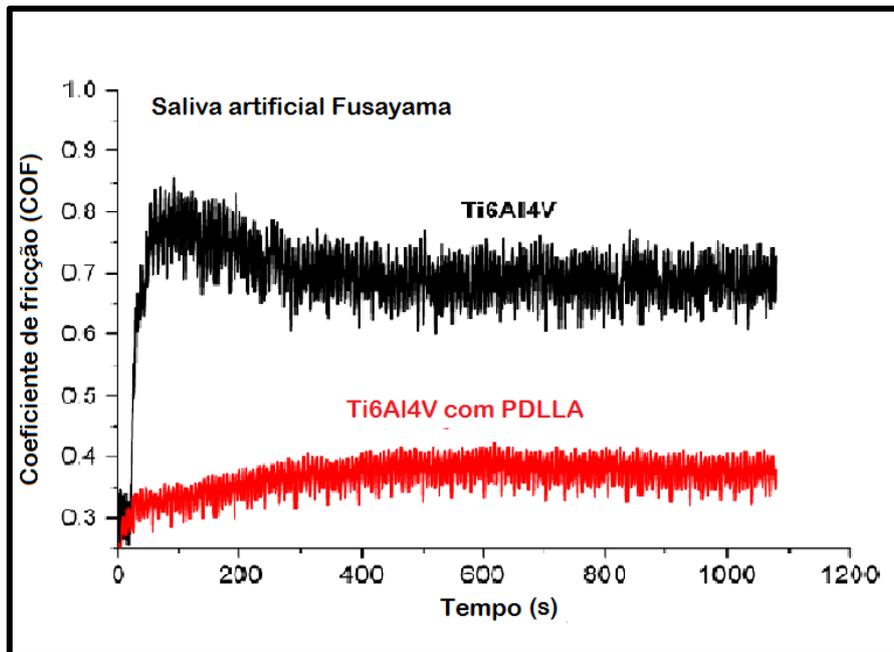


Figura 26: Coeficiente de atrito (ou coeficiente de fricção - COF) obtido em avaliação de tribocorrosão para avaliar o uso de recobrimento de PDLLA em implantes de Ti6Al4V em saliva artificial. Figura adaptada de SOUZA *et al.* [70].

WANG *et al.* [32] mencionam que uma superfície ideal para prevenir desaparafusamento do *abutment* deve ter baixo coeficiente de atrito, alta resistência ao desgaste e à corrosão além de excelente biocompatibilidade. Sendo assim, os autores testaram recobrimentos com DLC. O DLC é uma classe de carbono amorfo que possui propriedades do diamante. Os autores testaram DLC depositados quimicamente por vapor em estruturas micro e nanocristalina sobre Ti6Al4V. O filme microcristalino media 1,5 μm de espessura, enquanto a do nanocristalino era de 0,5 μm . Os parâmetros da avaliação de tribocorrosão foram frequência de 3 Hz, carregamento de 5 N em saliva artificial e duração do deslizamento de 30 minutos. Comparando-se os recobrimentos, o recobrimento nanocristalino apresentou-se mais estável, mas ambos recobrimentos melhoraram o comportamento sob tribocorrosão da liga biomédica, reduzindo coeficiente de atrito além de serem mais efetivos na resistência à corrosão, com valores de potencial de corrosão mais baixos que a liga sem recobrimento e com uma maior faixa de passivação. Os autores mencionam a necessidade de avaliar o recobrimento quanto à resistência à fratura antes de efetivamente serem indicados à aplicação.

As superfícies durante o processo de tribocorrosão são amplamente afetadas, podendo apresentar alterações de rugosidade, composição química, camadas de deformação plástica, alterações de filme óxido (perda e crescimento), e até mesmo formação de produtos resultantes da reação, que possam permanecer aderidos à superfície. Devido essas alterações, torna-se importante a avaliação da superfície antes e após serem submetidas a testes tribológicos [104].

Dentre as principais técnicas utilizadas para caracterizar superfícies de avaliações tribológicas encontradas na literatura podem ser citadas: análise química por espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e por espectroscopia de fotoelétrons excitados por raios-X (XPS). Para análise do mecanismo de desgaste, o microscópico eletrônico de varredura (MEV). Para medidas de perda de volume empregam-se o perfilômetro ou rugosímetro. Para análise de rugosidade utilizam o microscópio atômico de varredura (AFM) [62].

Embora o titânio e as ligas de titânio apresentem propriedades mecânicas adequadas, alta resistência, baixa massa específica, boa resistência à corrosão e biocompatibilidade para ser empregado como dispositivo de implante, apresenta menor resistência ao desgaste [12,20,22,42,51,52,76,78,133]. A baixa resistência ao desgaste pode comprometer a biocompatibilidade. Para o NiCr, a resistência à corrosão é geralmente menor do que a exibida pelo titânio e pelas ligas de titânio em condições normais [20,51]. A resistência à corrosão das ligas de fundição de NiCr e CoCr é geralmente investigada sem levar em consideração a influência do desgaste [20,77,81,91,93,114]. As principais avaliações de tribocorrosão com ligas de CoCr focam em sua grande maioria a composição de liga e o ambiente empregados para dispositivos ortopédicos, podendo apresentar comportamento diferente do que as ligas empregadas em próteses dentárias, bem como a influência dos diferentes ambientes. Estudos que abordam o processo de tribocorrosão do NiCr para aplicação de biomateriais, ou mesmo o acoplamento galvânico associado à tribocorrosão, raramente são citados na literatura, motivando a avaliação dessa liga nesta tese.

3. Objetivos

3.1 Objetivo geral

- O presente trabalho tem como objetivo avaliar o efeito da saliva e dos íons flúor na resistência à corrosão e em tribocorrosão do titânio comercialmente puro (Ti c.p.), da liga Ti6Al4V e das ligas fundidas NiCr e CoCr utilizadas na reabilitação com implantes dentários. Além disso, o efeito das interações galvânicas concomitantes ao desgaste foi estudado para um sistema de implante nas soluções citadas.

3.2 Objetivos específicos

- Avaliar a resistência à corrosão do titânio, da liga à base de titânio e ligas fundidas em saliva e em solução com fluoreto.
- Avaliar a suscetibilidade à corrosão por crêvice dos materiais em saliva.
- Avaliar a suscetibilidade à corrosão galvânica do titânio e das ligas em saliva e solução com fluoreto.
- Avaliar a ocorrência de tribocorrosão do titânio e das ligas em saliva e solução com fluoreto.
- Identificar efeito galvânico promovido pelo par do titânio e das ligas presentes na junção, na tribocorrosão em saliva e em solução com fluoreto.
- Avaliar o efeito da sobrecarga oclusal e de parafunção na tribocorrosão do titânio e das ligas em saliva e em solução com fluoreto.
- Avaliar a influência da redução do pH presente em condição inflamatória nos processos citados.
- Caracterizar a superfície dos materiais após ensaios.

4. Materiais e Métodos

4.1. Soluções

Para a realização dos ensaios propostos foram utilizadas soluções simuladoras de fluido oral. A solução principal utilizada foi a Saliva Artificial de Fusayama modificada por Meyer [66], cuja composição é apresentada na Tabela 3, no pH 3,0 correspondentes à presença de inflamação e pH 6,0 correspondentes à faixa de pH médio do meio oral.

Tabela 3: Composição da solução de Saliva Artificial de Fusayama modificada por Meyer [66].

Saliva Artificial Fusayama modificada por Meyer	
NaCl	0,400g
KCl	0,400g
CaCl ₂	0,600g
Na ₂ HPO ₄ .12 H ₂ O	0,580g
Ureia (CH ₄ N ₂ O)	1,000g
Água destilada	1,000L

A solução de saliva artificial é amplamente utilizada na literatura [42,45,50,66,67,77,80,106,110], no entanto, quando NaF é adicionado nesta solução que contém íons cálcio, por causa do baixo valor do produto de solubilidade do CaF₂ ($K_{ps}=3,09 \times 10^{-11}$), ocorre a formação de uma solução supersaturada com depósitos. Desta forma, nas avaliações com fluoreto, a saliva artificial foi substituída por outra solução simuladora de fluido oral NaCl 0,9%, também amplamente utilizado para avaliações propostas [50,101].

As soluções utilizadas para avaliação da resistência à corrosão em meio fluoretado foram NaCl 0,9% (m/v) sem, e com adição de NaF em três diferentes concentrações: 227 ppm F⁻, 2270 ppm F⁻ e a de 12300 ppm F⁻, que correspondem a concentração utilizada em enxaguatórios bucais diários, semanais e a utilizada na forma de gel acidulado em aplicações profissionais, respectivamente. As concentrações em pH 5,5, corresponderam ao pH médio encontrado no meio oral, e em pH 4,0 reproduzindo situações inflamatórias. A combinação entre concentração de fluoreto e pH gerou 8 condições de soluções para esta avaliação, como apresentado na Tabela 4.

Tabela 4: Composição das combinações de soluções com fluoreto.

NaCl0,9% +NaF (x) ppm F ⁻	pH
0 ppmF ⁻	4,0
	5,5
227 ppmF ⁻	4,0
	5,5
2270 ppmF ⁻	4,0
	5,5
12300 ppmF ⁻	4,0
	5,5

Para ajuste do pH, em todas soluções, foram utilizados ácido láctico ou hidróxido de sódio. A determinação do pH das soluções foi realizada com 780 pH Meter (Metrohm Autolab B.V.).

4.2.Ligas e preparo das amostras

O Titânio comercialmente puro (Ti c.p.) (ASTM TiF67) [87] e as ligas NiCr, CoCr e Titânio-Alumínio-Vanádio (Ti6Al4V) (ASTM F136) [88] foram selecionados para as avaliações.

O Ti c.p. e o Ti6Al4V foram obtidos do fornecedor ACNIS do Brasil, com características dentro das especificações definidas pela norma ISO 5832-3 [134] para a utilização como liga biomédica de implantes dentários, nas formas de chapa e de barra redonda.

As ligas de NiCr (Neocast V, Dental Alloy USA) e CoCr (Fit Cast CoCr, Talmax) foram obtidas em forma de lingotes e fundidas com metodologia aplicada em fundição odontológica para obtenção de resultados com maior similaridade a de aplicação. O processo de fundição odontológica foi realizado pelo Laboratório D'Estilo de Prótese Dentaria (Niterói, Rio de Janeiro- RJ), seguindo o protocolo e rota de fundição utilizados para aplicação como base de coroa metalocerâmicas e conectores em reabilitação de implantes dentários. As fundições foram confeccionadas individualmente nas dimensões necessárias para cada amostra.

As composições químicas do titânio e das ligas de titânio e fundidas é apresentada na Tabela 5, as informações fornecidas pelo fornecedor na Tabela 6, e as propriedades mecânicas também informadas pelos fornecedores, nas Tabela 7.

Tabela 5: Composição do titânio comercialmente puro e das ligas fornecidas (w/t%).

Composição Nominal				Composição por análise química							
CoCr		NiCr		Ti c.p. barra		Ti c.p. chapa		Ti6Al4V barra		Ti6Al4V chapa	
Co	60	Ni	70-77	Ti	saldo	Ti	saldo	Ti	saldo	Ti	saldo
Cr	29	Cr	11-14	O	0,35	O	0,29	Al	6,04	Al	6,09
Mo	8	Mo	8-10	Fe	0,3	Fe	0,19	V	4,115	V	4,19
Si+Mn+C	< 3	Al+Co+Ti	<5	N	0,05	N	0,01	Fe	0,185	Fe	0,17
				C	0,008	C	0,001	O	0,105	O	0,114
				H	0,0022	H	0,0012	C	0,034	C	0,029
								N	0,004	N	0,003
								H	0,0028	H	0,004

Tabela 6: Características do titânio comercialmente puro e das ligas fornecidas (w/t%).

Informações do Fabricante						
Material	Ti c.p. Gr4		Ti6Al4V ELI (<i>extra low interstities</i>)		NiCr Fundido	CoCr Fundido
Forma	Barra redonda	Chapa	Barra redonda	Chapa	Barra fundida	Barra fundida
Fabricante	ACNIS	ACNIS	ACNIS	ACNIS	Neocast	Fit Flex
Especificação atendida	ASTM F 67-Gr4 / ISO 5832-2	ASTM F 67-Gr4 / ISO 5832-2	ASTM F 136 / ISO 5832-3	ASTM F 136 / ISO 5832-3	ISO 12725:2019	ASTM F75-18
Dimensões	5,0mm diâmetro	1,27mm espessura	5,0mm diâmetro	2,0 mm espessura	5,0mm diâmetro	5,0mm diâmetro
Intervalo de Fundição	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	Não se aplica	1150°C-1227°C	1388°C-1431°C
Acabamento	Retificado Tratamento térmico	Laminado Recozido	Retificado Recozido	Laminado Recozido	-	-

Tabela 7: Propriedades mecânicas do titânio comercialmente puro e das ligas fornecidas.

Propriedades Mecânicas						
Material	Ti cp Gr 4 barra	Ti cp Gr 4 chapa	Ti 6Al 4V ELI barra	Ti 6Al 4V ELI chapa	NiCr Fundido	CoCr Fundido
Alongamento	37.20%	28%	15%	12%	8%	2%
Dureza	238 HV	Não informado	33 HRC	Não informado	250HV	473HV
Limite escoamento	625 MPa	648,1 MPa	1070 MPa	980 MPa	750-845 MPa	549 MPa

O Ti c.p. e o Ti6Al4V foram utilizados como fornecidos. As ligas de NiCr e CoCr foram fundidas, seguindo protocolo utilizado para confecção de próteses

implantossuportadas. O processo de fundição foi fusão com maçarico e injeção da liga em fusão dentro do molde por centrifugação.

As amostras dos materiais estudados foram preparadas com medidas variáveis de acordo com os ensaios a serem realizados. Para os ensaios eletroquímicos, os eletrodos de trabalho embutidos com resina acrílica foram confeccionados a partir de amostras de 5mm de diâmetro de cada material, e 10 mm de altura, com contato elétrico estabelecido com fio de cobre na parte posterior, como apresentado na Figura 27. O eletrodo tem área de superfície exposta ao meio de ensaio de 0,196 cm², com acabamento de superfície progressivo até lixa de carbetto de silício (3M) de granulação 4000 e polimento com pasta de óxido de alumina de 2 µm. A limpeza das amostras foi realizada com álcool isopropílico, seguida de secagem com ar quente. Este modelo de eletrodo de trabalho foi utilizado nas avaliações de resistência à corrosão e de medidas galvânicas.

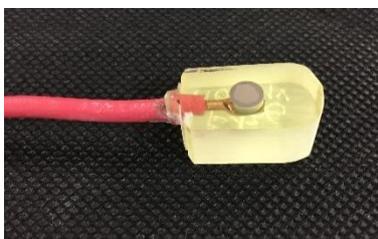


Figura 27: Eletrodo de trabalho utilizado nas avaliações de resistência à corrosão e ensaios galvânicos.

Amostras da liga Ti6Al4V provenientes da barra de diâmetro de 5mm, cortadas com 10 mm de altura e furo de 1 mm, também foram utilizadas para ensaios de imersão em soluções com fluoreto para avaliação de liberação de íons.

Para os ensaios de avaliação de crêvice, seguindo a norma ASTM G78-15 [135], as amostras de titânio e de liga de titânio foram cortadas a partir da chapa, por eletrofição no com diâmetro de 30 mm e furo central de 7 mm. As amostras de liga fundida foram confeccionadas nas mesmas medidas, a partir de um molde utilizado como guia para a fundição. O desenho utilizado para a confecção do molde e a amostra estão na Figura 28.

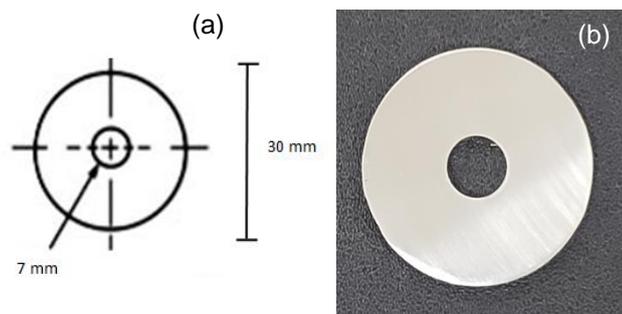


Figura 28: Esquema utilizado para confecção do molde (a) e eletrodo de trabalho utilizado nas avaliações de crevice (b).

A norma ASTM G78-15 [135] também preconiza a confecção de corpo de prova de material inerte com cavidades formadoras de crevice em um dos lados, como apresentado na Figura 29. Este corpo de prova foi desenhado seguindo as medidas fornecidas pela norma e obtido por fresagem CNC (*computer numeric control*) (controle numérico computadorizado) em PVC (policloreto de polivinila).

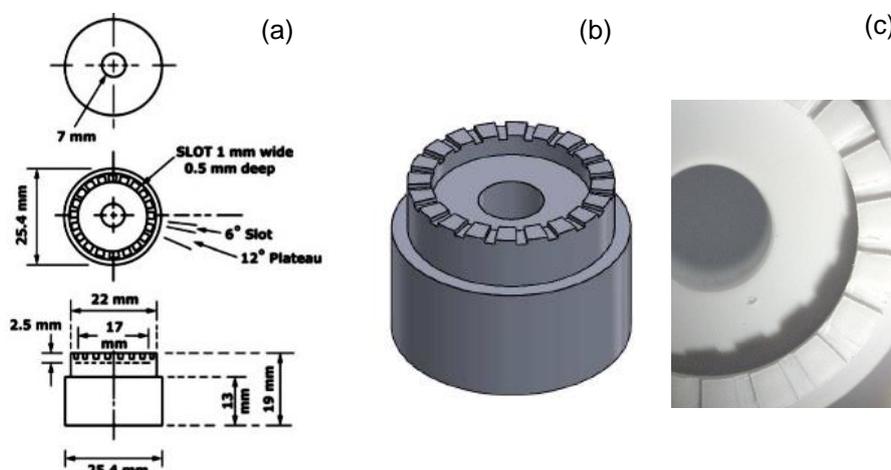


Figura 29 Corpo de prova de material inerte com cavidades formadoras de crevice: (a) desenho adaptado da norma [130], (b) desenho utilizado para impressão 3D do corpo de prova de material inerte e (c) imagem do corpo de material inerte obtido por estereoscópico onde é possível ver as cavidades formadoras de crevice.

Para os ensaios de tribocorrosão, as amostras de titânio e de liga de titânio também foram obtidas da chapa por eletrofação e as amostras de NiCr fundidas. Todas as amostras foram confeccionadas em diâmetro de 30 mm, porém sem furação. Um segundo eletrodo, proveniente da chapa, no caso do titânio, e por fundição no caso do NiCr, com uma área exposta de 161 mm^2 , foi conectado eletricamente aos discos para simular o efeito galvânico. As ligas foram utilizadas como um único eletrodo (disco) ou em par galvânico (disco e barra). A proporção da área do disco (eletrodo principal) para o segundo eletrodo foi de 3:1. A proporção escolhida foi em função da dimensão da

célula eletroquímica utilizada nos ensaios. Os corpos de prova utilizados nesta etapa são apresentados na Figura 30.

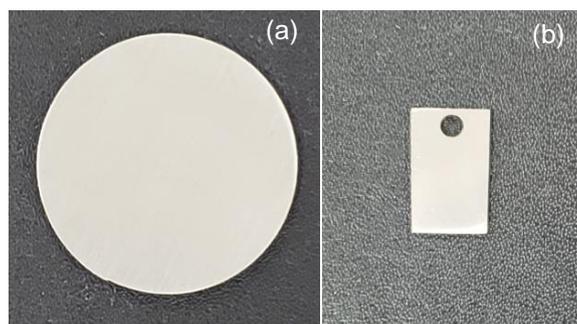


Figura 30: Eletrodo principal (WE1) (a) e eletrodo secundário (WE2) (b), utilizados nas avaliações de tribocorrosão.

Um contra corpo de esfera de alumina - ABNT ISO 3290-2- com diâmetro de 4,0 mm (Só Esferas, Brasil) foi utilizado nas avaliações de tribocorrosão. As esferas de alumina foram utilizadas como adquiridas do fabricante, sendo também estocadas na câmara dessecadora com sílica. Para cada experimento, uma nova superfície da esfera foi usada.

Para avaliações realizadas com imersão em meios contendo fluoreto, crévica, galvânico e de tribocorrosão, o acabamento de superfície das amostras foi progressivo até lixa de carbetto de silício (3M) de granulação 600, seguido de limpeza com álcool isopropílico e secagem com ar quente. Todas as amostras preparadas foram estocadas em câmara dessecadora com sílica antes da realização dos ensaios.

4.3.Avaliação de Resistência à corrosão

Para a realização dos ensaios com saliva artificial e com meio fluoretado foi utilizada célula eletroquímica de 3 eletrodos, sendo referência o eletrodo de prata/cloreto de prata (Ag/AgCl), o contra-eletrodo um fio de platina espiral e o eletrodo de trabalho as amostras dos materiais embutidas em resina e com contato elétrico estabelecido através de fio de cobre. O volume de solução utilizado era de 300 mL, em células de capacidade de 500 mL.

O multipotenciostato Autolab PGA 302N MAC 90015 (Metrohm Autolab B.V.) foi utilizado sob controle pelo software Nova 2.1 (Metrohm Autolab B.V.).

Para as avaliações de resistência à corrosão com saliva artificial foram utilizadas células de parede dupla, com aquecimento a 37° C, mimetizando temperatura oral, sendo a temperatura mantida por um banho ultratermostático (Quimius), com circulação

pela parede dupla da célula de solução aquecida na proporção de 1:1 entre água destilada e glicerol. Temperatura de 37° C é recomendada pela ISO 10993-15 [134].

A região de junta das reabilitações orais pode apresentar-se com atmosfera reduzida em oxigênio, região preferencial à colonização por bactérias anaeróbias e que favorece a ocorrência de crêvice. Sendo assim, as condições estabelecidas foram de presença e ausência de oxigênio. Os testes com saliva artificial foram realizados com aeração natural e com desaeração por gás nitrogênio, que remove o oxigênio do meio de ensaio. Para o procedimento de desaeração, uma célula de transferência de 1 L foi usada com um sistema de entrada e saída de gás, ponte de transferência de solução para as células eletroquímicas, purga e um medidor de oxigênio dissolvido (H19146 Hanna) calibrado com 2,5 g de salinidade. Antes da desaeração, o valor medido inicial de oxigênio em solução ficou entre 7 e 8 ppm. O tempo de saturação do gás N₂ foi de 1 hora, como sugerido na ISO 10993-15 [134]. Ao final desse período o teor de oxigênio dissolvido foi inferior a 2 ppb. Após a transferência da solução para as células eletroquímicas, as medições foram iniciadas. A Figura 31 apresenta um esquema da montagem para condição desaerada com aquecimento a 37°C

As avaliações de resistência à corrosão em meio com fluoreto foram realizadas em temperatura ambiente (25°C), em condição naturalmente aerada, com célula de parede simples.

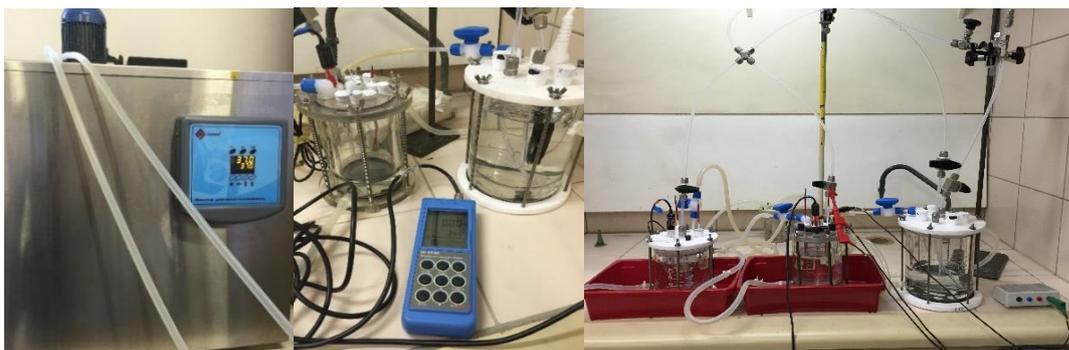


Figura 31: Sistema utilizado nas avaliações de resistência à corrosão em meios de saliva artificial.

4.3.1. Curva Redox

A avaliação de estabilidade eletroquímica das soluções foi feita por curvas redox. A configuração utilizada para essas avaliações foi a mesma utilizada com as células eletroquímicas de 3 eletrodos, sendo, porém, o eletrodo de trabalho um eletrodo plano de platina, com área de 0,196 cm². Os parâmetros utilizados foram a varredura de potencial de -2,0 a 2,0 V em relação ao potencial redox (E_{redox}) da solução, com uma

velocidade de varredura de 0,001 V/s. As medidas foram feitas em duplicata para cada condição.

4.3.2 Potencial de Circuito aberto (OCP)

As medidas de potencial de circuito aberto (*OCP-open circuit potential*) foram realizadas por 30 horas nas avaliações com saliva artificial e 24 horas nas avaliações com meio fluoretado, a partir da imersão dos eletrodos de trabalho nas soluções. As medidas foram feitas em triplicata para cada material em cada condição.

4.3.3.Polarizações catódica e anódica

As polarizações, catódica e anódica, foram realizadas em eletrodos distintos, porém imersos ao mesmo tempo na solução teste. A polarização catódica foi realizada a partir 0,02 V acima do potencial de corrosão até -1,2 V abaixo nas avaliações com saliva artificial e até -1,5 V abaixo nas avaliações com fluoreto. A polarização anódica foi realizada a partir 0,02 V abaixo do potencial de corrosão até 1,2 V acima nas avaliações com saliva artificial e com fluoreto. Ambas polarizações foram realizadas com a velocidade de varredura de 0,001 V/s, em acordo com a ISO 10993-15 [134]. As medidas foram feitas em triplicata para cada material em cada condição.

4.3.4.Ensaio de imersão para liberação de íons flúor

Testes de imersão com amostras da liga Ti6Al4V foram realizados em soluções contendo fluoreto em diferentes concentrações para avaliar a susceptibilidade à ocorrência de dissolução ativa. O tempo de imersão utilizado foi de 15 dias, em 120 mL de solução. As concentrações foram determinadas após as avaliações de resistência à corrosão em função da dissolução ativa. As concentrações selecionadas foram uma de pseudopassivação e uma de dissolução ativa. As medidas foram feitas em duplicata para cada condição.

4.4 Avaliação de resistência à corrosão por crève

A avaliação de resistência à corrosão por crève foi realizado tendo como base a norma ASTM G78-15 [135] que descreve ensaio de imersão de crève com água do mar, mas que pode ser adaptada para outras aplicações, usando o mesmo modelo de

corpo de material inerte com múltiplas cavidades simuladoras de uma geometria favorável a incidência de corrosão por crève (Figura 28). O ensaio foi realizado com saliva artificial e temperatura de 37 °C, sendo os tempos de imersão estabelecidos em 30, 60 e 90 dias. O tempo inicial de 30 dias é o preconizado pela norma, que sugere tempos maiores dependendo da aplicação. A montagem do ensaio está representada na Figura 32, sendo cada célula de ensaio designada para os tempos determinados. Em cada célula foram colocados corpos de prova de cada material a ser testado, de maneira intercalada com os corpos de material inerte, como descrito na norma, totalizando 3 corpos de prova de cada material em cada célula. Para manutenção do aperto de cada conjunto foi aplicado torque na rosca de PEEK em valor aproximado a 10N.cm.

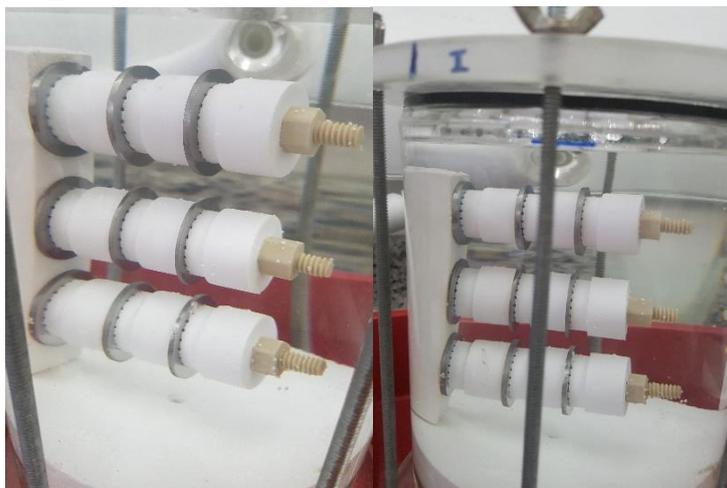


Figura 32: Montagem de ensaio de avaliação de resistência à corrosão por crevice adaptado da norma ASTM G78-15.

4.5 Avaliação de Corrosão Galvânica

As condições desses ensaios foram definidas após avaliação dos resultados obtidos na primeira etapa, de ensaios eletroquímicos para avaliações de resistência à corrosão, onde foram identificados potenciais pares galvânicos. Os critérios utilizados para a seleção foram a diferença de OCP entre os materiais, e a interseção entre as curvas de polarização anódica e catódica de ligas distintas obtidas em uma mesma condição. Potenciais galvânicos e correntes foram estimados nas soluções onde as interações galvânicas foram consideradas possíveis. A partir desses resultados foram selecionados Ti6Al4V e NiCr, para as avaliações em ensaios para determinar ocorrência de corrosão galvânica.

As medidas galvânicas das ligas acopladas em par foram realizadas usando uma mesma área exposta para cada liga, o que significa uma relação de área de 1: 1. Foram utilizados dois multímetros digitais de alta precisão (Fluke 8846A, EUA), uma célula eletroquímica com o eletrodo de referência de prata/ cloreto de prata (Ag/AgCl) e o par galvânico, composto por um eletrodo de liga de titânio e um eletrodo de liga fundida, conectados a um amperímetro de resistência nula, como mostra a Figura 33. O multímetro que operava como um amperímetro registra a corrente galvânica que flui entre Ti6Al4V e NiCr. O segundo multímetro opera como um voltímetro, conectado aos dois eletrodos de trabalho e a um eletrodo de referência, registrando o potencial galvânico do par. A frequência de aquisição de dados foi de 0,25 Hz. Essa medição foi mantida por tempo suficiente para que a corrente galvânica atingisse um valor próximo de zero. Os parâmetros extraídos para esta análise foram o potencial inicial (E_s) e o potencial final (E_f) e os valores de corrente inicial e final (I_s , I_f) do par. As medidas foram feitas em triplicata para os pares galvânicos em cada condição.

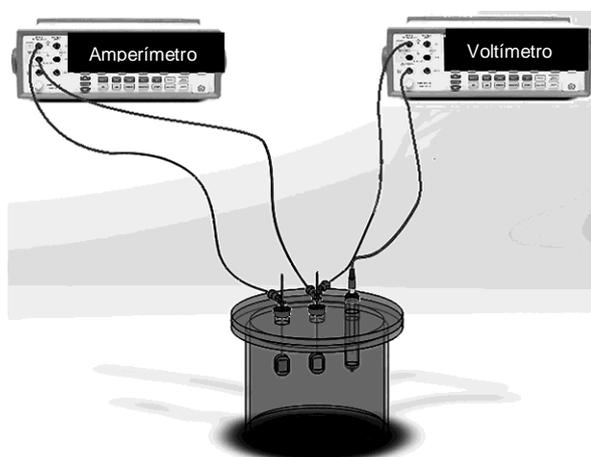


Figura 33: Esquema da montagem do ensaio galvânico.

4.6 Avaliação de Tribocorrosão

As avaliações de tribocorrosão foram realizadas em tribômetro rotacional construído na IPRJ/UERJ, cedido em empréstimo pelo Laboratório de Corrosão da UERJ. Os ensaios de tribocorrosão foram realizados em uma célula eletroquímica, contendo 100 mL da solução, acoplada a um tribômetro rotacional esfera/ placa, com a superfície da amostra voltada para cima em contato contra a esfera de alumina, denominada contra corpo. A Figura 34 apresenta o esquema do sistema experimental. Utilizou-se na célula eletroquímica um eletrodo de referência cloreto de prata / prata (Ag

/ AgCl), fio de platina espiral como contra eletrodo, além de um eletrodo de trabalho (WE1 na Figura 34). A célula eletroquímica foi usinada em polímero. Ao disco de cada amostra foi colado um anel de vedação (*o-ring*) reduzindo o diâmetro de trabalho dos discos para 25 mm. A utilização deste anel de vedação (*o-ring*) teve como objetivo evitar o extravasamento da solução. Uma frequência rotacional constante de 1 Hz foi imposta por acionamento de um eixo acionado por motor de corrente alternada acoplado ao suporte. A célula eletroquímica foi conectada ao potenciostato, enquanto a esfera de alumina foi mantida fixa e conectada ao tribômetro. O suporte da amostra foi confeccionado em cobre, permitindo o contato elétrico entre o eletrodo de trabalho com o potenciostato para avaliação isolado ou em par para avaliação sob efeitos de interações galvânicas.

Os ensaios de tribocorrosão foram realizados em duas configurações, ou seja, com um único material (Ti c.p., Ti6Al4V ou NiCr) e em pares formados pelos materiais. Para a condição de materiais acoplados, o corpo de prova que desliza contra o contracorpo foi denominada WE1 e o corpo de prova acoplado por meio do potenciostato para emular a interação galvânica foi denominada WE2, em razão 3:1.

As medidas eletroquímicas realizadas durante os testes de tribocorrosão foram de potencial de circuito aberto (OCP) e de corrente, em ensaios distintos. Ambos ensaios totalizaram 2 horas. As avaliações foram realizadas na seguinte sequência:

- a) registro de OCP ou corrente por 30 minutos antes do início do deslizamento,
- b) registro de OCP ou corrente por 1 hora durante o deslizamento e
- c) registro de OCP ou corrente 30 minutos após o deslizamento.

As condições de deslizamento impostas foram as seguintes: frequência de rotação 1,0 Hz, carga normal aplicada de 2,0 N, diâmetro da esfera de alumina de 4,0 mm e duração da etapa de deslizamento de 1 h para cada ensaio. Os ensaios foram realizados à temperatura ambiente (25 °C) com um micropotenciostato digital Metrohm μ Autolab 3AUT71295 controlado pelo software Autolab Nova 1.11. A força de atrito durante o deslizamento foi registrada por um programa de interface com a célula de carga desenvolvido em ambiente LabView®, que também permitiu monitorar a velocidade de rotação e o início e o final do deslizamento. A velocidade de rotação é ajustada por um inversor de frequências.

As avaliações foram realizadas ao ar, em água destilada, em solução de saliva artificial e em solução com meio fluoretado. A solução de saliva artificial foi utilizada em pH 3,0 e pH 6,0. A combinação de concentração de íons flúor [F⁻] e pH selecionada foi a menos agressiva de 227 ppm, pH 5,5.

Avaliações complementares de interação galvânica em tribocorrosão forma realizadas na combinação de fluoreto e pH mais agressiva de 12300 ppm, pH 4,0. Com a finalidade de avaliar o efeito de parafunção e sobrecarga, também foram realizadas avaliações complementares de tribocorrosão com carga normal aplicada de 10 N, na configuração de amostra única, nas soluções de saliva artificial pH 3,0 e pH 6,0 e na combinação de fluoreto de 227 ppm pH 5,5

As medidas foram feitas em duplicata para cada material em cada condição.

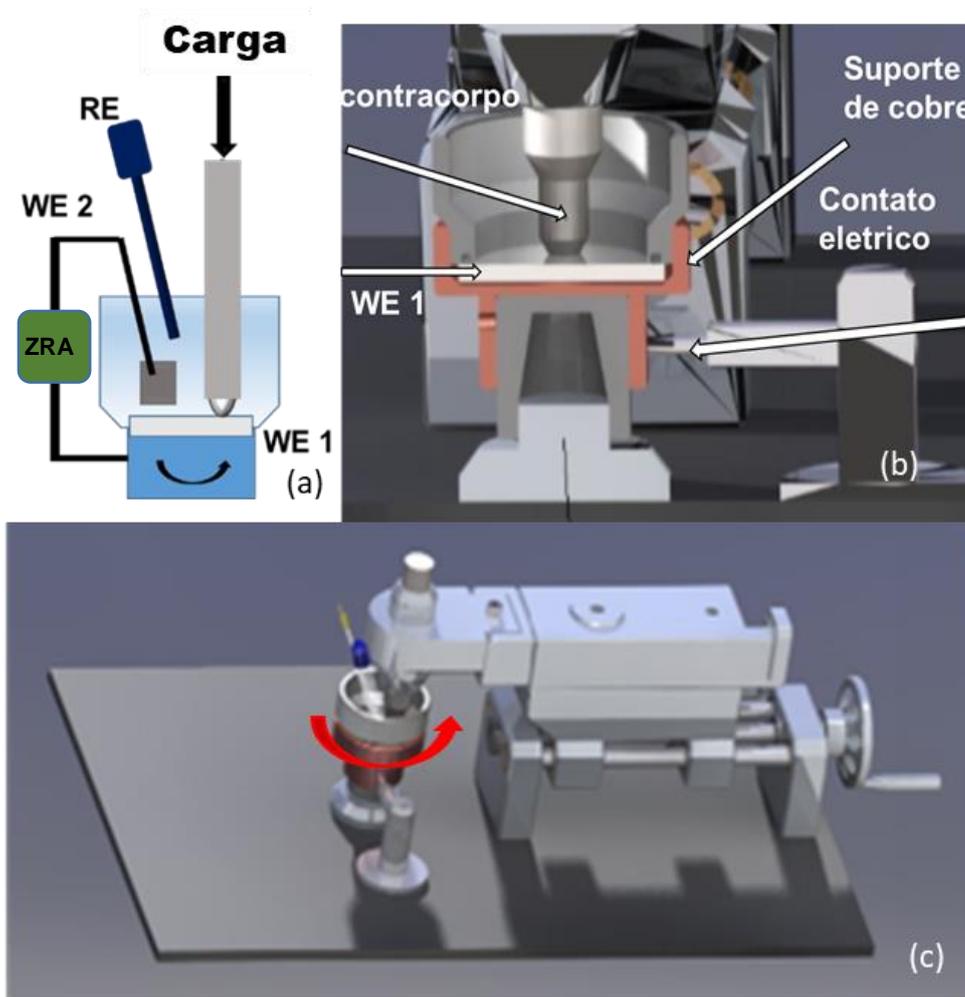


Figura 34: Representação do tribômetro usado na avaliação. Em (a) célula eletroquímica adaptada ao tribômetro com eletrodos WE1 e WE2. Em (b) suporte de cobre e contato elétrico entre a célula e tribômetro. Figura adaptada de SILVA [132]. E em (c) visão geral do tribômetro. Figura adaptada de SILVA [132].

4.7 Análise Estatística

Os resultados obtidos das avaliações foram analisados estatisticamente pela análise de variância ANOVA 1-way, sendo as comparações entre condições isoladas analisadas pelo teste Turkey. A significância usada nos testes foi o intervalo de confiança de 95% ($p. <0.05$)

4.8 Caracterização de Superfície

4.8.1 Estereoscópica

A superfície das amostras antes e após os ensaios foi caracterizada com recursos de um Microscópio ótico Estereoscópio modelo Stemi 508 (Zeiss, Alemanha) em associação com o software ZEN 2.3 (Zeiss, Alemanha).

4.8.2 Microscopia a laser confocal

As superfícies após etapas de avaliações de resistência à corrosão, ensaios gravimétricos, avaliações de corrosão por crêvice, ensaios galvânicos e de tribocorrosão foram analisadas em microscópio de varredura confocal a laser (LSM 800, Zeiss, Alemanha) do Laboratório de Corrosão (LabCorr) da COPPE/UFRJ, para obtenção de reconstruções 3D com o software Conformap (Zeiss, Alemanha) para obtenção de parâmetros de rugosidade e volume de material removido.

A avaliação de rugosidade é dependente do parâmetro escolhido a ser analisado. Os parâmetros existentes indicam diferentes caracterizações do mesmo perfil em função de diferentes análises a partir dos picos e vales obtidos como exemplos, o espaçamento médio entre picos (R_m), distância entre o pico mais baixo e vale mais baixo dentro do mesmo comprimento avaliado (R_y), distância média entre os cinco picos mais altos e cinco vales mais baixos dentro do comprimento avaliado (R_z). A escolha do parâmetro deve ser adequada a finalidade da caracterização. A rugosidade média aritmética (R_a) é correspondente a distância média de um perfil desde sua linha média dentro da extensão avaliada, sendo mais adequado para medidas de superfícies como um todo, com indicação para avaliação de superfícies fundidas e usinadas. A rugosidade média quadrática (R_q) tem aplicação associada a medidas de R_a com a vantagem de evidenciar os desvios em comparação a R_a , atribuindo peso mais alto para desvios pouco salientados em R_a .

Os parâmetros de rugosidade selecionados nas avaliações foram R_a (*roughness average* ou rugosidade média) e R_q (*root mean square* ou rugosidade média quadrática), ou S_a (*area roughness average* ou rugosidade média da área) e S_q (*area root mean square* ou rugosidade quadrática da área) por serem parâmetros de média

da superfície. Os parâmetros de rugosidade com os respectivos critérios de sua obtenção para cada avaliação são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8: Critério para obtenção das medidas de rugosidade em microscopia confocal para cada avaliação.

Avaliação	Região	Medidas por região	Parâmetros obtidos
Resistencia à corrosão	3 regiões equidistantes	3 perfis	Ra, Rq
Ensaio de imersão	3 regiões equidistantes na base	3 perfis	Ra, Rq
	3 regiões equidistantes na lateral cilíndrica	3 perfis	Ra, Rq
Resistencia à corrosão por crêvice	3 áreas região coronal externa	3 áreas	Sa, Sq
	3 áreas região coronal interna	3 áreas	Sa, Sq
Corrosão Galvânica	3 regiões equidistantes	3 perfis	Ra, Rq
Tribocorrosão	4 regiões equidistantes (WE1)	3 perfis	Ra, Rq
	3 regiões equidistantes (WE2)	3 perfis	Sa, Sq

4.8.3 Microscopia eletrônico de varredura (MEV) e Espectroscopia de energia dispersiva (EDS)

As amostras foram caracterizadas por microscópio eletrônico de varredura e por análise de Energia Dispersiva (EDS). Para EDS foi utilizado o analisador Thermo Electron System Six acoplado a um microscópio eletrônico de varredura Jeol modelo JSM-6460LV, ou microscópio eletrônico de varredura por emissão termiônica modelo Vega 3 (Tescan). Também foram utilizados microscópios eletrônicos de varredura acoplados a EDS modelos Evo 40 series (Zeiss) e modelo Inspect S 50 (FEI).

4.8.4 Difração de Raios -X (DRX)

As superfícies de amostras após ensaios de imersão para avaliação de liberação de íons em solução fluoretada foram caracterizadas por difração de raios-x (DRX), utilizando um difratômetro Shimadzu XRD-6000, em tubo de cobre, 30kV, 30mA com faixa de varredura de 10° a 80° e velocidade de varredura de 2°/min à temperatura

ambiente. O espectro obtido foi analisado com o software Match! 3 (Cristalimpact, DE) para identificar os picos.

4.8.5 ICP-MS

Após os ensaios de imersão a concentração de íons lixiviados nas soluções foi determinada por espectrometria de massa com plasma indutivamente acoplado (ICP-MS). As análises foram realizadas utilizando um iCAP Qc ICP-MS (Thermo Scientific, Bremen-Alemanha), equipado com célula de colisão/reação e energia cinética de discriminação (QCell™), que foi pressurizada com 3,5 mL min⁻¹ de hidrogênio e 0,1 mL min⁻¹ de cones de hélio, escumadeira e amostra de níquel, câmara de nebulização de quartzo ciclônica resfriada por um sistema Peltier, micro nebulizador Meinhard™ e software QTegra para aquisição de dados. As condições de operação do ICP-MS foram as mesmas utilizadas por BARROS *et al.* [136]. As determinações foram realizadas por calibração externa com seis padrões de diluição simples de soluções estoque de 1000 mg kg⁻¹ (CertiPrep, SPEX, Metuchen, EUA) com água ultrapura por um Sistema MilliQ™, modelo Direct 8 (Merck Millipore, Billerica, Massachusetts, EUA). Para atenuar as interferências de transporte e matriz, o 45 Sc foi utilizado como padrão interno. Todos os conteúdos das soluções armazenadas ao final dos testes, 120 mL, foram diluídos com água ultrapura, na proporção necessária para adequação à calibração analítica. Para esta técnica, o limite inferior de detecção (LOQ) para cada elemento foi de 1,75x10⁻³ ppm para Al, 0,23x10⁻³ ppm para Ti e 0,73x10⁻³ ppm para V.

4.8.6. Microdureza

Amostras das ligas foram embutidas em resina baquelite com uma prensa de embutimento a quente. A baquelite foi prensada com pressão de 150 Kgf/mm² e aquecida por 10 minutos. O acabamento da superfície das amostras embutidas foi feito na sequência de lixas de 100 a 600.

As amostras embutidas em baquelite foram utilizadas para medida de microdureza, segundo a norma ASTM E92-17 [137]. Para a análise de microdureza Vickers foi utilizada carga de 1Kg (HV1) por 10 segundos, em um durômetro Indentec (Zwick Roell).

5. Resultados e Discussão

5.1. Resistência à Corrosão

5.1.1 Saliva Artificial

5.1.1.1 Curva Redox

As curvas redox aerada e desaerada, no pH 3,0 e no pH 6,0, estão apresentadas na Figura 35 e os respectivos parâmetros obtidos na Tabela 9.

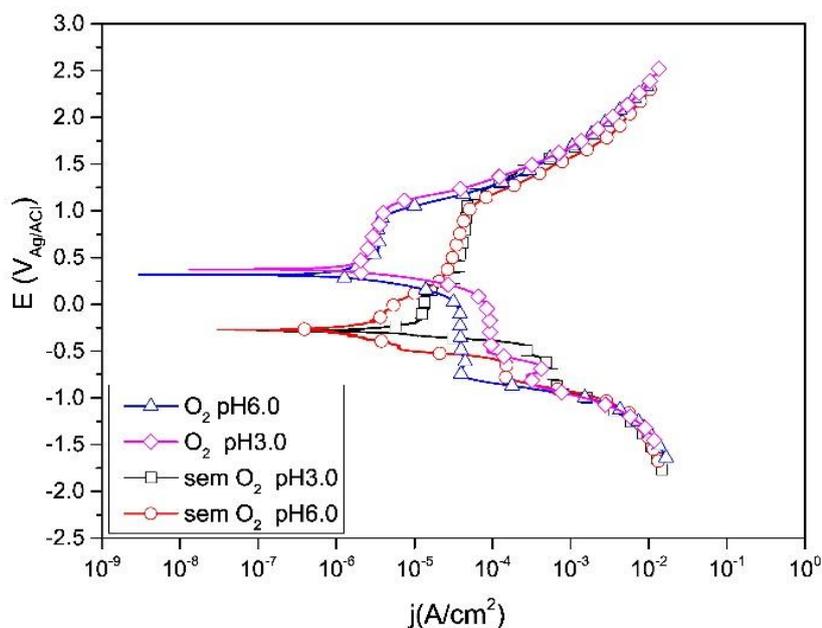


Figura 35: Curvas redox das soluções de saliva artificial em função do oxigênio e pH.

Tabela 9: Médias dos parâmetros obtidos das curvas redox das soluções de saliva artificial em função do oxigênio e pH.

O ₂ / pH		Potencial Redox (E _{redox}) (V _{Ag/AgCl})	Domínio de Estabilidade (ΔD) (V _{Ag/AgCl})	Densidade de Corrente (j) (A/cm ²)
O ₂	3,0	0,380	1,30 a -0,72	3,4x 10 ⁻⁶
	6,0	0,320	1,32 a -0,77	3,4x 10 ⁻⁶
Sem O ₂	3,0	-0,290	1,28 a -0,48	3,8x 10 ⁻⁵
	6,0	-0,280	1,25 a -0,51	3,5x 10 ⁻⁵

As curvas redox permitiram avaliar a estabilidade eletroquímica da saliva artificial, dado importante para apoiar a interpretação das curvas de polarização dos materiais na solução, nas respectivas condições avaliadas, em função do pH e em função da presença de O₂. O primeiro parâmetro a ser considerado é o potencial redox da solução (E_{redox}). A variação do pH não afetou o potencial redox da solução ($p > 0,05$), bem como a densidade de corrente ($p > 0,05$). Entretanto, a ausência de O₂ diminuiu o potencial redox da solução ($p < 0,05$) e a densidade de corrente ($p < 0,05$) para ambos os pH. Outra diferença detectada foi nas curvas catódicas, mudança da inclinação devido à diferença no potencial redox e no potencial de redução de hidrogênio.

Um parâmetro importante a ser considerado é o domínio de estabilidade da solução, pois auxilia na interpretação das curvas de polarização das ligas a serem avaliadas. Para esse intervalo, valores maiores que o limite superior está associado à oxidação da solução e, abaixo que o limite inferior associado à redução da solução [138].

5.1.1.2. Potencial de Circuito Aberto

Uma primeira tentativa de classificar a resistência à corrosão dos materiais é a análise dos dados de potencial de circuito aberto (OCP). Na Figura 36, as curvas são apresentadas em pares, ligas de fundição (NiCr e CoCr) e, titânio e liga de titânio (Ti c.p. e Ti6Al4V), devido às propriedades semelhantes e capacidade de serem empregadas para a mesma função na reabilitação oral. Os parâmetros considerados para análise dos dados de OCP foram o potencial final (E_{ocp}) e o ΔOCP , sendo este obtido pela diferença do potencial final (E_{ocp}) menos o potencial inicial (E_i) ($\Delta\text{OCP} = E_{\text{ocp}} - E_i$). Esses valores estão na Tabela 10.

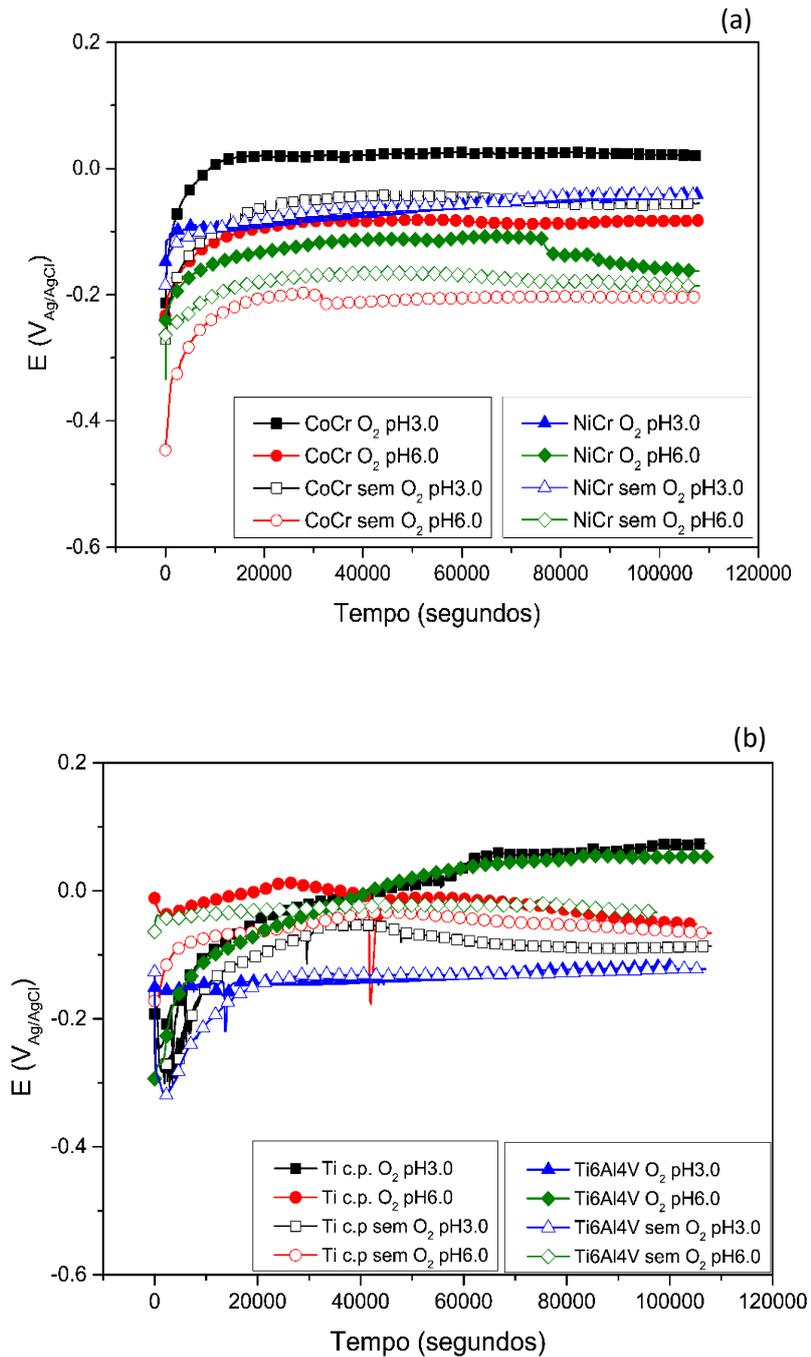


Figura 36: Curvas de OCP das ligas fundidas (CoCr e NiCr) em (a), e de Ti c.p. e Ti6Al4V em (b), nas soluções de saliva artificial em função do pH e oxigênio.

Tabela 10: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos a partir das curvas de OCP das ligas fundidas, titânio e da liga de titânio nas soluções de saliva artificial em função do pH e oxigênio.

O ₂ / pH		CoCr		NiCr		Ti c,p,		Ti6Al4V	
		E _{ocp} (V _{Ag/AgCl})	ΔOCP (V _{Ag/AgCl})	E _{ocp} (V _{Ag/AgCl})	ΔOCP (V _{Ag/AgCl})	E _{ocp} (V _{Ag/AgCl})	ΔOCP (V _{Ag/AgCl})	E _{ocp} (V _{Ag/AgCl})	ΔOCP (V _{Ag/AgCl})
O ₂	3,0	-0,085 ±0,008	0,189 ±0,067	-0,020 ±0,050	0,107 ±0,083	-0,070 ±0,034	0,120 ±0,064	-0,080 ±0,026	0,050 ±0,060
	6,0	-0,103 ±0,017	0,150 ±0,039	-0,195 ±0,023	0,087 ±0,071	-0,127 ±0,022	0,142 ±0,041	-0,130 ±0,033	0,028 ±0,085
Sem O ₂	3,0	-0,039 ±0,063	0,142 ±0,055	-0,049 ±0,025	0,142 ±0,005	-0,071 ±0,030	0,099 ±0,085	-0,102 ±0,039	0,045 ±0,004
	6,0	-0,126 ±0,018	0,142 ±0,060	-0,160 ±0,017	0,088 ±0,064	-0,128 ±0,025	0,106 ±0,078	-0,135 ±0,036	0,042 ±0,072

Valores crescentes de OCP com o tempo podem ser atribuídos à formação de camada passiva. Todas as curvas de OCP apresentaram potencial ascendente com tempo de imersão. Todos os materiais apresentaram ΔOCP positivo para todas as condições. O parâmetro ΔOCP, obtido pela diferença entre o potencial final (E_{OCP}) e o potencial inicial (E_i), é importante para a avaliação da formação de filmes de óxido.

Nas diferentes condições estudadas, os materiais não apresentaram diferenças significativas no potencial de circuito aberto (p > 0.05). Portanto, quando comparados os valores de E_{ocp}, entre os materiais, na mesma combinação de oxigênio e pH avaliada, não foi detectada uma possível ocorrência de interação galvânica entre os materiais.

5.1.1.3. Polarização Anódica e Catódica

As curvas de polarização estão na Figura 37, e com base nessas curvas, foram obtidos os parâmetros de potencial de corrosão (E_{cor}), potencial de pite (E_{pit}), faixa de passivação (ΔE, onde ΔE = E_{pit} - E_{cor}) e densidade de corrente mediana da faixa de passivação (j_{pass}), que estão listados nas Tabelas 11 e 12.

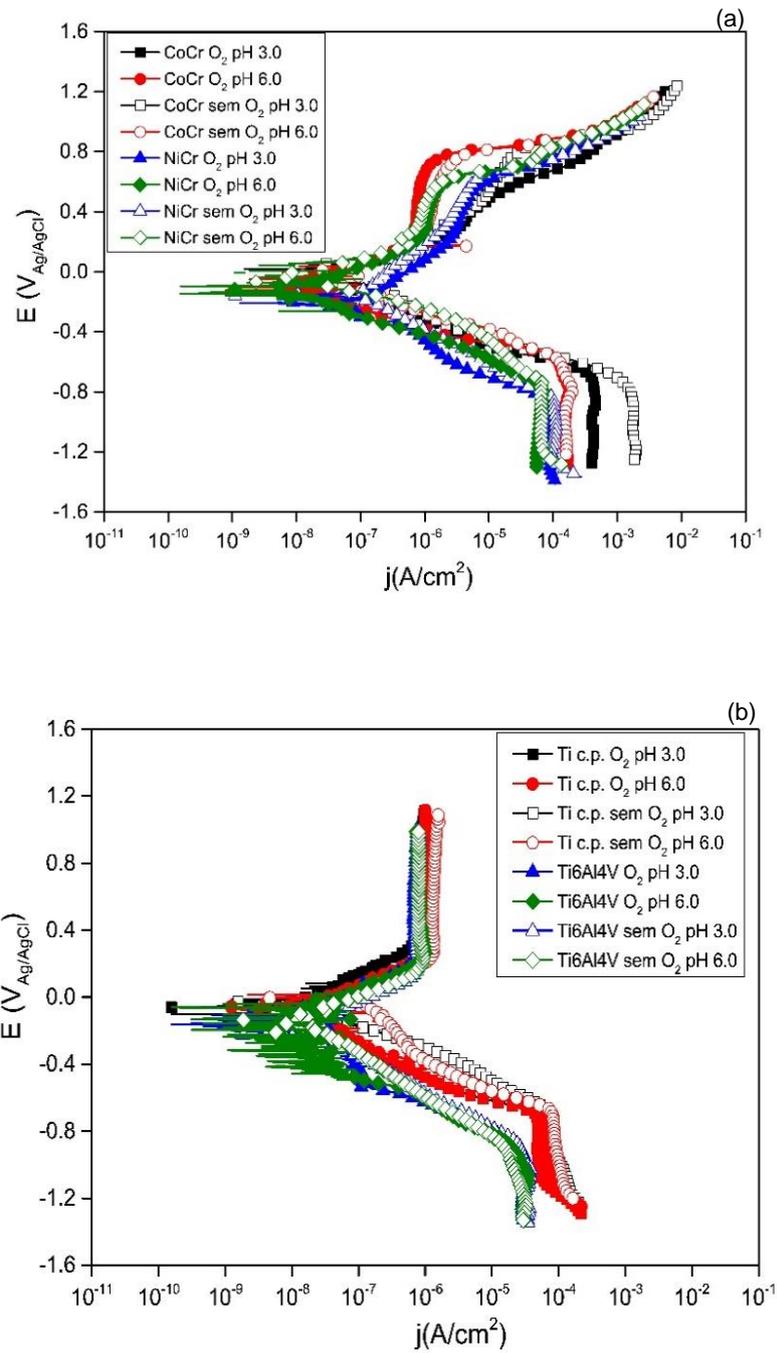


Figura 37: Curvas de polarização das ligas fundidas (CoCr e NiCr) em (a), e de Ti c.p. e Ti6Al4V em (b), nas soluções de saliva artificial em função do pH e oxigênio.

Tabela 11: Médias dos parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização das ligas fundidas nas soluções de saliva artificial combinadas em função do pH e oxigênio.

O ₂ / pH		CoCr			NiCr		
		E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j _{pass} (A/cm ²)	E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j _{pass} (A/cm ²)
O ₂	3,0	-0,085 ±0,008	0,880 ±0,072	1,22 x 10 ⁻⁷ ±1,54 x 10 ⁻⁸	-0,020 ±0,050	0,822 ±0,036	8,17x 10 ⁻⁶ ±3,58 x 10 ⁻⁷
	6,0	-0,103 ±0,017	0,872 ±0,061	9,35 x 10 ⁻⁷ ±9,50 x 10 ⁻⁸	-0,195 ±0,023	0,750 ±0,062	6,58 x 10 ⁻⁶ ±2,73 x 10 ⁻⁷
Sem O ₂	3,0	-0,039 ±0,063	0,879 ±0,037	1,12 x 10 ⁻⁶ ±8,34 x 10 ⁻⁷	-0,049 ±0,025	0,730 ±0,027	1,29 x 10 ⁻⁶ ±1,75 x 10 ⁻⁷
	6,0	-0,126 ±0,018	0,815 ±0,013	9,97 x 10 ⁻⁷ ±6,77 x 10 ⁻⁸	-0,160 ±0,017	0,690 ±0,083	4,20 x 10 ⁻⁶ ±1,43 x 10 ⁻⁷

Tabela 12: Médias dos parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização do titânio e das ligas de titânio nas soluções de saliva artificial combinadas de em função do pH e oxigênio.

O ₂ / pH		Ti c,p,			Ti6Al4V		
		E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j _{pass} (A/cm ²)	E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j _{pass} (A/cm ²)
O ₂	3,0	-0,070 ±0,034	NP	7,37 x 10 ⁻⁷ ±4,83 x 10 ⁻⁸	-0,080 ±0,026	NP	1,62 x 10 ⁻⁶ ±4,41 x 10 ⁻⁷
	6,0	-0,127 ±0,022	NP	6,41 x 10 ⁻⁷ ±3,48 x 10 ⁻⁸	-0,130 ±0,033	NP	8,72 x 10 ⁻⁷ ±9,10 x 10 ⁻⁸
Sem O ₂	3,0	-0,071 ±0,030	NP	1,76 x 10 ⁻⁶ ±5,25 x 10 ⁻⁷	-0,102 ±0,039	NP	1,22 x 10 ⁻⁶ ±1,01 x 10 ⁻⁷
	6,0	-0,128 ±0,025	NP	6,70 x 10 ⁻⁷ ±3,20 x 10 ⁻⁸	-0,135 ±0,036	NP	7,99 x 10 ⁻⁷ ±5,63 x 10 ⁻⁸

*NP= não pite

As curvas de polarização do titânio e da liga de titânio foram similares, com extensa região passiva e sem identificação de um potencial de pite (NP) para todas as condições avaliadas. As ligas de fundição apresentaram potencial de pite para todas as condições avaliadas, dentro do domínio de estabilidade da solução, não sendo, portanto, a modificação da curva em função de oxidação da solução. Os valores obtidos para as ligas de fundição, Ti c.p. e Ti6Al4V não apresentaram diferenças significativas entre si, quando analisadas na mesma condição, assim como cada liga não apresentou diferenças significativas entre as condições combinadas de oxigênio e pH (p.> 0,05).

O parâmetro, ΔE , é a faixa de passivação. O cálculo ΔE foi possível apenas para as ligas de fundição, devido à presença de potencial de pite. A redução do pH levou a uma diminuição da extensão da região passiva, representada por este parâmetro, assim como na ausência de oxigênio.

A densidade de corrente anódica correspondente à faixa de passivação (j_{pass}) é um parâmetro complementar ao valor ΔE . Os valores mais altos representam menor capacidade de proteção do filme passivo. O estado passivo foi associado a uma densidade de corrente abaixo de 10^{-5} A/cm², conforme critério usado por BARÃO *et al* [67]. Todos os materiais apresentaram um estado passivo por esses critérios. A redução do pH levou a um aumento nas densidades de corrente das ligas de fundição, enquanto as ligas de titânio não foram afetadas. A ausência de oxigênio não afetou significativamente as densidades de corrente anódica.

Nas curvas catódicas, o potencial em que a inclinação muda pode estar associado ao limite inferior do domínio de estabilidade da saliva artificial, com a redução da solução, e também se observa que na ausência de oxigênio houve maior geração de hidrogênio, assim como observado nas curvas redox.

Considerando o sistema, ou seja, o material e o ambiente, os parâmetros avaliados de ΔE e j_{pass} indicaram que o meio onde os materiais apresentaram menor resistência à corrosão foi com menor pH (pH3,0) desaerado. Também por esse critério, o material com menor resistência à corrosão foi o NiCr. A classificação por suscetibilidade à corrosão em saliva artificial para os materiais avaliados: NiCr > CoCr > Tic.p. \cong Ti6Al4V. SHARMA *et al.* [111] também verificaram essa classificação de suscetibilidade à corrosão, com base nos parâmetros de potencial de pite (E_{pite}) e densidade de corrente de passivação (j_{pass}), para Ti c.p., NiCr e CoCr comerciais, em composições próximas as de nosso estudo, em outra composição de saliva artificial, sem considerar pH. Os autores também obtiveram uma região passiva extensa com presença potencial de pite para o NiCr e o CoCr. GALO *et al.* [91] também mencionam melhor resistência à corrosão para ligas de CoCr que NiCr em saliva baseados no potencial de pite.

Outras avaliações com saliva artificial, sem considerar o pH ou o oxigênio, podem ser encontradas na literatura. Alguns autores avaliaram a influência do pH, sem considerar o oxigênio, como BARÃO *et al.* [67], e MATHEW *et al.* [104] e MATHEW *et al.* [54] que citam que a redução do pH poderia aumentar a corrente passiva das ligas de titânio em saliva artificial. Para FAVERANI *et al.* [71] a redução do pH não afetou a estabilidade do titânio nas análises eletroquímicas e de superfície em saliva. QIAN *et al.* [140] citam na avaliação da liga de fundição CoCr com saliva, e MATOS *et al.* [112] em avaliações com saliva para NiCr e CoCr, que as taxas de corrosão, aumentaram com a

redução do pH devido aos defeitos no filme passivo formado nessa condição, mas sem detalhar o mecanismo para essa ocorrência.

Um dos requisitos para a aplicação de um biometal é que este seja passivo no ambiente de aplicação. A literatura menciona ocorrência de corrosão para alguns biomateriais em ambientes agressivos e apresenta taxa de corrosão como parâmetro de avaliação de resistência à corrosão de ligas biomédicas [112,114,123,140,141]. Entretanto, o uso das constantes de Tafel para o cálculo da equação de Stern-Geary para obtenção a taxa de corrosão é aplicável apenas para corrosão uniforme [113]. Portanto, o uso da taxa de corrosão, como parâmetro para o biomaterial não deve ser considerado quando a corrosão for localizada.

Os materiais avaliados tiveram suas superfícies caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e microscopia confocal. As análises de MEV foram realizadas nas superfícies antes e depois da polarização anódica. Os materiais não apresentaram pites em todas condições avaliadas. Sendo assim, apenas uma das condições após a polarização para cada material está presente nas Figuras 38 e 39, junto com as superfícies polidas antes dos ensaios eletroquímicos. A condição selecionada foi de pH 6,0 na presença de oxigênio, devido a semelhança entre os resultados para as condições avaliadas. Comparando com a superfície inicial, foi possível observar a dissolução preferencial da matriz das ligas fundidas após a polarização anódica, sem pites na superfície.

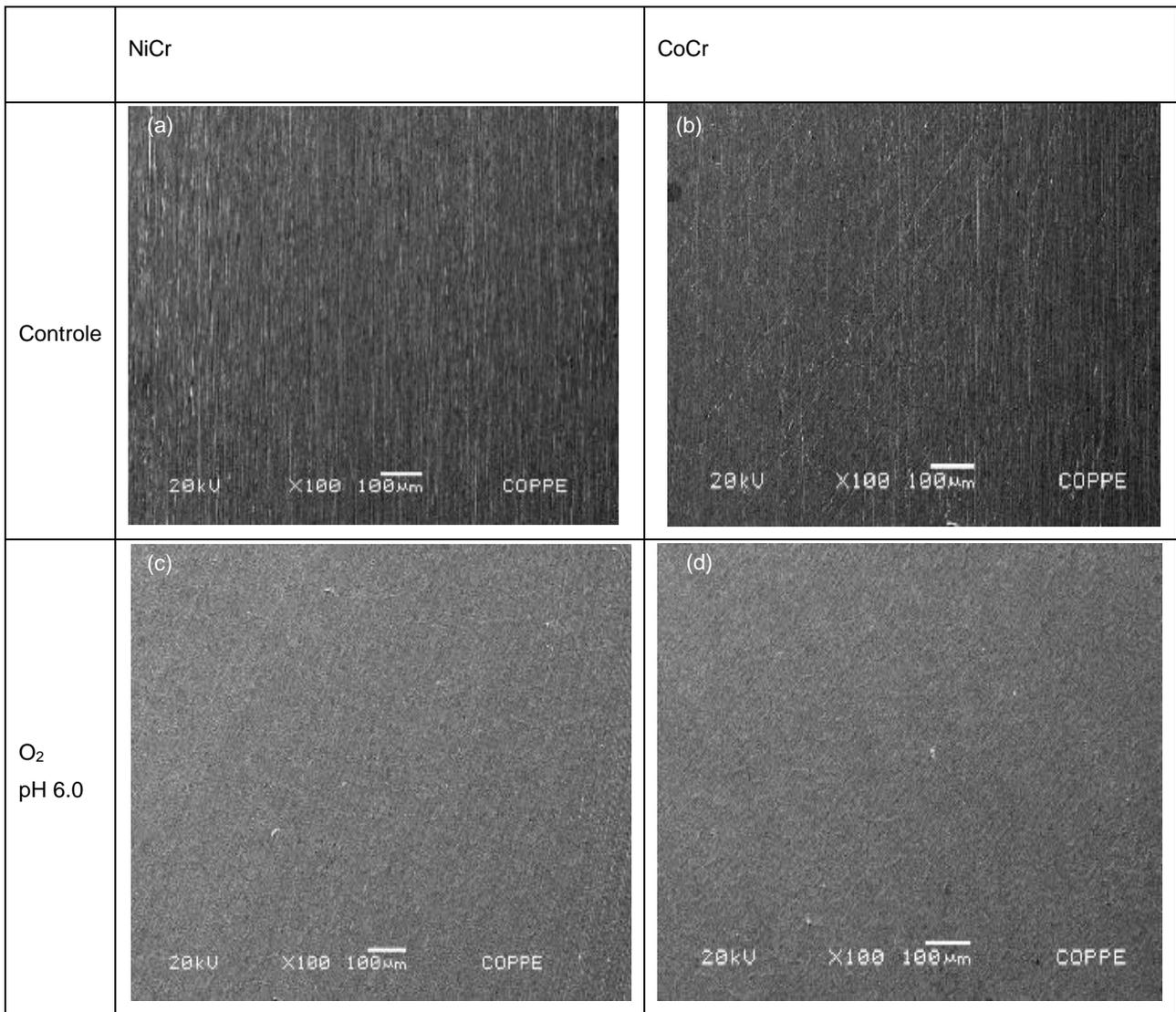


Figura 38: Imagens de MEV das ligas fundidas antes (a,b) e após (c,d) as curvas de polarização, em solução de saliva artificial pH6,0 NiCr (a,c), CoCr (b,d).

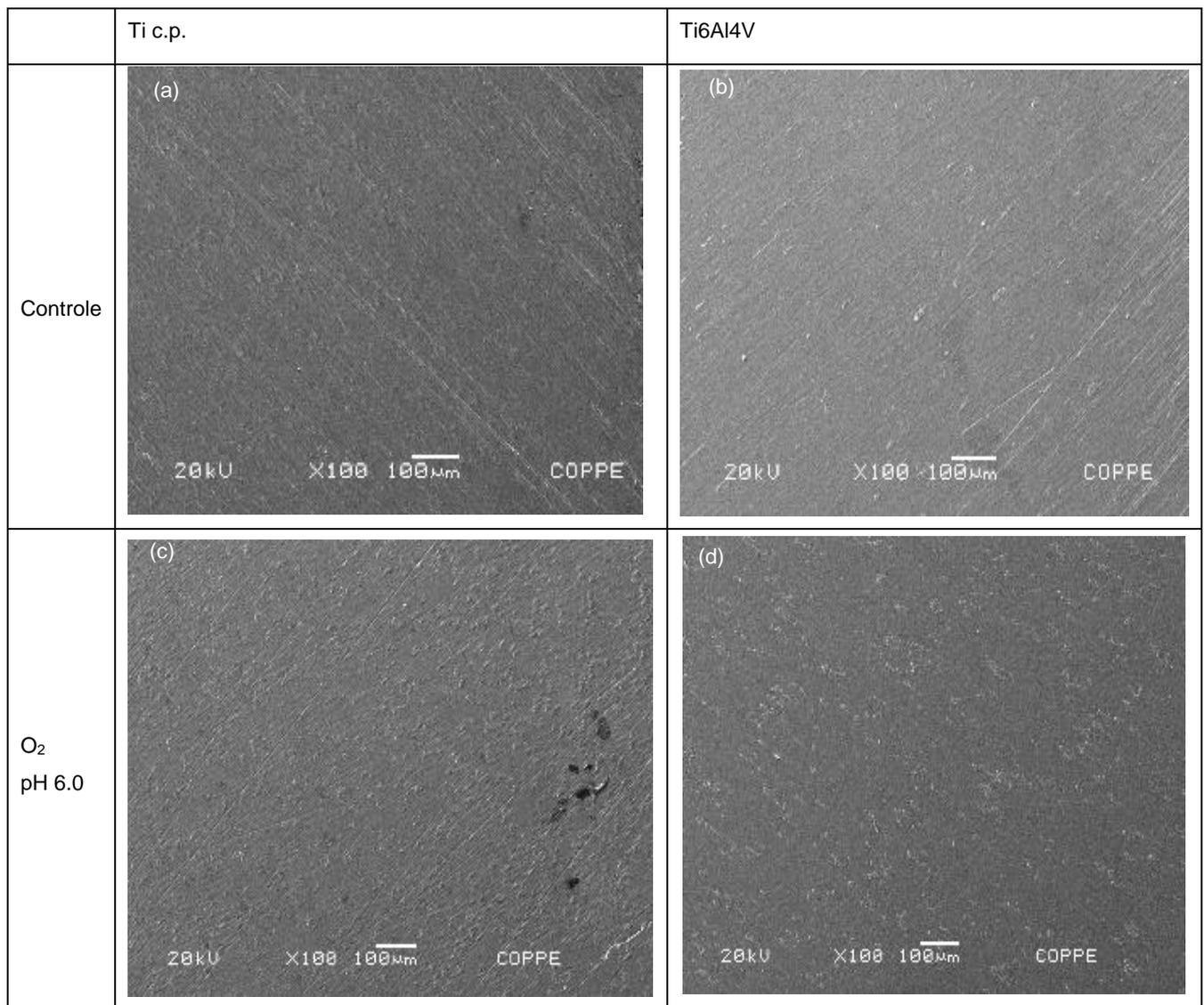


Figura 39: Imagens de MEV do titânio e da liga de titânio antes (a,b) e após (c,d) as curvas de polarização, em solução de saliva artificial pH6,0 Ti c.p. (a,c) Ti6Al4V e (b,d).

A análise de espectroscopia de energia dispersiva (EDS) confirmou a presença dos elementos principais para cada liga, como apresentado na Figura 40.

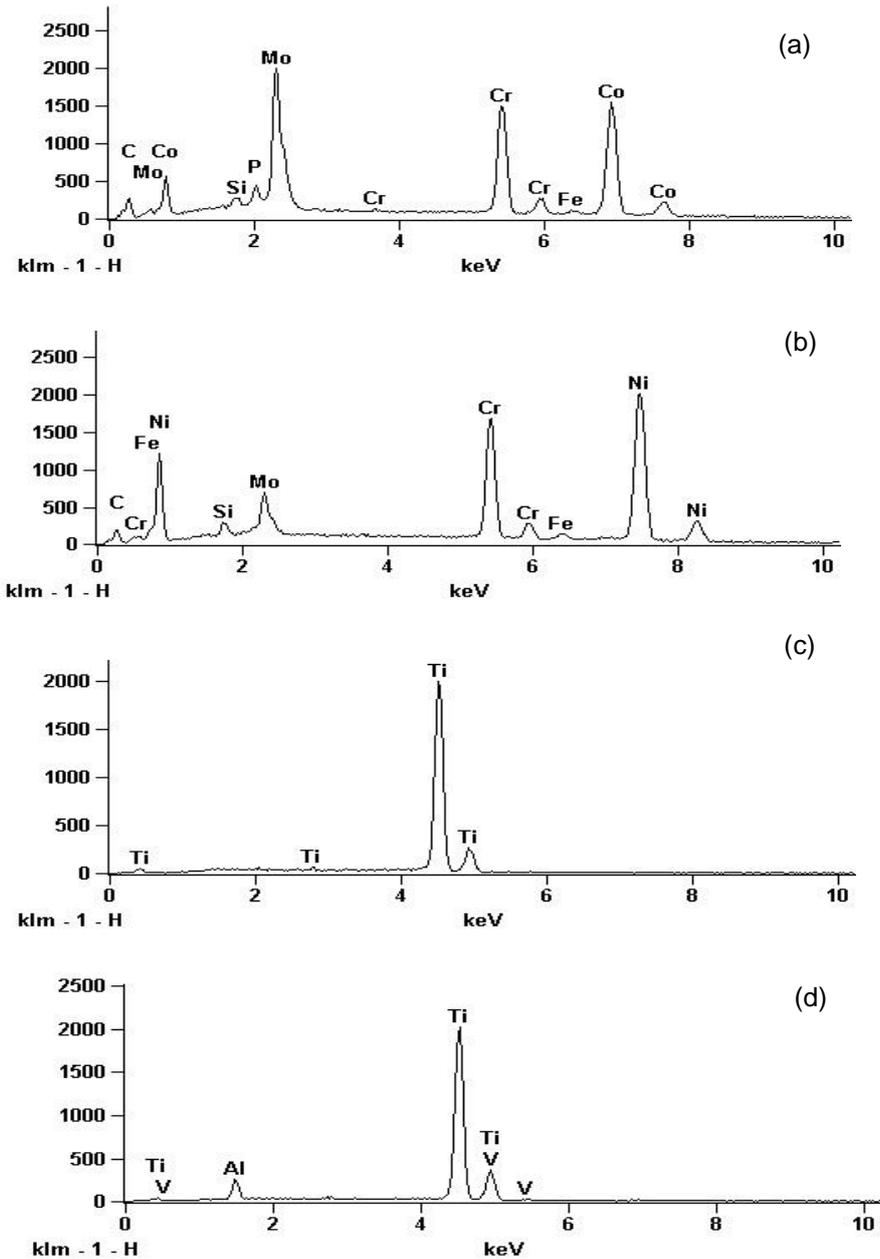


Figura 40: Espectro de EDS das ligas fundidas, CoCr (a), NiCr (b), Ti c.p. (c) e Ti6Al4V (d), nas ligas polidas antes das avaliações de resistência à corrosão.

As ligas fundidas NiCr e CoCr nos moldes odontológicos apresentam uma matriz de solução rica em Ni ou rica em Co, com regiões de morfologia dendrítica, segundo SILVA [132], o que foi confirmado neste estudo por análise de metalografia das ligas fundidas embutidas em baquelite, polidas e com superfícies atacadas por reagente de Kroll para NiCr e por solução de água régia para CoCr, como recomendado pela ASTM G1-03. As imagens metalográficas obtidas com estereoscópio são apresentadas na Figura 41.

SARTORI *et al.* [98], QIAN *et al.* [140] e PONTES *et al.* [94], mencionam a existência de matriz com regiões dendrítica em equilíbrio para liga NiCr. As ligas fundidas NiCr e CoCr apresentaram regiões de morfologia dendrítica como citado por SILVA [95]. Baseado na literatura mencionada [92,110-112] sobre a influência de cromo e molibidênio na resistência à corrosão das ligas fundidas, somado a presença da fase dendrítica evidente nas imagens de MEV após a polarização das ligas devido a corrosão seletiva pela matriz, procedeu-se a caracterização da matriz e das regiões dendríticas com EDS. O EDS é uma técnica semi-quantitativa que auxilia na caracterizar a superfície. Com a finalidade de confirmar de forma semi-quantitativa a menção de maior concentração de cromo e molibdênio na região dendrítica, como mencionado por BAUER *et al.* [92], foi feita análise EDS das regiões de matriz e dendríticas das ligas fundidas indicadas na Figura 42 com o resultado de EDS apresentado na Tabela 13.

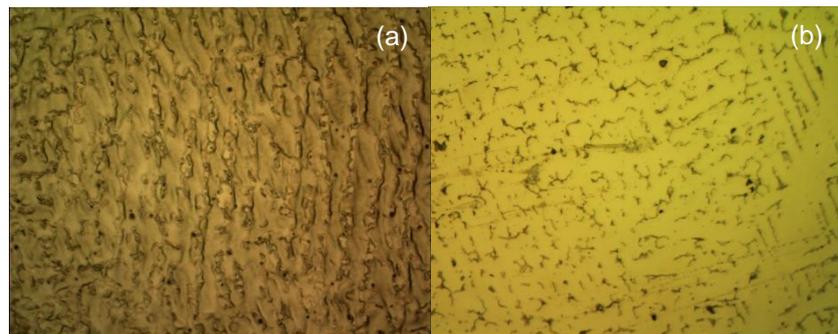


Figura 41: Metalografia obtida com estereoscópio das ligas fundidas CoCr (a) e NiCr (b), com destacamento da fase dendrítica de ambas as ligas.

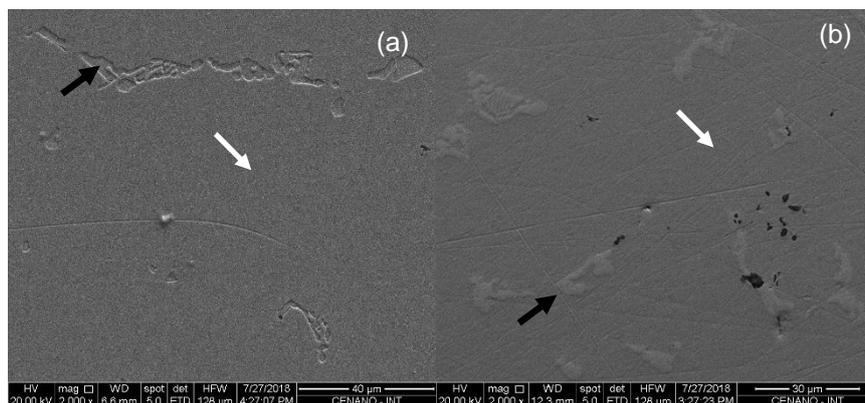


Figura 42: Imagens de MEV das ligas NiCr (a) e CoCr (b) com indicativo das regiões analisadas de EDS, setas brancas regiões de matriz e setas pretas regiões dendríticas.

Tabela 13: Concentração dos elementos das ligas em função da região obtidos por EDS.

NiCr matriz		NiCr dendrítica		CoCr matriz		CoCr dendrítica	
Ni	81,68%	Ni	15,80%	Co	83,5%	Co	13,4%
Cr	8,60%	Cr	28,56%	Cr	6,2%	Cr	25,7%
Mo	2,82%	Mo	43,34%	Mo	4,5%	Mo	48,1%
Si+C+Al	6,9%	Si+Al+C	12,3%	Si+Mn+C	5,3%	Si+C+Al	12,8%

O resultado da análise de EDS das fases para NiCr com diferentes concentrações de elementos de liga para as fases está em acordo com o observado por BAUER *et al.* [92]. Os autores quantificaram 29% de Cr e 14% Mo na região dendrítica, e concentrações < 10% para Cr e < 5% para Mo na matriz.

Apesar das ligas fundidas apresentarem potencial de pite na polarização anódica, a caracterização de superfícies por imagens de MEV mostrou ausência de pites, com regiões com maior dissolução da matriz que das regiões dendríticas destacadas, evidenciando a quebra do filme passivo. Através de dados de EDS da literatura foi verificado que essas regiões dendríticas apresentaram concentrações de cromo e molibdênio, portanto mais resistentes à corrosão. Dessa forma, foi possível concluir que o processo de corrosão localizada das ligas fundidas ocorre preferencialmente na matriz, que possui menores concentrações de molibdênio e cromo, sendo, portanto, menos resistente à corrosão que as regiões dendríticas, mais resistente à corrosão.

O processo de corrosão seletiva pela matriz foi observado também em avaliação complementar em microscópio eletroquímico, com o intuito de confirmar o processo. A avaliação foi realizada pela técnica de Droplet, que consiste na avaliação eletroquímica localizada através de uma microcélula em uma microrregião do material abrangida por uma gota do meio, permitindo a avaliação da área. Para esta avaliação foi realizada polarização anódica de uma microrregião da superfície da liga de NiCr, utilizando os mesmos parâmetros que na avaliação macroscópica. As curvas obtidas apresentaram similaridade com os resultados obtidos na avaliação macroscópica, e ao término das avaliações a superfície da liga foi avaliada com auxílio de estereoscópio, sendo as imagens obtidas apresentadas na Figura 43.

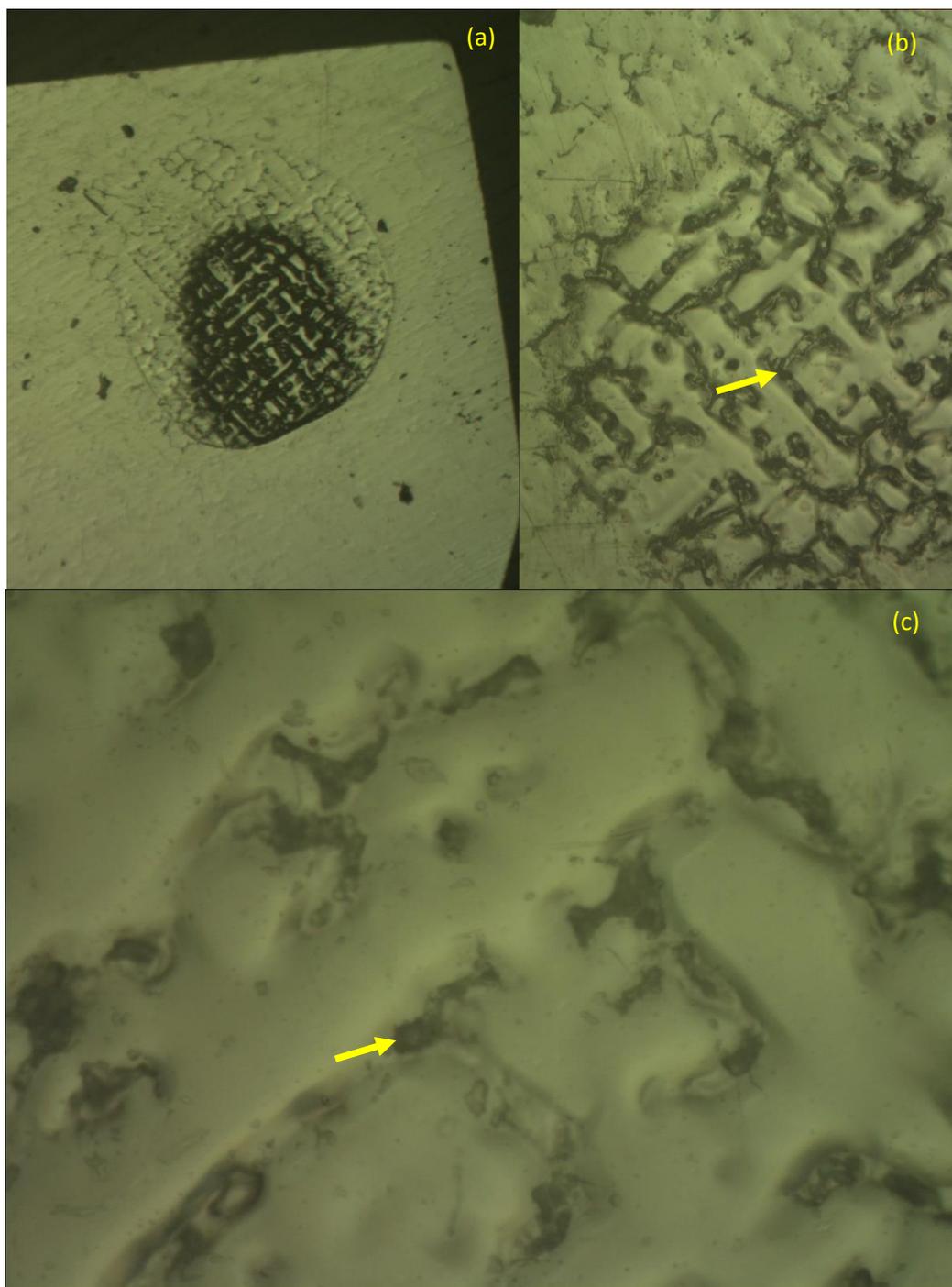


Figura 43: Imagens de estereoscópio da liga NiCr após polarização localizada por técnica Droplet (a) delimitação da área avaliada dada pela gota, aumento 50x (b) aumento de 100x e em (c) aumento de 500x. Setas indicam uma das regiões dendríticas.

Na avaliação microscópica o destacamento das regiões de arranjo dendrítico ficou evidente pelas imagens de maior aumento, de 100x e 500x, obtidas por estereoscópio, corroborando com as avaliações macroscópicas de corrosão seletiva pela dissolução da matriz.

O destacamento das regiões de arranjo dendrítico também foram observadas nas imagens de reconstrução 3D confocal após avaliação de resistência à corrosão na

Figura 44 e 45, assim como observado nas imagens das ligas obtidas por imagens de MEV. A corrosão seletiva de dissolução homogênea da matriz na saliva artificial sem afetar a fase dendrítica também foi identificada por QIAN *et al.* [140] e PONTES *et al.* [94], por imagens MEV. O elemento Cr presente em maior concentração na fase dendrítica aumenta a resistência à corrosão da liga, enquanto o elemento Mo forma compostos que retardam a formação de pites [92,110-112]. CORTADA *et al.* [110] citaram que 16-27% do teor de cromo foram suficientes para promover esse aumento na resistência à corrosão, enquanto para SHARMA *et al.* [111] o teor deve ser de 15 a 30% e uma faixa de pelo menos 13 a 20%, para MATOS *et al.* [112]. Isso poderia explicar a ausência de pites nas ligas de fundição, sendo a corrosão um processo de dissolução seletiva da matriz, revelando regiões dendríticas em destaque, como visto nas imagens de MEV. Esses resultados corroboram com os resultados obtidos nas curvas de polarização. Nas Figuras 46 e 47 de reconstrução 3D por confocal das superfícies de titânio e da liga de titânio, respectivamente, não foram observadas alterações comparando antes e depois das avaliações.

Embora não tenham sido observados pites na superfície, a rugosidade dos materiais é um parâmetro que pode ser afetado. A rugosidade é importante para a osseointegração, bem como para a adesão de microrganismos [67,102,112]. Para essas análises, um microscópio confocal a laser foi utilizado para reconstruir imagens 3D da superfície e obtenção dos parâmetros de rugosidade de Ra e Rq por processamento através de software. As reconstruções 3D obtidas estão nas Figuras 44, 45, 46 e 47, e a respectiva lista de parâmetros Ra e Rq na Tabela 14. Assim como nas imagens de MEV, apenas a mesma condição selecionada de pH 6,0 na presença de oxigênio foi selecionada, devido à semelhança entre as condições, sendo comparada a condição inicial antes das avaliações de resistência à corrosão, denominada aqui como controle. As escalas associadas as imagens 3D representam a profundidade de planos das análises.

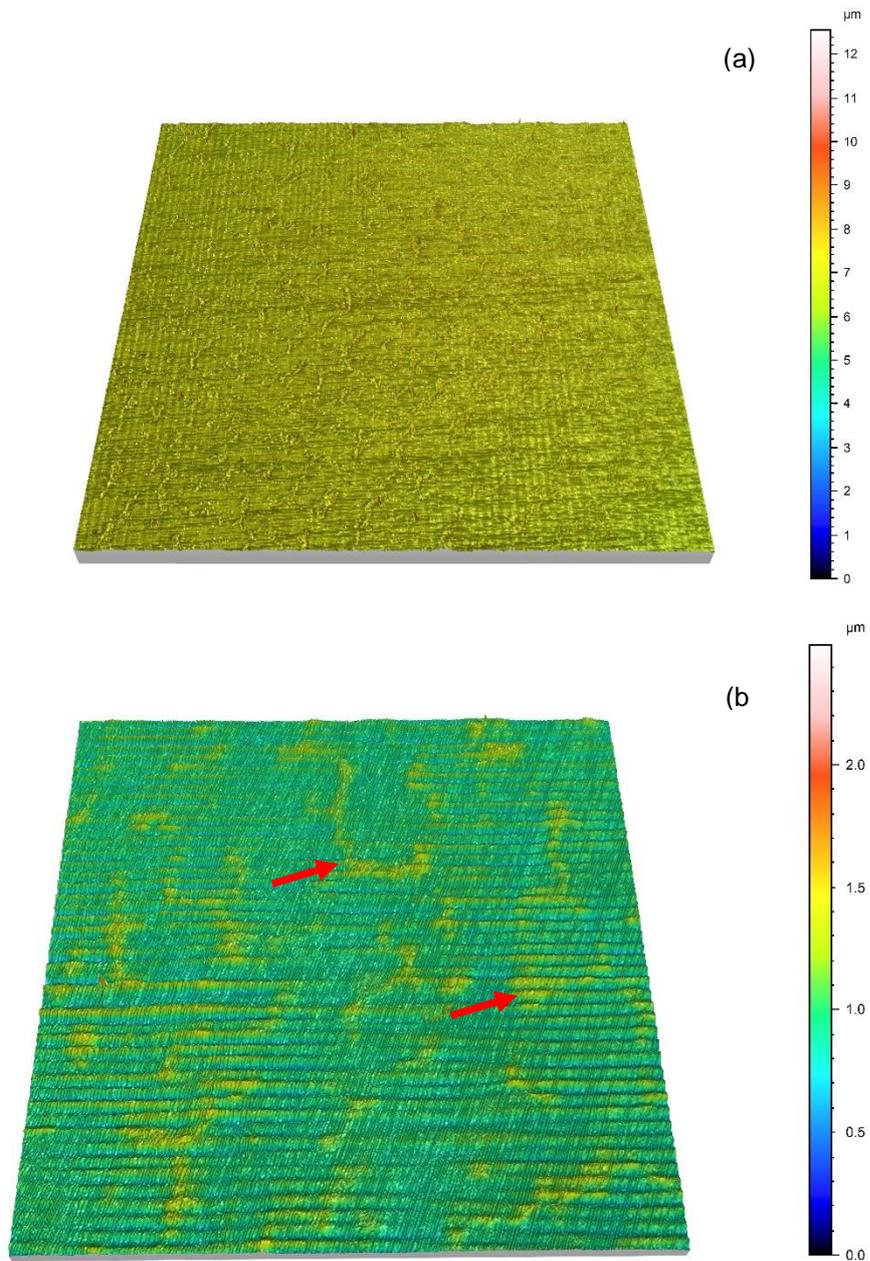


Figura 44: Imagem 3D obtida por confocal de CoCr antes (controle) (a), e após (b) as avaliações de resistência a corrosão em saliva artificial (pH6,0 O₂). Setas indicam uma das regiões dendríticas destacadas em relevo, também identificável pela escala de cor.

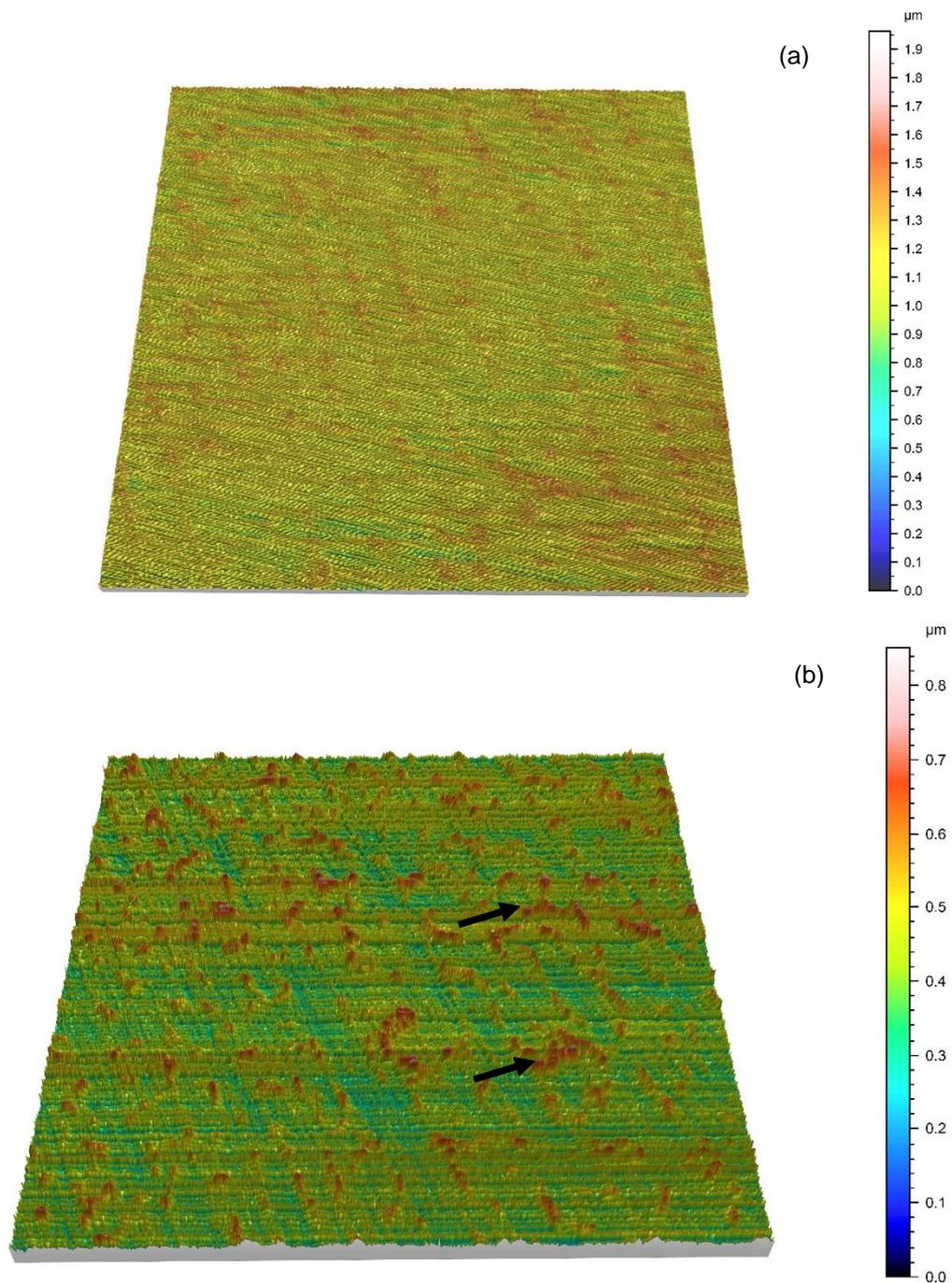


Figura 45: Imagem 3D obtida por confocal de NiCr antes (controle) (a), e após (b) as avaliações de resistência a corrosão em saliva artificial (pH6,0 O₂). Setas indicam uma das regiões dendríticas destacadas em relevo, também identificável pela escala de cor.

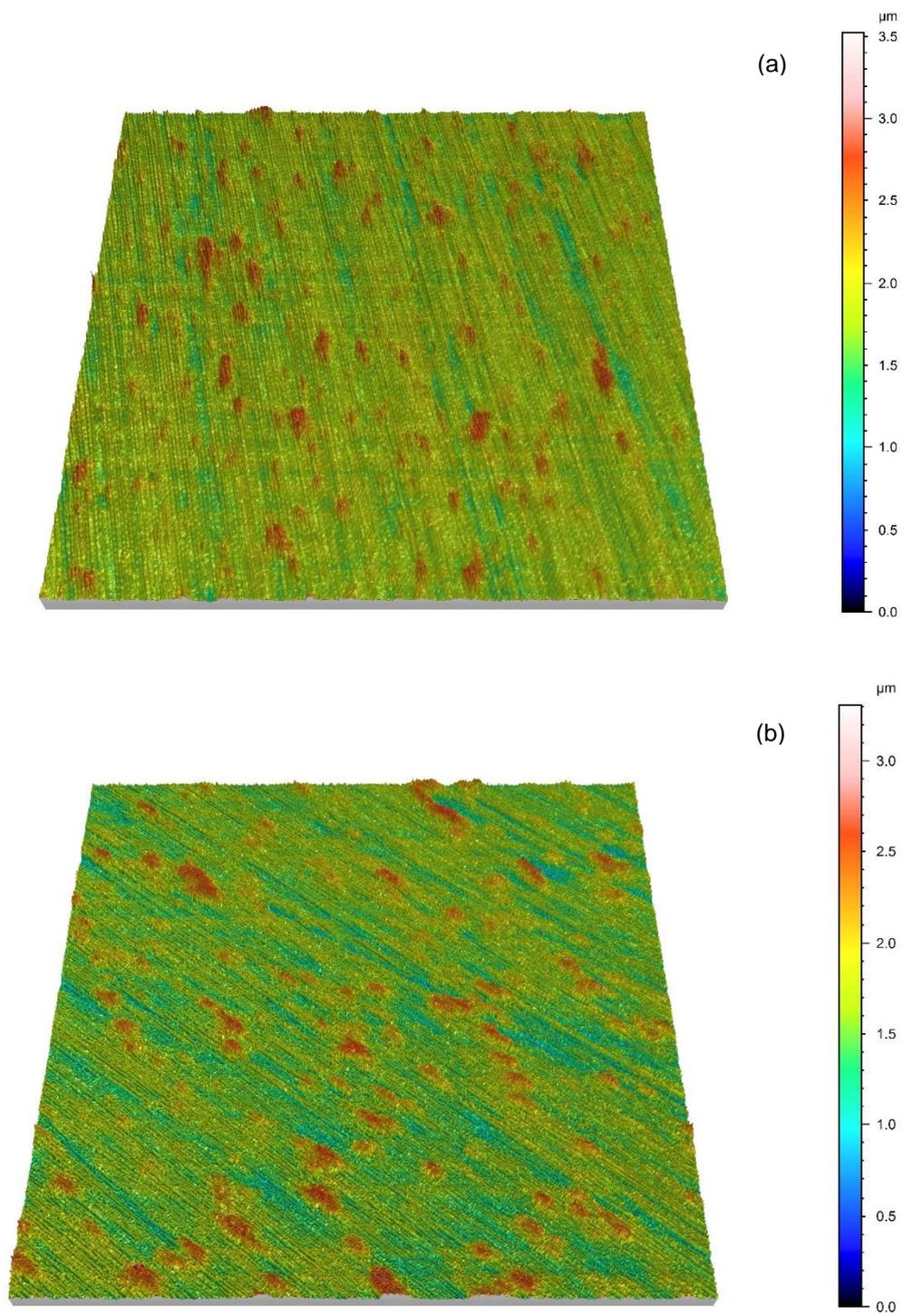


Figura 46: Imagem 3D obtida por confocal de Ti c.p. antes (controle) (a), e após (b) as avaliações de resistência a corrosão em saliva artificial (pH6,0 O₂).

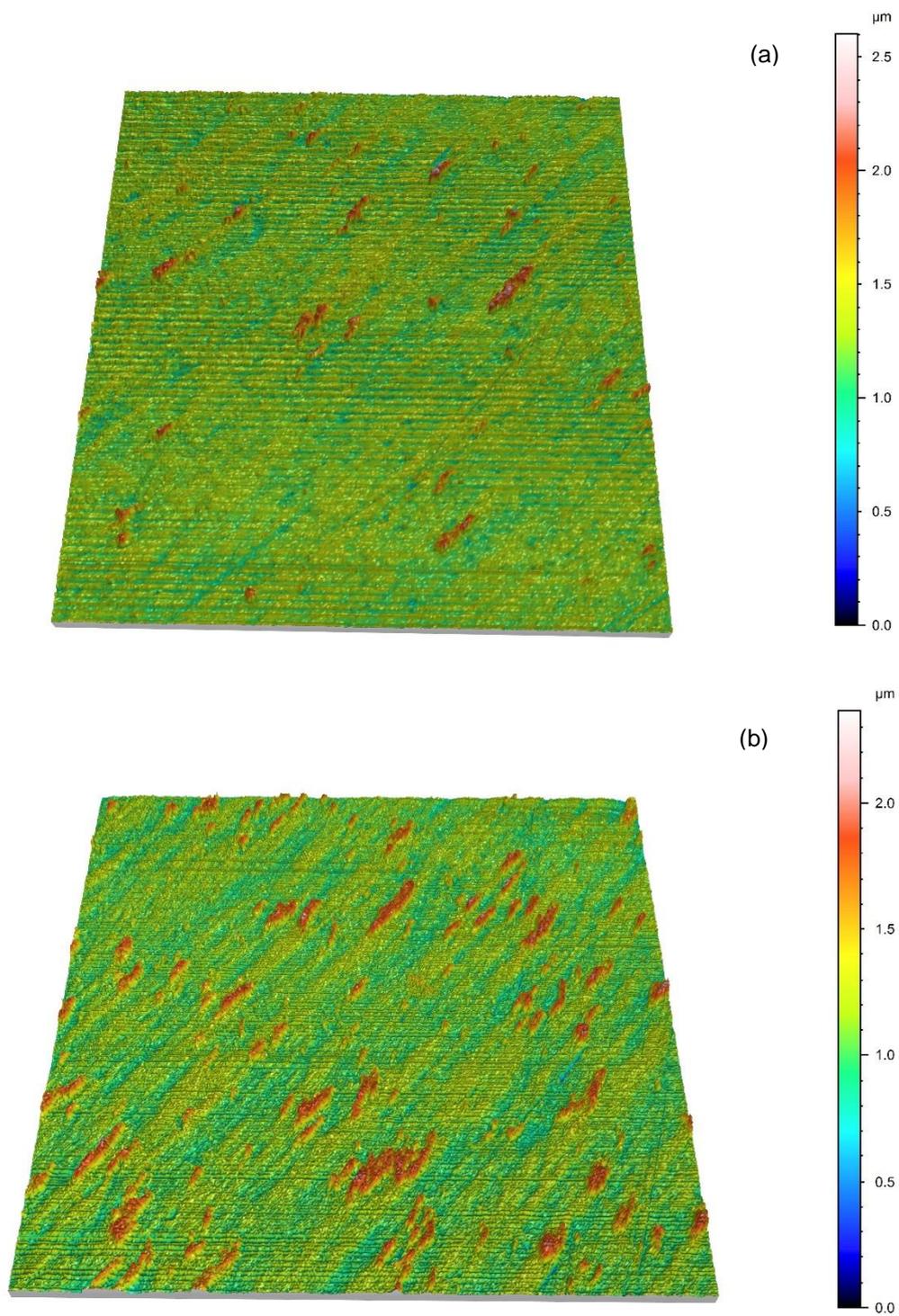


Figura 47: Imagem 3D obtida por confocal de Ti6Al4V antes (controle) (a), e após (b) as avaliações de resistência a corrosão em saliva artificial (pH6,0 O₂).

Tabela 14: Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade dos materiais obtidos a partir da análise com confocal a laser.

O ₂ / pH		CoCr		NiCr		Ti c.p.		Ti6Al4V	
		Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)	Rq (nm)	Ra (nm)
Controle		92±16	78±18	89±20	70±17	155±28	109±33	199±22	151±18
O ₂	3.0	100±29	83±17	111±35	84±22	165±44	102±33	224±32	173±25
	6.0	115±31	98±22	141±28	111±16	152±35	119±24	239±27	177±22
Sem O ₂	3.0	91±22	78±15	119±17	90±14	199±21	128±18	210±33	158±22
	6.0	96±26	75±11	170±21	104±13	182±24	119±18	201±37	145±29

Nas reabilitações com implantes dentários, o aumento da rugosidade pode facilitar a adesão de bactéria e acúmulo de biofilme [97,102]. VITELARU *et al.* [114] mencionaram que o aumento da rugosidade pode ser uma indicação para menor resistência à corrosão. Se forem consideradas apenas as médias, os resultados indicaram aumento na rugosidade das ligas de fundição, NiCr e CoCr, enquanto para Ti c.p. e Ti6Al4V não apresentaram diferenças significativas. No entanto, é importante incluir a variação ou desvio padrão na análise. Assim, não foram detectadas diferenças significativas entre as ligas fundidas. Isso está de acordo com a observação visual sem pites detectada e similar em imagens de MEV, também de acordo com os resultados eletroquímicos de passividade das ligas. A variância observada pode estar associada à morfologia observada após a polarização anódica. Embora a rugosidade seja um parâmetro importante, não há literatura consistente que associe esse fenômeno à corrosão, levando a uma falha na reabilitação.

MIOTTO *et al.* [97] estabeleceram uma classificação de superfícies pelos parâmetros Ra, onde superfícies com Ra < 500 nm foram categorizadas como superfície lisa, valores de Ra de 500 nm a 1000 nm como superfície rugosa baixa, valores de Ra de 1000 a 2000 nm como superfície rugosa moderada e valores de Ra superiores a 2000 nm como superfície rugosa alta. Portanto, em nosso estudo as ligas permaneceram com a superfície lisa, estando também em acordo com o citado por FAVERANI *et al.* [73] para titânio e liga de titânio. BARÃO *et al.* [67] mostraram uma tendência de aumento da rugosidade em função da redução do pH. No entanto, sua diferença significativa mencionada foi baseada nas médias, quando considerado o desvio padrão em seu estudo, também é possível identificar que as diferenças encontradas não foram significativas, como em nosso estudo, devido à maior variação na faixa de rugosidade de cada condição.

5.1.2. Soluções com Fluoreto

Para as avaliações com soluções contendo fluoreto foram selecionadas uma liga como representante das ligas fundidas e um material como representante das ligas de titânio. O comportamento obtido nas avaliações de resistência à corrosão em solução de saliva foi utilizado como critério de escolha para a seleção do material a ser avaliado, sendo a liga NiCr a que apresentou menor resistência à corrosão. A liga Ti6Al4V foi a outra liga selecionada. A redução de materiais avaliados nessa etapa foi necessária para redução da matriz de ensaios considerando as combinações de concentração de fluoreto e pH escolhidas e amplamente utilizadas no meio odontológico. Os valores de pH foram pH 4,0 para representar condição inflamatória, e pH 5,5 para representar a condição normal no meio oral. Os valores selecionados são os mais utilizados na literatura para avaliações com fluoreto.

5.1.2.1. Curva Redox

As curvas redox das soluções com diferentes concentrações de fluoreto com respectivos valores de pH estão apresentadas na Figura 48 e os parâmetros obtidos na Tabela 15.

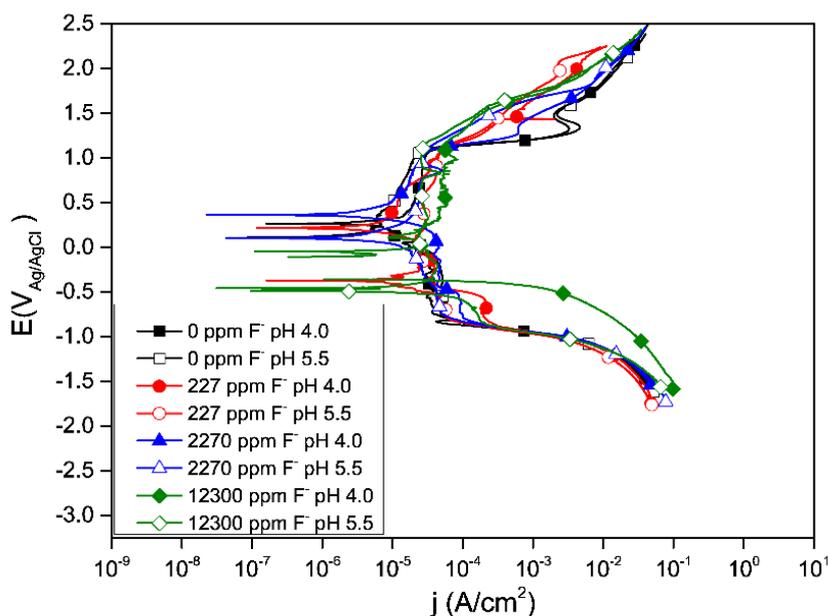


Figura 48: Curva redox das soluções em função da combinação concentração de fluoreto e pH.

Tabela 15: Médias dos parâmetros obtidos da curva redox das soluções em função da combinação concentração de fluoreto e pH.

F ⁻ (ppm)	pH	Potencial Redox (E _{redox}) (V _{Ag/AgCl})	Domínio de Estabilidade (ΔD) (V _{Ag/AgCl})	Densidade de Corrente (j) (A/cm ²)
0	4,0	0,107	1,09 a -0,743	2,41 x 10 ⁻⁵
0	5,5	0,261	1,03 a -0,753	2,49 x 10 ⁻⁵
227	4,0	0,215	1,04 a -0,390	2,51 x 10 ⁻⁵
227	5,5	-0,376	1,01 a -0,743	2,66 x 10 ⁻⁵
2270	4,0	0,364	1,07 a -0,556	1,96 x 10 ⁻⁵
2270	5,5	0,099	1,06 a -0,714	2,31 x 10 ⁻⁵
12300	4,0	-0,381	1,11 a -0,383	5,25 x 10 ⁻⁵
12300	5,5	-0,473	1,13 a -0,544	2,64 x 10 ⁻⁵

A combinação de concentração de fluoreto e pH afetou o potencial redox da solução ($p < 0,05$) e o domínio de estabilidade da solução ($p < 0,05$). Com o aumento da concentração de fluoreto o potencial redox aumentou, exceto para a maior concentração. A redução do pH levou ao aumento do potencial redox da solução, exceto para solução sem adição de fluoreto. A faixa do domínio de estabilidade da solução em domínio catódica também foi menor. A densidade de corrente não apresentou diferenças significativas entre as combinações de concentração de fluoreto e pH ($p < 0,05$).

5.1.2.2. Potencial de Circuito aberto

Os valores de potencial variam em função do tempo, como mostra a Figura 49. Os parâmetros considerados para análise dos dados do OCP foram o potencial de corrosão (E_{ocp}) e o ΔOCP , obtido pela diferença do potencial final (E_{ocp}) menos o potencial inicial (E_i) ($\Delta OCP = E_{ocp} - E_i$). Esses valores são mostrados na Tabela 16.

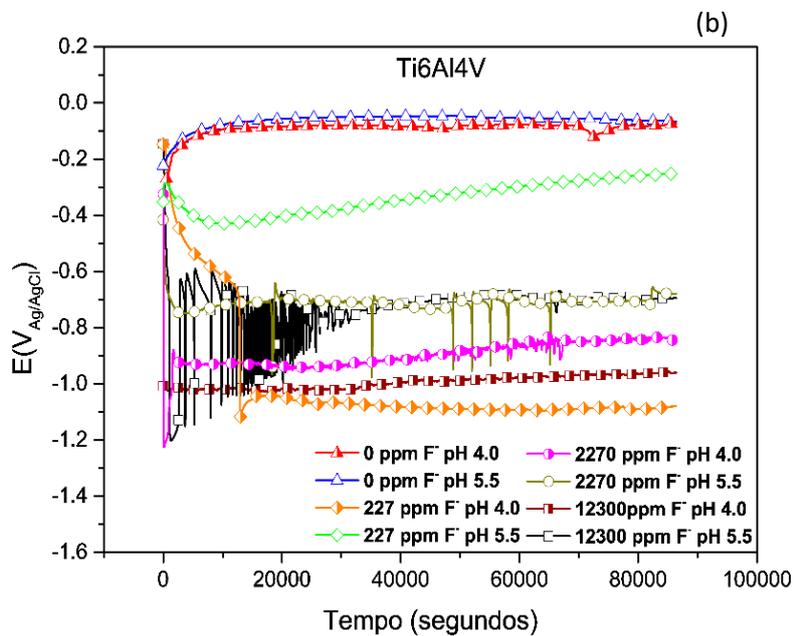
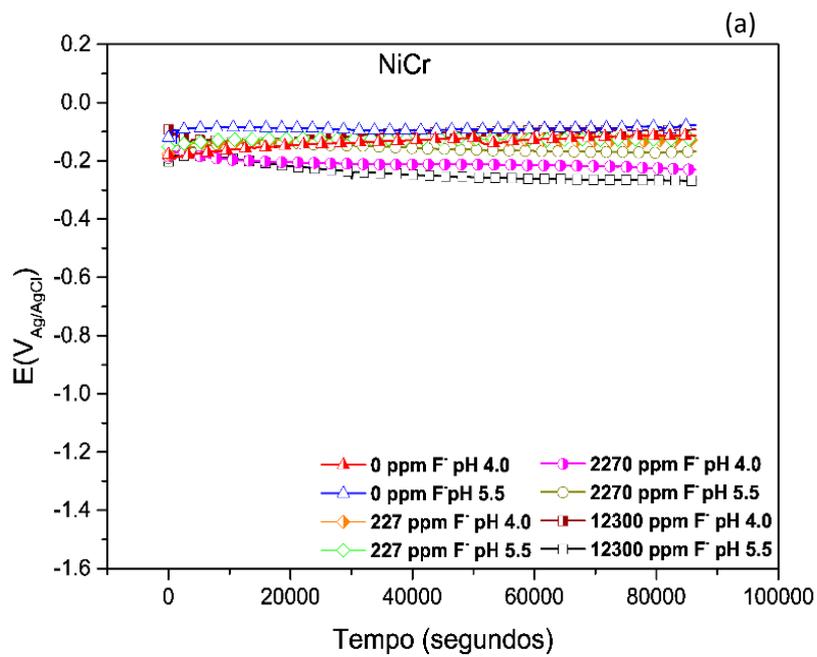


Figura 49: Curvas de OCP de NiCr (a) e de Ti6Al4V (b) nas combinações de concentração de fluoreto e pH.

Tabela 17: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos a partir das curvas de OCP da liga fundida e da liga de titânio nas combinações de concentração de fluoreto e pH.

F ⁻ (ppm)	pH	NiCr		Ti6Al4V	
		E _{OCP} (V _{Ag/AgC})	ΔOCP (V(V _{Ag/AgC}))	E _{OCP} (V _{Ag/AgC})	ΔOCP (V _{Ag/AgC})
0	4,0	-0,083 ±0,003	0,037 ±0,004	-0,088 ±0,003	0,188 ±0,004
0	5,5	-0,113 ±0,001	0,065 ±0,001	-0,069 ±0,002	0,154 ±0,003
227	4,0	-0,084 ±0,001	0,047 ±0,003	-1,019 ±0,003	-0,932 ±0,004
227	5,5	-0,151 ±0,001	0,026 ±0,002	-0,414 ±0,007	0,106 ±0,009
2270	4,0	-0,125 ±0,001	0,046 ±0,002	-0,939 ±0,002	-0,515 ±0,003
2270	5,5	-0,128 ±0,001	0,062 ±0,002	-0,705 ±0,023	-0,265 ±0,003
12300	4,0	-0,138 ±0,001	0,034 ±0,003	-1,027 ±0,002	0,048 ±0,005
12300	5,5	-0,202 ±0,001	0,066 ±0,006	-0,852 ±0,052	-0,548 ±0,059

Os valores de OCP da liga NiCr não apresentaram variações significativas ($p > 0,05$). Entretanto, o OCP obtido para o Ti6Al4V exibiu um comportamento instável e complexo com o tempo ($p < 0,05$). Os valores decrescentes de OCP do Ti6Al4V foram obtidos com o aumento da concentração de fluoreto e redução do pH. O OCP do Ti6Al4V nas soluções com fluoreto a pH 4,0 foi menor que o pH 5,5. A estabilização do Ti6Al4V em uma faixa de potencial baixa com um aumento na concentração de íons flúor é atribuída a reações de dissolução ativa. [21,27,42,66,74]. Essa condição corresponde à cinética rápida da dissolução do metal sem formação de uma camada protetora de óxido. SOUZA *et al.* [21] citaram que uma diminuição nos valores de OCP indica um aumento na atividade química e uma severidade crescente da corrosão da liga.

No final dos testes, os materiais exibiram ΔOCP positivo e negativo em soluções específicas. Assim como citado nas avaliações de resistência à corrosão em saliva, o ΔOCP positivo é um indicativo para formação do filme, enquanto o ΔOCP negativo é indicativo da não formação de um filme passivo, podendo a liga estar em dissolução ativa. Os valores de ΔOCP foram maiores para Ti6Al4V que para NiCr. As alterações do ΔOCP no Ti6Al4V foram maiores e mais significativas com o aumento da concentração de fluoreto e redução pH, enquanto para o ΔOCP do NiCr as alterações foram menores com o aumento da concentração de fluoreto. Para a liga fundida, NiCr,

o Δ OCP positivo foi obtido para todas as combinações de solução. O NiCr exibiu potencial final menor com o aumento da concentração de fluoreto. Os valores de Δ OCP da liga de titânio, Ti6Al4V, na concentração de F^- de 0 ppm em pH 4,0 e pH 5,5, e em concentração de F^- de 227 ppm em pH 5,5 foram positivos. Para as demais concentrações, a liga de titânio apresentou Δ OCP negativo, pois o potencial final foi menor com o aumento da concentração de fluoreto ($p < 0,05$).

Outra análise é baseada na termodinâmica. Existe um potencial limite para a estabilidade do TiO_2 , que depende do pH. É possível inferir a partir do diagrama de Pourbaix, que o potencial limite para a transição corrosão-passivação é de $-0.800 V_{Ag/AgCl}$ para o pH 5,5 e $-0.600 V_{Ag/AgCl}$ para o pH 4,0. A Figura 50 apresenta os resultados de OCP para liga Ti6Al4V dentro do diagrama E x pH adaptado do sistema Ti- H_2O [21,82,142]. Acima desses limites, o Ti6Al4V está no domínio da passivação, o que implica uma resistência à corrosão muito alta. A partir da análise dos resultados de OCP de Ti6Al4V indicados no diagrama, para as combinações avaliadas, o titânio permanece na faixa de corrosão do diagrama, exceto para 227 ppm F^- a pH 5,5, quando permanece na faixa passiva. A literatura menciona que a resistência à corrosão das ligas de titânio pode ser afetada por um aumento na concentração de fluoreto e pode ser agravada quando associada a uma redução de pH. [20,21,27,52,74,78].

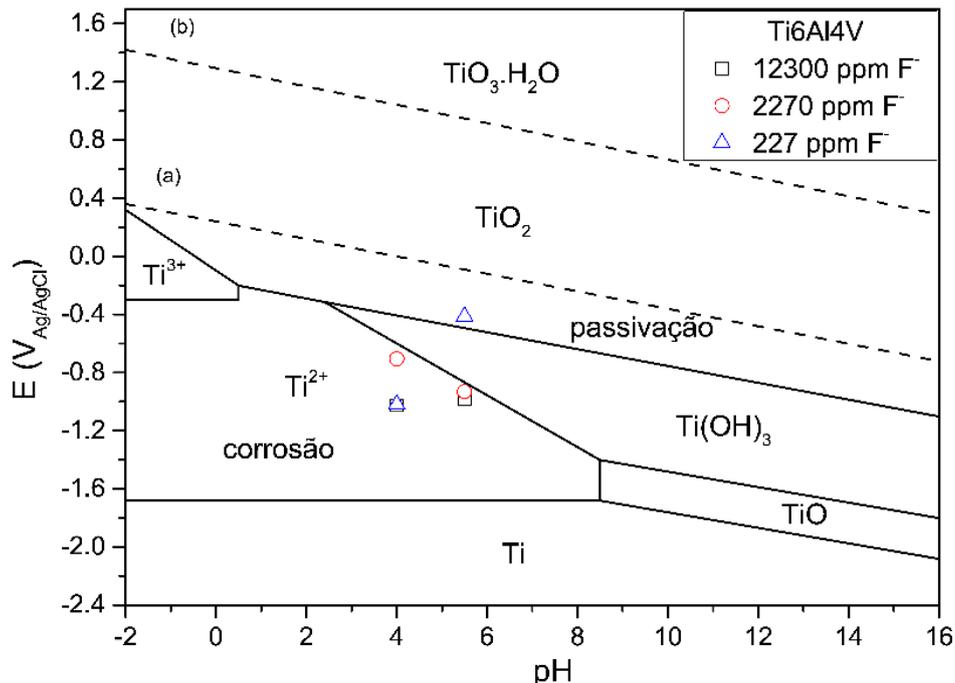


Figura 50: OCP da liga Ti6Al4V (a) em função da concentração de fluoreto e pH (Δ 227 ppm F^- pH 5,5; Δ 227 ppm F^- pH 4,0; \circ 2270 ppm F^- pH 5,5; \circ 2270 ppm F^- pH 4,0; \square 12300 ppm F^- pH 5,5; \square 12300 ppm F^- pH 4,0).

A resistência à corrosão da liga de titânio em função da combinação de concentração de fluoreto e pH, pode também ser analisada pela equação (1)

desenvolvida por NAKAGAWA *et al.* [78], obtida a partir de experimentos de imersão. A equação estipula as combinações limite de concentração de pH para que o titânio se situe no domínio de corrosão ou no domínio de passivação.

$$pH = 1,49 \log F + 0,422 \quad (1)$$

Com base na equação de NAKAGAWA *et al.* [78], entre as combinações utilizadas neste estudo, a combinação 227 ppm F⁻ pH 5,5 foi a única em que o titânio se manteve passivo. Pelas análises, a combinação mais agressiva para Ti6Al4V foi 12300 ppm F⁻ pH 4,0 e a combinação menos agressiva foi 227 ppm F⁻ pH 5,5.

Os valores de OCP registrados para NiCr foram superiores aos obtidos para Ti6Al4V em todas as condições avaliadas, sinalizando uma possível ocorrência de corrosão galvânica quando estiverem em contato.

5.1.2.3. Polarização Catódica e Anódica

Após a avaliação do OCP, as amostras foram submetidas a polarizações catódica e anódica. As curvas de polarização obtidas são mostradas na Figura 51. Os parâmetros obtidos de potencial de corrosão (E_{cor}), faixa de passivação (ΔE , onde $\Delta E = E_{píte} - E_{cor}$) e densidade de corrente mediana (j), sendo j_{pass} para a faixa de passivação e i_{corr} para dissolução ativa, estão listados na Tabela 18.

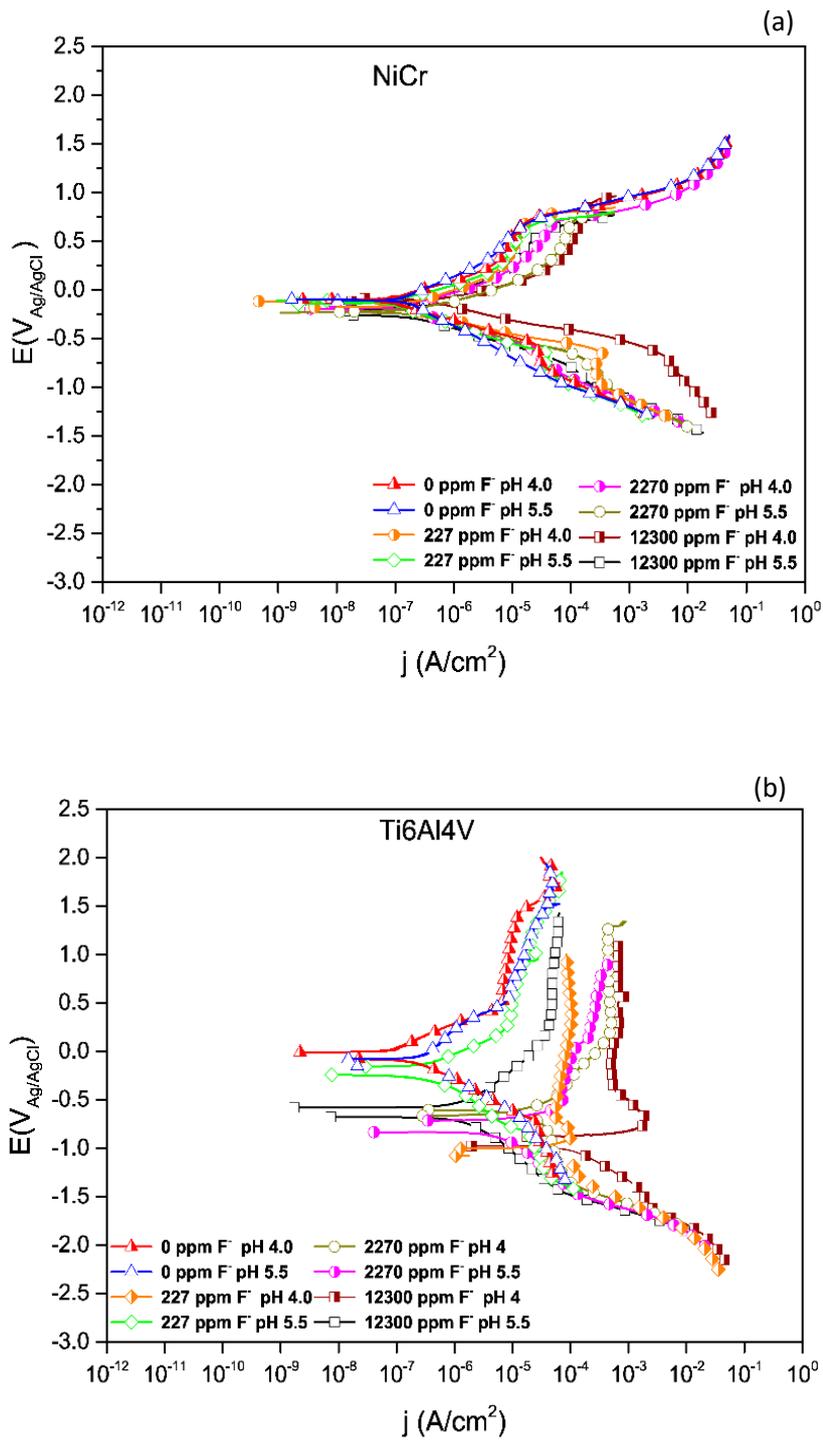


Figura 51: Curvas de polarização da liga fundida (NiCr) (a) e da liga de titânio (Ti6Al4V) (b) nas combinações de concentração de fluoreto e pH.

Tabela 18: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos a partir das curvas de polarização da liga fundida e da liga de titânio nas combinações de concentração de fluoreto e pH.

F ⁻ (ppm)	pH	NiCr			Ti6Al4V		
		E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j _{pas} (A/cm ²)	E _{cor} (V _{Ag/AgCl})	ΔE (V _{Ag/AgCl})	j (A/cm ²)
0	4,0	-0,087 ±0,002	0,837 ±0,004	6,9x10 ⁻⁶ ±1,4x10 ⁻⁸	-0,095 ±0,006	NP	7,5x 10 ⁻⁶ ±3,5x10 ⁻⁸
	5,5	-0,118 ±0,002	0,868 ±0,004	6,1x 10 ⁻⁶ ±3,7x10 ⁻⁷	-0,073 ±0,006	NP	9,3x 10 ⁻⁶ ±2,7x10 ⁻⁸
227	4,0	-0,110 ±0,001	0,830 ±0,005	1,1x 10 ⁻⁶ ±7,3x10 ⁻⁷	-1,014 ±0,001	NP	2,4x 10 ⁻⁴ ±2,1x10 ⁻⁵
	5,5	-0,130 ±0,004	0,810 ±0,007	2,42x10 ⁻⁶ ±5,6x10 ⁻⁷	-0,437 ±0,006	NP	1,9x 10 ⁻⁵ ±3,9x10 ⁻⁶
2270	4,0	-0,135 ±0,002	0,958 ±0,003	4,1 x10 ⁻⁶ ±8,5x10 ⁻⁷	-0,858 ±0,009	NP	4,7x 10 ⁻⁴ ±7,6x10 ⁻⁵
	5,5	-0,202 ±0,007	0,905 ±0,003	6,2x 10 ⁻⁶ ±2,4x10 ⁻⁷	-0,660 ±0,006	NP	3,0x 10 ⁻⁴ ±5,3x10 ⁻⁵
12300	4,0	-0,097 ±0,001	0,948 ±0,008	1,2x 10 ⁻⁴ ±2,4x10 ⁻⁶	-1,034 ±0,003	NP	6,8x 10 ⁻⁴ ±2,0x10 ⁻⁵
	5,5	-0,200 ±0,001	0,830 ±0,010	1,6x 10 ⁻⁵ ±3,1x10 ⁻⁶	-0,860 ±0,003	NP	0,4x 10 ⁻⁴ ±9,3x10 ⁻⁶

*NP= Não pite

Para todas as condições de teste, NiCr apresentou uma faixa passiva (ΔE) sem diferenças significativas entre as condições (p > 0.05). As densidades de corrente (j) exibiram um aumento com a concentração de fluoreto, mas que foi estatisticamente significativo (p < 0,05). Esse efeito pode estar associado a modificações do filme de óxido através da formação de poros e redução da resistência à corrosão da liga, conforme reportado por SAMPAIO *et al.* [91]

Para a liga Ti6Al4V, a densidade de corrente mediana da faixa de passivação aumentou à medida que a concentração de fluoreto avaliada aumentou, como visto para a liga NiCr. No entanto, o pH também influenciou o comportamento da densidade de corrente que aumentou com a redução do pH para uma mesma concentração de fluoreto adicionado. Tal resultado não foi observado para a liga de NiCr.

O Ti6Al4V não apresentou potencial de pite, portanto o parâmetro de faixa passiva (ΔE) não é aplicável, conforme indicado na Tabela 18. Ti6Al4V mostrou uma diferença estatisticamente significativa para as densidades de corrente em todas as soluções testadas (p < 0,05). Três comportamentos distintos foram observados: passivação sem corrosão localizada, pseudopassivação com altas densidades de corrente (valores pH entre 10⁻⁶A/cm² e 10⁻⁵A/cm²) e dissolução ativa (maior que 10⁻⁵A/cm²).

A passivação sem corrosão localizada ocorreu em soluções de NaCl sem adição de flúor (0 ppm F⁻ no pH 4,0 e 5,5). O comportamento obtido para Ti6Al4V na concentração de 227 ppm F⁻ em pH 5,5 foi o mais próximo quando comparado com a curva obtida sem fluoreto (0 ppm F⁻) em pH 5,5, porém, com maior densidade de corrente passiva, caracterizando a pseudopassivação. Para as outras soluções, a liga apresentou dissolução ativa, caracterizada por um aumento nas densidades de corrente que não puderam ser consideradas como um estado passivo. Embora exista uma faixa de densidade de corrente anódica constante, esse fenômeno está associado à barreira formada pelos produtos de corrosão na superfície da liga.

Essa classificação foi consistente com a análise sugerida por NAKAGAWA *et al.* [78] que além da equação (1) também apresentaram uma equação (2) modificada, usando dados das curvas anódicas de titânio para definir os limites da combinação entre concentração de fluoreto e pH capaz de promover a destruição do filme passivo de titânio.

$$pH = 1,51 \log F + 0,237 \quad (2)$$

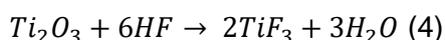
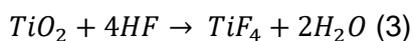
Por esta equação, o pH crítico para o titânio e ligas de titânio seria 4,0 para uma solução contendo 227 ppm F⁻, e 6,5 para uma solução contendo 12300 ppm F⁻. Os resultados observados nesse estudo para a liga Ti6Al4V foram de dissolução ativa para as concentrações de 227 ppm F⁻ pH 4,0; 2270 ppm F⁻ pH 4,0 e pH 5,5; e de 12300 ppm F⁻ pH 4,0 e pH 5,5. Os resultados estão em acordo com a perda de resistência à corrosão sugerida pela equação desenvolvida por NAKAGAWA *et al.* [78]. Os resultados estão em acordo mesmo usando solução de NaCl 0,9%, em vez de saliva usada pelos autores em seu estudo. A concordância com os resultados obtidos a partir da equação também se mostrou dentro dos limites relatados para a liga de titânio no comportamento de pseudopassivação na combinação avaliada de 227 ppm de F⁻ pH 5,5 [42,74,76-78,114].

As curvas de polarização da liga Ti6Al4V obtidas em nossos estudos estavam em acordo com o comportamento das curvas de polarização observadas por SCHIFF *et al.* [74] e VITELARU *et al.* [114] em soluções com fluoreto quando o pH do meio altera para ácido.

A presença de processos inflamatórios [45,71,81], ou a presença de bactérias no biofilme, que liberam metabólitos ácidos [45,71,106], estão entre as condições que podem promover a redução do pH no ambiente bucal, simuladas em nosso estudo em pH 4,0. Em pH baixo, facilmente encontrado em algumas condições no ambiente oral, há formação de ácido fluorídrico (HF) que pode exacerbar o processo [21,42,45,66,71,74,114,115,117]. GOLVANO *et al.* [77] mencionaram que essas

camadas menos estáveis, formadas em condições com altas concentrações de fluoreto e pH mais baixo, foram resultado de uma competição entre o equilíbrio da formação de espécies hidroxiladas na superfície do filme e a liberação de íons na solução a partir da dissolução da superfície, não sendo, portanto, estado passivo típico. NAKAGAWA *et al.* [78] mencionaram que a resistência à corrosão do titânio e de ligas à base de titânio em concentrações a partir de 30 ppm de HF pode ser perdida nessas condições.

As condições mais agressivas, que, portanto, geram taxas de corrosão mais altas, são as condições associadas à redução do pH e ao aumento da concentração de fluoreto [42,74,76-78,114]. A combinação de altas concentrações de fluoreto e pH baixo, pode amplificar a reatividade química do titânio, pois há uma maior taxa de formação de HF, que na presença de pH baixo reage com a superfície do titânio [42,45,71,78,114]. A reação de dissolução do filme passivo quando na presença de HF é dada pelas equações 3, 4 e 5:



Essas reações são amplamente reconhecidas na literatura e associadas à formação de produtos de corrosão na superfície da liga. Entre os produtos mencionados na literatura também estão sais como $[TiF_6]^{2-}$, TiH_2 , $NaTi_3F_{14}$ e TiF_4 $[TiF_6]^{3-}$ [1,3,4,23,45,117]. Além dos limites estipulados por NAKAGAWA *et al.* [78], os estudos de SOUZA *et al.* [76] mencionam dissolução ativa promovida em ligas de titânio para concentrações 300 ppm HF. HUANG *et al.* [106] relataram concentração de 20 ppm de HF, e RECLARU & MEYER [117] relataram a mesma concentração, mas com pH 6,0 a 7,0.

A análise eletroquímica revelou que os íons flúor podem afetar a formação de filme das ligas testadas. Enquanto no NiCr a presença de fluoreto pode gerar poros durante a formação do filme, no Ti6Al4V ele altera o comportamento de passivação ou pseudopassivação para dissolução ativa. Além disso, o comportamento da liga pode ser classificado por meio das medidas de densidade de corrente e está em acordo com os diagramas E x pH e as equações de NAKAGAWA *et al.* [78].

As micrografias de MEV na Figura 52 revelam alterações nas superfícies depois da polarização das ligas em soluções de 227 ppm F^- pH 5.5 e 12300 ppm F^- pH 4,0, que representam a combinação de solução menos agressiva e mais agressiva, respectivamente. Para a liga fundida, quando comparadas as superfícies nas duas soluções apresentadas, não foram detectadas diferenças. Para a liga de titânio, a superfície em solução de 227 ppm F^- pH 5,5, correspondente a uma condição

pseudopassiva, exibiu uma superfície preservada, o que sugere uma formação de película protetora. Entretanto, em solução de 12300 ppm F⁻ pH 4,0 revelou uma morfologia diferente, que quando observada nas imagens de estereoscópio da Figura 53 apresentou-se com superfície escurecida pela provável presença de produtos de corrosão aderidos. Na Figura 53, o escurecimento da superfície foi observado tanto para avaliações globais como para as avaliações localizadas através da técnica de droplet com auxílio de microscópio eletroquímico. Além das imagens de MEV e de estereoscópio, foi realizada a caracterização de EDS apresentada na Figura 54, das áreas destacadas nas imagens de MEV da Figura 52. A presença de íons fluor na caracterização de EDS na concentração de 12300 ppm F⁻ pH 4,0 pode estar relacionada aos produtos de corrosão formados na superfície da liga.

	NiCr	Ti6Al4V
227 ppm F ⁻ pH 5.5		
12300 ppm F ⁻ pH 4.0		

Figura 52: Imagens de MEV da liga fundida e da liga de titânio, após as avaliações de resistência à corrosão nas soluções combinadas de fluoreto de 227 ppm F⁻ pH 5,5 e de 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

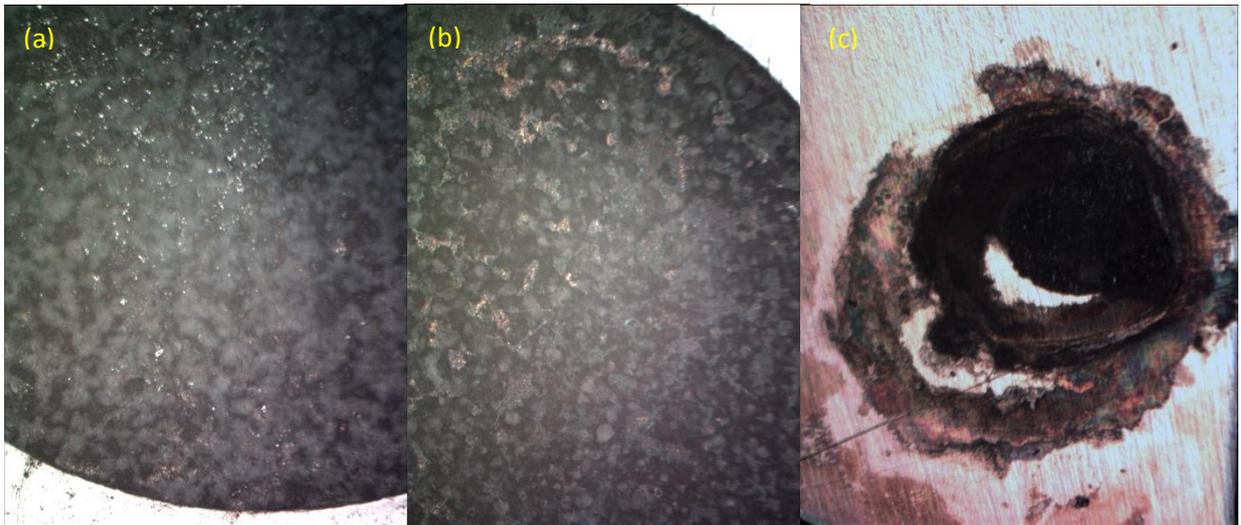


Figura 53: Imagens de estereoscópio da liga Ti6Al4V na combinação de solução mais agressiva após polarização macroscópica (a,b) e localizada por técnica Droplet (c) com delimitação da área avaliada dada pela gota, aumento 50x. Todas imagens indicam escurecimento da superfície em contato com a solução ao término da avaliação.

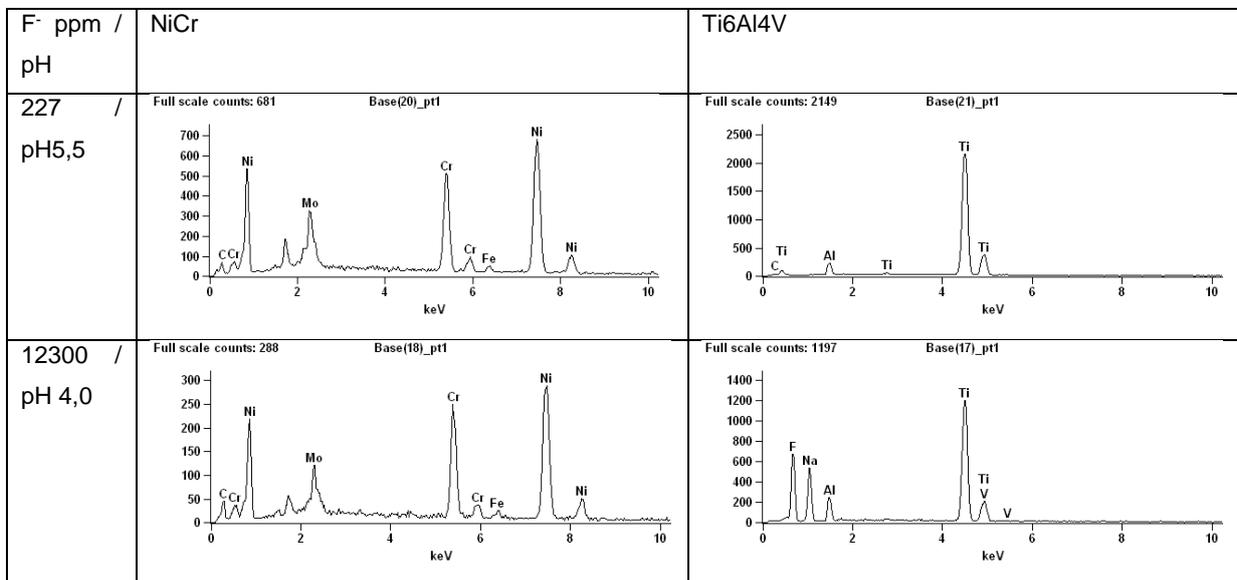


Figura 54: EDS da liga fundida e da liga de titânio, após as avaliações de resistência à corrosão nas soluções combinadas de 227 ppm F⁻ pH 5,5 e de 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

5.1.2.4. Ensaios de Imersão para liberação de íons flúor

A partir dos resultados eletroquímicos obtidos, conclui-se que o NiCr exibiu comportamento passivo seguido de corrosão localizada em todas as soluções. Ti6Al4V apresentou três respostas diferentes: passivação, pseudopassivação sem a incidência de corrosão localizada e dissolução ativa. A dissolução ativa corresponde a uma

dissolução mais intensa do metal e, conseqüentemente, à liberação de íons e ao potencial acúmulo de produtos de corrosão. A partir destes resultados de dissolução ativa e pseudopassivação observados para Ti6Al4V em meio fluoretado, duas soluções foram escolhidas para realizar outra avaliação, uma no limite do domínio de passivação e outra no domínio de dissolução. A seleção também utilizou como critérios as medidas eletroquímicas de ΔOCP e j , sendo estabelecidas a solução menos agressiva, pseudopassiva, e a solução mais agressiva, com dissolução ativa.

A liberação de íons em testes de imersão a longo prazo pode ser uma solicitação para o emprego de ligas dentárias, pois considera a interação a longo prazo das ligas com o meio ambiente [90]. Devido ao estado passivo em todas as avaliações de NiCr, essa liga não foi avaliada nos testes de imersão a longo prazo.

Testes de imersão da liga Ti6Al4V foram realizados nas soluções de 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0 por 15 dias, como na Figura 55, sendo realizada a caracterização das superfícies ao término. Estes testes permitiram avaliar e identificar os produtos de corrosão formados e quantificar a quantidade de íons liberados da dissolução da liga na presença de fluoreto



Figura 55: Amostras da liga de titânio (Ti6Al4V) ao término dos ensaios de imersão nas soluções 227 ppm F^- pH5.5 (esquerda) e 12300 ppm F^- pH4.0 (direita).

Na Figura 55 pode ser observado que ao término da avaliação as amostras na solução mais agressiva apresentaram superfície escurecida associada a formação de um produto nesta. As amostras na solução menos agressiva apresentaram superfície mais opaca que a superfície inicial, associado a formação de um filme. O produto

formado na superfície da liga Ti6Al4V foi raspado e caracterizado após a imersão por difração de raio-X (DRX). O difratograma obtido na análise de DRX, apresentado na Figura 56, demonstra que as composições das superfícies das ligas após a imersão foram diferentes, quando comparadas à superfície original. Foi possível identificar compostos com íons flúor, formados após a imersão, com redução concomitante da quantidade de óxido de titânio presente com o aumento da concentração de fluoreto.

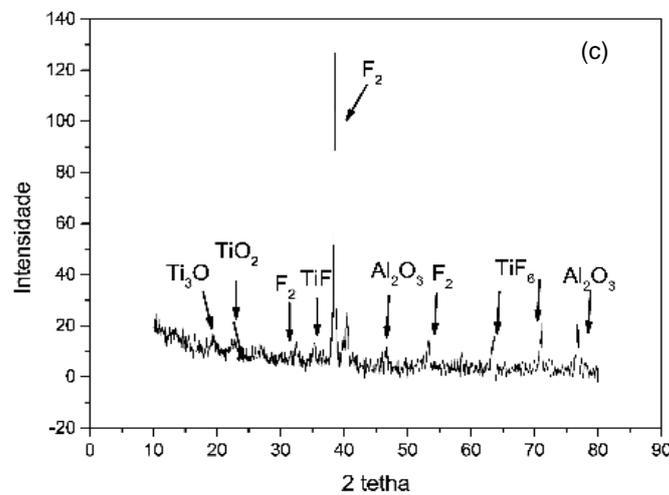
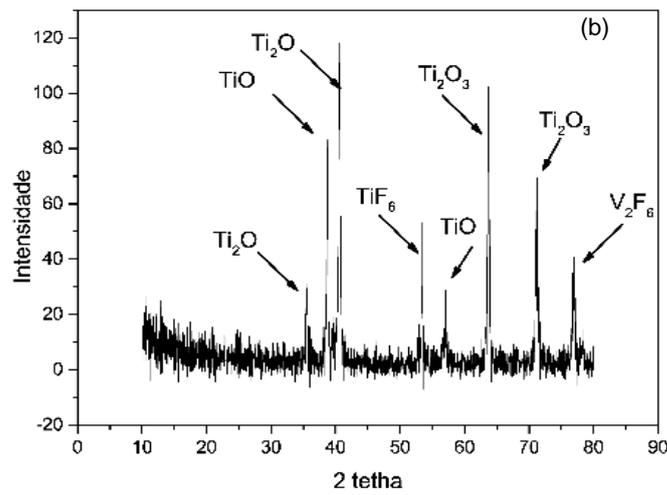
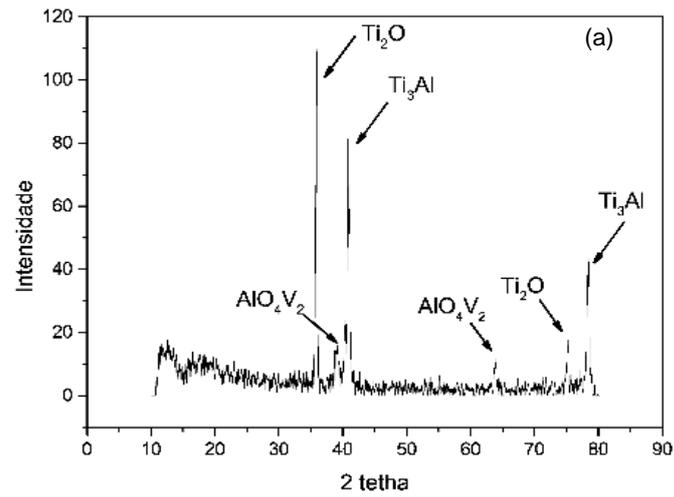


Figura 56: Análise de DRX da liga de titânio: antes da imersão (a), após ensaios de imersão em 227 ppm F^- pH5,5 (b) e em 12300 ppm F^- pH 4,0 (c).

A liga também foi caracterizada por imagens de MEV, com as imagens na Figura 57, que revelaram as diferenças nas superfícies obtidas antes e depois da imersão nas soluções testadas. Após a imersão em solução 227 ppm de F^- pH 5,5, condição pseudopassiva, a superfície estava preservada, com morfologia diferente da inicial que pode sugerir a formação de filme protetor. A superfície após imersão em 12300 ppm de F^- a pH 4,0 revelou uma morfologia diferente, apresentando trincas e áreas dissolvidas.

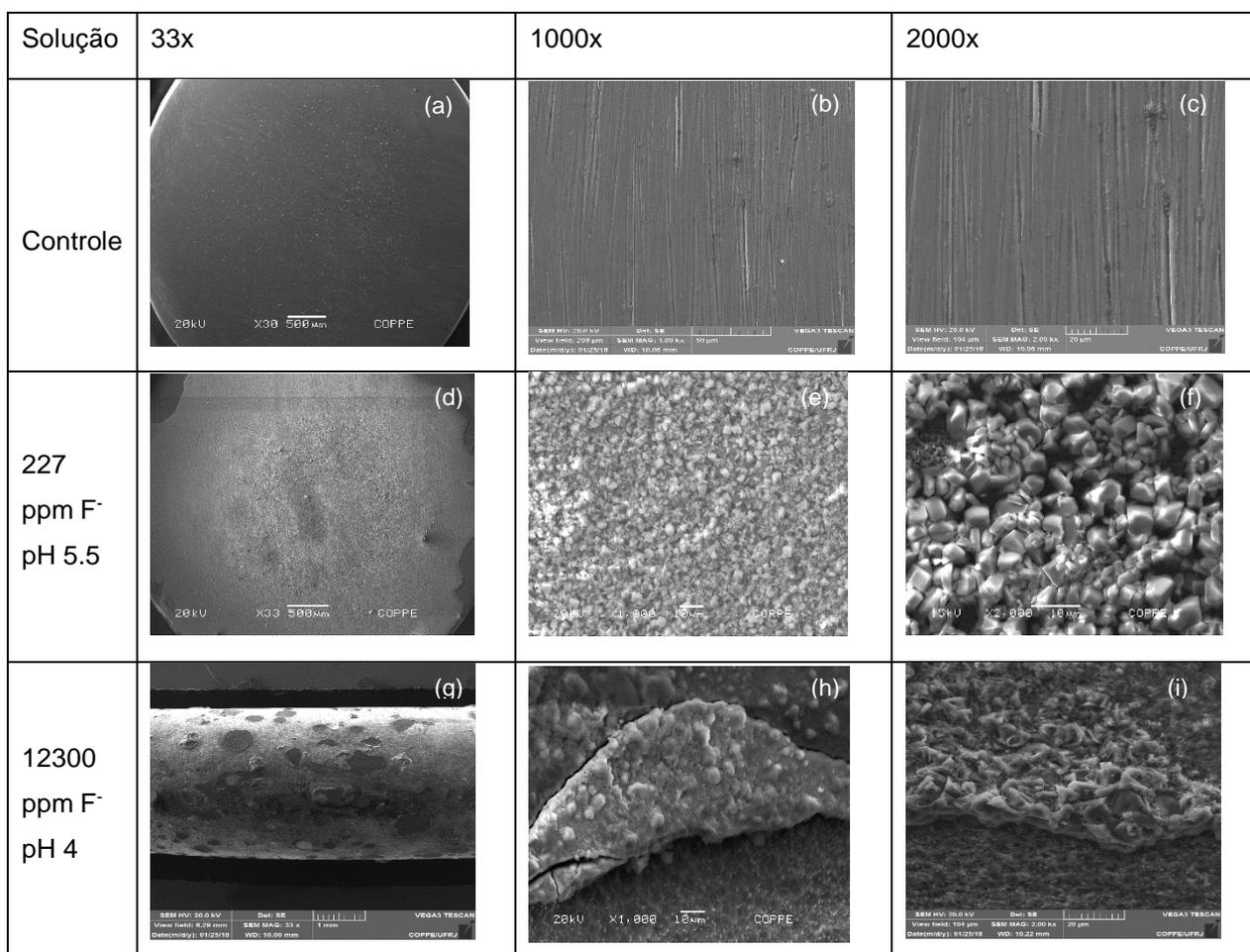


Figura 57: Imagens de MEV da liga de titânio: antes da imersão (controle) (a,b,c), após testes de imersão em 227 ppm F^- pH 5.5 (d, e, f) e em 12300 ppm F^- pH 4.0 (g, h,i).

Nas imagens de MEV foi possível observar alterações da rugosidade da liga, e para analisar este parâmetro, a liga foi também caracterizada por microscopia confocal. A imagem de reconstrução 3D obtida pelo microscópio confocal processada pelo software Conformap, permitiu a obtenção dos parâmetros de rugosidade R_a e R_q . Para ambos parâmetros, R_a e R_q , foram verificadas diferenças significativas para a liga após os testes de imersão nas soluções avaliadas ($p < 0,05$). A rugosidade aumentou com o aumento da concentração de fluoreto na solução. As imagens de reconstrução 3D

obtidas por confocal são mostradas na Figura 58 e os correspondentes parâmetros de rugosidade média são indicados na Tabela 19.

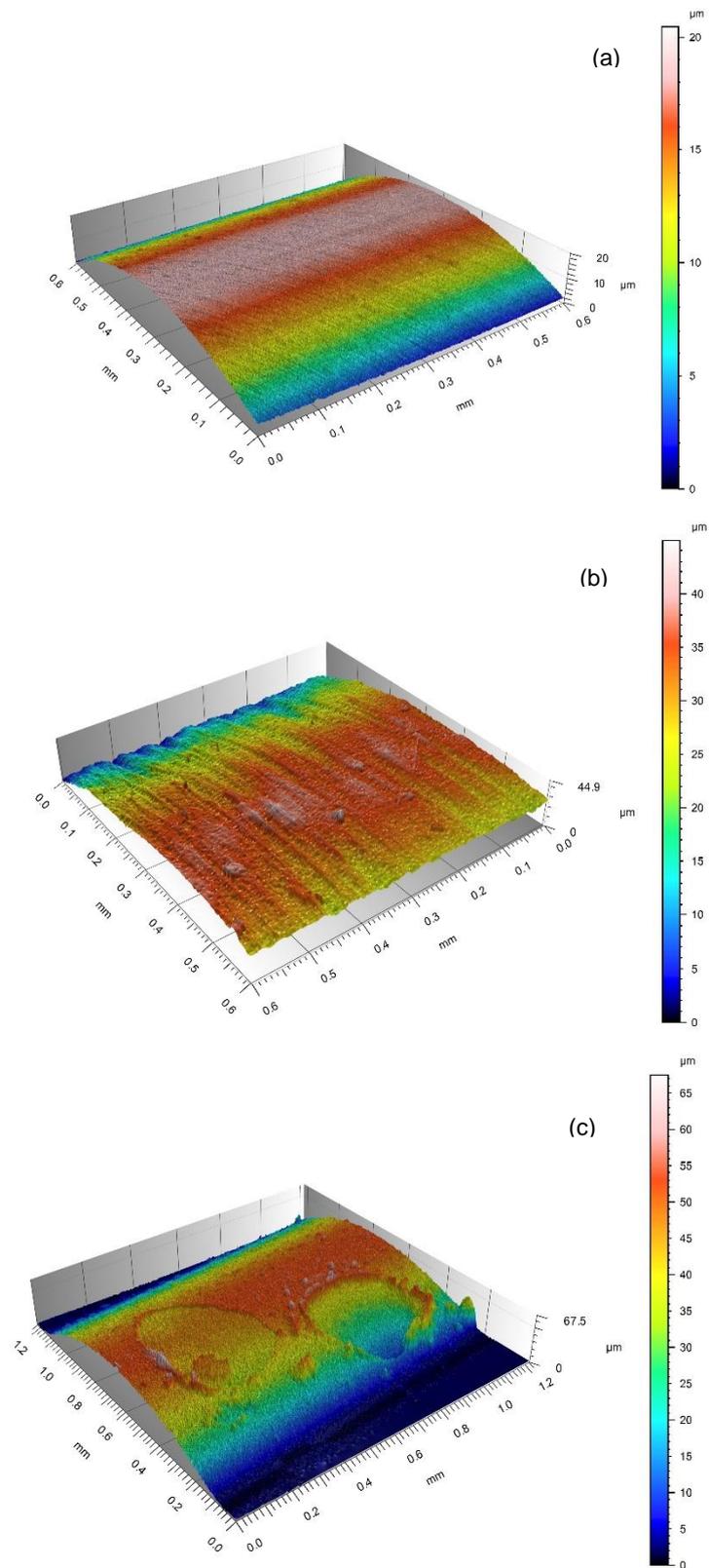


Figura 58: Imagens obtidas por confocal da liga de titânio: antes da imersão (controle) (a), após testes de imersão em 227 ppm F- pH5,5 (b) e em 12300 ppm F- pH 4,0 (c).

Tabela 19: Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade obtidos a partir das imagens de confocal da liga de titânio, antes e depois dos testes de imersão.

F ⁻ (ppm)	pH	Período de Imersão (dias)	Ra (µm)	Rq (µm)
Controle	-	-	0,098 ±0,049	0,118 ±0,065
227	5,5	15	0,104 ±0,074	0,137 ±0,92
12300	4,0	15	2,09 ±1,65	2,72 ±1,78

A análise do ICP-MS foi realizada em alíquotas dos 120mL de solução no final de 15 dias de imersão para determinação dos íons Ti, V e Al liberados. Dentro do limite de quantificação (LOQ) não foi observada a presença de Al. A concentração dos íons liberados mostrou diferença estatisticamente significativa entre as soluções avaliadas ($p < 0,05$). Uma diferença maior foi detectada para os íons Ti, com 174,05 ppm para 12300 ppm F⁻ pH 4,0 e com 0,059 ppm para 227 ppm F⁻ pH 5,5. A quantificação para V resultou em 0,54 ppm para 12300 ppm F⁻ pH 4,0 e 0,028 ppm para 227 ppm F⁻ pH 5,5.

Os íons titânio detectados podem estar associados à camada formada por produtos de corrosão provenientes da dissolução ativa da liga na presença de ácido fluorídrico. Esse ambiente pode degradar a superfície da liga, gerando regiões com dissolução ativa e aumento nos produtos de corrosão liberados para o tecido circundante [42,81,82]. A literatura relata que concentrações a partir de 11 ppm de íons Ti podem apresentar efeitos citotóxicos [21,81]. WACHI *et al.* [115] detectaram concentrações de 15 a 50 ppm de íons Ti no tecido circundante do implante após exposição ao NaF por 30 min em animais. Esses íons detectados estavam envolvidos no aumento da produção do receptor de expressão RANK-L (ativador do receptor nuclear kappa-L) e do ligante OPG (osteoprotegerina). Esses receptores e ligantes são essenciais para a diferenciação dos osteoclastos e o aumento de sua atividade, que leva conseqüentemente à reabsorção óssea [81]. Embora os resultados anteriores indiquem uma pseudopassivação da liga em solução de fluoreto com uma concentração de 227 ppm de F⁻ pH 5,5, foi possível detectar uma liberação, mas em uma concentração mais baixa que a mencionada na literatura como limite para não gerar efeito citotóxico. Enquanto para solução de fluoreto com uma concentração de 12300 ppm de F⁻ pH 4,0, a concentração de íons liberados foi acima do limite mencionado, podendo levar a efeitos citotóxicos.

5.2.Avaliação de Resistência à Corrosão por Crévice

A região de junta das reabilitações com implantes dentários pode estar sujeita a ocorrência de crévice, sendo assim, procedeu-se a avaliação de resistência a essa forma de corrosão tendo como referência a norma ASTM G-78-15 [135].

Para as avaliações foram selecionadas as amostras de NiCr e de Ti6Al4V e o Ti c.p.. A dificuldade de obtenção do corpo de prova de CoCr, seguindo os padrões de fundição odontológica, nas medidas preconizadas pela norma, levou à seleção de apenas uma das ligas fundidas para esta avaliação. O molde necessário a ser confeccionado para esta avaliação é maior que os moldes confeccionados para estruturas protéticas. Para manter a padronização, houve uma maior demanda de tempo para a produção. As adaptações necessárias para confecção dos corpos de prova nestas medidas, não obtiveram sucesso com a liga CoCr, devido à grande quantidade de defeitos, sendo, então, selecionada a liga NiCr para esta etapa.

Uma vez que o objetivo da avaliação é simular uma condição de corrosão por crévice no meio oral, o meio externo foi o meio aerado. O meio oral comumente apresenta pH 6,0, que pode baixar em função de presença de inflamação ou ainda dentro de áreas internas de uma célula oclusa, formadoras de crévice. Baseado nesses aspectos, a solução saliva artificial aerada pH 6,0 foi selecionada.

5.2.1. Saliva Artificial

Os ensaios de crévice foram realizados com manutenção da solução em temperatura de 37 °C nos tempos de imersão de 30, 60 e 90 dias. As amostras foram distribuídas em posições intercaladas no interior das células de forma que a posição das amostras não interferisse nos resultados. Cada célula foi designada para um intervalo de tempo de ensaio.

Seguindo as recomendações da norma, foram realizadas inspeções visuais iniciais e finais dos corpos de prova, com lupa estereoscópica, microscópio eletrônico de varredura e confocal. Outra recomendação da norma é avaliação a partir de medidas gravimétricas, de rugosidade, sendo selecionados os parâmetros S_a e S_q .

A inspeção visual realizada inicialmente por lupa estereoscópica permitiu observar a modificação de coloração da superfície dos corpos de prova, entre as regiões que ficaram expostas ao meio e em contato com o corpo inerte com as áreas formadoras de crévice. Corpos de prova selecionado de cada material para os diferentes tempos de imersão são apresentadas na Figura 59.

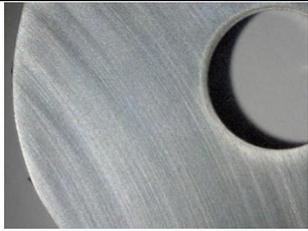
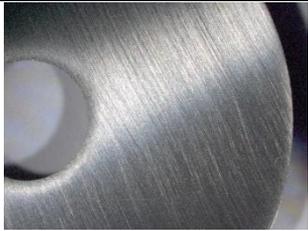
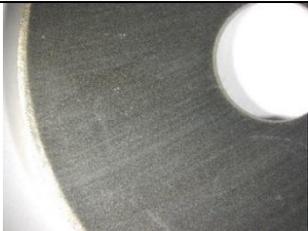
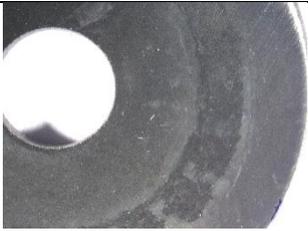
Tempo de imersão	NiCr	Ti c.p.	Ti6Al4V
Controle			
30 dias			
60 dias			
90 dias			

Figura 59: Imagens obtidas em lupa estereoscópica para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V, antes da imersão (controle) e nos tempos de imersão de 30 dias, 60 dias e 90 dias, em solução de saliva pH 6,0.

Em comparação com a imagem inicial (controle), para todas as amostras, há diferenças entre a região coronal interna delimitada pelo corpo de prova inerte, que foi exposta ao regime de crévica, e a região externa exposta ao meio. A região coronal interna bem como as regiões entre as regiões oclusas pelo corpo inerte apresenta-se mais opaca enquanto a região coronal externa apresenta menor opacidade.

As imagens obtidas de MEV, apresentadas na Figura 60, evidenciam a presença de pequenos defeitos, associados ao processo de fundição da liga NiCr, como

observados nas imagens iniciais. Não foram observadas diferenças entre as superfícies das áreas internas (oclusa) e áreas externas (não oclusa), assim como entre a condição controle e os tempos de imersão para cada material.

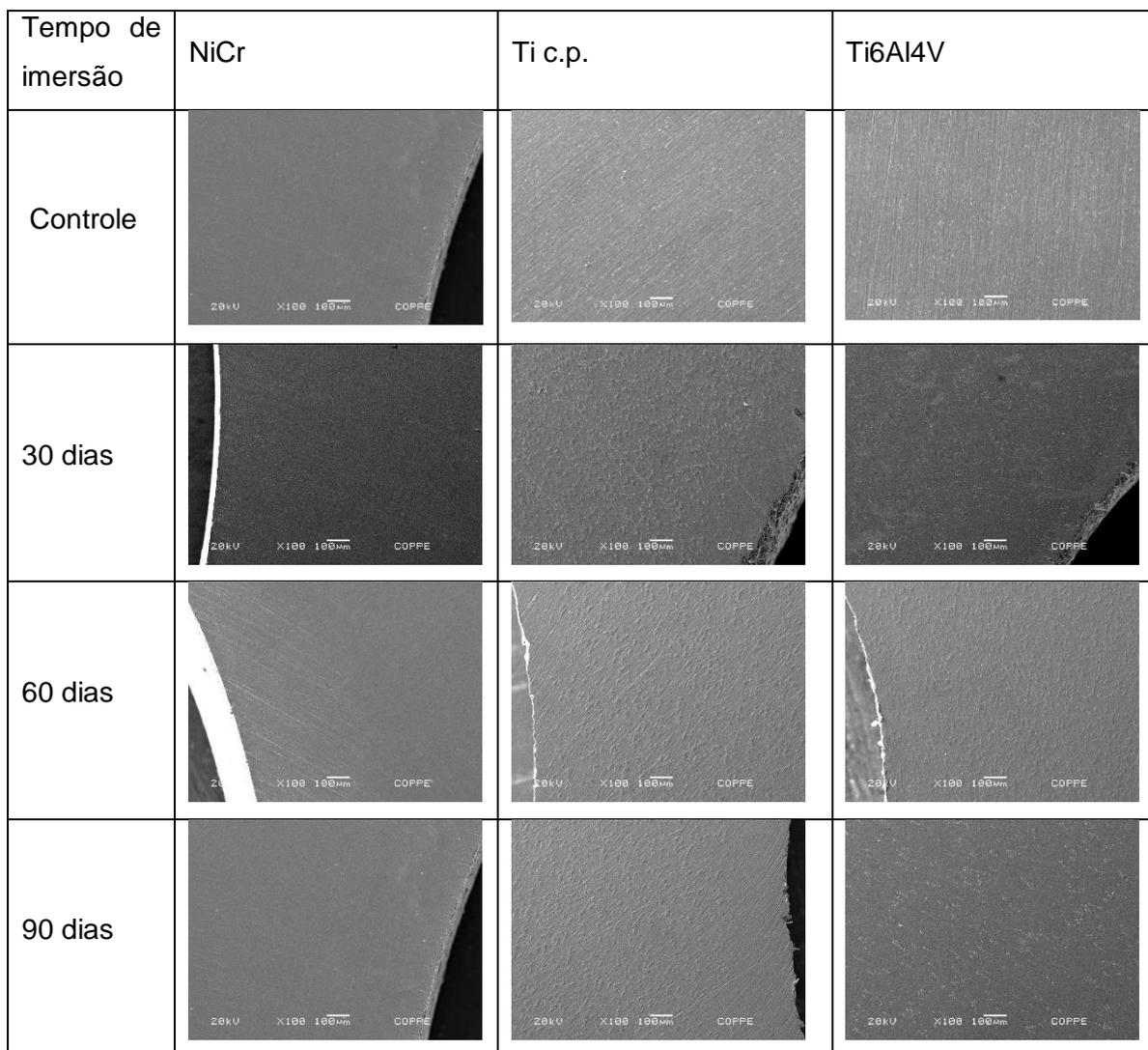


Figura 60: Imagens de MEV das áreas internas (oclusa) para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V, antes da imersão (controle) e nos tempos de imersão de 30 dias, 60 dias e 90 dias, em solução de saliva pH 6,0.

As medidas gravimétricas realizadas indicaram valores baixos. As variações de massa para os tempos de imersão utilizados estão apresentadas na Figura 61. A variação de massa obtida não foi significativa ($p.>0,05$), pois situou-se abaixo da precisão de 1mg da balança analítica convencional, sendo visível pela sobreposição das marcas iniciais e finais no gráfico para todos tempos de imersão e materiais avaliados. Não houve diferenças significativas para perdas de massa para os diferentes tempos de ensaio ($p.>0,05$). As baixas perdas de massa são consequência da massa total dos

corpos de prova dos materiais avaliados, que leva a uma baixa sensibilidade desse parâmetro para a avaliação pretendida, considerando também o resultado apresentado de resistência à corrosão dos materiais no meio. A baixa perda de massa, não tornou viável o cálculo de taxa de corrosão uniforme.

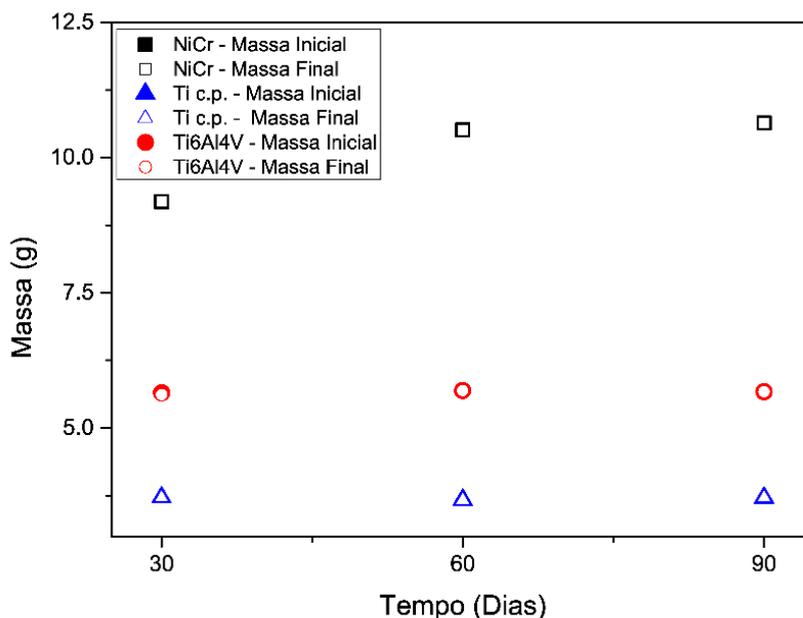


Figura 61: Medidas gravimétricas para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V, antes da imersão (inicial) e nos tempos de imersão de 30 dias, 60 dias e 90 dias em solução de saliva pH 6,0.

Seguindo as recomendações da norma a rugosidade dos materiais foi avaliada com auxílio do microscópio confocal, sendo feitas medidas de rugosidade para comparar as regiões internas e externas e também com as observações iniciais dos corpos de prova. Foram utilizadas guias de acetato adaptadas para delimitar tanto a área correspondente a região coronal externa, como também a região coronal interna, de forma a facilitar a comparação entre as duas regiões. As imagens apresentadas na Figura 62, são exemplos de como foram obtidas as medidas das regiões selecionadas nos corpos de prova por microscopia confocal, sendo possível observar as marcas das guias de acetato mencionados. As medidas obtidas são apresentadas nas Tabelas 20, 21 e 22.

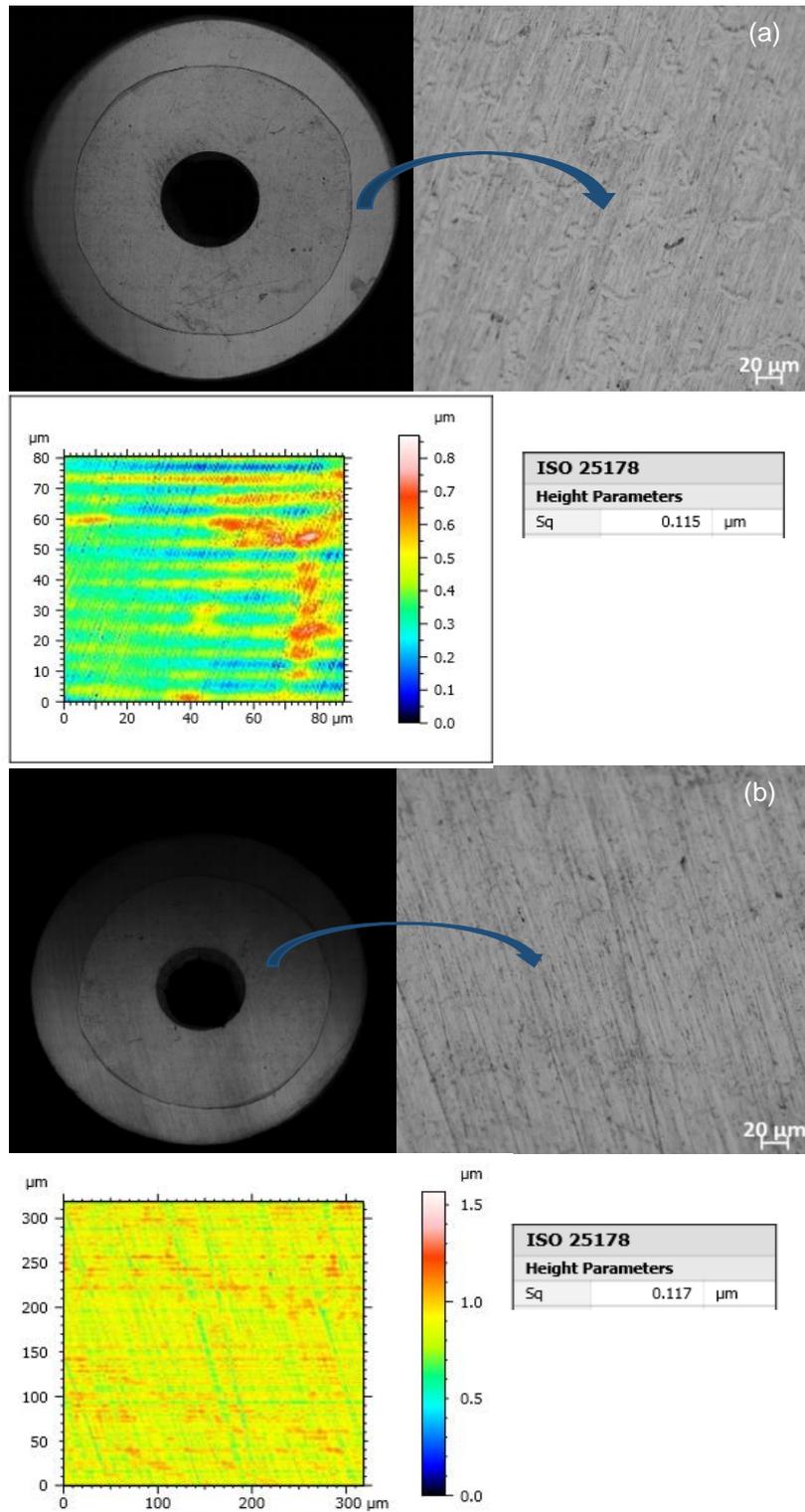


Figura 62: Imagens de confocal utilizadas para obtenção de medidas de rugosidade para a liga NiCr, (a) região coronal externa e (b) região externa coronal interna. Este procedimento foi realizado para todas as ligas em todos tempos de imersão e também nos corpos de prova controle.

Tabela 20: Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade obtidos a partir das imagens de confocal para liga NiCr comparando as áreas coronal interna e externa ao crêvice, antes e depois dos ensaios nos tempos de 30, 60 e 90 dias em solução artificial de saliva pH6,0.

Tempo de imersão	NiCr (área externa)		NiCr (área interna)	
	Sa (μm)	Sq (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)
Controle	0,111 $\pm 0,007$	0,149 $\pm 0,006$	0,118 $\pm 0,007$	0,153 $\pm 0,010$
30 dias	0,103 $\pm 0,006$	0,128 $\pm 0,007$	0,119 $\pm 0,006$	0,150 $\pm 0,009$
60 dias	0,101 $\pm 0,007$	0,143 $\pm 0,008$	0,122 $\pm 0,008$	0,154 $\pm 0,010$
90 dias	0,116 $\pm 0,008$	0,151 $\pm 0,007$	0,121 $\pm 0,007$	0,157 $\pm 0,012$

Tabela 21: Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade obtidos a partir das imagens de confocal para o Ti c.p. comparando as áreas coronal interna e externa ao crêvice, antes e depois dos ensaios nos tempos de 30, 60 e 90 dias em solução artificial de saliva pH 6,0.

Tempo de imersão	Ti c,p, (área externa)		Ti c,p, (área interna)	
	Sa (μm)	Sq (μm)	Sa (μm)	Sq (μm)
Controle	0,140 $\pm 0,006$	0,190 $\pm 0,005$	0,141 $\pm 0,005$	0,194 $\pm 0,007$
30 dias	0,156 $\pm 0,008$	0,212 $\pm 0,007$	0,158 $\pm 0,007$	0,245 $\pm 0,009$
60 dias	0,169 $\pm 0,006$	0,204 $\pm 0,007$	0,176 $\pm 0,007$	0,276 $\pm 0,008$
90 dias	0,168 $\pm 0,009$	0,202 $\pm 0,010$	0,190 $\pm 0,007$	0,297 $\pm 0,009$

Tabela 22: Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade obtidos a partir das imagens de confocal para liga Ti6Al4V comparando as áreas coronal interna e externa ao crêvice, antes e depois dos ensaios nos tempos de 30, 60 e 90 dias em solução artificial de saliva pH6,0.

Tempo de imersão	Ti6Al4V (área externa)		Ti6Al4V (área interna)	
	Sa (µm)	Sq (µm)	Sa (µm)	Sq (µm)
controle	0,098 ±0,006	0,121 ±0,009	0,096 ±0,007	0,120 ±0,009
30 dias	0,097 ±0,007	0,136 ±0,006	0,111 ±0,004	0,177 ±0,007
60 dias	0,111 ±0,005	0,146 ±0,007	0,126 ±0,007	0,211 ±0,005
90 dias	0,114 ±0,006	0,155 ±0,008	0,133 ±0,005	0,225 ±0,009

Analisando para um mesmo corpo de prova as medidas de Sa e Sq nas regiões submetidas ao regime crêvice em comparação as regiões submetidas ao regime não crêvice, não foram obtidas diferenças significativas ($p.>0,05$). Também não foram verificadas diferenças significativas nos parâmetros analisados quando comparados os corpos de prova ensaiados com os corpos de prova iniciais, assim como nas comparações entre os tempos distintos de ensaio ($p.>0,05$).

A alteração de rugosidade como consequência de um processo de corrosão é um critério importante a ser analisado, uma vez que quando alterada, o aumento da rugosidade pode favorecer a colonização bacteriana e acúmulo de placa [102].

Conclui-se que os materiais avaliados não apresentaram suscetibilidade à corrosão por crêvice neste estudo. Para o titânio e para a liga de titânio, os resultados estão de acordo com os estudos de CORTADA *et al.* [110] para a resistência à corrosão por crêvice de titânio e ligas de titânio em saliva. No entanto, não foram encontrados estudos na literatura de avaliação de corrosão por crêvice para liga NiCr em saliva.

5.3 Avaliação de Corrosão Galvânica

Considerando que as ligas fundidas, a liga de titânio e o titânio comercialmente puro, podem estar em contato na região de assentamento da junção das reabilitações com implantes dentários e que, ao estarem em contato no mesmo eletrólito, podem apresentar diferença de potencial, há incidência de corrosão galvânica. Dentre as formas de identificar possíveis ocorrências de interação galvânica estão as análises de diferença de valores de potencial de circuito aberto (OCP) entre os metais num mesmo eletrólito, e de interceptação entre curvas de polarização anódicas e catódicas das distintas ligas em um mesmo eletrólito. As diferenças encontradas de OCP não foram maiores que 100mV entre os materiais para uma mesma condição em saliva artificial. Além disso, não foram observados pontos de interceptação entre curvas de polarização anódicas e catódicas dos materiais nas mesmas condições. Sendo assim, não foram observadas possibilidades de ocorrência de interação galvânica entre as ligas em saliva artificial.

5.3.1 Soluções com Fluoreto

O requisito preliminar para interações galvânicas é uma diferença de OCP entre as ligas no mesmo ambiente. Essa diferença é definida como E_d e foi calculada com a equação (6), a partir do E_{ocp} para as ligas nas combinações das soluções avaliadas. A diferença de potencial obtida (E_d) está na Tabela 23.

$$E_d = E_{Ti}^{pH\ x} - E_{NiCr}^{pH\ x} \quad (6)$$

onde, E_d é a diferença de potencial entre os materiais, $E_{Ti}^{pH\ x}$ o OCP de Ti6Al4V dentro de cada combinação de concentração e pH e $E_{NiCr}^{pH\ x}$ o OCP de NiCr dentro de cada combinação de concentração e pH, dos resultados obtidos nas avaliações de resistência à corrosão em soluções de fluoreto.

Tabela 23: Diferença de potencial obtida a partir da equação (6) usando as médias dos valores de OCP das ligas nos meios.

F ⁻ (ppm)	pH	Ti6Al4V E _{ocp} (V)	NiCr E _{ocp} (V)	E _d (V)
0	4,0	-0,088	-0,083	-0,005
0	5,5	-0,069	-0,113	0,044
227	4,0	-1,019	-0,084	-0,935
227	5,5	-0,414	-0,151	-0,263
2270	4,0	-0,939	-0,125	-0,580
2270	5,5	-0,705	-0,128	-0,811
12300	4,0	-0,1027	-0,138	-0,889
12300	5,5	-0,852	-0,202	-0,650

A diferença de potencial acima de 100mV foi observada apenas nas combinações de solução com presença de fluoreto, como destacada na Tabela 23. A diferença de potencial entre os materiais aumentou com a concentração de fluoreto e redução do pH. Esse efeito é importante porque as interfaces das ligas podem estar em contato ou em contato mais próximo em reabilitações orais contendo implantes de titânio ou estruturas de próteses e peças fundidas de NiCr sob condições in vivo. Os valores de E_d produzidos entre a liga fundida da reabilitação dentária e a liga do implante podem formar uma célula galvânica que pode acelerar o processo de corrosão [75].

Um segundo requisito é a verificação de ocorrência de par galvânico a partir das curvas de polarização já realizadas. As curvas de polarização anódica e catódica obtidas na razão 1:1 na mesma solução foram sobrepostas e o ponto de interceptação entre a curva catódica de NiCr e as curvas anódicas de Ti6Al4V foi identificado. Esta intersecção determinou o potencial misto (E_m) e corrente mista (i_m) que corresponderia ao par galvânico formado no eletrólito comum. As curvas de polarização com as interseções indicadas por setas são apresentadas na Figura 63. Os parâmetros obtidos nos pontos identificados pelas setas, são apresentados na Tabela 24.

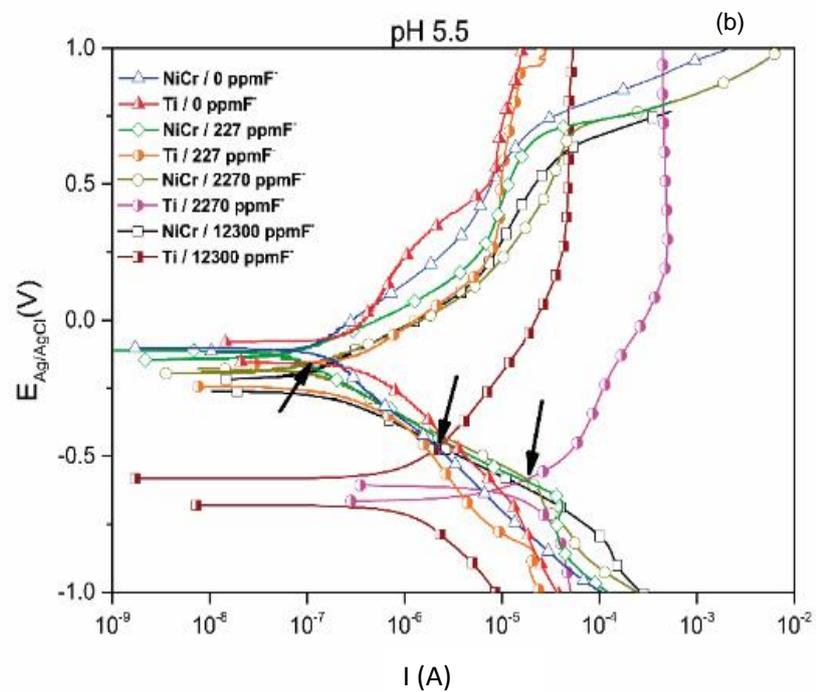
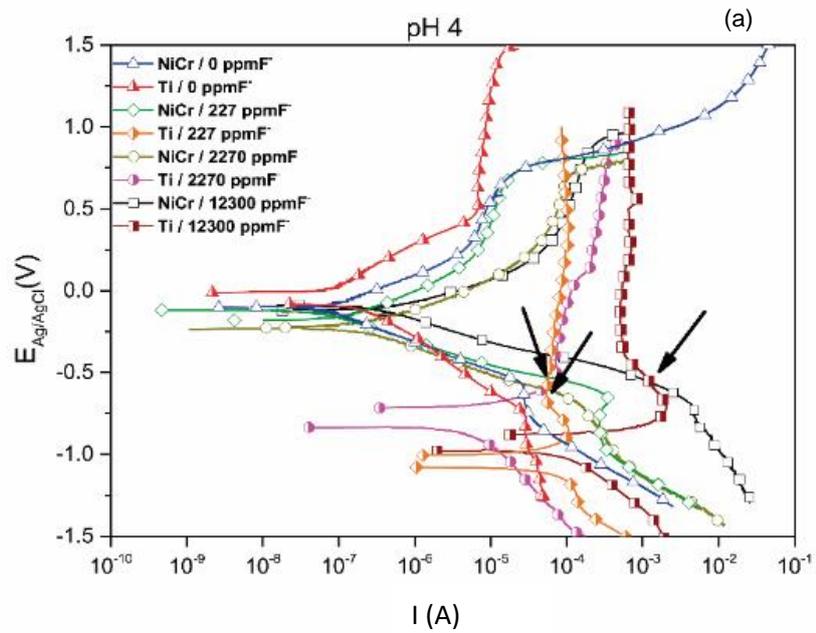


Figura 63: Curvas de polarização com interseção das curvas anódicas de Ti6Al4V e catódicas NiCr destacada por setas, nas combinações de concentração de fluoreto e pH 4,0 (a) e 5,5 (b) na razão 1:1.

Tabela 24: Potencial misto e corrente mista obtidos a partir da interseção das curvas anódicas de Ti6Al4V e catódicas NiCr nas combinações de concentração de fluoreto e pH nas razões 1:1 e 3:1.

F ⁻ (ppm)	pH	Ti6Al4V 1:1 NiCr		Ti6Al4V 3:1 NiCr	
		E _m (V _{Ag/AgCl})	I _m (A)	E _m (V _{Ag/AgCl})	I _m (A)
227	4,0	-0,550V	6,1x10 ⁻⁵	-0,480V	1,89x10 ⁻⁵
	5,5	-0,158V	1,2x10 ⁻⁷	-0,179V	1,23x10 ⁻⁷
2270	4,0	-0,585V	5,8x10 ⁻⁵	-0,551V	2,31x10 ⁻⁵
	5,5	-0,610V	1,7x10 ⁻⁵	-0,533V	1,20x10 ⁻⁵
12300	4,0	-0,550V	1,1x10 ⁻³	-0,446V	2,33x10 ⁻⁴
	5,5	-0,453V	2,1x10 ⁻⁶	-0,397V	1,17x10 ⁻⁶

Embora os valores obtidos para potencial misto (E_m) indiquem uma incidência de corrosão galvânica para as ligas testadas na concentração de 227 ppm F⁻ pH 5,5, a corrente mista (I) obtida foi em uma região passiva, mostrando que as ligas estão em condições de segurança para a incidência de corrosão galvânica nesta combinação.

As outras condições detectadas pelo potencial misto (E_m) e corrente mista (I) representam uma incidência de condições de interação galvânica, tanto na razão 1:1, como na razão 3:1. A ocorrência de corrosão galvânica pode afetar a taxa de corrosão da liga anódica, levando ao processo acelerado de corrosão, enquanto o catodo pode apresentar uma diminuição na taxa de corrosão [80,81,107,110]. Associada a isso, a corrente que flui entre as articulações pode causar dor além do processo inflamatório ao redor, devido aos íons liberados pelo processo de corrosão [81,110].

A partir da identificação dos possíveis pares galvânicos, procedeu-se a realização de avaliações galvânicas baseadas na norma ASTM G 71-03 [143]. Os parâmetros obtidos durante essa análise foram os valores inicial e final de potencial e corrente do par. Estes parâmetros foram comparados aos obtidos nas avaliações singulares de OCP. Os resultados das medições galvânicas de Ti6Al4V acoplado ao NiCr na razão 1:1 são mostrados nas Figuras 64, 65 e 66, separados por concentração de fluoreto e pH. O limite termodinâmico estabelecido pelo diagrama E x pH adaptado do sistema Ti-H₂O [21,82,142] também é representado nas mesmas figuras.

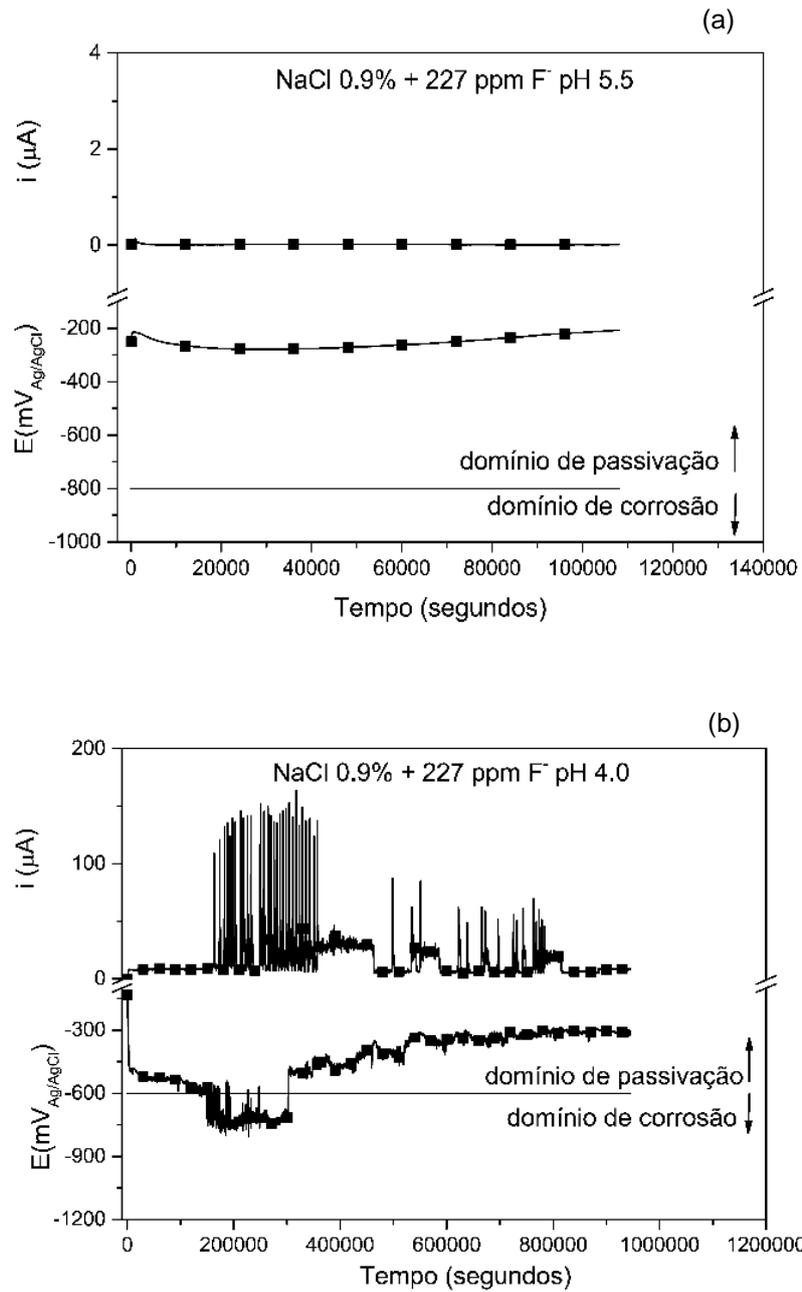


Figura 64: Medidas galvânicas de corrente e potencial da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr na razão 1:1 em solução de 227 ppm F⁻ pH 5,5 (a), e em 227 ppm F⁻ a pH 4,0 (b). A linha representa o limite termodinâmico entre os domínios de corrosão e de passivação de Ti.

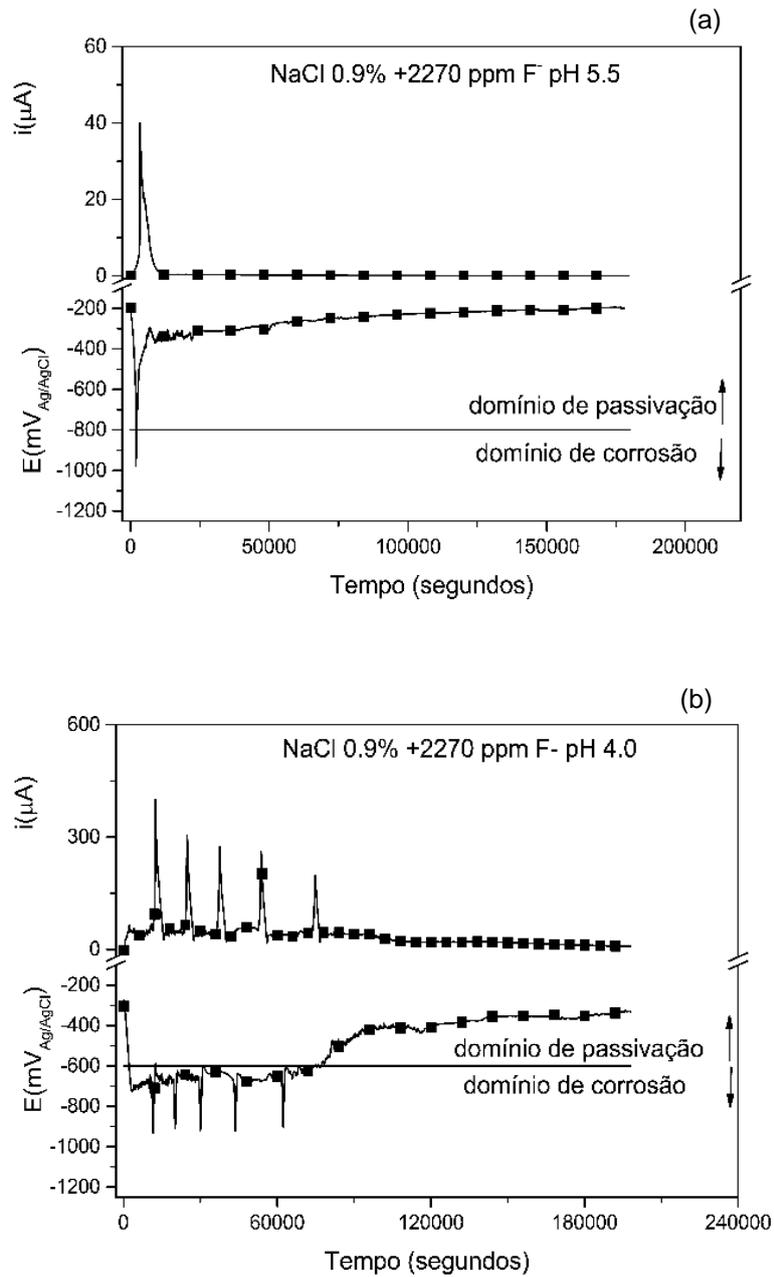


Figura 65: Medidas galvânicas de corrente e potencial da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr na razão 1:1 em solução de 2270 ppm F⁻ pH 5,5 (a), e em 2270 ppm F⁻ pH 4,0 (b). A linha representa o limite termodinâmico entre os domínios de corrosão e de passivação de Ti.

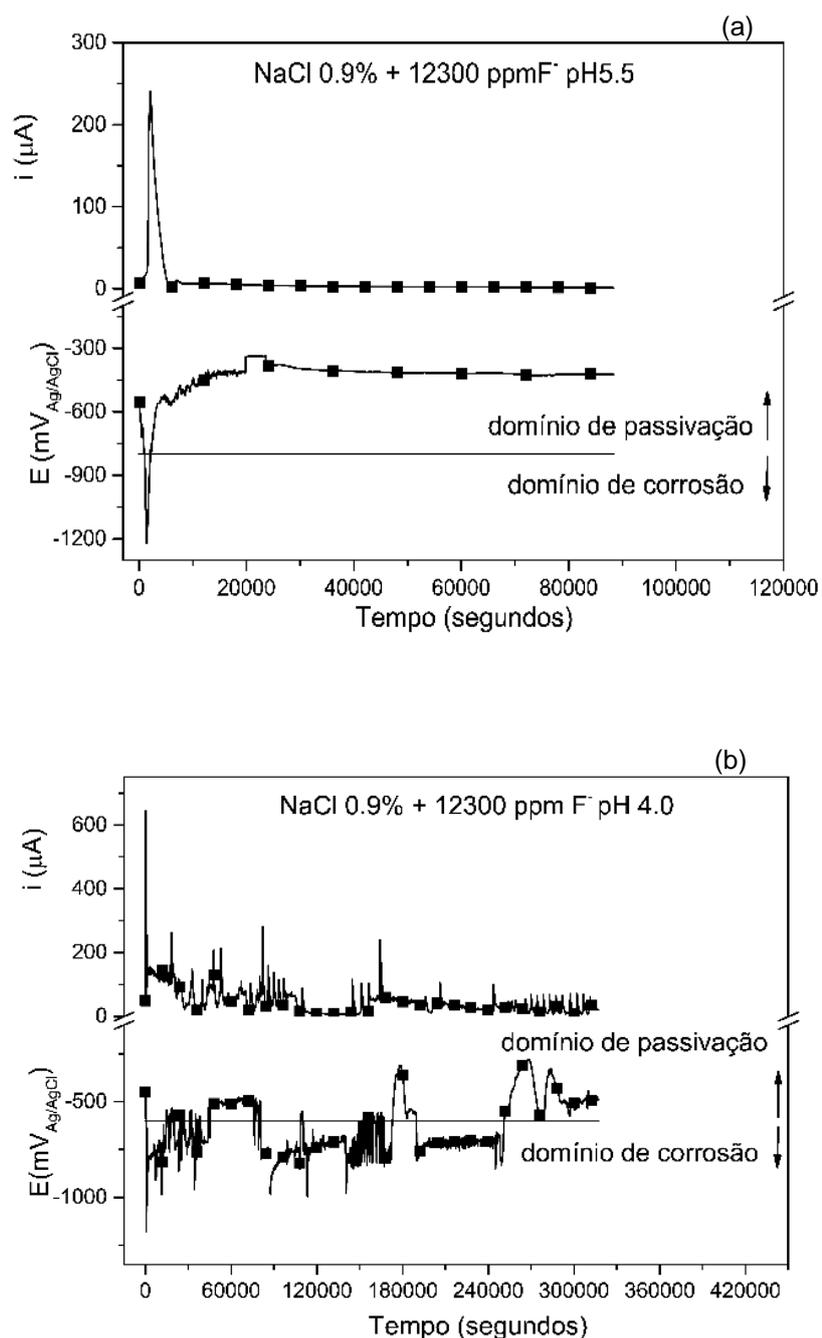


Figura 66: Medidas galvânicas de corrente e potencial da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr na razão 1:1 em solução de 12300 ppm F⁻ pH 5,5 (a), e em 12300 ppm F⁻ pH 4,0 (b). A linha representa o limite termodinâmico entre os domínios de corrosão e de passivação de Ti.

Os valores de potencial inicial (E_s) e final (E_f), e de corrente (I_s , I_f) extraídos das medições galvânicas para as combinações de concentração de fluoreto e pH avaliadas são apresentados na Tabela 25. A maior corrente e o menor potencial registrado durante a medidas galvânicas também estão na Tabela 25.

Tabela 25: Resultados obtidos a partir das medidas galvânicas de corrente e potencial da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr, maior corrente e menor potencial registrados nas concentrações de fluoreto e pH.

F ⁻ (ppm)	pH	E _s (V _{Ag/AgCl})	E _f (V _{Ag/AgCl})	I _s (μA)	I _f (μA)	Menor potencial (V _{Ag/AgCl})	Maior corrente (μA)
227	4,0	-0,127	-0,312	6,2	5	-0,780	170
	5,5	-0,130	-0,212	0,02	0,01	-0,212	0,133
2270	4,0	-0,495	-0,324	7,6	2,6	-0,918	403
	5,5	-0,210	-0,192	0,2	0,2	-0,968	50
12300	4,0	-0,449	-0,484	48,4	7	-1,172	637,9
	5,5	-0,556	-0,423	7,4	6,6	-1,214	240

O potencial galvânico medido foi o potencial misto gerado pelas ligas em contato, enquanto a corrente do par foi gerada pela dissolução de uma das ligas, o anodo. A corrente galvânica neste processo está fluindo do anodo para o catodo [21,80,81,107,110]. Essa corrente é detectada pelo amperímetro. O multímetro utilizado nesta etapa nos permitiu detectar todas as alterações nos dados com maior sensibilidade, devido à sua frequência de aquisição ser maior que a do potenciostato.

As medidas galvânicas apresentaram variações significativas nos potenciais inicial e final entre as condições testadas ($p < 0,05$). As correntes inicial e final dos pares estavam em baixas magnitudes próximas a zero e não apresentaram variações significativas entre as condições ($p > 0,05$). A corrente galvânica apresentou valores positivos em todas as condições testadas, o que indica que o Ti6Al4V agia como anodo quando acoplado à liga de NiCr. Em todas as soluções, ocorreu um aumento abrupto inicial na corrente e uma diminuição correspondente no potencial. Esse comportamento indicou a dissolução ativa inicial de Ti6Al4V, que causou fluxo de corrente para a liga de fundição, exceto para solução 227 ppm F⁻ pH 5,5.

O potencial inicial de Ti6Al4V quando acoplado migrou para valores próximos aos medidos para o Ti6Al4V isolado obtido nas avaliações com os materiais individuais nas avaliações de resistência à corrosão. Para solução 227 ppm F⁻ pH 5,5, o pico inicial não representou dissolução ativa de titânio; além disso, sua maior corrente, de 0,133 μA, foi a mais baixa registrada durante as medições galvânicas, como visto na Tabela 25. Para esta combinação de concentração de fluoreto e pH, ambas as ligas estavam no domínio passivo quando isoladas ou acopladas. Para outras combinações de concentração de fluoreto e pH, o potencial do Ti6Al4V isolado foi menor, com uma

diferença significativa em comparação ao NiCr isolado, gerando uma corrente transitória quando acoplada.

Os resultados do potencial galvânico final para o Ti6Al4V acoplado ao NiCr foram indicados em um diagrama E x. pH adaptado do sistema Ti-H₂O [21,81,142] para todas as combinações de soluções avaliadas, como mostra a Figura 67, assim como feito para Ti6Al4V isolado apresentado na Figura 50.

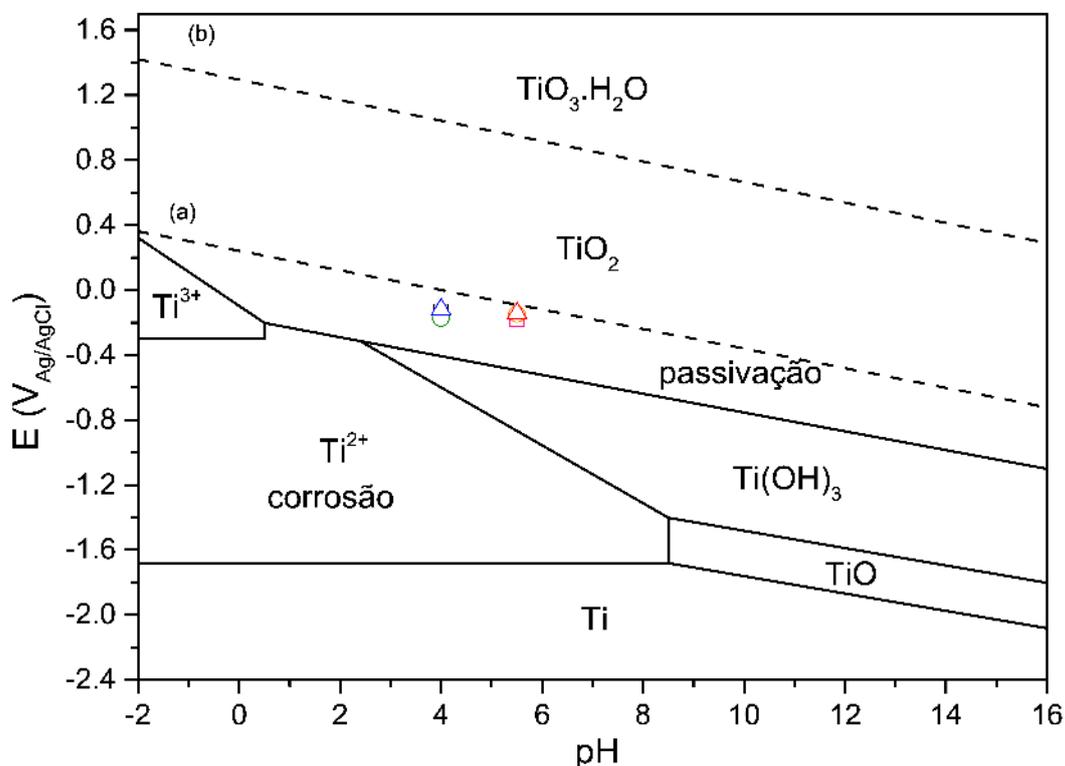


Figura 67: Potencial do par galvânico formado pela liga Ti6Al4V acoplada a liga NiCr, em função da concentração de fluoreto e pH (Δ 227 ppm F⁻ pH 5,5; \triangle 227 ppm F⁻ pH 4,0; \circ 2270 ppm F⁻ pH 5,5; \circ 2270 ppm F⁻ pH 4,0; \square 12300 ppm F⁻ pH 5,5; \square 12300 ppm F⁻ pH 4,0).

Para o Ti6Al4V isolado para todas as soluções, exceto 227 ppm F⁻ pH 5,5, o potencial permaneceu no domínio da corrosão. Ao contrário do Ti6Al4V isolado, a interação galvânica do par formado pelo Ti6Al4V acoplada ao NiCr na razão 1:1 alterou os valores de potencial para a faixa de estabilidade do TiO₂, permanecendo no domínio passivo para todas as combinações de soluções avaliadas.

A liga de NiCr não foi afetada, mesmo quando o potencial diminuiu devido à sua conexão com titânio durante a interação galvânica, permanecendo passivo em condições catódicas. Para todas as condições testadas, o potencial final do par galvânico se estabilizou em valores mais próximos ao do OCP do NiCr isolado do que ao do OCP obtido para o Ti6Al4V isolado nas mesmas soluções. Esses resultados fornecem novas informações importantes sobre a recomendação funcional do uso de fluoreto, mesmo que o paciente tenha reabilitações com implantes de titânio acoplados

a componentes ou próteses de liga à base de NiCr. Embora as ligas de titânio possam ser corroídas pela presença de fluoreto, como é amplamente conhecido e mencionado por estudos na literatura [20,21,40,42,66,74,75-79,81,106,109], quando acopladas a ligas à base de NiCr para reabilitações orais, as ligas de titânio podem permanecer passivas devido à interação galvânica.

A corrente galvânica pode fluir não apenas através do metal, mas também através do tecido circundante, resultando em desconforto e estimulando a reabsorção óssea [21,75,81,90,107,110]. ZHOID *et al.* [81] mencionaram que uma corrente galvânica superior a 20 mA seria suficiente para causar dor aguda. Entretanto, a corrente mais alta registrada de 0.638 mA detectada durante as interações testadas neste estudo estava dentro do limite citado por ZHOID *et al.* [81] e, portanto, não causaria efeitos deletérios. Embora a ocorrência de corrosão galvânica tenha sido detectada, a interação não foi um efeito de risco, uma vez que os materiais acoplados estabeleceram um estado passivo em pouco tempo, gerando correntes galvânicas muito baixas ou próximas a zero.

Os valores finais da corrente e do potencial do par obtidos nas avaliações foram utilizados para estabelecer uma relação com a combinação de concentração de fluoreto e pH, onde a combinação de altas concentrações e baixo pH correspondeu à maior corrente final e ao menor potencial final. Outra relação estabelecida foi entre o maior pico de corrente e o respectivo maior pico de potencial, com a concentração mais alta de fluoreto que gerou a corrente mais alta e também foi influenciada pela redução do pH. Esse comportamento foi atribuído ao aumento da reatividade química da liga de titânio e seu filme protetor com o aumento da concentração de fluoreto e redução do pH no ambiente bucal [20,21,42,66,75-79,83,90,106,114]. TUNA *et al.* [90] mencionaram que uma alta corrente de corrosão indica baixa resistência à corrosão, enquanto uma baixa corrente de corrosão indica alta resistência à corrosão de um material. Portanto, uma alta concentração de íons flúor levou a uma alta reatividade do titânio, que foi indicada pelo aumento no valor da corrente transitória gerada, e pelo aumento da liberação de íons Ti em dissolução ativa. A predominância do ambiente ácido leva à formação de HF, que reage facilmente com a superfície de titânio; esse processo é exacerbado quando em combinação com uma alta concentração de fluoreto [21,42,66,76-79,106,116,117].

Os resultados dos testes galvânicos em pH 4,0 e 5,5 confirmam a tendência do par galvânico de permanecer passivo, o que é representado por uma rápida diminuição da corrente para valores próximos a zero, enquanto o potencial aumenta para valores próximos aos apresentados pela liga NiCr isolada. O tempo necessário para estabilizar a corrente galvânica foi menor para as soluções em pH 5,5 do que em pH 4,0. Nas

avaliações de potencial em pH 5,5, o par apresentou um alto pico inicial de corrente, com um correspondente baixo pico de potencial. Depois disso, o aumento subsequente no potencial galvânico indicou uma tendência da liga de titânio a atingir um estado passivo sob a influência do NiCr, ou seja, a corrente retornou para magnitudes baixas, próximas a zero, e o potencial estabilizou. Por outro lado, em testes realizados para pH 4,0, após um pico inicial alto de corrente, com um potencial de pico baixo correspondente, o par apresentou um período subsequente de variações intermitentes na corrente e no potencial, que correspondeu à instabilidade das reações eletroquímicas, alternando entre a dissolução ativa de titânio e a tentativa de formar um filme protetor. As amplitudes das variações na corrente e no potencial diminuíram com a redução da concentração de fluoreto.

Portanto, quando acoplada ao NiCr, a liga Ti6Al4V é menos suscetível à corrosão do que a liga Ti6Al4V isolada na presença de soluções de fluoreto. Apesar das diferenças significativas de potencial eletroquímico, a interação galvânica produzida é mitigada pela limitação da corrente galvânica. Essa interação galvânica também leva ao aumento do potencial do par Ti6Al4V / NiCr, o que pode promover a passivação de titânio, evitando assim a dissolução ativa comumente observada para ligas de titânio em soluções de fluoreto.

Os eletrodos da liga titânio que foram acoplados à liga fundida também tiveram sua superfície caracterizada por imagens de MEV e de confocal, sendo o resultado comparado ao observado nas avaliações de imersão. Sendo assim, para esta avaliação foram selecionadas amostras avaliadas nas soluções 227 ppm F⁻ pH5,5 e 12300 ppm F⁻ pH 4,0. O principal objetivo foi comparar a morfologia da superfície e a rugosidade após interação galvânica que mantiveram o Ti6Al4V em estado passivo, com a superfície caracterizada encontrada nos ensaios de imersão de longo prazo em uma combinação menos agressiva que representava o mesmo estado passivo. As imagens de MEV obtidas são mostradas na Figura 68 e a reconstrução 3D obtida por análise confocal está na Figura 69. Os parâmetros de rugosidade obtidos constam na Tabela 26.

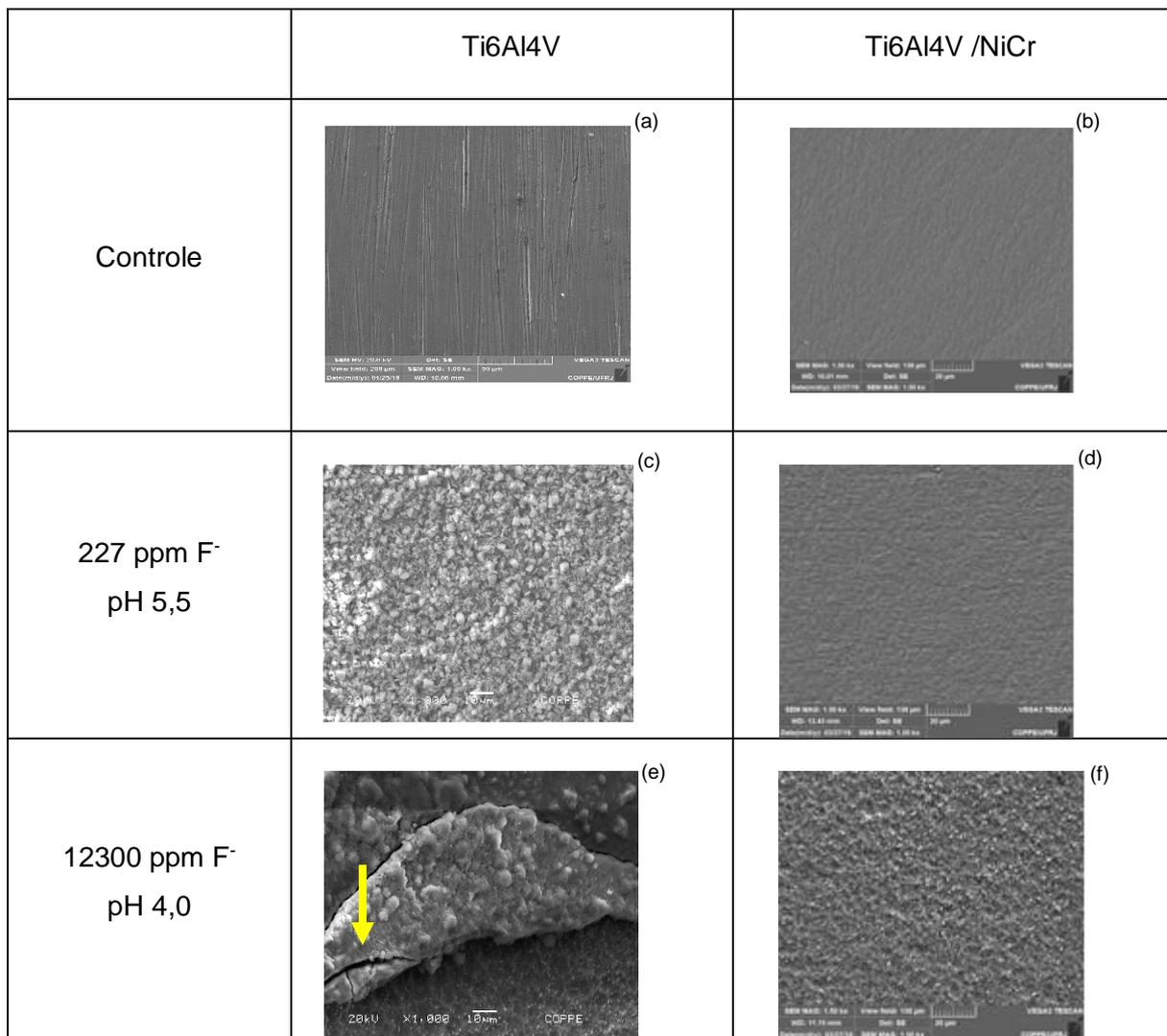


Figura 68: Imagens de MEV da liga de titânio isolado (c,e) e da liga de titânio em par acoplado a liga fundida (d,f): antes (controle) (a,b), em 227 ppm F⁻ pH5,5 (c,d) e em 12300 ppm F⁻ pH 4,0 (e,f). Seta indicando rachadura.

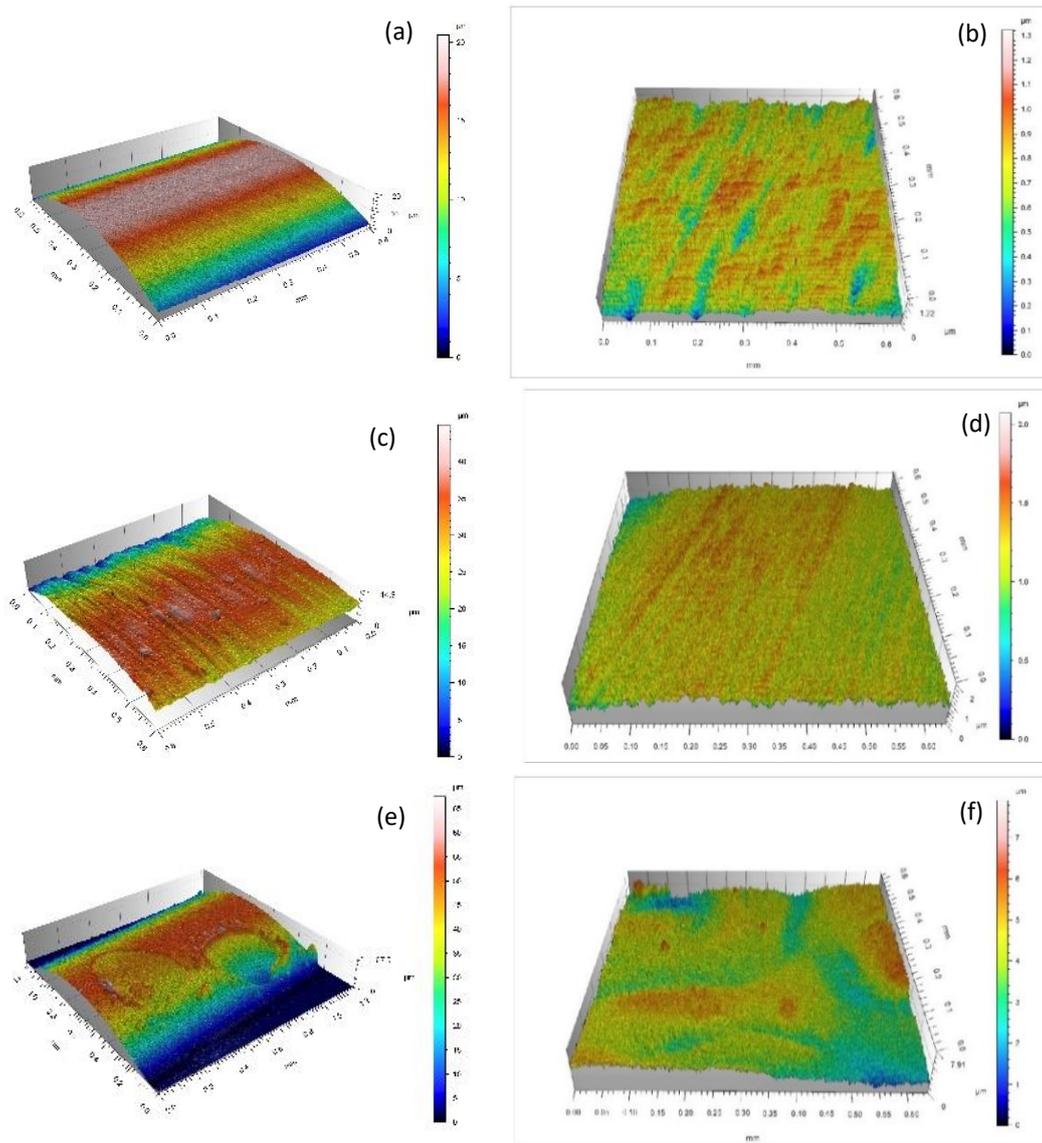


Figura 69: Reconstrução 3D da liga Ti6Al4V isolada e da liga Ti6Al4V em par acoplado ao NiCr. Ti6Al4V isolado antes da imersão (a), Ti6Al4V par acoplado ao NiCr antes da imersão (b), Ti6Al4V isolado em 227 ppm F⁻ pH 5,5 (c), Ti6Al4V par acoplado ao NiCr em 227 ppm F⁻ pH 5,5 (d), Ti6Al4V isolado em 12300 ppm F⁻ pH 4,0 (e), Ti6Al4V par acoplado ao NiCr em 12300 ppm F⁻ pH 4,0 (f).

Tabela 26: Médias e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade (R_a, R_q) obtidos por microscopia confocal.

	Ti6Al4V		Ti6Al4V/NiCr	
	R_a (μm)	R_q (μm)	R_a (μm)	R_q (μm)
controle	0,098 $\pm 0,049$	0,118 $\pm 0,065$	0,087 $\pm 0,038$	0,106 $\pm 0,042$
227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,104 $\pm 0,074$	0,137 $\pm 0,092$	0,108 $\pm 0,055$	0,132 $\pm 0,071$
12300 ppm F ⁻ pH 4,0	2,09 $\pm 1,65$	2,72 $\pm 1,78$	0,289 $\pm 0,063$	0,378 $\pm 0,077$

Nas análises de MEV, a liga Ti6Al4V na condição isolada observou-se a formação de um pseudofilme na solução menos agressiva, e uma superfície danificada, com trincas e áreas dissolvidas na solução mais agressiva. Quando a liga Ti6Al4V estava acoplada com NiCr, a liga apresentou similaridade de superfície em ambas soluções, com a formação de um pseudofilme sem danos ou rachaduras, diferente da avaliação isolada onde a rachadura presente era indicada por seta, sendo de superfície mais rugosa na solução mais agressiva.

A análise por microscopia confocal, além de caracterizar a superfície, permitiu obter parâmetros de rugosidade. Diferenças significativas foram observadas entre os parâmetros R_a e R_q para a liga Ti6Al4V isolada entre as superfícies após os testes de imersão a longo prazo em soluções ($p < 0,05$). Para a liga Ti6Al4V em par acoplado ao NiCr, não foram encontradas diferenças significativas entre as soluções ($p > 0,05$). Para Ti6Al4V isolado, as alterações de rugosidade identificadas nos parâmetros R_a e R_q apresentaram um aumento significativo com o aumento da concentração de fluoreto. Essas diferenças podem estar associadas à presença de íons flúor na superfície do filme e correlacionadas com o comportamento apresentado nas avaliações eletroquímicas de resistência à corrosão em meio fluoretado, o que está de acordo com os dados da literatura. A mesma correlação entre o aumento da rugosidade e a concentração de fluoreto foi citada anteriormente na literatura [20,21,51,76,78,106]. Para o Ti6Al4V acoplado ao NiCr, a interação galvânica manteve o Ti6Al4V em um estado passivo para ambas as soluções. Mesmo na combinação mais agressiva de concentração de fluoreto e pH, que representou uma dissolução ativa como Ti6Al4V isolada. Para o par galvânico, os valores dos parâmetros de rugosidade foram mais próximos dos valores encontrados para a combinação menos agressiva.

5.4. Avaliação de Tribocorrosão

Os ensaios de tribocorrosão foram iniciados com análise da evolução com o tempo de imersão do OCP dos materiais, antes do início da etapa de deslizamento, para estabilização do potencial. O tempo de estabilização foi determinado a partir da derivada das curvas de avaliação de resistência à corrosão, já apresentadas. O tempo estabelecido foi de 2 horas para soluções de saliva, e de 1 hora para soluções com fluoreto, sendo os tempos necessários para que a derivada das curvas se aproximasse de zero. Todos os materiais atenderam a esse critério de estabilidade tanto para saliva, como para solução com fluoreto. Como exemplo é apresentada a derivada da curva de OCP do Ti c. p. em saliva aerada pH 3,0 na Figura 70.

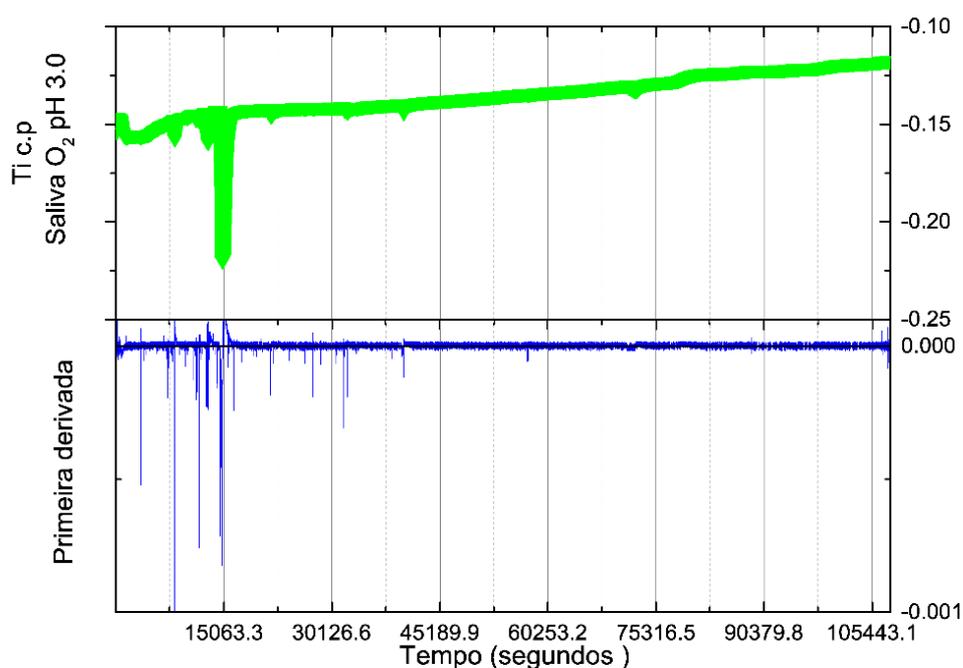


Figura 70: Derivada do OCP ao longo do tempo para o Ti c.p. em saliva aerada pH 3,0.

Após a estabilização do potencial, as avaliações de tribocorrosão foram realizadas na sequência de etapas listadas na Tabela 27.

Tabela 27: Procedimentos de Ensaio - Tribocorrosão.

Etapa	Atividade
1 Estabilização	Registro de OCP ou Cronoamperometria (30min repouso)
2 Deslizamento	Registro de OCP 1h ou Cronoamperometria 1h (60min deslizamento) Registro do coeficiente de atrito (μ)
3 Recuperação	Registro de OCP ou Cronoamperometria (30min repouso)

A partir dos registros obtidos durante as avaliações de tribocorrosão foram determinados os parâmetros destacados nos gráficos representativos nas Figuras 71, 72 e 73, que serão utilizadas nos itens subsequentes, e listados na Tabela 28.

Para as avaliações de potencial, o parâmetro de potencial inicial (E_i) obtido no período inicial de 30 minutos de repouso. Iniciado o deslizamento há queda do potencial, representado pelo parâmetro $\Delta E_{i \text{ tribo}}$, sendo o potencial inicial de deslizamento representado pelo parâmetro $E_{i \text{ tribo}}$. Ao final dos 60 minutos de deslizamento o último potencial do regime de deslizamento foi definido como $E_{f \text{ tribo}}$, e a subida de potencial após o término do período representado pelo parâmetro $\Delta E_{f \text{ tribo}}$. O potencial final obtido após os 30 de repouso e recuperação foi representado pelo parâmetro E_f .

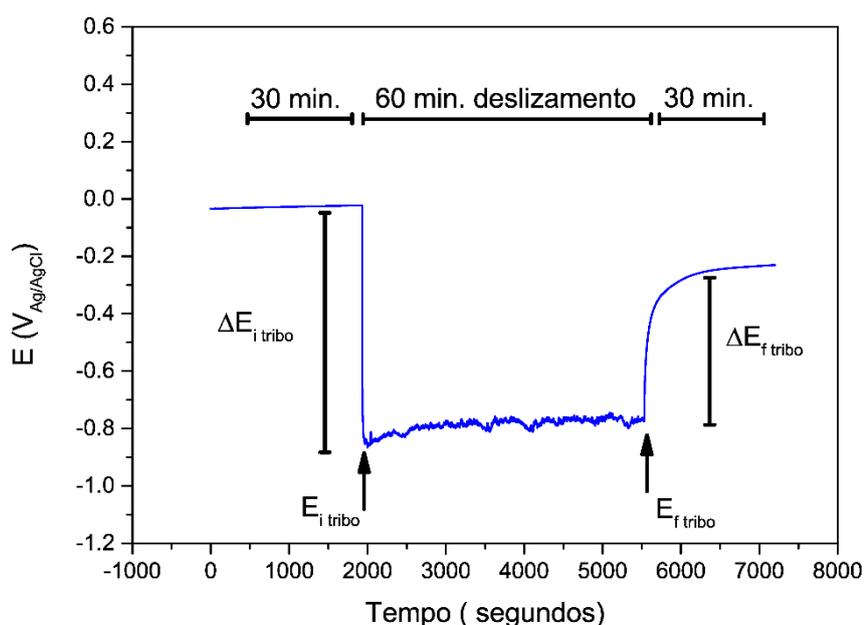


Figura 71: Parâmetros das curvas de potencial nas avaliações de tribocorrosão

Para as avaliações de corrente, o parâmetro de corrente inicial (I_i) é aquele obtido no período inicial de 30 minutos de repouso. Iniciado o deslizamento há aumento da corrente, com um pico inicial máximo, registrado como $I_{\text{máximo}}$. Durante o período de deslizamento há oscilações da corrente, sendo a diferença entre a corrente máxima e corrente mínima registrada representada pelo parâmetro ΔI_{tribo} . A área abaixo da corrente durante o deslizamento foi integrada em função do tempo para obtenção da carga, denominada como carga Q ($Q = \int i \times d \times t$). Ao término do deslizamento há queda dos valores de corrente, sendo registrada ao término dos 30 de repouso e recuperação como corrente final, I_f , estando em valores próximos ao inicial.

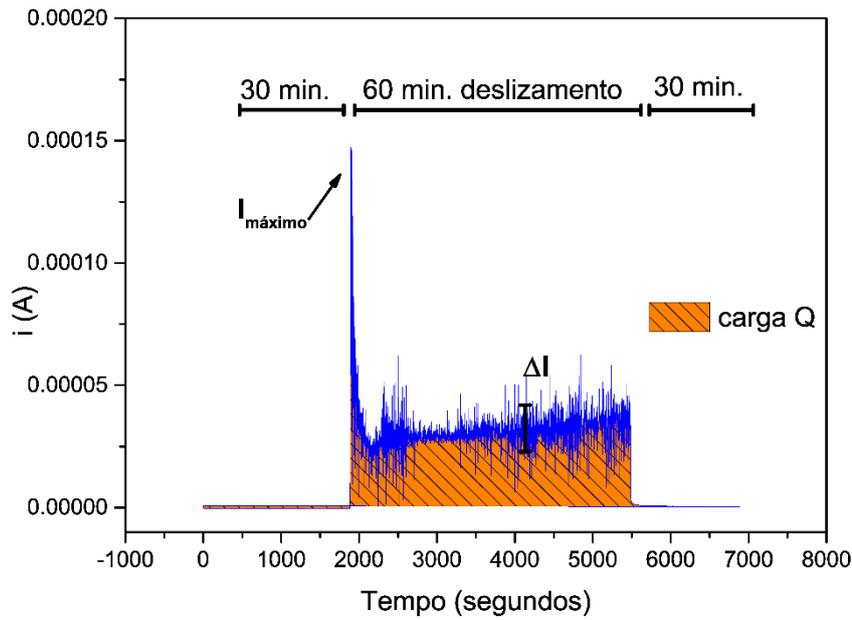


Figura 72: Parâmetros das curvas de corrente nas avaliações de tribocorrosão

O coeficiente de atrito foi registrado apenas durante o período de deslizamento. Os parâmetros obtidos foram o coeficiente médio C_{med} e ΔC_{tribo} , que correspondeu a diferença entre a maior e o menor valor de coeficiente de atrito, registrado nas oscilações do coeficiente durante o período. Esta diferença ΔC_{tribo} , assim como a obtida nas avaliações de corrente ΔI_{tribo} , representam a amplitude das oscilações da corrente.

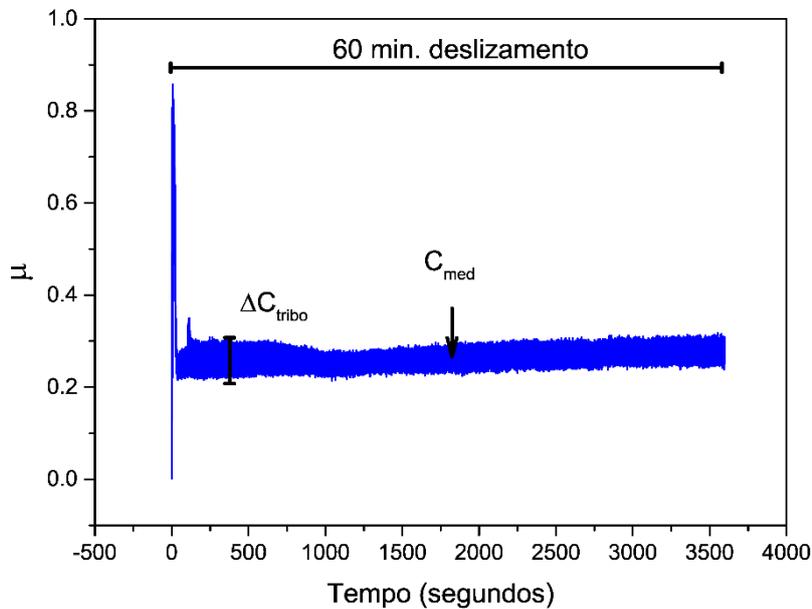


Figura 73: Parâmetros de coeficiente de atrito nas avaliações de tribocorrosão.

Tabela 28: Parâmetros de avaliação de tribocorrosão

	Sigla	Parâmetro
Potencial	E_i	Potencial inicial
	$\Delta E_{i \text{ tribo}}$	Diferença do potencial com início do deslizamento
	$E_{i \text{ tribo}}$	Potencial inicial durante deslizamento
	$E_{f \text{ tribo}}$	Potencial final durante deslizamento
	$\Delta E_{f \text{ tribo}}$	Diferença do potencial com final do deslizamento
	E_f	Potencial final
Corrente	I_i	Corrente inicial
	$I_{\text{máximo}}$	Corrente máxima durante deslizamento
	ΔI_{tribo}	Amplitude das oscilações de corrente durante deslizamento
	Q	Carga obtida pela integral da corrente por tempo
	I_f	Corrente final
Coeficiente de atrito	ΔC_{tribo}	Amplitude das oscilações do coeficiente de atrito durante deslizamento
	C_{med}	Coeficiente de atrito médio durante deslizamento

A microdureza dos materiais avaliados é apresentada na Figura 74. A ordem crescente de dureza das ligas foi NiCr <Ti c.p.<Ti6Al4V.

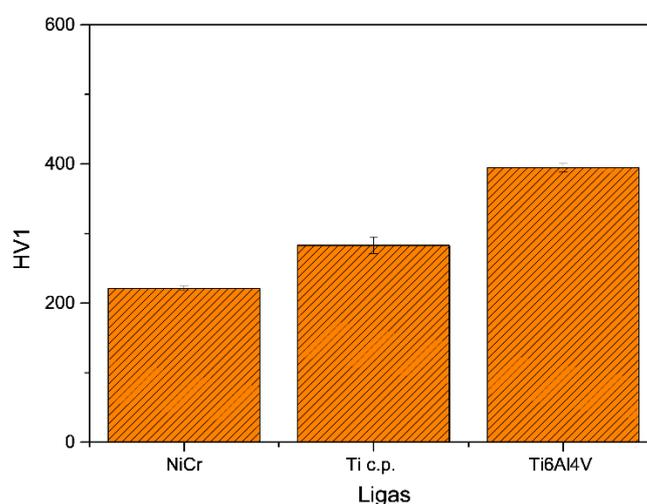


Figura 74: Microdureza de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V .

A liga NiCr apresentou dureza em valores próximos ao fornecido pelo fabricante de 250 HV, mesmo após o processo de fundição, com dureza de 221 HV. O titânio e a liga de titânio avaliados foram na forma de chapa, cuja dureza não foi fornecida pelo fabricante. A microdureza medida para o Ti c.p. foi de 283 HV, sendo maior do que a fornecida pelo fabricante de 238 HV na forma de barra. Para a liga Ti6Al4V a dureza medida na chapa foi de 393 HV, também maior a dureza informada pelo fabricante para barra de 327 HV (33 HRC).

Em avaliações de tribocorrosão, o sinergismo ou interação entre corrosão e atrito pode ser avaliado através do volume perdido durante as avaliações [130,131]. A norma ASTM G 99-05 [130] indica a pesagem inicial e final da amostra em gramas, e a diferença entre as medidas para a conversão do volume total perdido durante a análise, como na equação 7, onde V é o volume total perdido em mm^3 , M a massa total perdida em g , e ρ a densidade da liga em g/cm^3 . A partir deste dado de volume total (V_{TOT}) podem ser calculados o volume referente a corrosão (V_{COR}), o volume referente ao desgaste mecânico (V_{MEC}), e o sinergismo entre corrosão e desgaste mecânico (S), como na equação 8 [131]. O cálculo da componente de corrosão é baseado nas medidas eletroquímicas e propriedades do material, sendo utilizada a Lei de Faraday, apresentada na equação 9, onde Q é a carga gerada, M é o peso atômico, n é o número de valência, F é a constante de Faraday (96500 C/mol) e ρ é a densidade do material.

$$V_{Tot} = \frac{M}{\rho} \times 1000, \quad (7)$$

$$V_{Tot} = V_{cor} + V_{mec} + S, \quad (8)$$

$$V_{cor} = \frac{QM}{nF\rho}, \quad (9)$$

A massa perdida é um parâmetro necessário para o cálculo dos volumes perdidos de corrosão e de atrito, cuja razão permite classificar o mecanismo predominante de degradação [131]. Sendo assim, há necessidade de precisão para validação dos cálculos a partir dos parâmetros obtidos. Entretanto, há dificuldade de obtenção de perda de massa quando esta é baixa, como nas avaliações de tribocorrosão em fluido corpóreo de ligas passivas, devido à baixa precisão de pesagem em balança analítica convencional, a qual é limitada para valores abaixo de 1mg. Para as avaliações de tribocorrosão deste estudo, a variação esteve associada a faixa de erro da balança com pode ser visto no exemplo de avaliação de tribocorrosão em saliva pH 6,0 na Tabela 29, dos materiais avaliados neste estudo.

Tabela 29 – Medidas gravimétricas obtidas com balança e com confocal.

	ΔM (balança)	Volume (confocal)	ΔM (confocal)
Ti6Al4V	0,00190g $\pm 0,0004$	0,0509mm ³ $\pm 0,00042$	0,000299g $\pm 0,00007$
NiCr	0,00135g $\pm 0,0011$	0,0097mm ³ $\pm 0,00034$	0,000079g $\pm 0,00004$
Ti c.p.	0,00250g $\pm 0,0014$	0,0518mm ³ $\pm 0,00018$	0,000233g $\pm 0,00002$

A literatura menciona técnicas para obtenção do volume perdido que utilizam perfilômetro e interferômetro ótico de não-contato [53,123], e microscopia confocal de varredura a laser [5]. O uso de perfilômetro permite a obtenção de largura e profundidade da trilha de desgaste, que multiplicado pelo comprimento da trilha fornece o volume perdido. O interferômetro além dos dados de largura e profundidade da trilha fornece também o volume perdido, mas com resolução inferior ao microscópio confocal. Como forma de obtenção do parâmetro volume a partir da microscopia confocal de varredura a laser, ESPALLARGAS *et al.* [105] se baseou em medidas de largura e profundidade de 3 pontos da trilha de desgaste, extrapolando a medida para toda trilha e obtenção do volume. Baseado nas variações de técnicas de obtenção de volume presentes na literatura e na dificuldade de obtenção da massa perdida através de balança convencional analítica, optou-se pela obtenção do volume perdido por microscopia confocal como alternativa ao uso da balança.

A microscopia confocal com apoio do programa Conformap permitiu obter a reconstrução 3D da trilha circular completa para a obtenção do volume. Um exemplo da reconstrução 3D obtida é apresentado na Figura 75. A partir da reconstrução 3D da trilha de desgaste completa, foi delimitada a área ao redor da trilha para ser considerada pelo software como superfície “zero”, sendo todos vales, ou áreas subsuperficiais incluídos no cálculo de integração polinomial de ordem variável em função das superfícies feito pelo software Conformap para a obtenção do volume. Um exemplo do processo de delimitação da área para cálculo do polinômio e obtenção do parâmetro de volume é apresentado na Figura 76 (a).

A validação da técnica foi feita através da comparação com resultados da literatura. Como exemplo, o volume encontrado para a liga Ti6Al4V em saliva pH 6,0 foi de 0,0509 mm³ (Tabela 29) encontrou-se em similaridade de grandeza com o volume encontrado por SIVAKUMAR *et al.*[123] em avaliações de tribocorrosão, com mesmo parâmetro de carregamento e frequência em saliva artificial pH5,3, de 0,0326 mm³ para liga Ti6Al4V. A vantagem desta forma de aquisição em sinergia com a ferramenta do software, permite considerar todas alterações de altura e largura encontradas ao longo de toda trilha, ao invés de estimar a partir de poucos pontos que poderiam não representar a trilha formada. Somado a isso, comparando os valores obtidos de massa perdida, a diferença encontrada demonstra a dificuldade de precisão do resultado obtido com a pesagem com balança analítica convencional, uma vez que o volume desgastado obtido por microscopia confocal convertido em massa perdida encontra-se em valor mais baixo, de menor grandeza, que encontrado pela pesagem em balança analítica convencional, observados na Tabela 29, e em similaridade de grandeza com valores encontrados para a liga Ti6Al4V em saliva em medidas encontradas na literatura.

O resultado obtido através das medidas de confocal contorna a dificuldade da precisão de casas decimais necessárias, a qual não foi obtida com a balança convencional analítica para avaliações de tribocorrosão, onde a perda de massa é de valor baixo, o que poderia comprometer as análises que utilizam como base estes valores. A avaliação de volume pela técnica de microscopia confocal permitiu a obtenção de volume desgastado em menor grandeza sendo de maior precisão para as avaliações de tribocorrosão

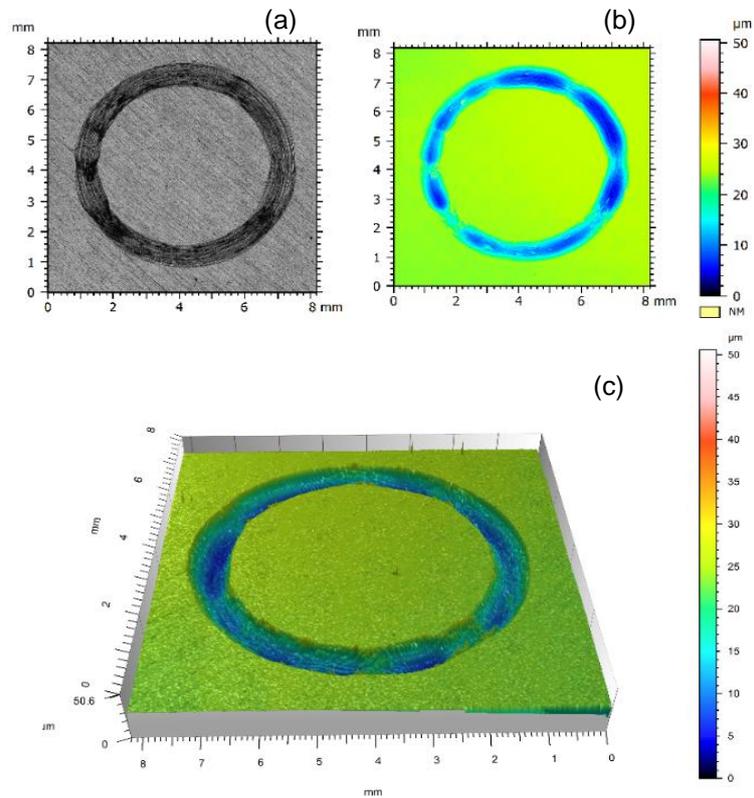


Figura 75: Imagem obtida por microscopia confocal em 2D (a), imagem com escala de profundidade (b), e a reconstrução 3D (c) da liga Ti6Al4V em avaliação de tribocorrosão ao ar com escala de profundidade.

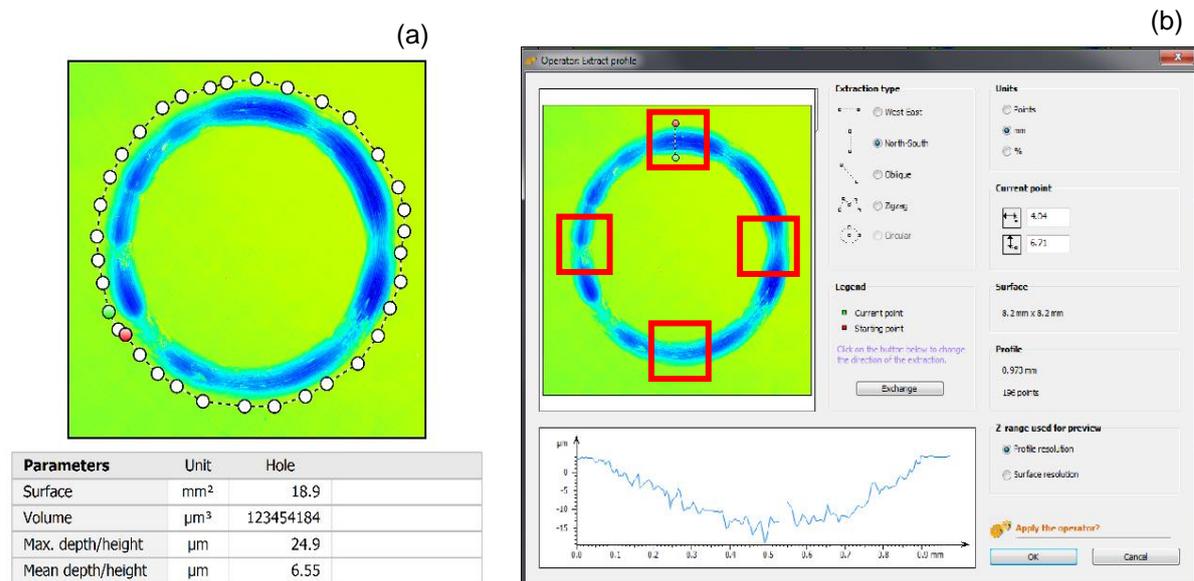


Figura 76: Volume e perfil obtidos por microscopia confocal. Delimitação da área para cálculo (a) e seleção dos 4 trechos (quadrados vermelhos) com 1 dos perfis (trecho superior) em (b), da liga Ti6Al4V em avaliação de desgaste ao ar.

As caracterizações de superfície dos materiais após as avaliações de tribocorrosão foram realizadas com imagens de MEV e de microscopia confocal. As avaliações de microscopia confocal tiveram como objetivo a obtenção de parâmetro como perfil da trilha de desgaste e volume perdido. Para todas avaliações de tribocorrosão as imagens de confocal permitiram observar o aspecto completo da trilha de desgaste e de alguns de seus trechos. Nas imagens de reconstrução 3D, também foram selecionados trechos da trilha para obtenção de perfis transversais para definição dos diferentes padrões de desgaste gerados pelo deslizamento. Para esta análise, foram selecionados 4 trechos da trilha de cada corpo de prova, e avaliados 3 perfis de cada um desses trechos. O posicionamento de cada trecho foi selecionado a 90° do trecho anterior, como se mostra na Figura 76(b) as marcações feitas. A Figura 76(b) também apresenta a seleção de um dos 3 perfis dentro do trecho. Um exemplo do perfil obtido, e das medidas realizadas de maior largura e maior profundidade é apresentado sequencialmente na Figura 77.

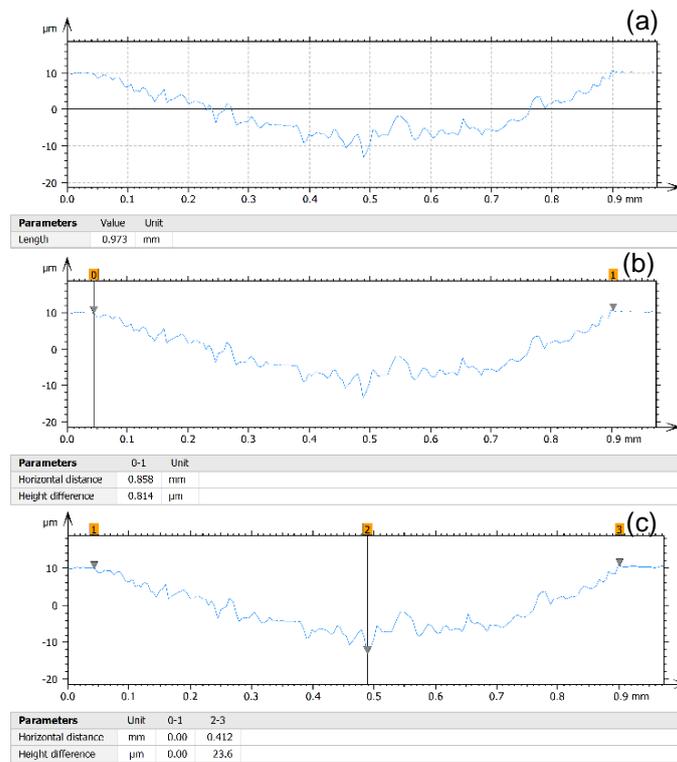


Figura 77: Perfil da trilha de desgaste obtido (a), obtenção das medidas de maior largura (b), e de maior profundidade (c) da liga Ti6Al4V em avaliação de desgaste ao ar.

5.4.1 Água destilada e Ar

As primeiras avaliações de tribocorrosão foram realizadas em água destilada. Adicionalmente, foram realizadas avaliações de desgaste ao ar, que permitiram qualificar os materiais quanto a propriedade mecânica de resistência ao desgaste puramente mecânico. Considerando que em água destilada o processo de corrosão é desprezível para os materiais estudados, estas avaliações permitiram qualificar a componente mecânica da tribocorrosão para as ligas, em meio lubrificado que tem influência no comportamento do desgaste.

A Figura 78 apresenta a evolução do potencial por 1 hora, como etapa inicial às avaliações de tribocorrosão, para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em água destilada, com os respectivos parâmetros na Tabela 29.

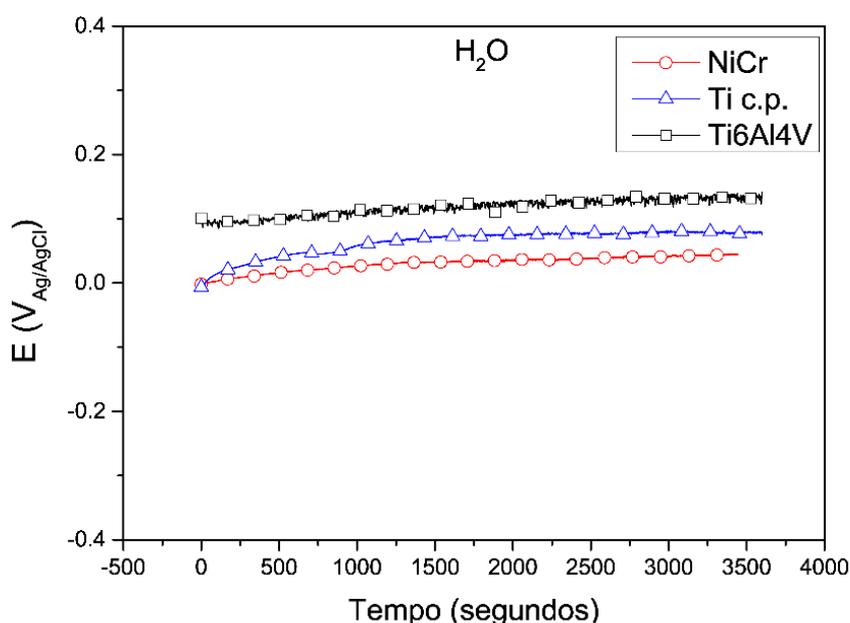


Figura 78: Potencial de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V no período de estabilização das avaliações de tribocorrosão em água destilada .

Tabela 30: Média e desvio padrão dos parâmetros de potencial de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V no período de estabilização das avaliações de tribocorrosão em água destilada.

Liga	E (V _{Ag/AgCl})		
	E _i (V _{Ag/AgCl})	E _f (V _{Ag/AgCl})	ΔOCP (V _{Ag/AgCl})
NiCr	-0,011 ±0,027	0,077 ±0,017	0,091 ±0,032
Ti c,p,	0,003 ±0,012	0,045 ±0,028	0,042 ±0,030
Ti6Al4V	0,111 ±0,055	0,147 ±0,043	0,036 ±0,041

As curvas de potencial durante o deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em água destilada são apresentadas na Figura 79, com os respectivos parâmetros mostrados na Tabela 31. Uma vez que a água destilada apresenta alta resistividade, a avaliação de corrente durante o deslizamento indicaria apenas a queda ôhmica e não efetivamente um aumento de corrente quando da remoção mecânica do filme ou outro efeito eletroquímico na interface material/água destilada. Sendo assim, não foram realizadas avaliações de corrente para água destilada.

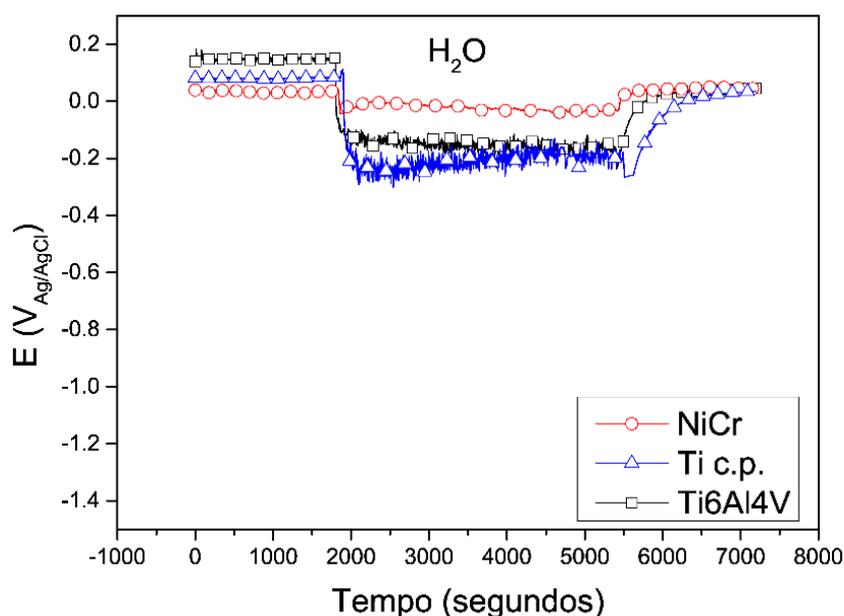


Figura 79: Potencial de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V durante deslizamento nas avaliações de tribocorrosão em água destilada .

Tabela 31: Média e desvio padrão dos parâmetros de potencial de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V durante deslizamento nas avaliações de tribocorrosão em água destilada.

Liga	E(V _{Ag/AgCl})					
	E _i (V _{Ag/AgCl})	Deslizamento				E _f (V _{Ag/AgCl})
		ΔE _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _f tribo (V _{Ag/AgCl})	ΔE _f tribo (V _{Ag/AgCl})	
NiCr	0,045 ±0,077	-0,078 ±0,013	-0,033 ±0,006	-0,032 ±0,007	-0,076 ±0,016	0,058 ±0,006
Ti c,p,	0,084 ±0,006	-0,357 ±0,011	-0,273 ±0,006	-0,229 ±0,003	-0,313 ±0,008	0,038 ±0,005
Ti6Al4V	0,140 ±0,004	-0,249 ±0,006	-0,106 ±0,002	-0,158 ±0,004	-0,300 ±0,008	0,056 ±0,015

Para avaliação de desgaste ao ar, foi registrado coeficiente de atrito durante 60 minutos de deslizamento seguindo os mesmos parâmetros utilizados para os ensaios com meio eletrolítico de avaliações de tribocorrosão. Os coeficientes de atrito registrado

durante as avaliações com água destilada e ao ar são apresentados na Figura 80. Os parâmetros de coeficiente de atrito obtidos ao ar e em água destilada estão na Tabela 32.

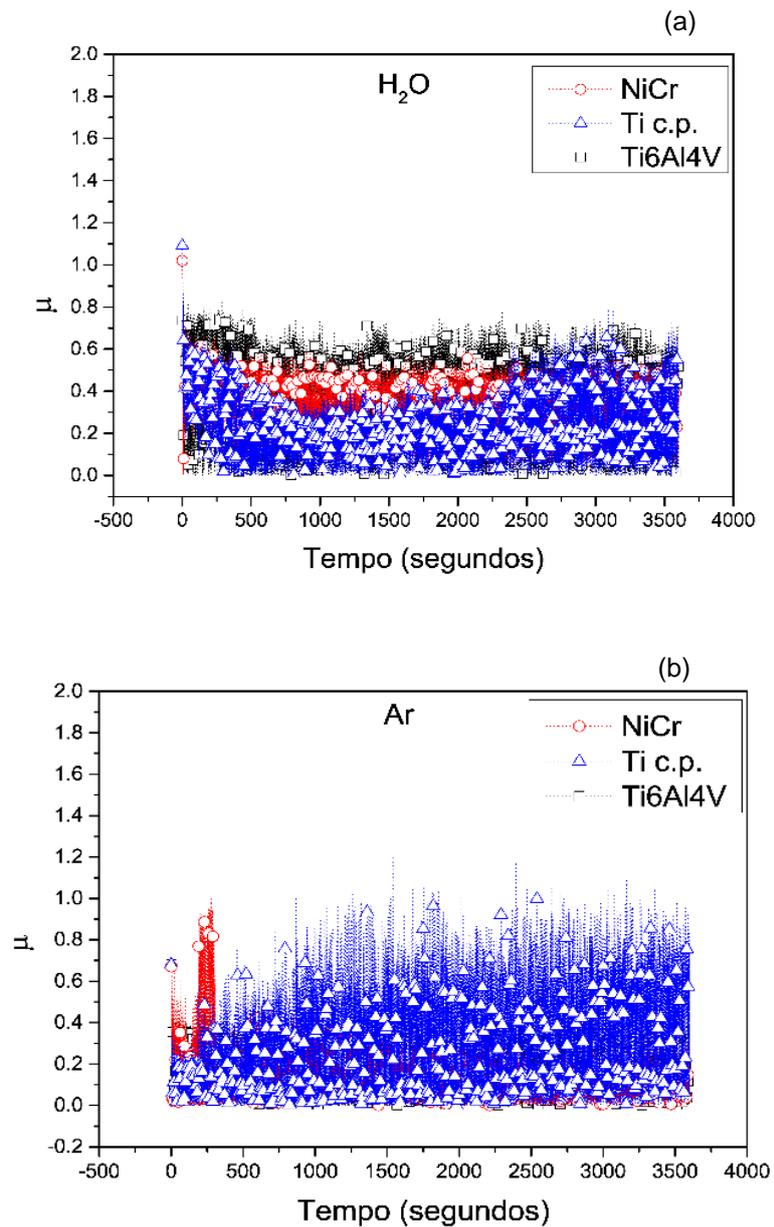


Figura 80: Coeficiente de atrito de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V durante deslizamento em água destilada(a) e ao ar (b).

Tabela 32: Média e desvio padrão dos parâmetros do coeficiente de atrito de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V durante deslizamento em água destilada e ao ar.

	Liga	Coeficiente de atrito	
		Deslizamento	
		ΔC_{tribo}	C_{med}
H ₂ O	NiCr	0,438 ±0,032	0,264 ±0,048
	Ti c,p,	0,773 ±0,046	0,221 ±0,032
	Ti6Al4V	0,587 ±0,067	0,279 ±0,035
Ar	NiCr	0,507 ±0,039	0,385 ±0,079
	Ti c,p,	1,147 ±0,046	0,685 ±0,082
	Ti6Al4V	0,640 ±0,028	0,547 ±0,094

A evolução do potencial com o tempo é a técnica mais utilizada para avaliação da tribocorrosão [51,52,77,104,133]. No início do deslizamento, foi observada uma queda imediata do potencial devido à remoção mecânica do filme passivo existente [12,23,34,66,68,103,113]. O Ti c.p. apresentou o maior ΔE_{tribo} de $-357\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$, seguido da liga de Ti6Al4V com $-249\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$ e para liga NiCr com valor de $-78\text{mV}_{\text{Ag/AgCl}}$. Uma vez que o processo de corrosão é desprezível em água destilada não foram encontradas diferenças entre o potencial inicial e final durante deslizamento para as ligas. Ao término do deslizamento todas ligas apresentaram capacidade de repassivação com potencial final próximo aos apresentados no início da avaliação e sem diferenças significativas para o apresentado no final das avaliações de potencial do período de estabilização.

A diferença observada durante o deslizamento pode estar mais ligada a propriedade mecânica da liga, que quando menos resistente ao desgaste, apresentará maior área de remoção mecânica em virtude da maior penetração do contracorpo na superfície, formando uma trilha mais larga. Uma vez que o potencial obtido é misto entre a área desgastada e área não desgastada, quanto maior a área desgastada maior a fração correspondente a esta no potencial misto da liga, produzindo um potencial misto mais baixo que nas ligas onde a resistência ao desgaste é maior, com menor penetração do contracorpo para formação da trilha de desgaste.

O coeficiente de atrito apresentou diferenças quando comparadas as avaliações ao ar e a água destilada. Tanto o coeficiente médio como a amplitude das oscilações de coeficiente de atrito, representado pelo parâmetro ΔC_{tribo} , foram maiores ao ar, devido ao efeito lubrificante da presença da solução no desgaste.

BARRIL *et al.* [49] avaliaram Ti6Al4V ao ar em solução de NaCl 0.9% e ALANSARI *et al.* [123] avaliaram Ti c.p. ao ar em solução de Ringer. Nos estudos citados, assim como nesse estudo, o coeficiente de atrito ao ar foi maior que em

presença de soluções [49,123]. Entretanto, BRANCO *et al.* [35] avaliaram Ti6Al4V em desgaste ao ar e em tribocorrosão em água, saliva artificial e saliva humana coletada. Os autores encontraram o coeficiente de atrito ao ar mais baixo que nas soluções, sendo o maior coeficiente de atrito para água, ao contrário do observado no mencionado estudo.

As caracterizações de superfície das ligas tiveram como objetivo a obtenção de parâmetro como perfil da trilha de desgaste e volume perdido. Não foram realizadas avaliações com imagens de MEV, apenas com microscopia confocal.

Os perfis obtidos das trilhas de desgaste são apresentados nas Figuras 81, 82 e 83. Para todos os materiais, o perfil em água destilada foi mais raso e mais estreito que os perfis produzidos em ensaios ao ar, devido ao efeito lubrificante da solução. O titânio e a liga de titânio apresentaram perfis na mesma magnitude, e maiores que a liga fundida, tanto em água destilada como ao ar.

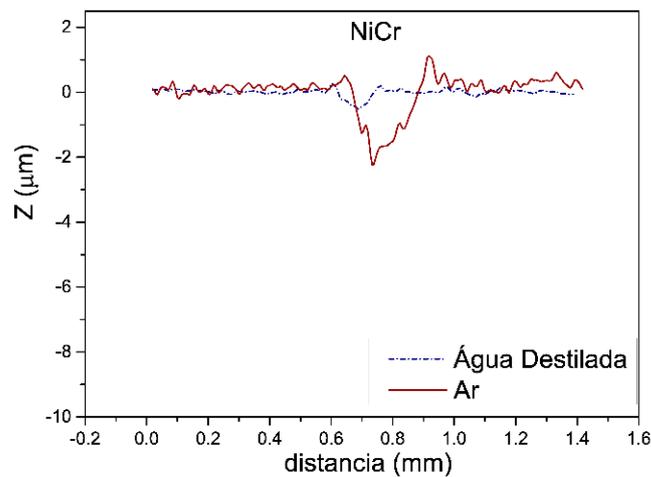


Figura 81: Perfil de desgaste obtido por confocal para NiCr durante deslizamento em água destilada e ao ar.

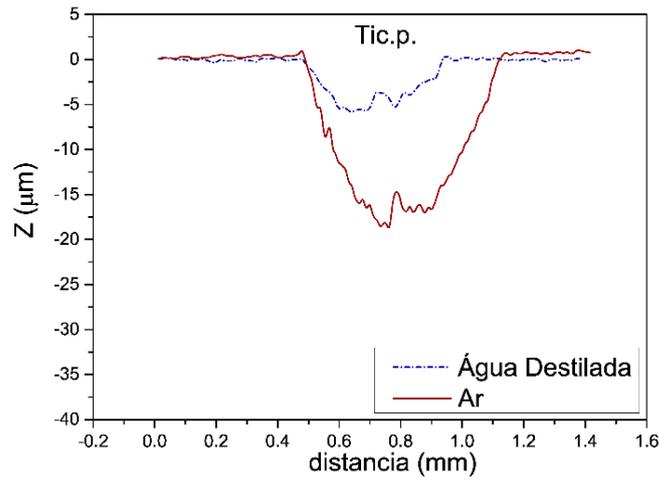


Figura 82: Perfil de desgaste obtido por confocal para Ti c.p. durante deslizamento em água destilada e ao ar.

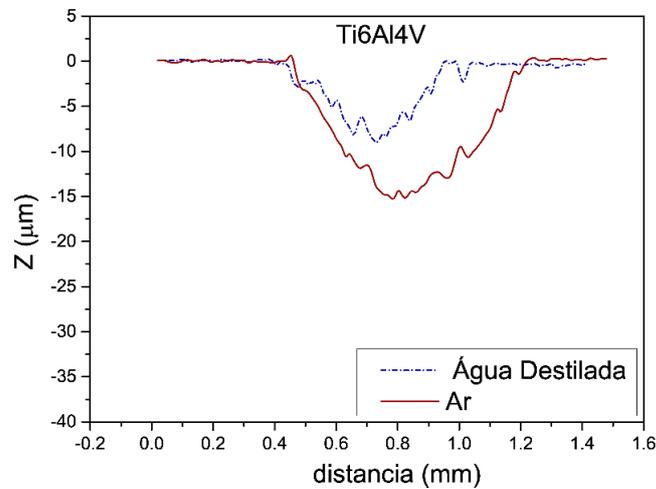


Figura 83: Perfil de desgaste obtido por confocal para Ti6Al4V durante deslizamento em água destilada e ao ar.

O volume obtido da trilha de desgaste foi convertido em taxa de desgaste através da equação (10) utilizada por LEPICKA *et al* [144].

$$taxa\ de\ desgaste\ \frac{mm^3}{N.m} = \frac{volume\ de\ desgaste\ (mm^3)}{carga\ aplicada\ (N) \times distancia\ percorrida\ (m)} \quad (10)$$

A taxa de desgaste dos materiais nas avaliações de tribocorrosão em água destilada e ao ar é apresentada na Figura 84.

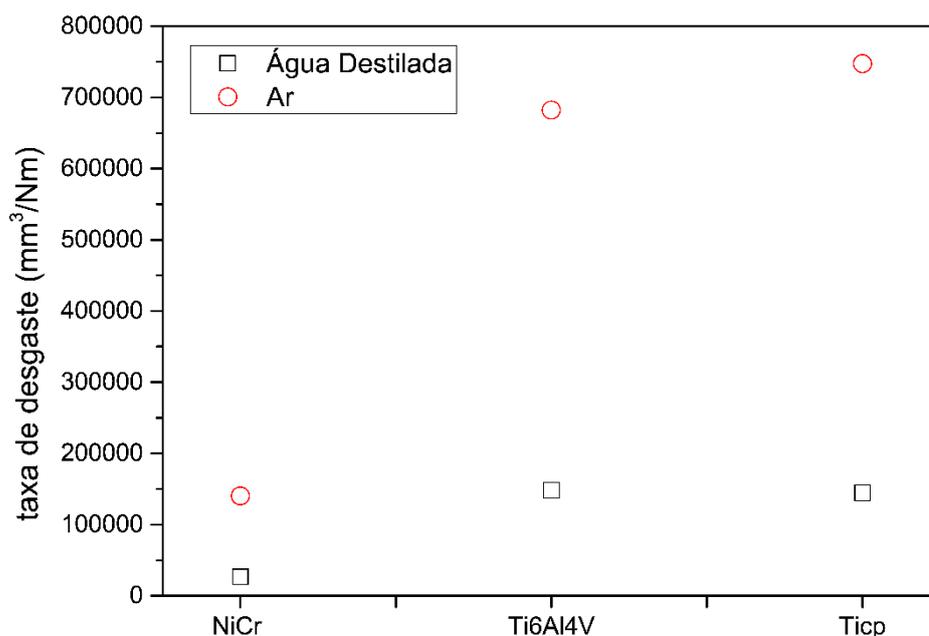


Figura 84: Taxa de desgaste de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em água destilada e ao ar.

Os materiais apresentaram menores taxas de desgaste em água destilada do que ao ar, em função do efeito lubrificante do meio. A liga fundida apresentou a melhor resistência nas condições de tribocorrosão avaliadas. Em água destilada o titânio e a liga de titânio apresentaram taxas de desgaste similares, mas ao ar o Ti c.p. apresentou maior taxa, sendo também a de maior taxa de desgaste nas condições testadas.

Entre os materiais, as diferenças nos parâmetros obtidos estão diretamente relacionadas com as propriedades mecânicas, características de topografia de superfície, composição química e estrutura cristalina das ligas [12]. A partir da avaliação de tribocorrosão, tanto pelo parâmetro C_{med} , como de ΔC_{tribo} e de taxa de desgaste, a classificação de resistência ao desgaste ao ar para as ligas foi NiCr > Ti6Al4V > Ti c.p.. Em água destilada onde o processo de corrosão é desprezível para os materiais testados, a classificação de resistência à corrosão dos materiais foi NiCr > Ti6Al4V \cong Ti c.p..

5.4.2 Saliva Artificial

A condição de teste desaperada não pode ser adaptada às condições de ensaio de tribocorrosão, assim como a manutenção da temperatura em 37 °C, sendo então realizada essa avaliação em temperatura ambiente e meio naturalmente aerado.

Apesar da não detecção de interação galvânica entre titânio ou liga de titânio e a liga fundida na avaliação de resistência à corrosão, optou-se por avaliar o efeito da interação galvânica nas avaliações de tribocorrosão para o Ti c.p. e para as ligas NiCr e Ti6Al4V em saliva artificial. A opção baseou-se no fato de que durante o deslizamento há remoção de filme passivo da liga, levando a uma queda de potencial da liga em deslizamento, gerando, portanto, uma potencial interação galvânica e esta interação poderia afetar o comportamento sob conjunto.

Sendo assim, as avaliações de resistência à tribocorrosão em saliva artificial, de pH 3,0 e pH 6,0, foram realizados em condições isoladas para cada material (WE1) e em pares acoplados para formar uma interação galvânica (WE1+WE2) na razão 3:1. No caso dos pares, o potencial e correntes mistos são equivalentes ao obtido entre as áreas passivas e desgastadas de WE1, misto com WE2 pelo acoplamento feito utilizando um ZRA (amperometria de resistência zero).

A evolução de potencial durante as avaliações de tribocorrosão para o Ti c.p. e para as ligas NiCr e Ti6Al4V em solução de saliva artificial em função do pH e em função da interação galvânica são apresentadas nas Figuras 85, 86 e 87, e os parâmetros correspondentes na Tabela 33. Em todas as avaliações de tribocorrosão do titânio e da liga de titânio foram inseridos os limites correspondentes ao pH das soluções avaliadas baseados no diagrama E x pH do sistema Ti-H₂O [142], para fundamentar uma interpretação termodinâmica.

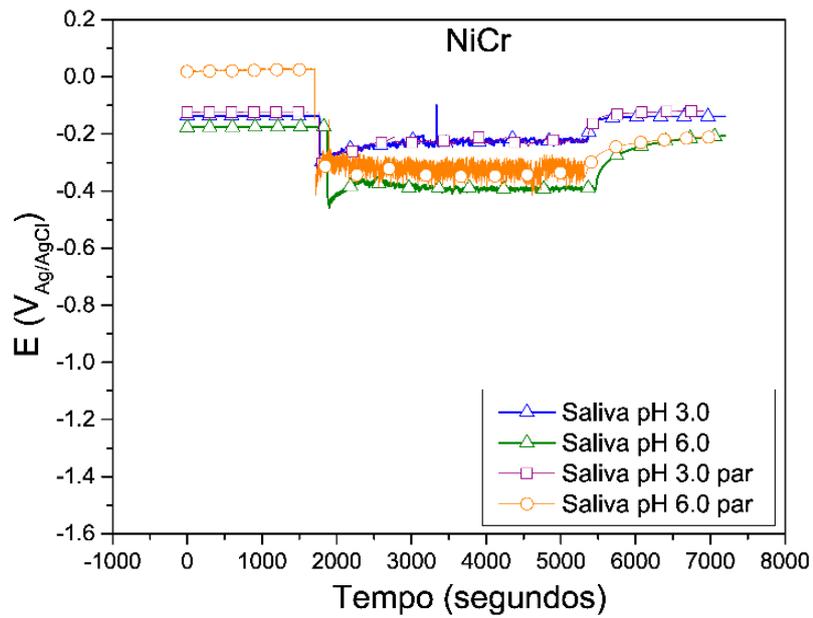


Figura 85: Potencial durante deslizamento de NiCr em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica NiCr /Ti c.p.

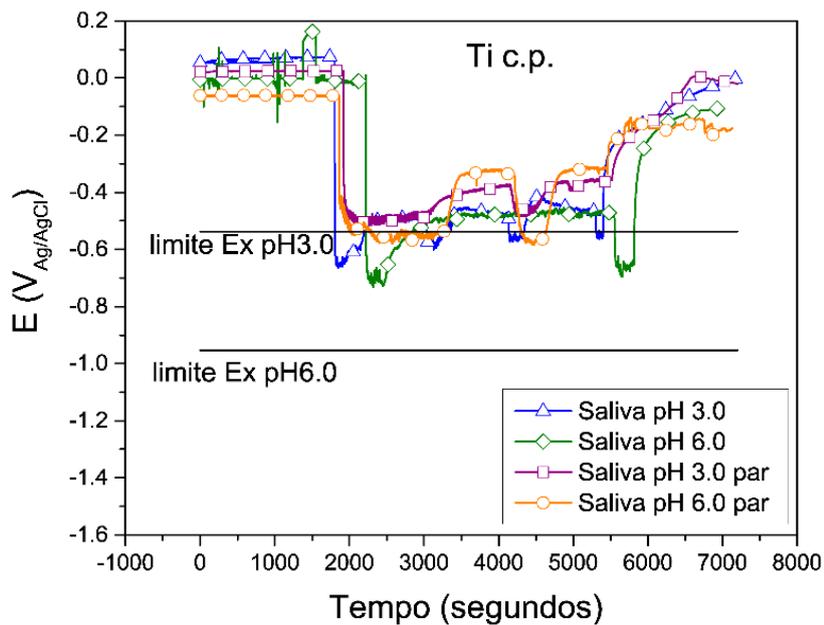


Figura 86: Potencial durante deslizamento de Ti c.p. em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica Ti c.p./ NiCr. As linhas representam o limite termodinâmico corresponde ao digrama $E \times pH$ de Ti.

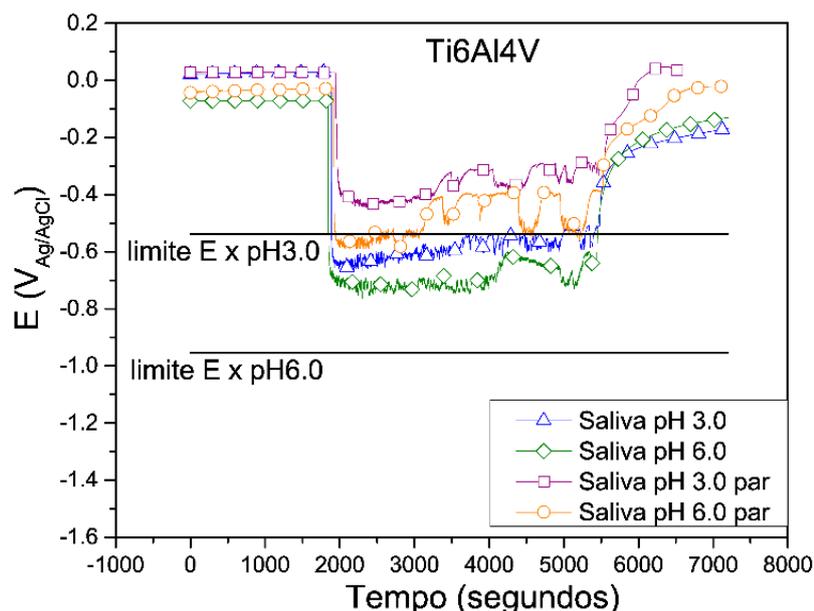


Figura 87: Potencial durante deslizamento de Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica Ti6Al4V/NiCr. As linhas representam o limite termodinâmico corresponde ao digrama E x pH de Ti.

Tabela 33: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos de potencial durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em saliva artificial e em função do pH e da interação galvânica.

Liga /	Solução pH	E (V _{Ag/AgCl})					
		E _i (V _{Ag/AgCl})	Deslizamento				E _f (V _{Ag/AgCl})
			ΔE _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _f tribo (V _{Ag/AgCl})	ΔE _f tribo (V _{Ag/AgCl})	
NiCr	Saliva pH 3,0	-0,122 ±0,019	-0,170 ±0,013	-0,293 ±0,006	-0,229 ±0,002	-0,106 ±0,021	-0,117 ±0,031
	Saliva pH 6,0	-0,181 ±0,056	-0,239 ±0,048	-0,420 ±0,042	-0,360 ±0,044	-0,170 ±0,048	-0,190 ±0,099
NiCr / Ti c,p,	Saliva pH 3,0	-0,123 ±0,025	-0,181 ±0,027	-0,304 ±0,046	-0,226 ±0,038	-0,103 ±0,045	-0,119 ±0,027
	Saliva pH 6,0	0,020 ±0,067	-0,340 ±0,088	-0,360 ±0,049	-0,326 ±0,042	-0,134 ±0,051	-0,192 ±0,083
Ti c,p,	Saliva pH 3,0	0,041 ±0,056	-0,676 ±0,027	-0,635 ±0,029	-0,514 ±0,096	-0,502 ±0,039	-0,012 ±0,002
	Saliva pH 6,0	-0,045 ±0,020	-0,674 ±0,040	-0,719 ±0,019	-0,689 ±0,066	-0,579 ±0,046	-0,110 ±0,019
Ti c,p, / NiCr	Saliva pH 3,0	0,021 ±0,048	-0,510 ±0,036	-0,489 ±0,028	-0,361 ±0,048	-0,382 ±0,041	-0,020 ±0,022
	Saliva pH 6,0	-0,010 ±0,034	-0,534 ±0,042	-0,544 ±0,033	-0,330 ±0,061	-0,144 ±0,035	-0,186 ±0,024
Ti6Al4V	Saliva pH 3,0	0,026 ±0,047	-0,560 ±0,021	-0,626 ±0,020	-0,537 ±0,047	-0,327 ±0,019	-0,110 ±0,083
	Saliva pH 6,0	-0,065 ±0,031	-0,710 ±0,024	-0,775 ±0,070	-0,720 ±0,029	-0,533 ±0,060	-0,187 ±0,033
Ti6Al4V / NiCr	Saliva pH 3,0	0,030 ±0,047	-0,436 ±0,035	-0,407 ±0,052	-0,295 ±0,043	-0,324 ±0,032	-0,031 ±0,014
	Saliva pH 6,0	-0,043 ±0,038	-0,539 ±0,044	-0,582 ±0,027	-0,512 ±0,019	-0,469 ±0,028	-0,022 ±0,011

Antes do deslizamento, para todos os materiais em todas as condições avaliadas, o OCP foi estabelecido sem diferenças significativas para os materiais em função da mudança de pH, assim como não identificada ocorrência de interação galvânica ($p > 0,05$).

Iniciado o deslizamento, o filme óxido das ligas é removido mecanicamente, depassivação, caracterizado nas curvas pela queda do potencial. A liga NiCr não apresentou diferenças significativas entre os parâmetros durante o deslizamento, apresentado o menor ΔE_{tribo} quando comparado a Ti c.p. e Ti6Al4V, recuperando-se aos valores iniciais quando o deslizamento interrompido ($p > 0,05$). Assim como NiCr, as ligas de titânio recuperaram-se aos valores de potencial iniciais quando o deslizamento foi interrompido ($p > 0,05$). O NiCr apresentou menores quedas de potencial durante o deslizamento, com $E_{i \text{ tribo}}$ de -293mV pH3,0 e -420mV pH 6,0, quando comparado ao de Ti c.p. -676mV pH 3,0 e -674mV pH 6,0, e de Ti6Al4V -560mV pH 3,0 e -710mV pH 6,0. Esse comportamento de NiCr, durante o deslizamento, pode indicar uma menor tendência à corrosão ou tribocorrosão [52].

ALVES *et al.* [12] também observaram para Tic.p. em saliva artificial -10mV de potencial antes do deslizamento, com queda de potencial durante o deslizamento para -820mV, que assim como nesse estudo, se manteve em domínio de passivação durante o deslizamento. LICAUSI *et al.* [66] avaliaram Ti6Al4V em saliva artificial obtendo potencial inicial de deslizamento de -627mV e capacidade de repassivação ao término do deslizamento, assim como observado nesse estudo.

As flutuações no potencial observadas durante o deslizamento estão associadas a uma competição entre a queda do potencial devido à depassivação de uma nova região, e o aumento do potencial devido à repassivação da área mais recente desgastada [51,63,66,73,124,133]. A tendência de aumento do potencial durante o deslizamento, observado pela diferença entre $E_{f \text{ tribo}}$ e $E_{i \text{ tribo}}$, representa uma predominância de repassivação ($E_{f \text{ tribo}} - E_{i \text{ tribo}} > 0$), sendo esse comportamento observado em todas as avaliações com saliva. Esta observação pode ser também um indicativo de possível repassivação ao término do deslizamento, como ocorreu para Ti c.p., NiCr e Ti6Al4V.

A interação galvânica não identificada nas avaliações de resistência à corrosão, apresentou afetar o comportamento em tribocorrosão. Os pares, Ti6Al4V/NiCr e Tic.p./NiCr, apresentaram valores de $E_{i \text{ tribo}}$ e $E_{f \text{ tribo}}$ maiores, com maiores flutuações de potencial durante o deslizamento, do que nas avaliações dos materiais isoladas. É importante ressaltar que as interações galvânicas, Tic.p./NiCr e Ti6Al4V/NiCr, tendem a estabilizar as ligas de titânio no domínio passivo termodinâmico durante o deslizamento, como visto nas Figuras 86 e 87. Na condição isolada, o Ti c.p. apresentou flutuações

entre os domínios de passivação e de corrosão e o Ti6Al4V, em avaliação isolada, permaneceu no domínio corrosivo durante todo o período do deslizamento. CORNE *et al.* [145] avaliaram pares de Ti6Al4V/Ti c.p. na saliva artificial e também identificaram influência no comportamento do potencial de tribocorrosão, diminuindo a tendência à corrosão na condição de par.

A corrente avaliada durante deslizamento nas avaliações de tribocorrosão para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V, e suas interações galvânicas são apresentadas nas Figuras 88, 89 e 90, e seus respectivos parâmetros na Tabela 34.

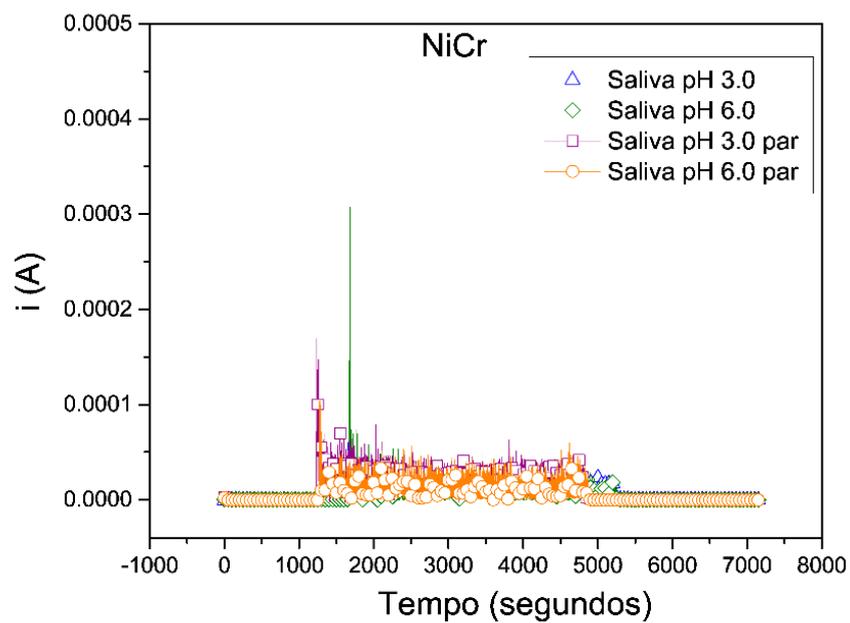


Figura 88: Corrente durante deslizamento de NiCr em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica NiCr/Ti c.p..

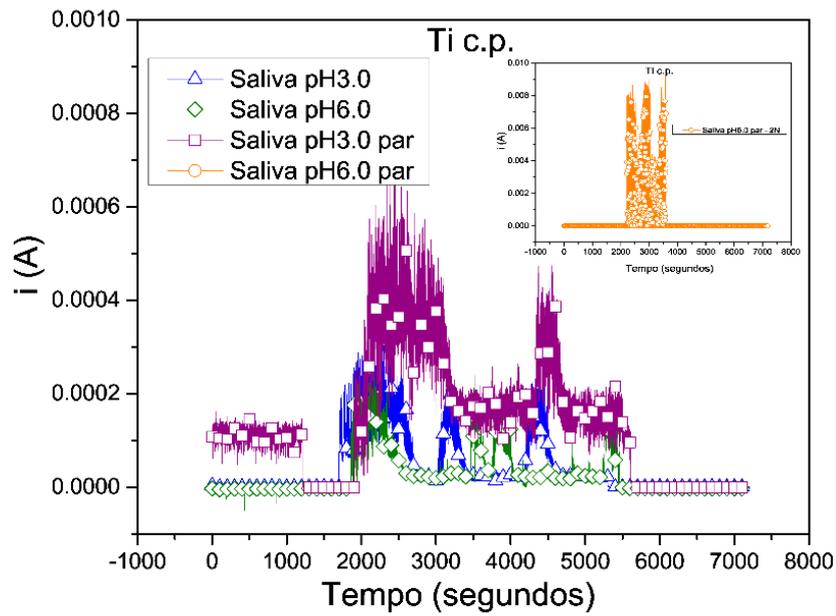


Figura 89: Corrente durante deslizamento de Ti c.p. em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica Ti c.p./ NiCr.

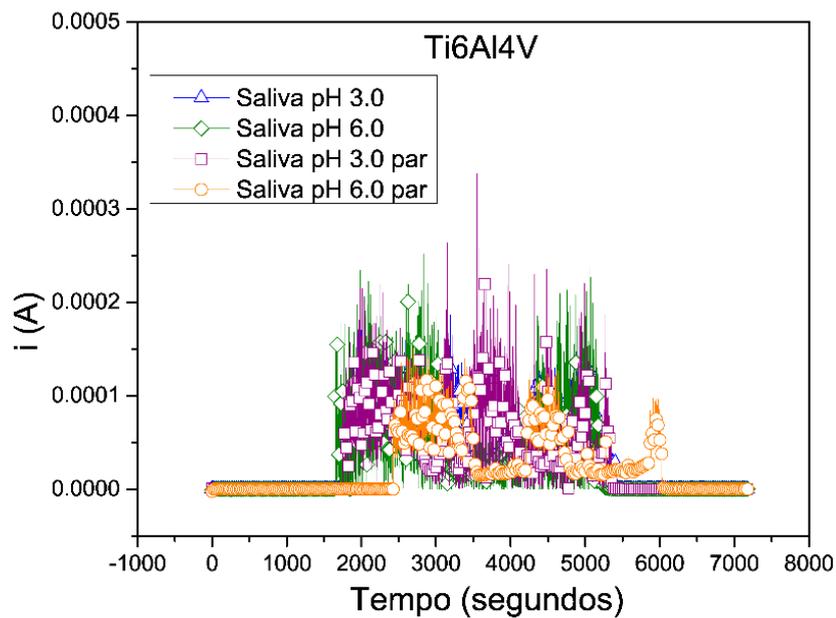


Figura 90: Corrente durante deslizamento de Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e de sua interação galvânica Ti6Al4V/NiCr.

Tabela 35: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos da corrente durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

Ligas	Solução pH	Corrente (A)				
		I_i (A)	Deslizamento			I_f (A)
			$I_{\text{máximo}}$ (A)	ΔI_{tribo} (A)	Carga Q (C)	
NiCr	Saliva pH 3,0	$7,51 \times 10^{-7}$ $\pm 1,77 \times 10^{-8}$	$6,57 \times 10^{-5}$ $\pm 7,21 \times 10^{-6}$	$2,72 \times 10^{-5}$ $\pm 8,76 \times 10^{-6}$	0,0824 $\pm 0,0126$	$1,78 \times 10^{-7}$ $\pm 7,35 \times 10^{-8}$
	Saliva pH 6,0	$7,60 \times 10^{-7}$ $\pm 4,53 \times 10^{-8}$	$2,08 \times 10^{-4}$ $\pm 1,39 \times 10^{-4}$	$2,85 \times 10^{-5}$ $\pm 5,59 \times 10^{-6}$	0,0463 $\pm 0,0073$	$7,71 \times 10^{-8}$ $\pm 8,75 \times 10^{-9}$
NiCr / Ti	Saliva pH 3,0	$2,99 \times 10^{-6}$ $\pm 2,18 \times 10^{-7}$	$1,67 \times 10^{-4}$ $\pm 5,24 \times 10^{-5}$	$4,00 \times 10^{-5}$ $\pm 7,27 \times 10^{-6}$	0,1091 $\pm 0,0188$	$3,55 \times 10^{-7}$ $\pm 4,63 \times 10^{-8}$
	Saliva pH 6,0	$2,93 \times 10^{-6}$ $\pm 3,46 \times 10^{-7}$	$1,02 \times 10^{-4}$ $\pm 3,99 \times 10^{-5}$	$2,83 \times 10^{-5}$ $\pm 3,61 \times 10^{-6}$	0,0547 $\pm 0,0065$	$4,28 \times 10^{-7}$ $\pm 6,50 \times 10^{-8}$
Ti c.p,	Saliva pH 3,0	$1,97 \times 10^{-6}$ $\pm 2,45 \times 10^{-6}$	$2,77 \times 10^{-4}$ $\pm 2,52 \times 10^{-5}$	$9,42 \times 10^{-5}$ $\pm 1,48 \times 10^{-6}$	0,224 $\pm 0,032$	$3,98 \times 10^{-7}$ $\pm 1,24 \times 10^{-7}$
	Saliva pH 6,0	$2,71 \times 10^{-6}$ $\pm 1,56 \times 10^{-7}$	$2,95 \times 10^{-4}$ $\pm 9,43 \times 10^{-5}$	$9,78 \times 10^{-5}$ $\pm 5,16 \times 10^{-6}$	0,157 $\pm 0,034$	$1,47 \times 10^{-6}$ $\pm 2,03 \times 10^{-6}$
Ti c.p, / NiCr	Saliva pH 3,0	$2,39 \times 10^{-6}$ $\pm 3,12 \times 10^{-7}$	$6,14 \times 10^{-4}$ $\pm 4,22 \times 10^{-5}$	$3,66 \times 10^{-4}$ $\pm 7,54 \times 10^{-5}$	0,234 $\pm 0,038$	$3,12 \times 10^{-7}$ $\pm 2,78 \times 10^{-8}$
	Saliva pH 6,0	$7,81 \times 10^{-7}$ $\pm 1,99 \times 10^{-8}$	$2,84 \times 10^{-3}$ $\pm 5,12 \times 10^{-4}$	$8,30 \times 10^{-4}$ $\pm 6,78 \times 10^{-5}$	0,163 $\pm 0,027$	$2,39 \times 10^{-7}$ $\pm 1,85 \times 10^{-8}$
Ti6Al4V	Saliva pH 3,0	$5,62 \times 10^{-7}$ $\pm 8,58 \times 10^{-8}$	$1,57 \times 10^{-4}$ $\pm 1,02 \times 10^{-5}$	$8,59 \times 10^{-5}$ $\pm 7,66 \times 10^{-6}$	0,249 $\pm 0,038$	$2,07 \times 10^{-7}$ $\pm 6,86 \times 10^{-8}$
	Saliva pH 6,0	$9,25 \times 10^{-7}$ $\pm 3,89 \times 10^{-7}$	$3,11 \times 10^{-4}$ $\pm 9,80 \times 10^{-5}$	$1,17 \times 10^{-4}$ $\pm 3,49 \times 10^{-5}$	0,214 $\pm 0,0175$	$8,96 \times 10^{-8}$ $\pm 5,44 \times 10^{-8}$
Ti6Al4V / NiCr	Saliva pH 3,0	$1,19 \times 10^{-6}$ $\pm 6,27 \times 10^{-7}$	$3,14 \times 10^{-4}$ $\pm 5,66 \times 10^{-5}$	$1,08 \times 10^{-4}$ $\pm 6,79 \times 10^{-5}$	0,260 $\pm 0,026$	$1,77 \times 10^{-6}$ $\pm 3,36 \times 10^{-7}$
	Saliva pH 6,0	$2,15 \times 10^{-6}$ $\pm 4,98 \times 10^{-7}$	$1,49 \times 10^{-4}$ $\pm 4,15 \times 10^{-5}$	$6,70 \times 10^{-5}$ $\pm 2,72 \times 10^{-6}$	0,208 $\pm 0,042$	$2,25 \times 10^{-7}$ $\pm 7,71 \times 10^{-8}$

Nas avaliações de corrente os materiais apresentaram durante o período inicial, corrente em faixa passiva de (10^{-6} a 10^{-8} A), tanto para as avaliações dos materiais isolados como para as de par galvânico. A liga fundida foi a que apresentou menores valores de corrente durante a etapa de deslizamento, assim como menores valores de carga elétrica gerada (Q), enquanto o titânio e a liga de titânio não apresentaram diferenças significativas entre si. A redução do pH levou a um aumento da carga gerada, para todos os materiais, tanto em avaliações isoladas como em interação galvânica. O Ti c.p. e Ti6Al4V apresentaram as maiores oscilações de corrente durante o deslizamento, sendo a amplitude representada pelo parâmetro ΔI_{tribo} . A interação galvânica do par NiCr/Ti.c.p. gerou aumento da carga Q, e aumento das oscilações de corrente (ΔI_{tribo}), em relação a liga isolada. Para o titânio e para a liga de titânio, a interação galvânica não influenciou a carga Q gerada. A interação para o Tic.p. aumentou os parâmetros $I_{\text{máximo}}$ e ΔI_{tribo} , comparado a liga isolada. O par Tic.p./NiCr em saliva pH 6,0 apresentou o maior valor de corrente das avaliações, com $I_{\text{máximo}}$ na faixa de 10^{-3} A e ΔI_{tribo} com valor de $8,30 \times 10^{-4}$ A.

As oscilações de corrente durante o deslizamento estão associadas a competição entre depassivação/repassivação. O pequeno decréscimo da corrente ao longo do deslizamento pode representar maior taxa de repassivação [54,63,73,105]. MATHEW *et al.* [54] associaram menores amplitudes de oscilações de corrente a menores taxas de desgaste.

O coeficiente de atrito obtido durante deslizamento nas avaliações de tribocorrosão em saliva é mostrado nas Figuras 91, 92 e 93, com os respectivos parâmetros na Tabela 35.

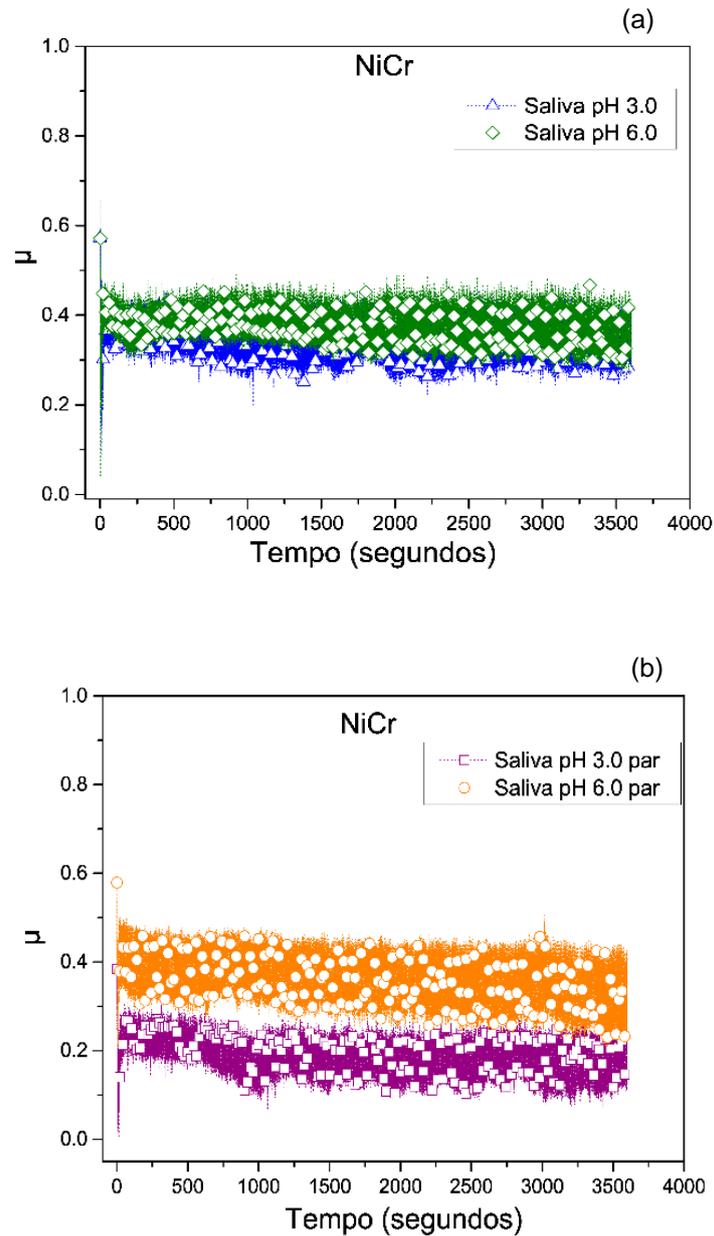


Figura 91: Coeficiente de atrito durante deslizamento de NiCr (a) e de sua interação galvânica NiCr/Ti c.p (b), em saliva artificial em função do pH.

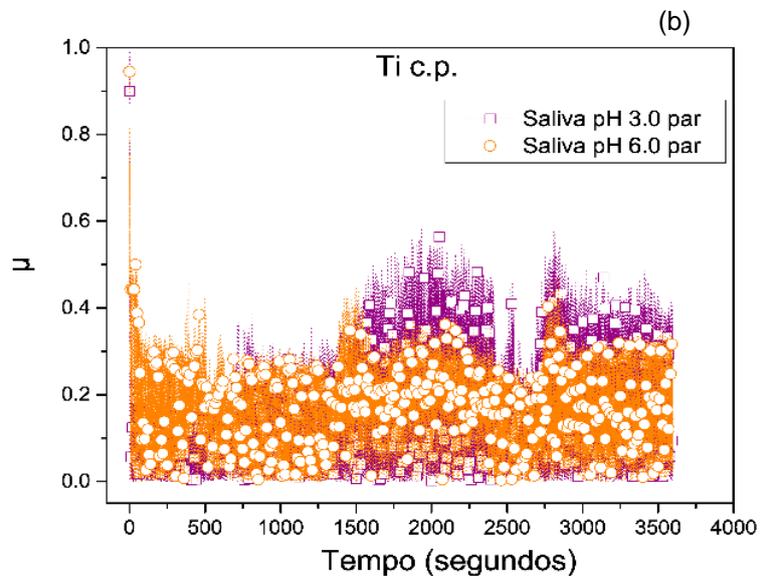
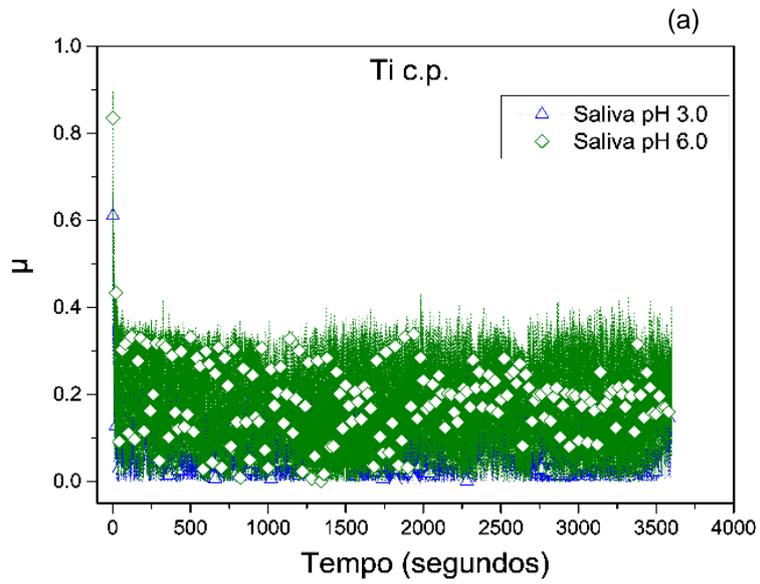


Figura 92: Coeficiente de atrito durante deslizamento de Ti c.p. (a) e de sua interação galvânica Ti c.p./ NiCr (b), em saliva artificial em função do pH

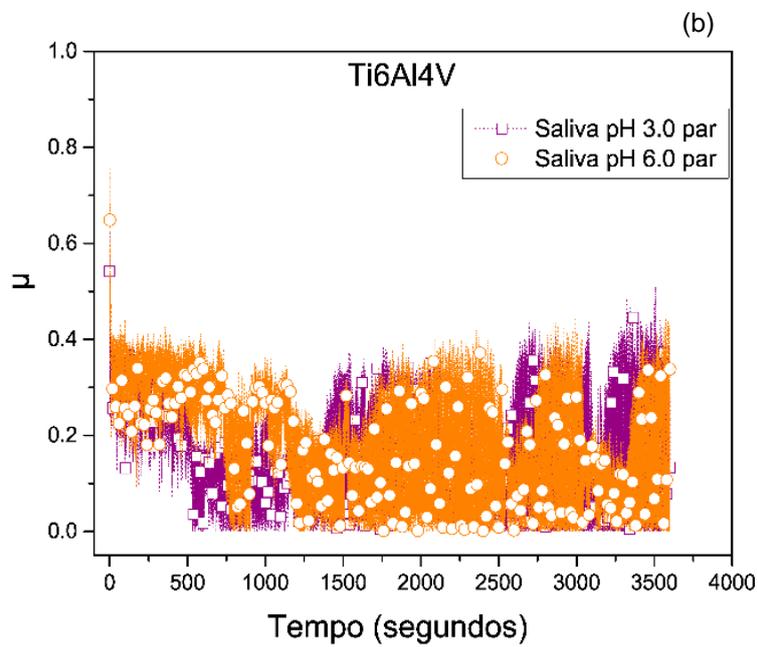
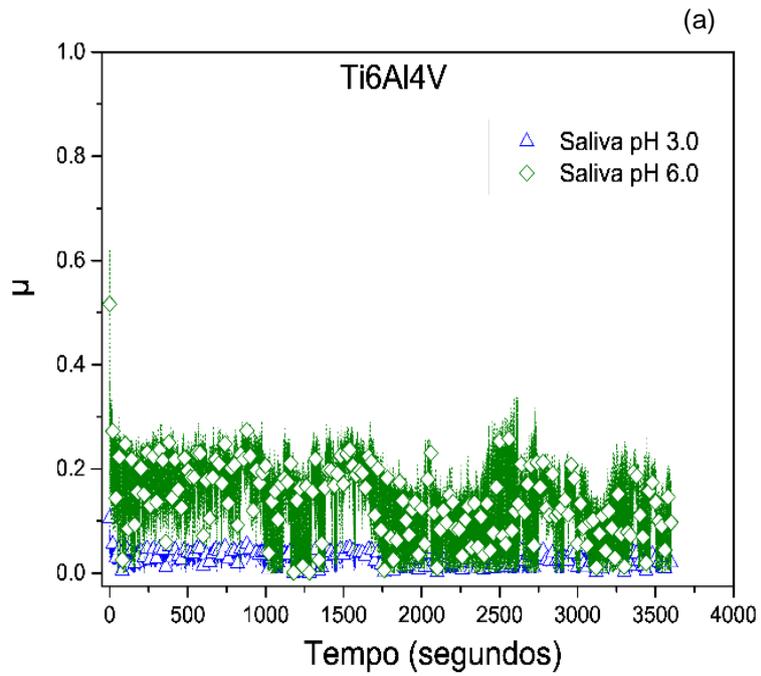


Figura 93: Coeficiente de atrito durante deslizamento de Ti6Al4V (a) e de sua interação galvânica Ti6Al4V/NiCr (b) em saliva artificial em função do pH.

Tabela 35: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos de coeficiente de atrito durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e das interações galvânicas.

Ligas	Solução pH	Coeficiente de atrito (μ)	
		Deslizamento	
		ΔC_{tribo}	C_{med}
NiCr	Saliva pH 3,0	0,160 $\pm 0,049$	0,307 $\pm 0,046$
	Saliva pH 6,0	0,180 $\pm 0,127$	0,342 $\pm 0,104$
NiCr / Ti c,p,	Saliva pH 3,0	0,186 $\pm 0,076$	0,236 $\pm 0,057$
	Saliva pH 6,0	0,190 $\pm 0,116$	0,384 $\pm 0,056$
Ti c,p,	Saliva pH 3,0	0,244 $\pm 0,098$	0,122 $\pm 0,051$
	Saliva pH 6,0	0,380 $\pm 0,113$	0,209 $\pm 0,093$
Ti c,p, / NiCr	Saliva pH 3,0	0,393 $\pm 0,051$	0,286 $\pm 0,044$
	Saliva pH 6,0	0,376 $\pm 0,042$	0,203 $\pm 0,058$
Ti6Al4V	Saliva pH 3,0	0,159 $\pm 0,068$	0,162 $\pm 0,080$
	Saliva pH 6,0	0,276 $\pm 0,041$	0,225 $\pm 0,072$
Ti6Al4V / NiCr	Saliva pH 3,0	0,354 $\pm 0,023$	0,264 $\pm 0,069$
	Saliva pH 6,0	0,351 $\pm 0,033$	0,246 $\pm 0,051$

O aumento inicial do coeficiente de atrito foi associado à saída da inércia e formação inicial da trilha de desgaste [52]. Na evolução do coeficiente de atrito é possível observar oscilações cuja amplitude foi apontada como ΔC_{tribo} . Segundo dados da literatura, esse comportamento está relacionado à competição entre a formação da trilha desgastada e a repassivação, associados aos processos corrosivos. As oscilações também são influenciadas pela formação de terceiros corpos, provenientes do descolamento de materiais por deformação plástica, assim como influenciadas pela lubrificação por precipitações e produtos orgânicos de pequenos fragmentos aprisionados na trilha [35].

O coeficiente de atrito médio (C_{med}) e ΔC_{tribo} foram maiores para Ti c.p.. A liga NiCr, tanto na condição isolada como em par, apresentou o menor ΔC_{tribo} para todas as condições avaliadas. O ΔC_{tribo} mais baixo pode estar associado a uma menor competição entre depassivação/ repassivação, ou pela presença de fragmentos que se despreendem da trilha. Esses fragmentos podem ser aprisionados como precipitados na trilha formando uma camada compacta que atua como lubrificante, diminuindo o atrito [35,146]. O Ti c.p. e a liga Ti6Al4V em saliva artificial pH 3,0, nas avaliações isoladas, estavam no domínio da corrosão, podendo o desgaste ser aumentado pela corrosão, somado a redução do atrito pela adesão dos precipitados aprisionados, explicaria o

menor ΔC_{tribo} do que nas outras condições para cada material. Para as demais condições de Ti c.p. e da liga de Ti6Al4V, os valores de ΔC_{tribo} mais altos foram associados a uma superfície mais áspera de trilha devido à deformação plástica. A deformação plástica seguida de uma degradação por fadiga pode levar ao destacamento de grandes partículas e fragmentos que formam corpos adesivos na trilha, produzindo uma superfície mais rugosa e abrasiva, aumentando o atrito e a amplitude das oscilações, assim como a taxa de desgaste [35]. As oscilações na evolução do coeficiente de atrito para a maioria das condições apresentaram curvas homogêneas. Entretanto, para o Ti6Al4V foi observada uma curva heterogênea, alternando períodos de ΔC_{tribo} maior e menor. As curvas heterogêneas de atrito com períodos de flutuação para as ligas de titânio também foram citadas por CORNE *et al.* [145] e BRANCO *et al.* [35].

As diferentes médias de coeficiente de atrito (C_{med}) encontradas entre os materiais podem ser atribuídas ao conjunto das características da superfície de cada material, como morfologia, topografia, espessura do filme, composição química, dureza e estrutura cristalina [147]. Os resultados encontrados para o titânio e para a liga de titânio estavam em acordo com o observado por muitos pesquisadores [12,22,80,112,123]. Para o NiCr, o mecanismo de microdesgaste detectado foi semelhante ao citado por PAPAGEOURGIOS *et al.* [148].

Considerando a mesmo material exposta a diferentes condições, a média do coeficiente de atrito foi afetada pelas características topográficas da trilha de desgaste. PAPAGEORGIUO *et al.* [148] citaram que o coeficiente de atrito reduzido foi estabelecido em faixa de desgaste mais suave, e o coeficiente de atrito superior a uma faixa de desgaste mais áspera, com mais deformações e áreas abrasivas. A avaliação de coeficiente de atrito em conjunto com a análise de superfície em nosso estudo também fornece a mesma observação.

Os perfis obtidos a partir das análises de confocal são apresentados nas Figuras 94, 95 e 96. O volume obtido a partir do cálculo polinomial da trilha de desgaste completa foi convertido em taxa de desgaste pela equação (10) [144] mencionada anteriormente, sendo a taxa de desgaste obtida apresentada na Figura 97.

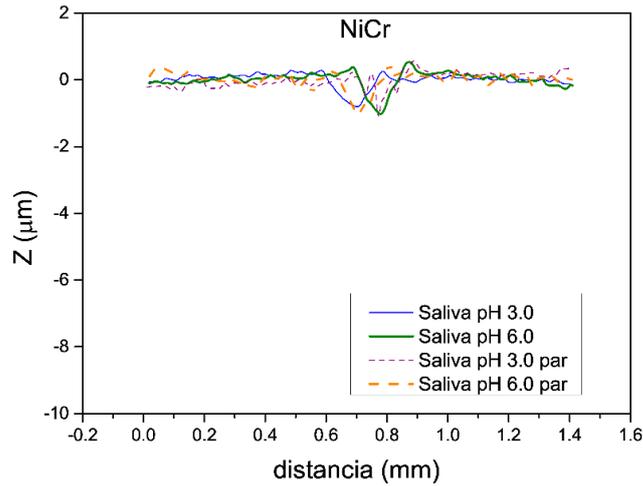


Figura 94: Perfil da trilha de NiCr em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

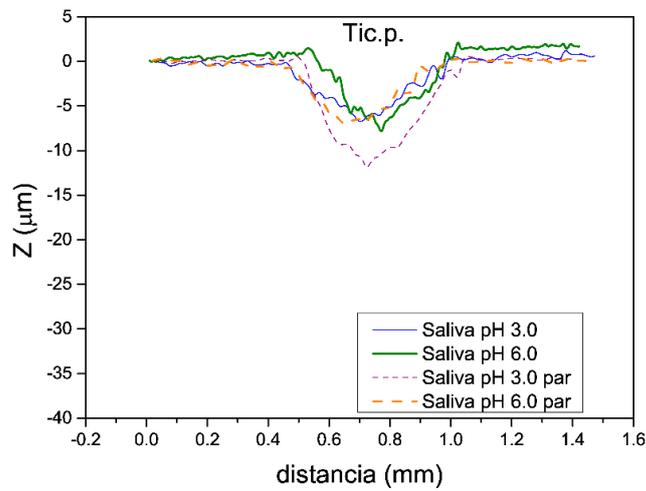


Figura 95: Perfil da trilha de Ti c.p. em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

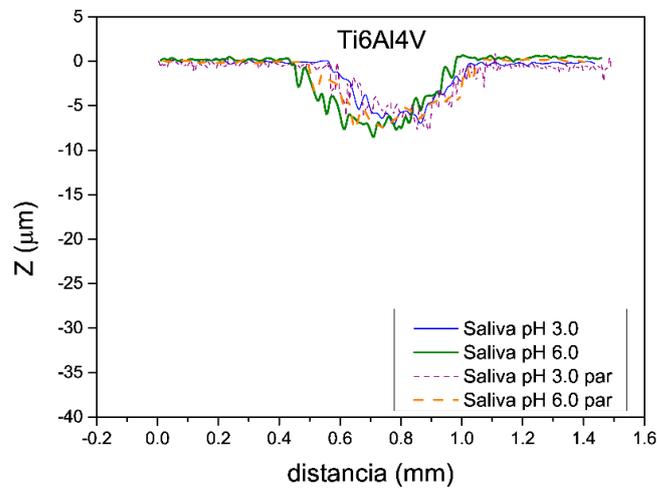


Figura 96: Perfil da trilha de Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

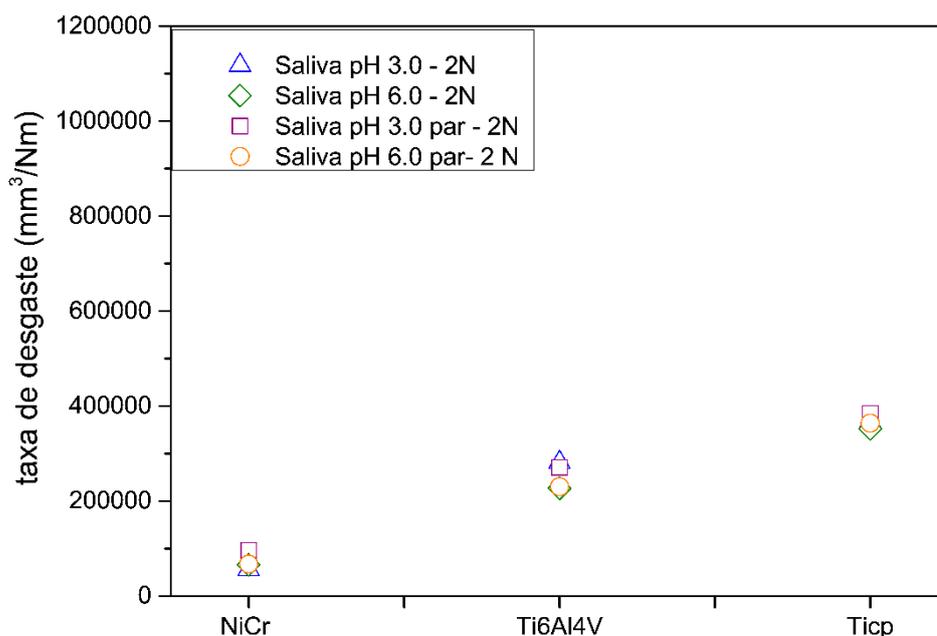


Figura 97: Taxa de desgaste de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

Observa-se que o pH e a interação galvânica não influenciaram o perfil de desgaste da liga fundida. O titânio e a liga de titânio apresentaram perfis mais largos e mais profundos que a liga fundida para todas condições avaliadas. A interação galvânica não influenciou o perfil de Ti c.p. e de Ti6Al4V, assim como o pH. Entretanto, o Ti c.p. apresentou perfis mais profundos que a liga Ti6Al4V.

As taxas de desgaste foram diferentes para os materiais avaliados. A liga NiCr apresentou as menores taxas de desgaste, não apresentando diferenças significativas em função do pH. Em saliva pH 3,0 o Ti c.p. e a liga Ti6Al4V apresentaram as maiores taxas de desgaste. A liga Ti6Al4V apresentou redução da taxa de desgaste em função do pH. O Ti c.p., que obteve as maiores taxas de desgaste. A interação galvânica não influenciou a taxa de desgaste de nenhum dos materiais avaliados.

As diferenças encontradas nas avaliações de potencial e de corrente entre as condições isolada e par observada durante o deslizamento e não observadas no volume desgastado podem estar relacionadas ao aumento da fração de área não desgastada (passivada) na condição de par. Tanto o potencial como a corrente obtidos durante as avaliações são mistos entre a área desgastada e área não desgastada. No caso da avaliação do material isolada, a fração de área não desgastada do material corresponde a área total do material (WE1) menos a área desgastada da trilha. No caso do par, a

fração da área não desgastada corresponde a área total do material (WE1), menos a área desgastada da trilha, mais área total do material acoplado (WE 2). Portanto, sendo a fração correspondente a área não desgastada não alterada entre as condições dado não observada influencia no volume perdido ou taxa de desgaste, a fração de área não desgastada na condição de par é maior, logo, a fração correspondente a esta na corrente ou no potencial misto da liga também será maior, produzindo um potencial misto mais alto e uma corrente mista mais baixa que nas condições isoladas. Esta mudança do potencial misto para um potencial mais alto na condição de par em função do aumento da área passivada (não desgastada) corrobora para a encontrada modificação de potencial de domínio de corrosão para domínio de passivação durante o deslizamento para Ti c.p. e Ti6Al4V.

Perfis de trilhas mais profundas para Ti c.p. do que para Ti6Al4V também foram observados por DIMAH *et al.* [86] em avaliações com deslizamento rotacional em solução PBS. Entretanto, destacaram que não foi possível estabelecer uma relação direta entre volume desgastado e as propriedades mecânicas associadas a presença das fases α e β . A maior taxa de desgaste para Ti c.p. que para Ti6Al4V pode estar relacionada também a dureza mais elevada de Ti6Al4V comparado a Ti c.p.. Entretanto, não pode ser estabelecida uma correlação de dureza e taxa de desgaste com NiCr.

As análises de imagens de MEV para as ligas em função do pH e da interação galvânica são apresentadas na Figura 98, 99 e 100.

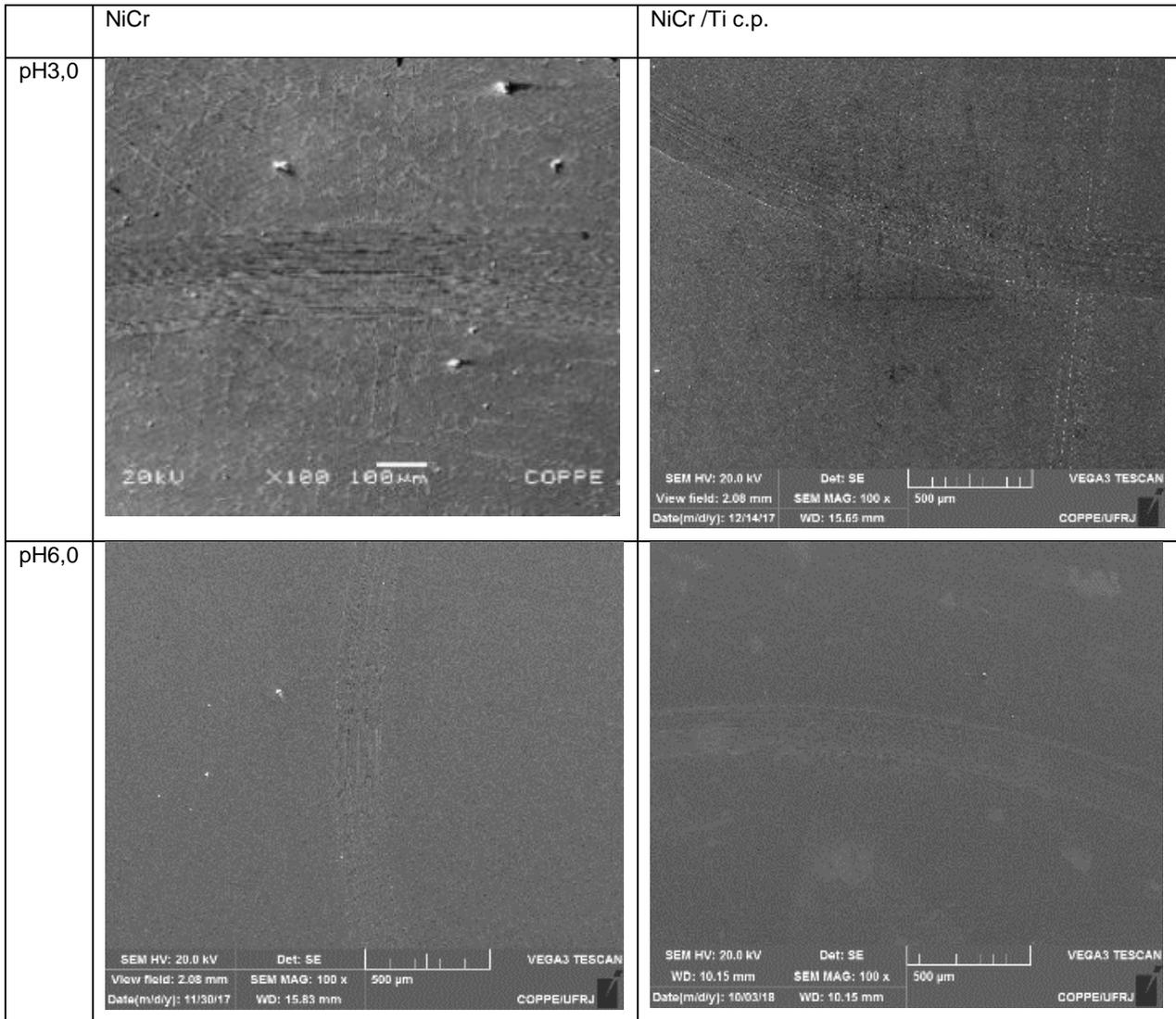


Figura 98: Imagens de MEV de trecho de NiCr em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

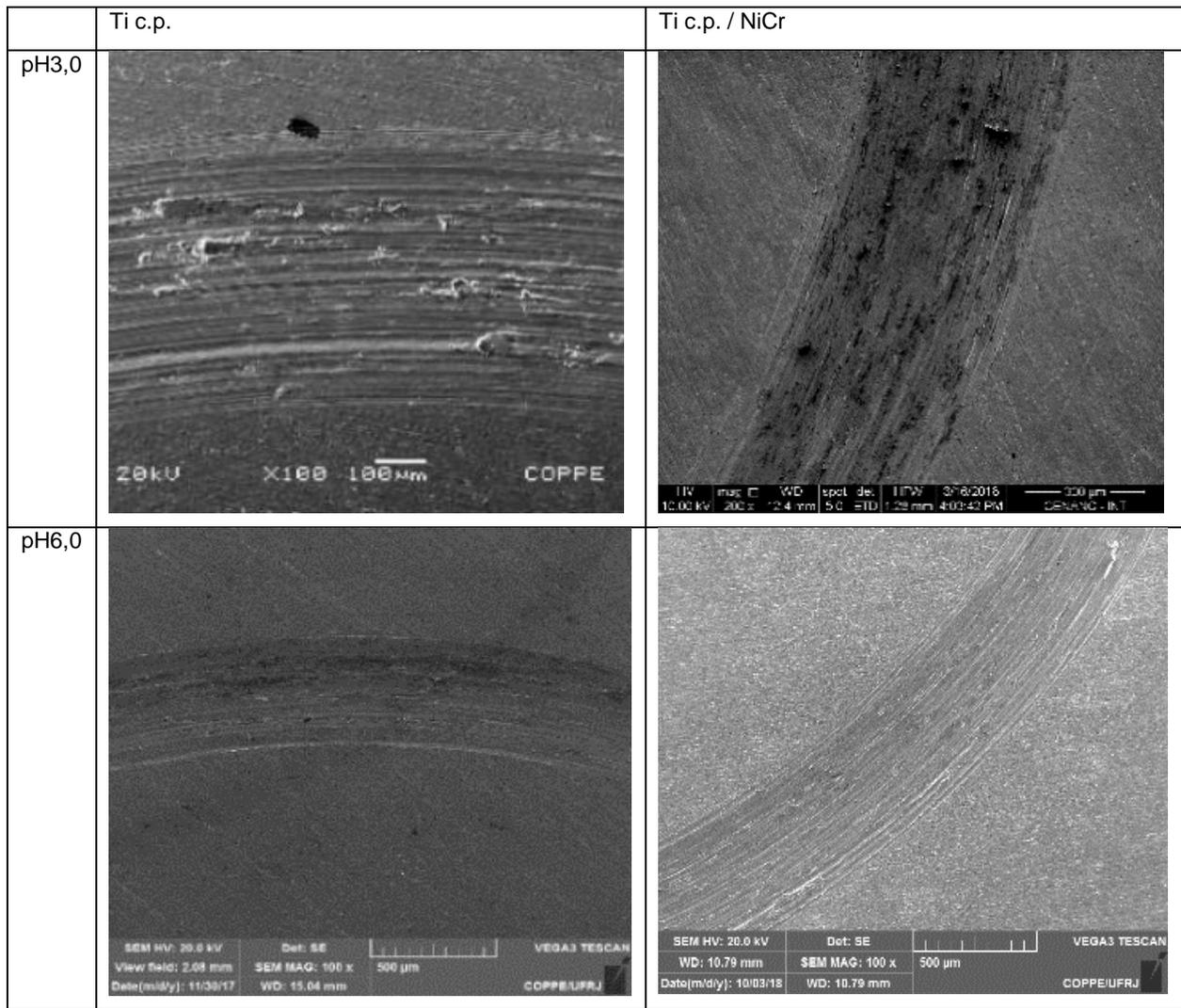


Figura 99: Imagens de MEV de trecho de Ti c.p. em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

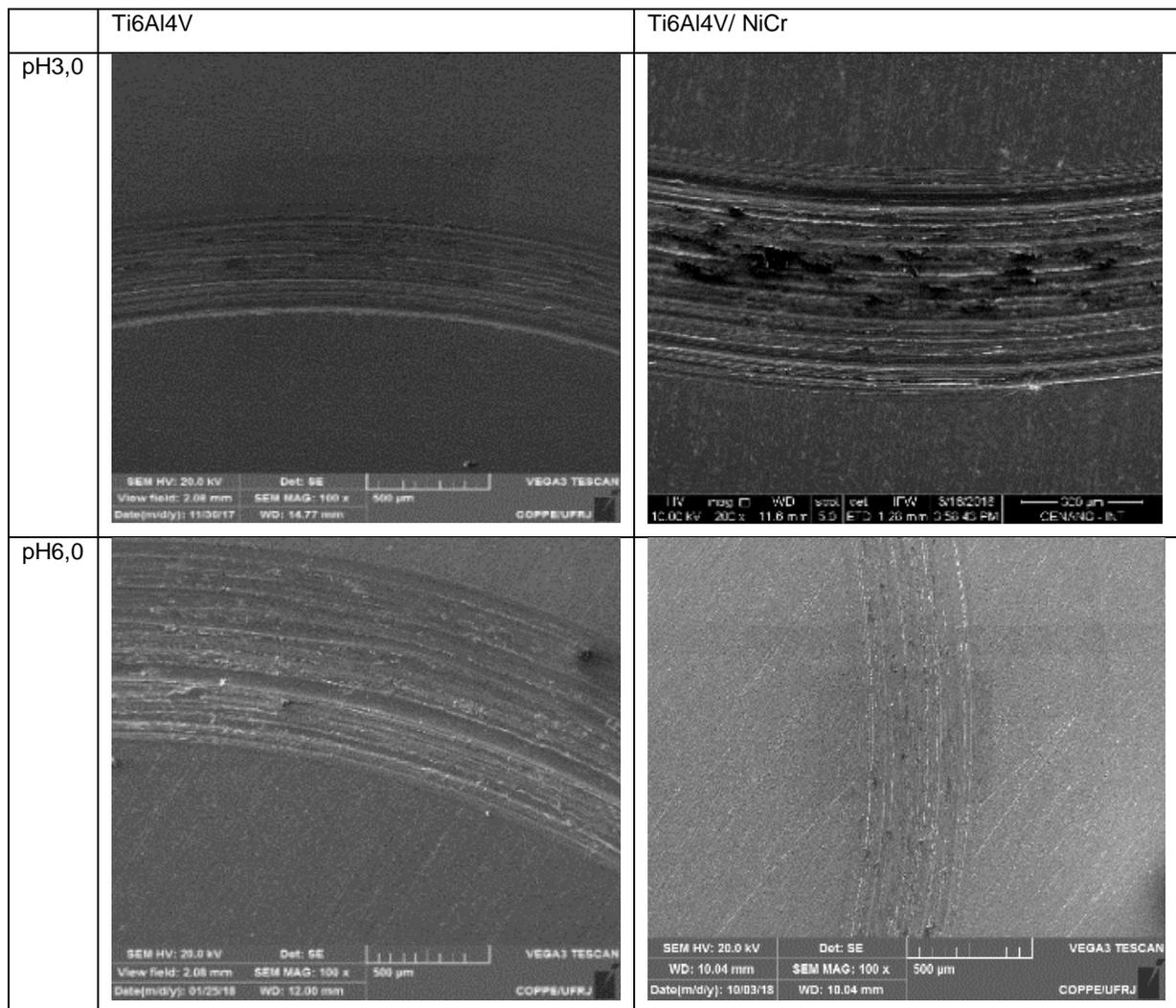


Figura 100: Imagens de MEV de trecho de Ti6Al4V em saliva artificial em função do pH e da interação galvânica.

Os trechos da trilha analisados por imagens de MEV mostraram que estas se apresentaram paralelas ao sentido do deslizamento, com vales alinhados formados pela ação do contracorpo. A trilha de NiCr observada para todas as condições avaliadas foi rasa e estreita, o que dificultou muitas vezes sua visualização. As trilhas de Ti c.p. e de Ti6Al4V observadas apresentaram-se mais demarcadas e com maior largura quando comparadas a liga fundida. Além das marcas referentes a ação do contracorpo e do alinhamento com o sentido do deslizamento foram observadas regiões de deformação plástica ao longo da trilha de titânio e da liga de titânio, como também pode ser visto nas imagens de MEV de maior aumento na Figura 101. As regiões observadas mostram que a liga Ti6Al4V, além das regiões de deformação plástica apresentou regiões com fragmentos aderidos ao longo da trilha, que podem ter atuado como terceiro corpo.

DIMAH *et al.* [86] também observaram presença de deformação plástica para Ti c.p e Ti6Al4V em PBS, sendo que Ti c.p. apresentou maior quantidade de áreas de delaminação e desgaste adesivo. CORNE *et al.* [145] identificaram, assim como nesse estudo, trilhas de desgaste com presenças de terceiro corpo compactado na trilha, além de áreas de delaminação, observadas em imagens de MEV, após avaliações do par Ti6Al4V/Ti c.p. em saliva humana coletada.

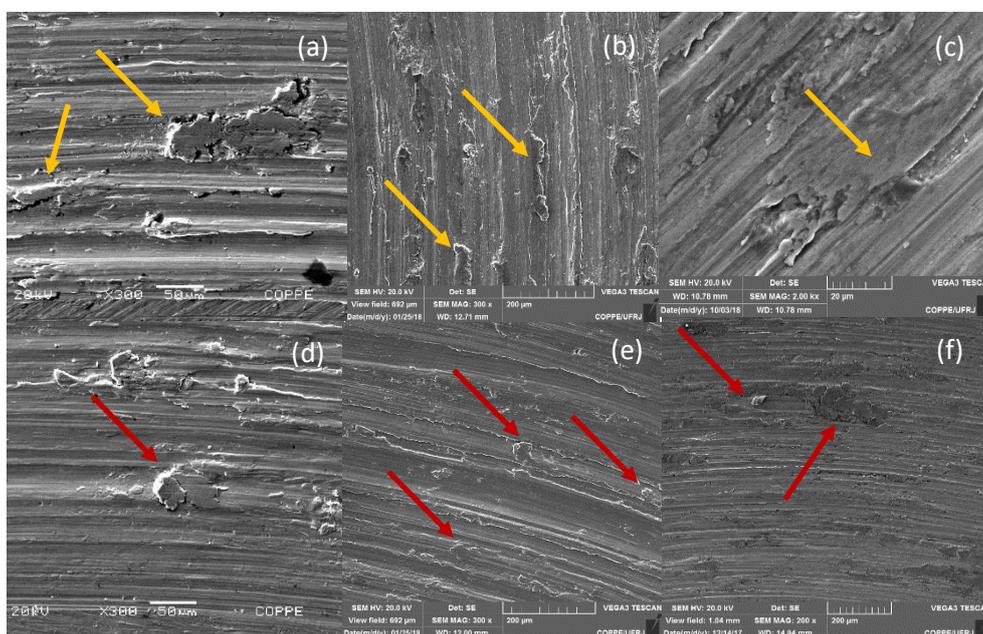


Figura 101: Imagens de MEV com destaque para regiões de deformação plástica (setas amarelas) e de fragmentos aderidos como terceiro corpo (setas vermelhas). Ti c.p. saliva pH 3,0 (a), Ti c.p. saliva pH 6,0 (b), Ti c.p./NiCr saliva pH 6,0 (c), Ti6Al4V saliva pH 3,0 (d), Ti6Al4V saliva pH 6,0 (e), e Ti6Al4V/NiCr saliva pH 3,0 (f).

As Figuras 102, 103, 104, 105, 106 e 107, apresentam reconstruções 3D de seções das trilhas de desgaste das ligas nas condições avaliadas, obtidas por microscopia confocal. A liga NiCr apresentou deformação da área adjacente a trilha formando bordas acentuadas também visível no perfil obtido na Figura 94. Nas imagens da liga Tic.p. para o pH 6,0, é possível observar regiões mais altas dentro da trilha de desgaste relacionadas a regiões formadas pela deformação plástica da trilha e de terceiro corpo aderido, que foram observadas em maior ocorrência para o material neste pH. A diferença em função do pH pode estar relacionada a maior dissolução com menor frequência de formação dessas regiões de trilha para o pH 3,0.

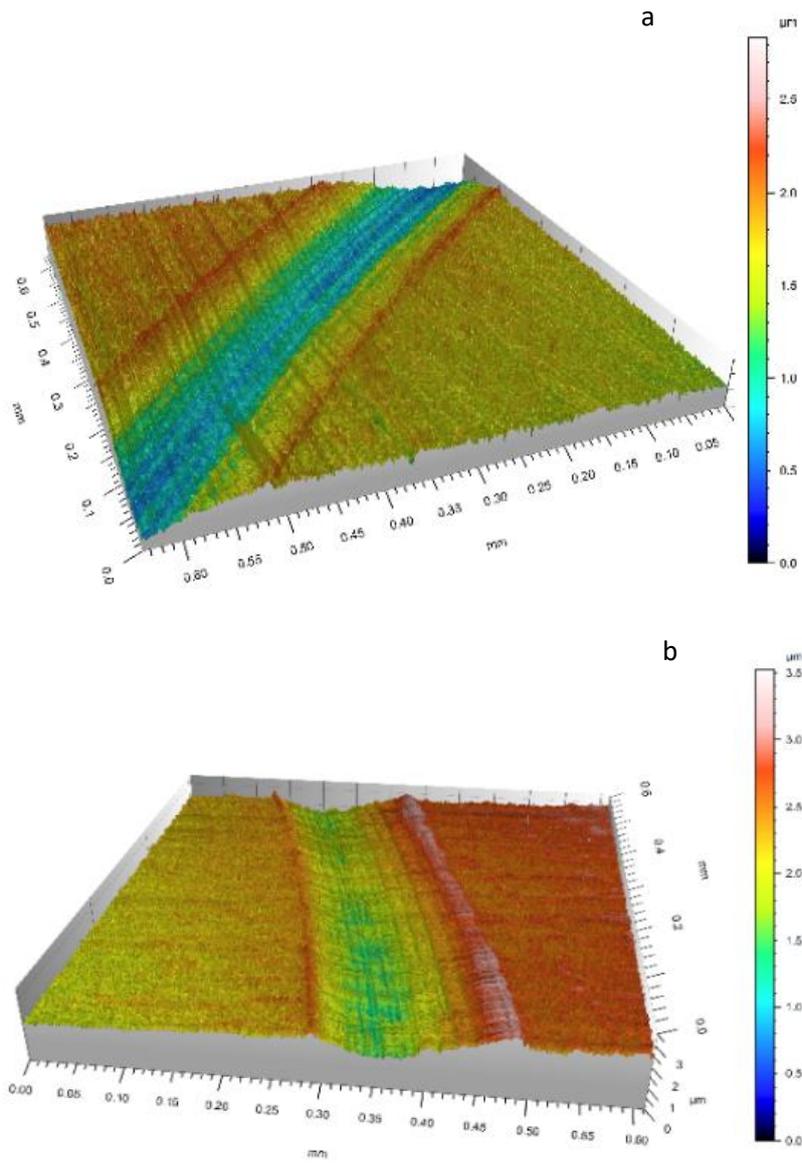


Figura 102: 3D de trecho da trilha da liga de NiCr saliva pH3,0 (a), NiCr /Tic.p. saliva pH 3,0 (b).

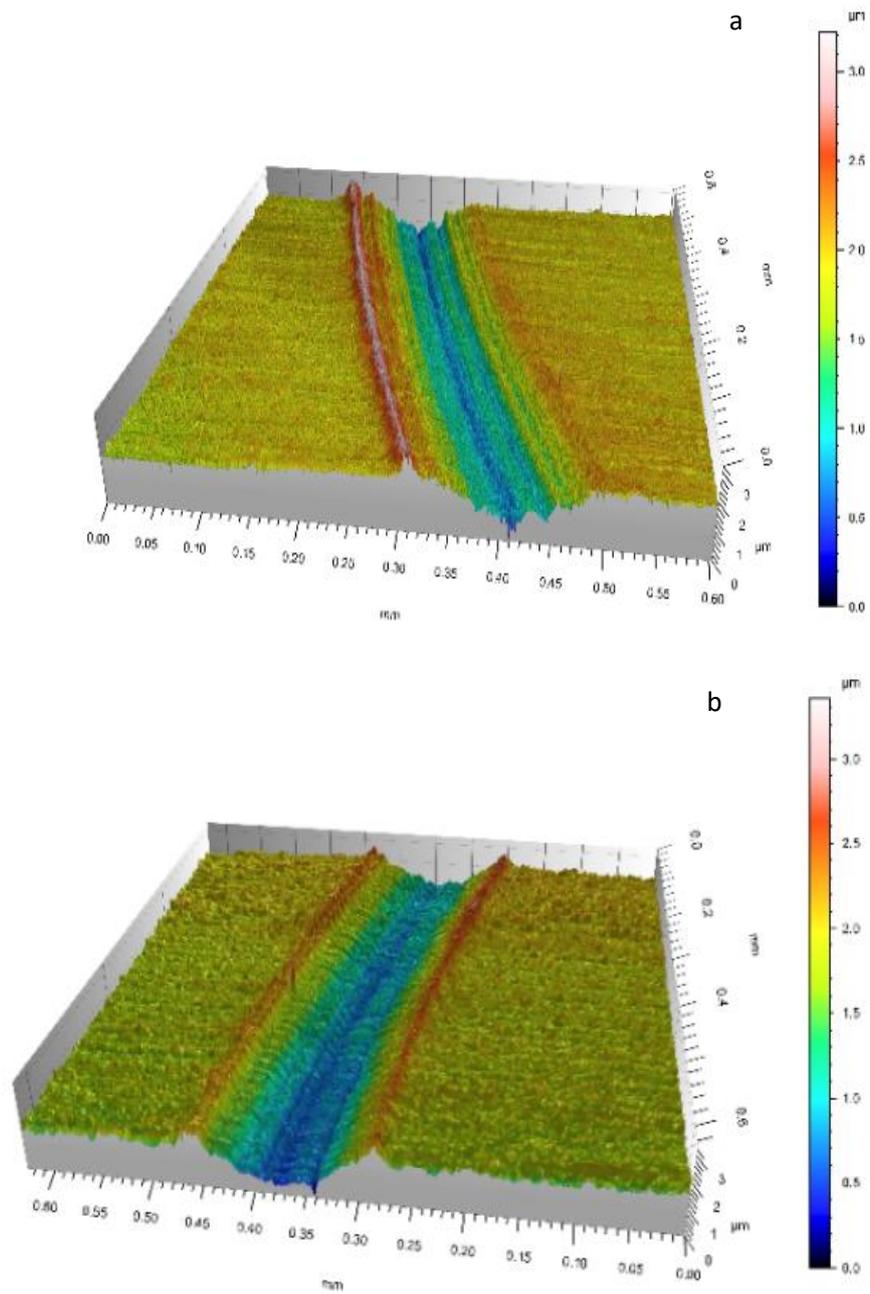


Figura 103: 3D de trecho da trilha da liga de NiCr saliva pH 6,0(c) e NiCr /Tic.p. saliva pH 6,0(d).

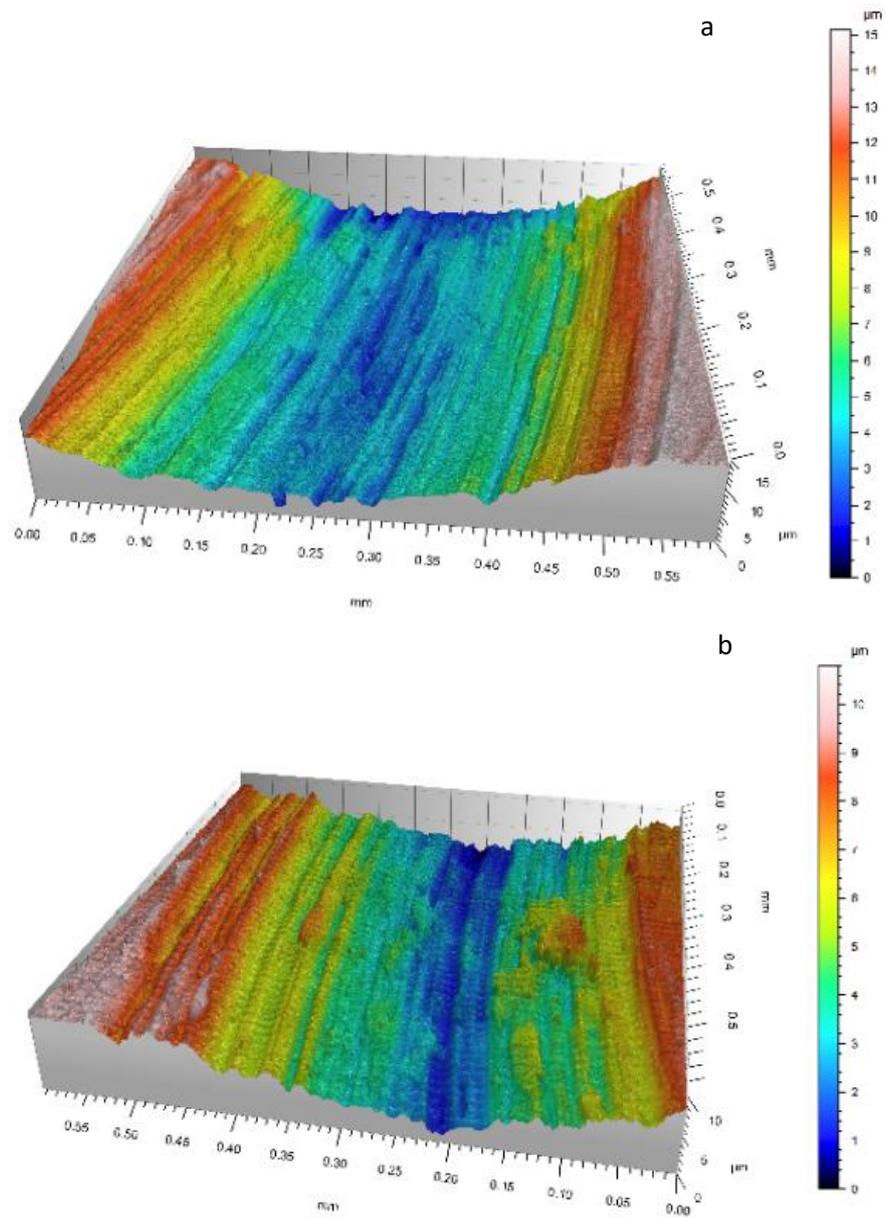


Figura 104: 3D de trecho da trilha da liga Ti c.p. saliva pH3,0 (a), Ti c.p./ NiCr saliva pH 3,0(b).

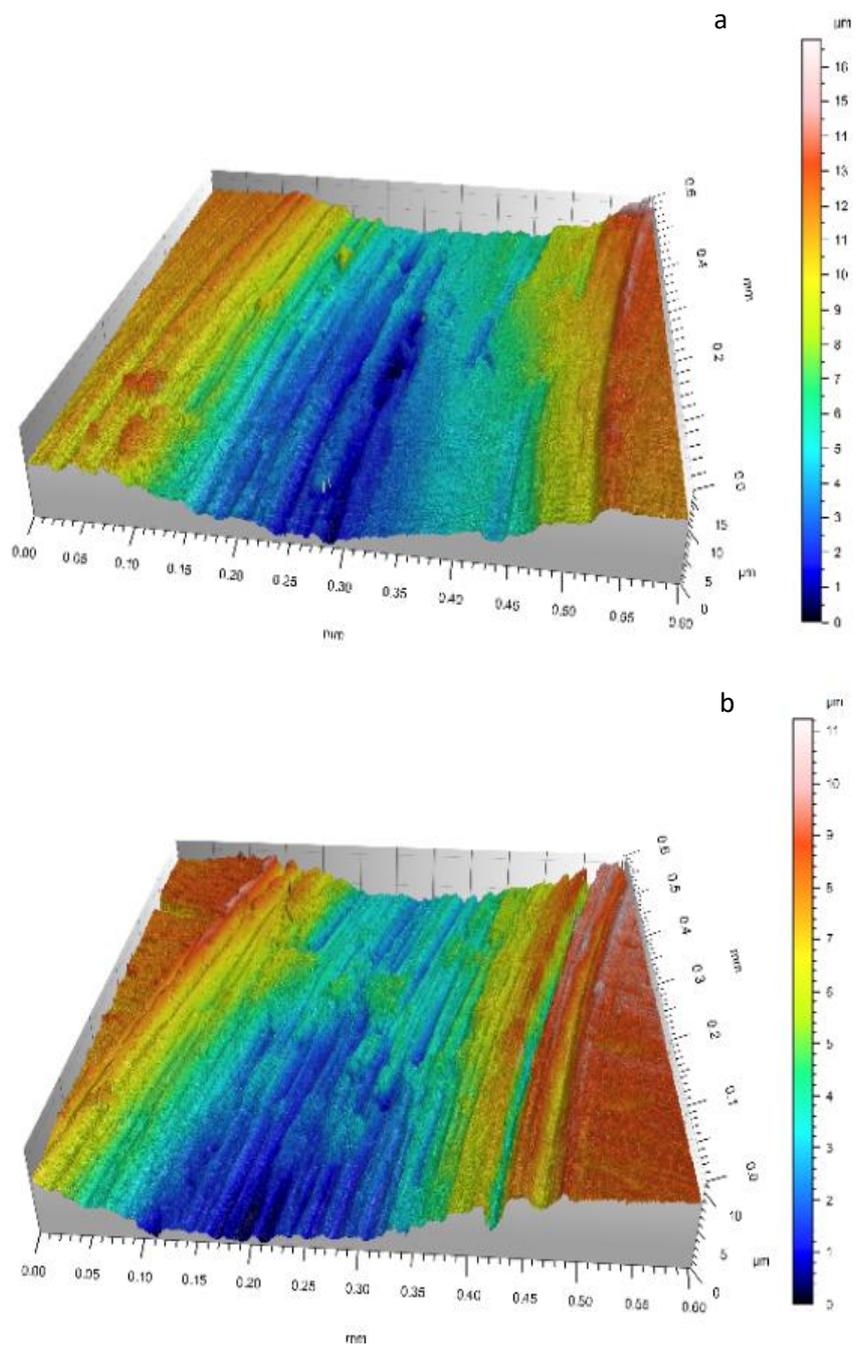


Figura 105: 3D de trecho da trilha da liga Ti c.p. saliva pH 6,0 (a), Tic.p./ NiCr saliva pH 6,0 (b).

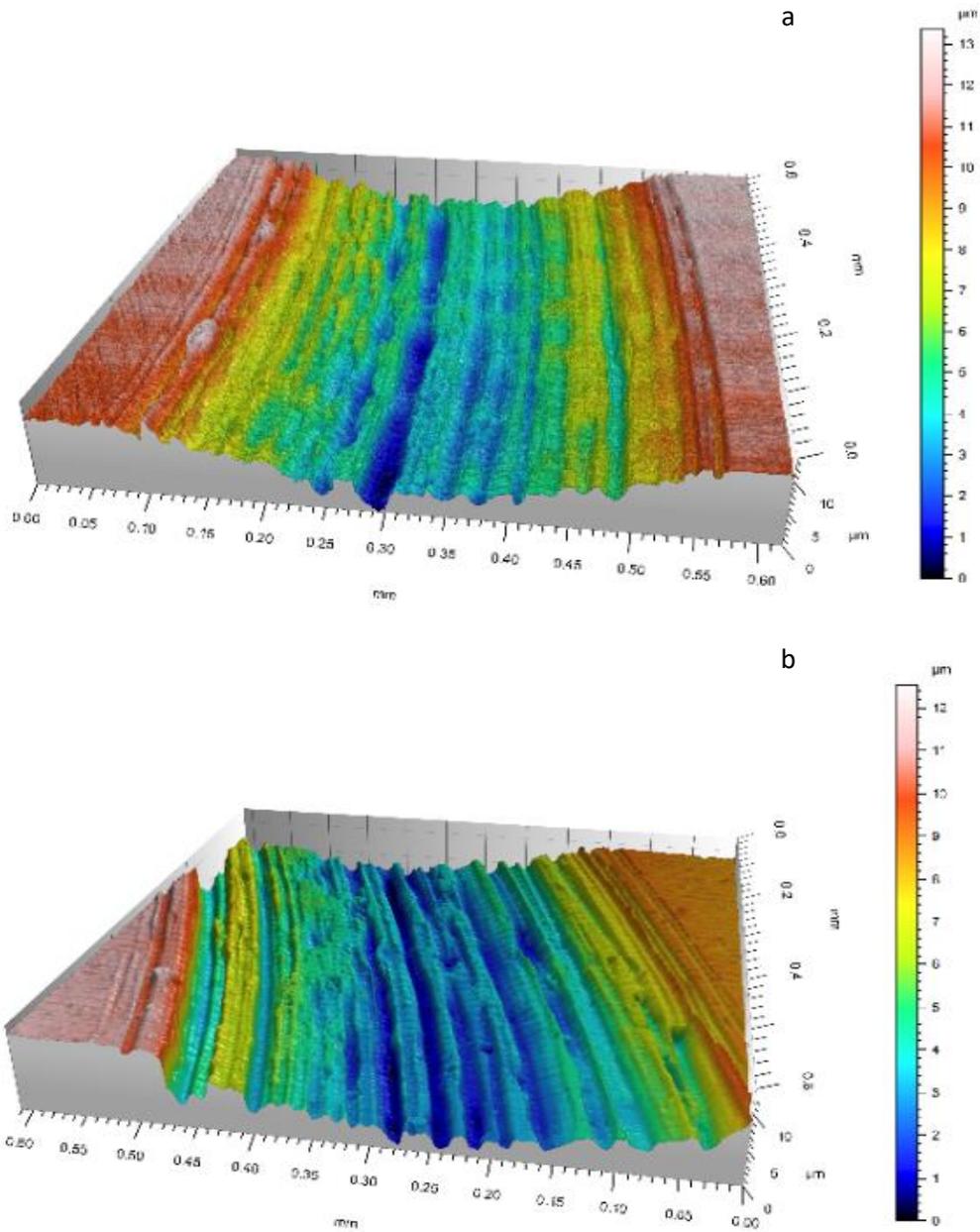


Figura 106: 3D de trecho da trilha da liga Ti6Al4V saliva pH3,0 (a),Ti6Al4V/ NiCr saliva pH 3,0(b).

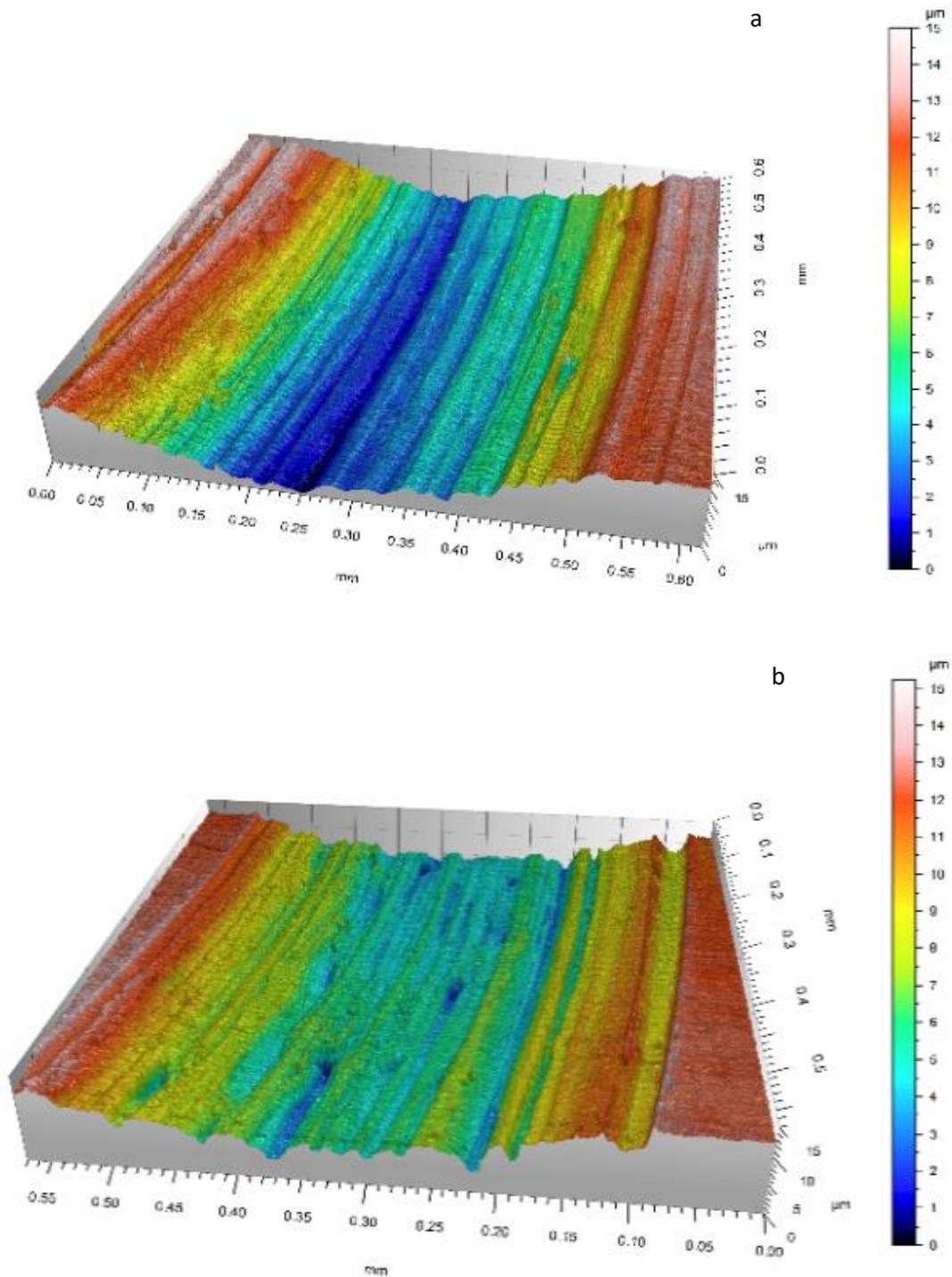


Figura 107: 3D de trecho da trilha da liga Ti6Al4V saliva pH 6,0 (a), Ti6Al4V/ NiCr saliva pH 6,0 (b).

As imagens obtidas da trilha de desgaste por reconstrução 3D em confocal e as imagens obtidas por Imagens de MEV nas Figuras 98, 99, 100 e 101, convergem para explicar as diferenças observadas nos parâmetros do coeficiente de atrito, com base na topografia da trilha de desgaste.

Para o NiCr, foi observada uma trilha alinhada, gerando menores amplitudes na avaliação do coeficiente de atrito. O Ti c.p. e a liga Ti6Al4V nas regiões observadas apresentaram áreas de deformação plástica com microtrincas na faixa de desgaste. O Ti c.p. apresentou uma trilha de desgaste mais rugosa com grandes áreas deformadas, com destacamento de regiões de deformação plástica com microtrincas geradas por fadiga, aumentando a amplitude e o coeficiente de atrito. Para esta liga, a deformação plástica foi mais severa, gerando maior coeficiente de atrito. O Ti6Al4V apresentou uma trilha de desgaste rugosa, com coeficiente de atrito, de amplitude heterogênea atribuída à alternância entre a formação de áreas mais rugosas com fragmentos aderidos atuando como terceiro corpo e deformações plásticas e áreas mais lisas formadas quando do desprendimento dos fragmentos e das partes deformadas por fadiga da área deformada anterior. A deformação plástica, as microtrincas e o terceiro corpo adesivo na trilha de Ti c.p. e de Ti6Al4V também foram verificados por PAPAGEOURGIOS *et al.* [148], ALVES *et al.* [12] e CORNE *et al.* [145] e BRANCO *et al.* [35]. BRANCO *et al.* [35] relacionaram a geração de terceiro corpo em avaliação com Ti6Al4V com sua dureza e fragilidade. PAPAGEOURGIOS *et al.* [148], também observaram uma espécie de onda nas bordas da faixa de desgaste, conforme observado em nosso estudo e mostrado na Figura 89 para NiCr. Esse comportamento da liga à base de Ni foi associado ao encruamento da região de trilha, como uma leve deformação plástica da trilha em direção as bordas, associado à dureza da liga formando uma onda empurrada para fora.

Não foi possível estabelecer uma correlação entre taxa de desgaste, coeficiente de atrito e dureza entre os materiais, devido à complexidade do processo de tribocorrosão e atrito. Como mencionado por LANDOLT *et al.* [146] a complexidade da tribocorrosão se deve a muitos fatores envolvidos como fatores mecânicos, químicos e eletroquímicos, propriedades mecânicas do material e do contracorpo, bem como a configuração do modelo de contato deslizante. Além disso, a morfologia, composição química, estruturas cristalinas e características relacionadas ao filme de óxido, conforme citado por ALVES *et al.* [12]. Para os autores, o filme de óxido do titânio pode não ser suficientemente estável para resistir aos danos mecânicos e à corrosão, assim como para LANDOLT *et al.* [146]. A termo-oxidação é apresentada na literatura como um tratamento superficial alternativo para melhorar as propriedades tribológicas do titânio, porque resultaria no aumento da espessura do filme de óxido e na dureza da subsuperfície [51,123,139,146], como poucas avaliações de tribocorrosão para aplicações biomédicas.

Os fragmentos gerados quando o primeiro corpo foi submetido a desgaste, podem ser adesivos, abrasivos ou formados pelo processo de fadiga e podem ser ejetados, se prender na trilha ou serem espalhados, dependendo das condições de

tribocorrosão, tipo de liga e do meio. Quando os fragmentos entram na interface de deslizamento recebem o nome de terceiro corpo. O terceiro corpo pode aumentar o atrito, dependendo de suas propriedades. Os fragmentos menores geralmente são ejetados ou podem ser precipitados e aprisionados na trilha, formando uma superfície mais lisa que atua como lubrificante, diminuindo o atrito. Os fragmentos formados principalmente a partir do processo de fadiga ou delaminação das áreas de deformação plástica na trilha são maiores e mais propensos a aderir à trilha atuando como terceiro corpo. Esse terceiro corpo estabelece um contato elétrico com o primeiro corpo, podendo ser oxidado ou dissolvido com a liberação de íons, além do aumento da rugosidade e abrasão locais, portanto, aumentando o atrito e a taxa de desgaste. Fragmentos menores e maiores podem ser formados na mesma avaliação experimental. A deformação plástica ao longo da trilha foi associada a uma interação entre o titânio e a alumina cerâmica mais dura, em um processo contínuo que leva à delaminação e formação de microtrincas. O crescimento e a coalescência dessas microtrincas levam à fadiga, com o desprendimento de grandes fragmentos, aparecendo em profundidade de crateras rasas na superfície desgastada [35,42,123,144,146,148].

No caso da interação galvânica, também foram avaliados os possíveis efeitos na superfície das amostras WE2, que promoveram interação galvânica com o material em deslizamento (WE1), como alteração de rugosidade. A Figura 108 apresenta a reconstrução 3D das superfícies das amostras WE2 NiCr e Ti c.p., e a seleção de um dos trechos de cada amostra, utilizados para obtenção dos parâmetros de rugosidade a partir dessas superfícies, com estes parâmetros apresentados na Tabela 36.

As medidas de rugosidade dos corpos de prova secundários (WE 2) do par de interação galvânica não apresentaram mudanças significativas quando comparados com amostras de controle das respectivas ligas.

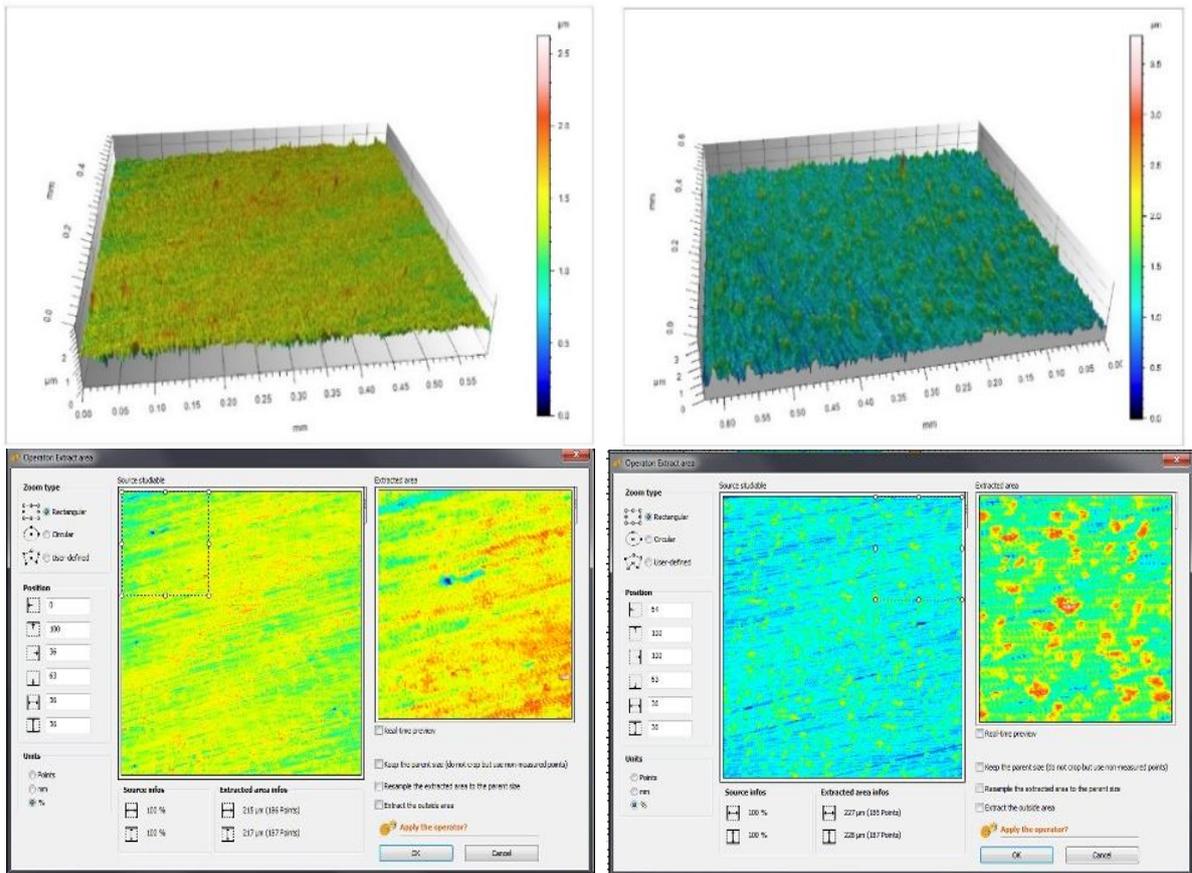


Figura 108: Reconstrução 3D dos corpos de prova WE 2, NiCr (a) e Ti c.p.(b), com respectivas seleção de trecho para obtenção de parâmetro de rugosidade.

Tabela 36: Médias e desvio padrão dos parametros obtidos de rugosidade dos corpos de prova WE 2 dos pares de interação galvanica em saliva artificial em função de pH.

Ligas	Solução pH	Sa (μm)	Sq (μm)
NiCr / Ti c,p,	Controle (Ti)	0,140 $\pm 0,018$	0,191 $\pm 0,021$
	Saliva pH 3,0	0,192 $\pm 0,033$	0,246 $\pm 0,037$
	Saliva pH 6,0	0,151 $\pm 0,029$	0,197 $\pm 0,033$
Ti c,p,/ NiCr	Controle (NiCr)	0,111 $\pm 0,016$	0,141 $\pm 0,023$
	Saliva pH 3,0	0,147 $\pm 0,023$	0,186 $\pm 0,027$
	Saliva pH 6,0	0,117 $\pm 0,019$	0,149 $\pm 0,022$
Ti6Al4V / NiCr	Controle (NiCr)	0,111 $\pm 0,016$	0,141 $\pm 0,023$
	Saliva pH 3,0	0,147 $\pm 0,025$	0,181 $\pm 0,029$
	Saliva pH 6,0	0,108 $\pm 0,019$	0,150 $\pm 0,026$

5.4.3 Solução com Fluoreto

A interação galvânica entre a liga de titânio e liga fundida foi detectada como mencionado nas avaliações de corrosão galvânica. Sendo assim, procedeu-se a avaliação de interação galvânica nas avaliações de tribocorrosão de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V na combinação de concentração de fluoreto e pH de 227 ppm F⁻ pH 5,5.

A evolução de potencial para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V e suas interações galvânicas nas soluções com 227 ppm F⁻ pH 5,5 na razão 3:1 são apresentadas nas Figuras 109, 110 e 111, e os parâmetros correspondentes na Tabela 37. Para o titânio e para a liga de titânio em todas avaliações foram inseridos os limites correspondentes ao pH das soluções avaliadas baseados no diagrama E x pH do sistema Ti-H₂O [142], para interpretação termodinâmica.

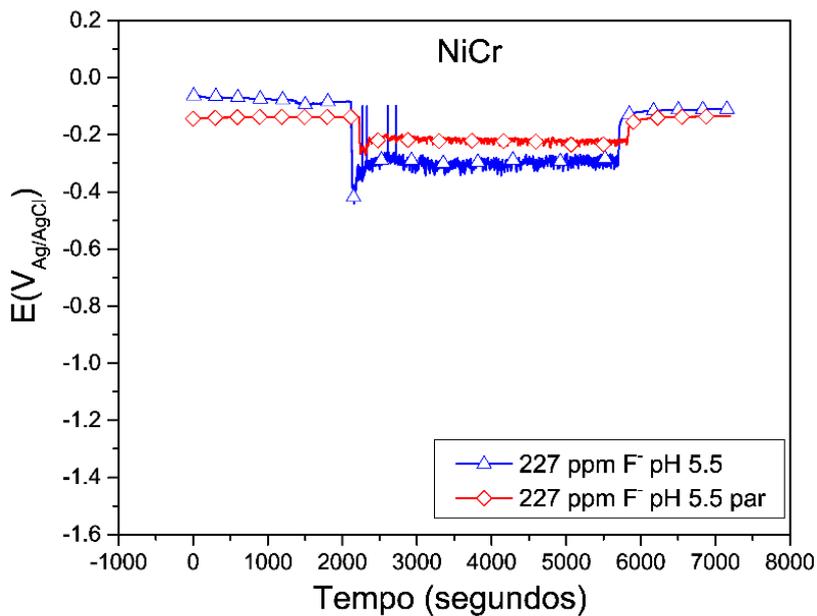


Figura 109: Potencial durante deslizamento de NiCr e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5.

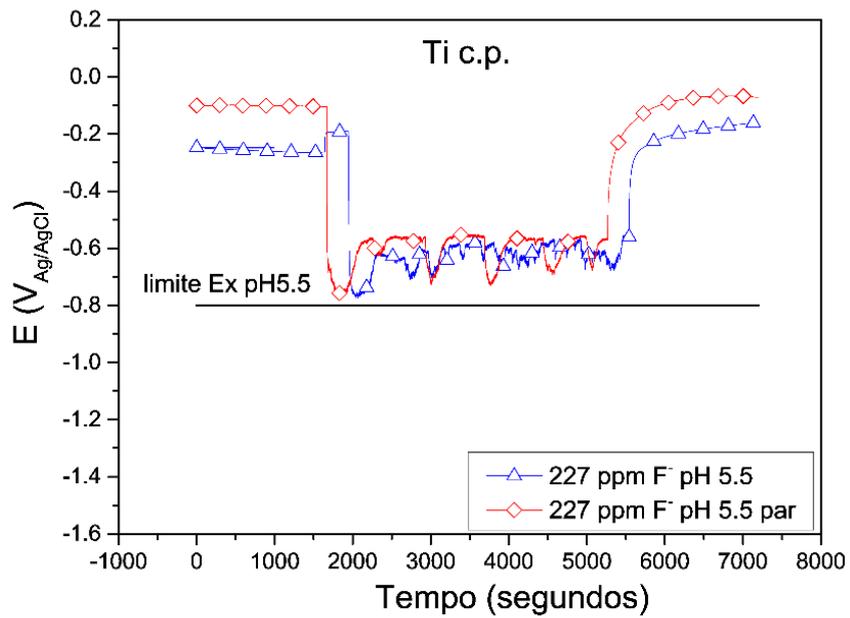


Figura 110: Potencial durante deslizamento de Ti c.p. e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5. A linha representa o limite termodinâmico correspondente ao digrama E x pH do sistema Ti-H₂O.

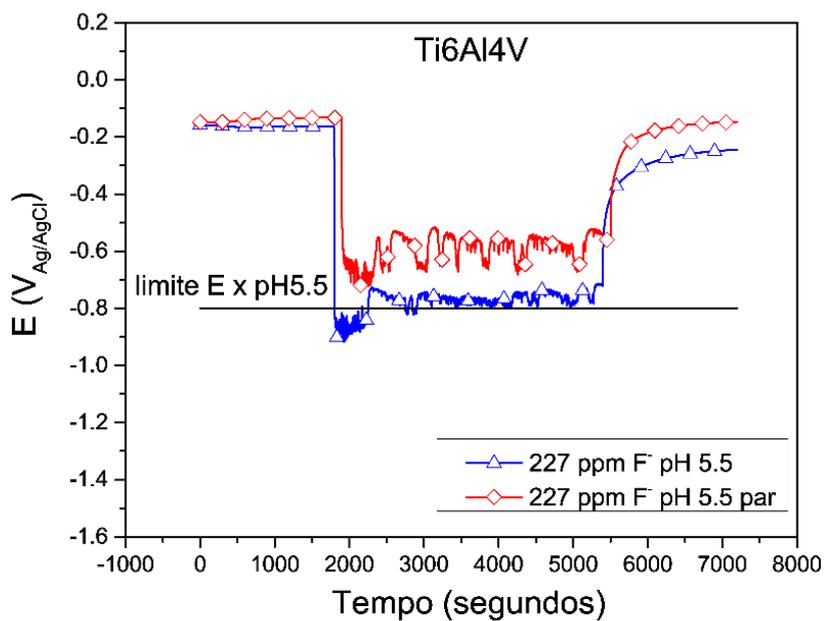


Figura 111: Potencial durante deslizamento de Ti6Al4V e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5. A linha representa o limite termodinâmico correspondente ao digrama E x pH do sistema Ti-H₂O.

Tabela 37: Médias e desvio padrão do potencial durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função da interação galvânica.

Liga /	Solução pH	E (V _{Ag/AgCl})					
		E _i (V _{Ag/AgCl})	Deslizamento				E _f (V _{Ag/AgCl})
			ΔE _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _f tribo (V _{Ag/AgCl})	ΔE _f tribo (V _{Ag/AgCl})	
NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,063 ±0,082	-0,279 ±0,131	-0,434 ±0,047	-0,296 ±0,007	-0,180 ±0,075	-0,110 ±0,049
NiCr / Ti c.p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,144 ±0,005	-0,122 ±0,056	-0,265 ±0,042	-0,227 ±0,002	-0,088 ±0,042	-0,134 ±0,031
Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,276 ±0,040	-0,500 ±0,033	-0,774 ±0,011	-0,644 ±0,016	-0,369 ±0,025	-0,200 ±0,056
Ti c,p, / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,102 ±0,029	-0,655 ±0,084	-0,757 ±0,081	-0,573 ±0,059	-0,471 ±0,061	-0,070 ±0,025
Ti6Al4V	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,184 ±0,018	-0,731 ±0,071	-0,915 ±0,089	-0,710 ±0,080	-0,346 ±0,084	-0,368 ±0,077
Ti6Al4V / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,148 ±0,031	-0,561 ±0,032	-0,722 ±0,007	-0,564 ±0,028	-0,410 ±0,037	-0,148 ±0,033

A liga NiCr apresentou menor ΔE_i tribo que o titânio e a liga de titânio, e os maiores valores de potencial E_i tribo, durante o deslizamento. A interação galvânica NiCr/Ti não interferiu no comportamento da liga NiCr, apesar da curva de potencial NiCr/Ti apresentar-se com valor de potencial em deslizamento maior que NiCr, as diferenças não foram significativas baseado no desvio padrão.

A liga Ti6Al4V apresentou a maior queda de potencial, registrando o menor valor de E_i tribo de -915 mV_{Ag/AgCl}, ultrapassou o limite estabelecido pelo diagrama E x pH do sistema Ti-H₂O [142], atingindo domínio de corrosão. Entretanto, ainda após os minutos iniciais, aumentou para valor próximo a faixa de -750 mV_{Ag/AgCl}, mantendo-se dentro do domínio de passivação até o final do deslizamento.

Para o Ti c.p. e para as interações dos pares Tic.p./NiCr e Ti6Al4V/NiCr, o potencial durante de deslizamento se manteve acima do limite estabelecido pelo diagrama estando, portanto, em domínio de passivação.

Durante o deslizamento, o titânio e as ligas de titânio apresentaram flutuações de seu potencial em função da competição de passivação/repassivação [50,123,130]. Para o Ti c.p., as flutuações apresentaram períodos mais longos de repassivação, quando da interação galvânica, representado pelos trechos de períodos de maior potencial durante o deslizamento. A interação galvânica para o Ti c.p. não alterou significativamente o potencial durante deslizamento. O Ti c.p. e Ti6Al4V apresentaram maiores potenciais E_i e E_f quando acopladas a NiCr. A interação galvânica para Ti6Al4V reduziu ΔE_i tribo, aumentou E_i tribo, conferindo a liga permanecer em domínio de passivação durante todo período do deslizamento. Os materiais avaliados e suas interações galvânicas apresentaram durante o deslizamento tendência a repassivação,

representada pela diferença entre os potenciais durante deslizamento, onde $E_{f \text{ tribo}} - E_i$
 $E_{f \text{ tribo}} > 0$, e a inclinação da curva com tendência a valores maiores de potencial. Todas
ligas, assim como suas interações galvânicas apresentaram capacidade de
repassivação com o término do deslizamento, representado pela recuperação do
potencial E_f para valores próximos ao apresentado em E_i .

A corrente durante o deslizamento para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V e suas interações
galvânicas avaliadas em solução com 227 ppm F^- pH5,5 estão nas Figuras 112, 113 e
114, e os parâmetros obtidos na Tabela 38.

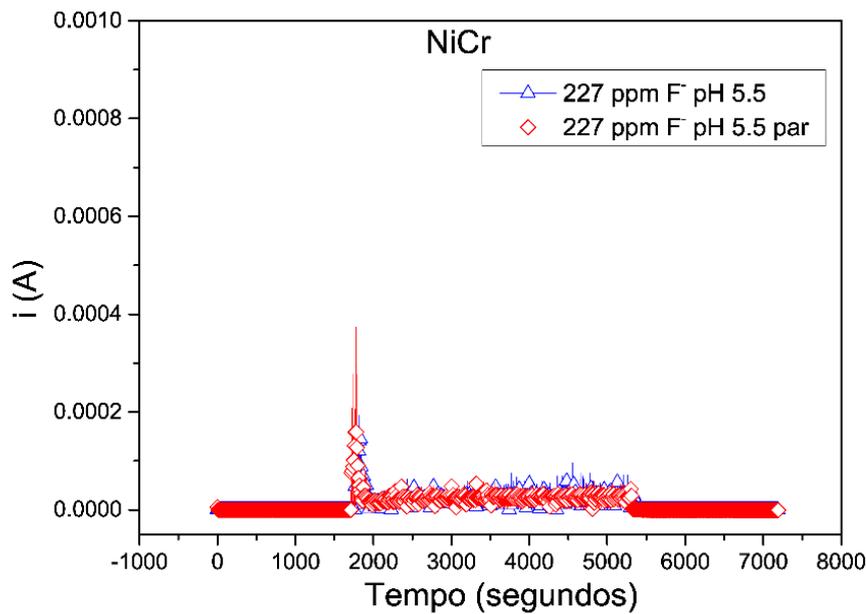


Figura 112: Corrente durante deslizamento de NiCr e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F^- pH 5,5.

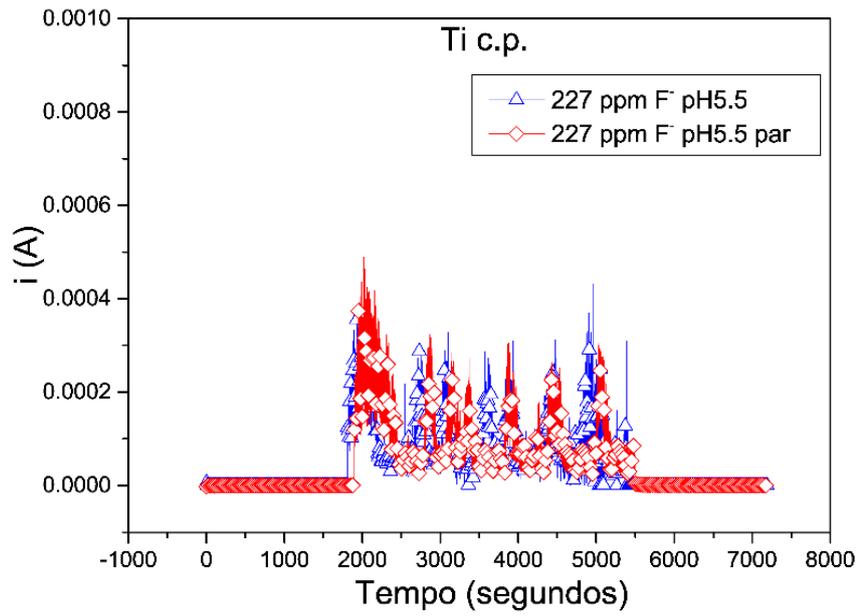


Figura 113: Corrente durante deslizamento de Ti c.p. e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F^- pH 5,5.

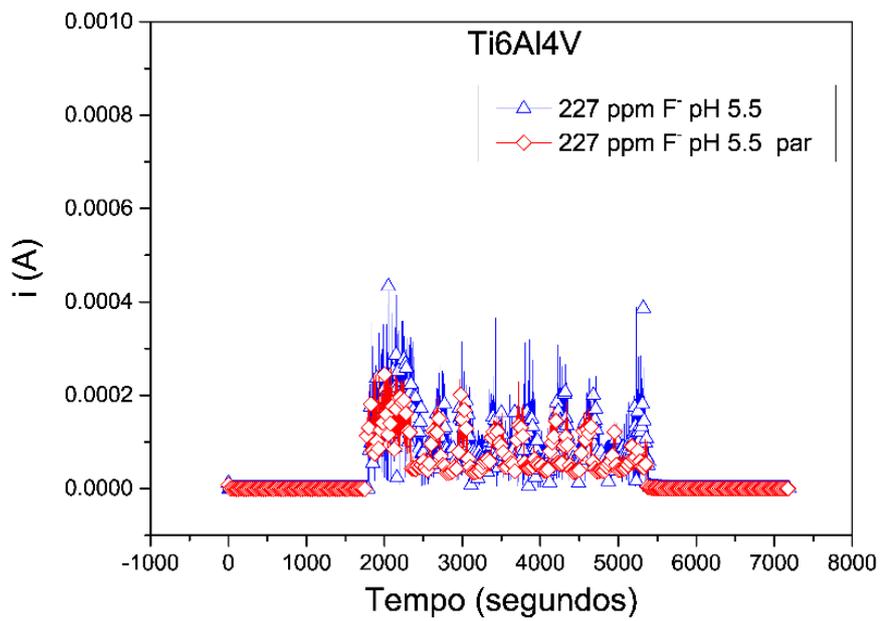


Figura 114: Corrente durante deslizamento de liga Ti6Al4V e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F^- pH 5,5.

Tabela 38: Médias e desvio padrão de corrente durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função da interação galvânica.

Ligas	Solução pH	Corrente (A)				
		I _i (A)	Deslizamento			I _f (A)
			I _{máximo} (A)	ΔI _{tribo} (A)	Carga Q (C)	
NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	3,08x10 ⁻⁶ ±2,67x10 ⁻⁶	1,54x10 ⁻⁴ ±5,16x10 ⁻⁵	2,72x10 ⁻⁵ ±7,99x10 ⁻⁶	0,0686 ±0,028	1,31x10 ⁻⁷ ±1,08x10 ⁻⁷
NiCr / Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	5,52x10 ⁻⁶ ±4,11x10 ⁻⁶	3,71x10 ⁻⁴ ±1,88x10 ⁻⁵	3,13x10 ⁻⁵ ±5,16x10 ⁻⁵	-0,0947 ±0,036	2,02x10 ⁻⁶ ±3,16x10 ⁻⁶
Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	5,27x10 ⁻⁶ ±1,51x10 ⁻⁶	4,14x10 ⁻⁴ ±5,59x10 ⁻⁵	1,72x10 ⁻⁴ ±1,06x10 ⁻⁵	0,337 ±0,044	2,73x10 ⁻⁸ ±2,33x10 ⁻⁸
Ti c,p, / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	2,12x10 ⁻⁶ ±3,73x10 ⁻⁶	4,82x10 ⁻⁴ ±3,29x10 ⁻⁵	1,70x10 ⁻⁴ ±2,18x10 ⁻⁵	0,283 ±0,051	5,42x10 ⁻⁷ ±1,92x10 ⁻⁷
Ti6Al4V	227 ppm F ⁻ pH 5,5	7,38x10 ⁻⁶ ±7,24x10 ⁻⁶	3,76x10 ⁻⁴ ±7,68x10 ⁻⁵	1,44x10 ⁻⁴ ±1,85x10 ⁻⁵	0,365 ±0,027	6,59x10 ⁻⁸ ±9,21x10 ⁻⁸
Ti6Al4V / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	8,34x10 ⁻⁶ ±3,46x10 ⁻⁶	2,55x10 ⁻⁴ ±3,77x10 ⁻⁵	1,23x10 ⁻⁴ ±2,11x10 ⁻⁵	0,282 ±0,016	3,34x 10 ⁻⁷ ±1,19x10 ⁻⁷

A corrente avaliada no período de estabilização, previamente ao deslizamento, manteve-se em faixa passiva de 10⁻⁶ A, para todos os materiais e suas interações galvânicas. A liga de NiCr e o par NiCr/Ti c.p. apresentaram os menos valores de carga Q, I_{máximo} e de ΔI_{tribo}. A interação galvânica não afetou o comportamento da corrente em tribocorrosão, apesar do aumento da carga Q. O titânio e a liga de titânio apresentaram grandes oscilações de corrente durante o deslizamento, tanto nas avaliações com ligas isoladas como nas interações galvânicas. As oscilações representam a competição entre depassivação / repassivação, assim como ocorreu nas avaliações de potencial. O comportamento de tribocorrosão para corrente de Ti c.p. não apresentou influência da interação galvânica, como pode ser visto pela sobreposição das curvas e pela diferença não significativa dos parâmetros, incluindo o desvio padrão, de carga Q, I_{máximo} e de ΔI_{tribo}. A liga Ti6Al4V, assim como nas avaliações de potencial apresentou influência do comportamento de tribocorrosão pela interação galvânica. A interação galvânica levou a menores valores de I_{máximo} e de ΔI_{tribo}, sem alterações significativas para carga Q.

O coeficiente de atrito médio em a amplitude das oscilações do coeficiente de atrito para NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V e suas interações galvânicas estão dispostos na Tabela 39. Os parâmetros foram obtidos das curvas de coeficiente de atrito apresentadas nas Figuras 115, 116 e 117.

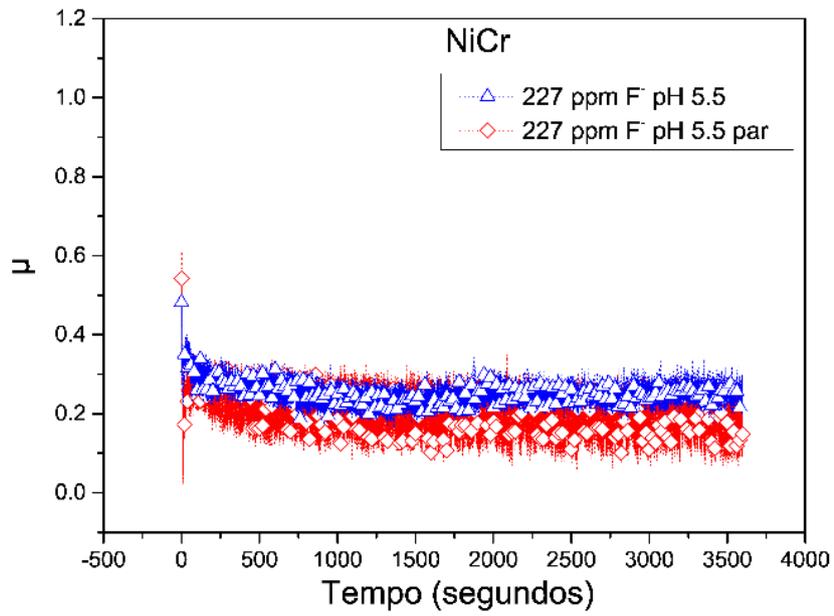


Figura 115: Coeficiente de atrito de NiCr e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F^- pH 5,5.

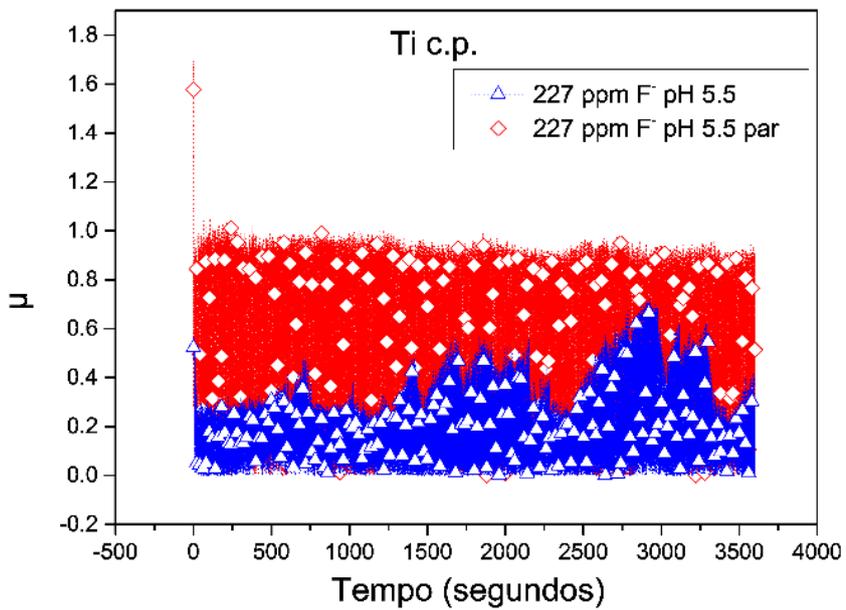


Figura 116: Coeficiente de atrito de Ti c.p. e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F^- pH 5,5.

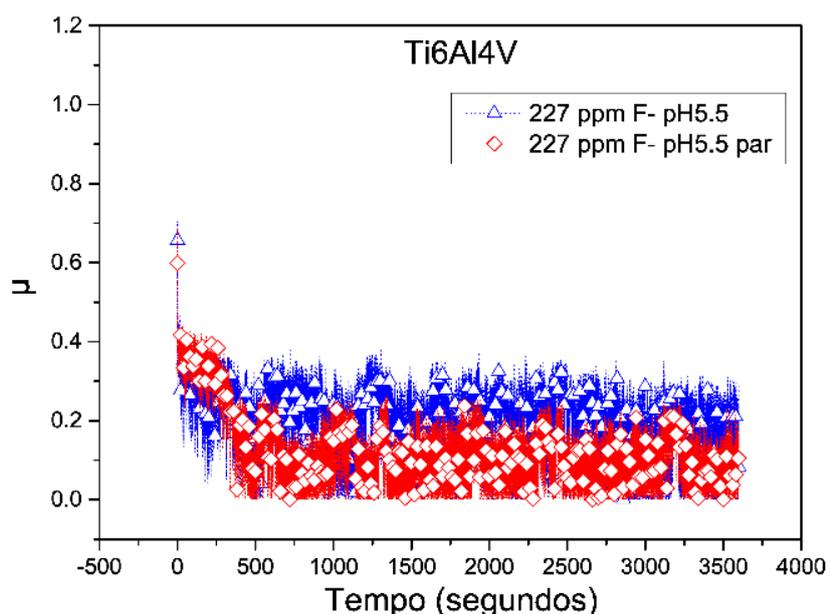


Figura 117: Coeficiente de atrito de Ti6Al4V e sua interação galvânica em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5.

Tabela 39: Médias e desvio padrão do coeficiente de atrito de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função da interação galvânica.

Ligas	Solução pH	Coeficiente de atrito (μ)	
		Deslizamento	
		ΔC_{tribo}	C_{med}
NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,18 $\pm 0,0133$	0,26 $\pm 0,015$
NiCr / Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,30 $\pm 0,13$	0,22 $\pm 0,033$
Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,39 $\pm 0,065$	0,19 $\pm 0,09$
Ti c,p, / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,89 $\pm 0,57$	1,06 $\pm 0,53$
Ti6Al4V	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,32 $\pm 0,013$	0,14 $\pm 0,022$
Ti6Al4V / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,24 $\pm 0,054$	0,10 $\pm 0,013$

A liga NiCr e o par NiCr/ Ti apresentaram os menores valores de C_{med} e ΔC_{tribo} . A interação galvânica não influenciou o coeficiente de atrito médio da liga fundida, apesar do aumento da amplitude de oscilações. O Ti c.p. apresentou os maiores valores de C_{med} e ΔC_{tribo} . A interação galvânica Ti c.p./ NiCr levou a aumento da amplitude de oscilações, o que pode estar associado a formação de deformação plástica e fragmentos de terceiro corpo que aumentam a rugosidade da trilha, levando ao aumento do coeficiente de atrito. Para a liga Ti6Al4V houve influência no coeficiente de atrito promovida pela interação Ti6Al4V/NiCr, com redução dos parâmetros C_{med} e ΔC_{tribo} .

Os perfis obtidos a partir das análises por confocal estão apresentados nas Figuras 118, 119 e 120, e a taxa de desgaste convertida através da equação (10) [144] a partir do volume perdido obtido calculado pelo polinômio da trilha de desgaste com auxílio de confocal, apresentada na Figura 121.

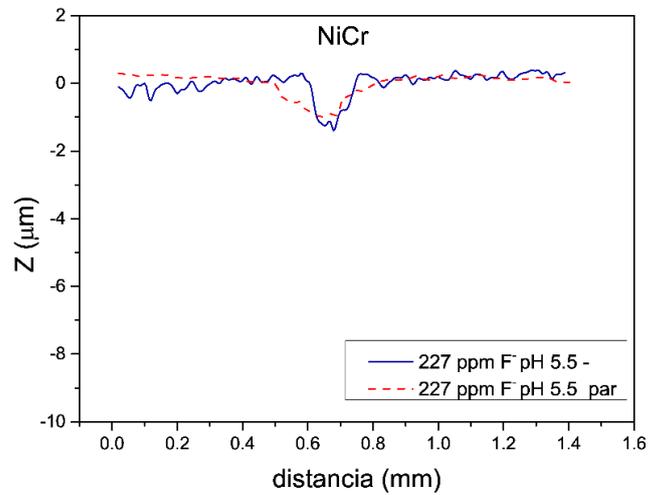


Figura 118: Perfil da trilha de NiCr em solução com 227 ppm F⁻pH 5,5 e de sua interação galvânica.

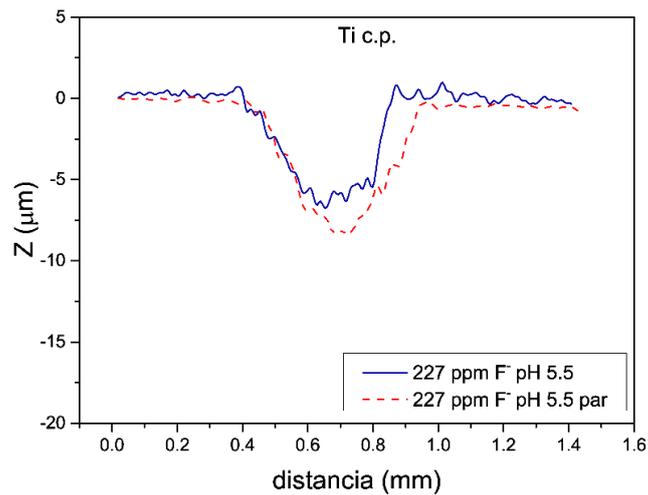


Figura 119: Perfil da trilha de Ti c.p. em solução com 227 ppm F⁻pH 5,5 e de sua interação galvânica.

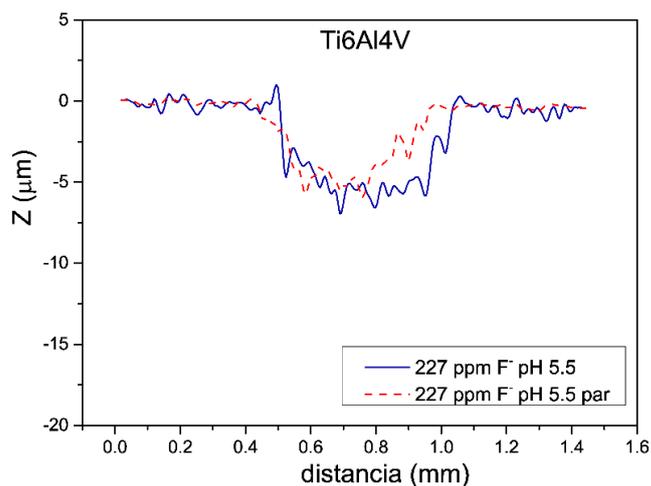


Figura 120: Perfil da trilha de Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻pH 5,5 e de sua interação galvânica.

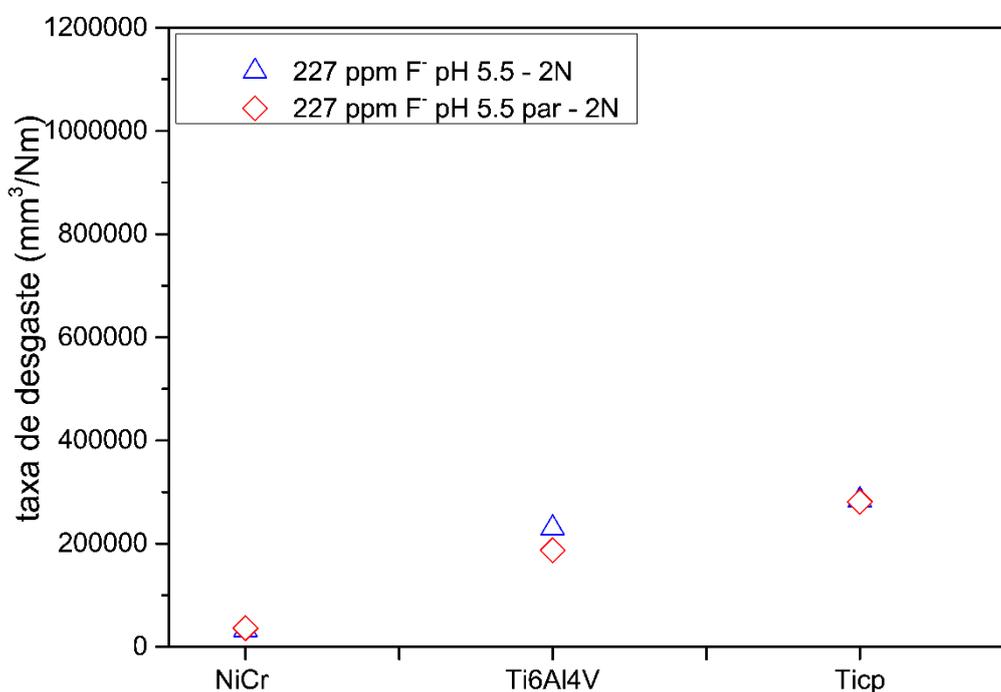


Figura 121: Taxa de desgaste de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V e suas interações galvânicas em solução de 227 ppm F⁻pH 5,5.

A liga NiCr apresentou um perfil mais raso e estreito de desgaste e também a menor taxa de desgaste. A interação galvânica de NiCr não afetou os resultados e também não influenciou o perfil e a taxa de desgaste de NiCr e Tic.p. Apenas a condição

Tic.p/NiCr apresentou um perfil com menor rugosidade na sua porção mais profunda. A liga Ti6Al4V apresentou influência do par galvânico, pois quando em par apresentou redução da largura do perfil, com perfil menos rugoso, e redução da taxa de desgaste, associado aos resultados de menor variação de potencial e de corrente observado nas avaliações, levando a menor intensidade da interação galvânica entre a área desgastada e não desgastada da trilha e, conseqüentemente, reduzindo a taxa de desgaste.

O NiCr e o Ti c.p. não tiveram sua taxa de desgaste afetados pela interação galvânica em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5. As diferenças encontradas nas avaliações de potencial e de corrente entre as condições isolada e par observada durante o deslizamento e não observadas no volume desgastado podem estar relacionadas ao aumento da fração de área não desgastada (passivada) para a formação do potencial misto e da corrente mista na condição de par.

A liga Ti6Al4V teve seu comportamento de tribocorrosão afetado pela interação galvânica, onde a interação com NiCr promoveu um aumento da resistência à tribocorrosão da liga. Importante ressaltar que o titânio e a liga de titânio apresentaram flutuações de corrente e de potencial durante deslizamento, e que a interação levou ao aumento dos períodos de repassivação dentro da competição com a depassivação, demonstrando um efeito benéfico da interação das ligas quando acopladas a NiCr.

As análises de imagens de MEV permitiram avaliar trechos da trilha de desgaste, sendo apresentadas na Figura 122, 123 e 124.

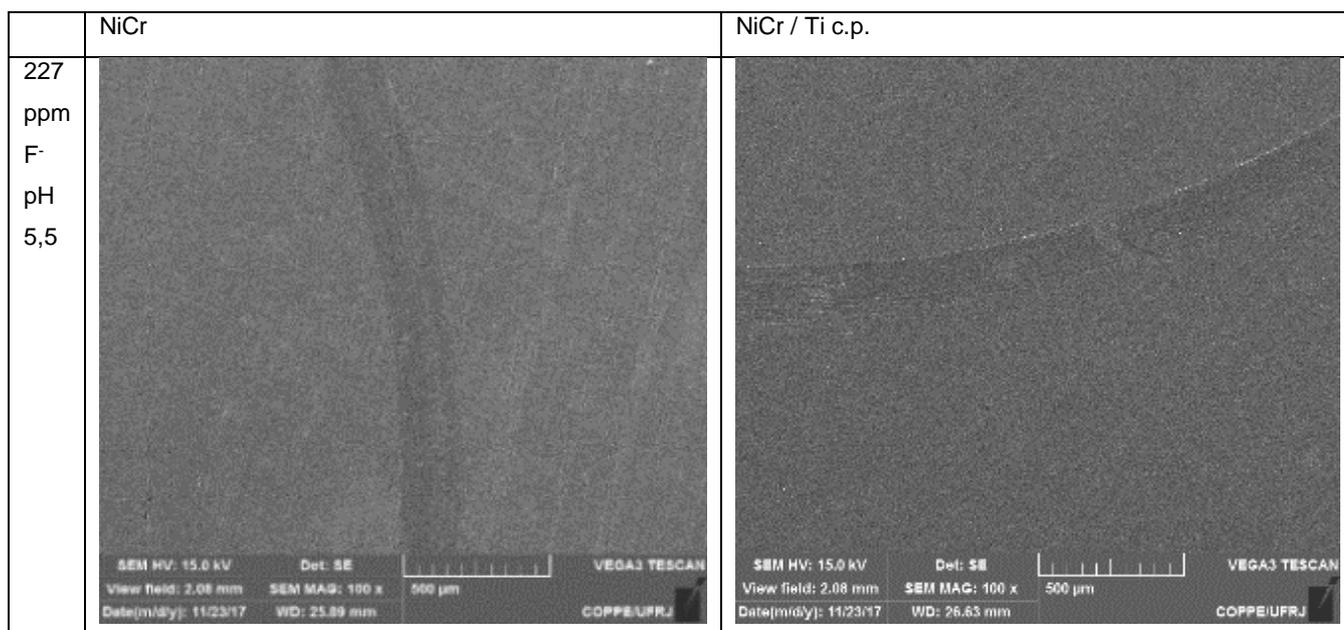


Figura 122: Imagens de MEV de trecho de NiCr em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função das interações galvânicas.

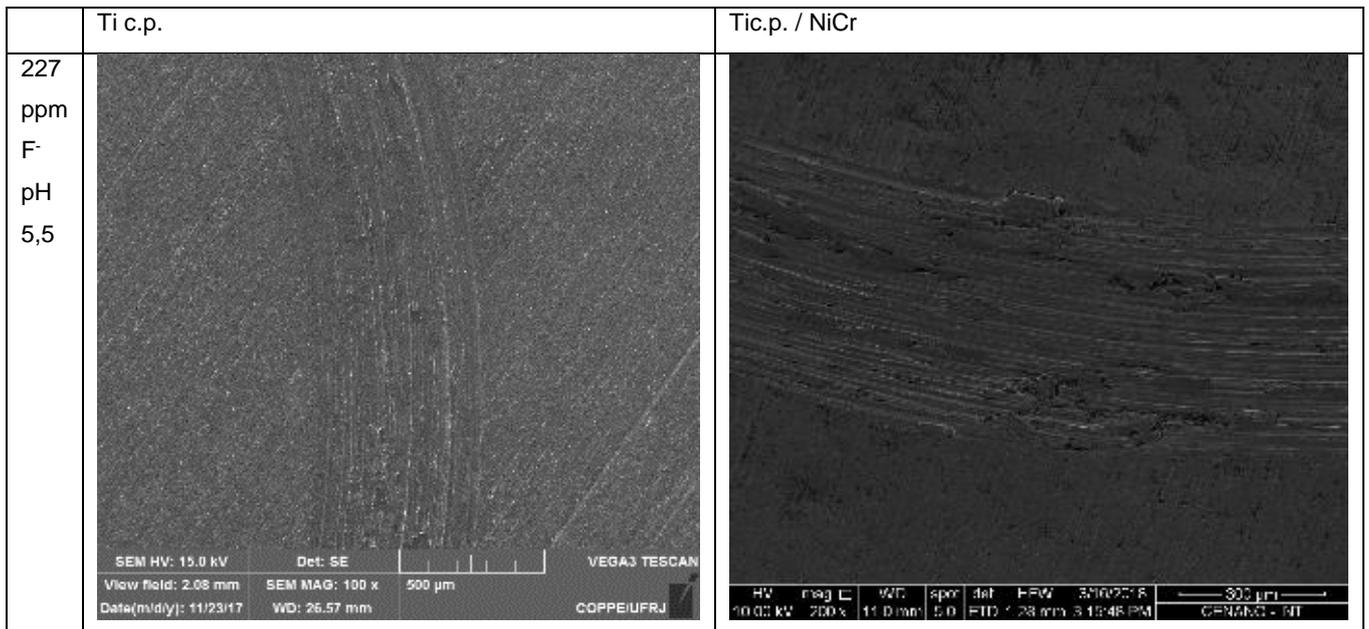


Figura 123: Imagens de MEV de trecho de Ti c.p. em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função das interações galvânicas.

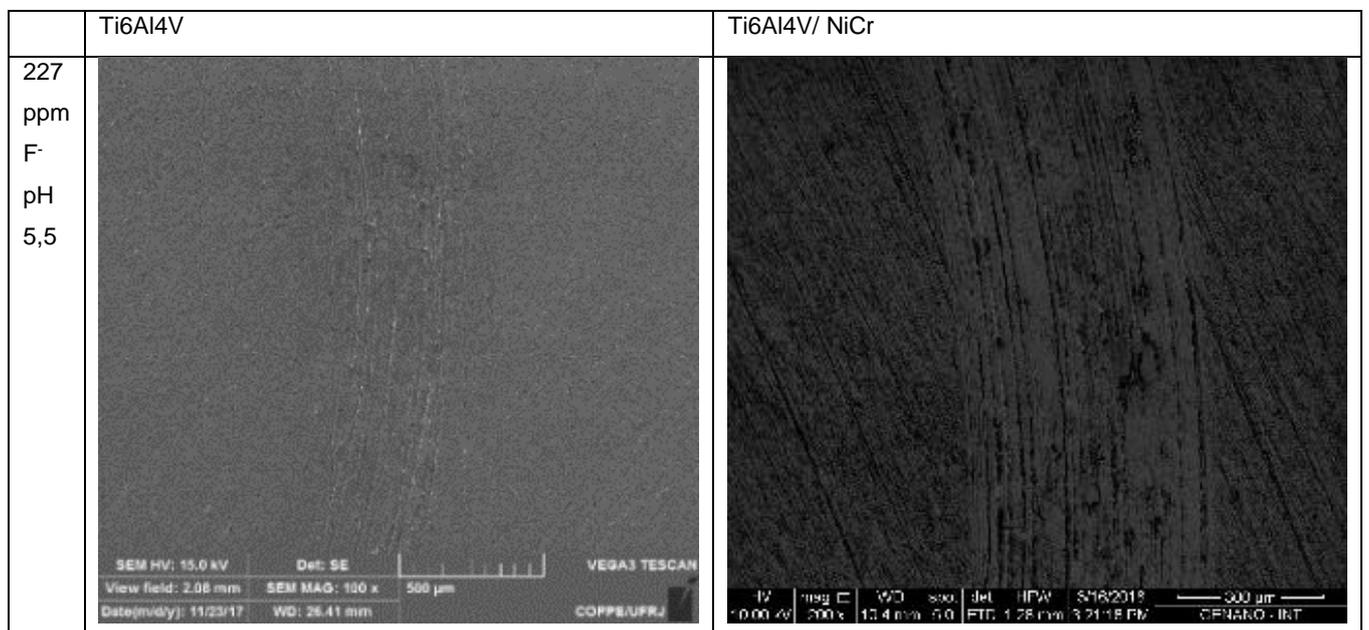


Figura 124: Imagens de MEV de trecho de Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função das interações galvânicas.

As Figuras 125, 126 e 127 apresentam reconstruções 3D de trechos das trilhas de desgaste. A liga NiCr apresentou deformação da área adjacente com espécie de onda nas bordas da trilha, não apresentando diferenças para a condição de interação galvânica. O Ti c.p. também não apresentou diferenças na trilha para condição de interação galvânica. A interação galvânica para liga Ti6Al4V, levou a uma redução da largura da trilha, visível na reconstrução apresentada.

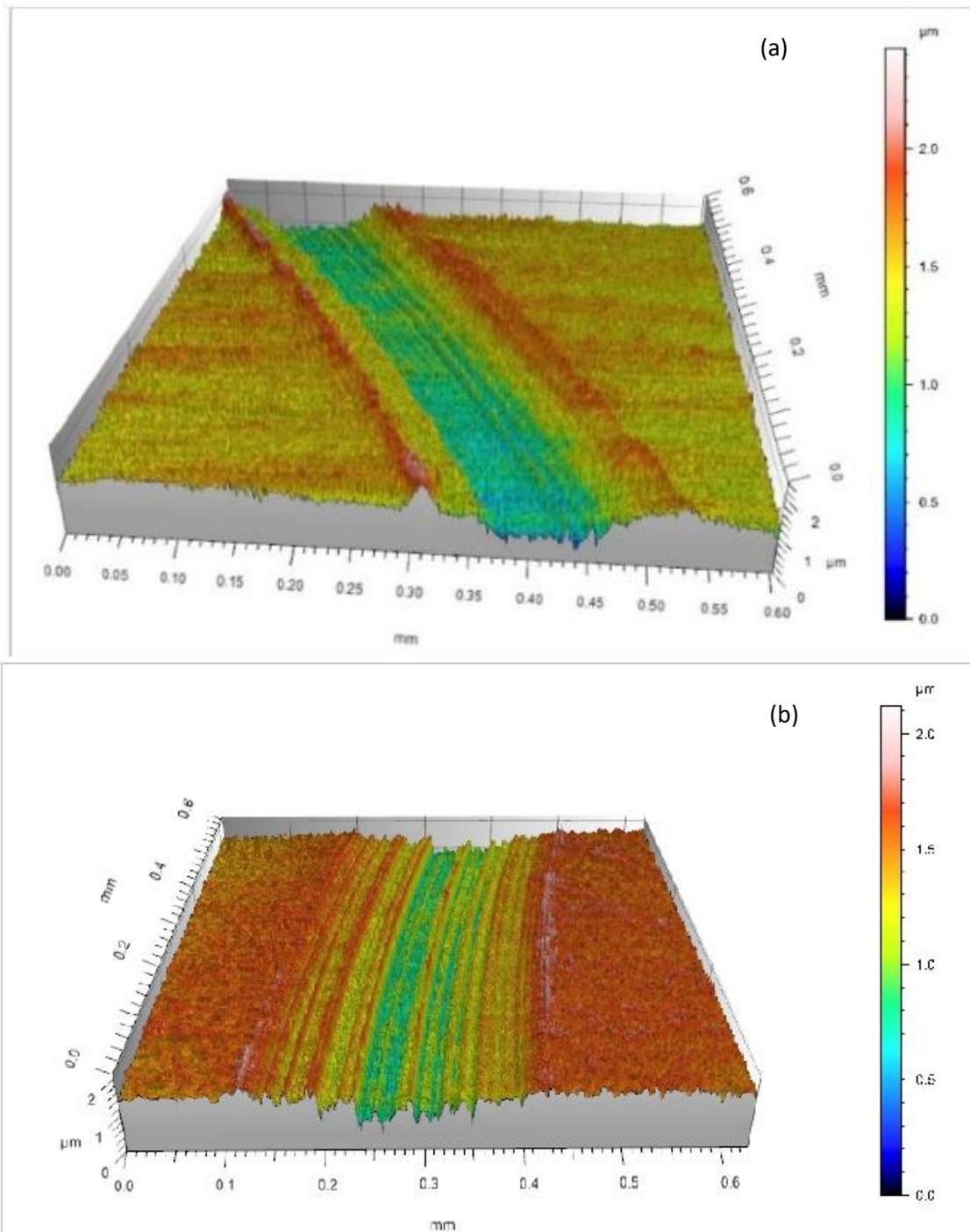


Figura 125: 3D de trecho da trilha de NiCr (a) e da interação NiCr/Ti c.p. (b) em solução de 227 ppm F⁻ pH 5,5.

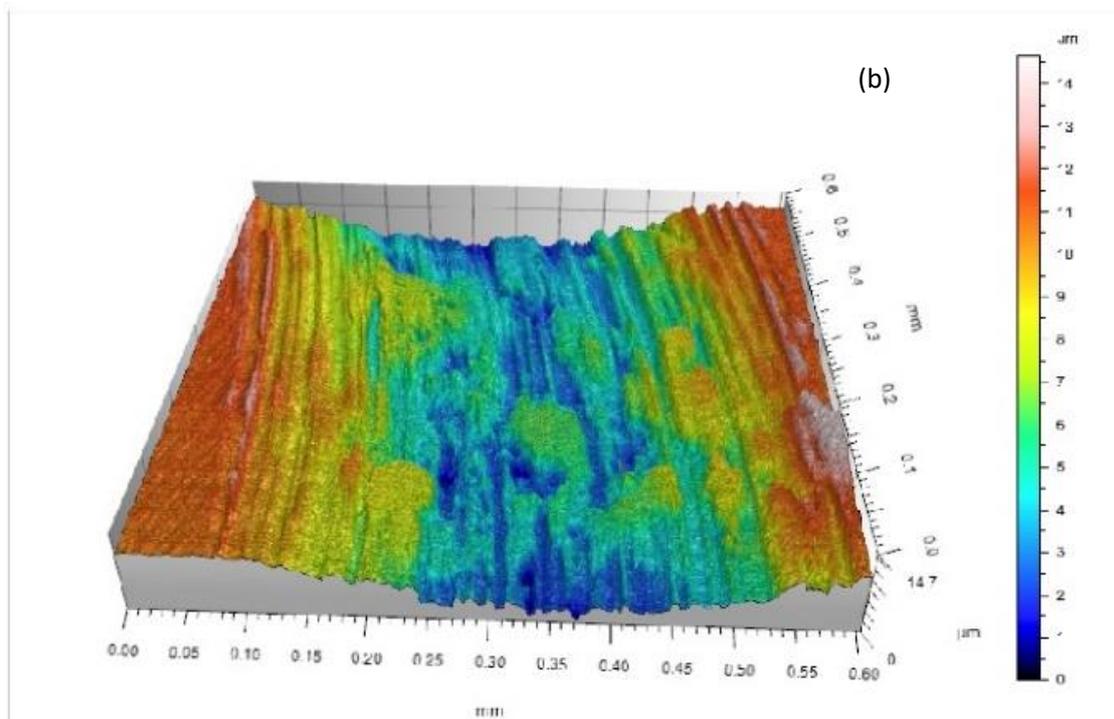
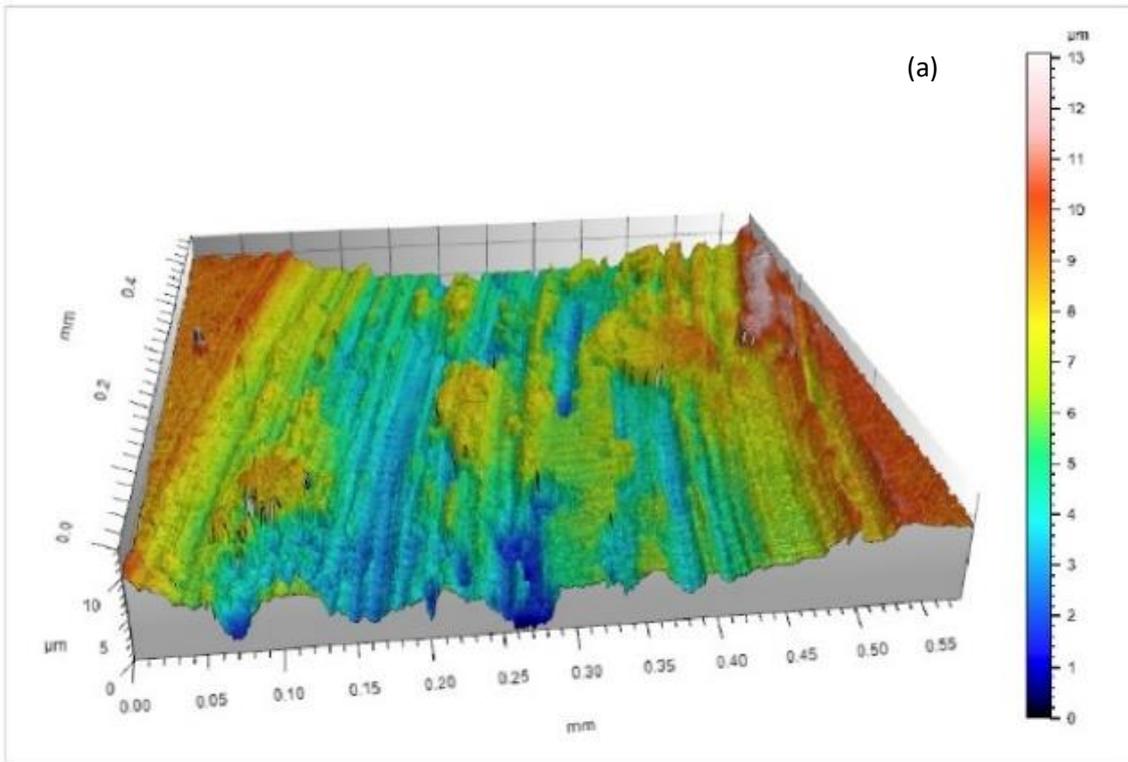


Figura 126: 3D de trecho da trilha de Tic.p. (a) e da interação Ti c.p./ NiCr (b) em solução de 227 ppm F⁻ pH 5,5.

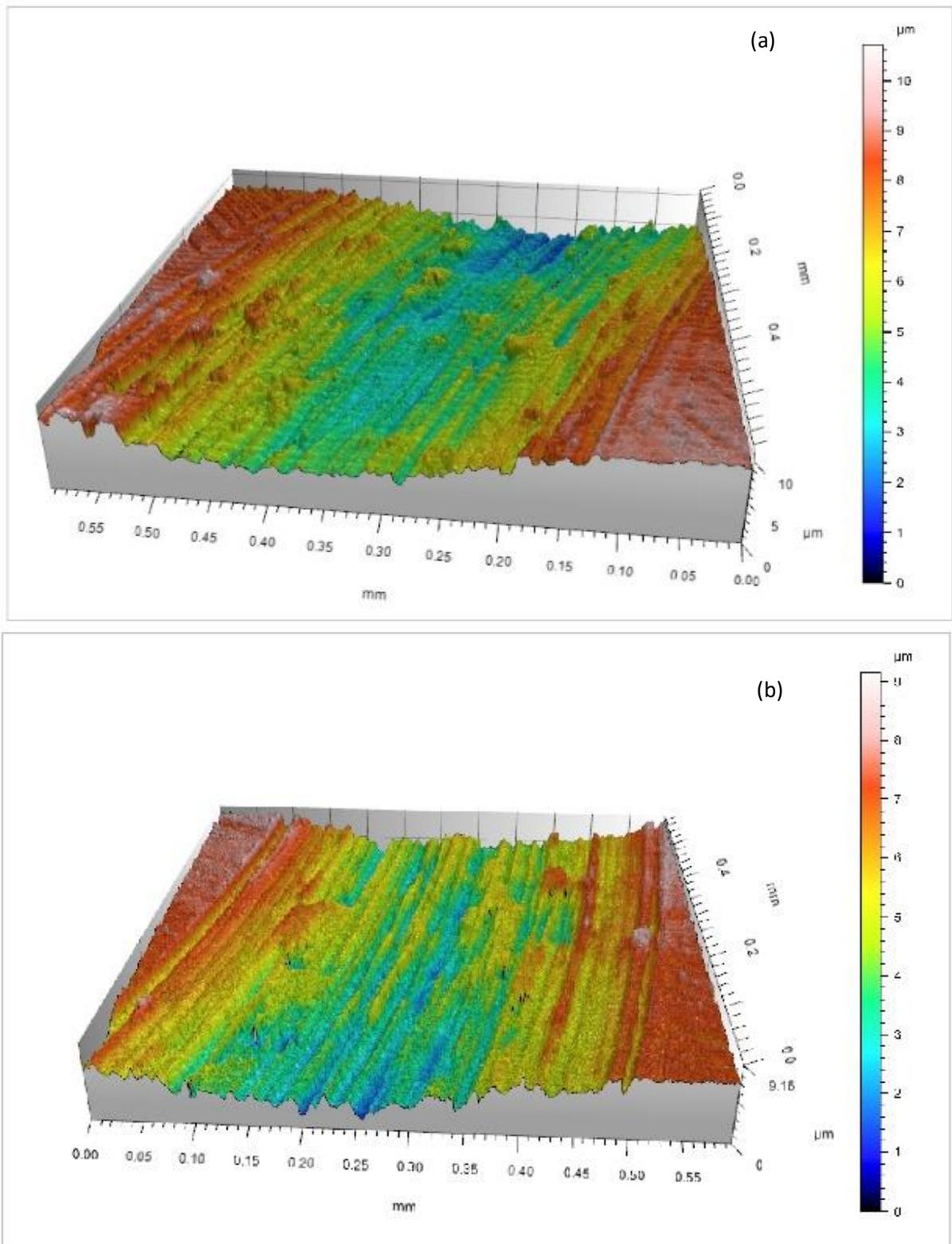


Figura 127: 3D de trecho da trilha de Ti6Al4V (a) e da interação Ti6Al4V/NiCr (b) em solução de 227 ppm F⁻ pH 5,5.

Os corpos de prova utilizados para interação galvânica (WE2) também foram avaliados, assim como nas avaliações de tribocorrosão em saliva artificial. Os parâmetros de rugosidade obtidos são apresentados na Tabela 40.

Tabela 40: Médias e desvio padrão do coeficiente de atrito durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e em função da interação galvânica.

Ligas	Solução pH	Sa (µm)	Sq (µm)
NiCr / Ti c,p,	Controle (Ti)	0,140 ±0,018	0,191 ±0,021
	227 ppm F ⁻ pH5,5	0,141 ±0,022	0,196 ±0,027
Ti c,p, / NiCr	Controle (NiCr)	0,111 ±0,016	0,141 ±0,023
	227 ppm F ⁻ pH5,5	0,122 ±0,038	0,167 ±0,044
Ti6Al4V / NiCr	Controle (NiCr)	0,111 ±0,016	0,141 ±0,023
	227 ppm F ⁻ pH5,5	0,160 ±0,072	0,203 ±0,088

O NiCr como liga secundária (WE2) na interação Ti6Al4V apresentou um aumento dos parâmetros de rugosidade que pode estar relacionado com a influência que a interação promoveu no comportamento da liga principal em tribocorrosão (p.<0,05).

Considerando o efeito benéfico na resistência à tribocorrosão promovido pela interação galvânica Ti6Al4V/NiCr, e baseado no fato de que a solução aqui estudada era a combinação menos agressiva a liga de titânio, como avaliação complementar também foram realizadas avaliações de tribocorrosão desta interação galvânica na combinação mais agressiva. Para a solução 12300 ppm F⁻ pH 4,0, foram avaliadas as ligas NiCr e Ti6Al4V, e suas interações galvânicas em avaliações de tribocorrosão por potencial, com seus resultados apresentados em comparação com os obtidos no meio fluoretado menos agressivo de 227 ppm F⁻ pH 5,5.

O potencial durante o deslizamento para as ligas NiCr e Ti6Al4V nas soluções com fluoreto é apresentado nas Figuras 128 e 129, com respectivos parâmetros na Tabela 41. Assim como nas avaliações para solução menos agressiva, foram inseridos para a liga de titânio, os limites termodinâmicos de pH baseados no digrama E x pH do sistema Ti-H₂O [142].

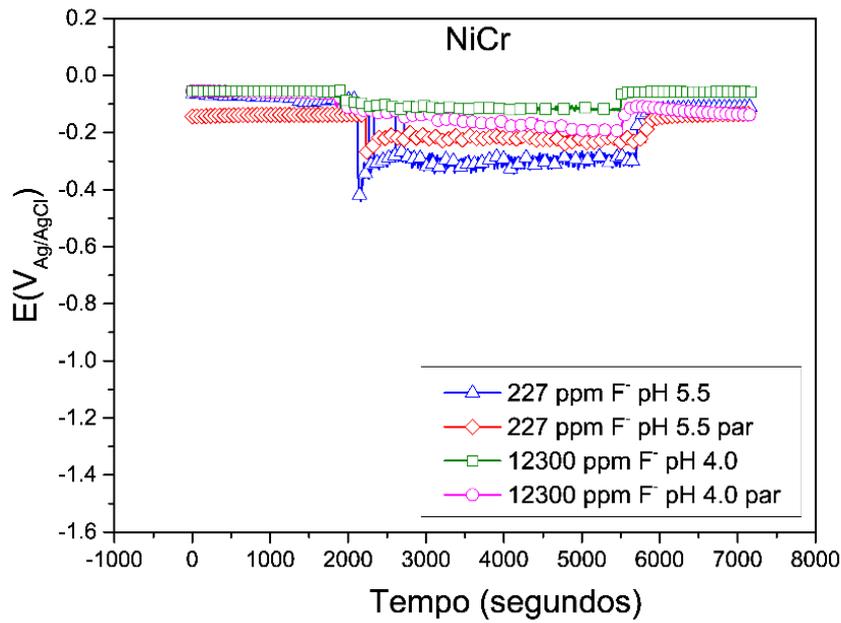


Figura 128: Potencial durante deslizamento de NiCr e de sua interação galvânica nas soluções 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0.

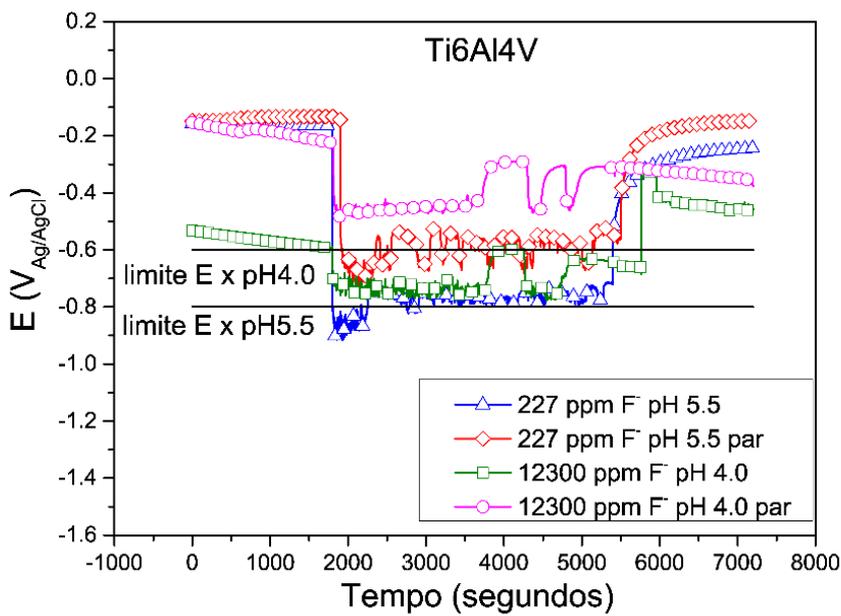


Figura 129: Potencial durante deslizamento para a liga Ti6Al4V e de sua interação galvânica nas soluções 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0. As linhas representam o limite termodinâmico correspondente ao diagrama E x pH do sistema Ti- H_2O .

Tabela 41: Médias e desvio padrão do potencial durante deslizamento para NiCr e Ti6Al4V nas soluções com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e com 12300 ppm F⁻ pH 4,0, e em função da interação galvânica.

Liga /	Solução pH	E (V _{Ag/AgCl})					
		E _i (V _{Ag/AgCl})	Deslizamento				E _f (V _{Ag/AgCl})
			ΔE _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _f tribo (V _{Ag/AgCl})	ΔE _f tribo (V _{Ag/AgCl})	
NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,063 ±0,082	-0,279 ±0,131	-0,434 ±0,047	-0,296 ±0,007	-0,180 ±0,075	-0,110 ±0,049
NiCr / Ti c,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,144 ±0,005	-0,122 ±0,056	-0,265 ±0,042	-0,227 ±0,002	-0,088 ±0,042	-0,134 ±0,031
NiCr	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	-0,057 ±0,002	-0,072 ±0,033	-0,129 ±0,023	-0,138 ±0,016	-0,075 ±0,025	-0,063 ±0,008
NiCr / Ti	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	-0,074 ±0,029	-0,117 ±0,084	-0,191 ±0,011	-0,283 ±0,059	-0,077 ±0,021	-0,206 ±0,090
Ti6Al4V	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,184 ±0,018	-0,731 ±0,071	-0,915 ±0,089	-0,710 ±0,080	-0,346 ±0,084	-0,368 ±0,077
Ti6Al4V / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	-0,148 ±0,031	-0,561 ±0,032	-0,722 ±0,007	-0,564 ±0,028	-0,410 ±0,037	-0,148 ±0,033
Ti6Al4V	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	-0,400 ±0,018	-0,315 ±0,041	-0,715 ±0,010	-0,634 ±0,065	-0,202 ±0,034	-0,484 ±0,041
Ti6Al4V / NiCr	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	-0,168 ±0,020	-0,304 ±0,026	-0,472 ±0,017	-0,454 ±0,007	-0,034 ±0,046	-0,376 ±0,014

Antes do deslizamento, a interação galvânica não influenciou o potencial da liga fundida em ambas as soluções, tanto para a menos quanto a mais agressiva ($p > 0,05$). Para a liga de Ti6Al4V isolada e para sua interação galvânica Ti6Al4V/NiCr em 227 ppm F⁻ pH 5,5, antes do deslizamento, o potencial também se estabilizou em valores semelhantes ($p > 0,05$). No entanto, na solução mais agressiva, 12300 ppm F⁻ pH 4,0, os potenciais de Ti6Al4V e do par Ti6Al4V/NiCr foram mais instáveis, e com uma diferença de potencial que pode estar associada à interação galvânica ($p < 0,05$). A liga isolada Ti6Al4V em 12300 ppm F⁻ pH 4,0 apresentou uma diminuição contínua do potencial, com tendência a se estabilizar no domínio da corrosão do diagrama E x pH do sistema Ti-H₂O [142]. Entretanto, quando em par com NiCr, a liga Ti6Al4V apresentou uma mudança para valores mais altos de potencial, embora com uma diminuição contínua do potencial ao longo do tempo. É importante ressaltar que o potencial do par levou a liga a se estabilizar no domínio da passivação, como mostra a Figura 129.

No início do deslizamento, a liga NiCr e sua interação galvânica tanto para a solução menos agressiva quanto para a mais agressiva, apresentou os maiores valores de E_i tribo e E_f tribo.

Na solução com 12300 ppm F⁻ pH 4,0, a interação galvânica influenciou o comportamento da liga NiCr, onde o par NiCr/Ti apresentou um potencial decrescente durante o deslizamento, com E_f tribo - E_i tribo < 0. Esse comportamento pode estar associado ao titânio, que nesta solução apresenta uma tendência à corrosão. Entretanto, na solução com 227 ppm F⁻ pH 5,5, a liga NiCr não apresentou diferenças significativas em função da interação galvânica, Ti6Al4V acoplado permanece passivo

na solução, sem influenciar o processo de corrosão do NiCr quando associado a ela ($p > 0,05$). Com o término do deslizamento, em ambas soluções, tanto para a avaliação da liga NiCr como para sua interação galvânica pelo par NiCr/Ti, o potencial se recuperou para valores próximos aos iniciais ($p > 0,05$). Apesar do par NiCr/Ti na solução com 12300 ppm F⁻ pH 4,0, ter apresentada tendência a não repassivação durante o deslizamento, com o fim do deslizamento apresentou repassivação.

A diminuição do potencial para a liga Ti6Al4V durante o deslizamento nas duas soluções apresentou diferenças relevantes nos valores alcançados, conforme identificado por $p < 0,05$. A liga Ti6Al4V isolada em 12300 ppm F⁻ pH 4,0, a solução mais agressiva, a liga permaneceu no domínio da corrosão termodinâmica desde o início. O decaimento do potencial observado após o início do deslizamento não foi associado apenas a depassivação, mas também ao incremento da dissolução ativa na superfície recém-exposta, levando a um potencial final menor [77]. Nesse caso, a perda de massa ocorreu em toda a superfície e não pode ser associada apenas na trilha de desgaste. No entanto, quando acoplada ao NiCr, embora o par Ti6Al4V/NiCr ainda apresente uma redução mais acentuada do potencial durante o deslizamento, a presença de NiCr no par galvânico moveu o potencial para o domínio passivo. Apesar da conhecida suscetibilidade à corrosão do titânio em combinação com altas concentrações de fluoreto e pH baixo, [20,21,22,42,52,74-80,106,114,115], quando acoplada ao NiCr, a liga de titânio permaneceu passiva, mesmo na presença de uma combinação altamente agressiva de fluoreto e pH.

Durante o deslizamento, as curvas apresentaram flutuações no potencial, cujo comportamento pode estar associado à depassivação/repassivação, como também relatado por DAROVEN *et al.* [124] Para Ti6Al4V, essas flutuações diminuíram com o aumento da concentração de fluoreto devido à influência na formação passiva dos filmes [53]. Outro aspecto está relacionado à queda do potencial durante o período inicial de deslizamento, conforme citado por SIVAKUMAR *et al.* [53], com um aumento na concentração de fluoreto.

CRUZ *et al.* [51] mencionaram que os mais altos potenciais durante o deslizamento indicam uma menor tendência de tribocorrosão para os materiais. Com base nesse critério, a liga NiCr apresentou menor suscetibilidade à tribocorrosão do que a liga de titânio conforme indicado pelos resultados dos testes de tribocorrosão obtidos no presente trabalho. O menor potencial após avaliações de tribocorrosão para liga isolada de Ti6Al4V também foi relatado por SOUZA *et al.* [42] em saliva artificial com 12300 ppm F⁻ pH 5,5, como resultado da dissolução ativa contínua da liga.

A literatura menciona que a perda de massa de ligas de titânio sob tribocorrosão aumenta com maiores concentrações de fluoreto. Na presente avaliação, a

reconstrução em 3D da faixa total de desgaste permitiu a limitação do uso de uma balança analítica para determinar a perda de volume de desgaste a ser superada. ESPALLARGAS *et al.* [102] também obtiveram perda de volume correspondente a uma superfície desgastada utilizando confocal, sendo o valor obtido pela multiplicação do perímetro pela seção transversal média da trilha de desgaste. SIVAKUMAR *et al.* [53] calculou o volume perdido com base na análise de perfilometro não óptico e WIMMER *et al.* [149] usaram um interferômetro. Em nosso estudo, a perda total de volume da trilha de desgaste foi obtida por aproximação polinomial em função da superfície obtida pelo software Conformap. Apesar da modificação da obtenção para a perda, o aumento da taxa de desgaste com aumento da concentração de fluoreto foi observada.

A queda de potencial da liga Ti6Al4V associada ao deslizamento tem uma correlação com volume de desgaste, conforme relatado por SWAMINATHAN & GILBERT [99]. A partir dos resultados obtidos no presente trabalho, a liga Ti6Al4V apresentou degradação mais severa do que o Ti6Al4V / NiCr acoplado. Uma correlação com o decaimento do potencial induzida pelo deslizamento também deve levar em consideração a persistência do potencial de deslizamento nos domínios de dissolução passiva ou ativa. Esta análise explica a redução do volume de desgaste da liga de titânio quando acoplada ao NiCr. Efeitos galvânicos mais intensos durante o deslizamento afetam o volume de desgaste devido ao sinergismo entre corrosão e desgaste [42,76,77].

CRUZ *et al.* [51] e SIVAKUMAR *et al.* [53] mencionaram que a queda do potencial com início do deslizamento pode ser quase desprezível para o titânio em concentrações altas de fluoreto como 12300 ppm F⁻, por não ocorrer passivação. Além disso, SIVAKUMAR *et al.* [53] adicionam que a com o aumento da concentração de fluoreto, o potencial inicial antes do deslizamento já se encontra em dissolução com valores mais baixos, e a competição de passivação/repassivação durante o deslizamento é reduzida. Por estar em dissolução antes do deslizamento, a depassivação foi associada à remoção do filme formado por produto de corrosão.

Apesar da menor queda de potencial inicial de deslizamento, as taxas de desgaste para titânio são maiores em função da maior concentração de fluoreto, assim como observado por SOUZA *et al.* [42] em avaliações de Ti c.p. em concentração de 12300 ppm F⁻ pH 5,5.

O coeficiente de atrito registrado durante as avaliações é apresentado nas Figuras 130 e 131 e os parâmetros na Tabela 42.

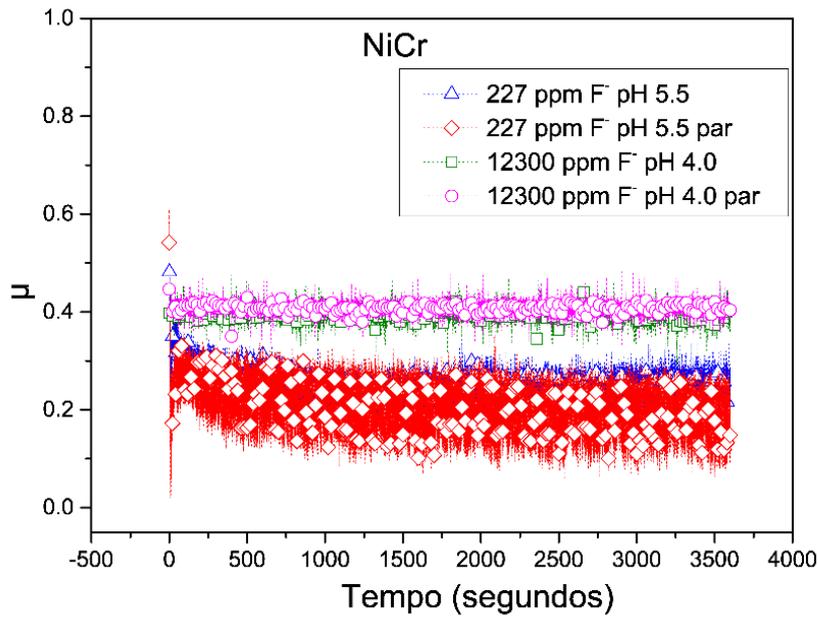


Figura 130: Coeficiente de atrito de NiCr e de sua interação galvânica nas soluções 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

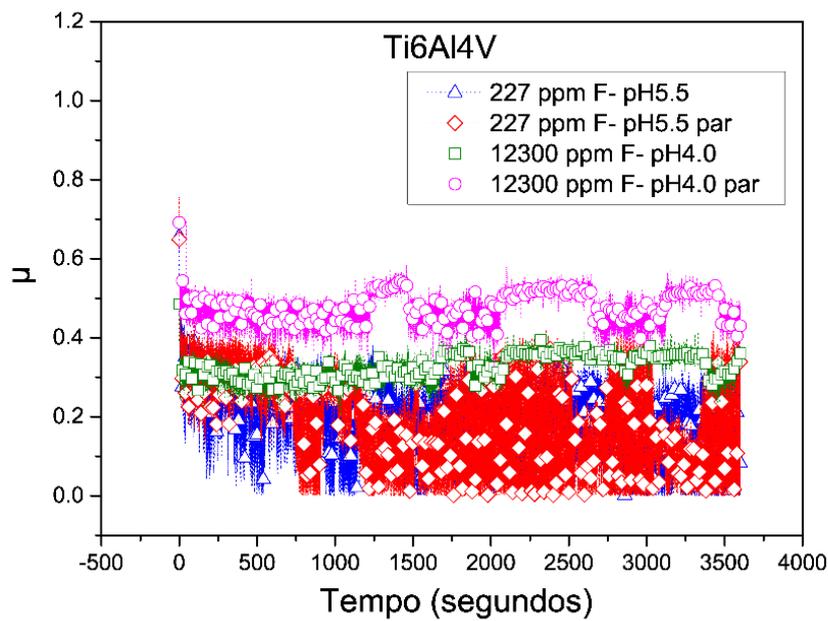


Figura 131: Coeficiente de atrito de Ti6Al4V e de sua interação galvânica nas soluções 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

Tabela 42: Médias e desvio padrão do coeficiente de atrito durante deslizamento para as ligas NiCr e Ti6Al4V nas soluções com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e com 12300 ppm F⁻ pH 4,0, e em função da interação galvânica.

Ligas	Solução pH	Coeficiente de atrito (μ)	
		Deslizamento	
		ΔC_{tribo}	C_{med}
NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,18 $\pm 0,0133$	0,26 $\pm 0,015$
NiCr / Tic,p,	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,30 $\pm 0,13$	0,22 $\pm 0,033$
NiCr	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	0,12 $\pm 0,025$	0,44 $\pm 0,035$
NiCr / Ti	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	0,11 $\pm 0,035$	0,42 $\pm 0,028$
Ti6Al4V	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,32 $\pm 0,013$	0,14 $\pm 0,022$
Ti6Al4V / NiCr	227 ppm F ⁻ pH 5,5	0,24 $\pm 0,054$	0,10 $\pm 0,013$
Ti6Al4V	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	0,12 $\pm 0,022$	0,49 $\pm 0,014$
Ti6Al4V / NiCr	12300 ppm F ⁻ pH 4,0	0,14 $\pm 0,070$	0,38 $\pm 0,012$

Os resultados obtidos com a liga NiCr sob deslizamento não apresentaram variação significativa para o coeficiente de atrito em função da interação galvânica, para cada solução ($p > 0,05$). Entretanto, o aumento da concentração de fluoreto aumentou o coeficiente de atrito ($p < 0,05$). O aumento da concentração de fluoreto, ou seja, a concentração 12300 ppm F⁻, não afetou a amplitude de oscilações ($p > 0,05$), mas a amplitude foi afetada na concentração mais baixa de 227 ppm F⁻ ($p < 0,05$) pela interação galvânica. A liga Ti6Al4V teve o coeficiente de atrito alterado em função da interação galvânica com NiCr, para ambas as soluções ($p < 0,05$), com redução da amplitude do coeficiente de atrito ($p < 0,05$). Além disso, o aumento da concentração de fluoreto levou ao aumento do coeficiente de atrito para a liga Ti6Al4V, assim como ocorreu para NiCr.

Em avaliações com Ti c.p. em saliva com adição de fluoreto nas concentrações de 30 ppm F⁻ e 227 ppm F⁻, CRUZ *et al.* [52] também observaram um aumento do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de fluoreto.

Os perfis obtidos a partir das análises por confocal das ligas e suas interações para solução 12300 ppm F⁻ pH4,0 foram comparados aos obtidos para solução 227 ppm F⁻ pH5,5, apresentados nas Figuras 132 e 133. A taxa de desgaste obtida é apresentada na Figura 134.

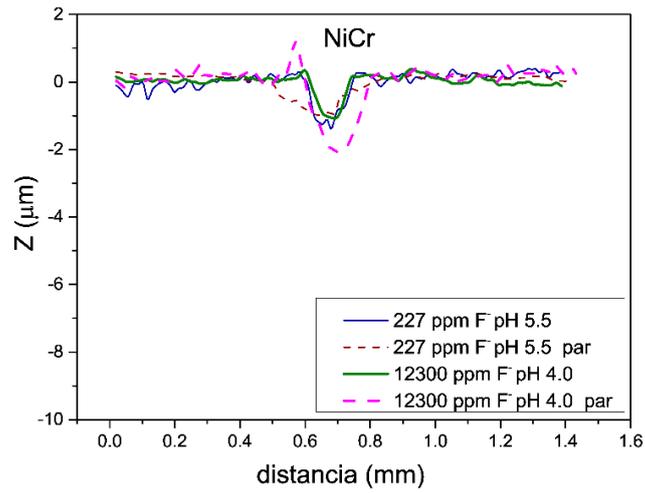


Figura 132: Perfis da trilha de NiCr nas soluções 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0 e em função da interação galvânica.

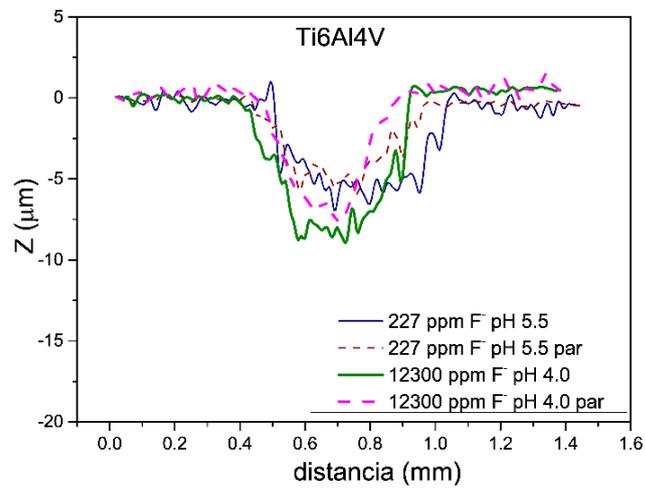


Figura 133: Perfis da trilha de Ti6Al4V nas soluções 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0 e em função da interação galvânica.

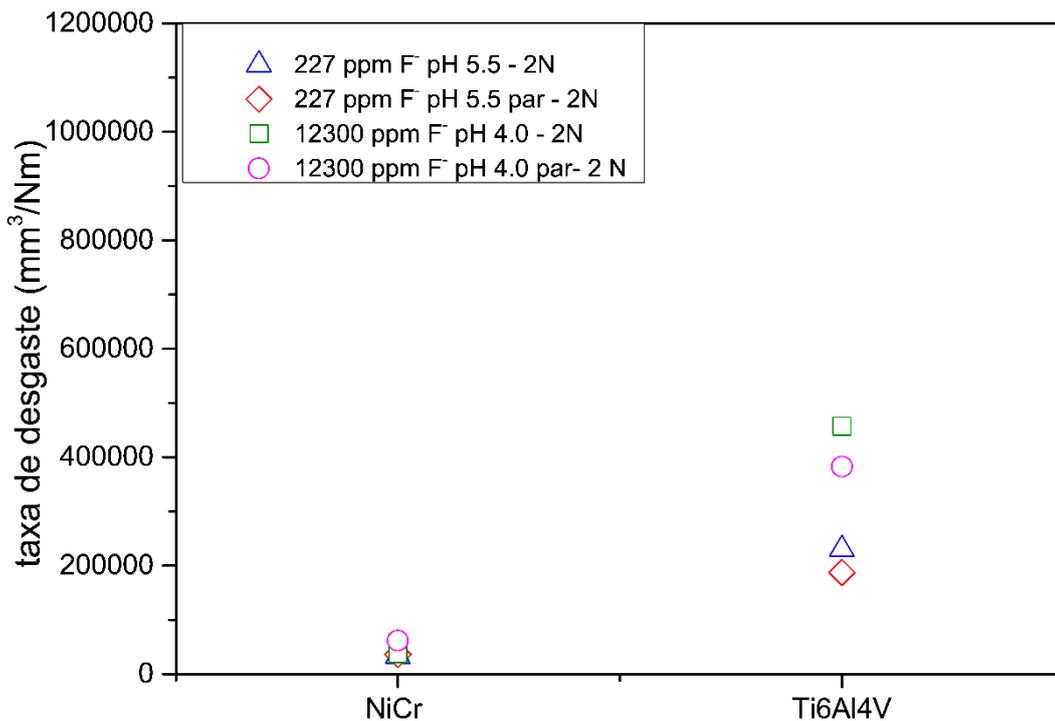


Figura 134: Taxa de desgaste das ligas NiCr e Ti6Al4V e suas interações galvânicas nas soluções 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

A taxa de desgaste da liga NiCr quando acoplada ao Ti6Al4V na maior concentração de fluoreto aumentou, assim como observado aumento da profundidade do perfil para NiCr/Ti na solução. Este aumento de desgaste pode ser correlacionado ao decaimento do potencial da interação durante o deslizamento devido a condição mencionada de domínio de corrosão para a liga Ti6Al4V, que influenciou o comportamento da liga NiCr quando em par nesta combinação mais agressiva de fluoreto e pH. Apesar das diferenças observadas no comportamento de tribocorrosão o valor não foi significativo, quando comparadas às demais taxas de desgaste para liga NiCr na solução menos agressiva.

A maior taxa de desgaste e perfis mais profundos com aumento da concentração de fluoreto para Ti6Al4V também foi anotada nas avaliações de SOUZA *et al.* [41] e de SIVAKUMAR *et al.* [53]. Segundo SIVAKUMAR *et al.* [53], a componente mecânica do volume desgastado reduziu com aumento da concentração de fluoreto.

O efeito benéfico da interação galvânica para a liga Ti6Al4V, em ambas soluções, nas avaliações de potencial, também pode ser destacado pela taxa de desgaste e perfil obtido. A interação galvânica levou a redução da taxa de desgaste, assim como redução da profundidade e largura dos perfis obtidos para Ti6Al4V. A

combinação mais agressiva, como esperado, gerou maiores taxas de desgaste e maior profundidade de perfil, tanto para liga isolada como para liga acoplada a NiCr.

A Figura 135 apresenta uma correlação observada que pode ser estabelecida durante o deslizamento entre potencial e o coeficiente de atrito para liga Ti6Al4V e também para interação galvânica do par Ti6Al4V/NiCr. As flutuações correspondentes podem estar associadas à incidência de deformação plástica, criação de novas linhas da trilha de desgaste e fragmentos atuando como um terceiro corpo nas trilhas de desgaste [42,77].

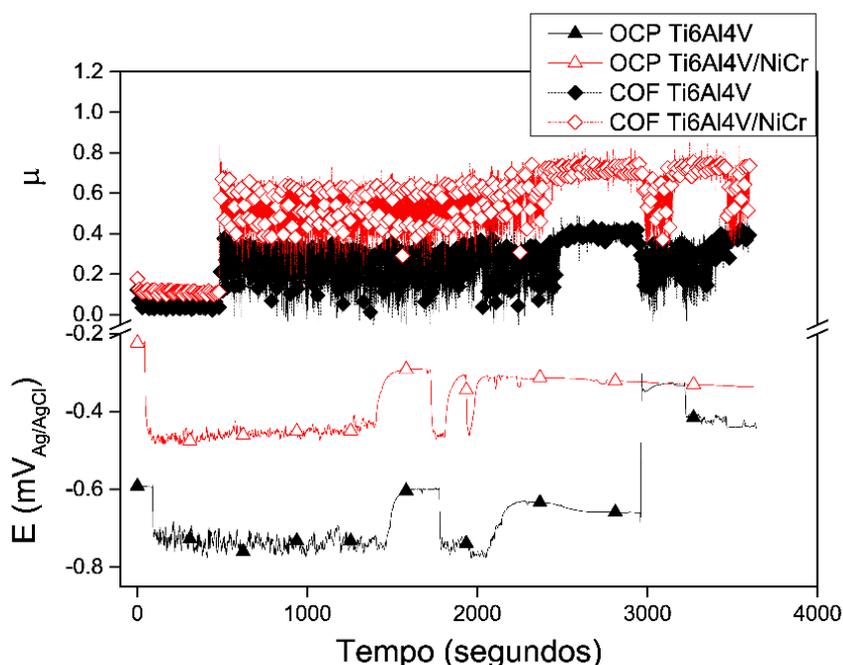


Figura135: Correlação entre coeficiente de atrito e potencial da liga Ti6Al4V durante o deslizamento das avaliações de tribocorrosão na solução 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

Valores mais baixos do coeficiente de atrito foram relatados em soluções de concentração mais alta de fluoreto sem considerar a influência relevante do pH [41,74]. A diferença encontrada em comparação com o nosso estudo foi que a ação lubrificante foi atribuída à formação e deposição de CaF₂, pois a saliva mais a solução de NaF foi o ambiente utilizado em estudos anteriores [52]. A precipitação contínua do sal reduziu os efeitos de atrito e desgaste sob menor tensão de cisalhamento e pode explicar a diminuição do coeficiente de atrito com o aumento da concentração de fluoreto. CRUZ *et al.* [52] mencionaram que é necessária uma concentração mínima de 100 ppm em pH 5,0 para promover a formação espontânea de CaF₂ na saliva artificial. Em nosso estudo, devido à possível formação desse precipitado, que pode influenciar o comportamento,

escolhemos uma solução à base de NaCl. Sem a proteção fornecida pelos depósitos de CaF_2 , o titânio apresenta uma suscetibilidade à tribocorrosão, intensificada pelo sinergismo entre desgaste e alta concentração de fluoreto e baixo pH. A capacidade de lubrificação relatada na literatura associada ao CaF_2 diminui gradualmente o coeficiente de atrito até que a esfera de alumina atinja o estado estacionário na superfície de atrito devido à formação e deposição contínua de sal.

Os resultados revelaram que a liga de titânio em pares galvânicos com NiCr apresentou maior resistência à tribocorrosão que o Ti6Al4V isolado. Estes resultados são coerentes com a análise da tribocorrosão com interação galvânica apresentada por SWAMINATHAN & GILBERT [99]. Em seu estudo, os autores avaliaram os pares Ti6Al4V / Ti6Al4V, CoCrMo / Ti6Al4V e CoCrMo / CoCrMo em solução salina tamponada com fosfato (PBS). Como em nosso estudo, com o NiCr em vez do CoCrMo avaliado por eles, o par com as ligas mistas não apresentou diferenças significativas para o CoCrMo, e com menor perda de volume de desgaste, potencial e coeficiente de atrito do que para o Ti6Al4V, devido à interação galvânica.

A perda de volume devido à tribocorrosão nos sistemas de implantes tem uma implicação clínica. A perda do selamento da junção entre o componente protético e o implante permite a formação de um *microgap* onde é possível a infiltração de microrganismos. Além disso, o aumento da rugosidade associado à corrosão e desgaste nessa região de *microgap* favorece a adesão de biofilmes. Esse cenário, associado à ação prejudicial do fluoreto no titânio, sob cargas mastigatórias contínuas, poderia promover o relaxamento do torque do parafuso passante, processo inflamatório, acidificação local, perda óssea e riscos à osseointegração. Esses fatores podem ser considerados como causas significativas de falha na reabilitação com implantes dentários. Embora exista um consenso de que a presença de diferentes materiais metálicos possa gerar uma célula galvânica e uma corrosão mais intensa, concluiu-se que a interação galvânica formada pelo par entre Ti e NiCr em soluções com fluoreto reduz a severidade da tribocorrosão do titânio quando comparado ao uso da liga isolada.

As Figuras 136, 137, 138 e 139 mostram os trechos das trilhas de desgaste das ligas após avaliação de tribocorrosão nas soluções com 227 ppm F^- pH 5,5 e 12300 ppm F^- pH 4,0, respectivamente. O NiCr exibiu uma trilha alinhada com a direção do deslizamento. Não foram observadas diferenças na trilha de desgaste comparando o NiCr isolado e o NiCr acoplado ao Ti6Al4V em ambas as soluções. Para a liga Ti6Al4V, na trilha de desgaste foram observadas áreas associadas à deformação plástica e de destacamento na superfície da liga Ti6Al4V isolada e da interação do par da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr em 227 ppm F^- pH 5,5, embora em menor intensidade para o par. Na solução de 12300 ppm F^- pH 4,0, o Ti6Al4V isolado não apresentou áreas persistentes

associadas à deformação plástica devido à intensa dissolução, enquanto que para o par da liga Ti6Al4V acoplada ao NiCr, foi possível observar as áreas associadas à deformação plástica e destacamento de material; no entanto, essas áreas foram observadas em menor frequência do que em 227 ppm F⁻ pH 5,5.

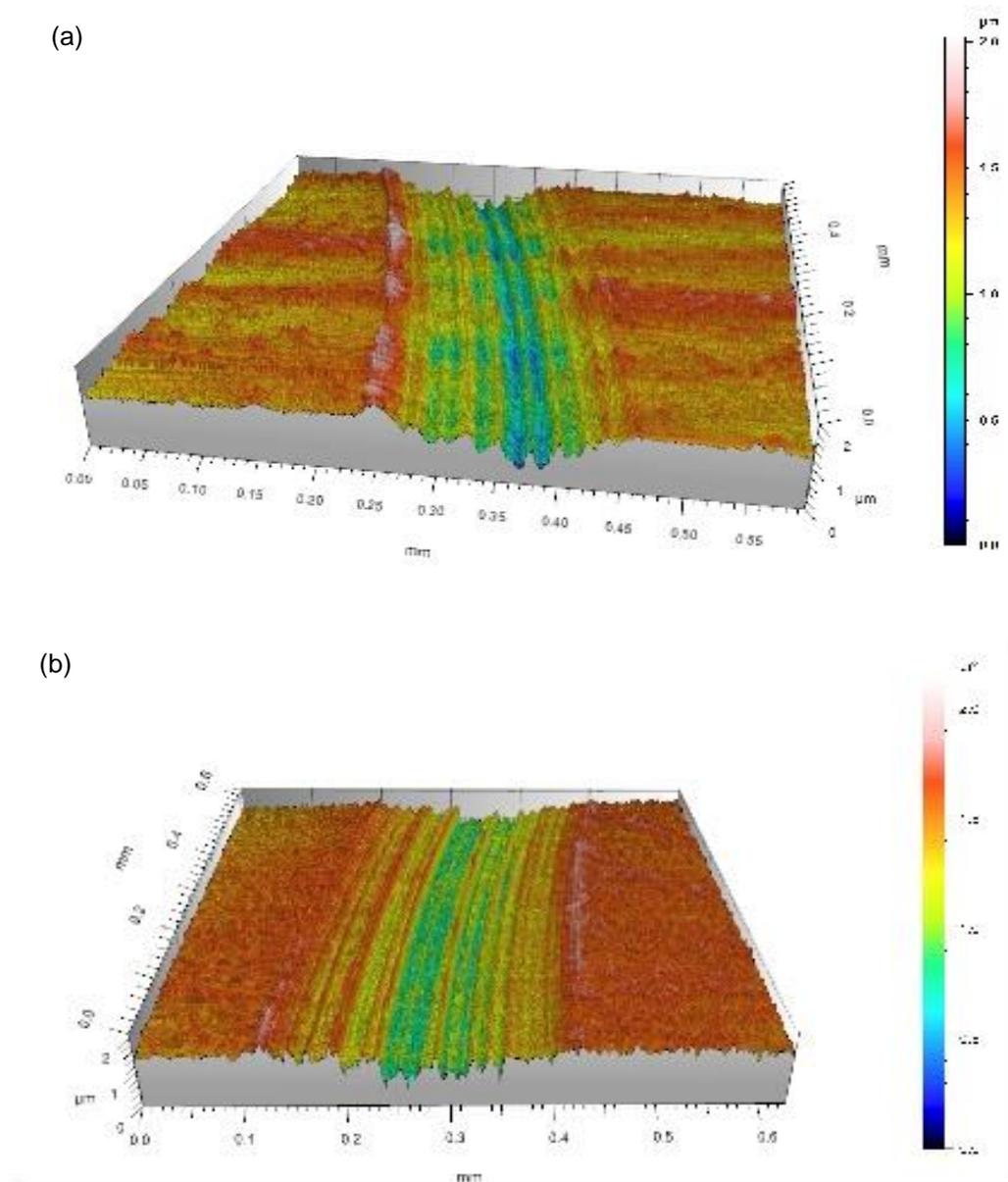


Figura 136: 3D de trecho da liga NiCr isolada(a), NiCr/Tic.p. (b) após as avaliações de tribocorrosão em 227 ppm F⁻ pH 5,5.

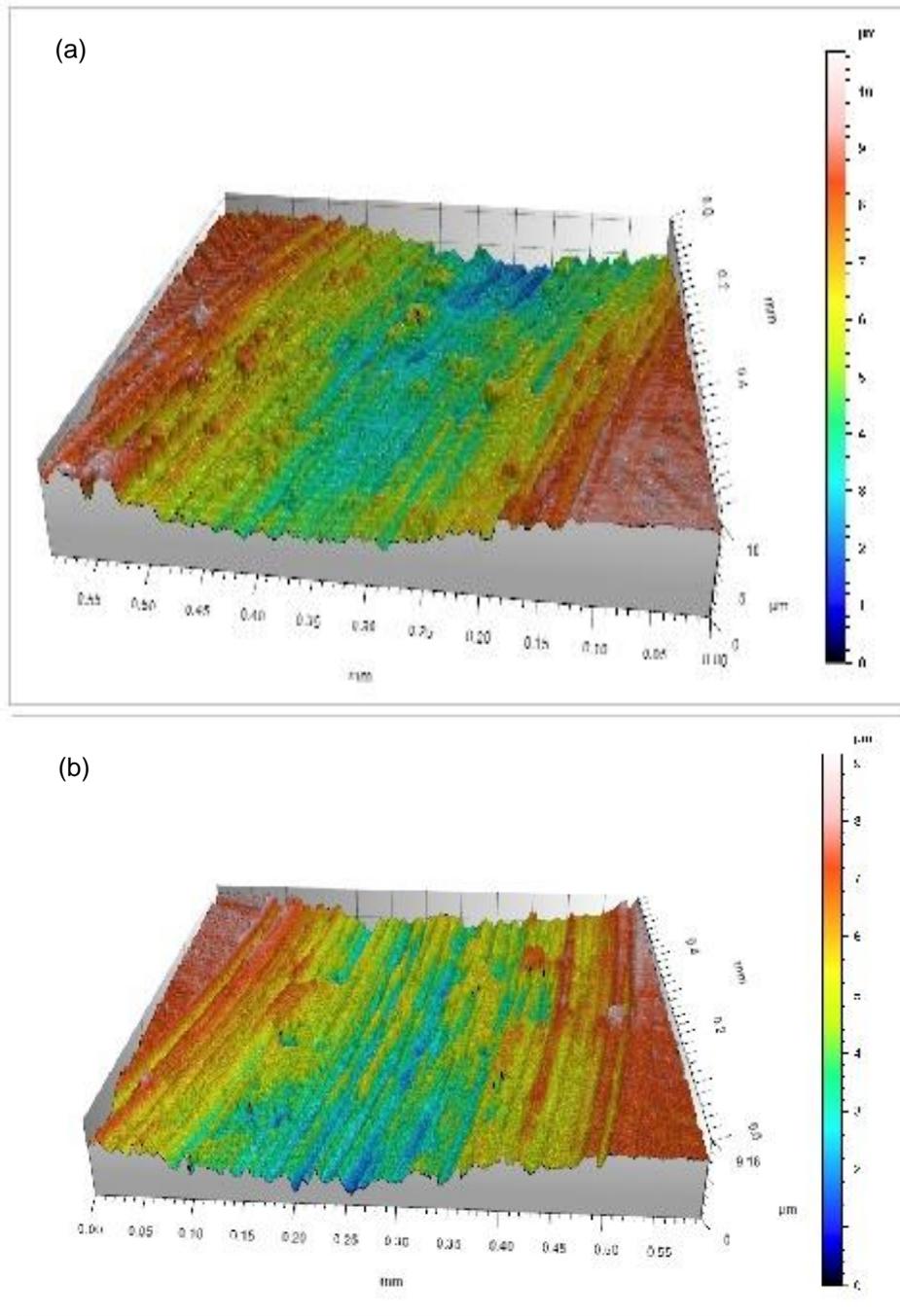


Figura 137: 3D de trecho da liga Ti6Al4V isolada (a), Ti6Al4V/NiCr ((b), após as avaliações de tribocorrosão em 227 ppm F⁻ pH 5,5.

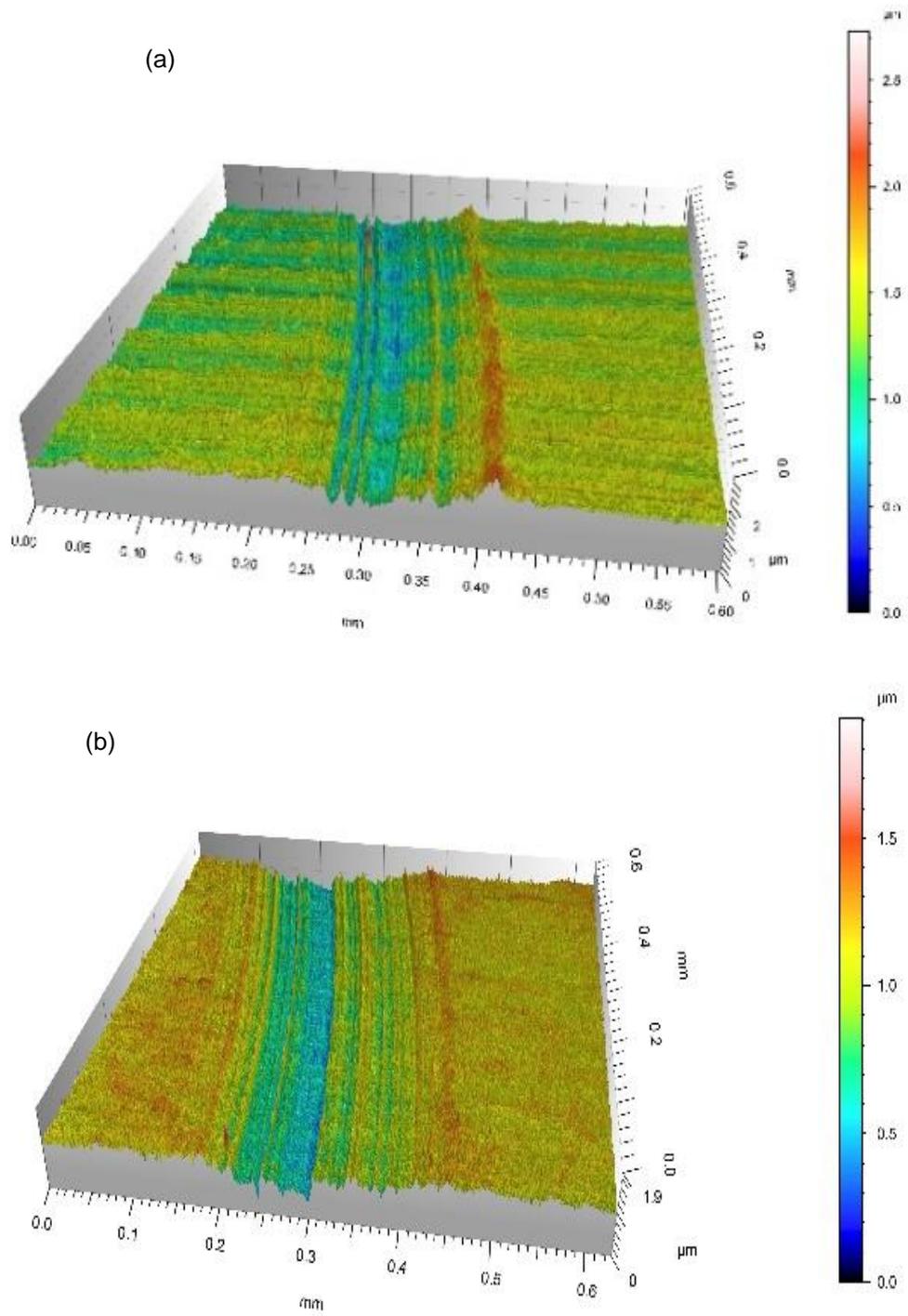


Figura 138: 3D de trecho da trilha da liga NiCr isolada (a) e NiCr/Ti (b) após as avaliações de tribocorrosão em 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

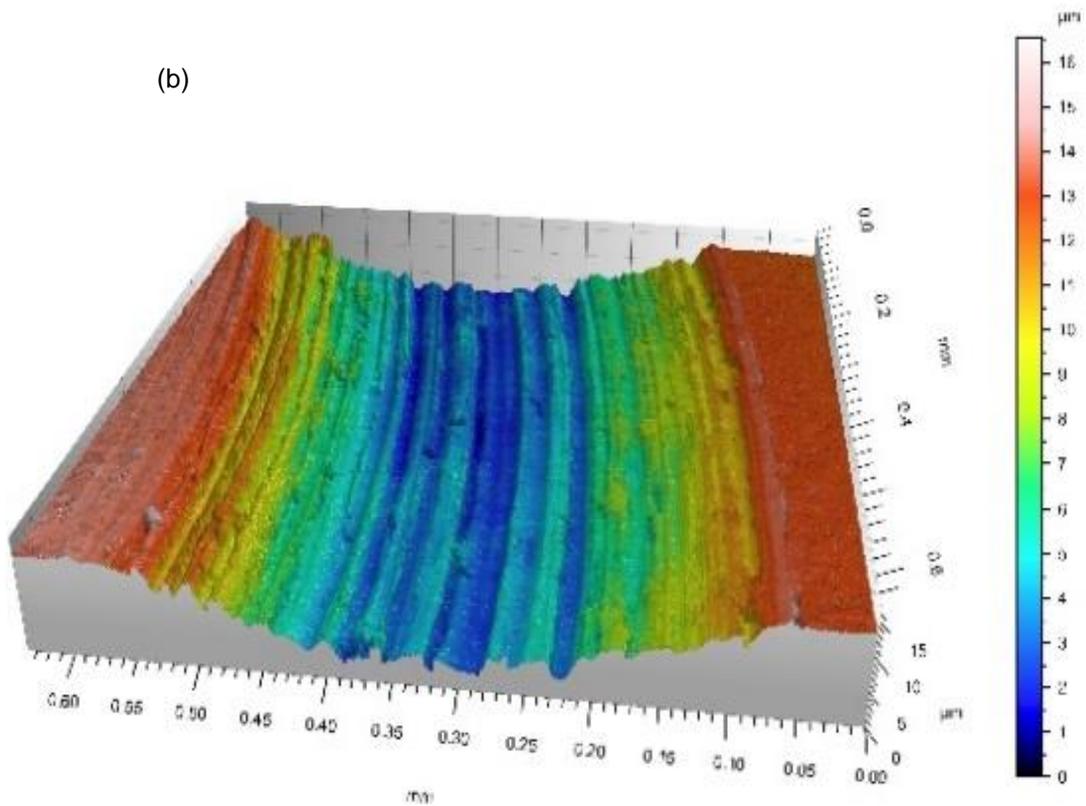
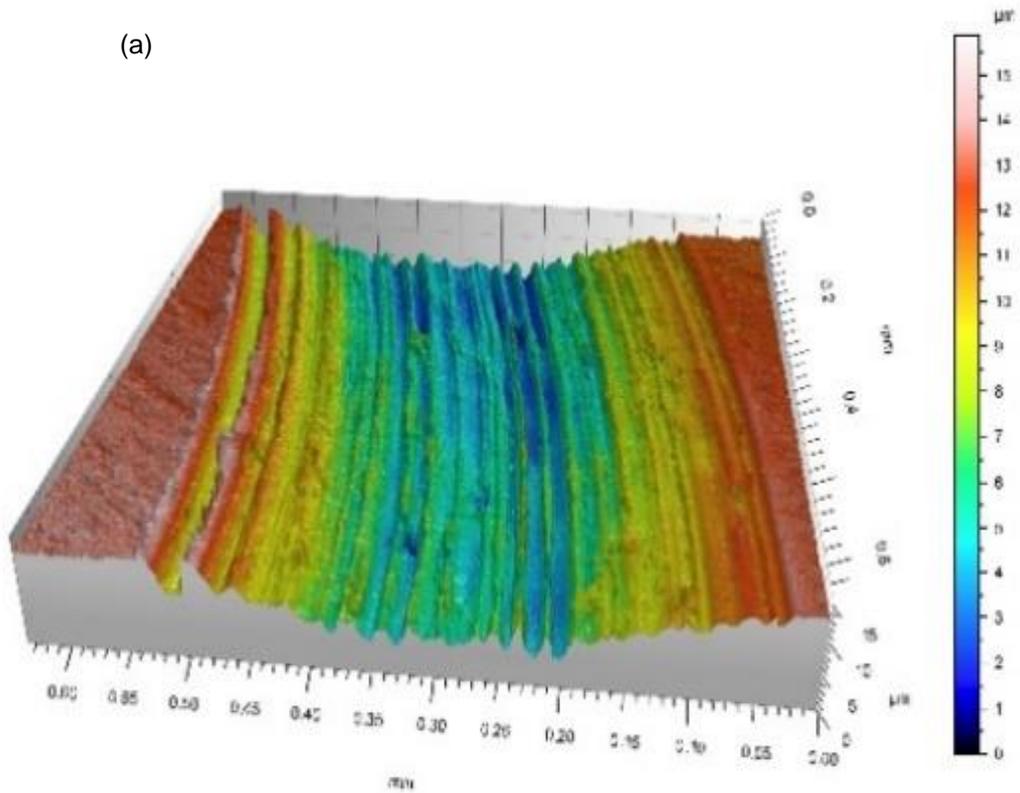


Figura 139: 3D de trecho da trilha da liga Ti6Al4V isolada (a) e Ti6Al4V/NiCr (b) após as avaliações de tribocorrosão em 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

Os materiais usados para acoplamento na interação galvânica também foram avaliados por análise confocal, assim como nas avaliações de tribocorrosão com saliva artificial, e os parâmetros obtidos de rugosidade estão na Tabela 43.

Tabela 43: Médias e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade obtido para os corpos de prova secundários (WE2) nas avaliações de interação galvânica de tribocorrosão nas soluções com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 12300 ppm F⁻ pH 4,0.

Ligas	Solução pH	Sa (µm)	Sq (µm)
NiCr / Ti c,p,	Controle (Ti)	0,140 ±0,018	0,191 ±0,021
	227 ppm F ⁻ pH5,5	0,141 ±0,022	0,196 ±0,027
	12300 ppm F ⁻ pH4,0	0,147 ±0,021	0,199 ±0,025
Ti6Al4V / NiCr	Controle (NiCr)	0,111 ±0,016	0,141 ±0,023
	227 ppm F ⁻ pH5,5	0,160 ±0,072	0,203 ±0,088
	12300 ppm F ⁻ pH4,0	0,165 ±0,083	0,210 ±0,089

O NiCr como liga secundária (WE2) na interação Ti6Al4V apresentou um aumento dos parâmetros de rugosidade, para ambas soluções, que pode estar relacionado com a influência que a interação promoveu no comportamento da liga principal em tribocorrosão (p.<0,05).

5.4.4 Avaliação de efeitos de parafunção e sobrecarga

Considerando que as reabilitações com implantes orais podem estar sujeitas a sobrecarga oclusal e efeitos de hábitos parafuncionais, não tratados como bruxismo e apertamento, essa condição foi simulada com o aumento para 10 N do carregamento nominal imposto nos ensaios de tribocorrosão, com esfera de alumina de mesmo diâmetro, nas soluções de saliva artificial pH 3,0 e pH 6,0 e na solução contendo 227 ppm F⁻ pH 5,5.

As curvas de potencial durante deslizamento em função do carregamento estão mostradas nas Figuras 140, 141 e 142 e os respectivos parâmetros na Tabela 44. Para o titânio e para a liga de titânio foram inseridos os limites termodinâmicos, assim como se fez nas avaliações anteriores.

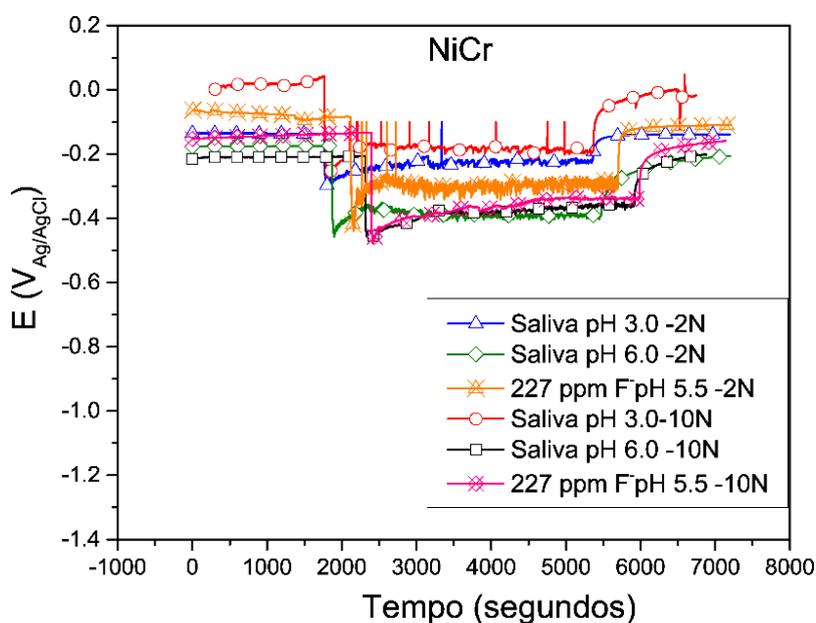


Figura 140: Potencial durante deslizamento para NiCr em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto.

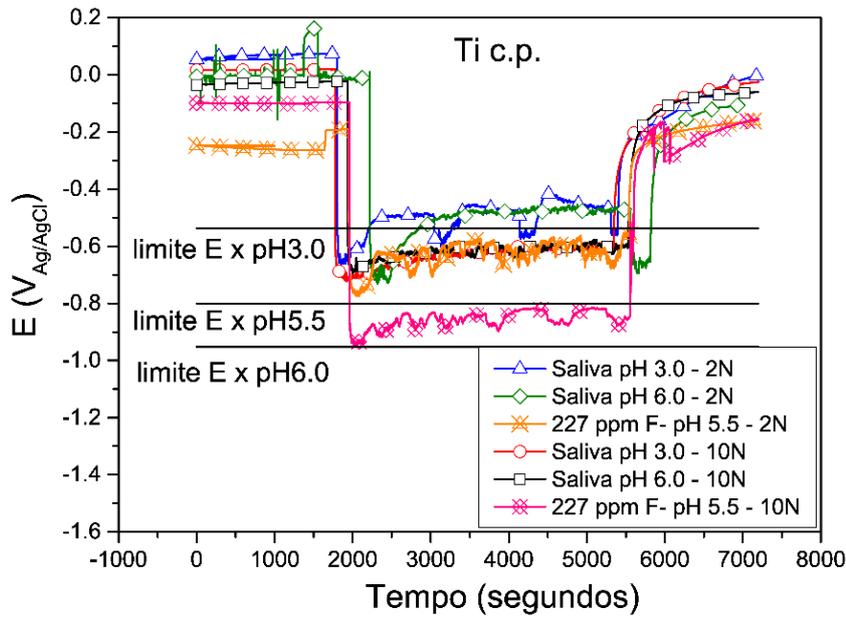


Figura 141: Potencial durante deslizamento para Ti c.p. em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto. As linhas representam o limite termodinâmico correspondente ao digrama E x pH do sistema Ti-H₂O.

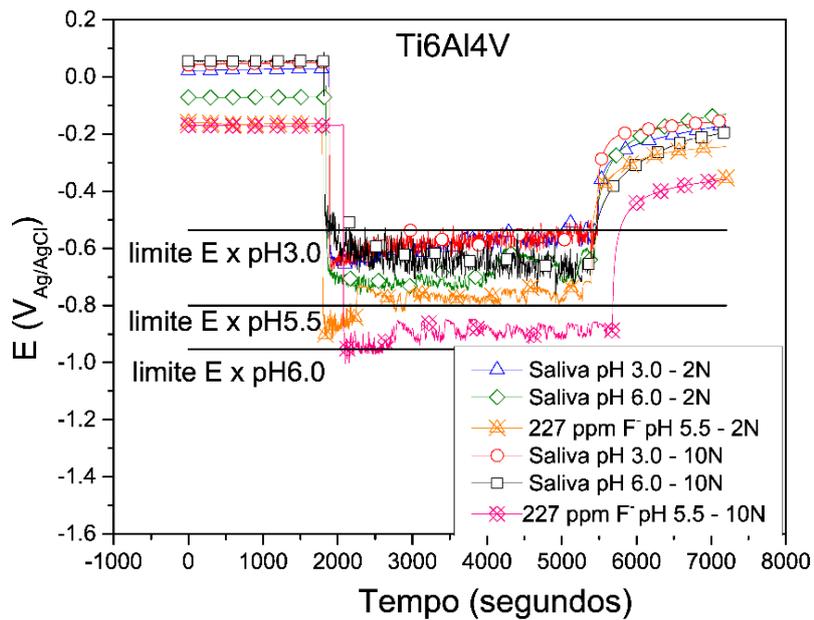


Figura 142: Potencial durante deslizamento para Ti6Al4V em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto. As linhas representam o limite termodinâmico correspondente ao digrama E x pH do sistema Ti-H₂O.

Tabela 44: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos de potencial durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em função do carregamento em saliva artificial e solução com fluoreto.

Liga /	Solução pH / Carga	E (V _{Ag/AgCl})					
		E _i (V _{Ag/AgCl})	Deslizamento				E _f (V _{Ag/AgCl})
			ΔE _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _i tribo (V _{Ag/AgCl})	E _f tribo (V _{Ag/AgCl})	ΔE _f tribo (V _{Ag/AgCl})	
NiCr	Saliva pH 3,0 / 2N	-0,122 ±0,019	-0,170 ±0,013	-0,293 ±0,006	-0,229 ±0,002	-0,106 ±0,021	-0,117 ±0,031
	Saliva pH 6,0 / 2N	-0,181 ±0,056	-0,239 ±0,048	-0,420 ±0,042	-0,360 ±0,044	-0,179 ±0,048	-0,140 ±0,099
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N	-0,063 ±0,083	-0,279 ±0,013	-0,434 ±0,047	-0,296 ±0,070	-0,180 ±0,076	-0,110 ±0,049
	Saliva pH 3,0 / 10N	-0,002 ±0,004	-0,262 ±0,033	-0,260 ±0,013	-0,198 ±0,035	-0,200 ±0,026	-0,017 ±0,042
	Saliva pH 6,0 / 10N	-0,214 ±0,027	-0,243 ±0,029	-0,457 ±0,033	-0,360 ±0,038	-0,146 ±0,034	-0,201 ±0,024
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N	-0,157 ±0,062	-0,322 ±0,035	-0,479 ±0,068	-0,342 ±0,051	-0,185 ±0,068	-0,159 ±0,061
Ti c.p.	Saliva pH 3,0 / 2N	-0,041 ±0,056	-0,676 ±0,027	-0,635 ±0,029	-0,514 ±0,096	-0,502 ±0,039	-0,012 ±0,002
	Saliva pH 6,0 / 2N	-0,045 ±0,020	-0,674 ±0,040	-0,719 ±0,019	-0,689 ±0,066	-0,579 ±0,046	-0,110 ±0,019
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N	-0,276 ±0,041	-0,500 ±0,029	-0,775 ±0,011	-0,644 ±0,016	-0,369 ±0,025	-0,200 ±0,056
	Saliva pH 3,0 / 10N	-0,0178 ±0,012	-0,728 ±0,023	-0,710 ±0,035	-0,650 ±0,053	-0,667 ±0,043	-0,025 ±0,004
	Saliva pH 6,0 / 10N	-0,035 ±0,022	-0,818 ±0,027	-0,853 ±0,021	-0,761 ±0,058	-0,726 ±0,051	-0,230 ±0,013
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N	-0,097 ±0,063	-0,845 ±0,076	-0,942 ±0,087	-0,864 ±0,052	-0,767 ±0,058	-0,154 ±0,034
Ti6Al4V	Saliva pH 3,0 / 2N	0,026 ±0,047	-0,560 ±0,021	-0,626 ±0,020	-0,537 ±0,047	-0,327 ±0,019	-0,110 ±0,083
	Saliva pH 6,0 / 2N	-0,065 ±0,031	-0,710 ±0,024	-0,775 ±0,070	-0,720 ±0,029	-0,533 ±0,060	-0,187 ±0,033
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N	-0,184 ±0,018	-0,793 ±0,071	-1,027 ±0,089	-0,910 ±0,102	-0,666 ±0,067	-0,368 ±0,078
	Saliva pH 3,0 / 10N	0,034 ±0,022	-0,716 ±0,021	-0,674 ±0,036	-0,576 ±0,052	-0,309 ±0,044	-0,153 ±0,057
	Saliva pH 6,0 / 10N	0,042 ±0,039	-0,815 ±0,022	-0,850 ±0,067	-0,770 ±0,023	-0,377 ±0,090	-0,230 ±0,042
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N	-0,169 ±0,038	-0,817 ±0,065	-0,986 ±0,091	-0,887 ±0,099	-0,718 ±0,043	-0,359 ±0,081

O maior carregamento imposto durante o deslizamento tanto na solução de saliva quanto na solução de fluoreto para o titânio e para a liga de titânio levou a uma maior queda do potencial, levando a menor potencial inicial no deslizamento (E_i tribo), em relação ao carregamento menor, sendo a maior diferença para o Ti c.p. em solução de fluoreto.

LICAUSI *et al.* [131] também realizaram avaliações de Ti6Al4V em saliva, com carregamentos de 2 N e 10 N e assim como nesse estudo, observaram um aumento da queda de potencial de deslizamento com aumento do carregamento.

As curvas de corrente durante deslizamento em função do carregamento estão indicadas nas Figuras 143, 144 e 145 e os respectivos parâmetros na Tabela 45.

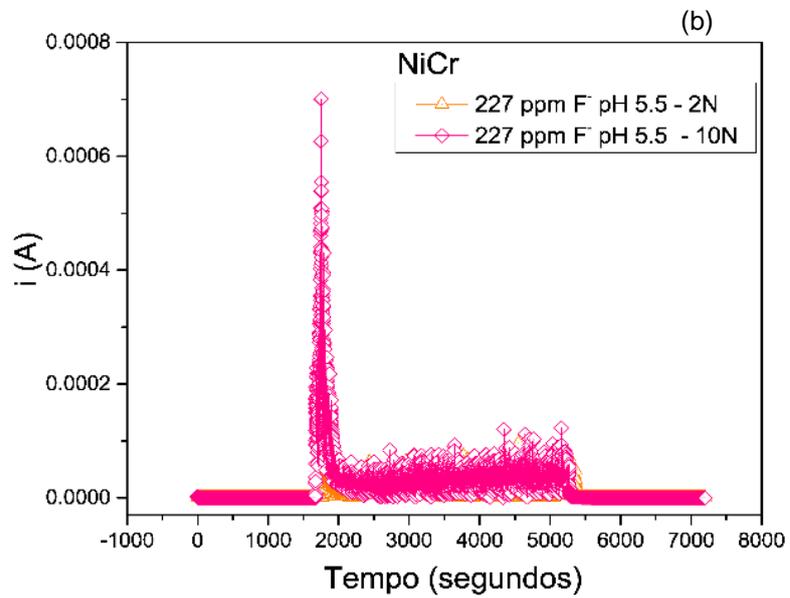
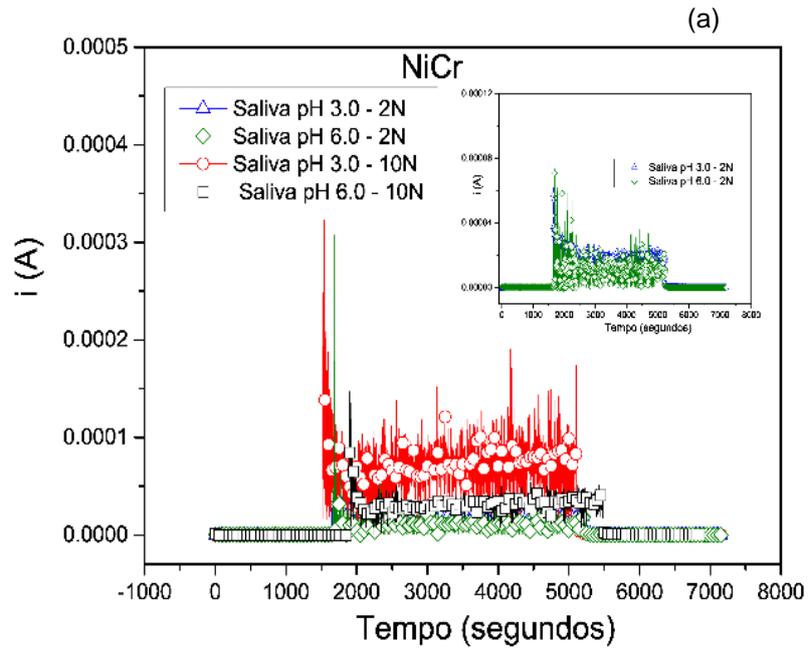


Figura 143: Corrente durante deslizamento para NiCr em função do carregamento em saliva artificial (a) e em solução com fluoreto (b).

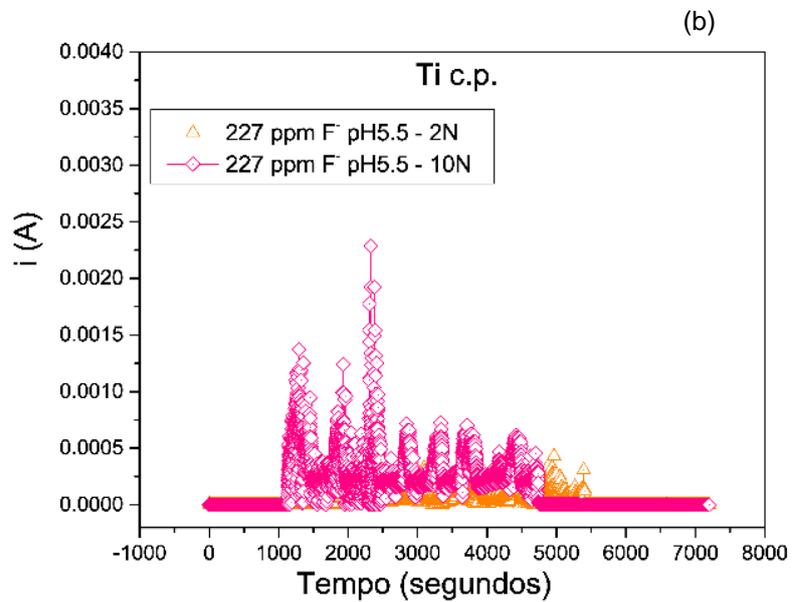
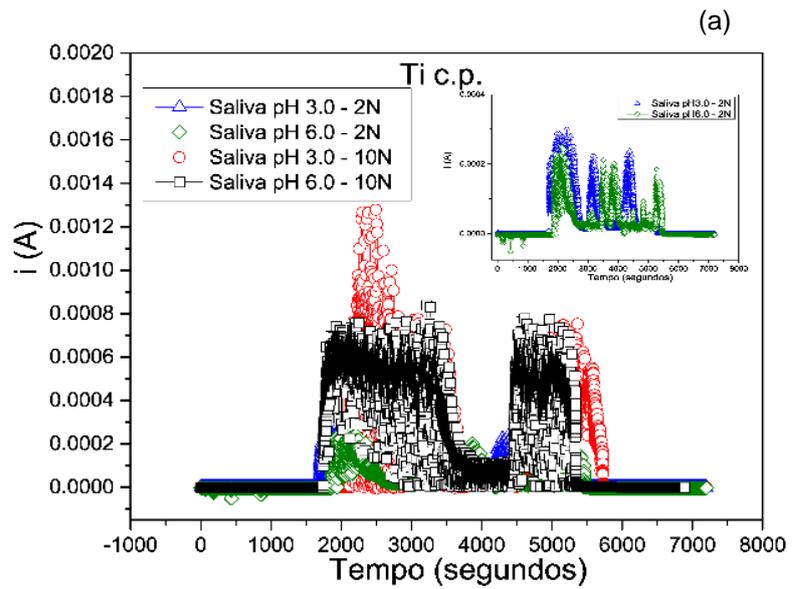


Figura 144: Corrente durante deslizamento para Ti c.p. em função do carregamento em saliva artificial (a) e em solução com fluoreto (b).

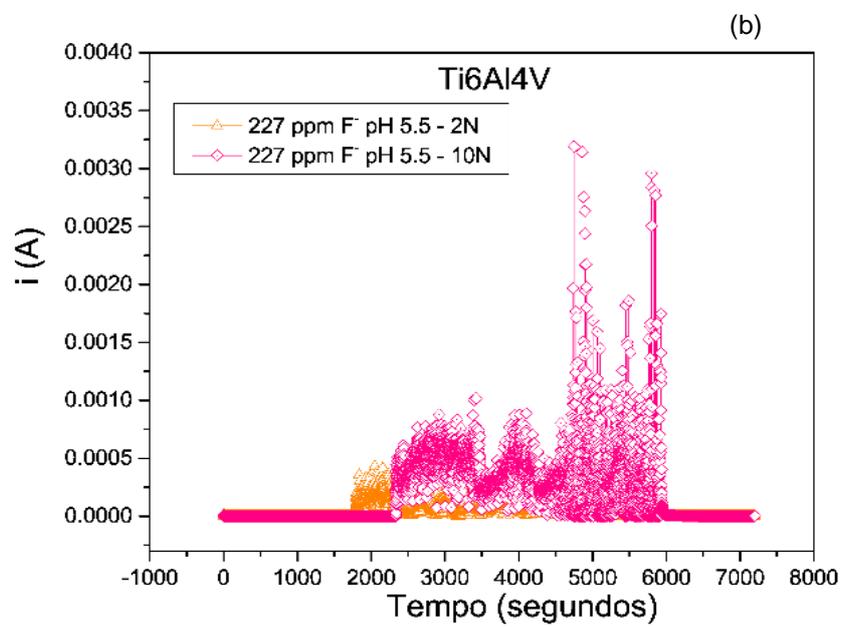
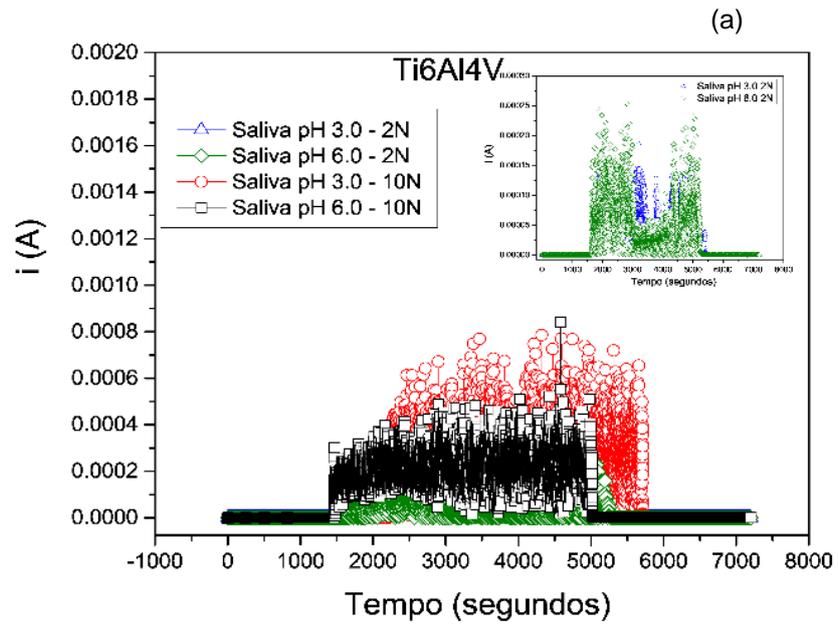


Figura 145: Corrente durante deslizamento para Ti6Al4V em função do carregamento em saliva artificial (a) e em solução com fluoreto (b).

Tabela 45: Médias e desvio padrão dos parâmetros obtidos de corrente durante deslizamento de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em função do carga em saliva artificial e solução com fluoreto.

Ligas	Solução pH / Carga	Corrente (A)				
		I _i (A)	Deslizamento			I _f (A)
			I _{máximo} (A)	ΔI _{tribo} (A)	Carga Q (C)	
NiCr	Saliva pH 3,0 / 2N	7,51 x 10 ⁻⁷ ±1,77 x 10 ⁻⁸	6,57x 10 ⁻⁵ ±7,21 x 10 ⁻⁶	2,72x 10 ⁻⁵ ±8,76x 10 ⁻⁶	0,0824 ±0,0126	1,78x 10 ⁻⁷ ±7,35x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 6,0 / 2N	7,60 x 10 ⁻⁷ ±4,53 x 10 ⁻⁸	2,08x 10 ⁻⁴ ±1,39x 10 ⁻⁴	2,85x 10 ⁻⁵ ±5,59 10 ⁻⁶	0,0463 ±0,0073	7,71x 10 ⁻⁸ ±8,75x 10 ⁻⁹
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 2N	3,08 x 10 ⁻⁶ ±2,67 x 10 ⁻⁷	1,54x 10 ⁻⁴ ±5,16x 10 ⁻⁵	2,72x 10 ⁻⁵ ±7,99x 10 ⁻⁶	0,0686 ±0,0283	1,31 x 10 ⁻⁷ ±1,08 x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 3,0 / 10N	1,98x 10 ⁻⁷ ±2,33x 10 ⁻⁸	3,23x 10 ⁻⁴ ±8,23x 10 ⁻⁵	5,98x 10 ⁻⁴ ±7,92x 10 ⁻⁵	0,2597 ±0,0118	4,14x 10 ⁻⁸ ±1,36x 10 ⁻⁹
	Saliva pH 6,0 / 10N	6,82x 10 ⁻⁷ ±1,61x 10 ⁻⁸	1,45x 10 ⁻⁴ ±5,69x 10 ⁻⁵	3,10x 10 ⁻⁵ ±3,51x 10 ⁻⁶	0,1119 ±0,0678	4,30x 10 ⁻⁷ ±8,22x 10 ⁻⁸
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 10N	1,56 x 10 ⁻⁶ ±4,02 x 10 ⁻⁷	7,01x 10 ⁻⁴ ±1,86x 10 ⁻⁵	4,49x 10 ⁻⁵ ±4,12x 10 ⁻⁶	0,1621 ±0,0322	4,20 x 10 ⁻⁸ ±1,13 x 10 ⁻⁹
Ti c,p,	Saliva pH 3,0 / 2N	1,97 x 10 ⁻⁶ ±2,45 x 10 ⁻⁶	2,77x 10 ⁻⁴ ±2,52 x 10 ⁻⁵	9,42x 10 ⁻⁵ ±1,48x 10 ⁻⁶	0,224 ±0,0032	3,98x 10 ⁻⁷ ±1,24x 10 ⁻⁷
	Saliva pH 6,0 / 2N	2,71 x 10 ⁻⁶ ±1,56 x 10 ⁻⁷	2,95x 10 ⁻⁴ ±9,43x 10 ⁻⁵	9,78x 10 ⁻⁵ ±5,16 10 ⁻⁷	0,157 ±0,0326	1,47x 10 ⁻⁶ ±2,03x 10 ⁻⁶
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 2N	5,27 x 10 ⁻⁶ ±1,51 x 10 ⁻⁶	4,14x 10 ⁻⁴ ±5,59x 10 ⁻⁵	1,72x 10 ⁻⁴ ±1,06x 10 ⁻⁵	0,337 ±0,043	2,73x 10 ⁻⁸ ±2,21x 10 ⁻⁷
	Saliva pH 3,0 / 10N	6,29x 10 ⁻⁷ ±3,67x 10 ⁻⁸	1,22x 10 ⁻³ ±9,67x 10 ⁻⁴	3,71 10 ⁻⁴ ±2,99x 10 ⁻⁵	0,971 ±0,0133	5,83x 10 ⁻⁷ ±2,77x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 6,0 / 10N	9,16x 10 ⁻⁸ ±1,45x 10 ⁻⁹	7,23x 10 ⁻⁴ ±6,85x 10 ⁻⁵	3,76x 10 ⁻⁴ ±4,26x 10 ⁻⁵	0,768 ±0,0267	2,70x 10 ⁻⁷ ±6,92x 10 ⁻⁸
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 10N	2,81 x 10 ⁻⁶ ±3,45 x 10 ⁻⁷	1,63x 10 ⁻³ ±7,17x 10 ⁻⁴	3,94x 10 ⁻⁴ ±2,61x 10 ⁻⁵	1,329 ±0,053	2,25x 10 ⁻⁷ ±5,36x 10 ⁻⁶
Ti6Al4V	Saliva pH 3,0 / 2N	5,62 x 10 ⁻⁷ ±8,58 x 10 ⁻⁸	1,57x 10 ⁻⁴ ±1,02 x 10 ⁻⁵	8,59x 10 ⁻⁵ ±7,66x 10 ⁻⁶	0,249 ±0,038	2,07x 10 ⁻⁷ ±6,86x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 6,0 / 2N	9,25 x 10 ⁻⁷ ±3,89x 10 ⁻⁷	3,11x 10 ⁻⁴ ±9,80x 10 ⁻⁵	1,17x 10 ⁻⁴ ±3,49x 10 ⁻⁶	0,214 ±0,0175	8,96x 10 ⁻⁸ ±5,44x 10 ⁻⁸
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 2N	7,38 x 10 ⁻⁶ ±7,24x 10 ⁻⁵	3,76x 10 ⁻⁴ ±7,68x 10 ⁻⁵	1,447x 10 ⁻⁴ ±1,85x 10 ⁻⁵	0,365 ±0,0269	6,65x 10 ⁻⁸ ±9,21x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 3,0 / 10N	2,84x 10 ⁻⁶ ±1,45x 10 ⁻⁷	6,32x 10 ⁻⁴ ±6,71x 10 ⁻⁴	3,60 10 ⁻⁴ ±4,13x 10 ⁻⁵	1,148 ±0,179	2,73x 10 ⁻⁷ ±3,14x 10 ⁻⁸
	Saliva pH 6,0 / 10N	2,32x 10 ⁻⁶ ±8,92x 10 ⁻⁷	3,05x 10 ⁻⁴ ±6,33x 10 ⁻⁵	1,71x 10 ⁻⁴ ±6,96x 10 ⁻⁵	1,408 ±0,327	5,28x 10 ⁻⁷ ±5,72x 10 ⁻⁸
	227 ppmF ⁻ pH 5,5/ 10N	6,18 x 10 ⁻⁶ ±5,33x 10 ⁻⁵	2,53x 10 ⁻³ ±8,11x 10 ⁻⁴	4,46x 10 ⁻⁴ ±3,25x 10 ⁻⁵	1,104 ±0,298	1,38x 10 ⁻⁶ ±9,58x 10 ⁻⁵

O aumento do carregamento levou ao aumento da corrente durante deslizamento para todos os materiais avaliados, tanto nas soluções de saliva como na solução de fluoreto. As maiores amplitudes de flutuação da corrente em saliva ocorreram com aumento da carga e redução de pH, ou seja, em solução de saliva de pH 3,0 com carga de 10 N. Para a carga de 2 N, a diferença entre o pH 3,0 e pH 6,0 foi de menor, não sendo significativa, entretanto, quando comparadas as curvas nos respectivos pH em carga 10 N, a diferença é destacada pelos maiores valores de I_{máximo} e de ΔI_{tribo} no pH 3,0. O aumento do carregamento em meio fluoretado também aumentou I_{máximo} e ΔI_{tribo}.

O aumento da corrente durante o deslizamento segundo ESPALLARGAS *et al.* [105] pode ser atribuído ao aumento da área de trilha ou a maior dissolução da área depassivada, contribuindo para o aumento da corrente total mista medida.

A carga elétrica gerada (carga Q), aumentou em função do aumento do carregamento. No carregamento de 2 N, para saliva artificial a diferença foi de até 0.100 C, com maior Q em pH 3,0, e com aumento do carregamento a diferença foi de até 0.300 coulombs para pH 3,0.

O coeficiente de atrito obtido durante deslizamento nas avaliações de tribocorrosão em função do carregamento são apresentadas nas Figuras 146, 147 e 148, e os respectivos parâmetros na Tabela 46.

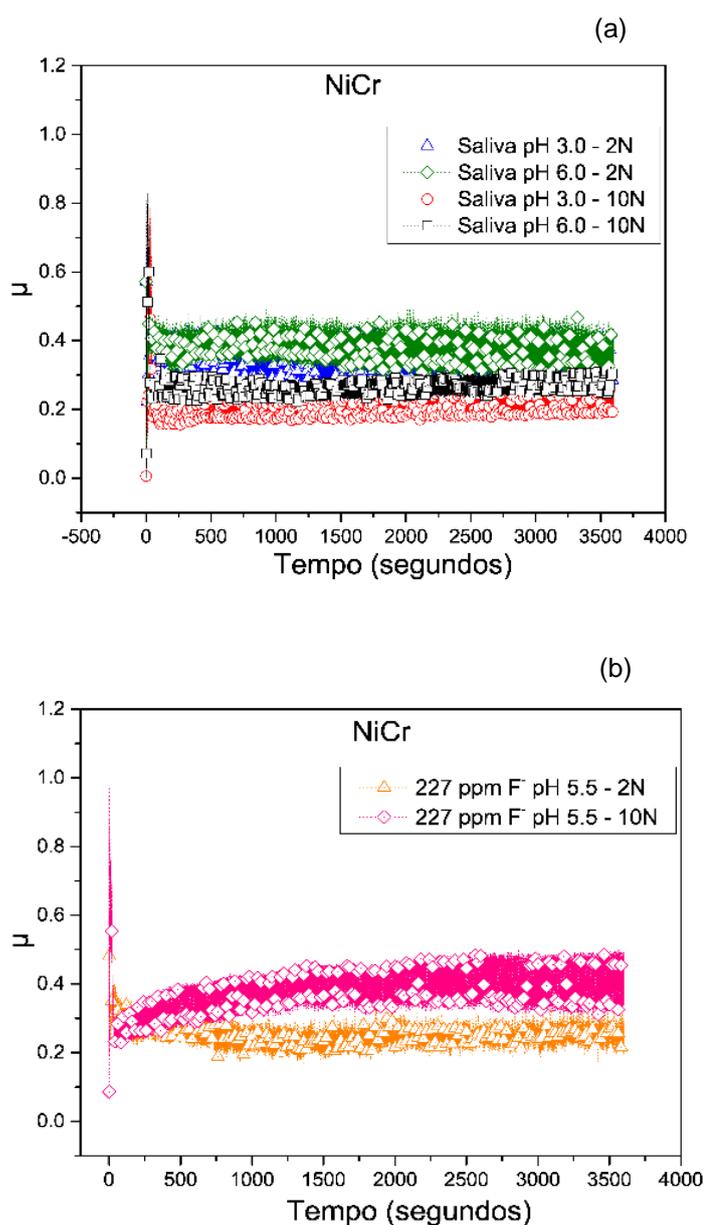


Figura 146: Coeficiente de atrito de NiCr em função do carregamento em saliva artificial (a) e em solução com fluoreto (b).

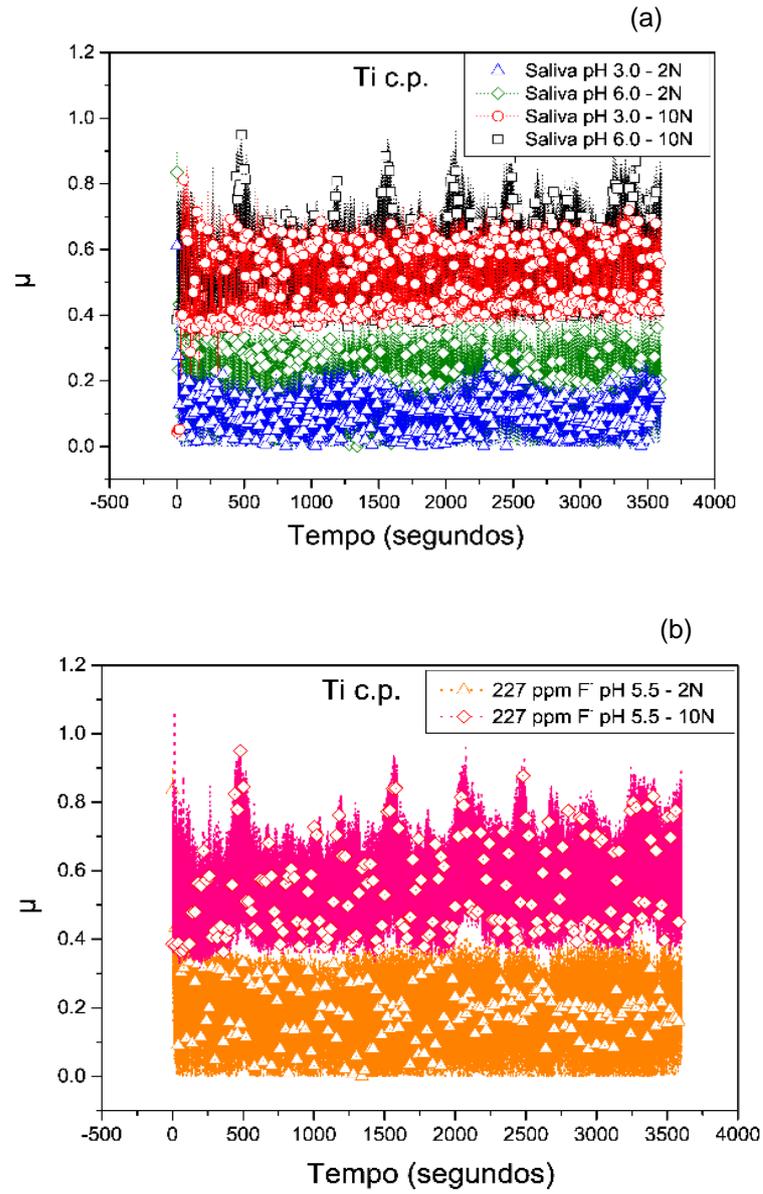


Figura 147: Coeficiente de atrito de Ti c.p. em função do carregamento em saliva artificial (a) e em solução com fluoreto (b).

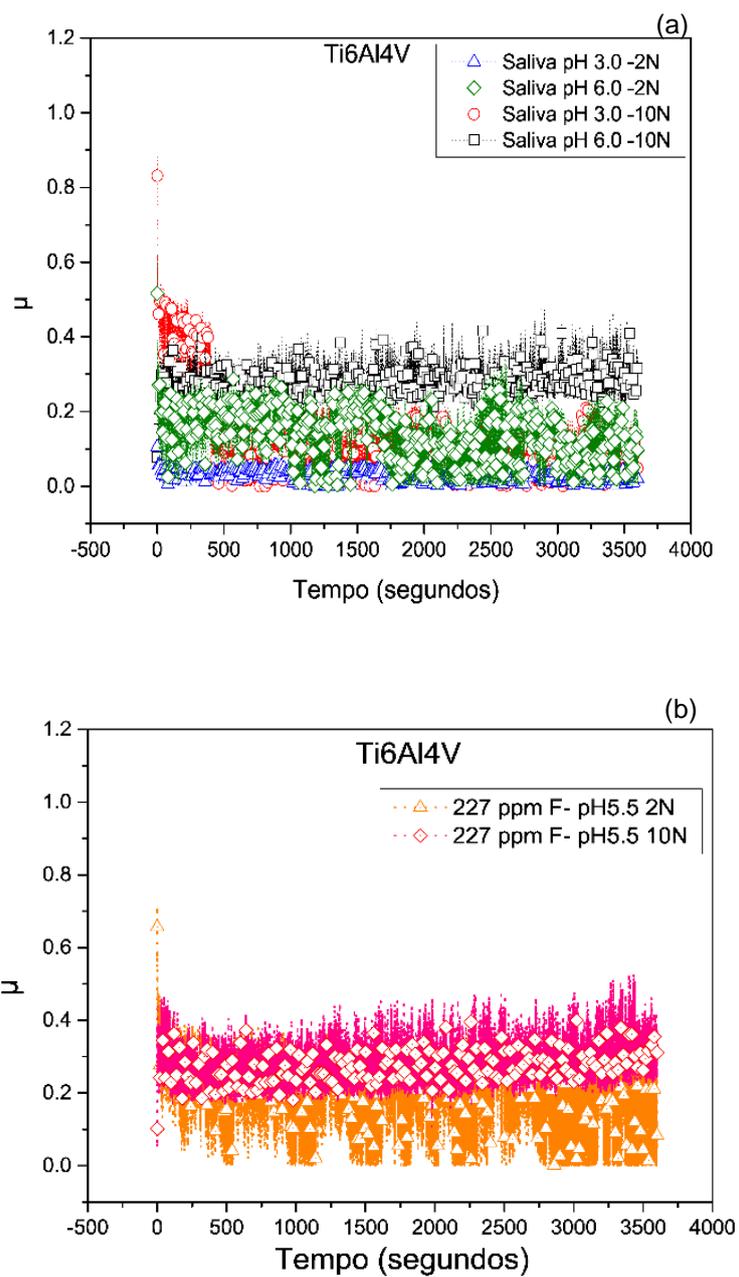


Figura 148 Coeficiente de atrito de Ti6Al4V. em função do carregamento em saliva artificial (a) em solução com fluoreto (b).

Tabela 46: Médias e desvio padrão dos parâmetros de coeficiente de atrito de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V, em função do carregamento em saliva artificial e solução com fluoreto.

Ligas	Solução pH / Carga	Coeficiente de atrito (μ)	
		Deslizamento	
		ΔC_{tribo}	C_{med}
NiCr	Saliva pH 3,0 / 2N	0,160 $\pm 0,049$	0,307 $\pm 0,046$
	Saliva pH 6,0 / 2N	0,180 $\pm 0,127$	0,342 $\pm 0,104$
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N	0,180 $\pm 0,013$	0,260 $\pm 0,015$
	Saliva pH 3,0 / 10N	0,242 $\pm 0,032$	0,233 $\pm 0,069$
	Saliva pH 6,0 / 10N	0,293 $\pm 0,061$	0,231 $\pm 0,061$
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N	0,345 $\pm 0,011$	0,331 $\pm 0,058$
	Ti c,p,	Saliva pH 3,0 / 2N	0,244 $\pm 0,098$
Saliva pH 6,0 / 2N		0,380 $\pm 0,113$	0,209 $\pm 0,093$
227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N		0,390 $\pm 0,065$	0,190 $\pm 0,009$
Saliva pH 3,0 / 10N		0,636 $\pm 0,090$	0,462 $\pm 0,074$
Saliva pH 6,0 / 10N		0,643 $\pm 0,022$	0,601 $\pm 0,040$
227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N		0,550 $\pm 0,132$	0,735 $\pm 0,043$
Ti6Al4V		Saliva pH 3,0 / 2N	0,159 $\pm 0,068$
	Saliva pH 6,0 / 2N	0,276 $\pm 0,041$	0,225 $\pm 0,072$
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 2N	0,320 $\pm 0,013$	0,140 $\pm 0,022$
	Saliva pH 3,0 / 10N	0,339 $\pm 0,091$	0,320 $\pm 0,043$
	Saliva pH 6,0 / 10N	0,340 $\pm 0,032$	0,313 $\pm 0,048$
	227 ppm F ⁻ pH 5,5 / 10N	0,386 $\pm 0,098$	0,493 $\pm 0,013$

Para a avaliação de coeficiente de atrito foram observados maiores valores de parâmetros de coeficiente de atrito e de ΔC_{tribo} para o maior carregamento de 10 N. Um maior carregamento levou a maiores variações do coeficiente de atrito, representado pela amplitude das oscilações, que poderia estar relacionado com um maior efeito abrasivo gerado pela carga mais alta, aumentando a superfície de contato do contracorpo com o material e o desgaste. O aumento do coeficiente de atrito com o aumento do carregamento também foi citado por LICAUSI *et al.* [131] e SIMSEK & OZYUREK [150]. O valor médio de coeficiente de atrito observado por SIMSEK & OZYUREK [150] com aumento da carga para Ti6Al4V em avaliação em solução simuladora de fluido corpóreo ocorreu na mesma proporção que em nosso estudo e situando-se na faixa de 0,20 a 0,25 para 10 N. A variação do pH em saliva artificial não influenciou os valores de coeficiente de atrito para um mesmo carregamento, como pode

ser observado pelas curvas sobrepostas de pH3,0 e pH6,0, assim como pela proximidade de valores dos parâmetros avaliados. Para cada material, comparando os meios num mesmo carregamento não foram verificadas diferenças significativas. Sendo assim, o coeficiente de atrito se mostrou ser mais relacionado as propriedades do material e carregamento a ele imposto. ALVES *et al.* [12] mencionam que diferenças no coeficiente de atrito podem estar relacionadas com características morfológicas e topográficas da superfície, composição química e estrutura cristalina da liga, além do efeito de lubrificação do meio.

Os perfis obtidos são apresentados nas Figuras 149, 150 e 151. A liga fundida não apresentou diferenças de seu perfil de desgaste tanto em função do pH, como do meio e como em função do carregamento. O titânio e a liga de titânio apresentaram perfis mais profundos e mais largos em função do carregamento. Em saliva artificial, as diferenças para os perfis de desgaste do titânio e da liga de titânio em função do pH não foram evidentes no carregamento 2 N, mas sim com carregamento 10 N, onde o maior desgaste foi pH 3,0. Comparando os meios, os perfis das ligas de titânio não apresentaram diferenças no carregamento 2 N, porém, com maior carregamento, a profundidade de desgaste foi classificada como: 227 ppm F⁻ pH 5,5 < saliva pH6,0 < saliva pH 3,0. O Ti c.p. apresentou maior profundidade de seu perfil de desgaste para todas as condições avaliadas.

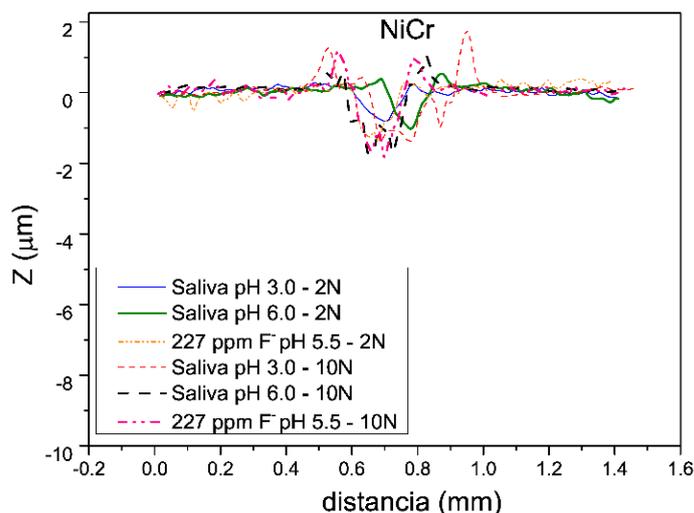


Figura 149: Perfis das trilhas de NiCr em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto.

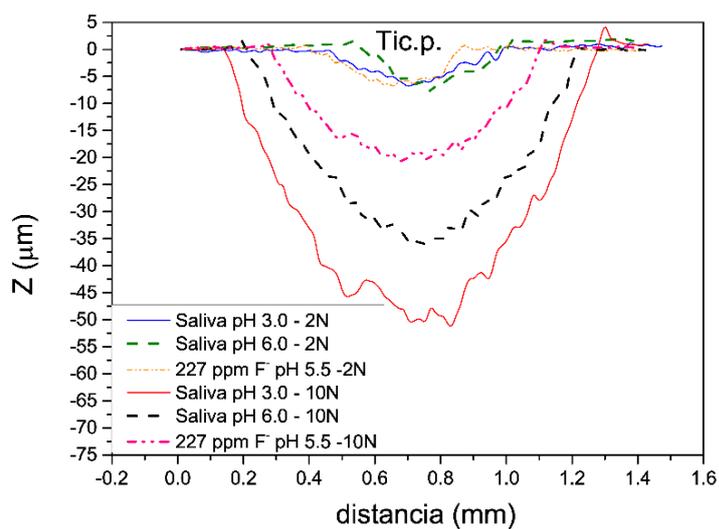


Figura 150: Perfis das trilhas de Ti c.p. em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto.

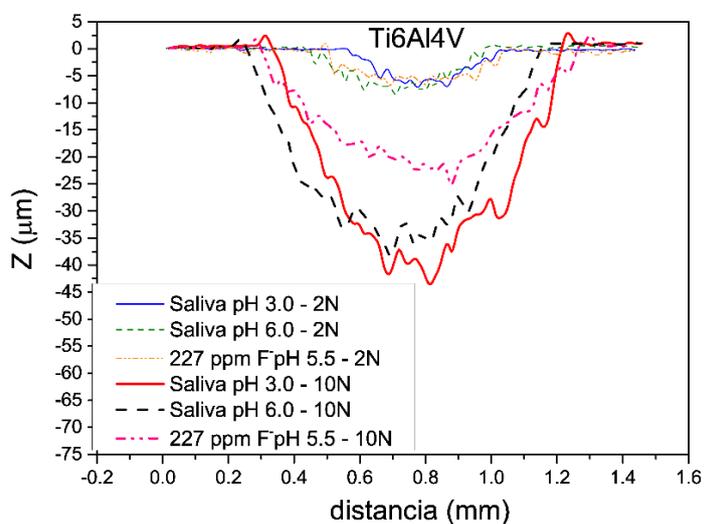


Figura 151: Perfis das trilhas de Ti6Al4V em função do carregamento em saliva artificial e em solução com fluoreto.

O volume obtido da trilha de desgaste foi convertido em taxa de desgaste com a equação (10) [141] sendo a taxa de desgaste apresentada na Figura 152.

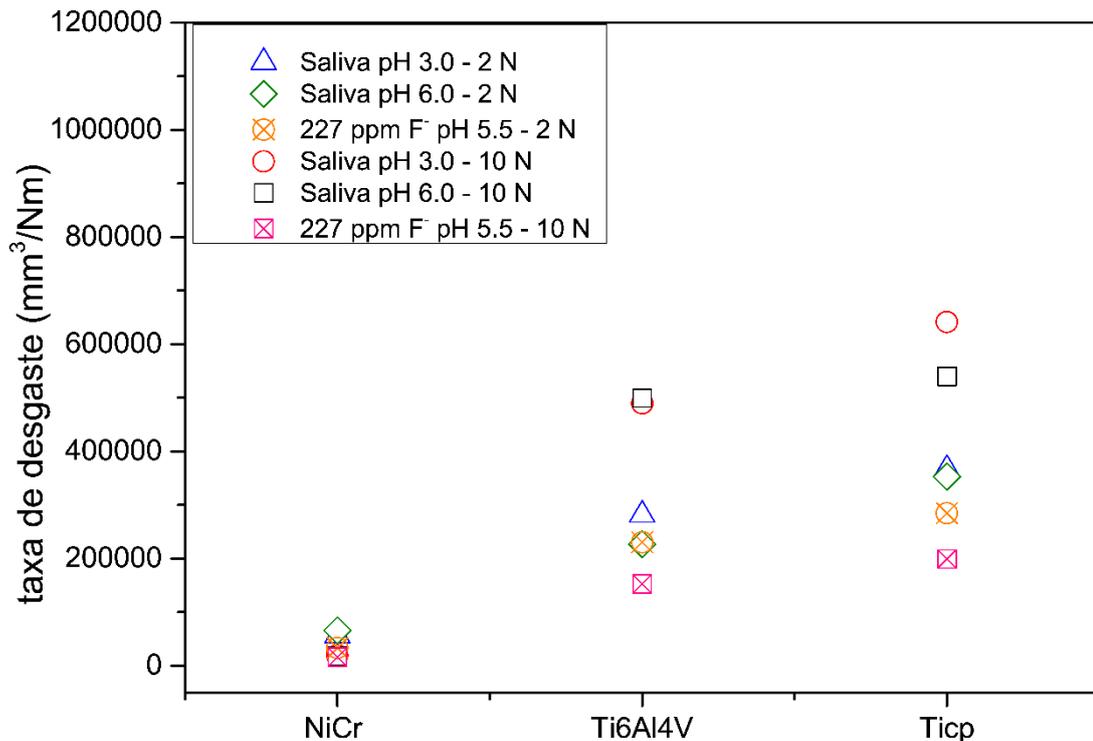


Figura 152: Taxa de desgaste de NiCr, Ti c.p. e Ti6Al4V em saliva artificial e em solução com fluoreto em função do carregamento.

A taxa de desgaste da liga NiCr não foi afetada pela mudança de carregamento e apresentou as menores taxas de desgaste quando comparada ao Tic.p. e Ti6Al4V, para as condições avaliadas. Para o titânio e para a liga de titânio, como previamente observado pela profundidade dos perfis, o aumento de carregamento levou ao aumento da taxa de desgaste. PAPAGEOURGIOS *et al.* [148], mencionaram que ligas à base de Ni em cargas mais baixas que 35 N apresentaram uma perda de volume de microdesgaste e associaram esse comportamento a associaram esse comportamento a uma maior resistência ao cisalhamento da liga.

O titânio e a liga de titânio apresentaram aumento da taxa de desgaste em função do maior carregamento. No carregamento de 10 N, o titânio e a liga de titânio, apresentaram diferenças entre os meios, assim como observado nos perfis obtidos. Nas avaliações de saliva, a redução do pH influenciou a taxa de desgaste para o Tic.p., apenas no carregamento de 10 N. O Tic.p. apresentou as maiores taxas de desgaste entre as ligas, sendo a maior taxa no carregamento 10 N em saliva pH 3,0. A maior taxa de desgaste de Tic.p. que Ti6Al4V pode estar associada a esta ter presença da fase $\alpha+\beta$ junto com dureza elevada.

A ordem crescente da taxa de desgaste para o Ti c.p. no carregamento de 10 N em função do meio verificada foi: 227 ppm F⁻ pH5,5 < saliva pH 6,0 < saliva pH 3,0. Para a liga Ti6Al4V foi de: 227 ppm F⁻ pH5,5 < saliva pH 6,0 ≅ saliva pH 3,0. Enquanto para a liga de NiCr pode ser classificada como: 227 ppm F⁻ pH5,5 ≅ saliva pH 6,0 ≅ saliva pH 3,0.

Em avaliação de volume desgastado para Ti6Al4V em saliva com de fluoreto LICAUSI *et al.* [131] observaram o aumento do volume desgastado com aumento da carga aplicada, assim como nesse estudo. Carregamentos diferentes geram pressão de contato diferentes, o que no caso do titânio e de ligas de titânio, pode influenciar o comportamento de tribocorrosão. Para carregamentos maiores pode ocorrer aumento da deformação plástica gerando topografia mais rugosa, como citado por ESPALLARGAS *et al.* [105] em avaliações de aço inoxidável superduplex e por LICAUSI *et al.* [131] em avaliações com Ti6Al4V.

As imagens obtidas de regiões da trilha de desgaste em imagens de MEV são apresentadas na Figura 153, 154 e 155.

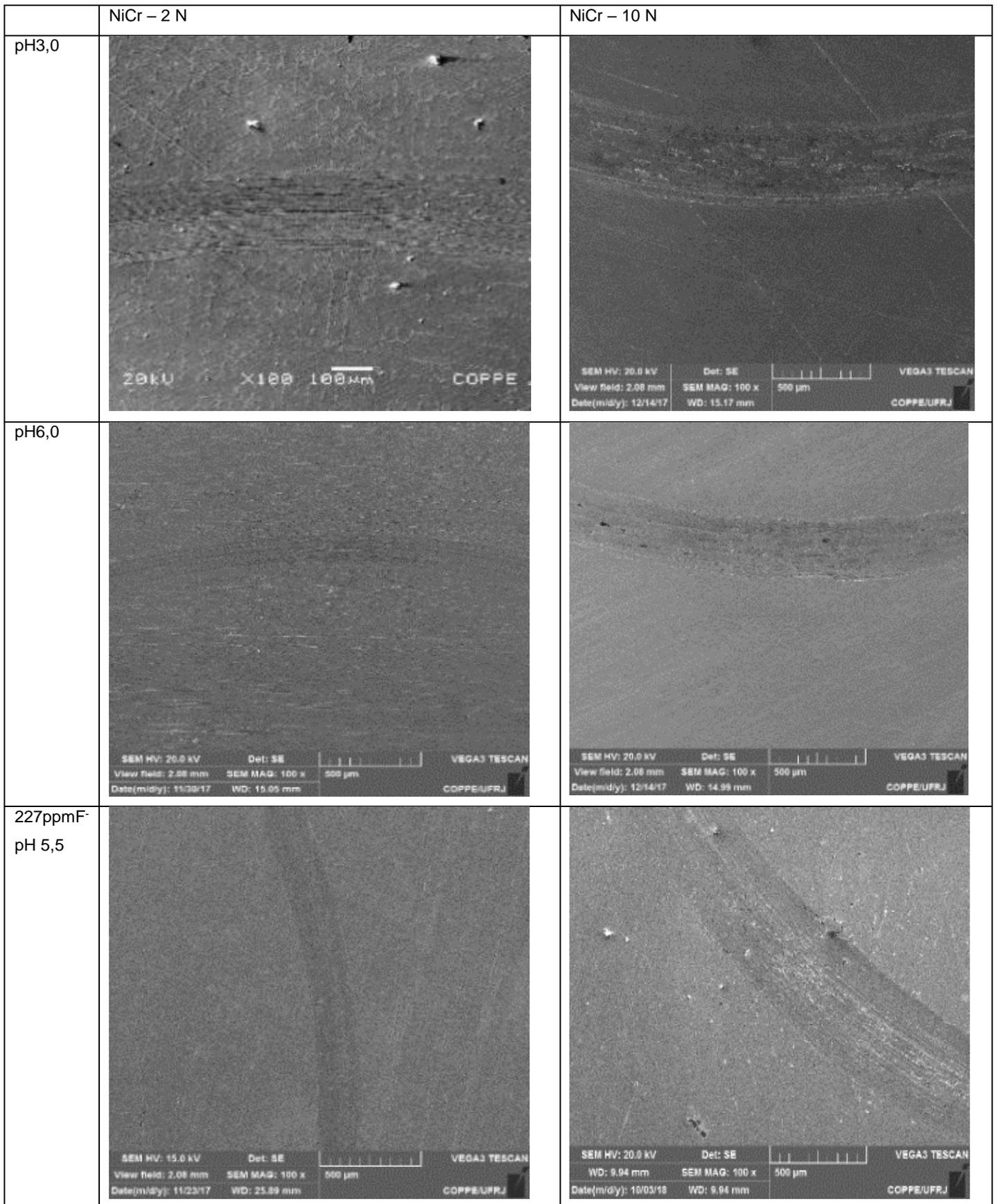


Figura 153: Imagens de MEV de trecho da trilha de NiCr em saliva artificial e em solução com fluoreto em função do carregamento.

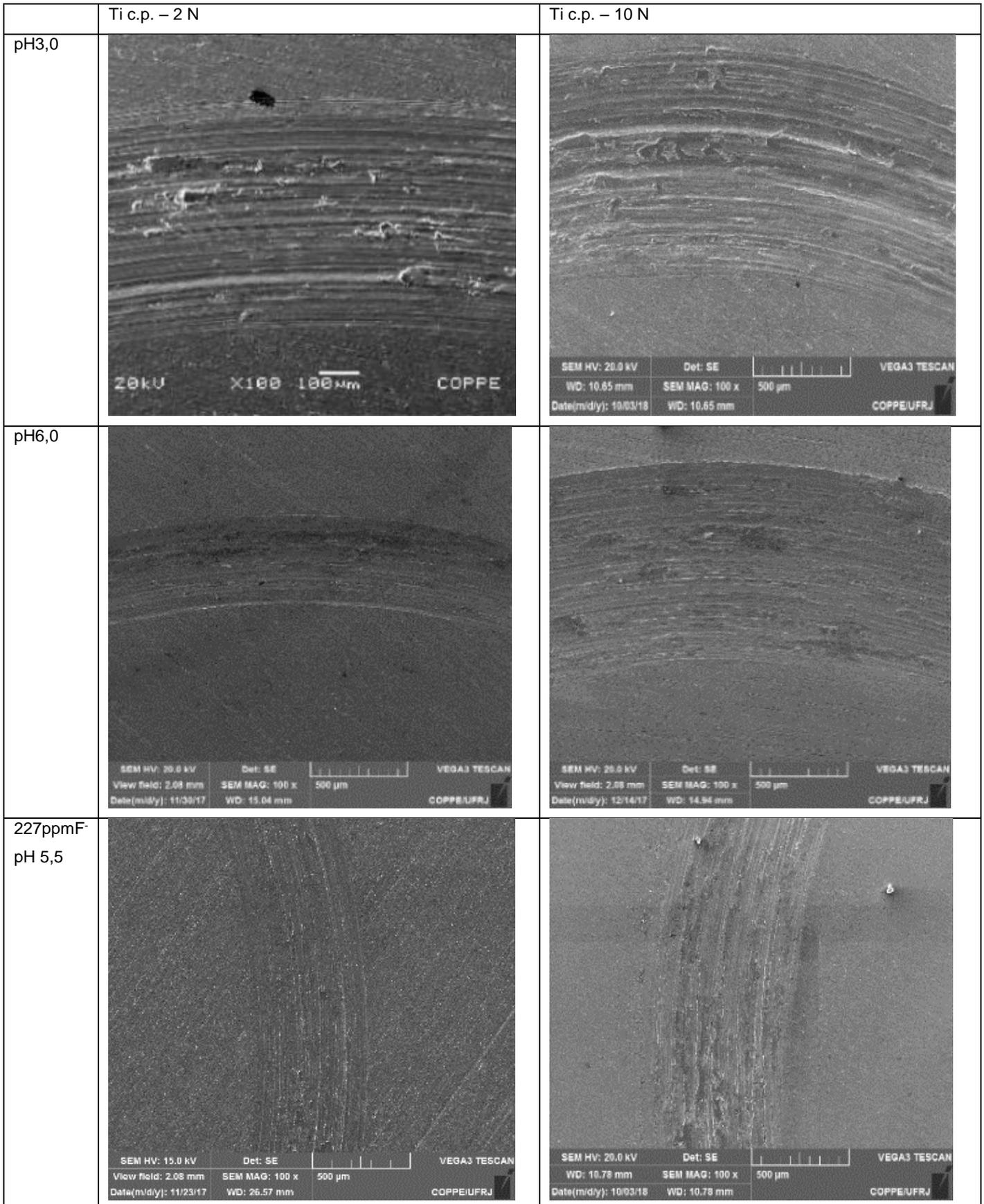


Figura 154: Imagens de MEV de trecho da trilha de Ti c.p. em saliva artificial e em solução com fluoreto em função do carregamento.

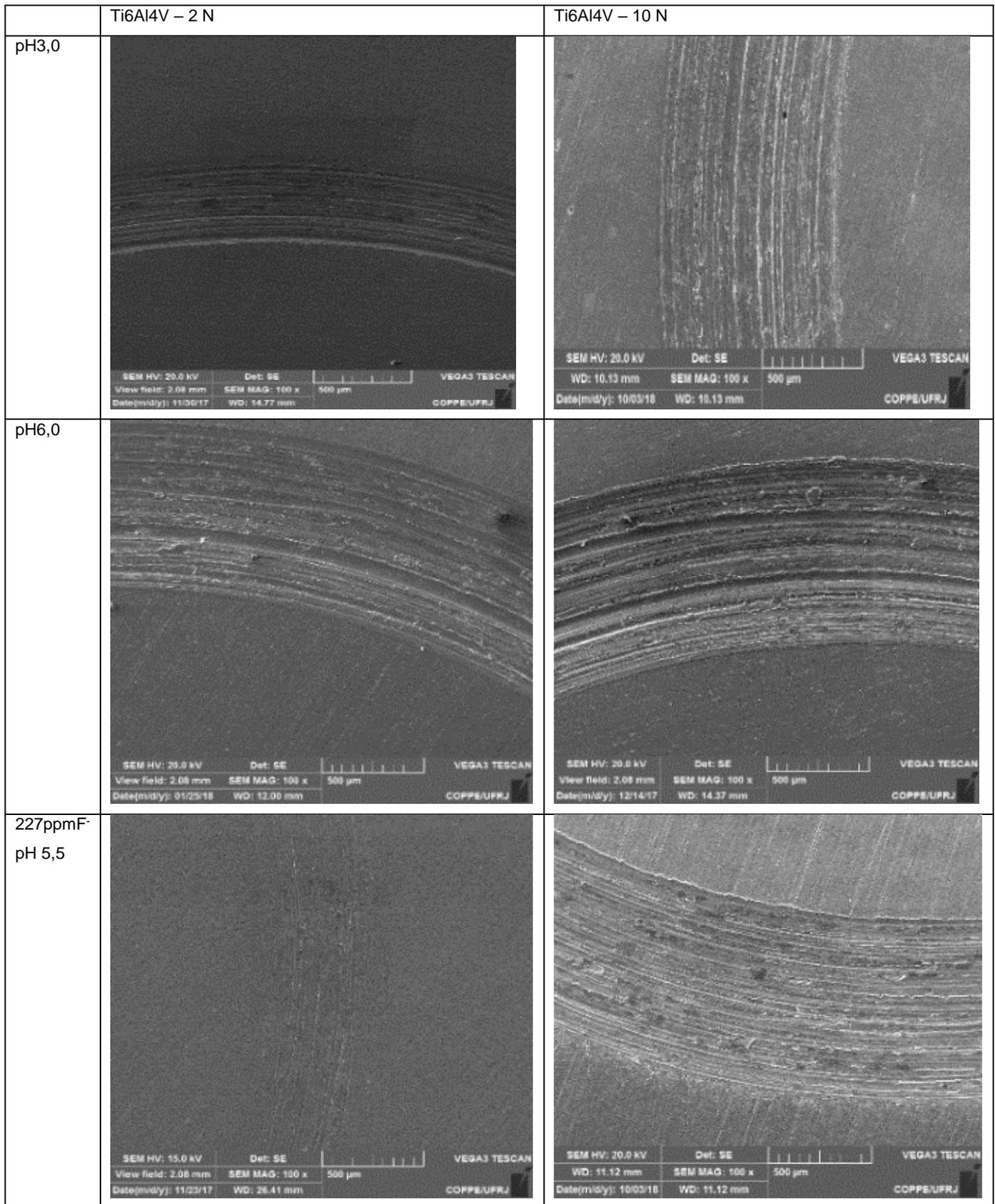


Figura 155: Imagens de MEV de trecho da trilha de Ti6Al4V em saliva artificial e em solução com fluoreto em função do carregamento.

Os trechos da trilha de desgaste observados nas imagens de MEV se apresentaram alinhados com o sentido do deslizamento. Para a liga fundida o trecho da trilha observado apresentou-se mais estreito que os trechos observados das trilhas do titânio e da liga de titânio. Nos trechos observados das trilhas de titânio e da liga titânio foram observadas regiões formadas por deformação plástica e outras com presença de microtrincas e de fragmentos aderidos que podem ter atuado como terceiro corpo no processo de tribocorrosão. As regiões de deformação plástica, trincamento e com terceiro corpo aderido foram observadas em maior frequência com o aumento do carregamento, apresentando trilha mais irregular, o que pode estar associado a um processo corrosivo acelerado e de maior arrancamento de material. A Figura 156 apresenta, indicada por setas, regiões de terceiro corpo aderido na trilha do Tic.p. após avaliação com saliva pH 3,0 e 10 N, e regiões correspondentes a trincas e deformação plástica na trilha da liga Ti6Al4V após avaliação com saliva pH 3,0 e 10 N. A Figura 157 apresenta, também indicada por setas, regiões de deformação plástica na trilha do Tic.p. após avaliação com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 10 N, e regiões correspondentes a trincas e arrancamento de material na trilha da liga Ti6Al4V após avaliação com 227 ppm F⁻ pH 5,5 e 10 N.

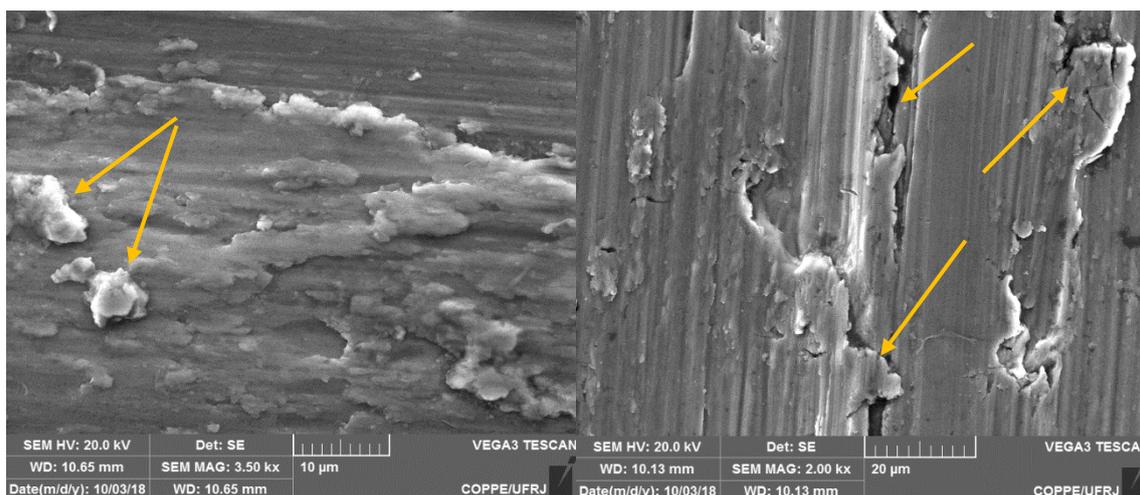


Figura 156: Imagens de MEV de regiões das trilhas das ligas Ti c.p. (esquerda) e Ti6Al4V (direita) em saliva artificial pH 3,0 10 N, com setas indicando presença de terceiro corpo aderido (esquerda) e deformação plástica e trincas (direita).

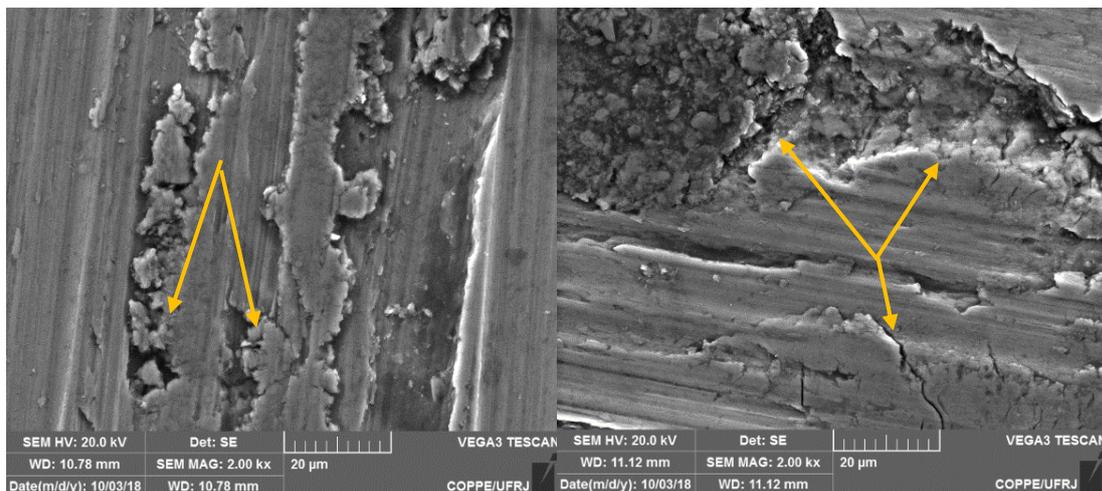


Figura 157: Imagens de MEV de regiões das trilhas das ligas Ti c.p. (esquerda) e Ti6Al4V (direita) em 227 ppm F⁻ pH 5,5 10 N, com setas indicando presença de terceiro corpo aderido (esquerda) e deformação plástica e trincas (direita).

A literatura também apresenta relatos de aumento da taxa de desgaste, aumento da quantidade e presença de deformação plástica, de microtrincas e de crateras correspondentes a áreas de arrancamento nas trilhas, com aumento do carregamento para Ti c.p. e Ti6Al4V [49,54,123,150]. A observação é citada por BARRIL *et al.* [49] em avaliações de Ti6Al4V em NaCl 0,9% em 10N, por ALANSARI *et al.* [123] para Ti c.p. em solução de Ringer em 10 N, por MMATHEW *et al.* [54] para Ti6Al4V em saliva artificial pH 3,0 em 20 N e por SIMSEK & OZYUREK [150] para Ti c.p. em solução simuladora de fluido corpóreo em 10 N.

As Figuras 158 a 166 apresentam reconstruções 3D de seções das trilhas de desgaste dos materiais nas condições avaliadas. As trilhas de desgaste apresentaram-se alinhada a direção do deslizamento, e com marcas correspondentes a ação da alumina. Nas imagens referidas ao Ti c.p., é possível observar regiões correspondentes ao terceiro corpo aderido bem como regiões formadas pela deformação plástica.

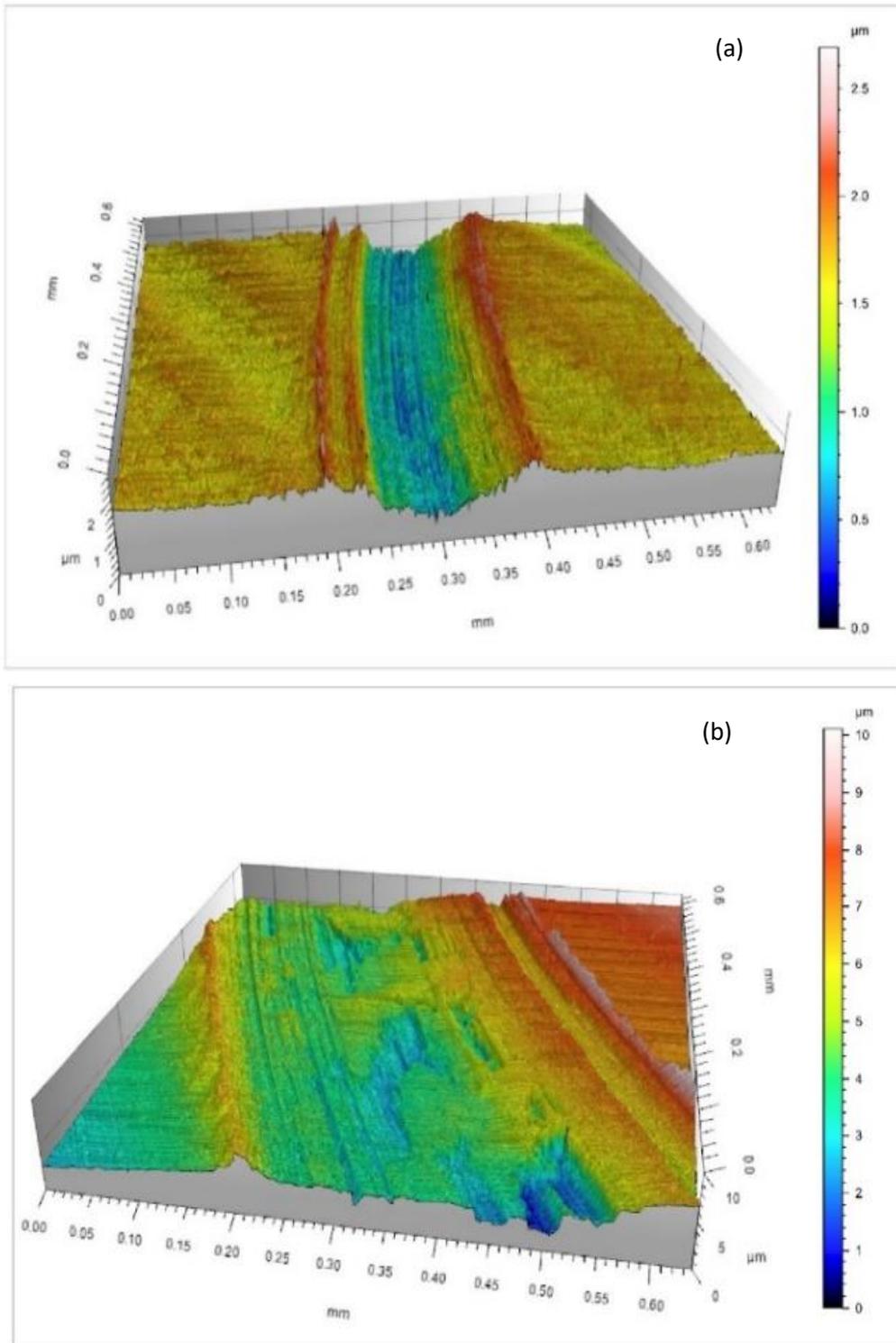


Figura 158: 3D de trecho da trilha desgaste de NiCr em saliva pH3,0 2 N (a) e em 10N (b).

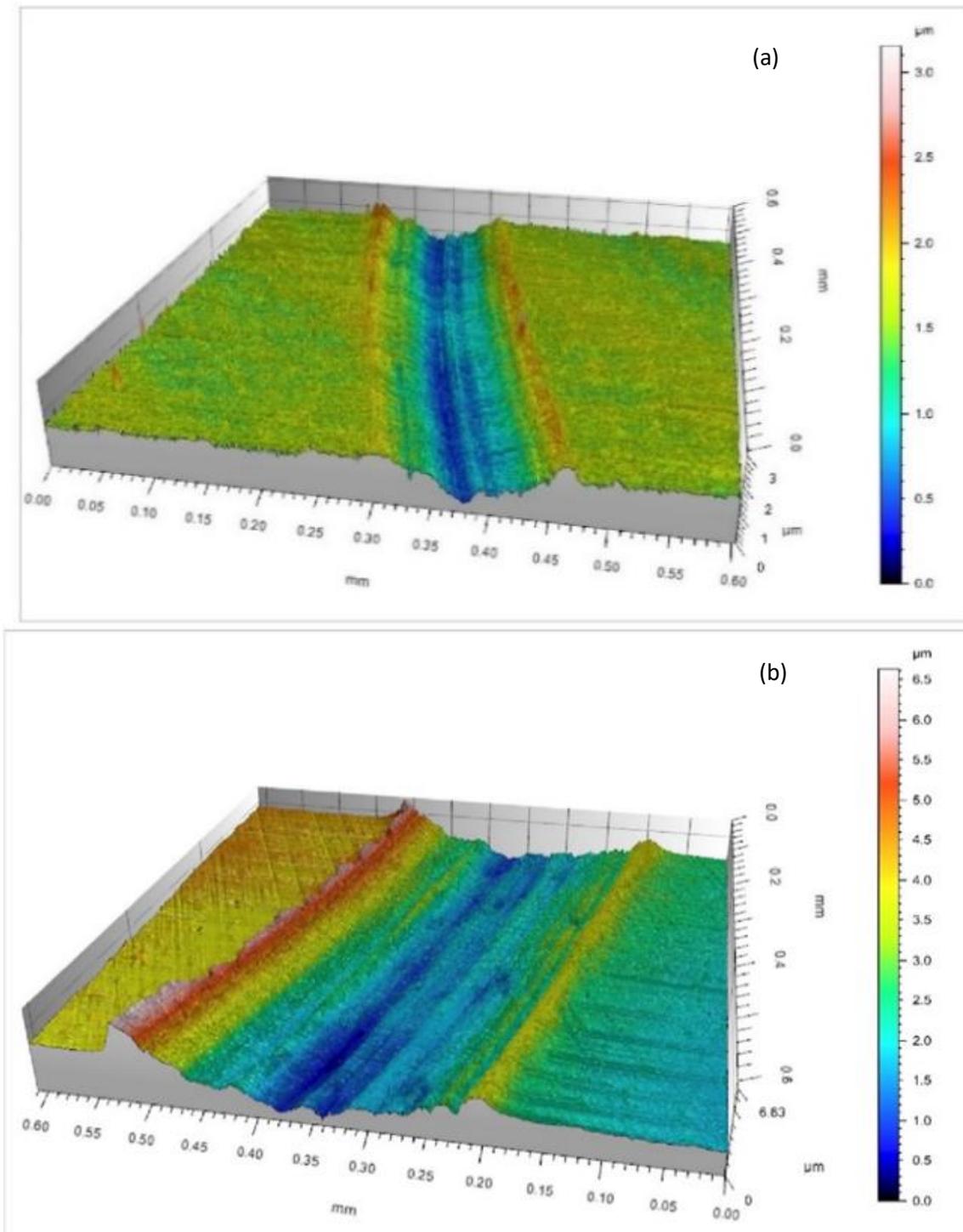


Figura 159: 3D de trecho da trilha desgaste de NiCr em saliva pH6,0 2 N(a) e 10 N (b).

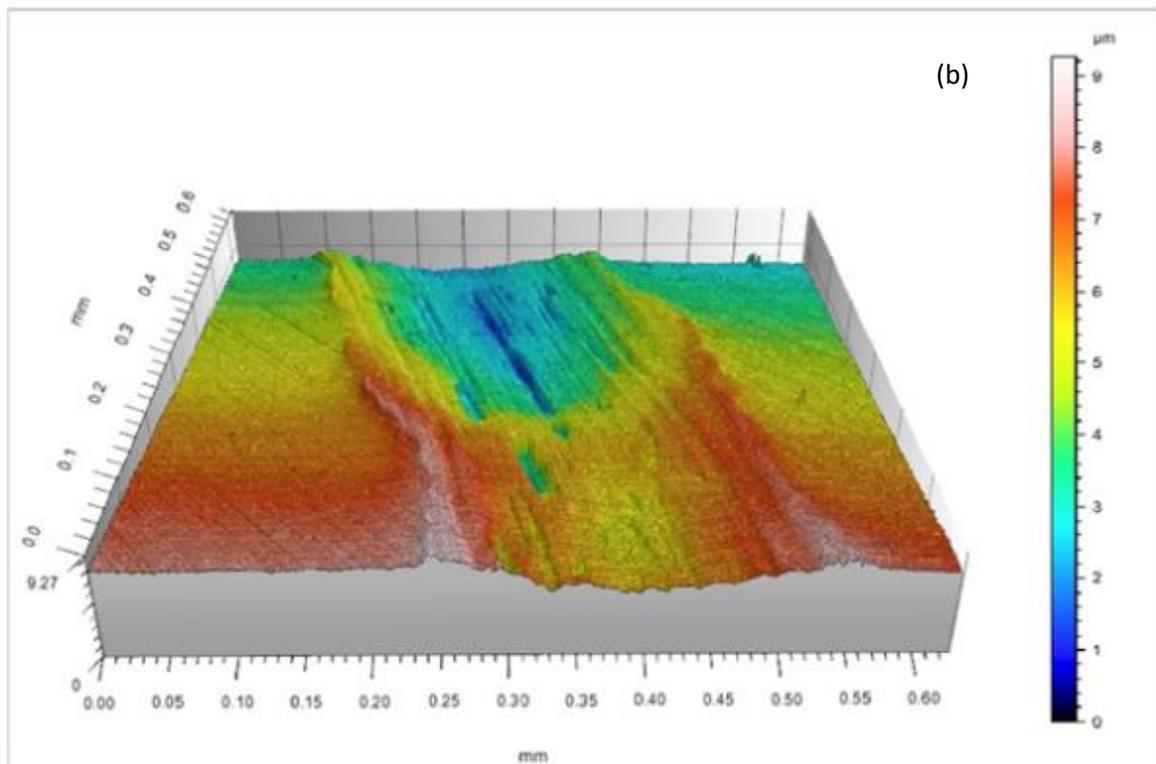
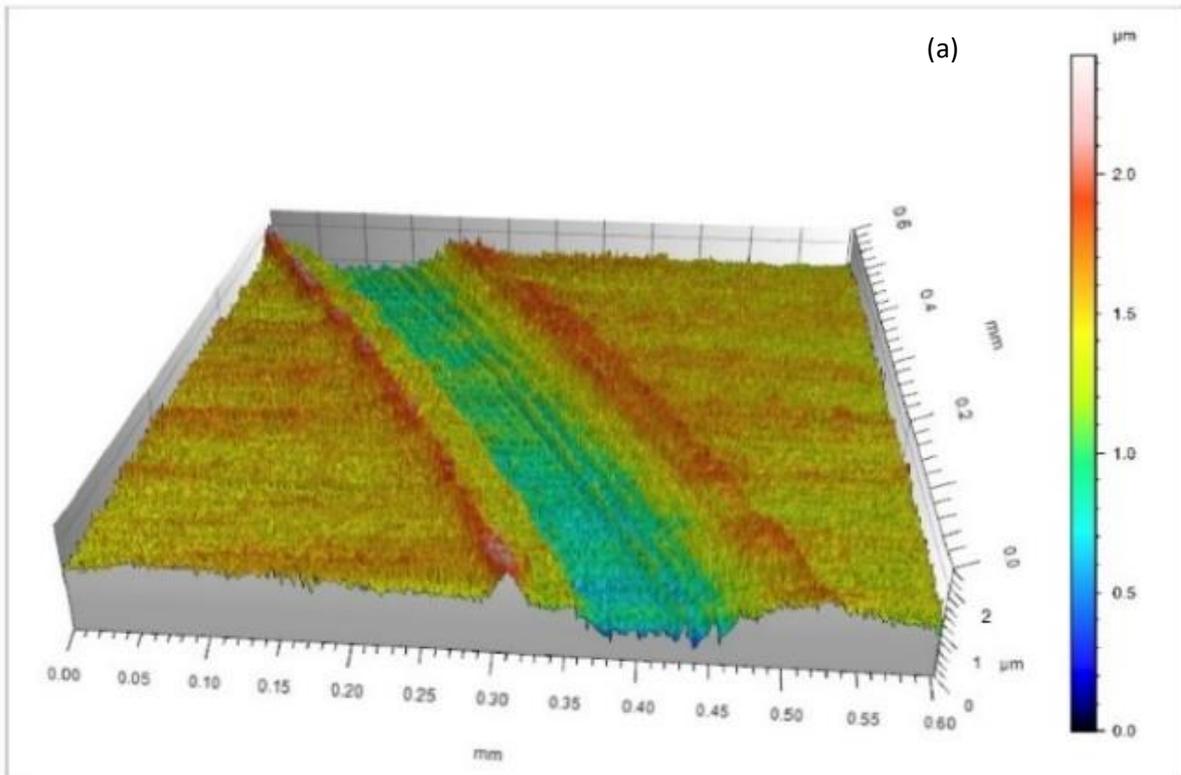


Figura 160: 3D de trecho da trilha desgaste de NiCr em solução de fluoreto 227 ppm F^- pH 5,5 2 N (a) e em 10 N (b).

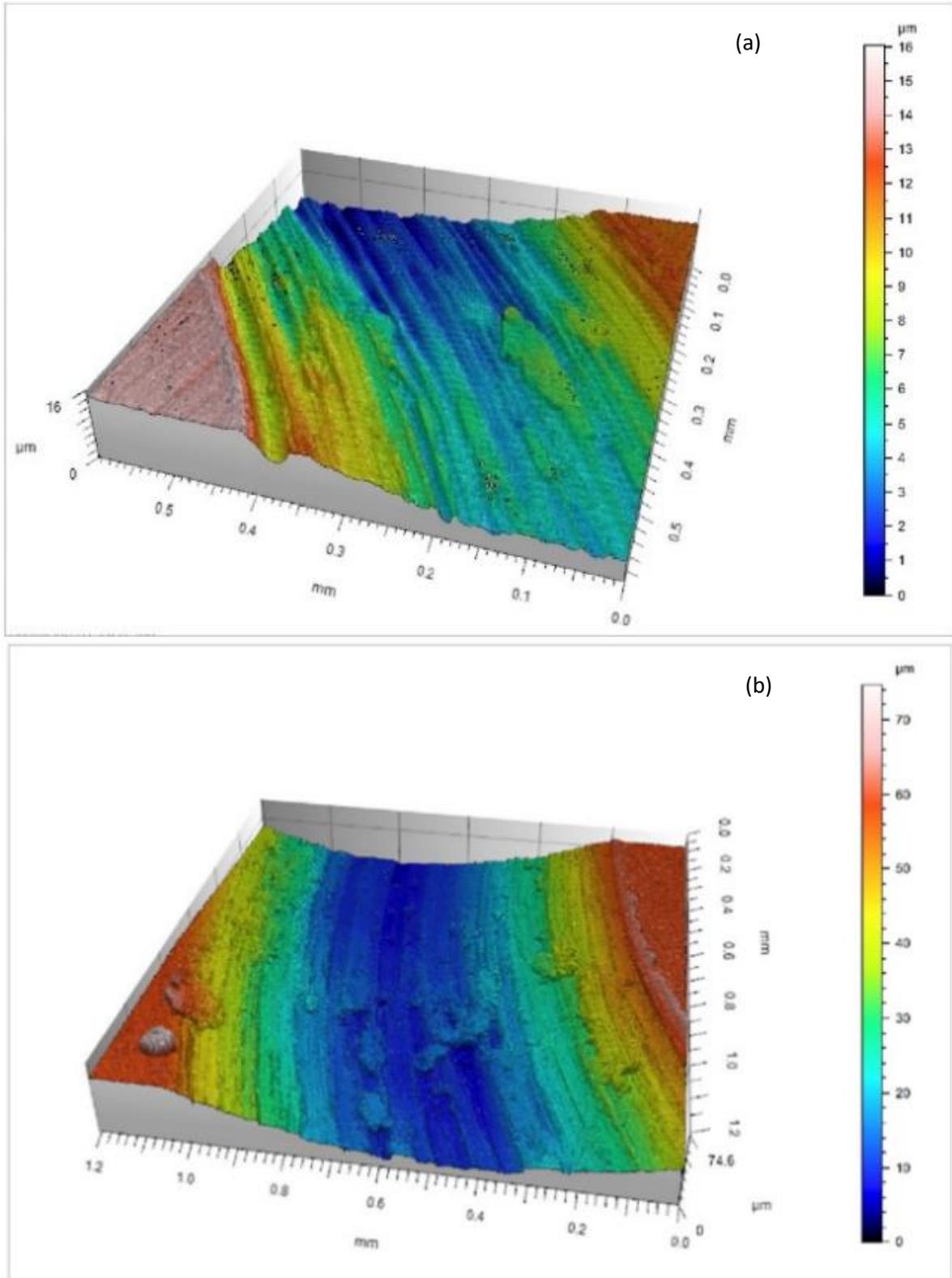


Figura 161: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti c.p. em saliva pH 3,0 2 N (a) e em 10 N (b).

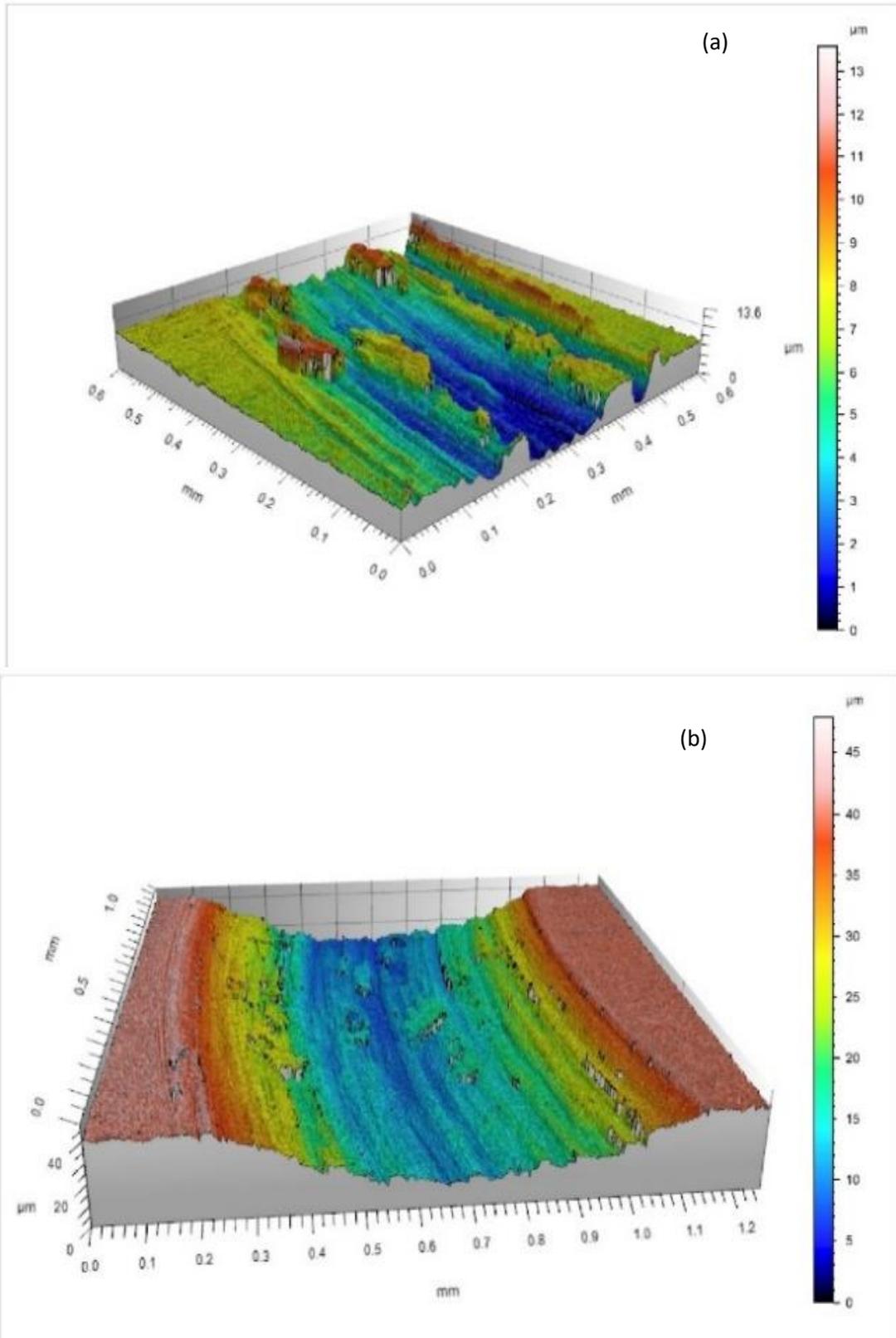


Figura 162: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti c.p. em saliva pH 6,0 2 N (a) e em 10 N (b).

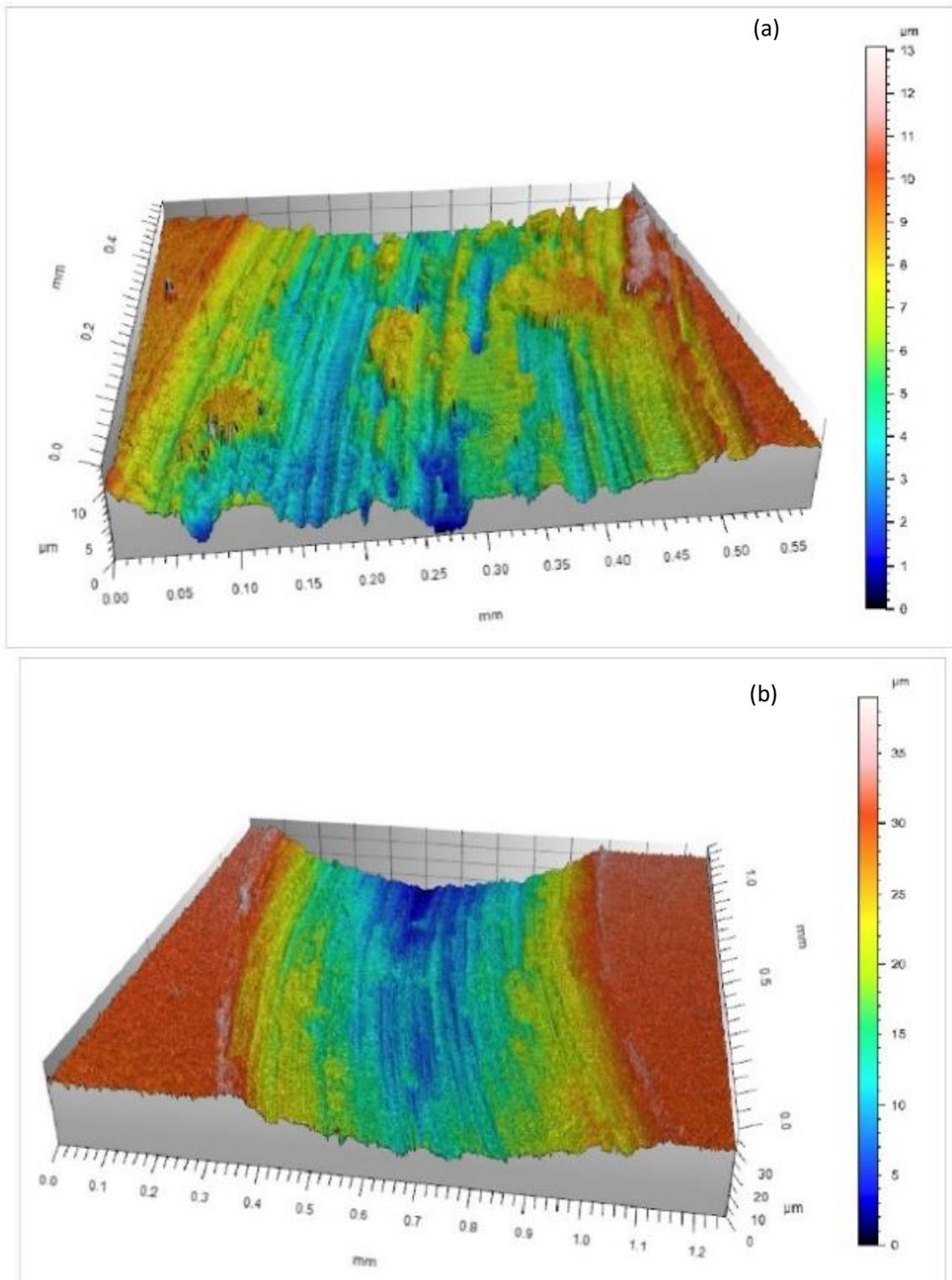


Figura 163: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti c.p. em solução de fluoreto 227 ppm F⁻ pH 5,5 2 N (a) e em 10 N (b).

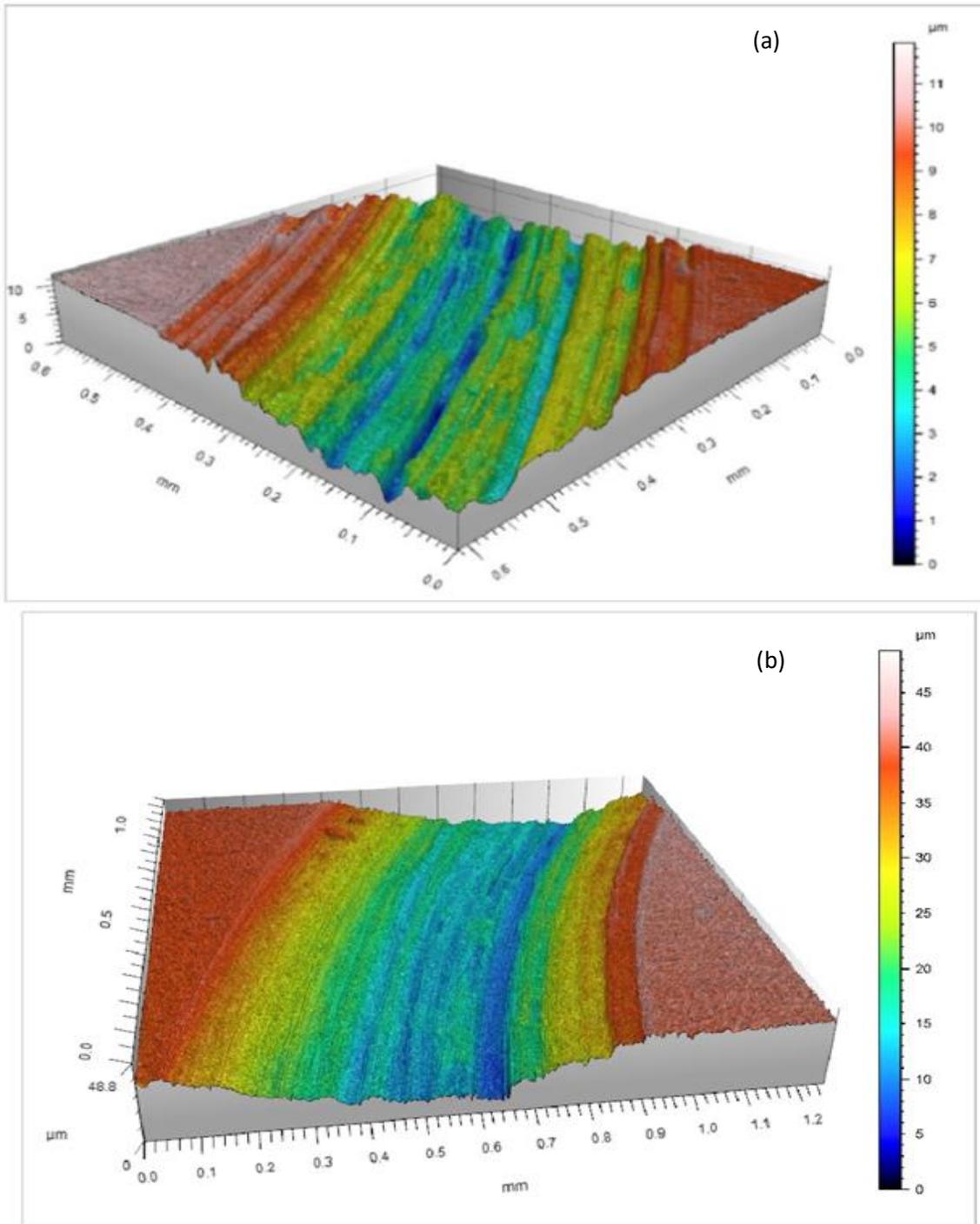


Figura 164: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti6Al4V em saliva pH3,0 2 N (a) e em 10 N (b).

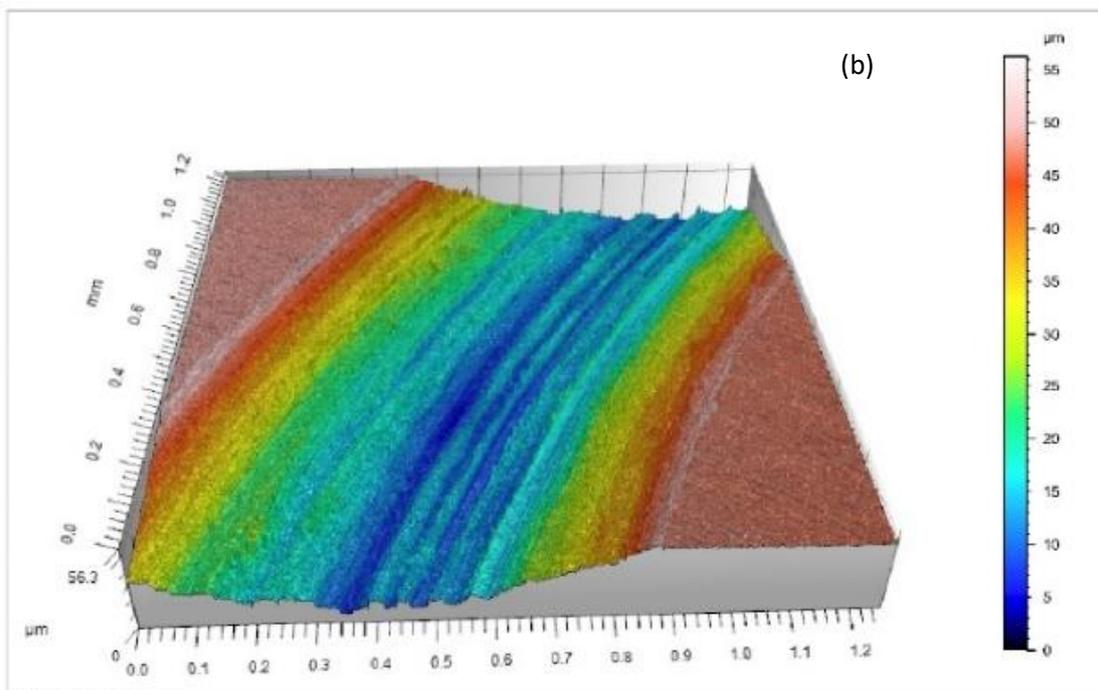
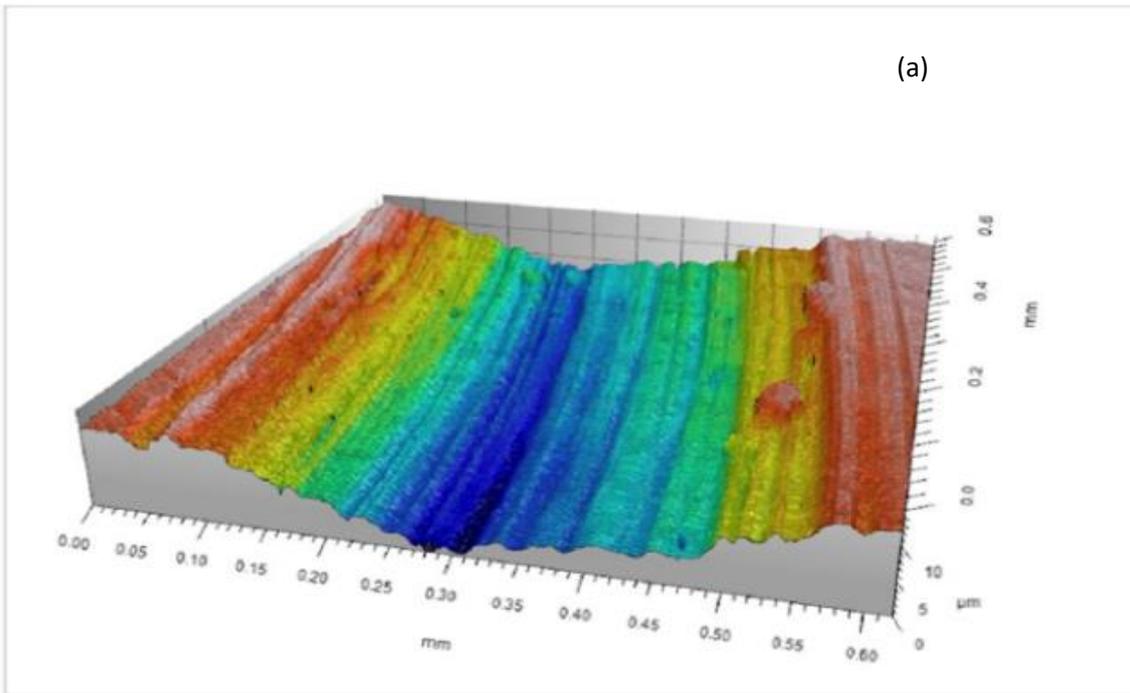


Figura 165: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti6Al4V em saliva pH6,0 2 N (a) e em 10 N (b).

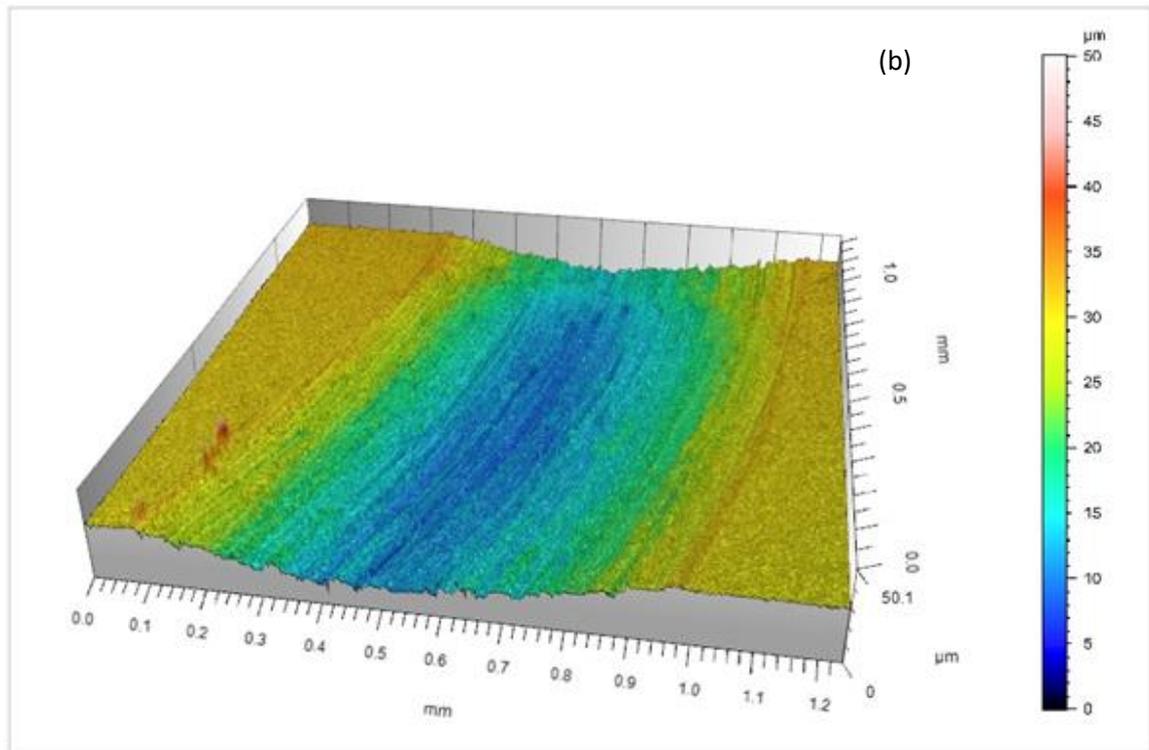
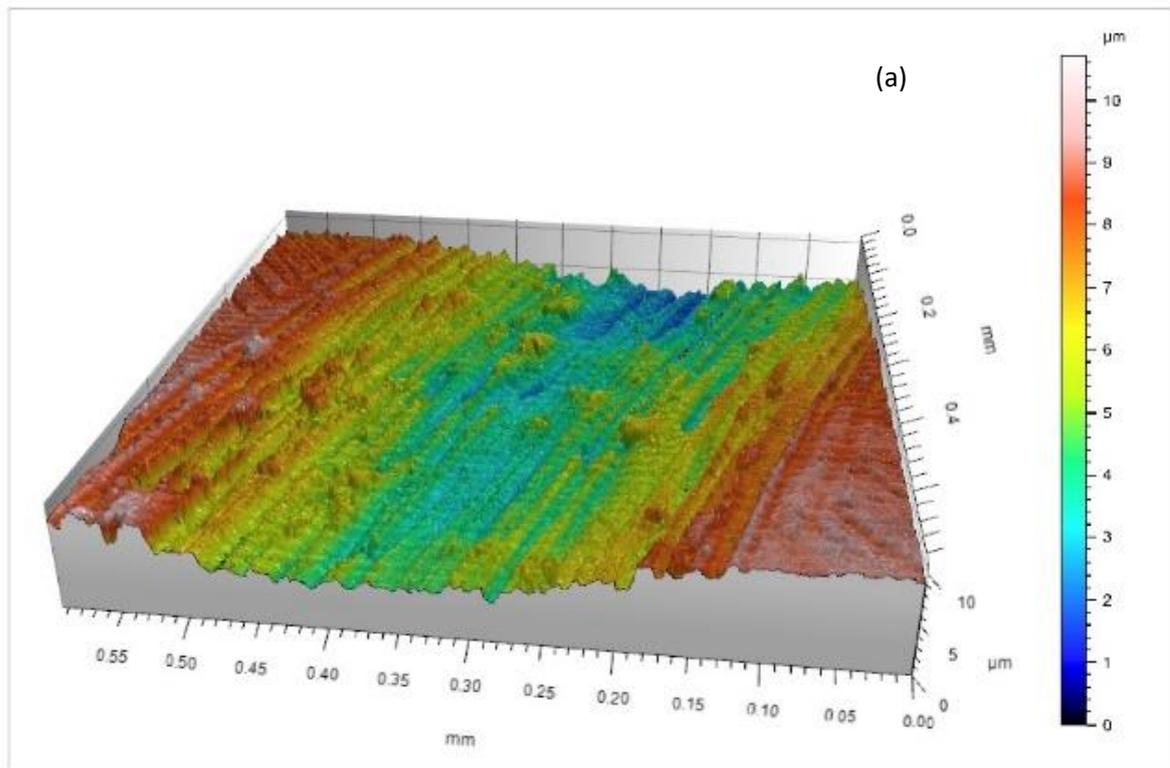


Figura 166: 3D de trecho da trilha desgaste de Ti6Al4V em solução de fluoreto 227 ppm F⁻ pH 5,5 2 N (a) e em 10 N (b).

O maior carregamento aumenta a fragmentação do filme durante o deslizamento, aumentando o coeficiente de atrito e o volume desgastado da trilha. Comparando as condições, maior volume desgastado para saliva artificial pH 3,0 só fica evidente quando do aumento do carregamento.

Pode se concluir que a sobrecarga e os hábitos parafuncionais podem aumentar efeitos deletérios de tribocorrosão no titânio e na liga de titânio, nos meios avaliados, porém sem produzir efeitos significativos para a liga fundida.

5.4.5 Efeito dos meios e ligas

A norma ASTM G 119-09 [131] permite calcular as contribuições de corrosão, de desgaste mecânico e do sinergismo entre corrosão e desgaste em avaliações de tribocorrosão. Esta estimativa é amplamente usada na literatura para diferentes materiais, meios e aplicações [54,65,66,83,123,124]. Para o cálculo é necessária a realização das avaliações de tribocorrosão em 4 procedimentos. Um dos procedimentos se refere à realização de curvas de polarização para obtenção das constantes de Tafel e cálculo usado para a conversão em taxa de penetração e obtenção da taxa de massa perdida em função somente da corrosão, mencionado no item 6.2 da norma. Uma vez que os materiais avaliados são passivos e não se aplica o uso do cálculo de Tafel, este procedimento não foi realizado. Outro procedimento mencionado na norma no item 6.3 diz respeito a realização da avaliação de tribocorrosão com aplicação de potencial catódico de -1V a partir do potencial de corrosão da liga. A aplicação deste potencial para o titânio e para a liga de titânio, tanto em saliva como em solução com fluoreto levaria os materiais para o domínio de corrosão baseado no diagrama adaptado de E x pH do sistema Ti.H₂O [142] e não de proteção catódica como mencionado pela norma.

Em função da inviabilidade de realizar comparação quantitativa e do cálculo das contribuições de corrosão, desgaste e do sinergismo entre elas, foi realizada uma comparação qualitativa dos materiais nos meios e dos meios em função da taxa de desgaste. As taxas de desgaste dos materiais estudadas nas soluções, em carregamento 2 N sem interação galvânica são apresentadas na Figura 1676. Para se avaliar qualitativamente a contribuição da corrosão na tribocorrosão dos materiais estudadas, estes foram avaliados em água destilada onde a corrosão é praticamente nula.

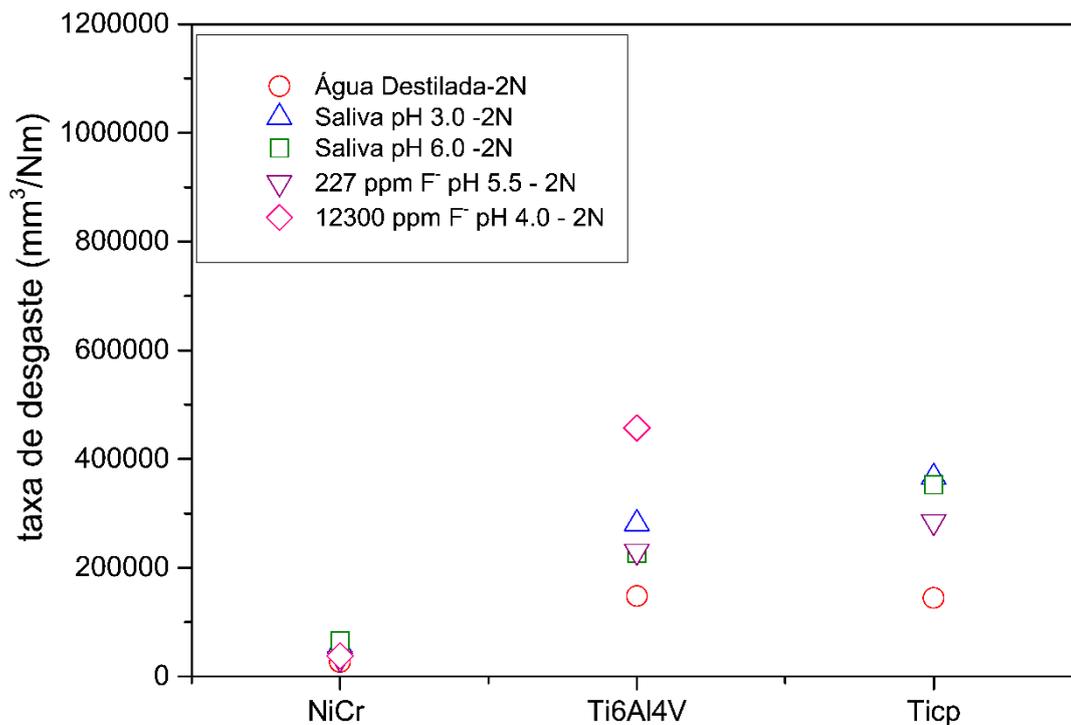


Figura 167: Taxa de desgaste das ligas nos meios em carregamento de 2 N.

A classificação da resistência à tribocorrosão dos materiais em função da taxa de desgaste foi: NiCr > Ti6Al4V > Ti c.p., com exceção em água destilada onde a classificação foi: NiCr > Ti6Al4V \cong Ti c.p.. A inexistência de diferença significativa entre o titânio e a liga de titânio em água destilada e ar, pode ser um indicativo de que a diferença identificada nas outras condições esteja relacionada à contribuição de corrosão no processo de tribocorrosão.

As soluções avaliadas também levaram a diferenças no comportamento de tribocorrosão das ligas. A classificação dos meios em função da taxa de desgaste das menores para maiores taxas de desgaste foi: Água < 227 ppm F⁻ pH 5,5 \cong Saliva pH 6,0 < Saliva pH 3,0 < 12300ppm F⁻ pH 4,0.

6 Conclusões

- Nas avaliações em saliva artificial, o titânio e a liga de titânio não apresentaram suscetibilidade à corrosão localizada, enquanto as ligas fundidas mostraram-se suscetíveis à corrosão localizada. A partir das caracterizações por imagens de MEV e EDS foi observada dissolução preferencial pela matriz das ligas fundidas. A possibilidade de interação galvânica e de suscetibilidade à corrosão por crévice não foram detectadas nas avaliações eletroquímicas em saliva artificial.
- Nas avaliações de corrosão por crévice em saliva artificial, os materiais não apresentaram suscetibilidade a ocorrência de corrosão por crévice.
- A liga Ti6Al4V apresentou dissolução ativa provocada pelo aumento da concentração de fluoreto e redução de pH, exceto para a combinação de 227 ppm F⁻ pH 5,5 onde a liga apresentou comportamento de pseudopassivação.
- A combinação de concentração de fluoreto e pH não afetou a resistência a corrosão da liga NiCr.
- As concentrações de íons liberados pela liga Ti6Al4V em dissolução ativa podem gerar efeitos citotóxicos no tecido perimplantar e estimular a reabsorção óssea.
- As avaliações de corrosão galvânica do par Ti6Al4V/NiCr na presença de fluoreto indicaram a estabilização da liga de titânio em um estado passivo, sem afetar a liga fundida, apresentando, portanto, um efeito benéfico para o Ti6Al4V/NiCr.
- As correntes galvânicas detectadas durante as avaliações na razão 1:1 foram inferiores às previamente estipuladas na literatura para causar dor ou efeitos deletérios para o tecido circundante. O uso de reabilitações com *abutment* de NiCr associado ao implante de titânio e ao parafuso de liga de titânio não representam assim um risco ao paciente, mesmo quando necessárias aplicações de fluoreto.
- O titânio e a liga de titânio apresentaram as maiores taxas de desgaste nas avaliações de tribocorrosão dos materiais em saliva, e o comportamento dos materiais sob deslizamento não foi alterado em função da interação galvânica ou da acidificação do meio presente em condição inflamatória. O Ti c.p. apresentou as maiores taxas de desgaste em saliva. Na solução de 227 ppm F⁻ pH 5,5, as maiores taxas de desgaste foram para o titânio e liga de titânio.
- A interação galvânica da liga de titânio com a liga fundida reduziu a taxa de desgaste sob tribocorrosão e aumentou a taxa de repassivação da liga de titânio sob deslizamento.

- A liga NiCr não teve seu comportamento de tribocorrosão alterado em função da interação galvânica.
- A taxa de desgaste da liga de titânio aumentou com o aumento da concentração de fluoreto e redução de pH em função da dissolução ativa da liga. Assim como na combinação de 227 ppm F⁻ pH 5,5, na combinação de 12300 ppm F⁻ pH4,0 a interação galvânica com a liga fundida reduziu a taxa de desgaste da liga de titânio, mas também promoveu a estabilização da liga de titânio no domínio passivo, mesmo durante o deslizamento. A taxa de desgaste da liga fundida não apresentou alterações significativas tanto em função da interação galvânica, como em função do aumento da concentração de fluoreto e redução do pH.
- A sobrecarga, presente em condições de sobrecarga oclusal e de parafunção, aumentou a taxa de desgaste do titânio e da liga de titânio. Entretanto, a liga NiCr não apresentou alterações na taxa de desgaste em função de seu comportamento de microdesgaste.
- A resistência à tribocorrosão da liga de NiCr, assim como o efeito benéfico de sua interação galvânica com o titânio, na razão 1:3, oferecem vantagem ao uso da liga fundida em *abutment* e em bases de coroas nas reabilitações com implantes dentários, reduzindo os efeitos deletérios da tribocorrosão no implante de titânio quando da presença de fluoreto no meio oral.

7. Referências

- [1] MISCH C. E., 2014, “*Dental Implant Prosthetics.*”, 2 ed., Ed. Mosby, p. 26-45.
- [2] BRANEMARK P.I, ADELL R., ALBERKTSSON T., LEKHOLM U., LUNDKVIST S., ROCKLER B. , 1983a, “Osseointegrated titanium fixtures in the treatment of edentulouness.”, *Biomaterials*, v.4, p.25-28.
- [3] BRANEMARK P.I., 1983b, “Osseointegration and its experimental background.”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 50, n.3, p. 399-410
- [4] NASCIMENTO C., ALBUQUERQUE JR. R.F., 2011, “Bacterial leakage along the implant-abutment interface.” *Implant dentistry – the most promising discipline of dentistry*. Editado por Prof. Ilser Turkyilmaz, ISBN : 978-953-307-481-8., cap. 15, p. 323-346.
- [5] ADELL R., LEKHOLM U., ROCKLER B., BRANEMARK P.I., 1981, “ A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Review article”, *Int. J. Oral Surg.*, v. 10, p.387-416.
- [6] GRANJEIRO J.M., SOARES G.D.A., 2011, “ *Biomateriais em Odontologia: princípios métodos investigativos e aplicações.*”, 1ª ed., São Paulo, Ed. VM cultural.
- [7] ALBERKTSSON T , 1983, “ Direct bone anchorage of dental implants.”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 50,n.2, p. 255-261.
- [8] WANG C., FU G., DENG F., 2015, “Difference of natural teeth and implant-supported restoration: A comparison of bone remodeling simulations.”, *Journal of Dental Sciences*, v. 10, p.190-200.
- [9] LIN W., ERCOLI C., LOWENGUTH R., YERKE ,L.M., MORTON D., 2012, “Oral rehabilitation of a patient with bruxism and cluster implant failures in the edentulous maxilla: a clinical report.”, *J Prostheht Dent*, v. 108, p.1-8.
- [10] FARRONATO D., PIERONI S., MANGANO F.G., BRIGUGLIO F., RE D., 2014, “ Effects of diferent abutment material and surgical insertion torque on the marginal adaptation of na internal conical interface: An in vivo study.”, *Journal of Prosthodontic Research*, v. 58, p. 230-236.
- [11] RICOMINI FILHO A.P., FERNANDES F.S.F., STRAIOTO F.G., SILVA W.J., DEL BEL CURY A.A., 2010, “ Preload loss and bacterial penetration on different implant-abutment connection systems.”, *Braz Dent J*, v. 21, n.2, p. 123-129.
- [12] ALVES S.A., BAYÓN R., VITERI ,V.S., GARCIA M.P., IGARTUA A., FERNANDES M.H., ROCHA .L.A., 2015, “ Tribocorrosion behavior of calcium and phosphorous enriched titanium oxide films and study of osteoblast interactions for dental implants.”, *J Bio Tribo Corr*, v.1, n.23

- [13] KAYABASI O., YÜZBASIOĞLU E., ERZINCANLI F., 2006, “ Static, dynamic and fatigue behaviors of dental implant using finite element method.”, *Advances in Engineering Software* , v. 37, p. 649-658.
- [14] PIMENTEL G.H., MARTINS L.M., RAMOS M.B., LORENZONI F.C., QUEIROZ A.C., 2010, “ Perda óssea peri-implantar e diferentes sistemas de implantes.”, *Innov Implant J, Biomater Esthet*, v.5, n.2, p.75-81.
- [15] CHANG H.S., CHEN Y.C., HSIEH Y.D., HSU M.L., 2013a, “Stress distribution of two commercial dental implant systems: A three-dimensional finite element analysis.”, *Journal of Dental Sciences* , v. 8, p. 261-271.
- [16] RIBEIRO C.G., MAIA M.L.C., SCHERRER S.S., CARDOSO A.C., WISKOTT H.W.A., 2011, “Resistance of three implant-abutment interfaces to fatigue testing.” *J Appl Oral Sci*, v. 19, 413-420.
- [17] FERRAZ C.C., ANCHIETA R.B., ALMEIDA E.O., FREITAS JUNIOR A.C., FERRAZ F.C., MACHADO L.S., ROCHA E.P., 2012, “Influence of microthreads and platform switching on stress distribution in bone using angle abutments.”, *Journal of Prosthodontic Research*, v.56, n.4, p.256-263.
- [18] CARDOSO A.C., 2005, “ O Passo-a-Passo da Prótese sobre implante- da 2ª etapa cirúrgica à reabilitação final.”, São Paulo, Livraria Santos Editora Ltda.
- [19] <http://www.nobelbiocare.com>, acessado em 16 de julho de 2015.
- [20] MANAM N.S., HARUN W.S.W., SHRI D.N.A., GHANI S.A.C., KURNIAW T., ISMAIL M.H., IBRAHIM M. H. I., 2017, “Study of corrosion in biocompatible metals for implants: a review.” *J. Alloys Compd.* v. 701, p. 698-715.
- [21] PRASAD S., EHRENSBERGER M., GIBSON M.P., KIM H., MONACO JR. E.A.M., 2015, “Biomaterial properties of titanium in dentistry. Review” *Journal of Oral Biosciences.*, 57 p. 192-199.
- [22] APAZA-BEYODA K., TARCE M., BENFATI C.A.M., HENRIQUES B., MATHEW M.T., TEUGHEL W., SOUZA J.C.M., 2017, “Synergism interactions between corrosion and wear at titanium-based dental implant connections: A scoping review.”, *J. Periodont. Res.*, v.52, p.946-954.
- [23] BARRIL,S., DEBAUD,N., MISCHLER,S., LANDLOT,D., 2002, “ A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implants materials.”, *Wear*, v.252, p.744-754.
- [24] SHEMTOV-YONA, K., RITTEL,D., 2014, “Identification of failure mechanisms in retrieved fractured dental implants.”, *Engineering Failure Analysis*, v. 38, p. 58-65.
- [25] HOYER, S.A., STANFORD, C.M., BURANADHAM, S., FRIDRICH, T., WAGNER, J., GRATTON,D., 2001, “ Dynamic fatigue properties of the dental implant-abutment

interface: joint opening in wide-diameter versus standard-diameter hex-type implants.”, *J Prosthet Dent*, v. 85, p. 599-607.

[26] CHEN, Y.Y., CHEN, W.P., CHANG, H.H., HUANG, S.H., LIN, C.P., 2014, “A novel dental implant abutment with micro-motion capability – Development and biomechanical evaluations.”, *Dental Materials*, v. 30, p. 131-137.

[27] CIBIRKA, R.M., NELSON, S., LANG, B.R., RUEGGEBERG, F.A., 2001, “Examination of the implant-abutment interface after fatigue testing.”, *J Prosthetic Dent*, v. 85, p. 268-275.

[28] BOGGAN, R.S., STRONG, J.T., MISCH, C.E., BIDEZ, M.W., 1999, “Influence of hex geometry and prosthetic table width on static and fatigue strength of dental implants.”, *J Prosthet Dent*, v. 82, p. 436-440.

[29] GRATTON, D.G., ANQUILINO, S.A., STANFORD, C.M., 2001, “Micromotion and dynamic fatigue properties of the dental implant-abutment interface.”, *J Prosthetic Dent*, v. 85, p. 47-52.

[30] CORREA, C.B., PIRES, J.R., FERNANDES-FILHO, R.B., SARTORI, R., VAZ, L.G., 2009, “Fatigue and fluoride corrosion on *Streptococcus mutans* adherence to titanium-based implant/component surfaces.”, *Journal of Prosthodontics*, v. 18, p. 382-387.

[31] KIM, E-S., & SHIN, S-Y., 2013, “Influence of the implant abutment types and the dynamic loading on initial screw loosening.”, *J. Adv. Prosthodont*, v. 5, p. 21-28.

[32] WANG, J., ZHOU, J., LONG, H.Y., XIE, Y.N., ZHANG, X.W., LUO, H., DENG, Z.J., WEI, Q., YU, Z.M., ZHANG, J., TANG, Z.G., 2014, “Tribological and corrosive properties and biocompatibility of the micro and nano-crystalline diamond coated Ti6Al4V.”, *Surface & Coatings Technology*, v. 258, p. 1032-1038.

[33] FERNÁNDEZ, M., DELGADO, L., MOLMENEU, M., GARCÍA, D., RODRÍGUEZ, D., 2014, “Analysis of the misfit of dental implant-supported prostheses made with three manufacturing processes.”, *J. Prosthetic Dent.*, v. 111, p. 116-123.

[34] YAN, Y., 2013, “*Bio-tribocorrosion in biomaterials and medical implants.*”, ebook, Woodhead Publishing Limited.

[35] BRANCO A. C., MOREIRA V., REIS J.A., COLAÇO R., FIGUEIREDO-PINA C.G., SERRO A.P., 2019, “Influence of contact configuration and lubricating conditions on the microtriboactivity of the zirconia-Ti6Al4V pair used in dental applications.”, *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, v. 91, p. 164-173.

[36] AL RAFEE, M.A., NAGY, W.W., FOURNELLE, A.R., DHURU, V.B., TZENAKIS, G.K., PECHOUS, C.E., 2002, “The effect of repeated torque on the ultimate strength of slotted gold prosthetic screws.”, *J Prosthetic Dent* v. 88, p. 176-182.

- [37] BYRNE,D., JACOBS,S., O'CONNEL,B., HOUSTON,F., CLAFFEY,N., 2006, "Preloads generated with repeated tightening in three types of screw used in dental implants assemblies.", *J Prosthodont*, v. 15, p. 164-171.
- [38] ELIAS,C.N., FIGUEIRA,D.C., RIOS,P.P., 2006, "Influence of the coating material on the loosening of dental implant abutment screw joints.", *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*, v. 26, p.1361-1366.
- [39] FRANÇA,D.G., MORAIS,M.H.S.T., NEVES,F.F., BARBOSA,G.A.S., 2015, "Influence of CAD/CAM on the fit accuracy of implant-supported zirconia and cobalt-chromium fixed dental prostheses.", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v. 113, p. 22-28.
- [40] LOBATO PALMEIRO, M.R., BARCELOS, L.H., NACONECY,M., GEREMIA,T., CERIVIERI,A., SINKAI,R.S.A., 2015, " Stress on implant-supported fixed prostheses with diferente numbers of abutment after the application of acrylic resin.", *J Prosthet Dent*, v.113, p.323-328.
- [41] BRUNO,I.O., JANSEN,W.C., 2012, " Influência da fundição e do torque na adaptação de componentes protéticos do tipo UCLA calcináveis, fundidos em liga metálica do sistema Ni-Cr.", *Rev. Cient. do SOMGE*, v.1, n.1, p.21-28.
- [42] SOUZA, J.C.M., BARBOSA,S.L., ARIZA,E., CELIS,J.P., ROCHA, L.A., 2012, " Simultaneous degradation by corrosion and wear of titanium in artificial saliva containing fluorides.", *Wear*, v. 292-293, p. 82-88.
- [43] JUNQUEIRA,M.C., RIBEIRO,R.F., FARIA,A.C.L., MACEDO,A.P., ALMEIDA,R.P., 2013, " Screw loosening of diferente UCLA-type abutments after mechanical cycling.", *Braz J Oral sci*, v. 12, n. 13, p. 228-232.
- [44] JÖRN,D., KOHORST,P., BESDO,S., RÜCKER,M., STIESCH,M., BORCHES,L., 2014, "Influence of lubricant on screw preload and stresses in a finite element model for a dental implant.", *J Prosthet Dent* , v. 112, p.340-348.
- [45] SOUZA, J.C.M., HENRIQUES,M., TEUGHLES,W., PONTIAUX,P., CELIS,J.P., ROCHA,L.A., 2015b, "Wear and corrosion interactions on titanium oral environment: literature review.", *J. Bio Tribo Corr*, v.1n.13
- [46] KIM,S.K., LEE,J.B., KOAK,J.Y., HEO,S.J., LEE,K.R., CHO,L.R., 2005, "An abutment screw loosening study of a diamond like carbon-coated CP titanium implant.", *Journal of Oral Rehabilitation*, v. 32, p. 346-350.
- [47] SARTORI,I.A.M., RIBEIRO, R.F., FRANCISCHONE, C.E., MATTOS, M.G.C., 2004, " In vitro comparative analysis of the fit of gold alloy or commercially pure titanium implant-supported prostheses before and after electroerosion.", *J Prosthet Dent* , v. 92, p. 132-138.

- [48] CUNHA, T. M.A., 2008. “Desadaptação marginal na interface de pilares cerâmicos procera parafusados a diferentes sistemas de implantes”, Bahia, Dissertação Ms.C., Universidade Federal da Bahia, Bahia, Brasil.
- [49] BARRIL,S., MISCHLER,S., LANDOLT,D., 2005, “Electrochemical effects on fretting corrosion behavior of Ti6Al4V in 0,9% sodium chloride solution.”, *Wear*, v. 259, p. 282-291.
- [50] DEARNLEY P.A., DAHRN K.L., ÇIMENOĞLU G., 2004, “The corrosion-wear behaviour of thermally oxidized CP-Ti and Ti6Al4V.”, *Wear*, v. 256, p.469-479.
- [51] CRUZ, H.V., SOUZA, J.C.M., HENRIQUES,M., ROCHA, L.A., 2011, “Tribocorrosion and Bio-tribocorrosion in the oral environment: the case of dental implants.” *Biomedical Tribology*, Nova Science Publishers Ed., cap. 1,p. 1-25.
- [52] CRUZ,H.V., HENRIQUES,M., TEUGHEL,S,W., CELIS,J.P., ROCHA,L.A., 2015, “Combined influence of fluoride and biofilms on the biotribocorrosion behavior of titanium udes for dental applications.”, *Journal of Bio and Tribocorrosion*, v.1, p.21.
- [53] SIVAKUMAR S., KUMAR S., SANKARA NARAYANAN T.S.N., 2011, “Fretting corrosion behaviour of Ti-6AL-4V alloy in artificial saliva containing varying concentrations of fluoride ions.”, *Wear*, v.270, p. 317-324.
- [54] MATHEW M.T., ABBEY S., HALLAB N.J., HALL D.J., SUKOTJO C., WIMMER M.A., 2012, “Influence of pH on tribocorrosion behaviour of cp Ti in the oral environment: Synergistic interaction of wear and corrosion.”, *J. Biomed. Mater. Res. Part B*, v. 100B, p. 1662-1671.
- [55] DIBART, S., WARBINGTON, M., SU, M.F., SKOBE, Z., 2005, “In vitro evaluation of the implant-abutment bacterial seal: the locking taper system.”, *Int. J. Oral Maxillofac Implants*, v.20,n.5,p.732-737.
- [56] SILVA-NETO,J.P., PRUDENTE, M.S., CARNEIRO, T.A.P.N., NOBILO ,M.A.A., PENATTI, M.P.A., NEVES,F.D., 2012, “Micro-leakage at the implant-abutment interface with different tightening torques in vitro.”, *J Appl Oral Sci*, p. 581-587.
- [57] SOUZA,J.C.M., HENRIQUES,M., OLIVEIRA,R., TEUGHEL,S,W., CELIS,J.P., ROCHA,L.A., 2010, “Biofilms inducing ultra-low friction on titanium.”, *J Dent Res* , v.89, p.1470-1475.
- [58] DORN, U., NEUMAN, D., FRANK, M., 2014, “Corrosion behavior of tantalum-coated cobalt-chromium modular necks compared to titanium modular necks in a simulator test.”, *The Journal of Arthroplasty*, v. 29, p. 831-835.
- [59] SAIDIN, S., KADIR, M.R.A., SULAIMAN, E., KASIM, N.H.A., 2012, “Effects of different imlant-abutment connections on micromotion and stress distribution: prediction of microgap formation.”, *Journal of Dentistry*, v. 40, p. 467-474.

- [60] GROSS,M., ABRAMOVICH,I., WEISS,E.I., 1999, “ Microleakage at the abutment-implant interface of osseointegrated implants: a comparative study.”, *Int J Oral Maxillofac Implants*, v. 14, p. 94-100.
- [61] LIU Y., WANG J., 2017, “Influences of microgap and micromotion of implant-abutment interface on marginal bone loss around implant neck.”, *Archives of Oral Biology*, v. . 153-160.
- [62] HUSSEIN A.M., MOHAMMED A.S., AL-QEELI N., 2015, “Wear characterization of metallic biomaterials: a review.”, *Materials*, 8, p.2749-2768.
- [63] DIOMIDIS,N., MISCHLER,S., MORE,N.S., ROY,M., 2012, “Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement.”, *Acta Biomater*, v.8, n.2, p.852-859.
- [64] MOMBELLI A., HASHIM D., CIONCA N., 2018, “What is the important of titanium particles and biocorrosion on implant survival and complications? A critical review.”, *Clinical Oral Implants Research*, v.29, p.37-53.
- [65] BUTT,A., LUCCHIARI JR., N.B., ROYHMAN,D., RUNA,M.J., MATHEW,M.T., SUKOJITO,C., TAKOUDIS,C.G, 2015, “Design, development, and testing of a compact apparatus for biomedical applications.”, *J Bio Tribol. Corros.*, v. 1, n.4.
- [66] LICAUSI,M.P., MUÑOZ,A.I., BORRÁS,V.A., 2013, “Influence of the fabrication process fluoride content on the tribocorrosion behavior of Ti6Al4V biomedical alloy in artificial saliva.”, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, v.20, p. 137-148.
- [67] BARÃO,V.A.R., MATHEW,M.T., ASSUNÇÃO,W.G., YUAN,JC-C., WIMMER, M.A., SUKOTJO,C., 2012, “Stability of cp-Ti and Ti6Al4V alloy for dental implants as a function of saliva pH an electrochemical study.”, *Clin. Oral Impl., Res.*, v. 23, p. 1055-1062.
- [68] KUMAR,S., NARAYANAN,T.S.N.S., RAMAN,S.G.S., SESHADRI,S.K ,2010b, “ Evaluation of fretting corrosion behavior of CP-Ti for orthopedic implant applications.” , *Tribology International*, v. 43, p. 1245-1252.
- [69] OLIVEIRA, F.G., RIBEIRO,A.R., PEREZ,G., ARCHANJO,B.S., GOUVEA,C.P., ARAUJO,J.R., CAMPOS,A.P.C., KUZETSOV,A., ALMEIDA,C.M., MARU,M.M., ACHETE,C.A., PONTTHIAU,P., CELIS,J.P., ROCHA,L.A., 2015, “Understanding growth mechanisms and tribocorrosion behavior of porous of TiO₂ anodic films containing calcium, phosphorous and magnesium.”, *Applied Surface Science*,v. 341, p.1-12.
- [70] SOUZA, J.C.M., TAJIRI,H.A., MORSCH,C.S., BUCIUMEANU,M., MATHEW,M.T., SILVA,F.S., HENRIQUES,B., 2015a, “Tribocorrosion behavior of Ti6Al4V coated with a bio-absorbable polymer for biomedical applications.”, *J Bio Tribol Corros*, v.1,n. 27.
- [71] MARQUES, I.S.V., BARÃO,V.A.R., CRUZ,N.C., YUAN,J.C., MESQUITA,M.F., RICOMINI FILHO,A.P., SUKOTJO,C., MATHEW,M.T., 2015, “Electrochemical behavior

of bioactive coatings on cp-Ti surface for dental application.”, *Corrosion Science*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2015.07.019>

[72] HUANG,W., WANG,Z., LIU,C., YU,Y., 2015, “Wear and electrochemical corrosion behavior of biomedical T-25Nb-3Mo-3Zr-2 Sn alloy in simulated physiological solutions.”, *J Bio Tribo Corr*, v.1, n.1.

[73] FAVERANI, L.P., FOGAÇA,J.F., MACHADO, T., SILVA,E.A., BARAO,V.A.R., ASSUNÇÃO,W.G., 2015, “ Does surface topography improve electrochemical behavior of Ti6Al4V alloy in different saliva pH levels?”, *J bio Tribo Corr*, v., n. 20.

[74] SCHIFF N., GROSGOGEAT B.,LISSAC M., DALARD F., 2002, “ Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys.”, *Biomaterials*, v. 23,p. 1995-2002.

[75] MIOTTO L.N., FAIS L.M., RIBEIRO A.L., VAZ L.G., 2016, “Surface properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta: Effects of long-term immersion in artificial saliva and fluoride solution.”, *J. Prosthet. Dent.* v.116, p. 102-111.

[76] SOUZA J.C., BAROSA S.L., ARIZA E.A., HENRIQUES M., TEUGHELS W., PONTIAUX P., ROCHA L.A., 2015, “ How do titanium and Ti6Al4V corrode in fluoridated médium as found in the oral cavity? An in vitro study.”, 2015, *Mater. Sci. Eng. C*, v. 47, p.384-393.

[77] GOLVANO I., GARCIA I., CONDE A., TATO W., AGINAGALD A.,2015, “ Influence of fluoride content and pH on corrosion and tribocorrosion behaviour of Ti13Nb13Zr alloy in oral environment.” *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, 49 (2015)186-196.

[78] NAKAGAWA M., MATSUYA S., SHIRAISHI T., OHTA M., 1999, “Effect of fluoride concentration and pH on corrosion behaviour of titanium for dental use.”, *J. Dent. Res.* V.78, p. 1568-1572.

[79] TOUMELIN-CHEMLA F., ROUELLE F., BURDAIRON G., 1996, “Corrosive properties of fluoride-containing odontologic gels against titanium.”, *J. Dent.* v.24, p.109-115.

[80] RECLARU L. & MEYER J.M. Meyer, 1994, “Study of corrosion between a titanium implant and dental alloys.”, *J. Dent.*, v. 22 p.159.

[81] ZHODI H., EMAMI M., SHAHVERDI H.R.,2012 “Galvanic corrosion behaviour of dental alloys.” *Environmental and industrial corrosion—practical and theoretical aspects*, B. Valdez (ed.), *Intech* v.1,p.157-168.

[82] ROBIN A. & MEIRELIS J.P., 2007, “Influence of fluoride concentration and pH on corrosion behavior of titanium in artificial saliva.”, *J Appl. Electrochem.*, v. 37, p. 511-517.

- [83] MAYAOUF A.M., SWAYIH A.A., MOBARAK N.A., 2004, "The effect of fluoride on the electrochemical behaviour of Ti and some of its alloys for dental applications.", *Materials and Corrosion*, v. 55, p. 524-530.
- [84] MANHABOSCO, T.M., NULLER, I.L., SANTOS, C.B., 2009, "Tribocorrosão da liga Ti6Al4V em solução salina tamponada com fosfato.", *Quim. Nova*, v. 32, p. 2263-2267.
- [85] OREFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, H.S., 2006, "*Biomateriais: Fundamentos e Aplicações*.", Rio de Janeiro, Ed. Cultura Médica.
- [86] DIMAH M.K., DEVESA ALBEZA F., AMIGÓ BORRAS V., IGUAL MUÑOZ A., 2012, "Study of the biotribocorrosion behaviour of titanium biomedical alloys in simulated body fluids by electrochemical techniques.", *Wear*, v.294-295, p.409-418.
- [87] ASTM: American Society of Testing Materials, 2013, "ASTM F 67: Standard Specification for Unalloyed Titanium, for Surgical Implant Applications (UNS R50250, UNS R50400, UNS R50550, UNS R50700).", *In: Annual Book of ASTM Standards*.
- [88] ASTM: American Society of Testing Materials, 2013, "ASTM F136: Standard Specification for Wrought Titanium-6Aluminum-4Vanadium ELI (Extra Low Interstitial) Alloy for Surgical Implant Applications (UNS R56401).", *In: Annual Book of ASTM Standards*.
- [89] TUNA S.H., PEKMEZ N.Ö., KEYF F., CANLI F., 2009, "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.
- [90] TUNA S.H., PEKMEZ Ö., KÜRKÇÜOĞLU I., 2015, "Corrosion resistance assessment of Co-Cr alloy framework fabricated by CAD/CAM milling, laser sintering and casting alloys.", *J. Prosthet. Dent.*, v.114, p. 725-734.
- [91] SAMPAIO N.A., SILVA J.W., ACCIARI H.A., NAKAZATO R.Z., CODARO E.N., FELIPE H., 2010, "Influence of Ni and Cr content on corrosion resistance of Ni-Cr-Mo alloys for fixed dental prosthesis in 0.05% NaF Aqueous solution.", *Materials Science and Applications*, v1, p.369-372.
- [92] BAUER J., COSTA J.F., CARVALHO C.N., GRANDE R.H.M., LOUGUERCIO A.D., REIS A., 2012, "Characterization of two Ni-Cr dental alloys and the influence of casting mode on mechanical properties.", *Journal of Prosthodontic Research*, v.56, p. 264-271.
- [93] GALO R., ROCHA L.A., FARIA A.C., SILVEIRA R.R., RIBEIRO R.F., DE MATOS M.G.C., 2014, "Influence of the casting processing route on the corrosion behaviour of dental alloys.", *Materials Science and Engineering C*, p. 519-523.
- [94] PONTES J. R., ALVES A.C., TOPTAN F., GALO R., ALZIRA E., 2016, "Effect of comercial mouthwashes on the corrosion and tribocorrosion of a Co-Cr dental casting alloy.", *Materials and Corrosion* v.67, p. 305- 311.

- [95] SILVA, L.F., 2004 , “ Avaliação da Resistencia à corrosão de ligas a base de níquel-cromo e níquel-cromo-titanio obtidas em processos de fundição.”, Tese DSc., COPPE / UFRJ, Rio de Janeiro, RJ.
- [96] VAILLANT-CORROY A.S., CORNE P., DE MARCH P., FLEUTOT S., CLEYMAND F., 2015, “Influence of recasting on the quality of dental alloys: a review.”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, v.14, p. 205-211.
- [97] MIOTTO L.N., FAIS L.M.G., RIBEIRO A.L.R., VAZ L.G., 2016, “Surfaces properties of Ti-35Nb-7Zr-5Ta: Effects of long-term immersion in artificial saliva and fluoride solution.”, *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v.116, p. 102-111.
- [98] SARTORI, I.A.M., RAMOS,C.M., FAOT,F., SILVA,L.M., VALGAS,L. BORGES,S., 2013, “Mechanical behavior of NiCr and NiCrTi alloys for implant prosthetic components.” , *Braz Dent Sci*, v. 16, n. 2, p.37-43.
- [99] FAIS L.M.G., FERNADES-FILHO R.B., PEREIRA-DA-SILVA M., VAZ L.G., ADABO G.L., 2012, “Titanium surface topography after brushing with fluoride and fluoride-free toothpaste simulating 10 years of use.” , *Journal of Dentistry*, v.40, p. 265-272.
- [100] SWAMINATHAN V., GILBERT J.L., 2013, “Potential and frequency effects on fretting corrosion of Ti6Al4V and CoCrMo surfaces.”, *J. Biomed. Mater. Res. Part A* , v.101, p. 2602-2612.
- [101] MORAIS, L.S., GUIMARÃES,G.S., ELIAS,C.N., 2007, “Liberação de ions por biomateriais metálicos”, *R Dental Press Ortodon Ortop Facial*, v. 12, n.6, p. 48-53.
- [102] ESPALLARGAS N., TORRES C., MUÑOZ A.I., 2015, “A metal ion release study of CoCrMo exposed to corrosion and tribocorrosion conditions in simulated body fluids.”, *Wear*, v.332, p.669-678.
- [103] LANDOLT &MISCHLER, 2011, “*Tribocorrosion of passive metals and coatings.*” Ed. Woodhead Publishing Materials.
- [104] MATHEW,T.M., SRINIVASA PAI, P., POURZAL,R., FISCHER,A., WIMMER,M.A., 2009, “ Significance of tribocorrosion in biomedical applications: overview and current status- a review article”., *Advances in Tribology*, doi: 10.1115/2009/250986.
- [105] ESPALLARGAS N., JOHNSEN R., TORRES C., MUÑOZ A.I., 2013, “ A new experimental technique for quantifying the galvanic coupling effects on stainless during tribocorrosion under equilibrium conditions.” *Wear*, v. 307, p. 190-197.
- [106] HUANG H.H., 2003, “Effect of fluoride and albumin concentration on the corrosion behaviour of Ti–6Al–4V alloy.”, *Biomaterials*, v. 24, p. 275-282.
- [107] HØL, P. J. MØLSTER, A., GJERDET, N.R., 2008, “Should the galvanic combination of titanium and stainless surgical implants be avoided?” , *Injury Int. J. Care Injured*, v. 39, p. 161-169.

- [108] TAHER, N.M., AL JABAB, A.S., 2003, "Galvanic corrosion behavior of implant suprastructure dental alloys.", *Dental Materials*, v. 19, p. 54-59.
- [109] RUNA, M.J., MATHEW, M.T., ROCHA, L.A., 2013, "Tribocorrosion response of the Ti6Al4V alloys commonly used in femoral stents.", *Tribology International*, v.68, p.85-93.
- [110] CORTADA M., GINGER L.L., COSTA S., GIL F.J., RODRIGUÉZ D., PLANELL J.A., 2000, "Galvanic corrosion behaviour of titanium implants coupled to dental alloys.", *Journal of materials Science: Materials and Medicine* v. 11, p. 287-293.
- [111] SHARMA M., RAMESH KUMAR A.V., SINGH N., ADYA N., SALUJA B., 2008, "Electrochemical corrosion behaviour of dental/implant alloy in artificial saliva." *Journal of Materials Engineering and performance*, v. 17, p. 695-701.
- [112] MATOS I.C., BASTOS I.N., DINIZ M., MIRANDA M.S., 2015, "Corrosion in artificial saliva of a Ni-Cr-based dental alloy joined by TIG welding and conventional brazing.", *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v.114, p.278-285.
- [113] KUMAR, S., SIVAKUMAR, B., NARAYANAN, T.S.N.S., RAMAN, S.G.S., SESHADRI, S.K., 2010a, "Fretting-corrosion mapping of CP-Ti in Ringer's solution.", *Wear*, v. 268, p.1537-1541.
- [114] VITEARU C., GHIBAN N., PARAU A.C., BALCEANU M., MICULESCU F., VLADESCU A., 2014, "Corrosion behaviour of Ti6Al4V alloy in artificial saliva solution with fluoride content and low pH value.", *Mat. - wiss u. Werkstofftech*, v. 45, p. 91-98.
- [115] WACHI T., SHUTO T., SHINOHARA Y., MATONO Y., MAKIHIRA S., 2015, "Release of titanium ions from an implant surface and their effect on cytokine production related to alveolar bone resorption.", *Toxicology*, v.327, p. 1-9.
- [116] BRAIC M., VLADESCU A., BRAIC V., CROTUT C.M., STANCIU D., 2015, "Corrosion behaviour of T-10Nb-10Zr-5Ta alloys in artificial saliva solution with fluoride content.", *Materials and Corrosion*, v.66, p.1331-1337.
- [117] RECLARU L., MEYER J.M., 1998, "Effects of fluoride on titanium and other dental alloy in dentistry.", *Biomaterials*, v. 19, p.85-92.
- [118] OYAR P., GILSEN C., ATAKOL O., 2014, "Effects of environment on the release of Ni, Cr, Fe, and Co from new an recast Ni-Cr alloy.", *Journal of Prosthetic Dentistry*, v.112, p.64-69.
- [119] PARIOMA M.M., MÜLLER I.M., 1997, "An electrochemical study of the crevice corrosion of titanium.", *Journal of Brazilian Chemical Society*, v.8, p.137-142.
- [120] GENTIL, V., 2011, "Corrosão", 6ª.ed., Rio de Janeiro, Livros técnicos e científicos editora LTDA.
- [121] LISTER, D.H., 2012, "Corrosion for engineers", *University of New Brunswick*, ebook.

- [122] HORASAWA,N., TAKAHASHI, MAREK,M., 1999, “ Galvanic interaction between titanium and gallium alloy or dental amalgam”, *Dental Materials*, v. 15, p. 318-322.
- [123] ALANSARI A., SUN Y., 2017, “A comparative study of the mechanical behavior of thermally oxidized commercially pure titanium and zirconium.”, *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, v.74, p. 221-231.
- [124] DAVOREN B., FERG E.E., HATTINGH D., 2017, “Tribocorrosion of friction-stir-welded Ti6Al4V in 3.5% NaCl aqueous solution.”, *Wear*, v.390-391, p.246-252.
- [125] YAN,Y., NEVILLE,A., DOWSON,D., 2007, “Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments.”, *Wear*, v. 263, p. 1105-1111.
- [126] ZHANG,B.R., CAI,Z.B., GAN,X.Q., ZHU,M.H., YU,H.Y., 2014, “ Dual motion fretting wear behaviors of titanium and its alloy in artificial saliva.”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, v. 14, p.100-107.
- [127] BORDIN,D., CAVALCANTI,I.M.G., PIMENTEL M.J., FORTULAN,C.A., SOTTO-MAIOR,B.S., CURY, A.A.D.B., SILVA, W.J., 2015, “Biofilm and saliva affect the biomechanical behavior of dental implants.”, *Journal of Biomechanics*, v. 48, p. 997-1002.
- [128] ALLBAYRAK,Ç., HACISALIHOĞLU,İ., VANGÖLÜ,S.Y., ALSARAN,A., “Tribocorrosion behavior of duplex treated pure titanium in simulated body fluid.”, *Wear*, v. 302, p. 1642-1648.
- [129] RADIP.A., SANTOS L.V., BONETTI L.F., TRAVA-AIROLDI V.J., 2007, “Tribologia, conceitos e aplicações.”, *Anais do 13º Encontro de Iniciação Científica e Pós-Graduação do ITA*, São José dos Campos, SP, p. 01-04.
- [130] ASTM: American Society of Testing Materials, 2005, “ASTM G99-05: Standard Test Method for Wear Testing with a Pin-on-Disk Apparatus.” *In: Annual Book of ASTM Standards*.
- [131] ASTM: American Society of Testing Materials, 2009, “ASTM G119-09, Standard Guide for Determining Synergism Between Wear and Corrosion.” *In: Annual Book of ASTM Standards*.
- [132] SILVA, D.P., 2014, “ Comportamento tribocorrosivo do aço inoxidável e ligas de titânio em meio salino”, Dissertação MSc., Nova Friburgo, UERJ.
- [133] LICAUSI, M.P., MUÑOZ,A.I., BORRÁS,V.A., ESPALLGARS,N., 2015, “ Tribocorrosion mechanisms of Ti6Al4V in artificial saliva by zero-resistance amperometry (ZRA) technique.”, *J Bio Tribo Corr*, v.1, n.8.
- [134] ISO: International Organization of Standardization, 2009, “ISO 10993: Biological evaluation of medical devices. Part 5: Tests for cytotoxicity: in vitro methods”

- [135] ASTM: American Society of Testing Materials, 2015, "ASTM G78-15: Standard Guide for Crevice Corrosion Testing of Iron-Base and Nickel-Base Stainless Alloys in Seawater and Other Chloride-Containing Aqueous Environment." *In: Annual Book of ASTM Standards.*
- [136] BARROS C.D.R., ROCHA J.C., BRAZ B.F., SANTELLI R.E., PONCIANO GOMES J.A.C., 2020, "Galvanic Corrosion of Ti6Al4V Coupled with NiCr as a Dental Implant Alloy in Fluoride Solutions.", *Int. J. Electrochem. Sci.*, v.15, p.394-411.
- [137] ASTM: American Society of Testing Materials, 2017, "ASTM E 92: Standard Test Methods for Vickers Hardness and Knoop Hardness of Metallic Materials." *In: Annual Book of ASTM Standards.*
- [138] QUEIROZ G.M.O., SILVA L.F, LIMA FERREIRA, GOMES J.A.C. P., SATHLER L., 2007, "Electrochemical behaviour and pH stability of artificial salivas for corrosion tests.", *Braz. Oral Res.* , v. 21, p. 209-215.
- [139] MANIVASAGAM G., DHIASEKARAN D., RAJAMANICKAM A.,2010, "Biomedical Implants: Corrosion and its prevention.- a review.", *Recent Patents on Corrosion Science*, v.2, p. 40-54.
- [140] QIAN C., WU X., ZHANG F., YU W., 2016, "Electrochemical impedance investigation of Ni-free Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-Ni dental casting alloy for partial removable dental protheses framework.". *Journal of Prosthetic Dentistry*, v.116, p.112-118.
- [141] BHOLA R., BHOLA S.M, MISHRA B., OLSON D.L., 2011, "Corrosion in titanium dental implants/protheses – a review.", *Trends Biomater. Artif. Organs*, v. 25, p.34-46.
- [142] POURBAIX M., 1996, "*Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions.*", Pergamon Press, New York, USA.
- [143] ASTM: American Society of Testing Materials, 2014, "ASTM G71: Standard Methods for Conducting and Evaluation Galvanic Corrosion Tests in Electrolytes.", *In: Annual Book of ASTM Standards.*
- [144] LEPICKA M., GRADZKA-DAHLKE M., PIENIAK D., PASIERBIEWICZ K., KRYNSKA K., NIEWEZAZ A., 2019, "Tribological performance of titanium nitride coatings: A comparative study on Ti-N coated satinless steel and titanium alloy.", *Wear*, v.422-423, p.68-80.
- [145] CORNE P., MARCH P., CLEYDMAND F., GERINGER J., 2019, "Fretting corrosion behaviour on dental implant connection in human saliva.", *Journal of the Mechanical Behaviour of Biomedical Materials*, v.94, p.86-92.
- [146] LANDOLT D., MISCHLER S., STEMP M., BARRIL S., 2004, "Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact." *Wear*, v.256, p.517-524.

- [147] LANDOLT D., MISCHLER S., STEMP M., 2001, "Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal.", *Electrochimica Acta*, v.46, p.3913-29.
- [148] PAPAGEORGIOU N., VON BONIN A., ESPALLARGAS N., 2014, "Tribocorrosion mechanisms of NiCrMo-625 alloy: An electrochemical modelling approach.", *Tribology International*, v.73,p. 177-186.
- [149] WIMMER M. A., LAURENT M.P., MATHEW M.T., NAGELLI C., LIAO Y., MARKS L.D., JACOBS J.J., FISCHER A., 2015, "The effect of contact load on CoCrMo wear and the formation and retention of tribofilms.", *Wear*, v.332-333, p.643-649.
- [150] SIMSEK I., OZYUREK D., 2019, "Investigation of the wear and corrosion behaviour of Ti5Al2.5Fe and Ti6Al4V alloys produced by mechanical alloying method in simulated body fluid environment.", *Materials Science & Engineering C*, v.94, p.357-363.
- [151] RIMODINI L., FARÈ S., BRAMBILLA E., FELOONI A., CONSONNI C., BROSSA F., CARASSI A., 1997, "The effect of surface roughness on early in vivo plaque colonization of titanium.", *Journal of Periodontology*, v. 68, p. 556-562.
- [152] BOLLEN C., LAMBRECHTS P., QUIRYEN M., 1997, "Comparison of surface roughness of oral hard materials to threshold surface roughness for bacterial plaque retention: a review of the literature.", *Dental Materials*, v. 13, p.258-269.