



**AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE  
DE SÃO PAULO**

**ELABORAÇÃO DE LIGAS Ag-Sn-Cu  
PARA AMÁLGAMA DENTÁRIO  
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**HENRIQUE AKIRA ISHII**

**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do Grau de  
Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear - Materiais.**

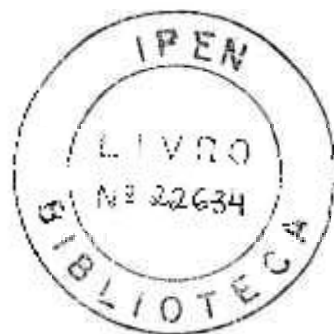
**Orientador:  
Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**São Paulo  
2003**

**INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES**  
AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ELABORAÇÃO DE LIGAS Ag-Sn-Cu  
PARA AMÁLGAMA DENTÁRIO  
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**HENRIQUE AKIRA ISHII**



**Tese apresentada como parte dos  
requisitos para obtenção do grau  
de Doutor em Ciências na Área de  
Tecnologia Nuclear — Materiais**

**Orientador:  
Prof. Dr. Francisco Ambrozio Filho**

**SÃO PAULO**

**2003**

## **DEDICATÓRIA**

**A Edval Gonçalves de Araújo  
À Luzinete Pereira Barbosa**

## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu orientador, Dr. Francisco Ambrozio Filho, pela orientação e discussões durante a execução deste trabalho.

Ao Dr. Ricardo Mendes Leal Neto, pelas sugestões e críticas no decorrer deste trabalho.

Ao Dr. Rafael Yagüe Ballester, pelas discussões a respeito dos aspectos odontológicos desta tese e pela autorização para uso de equipamentos do Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da USP.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima, Luis Gallego Martinez e Marilene Morelli Serna, pelo auxílio na execução da análise por difração de raios-X e identificação das fases presentes.

À Silvia Kenshima e Fernanda Calabro Calheiros, pelo auxílio na etapa de amalgamação e análise dos resultados, no Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da USP.

À Rosa Cristina Nogueira, Antonio Carlos Lascala e Silvio Peixoto Soares, pelo apoio na execução das atividades da etapa de amalgamação, no Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da USP.

A Celso Vieira de Moraes, Nildemar Aparecido Ferreira, René Ramos de Oliveira e Ana Lúcia Exner Godoy, pelo auxílio na caracterização microestrutural do material por meio de microscopia eletrônica de varredura.

À Clarice Terui Kunioshi, pelo auxílio nas análises realizadas no Laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da USP.

A Luis Carlos Elias da Silva e Alan Naor da Silva, pelo apoio nas atividades realizadas no Laboratório de Metalurgia do Pó.

A João Franklin Liberati, Lúcio Salgado, Rodrigo Estevam Coelho, Ronildo de Menezes, Antonio Fernando Cambiucci, João Vicente Zampieron, Edmara Marques Rodrigues da Silva, Zoroastro Dimiranda Boari, Oscar Olímpio de Araújo Filho e Franciné Alves da Costa, pelo apoio cotidiano.

À Capes: Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, pela concessão de bolsa de doutoramento.

Ao IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pelo apoio geral e pelo uso das instalações.

À FAPESP: Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, pela aquisição de equipamentos por meio do processo 99/07764-7.

**ELABORAÇÃO DE LIGAS Ag-Sn-Cu  
PARA AMÁLGAMA DENTÁRIO  
POR MOAGEM DE ALTA ENERGIA**

**Henrique Akira Ishii**

**RESUMO**

Estudou-se a elaboração de pós com composição similar à de material para amálgama dentário pela técnica de moagem de alta energia em dois tipos de moinho: agitador de alta energia Spex modelo 8000 e attritor horizontal Zoz CM-01. Os materiais iniciais foram pós elementares de Ag, Sn e Cu, utilizando-se composição de materiais comerciais já existentes como parâmetro de referência. Esferas de aço foram utilizadas como meio de moagem e o processamento foi realizado em atmosfera de argônio. A análise do produto foi efetuada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-X, fluorescência de raios-X, determinação de carbono e oxigênio e análise de tamanho de partículas. Explorou-se a possibilidade de utilização das ligas obtidas como material de restauração odontológica, tendo os experimentos de amalgamação sido realizados no Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

**MECHANICAL ALLOYING  
OF DENTAL AMALGAM  
Ag-Sn-Cu ALLOYS**

**Henrique Akira Ishii**

**ABSTRACT**

The production of powders for dental amalgam and its use as dental restoration material were studied in this research. The experimental procedures were carried out by mechanically alloying the elemental powders, Ag, Sn and Cu. Commercial composition was used as reference in order to prepare the milling powders. Two different mills were used to perform the experiments: a vibratory Spex 8000 and a Zoz CM-01 mill. Steel balls were used as grinding media and the milling was carried out under argon atmosphere. The products were analyzed by scanning electronic microscopy (SEM), X-ray diffraction and X-ray fluorescence, carbon and oxygen content determination and particle size determination techniques. The trituration experiments were performed in the Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

## Sumário

**RESUMO**

**ABSTRACT**

<b>1. INTRODUÇÃO</b>	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b>	<b>2</b>
<b>3. REVISÃO DA LITERATURA</b>	<b>3</b>
<b>3.1. Moagem de alta energia</b>	<b>3</b>
<b>3.2. Mecanismo de formação de ligas na moagem de alta energia</b>	<b>5</b>
<b>3.3. Mecanismos e tipo de material</b>	<b>7</b>
<b>3.3.1. Componentes dútil – dútil</b>	<b>7</b>
<b>3.3.2. Componentes dútil – frágil</b>	<b>9</b>
<b>3.3.3. Componentes frágil – frágil</b>	<b>9</b>
<b>3.4. Variáveis da moagem de alta energia</b>	<b>10</b>
<b>3.4.1. Tipo de moinho</b>	<b>10</b>
<b>3.4.2. Recipiente de moagem</b>	<b>13</b>
<b>3.4.3. Velocidade de processamento</b>	<b>14</b>
<b>3.4.4. Tempo de processamento</b>	<b>15</b>
<b>3.4.5. Meios de moagem</b>	<b>15</b>
<b>3.4.6. Relação massa de bola / massa de pó</b>	<b>16</b>
<b>3.4.7. Enchimento do recipiente de moagem</b>	<b>17</b>
<b>3.4.8. Atmosfera de processamento</b>	<b>18</b>
<b>3.4.9. Agentes de controle</b>	<b>19</b>
<b>3.4.10. Temperatura de processamento</b>	<b>20</b>
<b>3.5. Cinética do processo e modelamento matemático</b>	<b>21</b>

<b>3.6. Contaminação durante a moagem de alta energia</b>	<b>24</b>
<b>3.7. Formação de material nanocristalino ou amorfo</b>	<b>25</b>
<b>3.8. Moagem de alta energia e o sistema Ag-Sn-Cu</b>	<b>26</b>
<b>3.9. O amálgama dentário</b>	<b>27</b>
<b>3.10. Fases no sistema Ag-Sn-Cu</b>	<b>33</b>
<b>3.11. Reações de amalgamação</b>	<b>38</b>
<b>4. MATERIAIS E MÉTODOS</b>	<b>41</b>
<b>4.1. Moinho agitador de alta energia Spex 8000</b>	<b>41</b>
<b>4.2. Moinho horizontal de alta energia Zoz CM-01</b>	<b>42</b>
<b>4.3. Materiais</b>	<b>44</b>
<b>4.4. Processamento dos pós</b>	<b>48</b>
<b>4.4.1. Processamento no moinho Spex 8000</b>	<b>51</b>
<b>4.4.1.1. Obtenção de ligas <math>Ag_3Sn</math> e <math>Cu_3Sn</math></b>	<b>52</b>
<b>4.4.2. Processamento no moinho Zoz CM-01</b>	<b>53</b>
<b>4.5. Testes de amalgamação</b>	<b>53</b>
<b>4.6. Tratamento térmico dos produtos obtidos por moagem de alta energia</b>	<b>56</b>
<b>5. RESULTADOS</b>	<b>58</b>
<b>5.1. Moinho agitador de alta energia Spex 8000</b>	<b>58</b>
<b>5.1.1. Obtenção das fases <math>Ag_3Sn</math> e <math>Cu_3Sn</math></b>	<b>72</b>
<b>5.2. Moinho horizontal de alta energia Zoz CM-01</b>	<b>74</b>
<b>5.3. Contaminação do produto</b>	<b>79</b>
<b>5.4. Testes de amalgamação</b>	<b>82</b>
<b>5.4.1. Testes de amalgamação após tratamento térmico</b>	<b>87</b>
<b>6. DISCUSSÃO</b>	<b>95</b>

<b>6.1. Processamento do material com composição 45:31:24</b>	<b>95</b>
<b>6.2. Processamento do material com composição 50:30:20</b>	<b>102</b>
<b>6.3. Processamento de material para obtenção da fase <math>\text{Ag}_3\text{Sn}</math></b>	<b>103</b>
<b>6.4. Processamento de material para obtenção da fase <math>\text{Cu}_3\text{Sn}</math></b>	<b>104</b>
<b>6.5. Amalgamação do material elaborado por moagem de alta energia</b>	<b>105</b>
<b>6.6. Contaminação do material elaborado por moagem de alta energia</b>	<b>107</b>
<b>7. CONCLUSÕES</b>	<b>109</b>
<b>8. SUGESTÕES</b>	<b>111</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS</b>	<b>112</b>

## 1. INTRODUÇÃO

O amálgama dentário, formado de ligas à base de prata, estanho, cobre e mercúrio e, em alguns casos, com outros elementos, como o zinco, é um dos materiais de restauração odontológica mais utilizados no Brasil (BALLESTER, 1993), (MARKER, 1992), (PEROTTI e BRONDINO, 1990).

Embora diversas alternativas de materiais para restauração estejam disponíveis, o amálgama continua a ser amplamente empregado devido à excelente relação custo-benefício, com custo menor em relação aos demais materiais, além de as propriedades mecânicas apresentadas atenderem plenamente aos requisitos odontológicos (MARKER, 1992), (MJÖR, 1992), (PEROTTI e BRONDINO, 1990), (SMALES e HAWTHORNE, 1996).

A moagem de alta energia, cujo desenvolvimento iniciou-se há quase 40 anos, é uma técnica realizada no estado sólido e pode ser empregada na preparação de uma ampla variedade de materiais, tais como aços ferramenta, cerâmicos, compósitos, compostos intermetálicos, materiais nanocristalinos ou magnéticos e soluções sólidas supersaturadas. Além de melhoria nas propriedades mecânicas, esta técnica possibilita haver um menor custo de fabricação (ARAÚJO, 1993).

A fabricação dos materiais comerciais para amálgama, feita por atomização ou usinagem de lingote, requer uma etapa de fusão, com os conseqüentes problemas relativos à composição química, segregação, e velocidade de resfriamento. Como a moagem de alta energia elimina a necessidade da etapa de fusão, tais problemas têm sua importância diminuída, justificando-se o estudo da aplicação desta técnica na preparação de materiais para amálgama dentário. Além disso, a viabilidade de obtenção de materiais em uma faixa estreita de composição possibilita a elaboração de ligas específicas, otimizando as propriedades mecânicas do produto de acordo com sua composição.

## **2. OBJETIVOS**

Os objetivos deste projeto de pesquisa podem ser separados em duas etapas. Na primeira, trata-se do estudo do processo de elaboração de ligas metálicas do sistema Ag-Sn-Cu por moagem de alta energia dos pós elementares, em diferentes tipos de moinho, analisando o efeito da composição da carga, do tempo de processamento, da relação entre a massa da carga de bolas e a massa de pó e do diâmetro das bolas de moagem nos produtos formados com o processamento.

Na segunda etapa, explora-se a possibilidade da utilização das ligas obtidas por moagem de alta energia como material para restauração odontológica, na forma de amálgama formado pela reação com mercúrio líquido. Neste caso, as variáveis são a relação entre a massa de pó e a de mercúrio e o efeito de tratamento térmico na reação de amalgamação.

### 3. REVISÃO DA LITERATURA

#### 3.1. Moagem de alta energia

Esta técnica de processamento foi desenvolvida por volta de 1966 no Paul D. Merica Research Laboratory da empresa The International Nickel Company (INCO), nos Estados Unidos, com o objetivo de se produzir superligas à base de níquel reforçadas com dispersão de óxidos (BENJAMIN, 1970), (BENJAMIN, 1976) e (BENJAMIN, 1992).

A moagem de alta energia pode ser definida como uma técnica de processamento no estado sólido, por meio da repetição de ciclos de fratura e soldagem de partículas, com a qual podem ser formadas ligas a partir da matéria-prima (SURYANARAYAMA, 2001), (SURYANARAYAMA *et al.*, 1992).

Nesta técnica, a matéria-prima e os meios para moagem, em geral, esferas de aço, são colocados em um recipiente ("vial") no qual ocorrerá a agitação no moinho de alta energia. A matéria-prima, em geral, é constituída de pós comerciais, com tamanho de partícula no intervalo de 1 e 200  $\mu\text{m}$ . O tamanho das partículas não é crítico, desde que não exceda o tamanho das bolas. O tamanho decresce exponencialmente com o tempo de moagem, atingindo um valor de poucos  $\mu\text{m}$  após alguns minutos de processamento (SURYANARAYANA, 2001).

A agitação é realizada à temperatura ambiente, com o material no estado sólido (BENJAMIN e VOLIN, 1974). A energia de ativação necessária para a ocorrência das reações químicas e alterações estruturais é obtida pela energia mecânica associada a tal agitação (McCORMICK e FROES, 1998).

O produto é resultante das colisões entre as esferas e o material (MAGINI *et al.*, 1996), havendo etapas alternadas de soldagem e fratura do material (METALS, 1984). A eficácia do processamento é decorrente desta

alternância de etapas de fratura e soldagem, o que mantém material não-reagido sempre em contato, facilitando a reação (SCHAFER e McCORMICK, 1990). O mecanismo é analisado com mais detalhes no item **3.2. Mecanismo de formação de ligas na moagem de alta energia**.

Na TAB. 3.1 apresenta-se uma descrição cronológica sucinta do desenvolvimento da moagem de alta energia (FROES, 1990).

TABELA 3.1: Desenvolvimento da moagem de alta energia

1960-1970	Níquel toriado (Ni-ThO <sub>2</sub> ) Primeiros experimentos de moagem de alta energia com ligas à base de níquel Primeiros experimentos de moagem de alta energia com ligas à base de alumínio
1970-1980	Patenteamento da moagem de alta energia Patenteamento da moagem de alta energia para ligas de alumínio Primeiro uso comercial da liga MA754 Planta piloto para produção de ligas de alumínio por moagem de alta energia
1980-1990	Ligas de Al-Li por moagem de alta energia Primeiro uso comercial da liga MA 956 Amorfização por moagem de alta energia Quasicristais por moagem de alta energia Uso da moagem de alta energia em sistemas imiscíveis Moagem reativa Planta INCOMAP para produção de ligas leves
a partir de 1990	Aços ferramenta, ligas à base de alumínio, carbonetos, hidretos e nitretos, cerâmicos, compósitos, compostos intermetálicos, materiais nanocristalinos ou magnéticos e soluções sólidas supersaturadas

Fonte: adaptado de FROES (1990)

Diversos tipos de produtos podem ser fabricados utilizando-se este método de processamento, a saber, pós de ligas metálicas, materiais compósitos, intermetálicos, cerâmicos e magnéticos (ARAÚJO, 1993),

(ARAÚJO, 2000), (MATTEAZZI *et al.*, 1996). Uma das vantagens da moagem de alta energia é a possibilidade de obtenção de ligas fora do equilíbrio.

### **3.2. Mecanismo de formação de ligas na moagem de alta energia**

De acordo com BENJAMIN e VOLIN (1974) e AIKIN e COURTNEY (1993), a formação de ligas pode ser subdividida em etapas distintas. Inicialmente há mistura do material, com a ocorrência de deformação, fratura e soldagem das partículas, que apresentam grande variação na morfologia e dureza. Na colisão entre duas bolas, uma determinada quantidade de material fica presa entre elas. Esta quantidade equivale a, aproximadamente 1000 partículas, que sofrem o impacto das bolas em cada colisão (SURYANARAYANA, 2001).

Este mecanismo (deformação, fratura e soldagem) origina a produção de partículas achatadas formadas de camadas dos componentes da liga. Em seguida, o processo de soldagem torna-se predominante, com aumento do tamanho das partículas e diminuição na sua quantidade.

As duas etapas seguintes caracterizam-se pela formação de partículas equiaxiais e pela soldagem em camadas, com a produção de orientações ao acaso. A estrutura lamelar torna-se mais fina e com aspecto marmorizado, ocorrendo aumento na dureza, o que eleva a tendência à fratura das partículas.

Por fim, a última etapa caracteriza-se por ser um estado estacionário de processamento, no qual a composição de cada partícula converge para o do material como um todo. Como há um equilíbrio entre as frequências de fratura e soldagem, o tamanho médio e a distribuição das partículas não se alteram significativamente.

As partículas menores são capazes de suportar deformações sem fraturar, ao serem atingidas pelas bolas, tendendo a formar partículas maiores, devido à soldagem. As partículas maiores apresentam maior probabilidade de possuir defeitos e uma maior tendência a fraturar. Deste

modo, as partículas menores e as maiores tendem a um tamanho intermediário, caracterizando um equilíbrio entre os mecanismos de fratura e de soldagem (BENJAMIN, 1976).

A formação da liga ocorre a partir do final da terceira etapa, por meio de difusão de um elemento para o outro. Isto é favorecido pela formação de camadas alternadas cada vez menos espessas, além do aumento de temperatura e de rotas de difusão criadas pelos defeitos induzidos pela deformação (MAURICE e COURTNEY, 1990), (MURTY e RANGANATHAN, 1998). O mecanismo está ilustrado na FIG. 3.1.

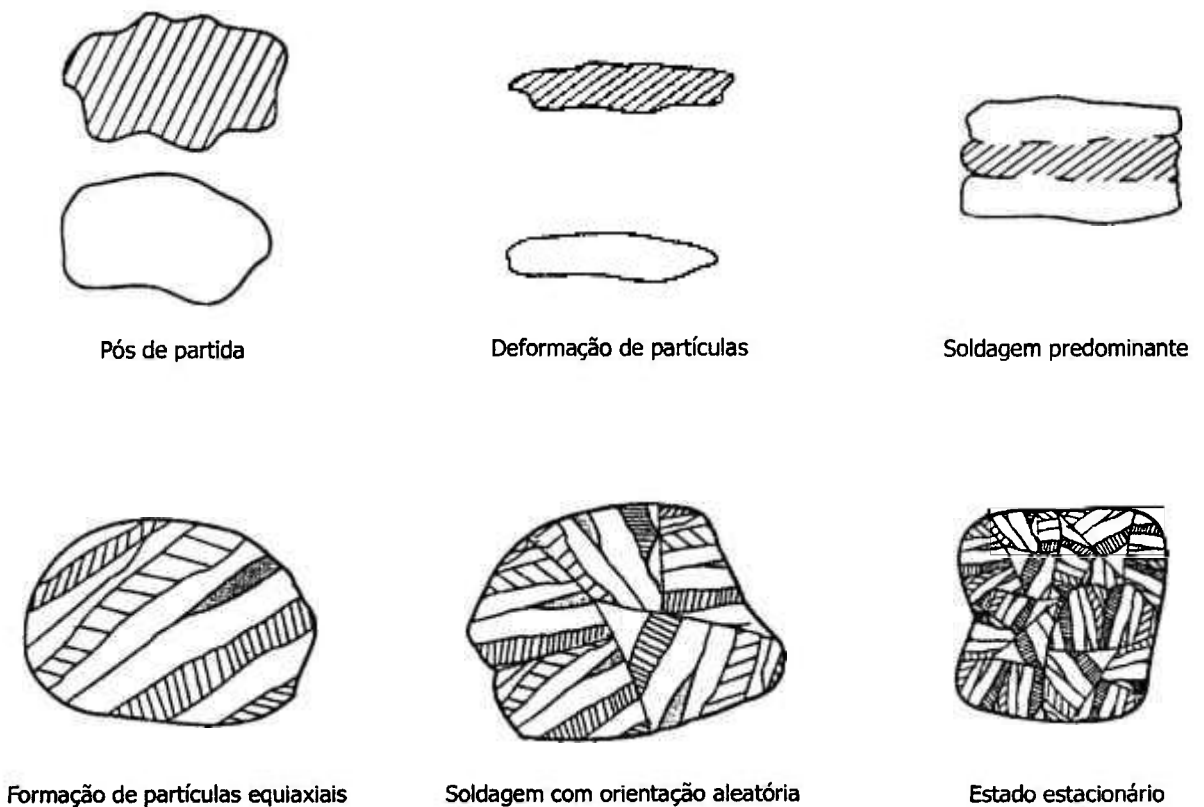


FIGURA 3.1: Mecanismo de formação de ligas na moagem de alta energia (AIKIN e COURTNEY, 1993)

Durante o processamento, ocorre intensa deformação nas partículas de material (SCHWARZ, 1996). Isto pode ser verificado pela presença de uma

variedade de defeitos, tais como discordâncias, lacunas, falhas de empilhamento e um número maior de contornos de grão.

Tais defeitos aumentam a difusividade de elementos de soluto na matriz e como o refinamento estrutural (quanto ao tamanho de partículas) diminui as distâncias de difusão, esta é favorecida.

A formação de ligas a partir dos pós elementares está também relacionada ao fato de o aumento na temperatura durante o processamento, ainda que não venha a ser elevado, também favorecer o processo de difusão (SURYANARAYAMA, 2001).

A transferência de energia, por meio das colisões entre as esferas e os pós, é função de parâmetros operacionais do sistema, tais como, diâmetro das esferas, relação entre as massas das esferas e dos pós e grau de preenchimento do recipiente. A energia cinética das bolas é tanto maior quanto maior a velocidade de moagem e a massa das bolas (IASONNA e MAGINI, 1996), (MURTY e RANGANATHAN, 1998).

### **3.3. Mecanismos e tipo de material**

A moagem de alta energia pode ser classificado, quanto à combinação dos tipos de material processado, em três categorias:

- dútil – dútil;
- dútil – frágil;
- frágil – frágil.

#### **3.3.1. Componentes dútil – dútil**

Esta é considerada a situação ideal para a moagem de alta energia. De acordo com BENJAMIN (1976), seria necessário haver pelo menos 15 % de componente dútil para a ocorrência de formação de ligas. Isto se justificaria porque isto seria necessário para a ocorrência de soldagem entre as partículas.

BENJAMIN e VOLIN (1974) sugeriram o seguinte modelo para o mecanismo de formação de ligas:

no início do processamento, os componentes dúteis adquirem formato achatado, como plaquetas ou panquecas. Uma pequena quantidade, em geral da espessura de uma ou duas partículas, recobre a superfície dos meios de moagem. Isto reduz a contaminação dos pós com o material dos meios de moagem e, ao mesmo tempo, estes são protegidos quanto ao desgaste excessivo.

Em seguida, as partículas sofrem o processo de soldagem e formam uma estrutura lamelar, havendo também aumento no tamanho de partículas. À medida que o processamento prossegue, a dureza aumenta e, em consequência, o material torna-se mais frágil. Começa a haver uma maior fragmentação das partículas, que passam a apresentar dimensões equiaxiais. O processo de soldagem, sendo aleatório no tocante à orientação com a qual as partículas são unidas, leva a estrutura a apresentar-se na forma de figuras de convolução.

Neste estágio ocorre a formação de ligas, causada pela diminuição das distâncias de difusão (espaçamento interlamelar), aumento da densidade de defeitos no reticulado e aumento, por menor que seja, da temperatura durante o processamento.

A formação de ligas, à medida que a moagem prossegue, acontece no nível atômico, resultando na produção de soluções sólidas, intermetálicos ou fases amorfas. O espaçamento entre camadas torna-se tão pequeno ou desaparece, de modo que se torna impossível visualizá-lo com microscopia óptica (SURYANARAYAMA, 2001).

A taxa de refinamento estrutural depende da taxa de entrada de energia mecânica no processo e da taxa de endurecimento do material em processamento (BENJAMIN e VOLIN, 1974).

### 3.3.2. Componentes dútil – frágil

Este é o caso de ligas reforçadas com dispersão de óxidos, nas quais as partículas de óxido, frágeis, estão dispersas na matriz dútil. Nas etapas iniciais de processamento, as partículas de pó metálico dúteis são deformadas nas colisões bolas – pó – bolas, ao passo que as partículas de óxido ou intermetálicos são fragmentadas ou cominuídas. Estas partículas tendem a ser ocluídas pelos constituintes dúteis, distribuindo-se ao longo dos espaçamentos interlamelares.

À medida que o processamento continua, a estrutura lamelar forma figuras de convolução, como na combinação dútil – dútil. As lamelas são refinadas, com diminuição do espaçamento interlamelar.

As partículas frágeis distribuem-se de forma uniforme na matriz dútil, se elas forem insolúveis. Se a fase frágil for solúvel, ocorre formação de ligas também entre os componentes frágil e dútil, passando a haver homogeneidade química. Isto, entretanto, somente ocorre se a fase frágil apresentar solubilidade na fase dútil (SURYANARAYAMA, 2001).

### 3.3.3. Componentes frágil – frágil

Apesar da ausência de componente dútil, que sofre o processo de soldagem, há formação de ligas em um sistema formado de dois ou mais componentes frágeis.

Os componentes frágeis são fragmentados durante o processamento, com a diminuição no tamanho das partículas. Entretanto, a partir de um determinado tamanho, as partículas de pó passam a apresentar comportamento dútil e passa a não mais haver redução no tamanho (isto se denomina limite de cominuição). As partículas mais frágeis são fragmentadas e são embutidas nas menos frágeis.

Entretanto, aparentemente não há formação de ligas em temperaturas muito baixas (*e.g.*, temperatura de nitrogênio líquido), ao contrário do que ocorre com as combinações dútil – dútil e dútil – frágil

(SURYANARAYAMA, 2001). DAVIS *et al.* (1988), que estudaram os sistemas Ge-Si, Mn-Bi, Ni-Zr e Fe-C, concluindo que ocorre a formação de soluções sólidas, compostos intermetálicos e ligas amorfas, por meio da moagem de alta energia, também ressaltaram a importância da elevação da temperatura na eficácia do processamento.

### **3.4. Variáveis da moagem de alta energia**

A moagem de alta energia é um processo complexo que envolve a otimização de um grande número de variáveis na obtenção de um produto ou uma microestrutura desejada. Alguns dos parâmetros mais importantes, que tem efeito nas características finais do produto são:

- tipo de moinho;
- revestimento do moinho;
- velocidade de processamento;
- tempo de processamento;
- meios de moagem;
- relação massa de bolas/ massa de pó;
- enchimento do recipiente de moagem;
- atmosfera;
- agente de controle;
- temperatura de processamento.

Deve-se ressaltar que as variáveis são interdependentes, ou seja, o efeito de cada uma delas no processamento está relacionado à influência das demais variáveis.

#### **3.4.1. Tipo de moinho**

Vários tipos de equipamentos estão disponíveis para utilização na moagem de alta energia. Possuem como diferenças características a

capacidade de processamento (volume útil), velocidade de processamento, possibilidade de controle de operação pela variação de temperatura, a minimização do grau de contaminação dos pós e o modo de movimentação dos meios de moagem. Além dos equipamentos já existentes, os moinhos podem ser projetados especificamente para as necessidades do trabalho a ser executado. A escolha, portanto, depende das características do moinho e do tipo e quantidade de pó que será processado (SURYANARAYAMA, 2001).

Para trabalhos em escala laboratorial, em geral utilizam-se os moinhos do tipo planetário e Spex, ao passo que moinhos do tipo attritor são usados para o processamento de quantidades maiores de pó, até mesmo em escala comercial. Moinhos planetários também são usados na produção de material em escala maior do que a obtida com o Spex.

Existem diversos tipos de equipamentos utilizados para moagem de alta energia, sendo a escolha feita de acordo com o tipo e quantidade de pó a ser processado e com as características dos equipamentos *per se*. Os tipos de moinho mais utilizados são o attritor, Spex e planetário, sendo que estes dois últimos são os que apresentam maiores valores de velocidade das bolas e, por conseguinte, de energia cinética associada ao processo de moagem (ABDELLAOUI e GAFFET, 1995).

No moinho attritor, a rotação de um eixo central equipado com um conjunto de hastes perpendiculares ao eixo é responsável pela movimentação dos meios de moagem, que são impulsionados pelo movimento rotatório das hastes. Este tipo de moinho apresenta alguns problemas no processamento, tais como a deposição de material na base do recipiente de moagem, região na qual permanece em repouso e a ocorrência de colisões com predomínio de componente cisalhante, em vez de impacto direto (direção normal). RYDIN *et al.* (1993) mostraram que impactos diretos são mais eficientes do que colisões cisalhantes na moagem de alta energia.

Assim, moinhos agitadores do tipo Spex, considerados mais eficientes em termos energéticos, seriam mais indicados na moagem de alta energia. Neste tipo de equipamento, o recipiente é colocado em suporte

acoplado a um eixo excêntrico, sendo movimentado em três direções perpendiculares, a aproximadamente 1200 rpm. Embora seja de fato mais eficiente do que moinhos do tipo attritor, a incidência de colisões normais é baixa, pois DAVIS *et al.* (1988) concluíram que apenas 0,4 % das colisões são exata ou parcialmente ( $\pm 10^\circ$ ) perpendiculares e somente 1,1 % das colisões seriam capazes de elevar a temperatura de cada partícula de pó entre 112 e 350 K.

No entanto, a quantidade total de colisões, quase 1 920 000 impactos em 15 min de processamento, seria suficiente para que cada partícula sofresse pelo menos uma colisão que causasse a elevação de temperatura supracitada.

De acordo com MAURICE e COURTNEY (1996a), a maior eficiência do moinho Spex está relacionado ao tempo necessário para o processamento, devido à maior velocidade de movimentação das bolas. MAURICE e COURTNEY (1996b) também utilizaram um modelo matemático para comparar a eficiência dos moinhos Spex e attritor, concluindo que, para a obtenção de produto, a partir da moagem de pós, com 95 % das partículas constituídas de ligas dos referidos pós, o processamento no moinho Spex requereria 15 min, enquanto que no attritor, o tempo necessário seria igual a 180 h.

No caso de moinhos planetários, como o sentido de rotação da base e o do recipiente são opostos, a movimentação da bolas é tal que a energia de impacto associada a colisões normais é até 40 vezes maior do que a causada pela aceleração gravitacional (LÜ e LAI, 1998). Entretanto, além das colisões com predomínio de componente de cisalhamento entre as bolas, também ocorre este tipo de colisões entre as bolas e a parede do recipiente de moagem.

Moinhos horizontais Zoz, similares em termos de funcionamento aos attritores, apresentam como vantagens em relação a estes a inexistência de regiões em repouso, devido à ação da gravidade, além da ocorrência de um número maior de colisões normais entre as bolas e entre elas e a parede do recipiente de moagem.

Na TAB. 3.2 são apresentadas algumas características dos tipos de moinhos mais utilizados.

Modelos novos de moinho também têm sido desenvolvidos, de acordo com a necessidade de produção ou para superar desvantagens dos equipamentos já disponíveis comercialmente. CALKA e RADLINSKI (1991), por exemplo, desenvolveram um modelo que consiste em algumas bolas de aço temperado confinadas em uma célula horizontal de aço inoxidável. O movimento das bolas é restrito à direção vertical pelas paredes da célula, sendo controlado por um campo magnético externo. CALKA *et al.* (1994) utilizaram este equipamento para estudar o processamento de ligas de alumínio e nitretos.

TABELA 3.2: Características de moinhos comerciais

	tipo de moinho			
	attritor	Spex	G7*	G5*
velocidade das bolas (m/s)	0 – 0,8	< 3,9	0,24 – 6,58	0,28 – 11,24
energia cinética ( $10^{-3}$ J/colisão)	< 10	< 120	0,4 – 303,2	0,53 – 88,4
freqüência de colisões (Hz)	> 1000	200	5,0 – 92,4	4,5 – 90,7
potência (W/g/bola)	< 0,001	< 0,24	0 – 0,56	0 – 1,604

Fonte: ABDELLAOUI e GAFFET (1995)

\* moinhos planetários

### 3.4.2. Recipiente de moagem

O material com o qual o recipiente de moagem foi fabricado é importante devido à liberação causada pelo impacto das bolas com o interior

do recipiente durante o processamento. Desta maneira, parte do material se destaca e é incorporada ao material moído. Se o material de revestimento for diferente dos pós, estes podem sofrer contaminação. Se os materiais forem os mesmos, pode ocorrer alteração da composição química da carga, a menos que sejam tomados cuidados para compensar a presença desta quantidade adicional de material.

Entre os materiais mais utilizados destacam-se os aços temperados, aços rápidos, aços inoxidáveis e metal duro, embora materiais específicos possam ser usados, dependendo do caso (*e.g.*, alumina, zircônia). A forma do recipiente também é importante, em particular o desenho interno (SURYANARAYAMA, 2001).

### **3.4.3. Velocidade de processamento**

A transferência de energia ao pó é, conforme esperado, maior quanto maior a rotação do moinho. Contudo, há limites para a velocidade máxima que pode ser empregada, dependendo da geometria do moinho. Em um moinho de bolas convencional, por exemplo, o aumento da rotação acarreta aumento da velocidade de deslocamento das bolas. A partir de um valor limite, as bolas passam a mover-se coladas nas paredes do moinho, não mais se chocando com a carga situada abaixo.

Outro problema está na elevação da temperatura associada ao aumento da velocidade. Isto é vantajoso nos casos em que é necessário melhorar o processo de difusão para promover a homogeneização ou formação de ligas. Ao contrário, uma desvantagem está associada ao fato de a temperatura acelerar o processo de transformação, o que pode resultar na decomposição do produto ou formação de outras fases além da desejada.

CALKA e RADLINSKI (1991), por exemplo, processaram uma mistura de pós de Ni e Zr e produziram fase amorfa diretamente a partir da mistura em condições de alta intensidade de moagem. Em condições de baixa

intensidade energética, inicialmente foram produzidas fases intermetálicas que, lentamente, transformaram-se em fase amorfa.

A máxima temperatura atingida depende do tipo de moinho utilizado, atingindo 180 °C (valor medido) no processamento em moinho Spex, embora os valores estimados possam ser ainda maiores, chegando a mais de 1000 °C (SURYANARAYAMA, 2001).

#### **3.4.4. Tempo de processamento**

O parâmetro mais importante é o tempo de processamento. Normalmente, seleciona-se o tempo ideal como aquele no qual se atinge um estado estacionário entre os processos de fratura e soldagem. O tempo necessário depende do tipo de moinho, a intensidade de moagem, a relação bolas:pó e a temperatura de processamento.

Tempo de processamento mais longo do que o necessário leva a aumento da contaminação dos pós, além da formação de fases indesejáveis com a moagem dos pós. Assim, o material deve ser moído somente durante o tempo necessário.

Um fator indicativo do término do processamento, com a obtenção de estrutura homogênea, é a facilidade com a qual o produto poderia ser removido dos meios de moagem (SURYANARAYANA, 2001). Isto corresponderia à formação de partícula, no caso do processamento de dois metais dúteis, na qual o espaçamento interlamelar teria atingido um determinado valor mínimo (*vide* item **3.3.1. Componentes dútil – dútil**).

#### **3.4.5. Meios de moagem**

Os materiais mais utilizados na fabricação dos meios de moagem são os aços temperados, aços ferramenta, aços ao cromo, inoxidáveis e metal duro. A densidade dos meios de moagem deve ser alta o suficiente para que haja energia de impacto no pó. Sempre que possível, o material do recipiente

e o dos meios de moagem devem ser os mesmos, visando a impedir a ocorrência de contaminação cruzada.

O tamanho dos meios de moagem também influi na eficiência do processamento. Em geral, tamanhos maiores (e densidades elevadas) são melhores, uma vez que o maior peso apresentado pelo meio de moagem transferirá mais energia de impacto às partículas de pó em cada colisão. O resultado final obtido com o processamento pode variar diretamente com o tamanho dos meios de moagem utilizados.

O processamento de mistura de pós elementares de Ti e Al com bolas de 15 mm levou à obtenção de solução sólida de alumínio em titânio, enquanto que a utilização de bolas de 20 e 25 mm não alterou as fases presentes, Al e Ti (LÜ e LAI, 1998). O maior diâmetro das bolas, neste caso, corresponderia a um menor número de bolas, o que implica em um menor número de colisões no processamento.

Além disso, a utilização de meios de moagem com tamanhos diferentes pode aumentar a eficiência do processamento, nas etapas de soldagem e de fratura das partículas, em comparação como o uso de meio de moagem de tamanho único (COOK e COURTNEY, 1995). De acordo com os autores, em seus experimentos realizados em moinho do tipo attritor, no caso de bolas de tamanho único, haveria a formação de uma região na qual elas formariam um arranjo compacto, no qual a movimentação ocorreria em conjunto.

Em vez de impactos diretos, as bolas tenderiam a sofrer deslizamento e rolamento entre elas, reduzindo a eficiência do processamento. O uso de tamanhos diferentes de bolas impediria a ocorrência desta região de arranjo compacto.

#### **3.4.6. Relação massa de bola / massa de pó**

A relação entre a massa da carga de bolas e a do pó é uma variável importante no processo de moagem. Em geral, uma relação de 10:1 é a mais

utilizada em moinhos de pequena capacidade, como os do tipo Spex. Já em moinhos de maior capacidade, como os attritores, a relação empregada chega a 50:1 ou até 100:1 (SURYANARAYANA *et al.*, 1992).

A relação entre as massas influi significativamente no tempo necessário para a formação de uma fase em particular no processamento do pó. O tempo necessário e a relação entre as massas são inversamente proporcionais, porque uma maior quantidade de bolas (ou dos meios de moagem) acarreta um aumento no número de colisões por unidade de tempo. Desta maneira, mais energia é transferida para as partículas de pó, aumentando a velocidade de formação de ligas.

#### **3.4.7. Enchimento do recipiente de moagem**

Como a formação das ligas ocorre em consequência da ação das energias de impacto das bolas sobre a massa de pó, é necessário que haja espaço suficiente para que as bolas e o pó possam movimentar-se livremente no interior do recipiente de moagem.

Se a quantidade de pó e bolas é baixa, embora haja espaço suficiente, este é subutilizado e a produtividade é baixa. Se a quantidade é demasiadamente alta, não há espaço suficiente, o que reduz a energia de impacto das colisões.

Portanto, em geral, o valor ideal corresponde ao enchimento do recipiente com carga (pó e meios de moagem) de modo a ocupar, no máximo, aproximadamente 50 % da capacidade total (SURYANARAYANA, 2001). O mesmo valor limitante também é considerado o ideal por outros pesquisadores (IASONNA e MAGINI, 1996), para a obtenção de compostos intermetálicos. De acordo com estes autores, valores superiores a 50 % (até 70 %) reduzem a eficiência na transferência de energia nas colisões entre os meios de moagem e o pó, levando à formação de fase amorfa.

### 3.4.8. Atmosfera de processamento

O efeito principal da atmosfera de processamento está na contaminação do pó. Assim, a condição ideal é a moagem na qual os recipientes estejam sob vácuo ou preenchidos com um gás inerte como argônio ou hélio. O nitrogênio nem sempre pode ser utilizado para impedir a contaminação durante a moagem porque ele reage com os pós metálicos, formando nitretos, a não ser que este seja o objetivo do processamento.

Ressalta-se, entretanto, que a nitretação não é o único resultado possível do processamento em atmosfera de nitrogênio. RAWERS *et al.* (1996) utilizaram a moagem de alta energia na moagem de Fe em atmosfera de N, obtendo-se Fe com mais de 1 % de N dissolvido, sem a formação de nitretos.

Outros tipos de gases podem ser utilizados, para fins específicos. Além do nitrogênio, atmosfera de amônia também é indicada na produção de nitretos. CALKA *et al.* (1994), por exemplo, produziram compósitos Al-AlN no processamento de pó de Al, chegando a obter um fração de nitreto superior a 88 % (em massa). Hidrogênio, por sua vez, é utilizado para a obtenção de hidretos.

Em geral, a etapa de carregamento dos pós no recipiente de moagem e a etapa de descarregamento são realizadas em "glove boxes", sob atmosfera controlada. São realizadas diversas operações de bombeamento da atmosfera para obtenção de vácuo e preenchimento com argônio. Alguns pesquisadores têm efetuado as operações de moagem em moinhos montados no interior de "glove boxes" sob atmosfera controlada.

Aparentemente, o tipo de atmosfera também afeta a natureza da fase final. No estudo de ligas Cr-Fe, a moagem em atmosfera de ar e argônio ou atmosfera de nitrogênio, o pó tornou-se completamente amorfo. Na moagem em atmosfera de argônio, não se observou a ocorrência de amorfização (SURYANARAYANA, 2001).

### **3.4.9. Agentes de controle**

A intensa deformação plástica ocorrida durante a moagem causa a soldagem a frio das partículas de pó entre si, especialmente no caso de pós dúteis. Entretanto, para que a formação de ligas possa ocorrer, é necessário que se obtenha um estágio de equilíbrio entre os processos de soldagem a frio e fratura das partículas.

Desta forma, agentes de controle de processo (PCA) são adicionados à mistura de pós, durante a moagem, para diminuir o efeito da soldagem a frio. Os agentes podem ser sólidos, líquidos ou gases e são, em particular, mas não necessariamente, compostos orgânicos, os quais atuam como agentes tensoativos.

O mecanismo de ação dos agentes é o seguinte:

ocorre adsorção dos agentes na superfície das partículas de pó, o que minimiza a soldagem a frio, ao reduzir a energia de superfície do material sólido. Isto resulta em menor tempo de moagem ou geração de pós mais finos. Um amplo intervalo de valores tem sido utilizado, normalmente na faixa de 1 a 5 % em massa na carga total de pó. Os agentes mais importantes incluem o ácido esteárico, hexano e metanol.

Verificou-se que a presença de ar no recipiente de moagem ou o processamento dos pós a temperaturas muito baixas (criomoagem) também minimiza o processo de soldagem, provavelmente devido ao aumento na fragilidade dos pós às temperaturas supracitadas.

A escolha do agente de controle depende da natureza do pó a ser processado e da pureza desejada do produto final. A natureza e quantidade do agente determinam o tamanho de partícula do pó produzido e o rendimento do processo. Deve-se ressaltar que a quantidade de agente de controle depende de:

- características de soldagem a frio das partículas de pó;
- estabilidades química e térmica do agente de controle;
- quantidade de pó e do meio de moagem utilizado.

Existe um valor crítico para a relação entre a quantidade de agente de controle e a massa de pó. Abaixo deste valor, a tendência predominante é o crescimento do tamanho de partícula, ao passo que acima do valor supracitado, o tamanho de partícula tende a diminuir (SURYANARAYANA, 2001).

Isto ocorre porque, para valores abaixo do crítico, o processo de soldagem a frio é predominante, ao passo que, acima do valor crítico, o efeito dominante é o processo de fratura. A utilização de quantidades maiores de agente de controle de processo reduz o tamanho de partícula em 2 a 3 ordens de grandeza.

LÜ e LAI (1998), por exemplo, relataram que a moagem de alumínio por 5 horas com 1 % em massa de ácido esteárico produziu partículas com 500  $\mu\text{m}$  de diâmetro. A adição de 3 % do mesmo agente levou à obtenção de tamanho final igual a apenas 10  $\mu\text{m}$ .

#### **3.4.10. Temperatura de processamento**

A temperatura é outro parâmetro importante no processo de moagem. Como os processos de difusão estão envolvidos na formação de ligas, independentemente do tipo do produto final (soluções sólidas, intermetálicos, nanoestruturas ou fases amorfas), espera-se que a temperatura do processamento tenha um efeito significativo em qualquer sistema.

Há poucos estudos nos quais se variou intencionalmente a temperatura de moagem. Isto é efetuado ou pela utilização de nitrogênio líquido para reduzir a temperatura ou por aquecimento elétrico do recipiente de moagem para aumentar a temperatura. O objetivo dos pesquisadores é estudar o efeito da temperatura de moagem na variação dos níveis de solubilidade sólida ou determinar qual o tipo de estrutura formada (fase amorfa ou nanocristalina), em diferentes temperaturas (SURYANARAYANA, 2001).

KLASSEN *et al.* (1997), por exemplo, estudaram o sistema Ag-Cu, variando a temperatura de 85 a 473 K (-188 a 200 °C). Concluíram que o produto formado varia com a temperatura, de solução sólida C.F.C (a temperaturas subambientes) a misturas decompostas de duas fases (à máxima temperatura estudada).

Entretanto, a variação da temperatura pode ser decorrente do processamento *per se*, pela liberação da energia associada às colisões na moagem, na forma de calor, aumentando a temperatura. Esta elevação de temperatura poderia causar até mesmo cristalização de fase amorfa formada no processamento do material (ECKERT *et al.*, 1988). Isto ocorreu, por exemplo, no trabalho de FADEEVA e LEONOV (1996), ao estudar ligas do sistema Al-Fe.

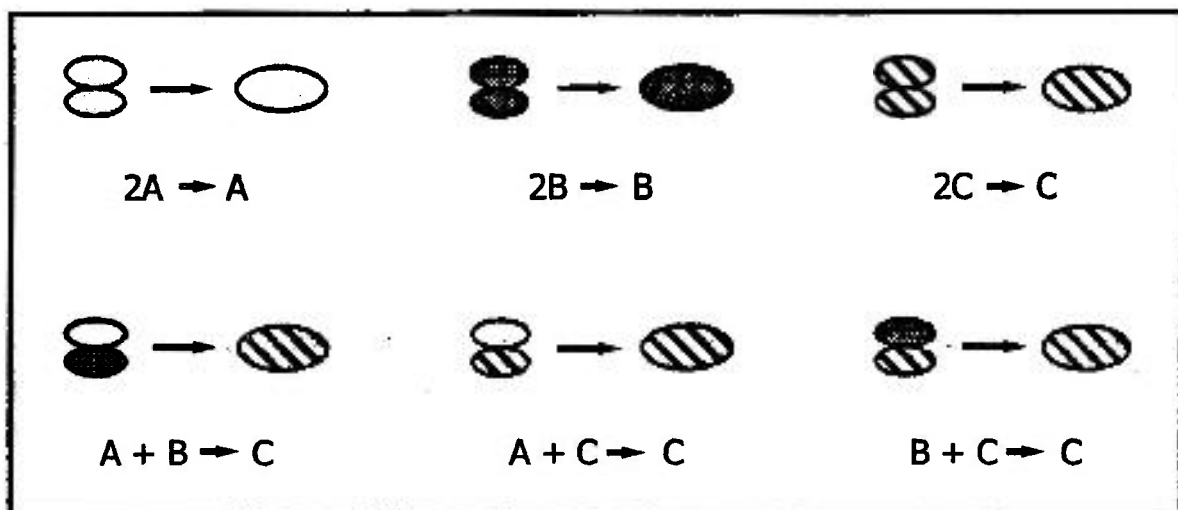
### 3.5. Cinética do processo e modelamento matemático

AIKIN *et al.* (1991) desenvolveram um modelo cinético simples, para simular os eventos de coalescimento e fratura durante a moagem de alta energia, apresentando semelhança com os modelos de reações químicas de primeira ordem.

Na moagem de alta energia, os pós elementares A e B formam ligas, representada como partículas C. Três tipos de ocorrência ( $2 A \rightarrow A$ ,  $2 B \rightarrow B$  e  $2 C \rightarrow C$ ) correspondem ao caso de duas partículas similares combinando-se para formar uma única partícula do mesmo componente inicial.

Um evento ( $A + B \rightarrow C$ ) corresponde à remoção de uma partícula elementar de cada componente e à produção de uma partícula de liga. Dois eventos ( $A + C \rightarrow C$  e  $B + C \rightarrow C$ ) retiram uma partícula elementar, mas deixam inalterado o número de partículas de ligas. As três possibilidades estão ilustradas na FIG. 3.2.

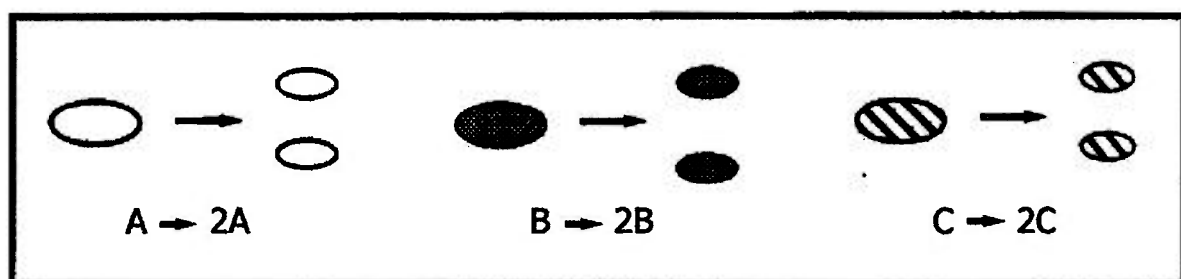
FIGURA 3.2: Eventos de soldagem relativos a colisões bola – pó – bola que podem ocorrer na moagem de alta energia



Fonte: AIKIN *et al.* (1991)

A descrição da distribuição do pó devido ao processo de fratura é mais simples, pois a fratura de qualquer tipo de partícula pode ser descrita como  $A \rightarrow 2A$ ,  $B \rightarrow 2B$  ou  $C \rightarrow 2C$ , ou seja, uma partícula fraturada origina duas partículas. Isto é apresentado na FIG. 3.3.

FIGURA 3.3: Eventos de fratura relativos a colisões bola – pó – bola que podem ocorrer na moagem de alta energia



Fonte: AIKIN *et al.* (1991)

Diversos autores têm estudado os mecanismos do processamento, por meio de análises cinéticas e termodinâmicas, com a proposição de

modelos matemáticos. RYDIN *et al.*, (1993) estudaram o processamento em moinho attritor, filmando a moagem *in situ*, por meio da utilização de recipiente transparente. Numa segunda etapa, MAURICE e COURTNEY (1996a), co-autores do trabalho citado, analisaram o processamento em moinho Spex.

MAURICE e COURTNEY (1994), MAURICE e COURTNEY (1995a) e MAURICE e COURTNEY (1995b) também estudaram outros aspectos do processamento em moinho de alta energia, analisando os mecanismos de deformação, coalescimento e fragmentação, com o desenvolvimento de modelos computacionais aplicados.

BADMOS e BHADSHIA (1997) realizaram uma análise termodinâmica em termos da formação de soluções a partir da mistura de partículas. De acordo com os autores, para uma energia de interface constante, a diminuição do tamanho de partículas durante o processamento, que é característica da moagem de alta energia, leva ao aumento na superfície por unidade de volume. Assim, a formação de solução somente pode ocorrer se houver aumento na coerência, com conseqüente redução na energia superficial. Isto implica ainda na existência de barreira à formação de solução sólida na moagem de alta energia, presente enquanto o tamanho de partículas não diminuir a ponto de a coerência tornar-se significativa.

FORRESTER e SCHAFFER (1995) estudaram a moagem de alta energia em termos de cinética química, analisando a energia de ativação do processo e os mecanismos de controle. De acordo com os autores, a análise térmica diferencial (DTA) pode ser utilizada na mensuração da cinética química de pós processados por moagem de alta energia. Também concluíram que a velocidade da reação depende da deformação, sendo controlada pela velocidade com a qual ocorre o acúmulo de deformação no pó moído.

COURTNEY e MAURICE (1996) também estudaram o processamento, dividindo o modelamento em duas categorias, a saber, local e global. A local teria como objetivo determinar a extensão da deformação das partículas e a freqüência dos eventos de soldagem a frio e fratura. Já a categoria global

procuraria descrever o movimento e a distribuição dos meios de moagem e dos pós, durante o processamento.

### **3.6. Contaminação durante a moagem de alta energia**

Um dos problemas da moagem de alta energia é a contaminação por material proveniente do equipamento de moagem (meios e recipiente), da atmosfera ou dos agentes de controle de processo. Este aspecto é importante porque as propriedades físicas e químicas do produto podem ser alteradas devido à presença de material contaminante (LÜ e LAI, 1998). Fe e Cr são os elementos que aparecem com frequência como contaminantes, sendo provenientes dos meios e recipiente de moagem.

A contaminação depende do tempo e intensidade de moagem, atmosfera no qual o processamento é realizado e a diferença entre a dureza do pó e dos meios de moagem (SURYANARAYAMA, 2001). Ela é inevitável, em particular no caso de processamento com intensidade de alto impacto e de longa duração, Alguns métodos para reduzir o problema são (LÜ e LAI, 1998):

- uso de aço temperado como material de fabricação dos meios e recipiente de moagem;
- uso de material com composição similar ao da mistura de pós na dos meios e recipiente de moagem;
- aumentar a soldagem a frio para que a superfície dos meios e recipiente de moagem seja recoberto pela mistura de pós.

A contaminação também pode ser causada a partir da atmosfera no interior do recipiente de moagem ou do uso de agentes de controle. Estes se decompõem durante o processamento e como, em geral, são compostos orgânicos, ocorre a liberação de carbono, oxigênio e hidrogênio. Isto é devido ao aumento na temperatura, decorrente da moagem.

O hidrogênio resulta na formação de hidretos, que podem ser decompostos por meio de elevação da temperatura (NIU *et al.*, 1994),

enquanto que o carbono permanece no material, na forma de carbonetos dispersos na microestrutura (SINGER *et al.*, 1980).

No caso da atmosfera, gases inertes, *e.g.*, argônio, nitrogênio e hélio, utilizados para impedir a oxidação durante o processamento, podem reagir com os pós. O nitrogênio, por exemplo, pode causar a formação de nitretos, conforme detalhado no item **3.4.8. Atmosfera de processamento.**

### **3.7. Formação de material nanocristalino ou amorfo**

O processamento no moinho de alta energia, por depender dos eventos de fratura das partículas, pode levar à formação de material nanocristalino. Com o decorrer da reação de moagem, o nível de deformação aumenta devido ao aumento na densidade de defeitos. Em um determinado ponto, o cristal se subdivide, formando subgrãos.

A seqüência do processamento causa a diminuição destes subgrãos, até se atingir a etapa final, na qual o material é formado de grãos nanoparticulados, com orientação ao acaso. A energia associada ao contorno de grão, neste caso, é muito maior do que a associada a contornos de materiais produzidos por métodos convencionais (FECHT *et al.*, 1990).

O mecanismo de formação de contornos de grão, decorrente do processo alternado de soldagem e fratura, também favorece a formação de fase amorfa na moagem de alta energia, pois a amorfização em geral inicia-se nos contornos de grão (LÜ e LAI, 1998). As variáveis mais importantes, no controle da amorfização, são a intensidade e a temperatura de moagem.

Um aumento na energia associada à moagem, devido à utilização de uma relação entre massa de bolas e de pó mais elevada ou uma maior velocidade de rotação do moinho, deve levar a um maior nível de deformação, aumentando também o grau de concentração de defeitos e, em conseqüência, a amorfização. Contudo, Um aumento na energia de moagem também aumenta a temperatura durante o processamento, que pode levar à cristalização da fase amorfa.

Assim, a amorfização é aparentemente favorecida por valores intermediários de intensidade de moagem. Se esta é baixa, a energia liberada é insuficiente para o processo de amorfização, ao passo que, se for alta, poderá ocorrer cristalização da fase amorfa (SURYANARAYAMA, 2001).

Em relação ao efeito da temperatura, como uma estrutura nanocristalina possui uma maior quantidade de contornos de grão, a ocorrência de amorfização é favorecida neste tipo de material. Uma vez que a formação de estrutura nanocristalina por moagem de alta energia é mais rápida em temperaturas mais baixas, a amorfização é, portanto, acelerada em temperaturas menores de processamento (PATHAK *apud* KOCH, 1996).

### **3.8. Moagem de alta energia e o sistema Ag-Sn-Cu**

DUTKIEWICZ *et al.* (1995) estudaram a moagem de alta energia de ligas do sistema Ag-Sn-Cu, nas composições 60, 10 e 30 e 46, 20 e 34% destes elementos, respectivamente. De acordo com os autores, que utilizaram um moinho planetário na execução da parte experimental, após processamento por 60 min já era possível notar a presença das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_{10}\text{Sn}_3$ , em quantidade que se manteve constante mesmo após tempos mais prolongados de moagem, ocorrendo drástica diminuição do tamanho de partículas devido ao processamento.

Além disso, após 480 min de moagem ainda havia a presença de pós elementares de Ag e Cu, embora Sn não mais tenha sido detectado. Os autores concluíram também que muito provavelmente cada partícula de material processado continha diversos grãos e fases.

DOBRA *et al.* (1998) estudaram a elaboração da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  por moagem de alta energia, com processamento em moinho planetário. De modo similar ao estudo de DUTKIEWICZ *et al.* (1995), os autores também concluíram ter havido a formação da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  após processamento durante 60 min. A moagem por até 2340 min (39 h) não alterou a composição do material, embora tenha ocorrido diminuição no tamanho das partículas e no

de cristalito, até atingir um valor estacionário, a partir de 1860 min (31 h), com a formação de material nanocristalino.

Os autores também determinaram o grau de trabalho a frio e deformação sofrida pelo material por meio da determinação da dureza, medida em partículas individuais, a qual foi maior para tempos de processamento maiores, conforme esperado.

Entretanto, alguns pontos não ficaram claros, quanto à identificação das fases formadas nos trabalhos supracitados pela técnica de difração de raios-X, pois os autores não forneceram informações detalhadas a respeito das condições nas quais a análise foi realizada. Nos difratogramas apresentados por DUTKIEWICZ *et al.* (1995), os autores identificam a fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  por meio da presença de picos que não correspondem aos de maior intensidade, de acordo com a ficha JCPDS-ICDD desta fase (44-1300) e, além disso, os picos mais intensos não estão presentes. Pelo valor do ângulo dos picos, a análise por difração não foi realizada com alvo de Cu, o que não explica a ausência dos picos de maior intensidade da fase identificada como  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .

No trabalho de DOBRA *et al.* (1998), o problema quanto à identificação está relacionado à intensidade dos picos. Embora os autores afirmem que este foi um dos critérios para confirmar a presença de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , a posição e intensidade dos picos nos difratogramas apresentados indicam a presença da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , ao menos de modo concomitante com a fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . É interessante notar que, na identificação dos picos, os planos indicados não são os fornecidos na ficha JCPDS-ICDD 44-1300, o mesmo ocorrendo com os valores dos parâmetros de célula apresentados pelos autores.

### **3.9. O amálgama dentário**

O amálgama é uma liga metálica constituída de mercúrio e outros elementos. Estes constituem a liga para amálgama dentário, cuja composição, apresentada na TAB. 3.3, deve seguir a norma ISO 1559-1986

(INTERNATIONAL, 1986). Nota-se que, como a norma está montada em termos de valores mínimos e máximos, a composição das ligas comerciais possui um amplo intervalo de valores para cada um dos componentes, desde que a somatória total seja 100 %.

**TABELA 3.3: Composição das ligas para amálgama dentário**

elemento	teor (% em massa)
Ag	40 (mín.)
Sn	32 (máx.)
Cu	30 (máx.)
Zn	2 (máx.)
Hg	3 (máx.)

Fonte: INTERNATIONAL (1986)

Na TAB. 3.4, por sua vez, são apresentados exemplos de composição de ligas disponíveis para restauração odontológica. Tais ligas são comercializadas na forma de pó ou pastilhas.

**TABELA 3.4: Exemplos de composição de ligas para amálgama**

liga comercial	composição (% em massa)			
	Ag	Sn	Cu	Zn
A	45	31	24	0
B	50	30	20	0
C	69,3	17,9	11,8	1

A origem dos amálgamas atuais ocorreu na Europa, passando a ser utilizado nos Estados Unidos na primeira metade do século XIX. O pó era obtido por limagem de moedas de prata, sofrendo as conseqüências da falta de padronização do material e do processamento clínico. Isto levou o amálgama a ter uma reputação muito baixa, a ponto de as associações de classe considerarem-no inaceitável, a ponto de punir os profissionais que o utilizassem.

Destacam-se os trabalhos de G. V. Black na segunda metade do século XIX, quanto à proporção entre prata e estanho com, respectivamente, pelo menos 68 % e 25 %, a substituição de parte da prata por cobre visando à melhoria das propriedades mecânicas, o efeito do estanho no comportamento dimensional do amálgama durante a cristalização e do tratamento térmico para alívio de tensões, para redução da reatividade entre a limalha e o mercúrio e no tocante à reabilitação do amálgama como material confiável em restaurações odontológicas (BALLESTER, 1993), (SANTOS, 1990).

A partir dos trabalhos de Black até 1920, quando surgiu a primeira especificação da ADA (American Dental Association) para os parâmetros de fabricação das ligas para amálgama, o desenvolvimento dos produtos comerciais ainda ocorreu de forma até caótica. Desde então diversos tipos de composição foram estudados, chegando à etapa de comercialização, a saber, ligas de fase dispersa (mistura de limalha convencional e partículas esféricas de Ag-Cu na composição eutética), ligas com alto teor de cobre, ligas pré-amalgamadas (já com a presença de mercúrio), ligas com adição de paládio e ligas com zinco (SANTOS, 1990).

Atualmente, diversas normas regulamentam as ligas para amálgama dentário, em relação à composição e às propriedades apresentadas pelo material. Tais normas são regidas pela ADA e ISO (International Organization for Standardization), no que dizem respeito à possibilidade de utilização dos produtos como material para restauração odontológica (AMERICAN, 1977), (AMERICAN, 1980), (INTERNATIONAL, 1986).

Os processos atuais para produção de ligas para amálgama dentário são os seguintes:

- moagem ou usinagem mecânica de lingotes fundidos das ligas metálicas, com obtenção de material na forma de limalha;
- atomização da liga líquida, com a formação de partículas esféricas.

Os lingotes apresentam estrutura segregada (composição não-homogênea), sendo necessário submetê-los a tratamento térmico de homogeneização (recozimento). A duração desta etapa é variável, de acordo com o tamanho do lingote e a temperatura, situada abaixo da linha *Solidus*, mas não é incomum manter o lingote neste tratamento durante 24 h.

Além disso, o material produzido por usinagem somente ou submetido ao processamento de moagem / usinagem deve passar por uma outra etapa de tratamento térmico, para alívio de tensões (introduzidas no processo de obtenção das partículas *per se*). Este tratamento geralmente tem a duração de algumas horas, a 373 K (100 °C).

O outro processo de fabricação consiste na atomização da liga líquida, obtendo-se partículas esféricas. Também neste método há tratamento térmico do produto, com o objetivo de reduzir a velocidade de reação com o mercúrio.

Três itens são responsáveis pelo sucesso clínico da restauração com amálgama, a saber, qualidade do amálgama em si, manipulação e preparação da cavidade dentária. A fabricação da liga, portanto, é diretamente responsável pelo primeiro item. Os fatores envolvidos são (ANUSAVICE, 1996), (METALS, 1984), (PHILLIPS, 1991):

- composição química da liga:

a composição deve obedecer à norma ISO 1559-1986 (INTERNATIONAL, 1986). Inúmeras pesquisas foram realizadas no tocante à composição que conferisse melhores propriedades mecânicas e odontológicas à liga. Isto é um aspecto importante em relação à qualidade do amálgama, devido às fases que podem estar presentes (após a mistura com o mercúrio).

Os pós comerciais podem apresentar as seguintes fases:  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , também conhecidas pelas letras gregas  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  e  $\varepsilon$ , respectivamente (ANUSAVICE, 1996). Em relação às fases do sistema Ag-Sn, o ideal é haver somente  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , pois a presença da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  pode causar expansão do amálgama obtido, comprometendo a qualidade da restauração.

Com a reação do mercúrio com a prata e o estanho presentes na liga, formam-se as fases  $\gamma_1$  ( $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ ) e  $\gamma_2$  ( $\text{Sn}_{7-8}\text{Hg}$ ). Esta fase, constituída de Sn e Hg, é responsável pela diminuição de propriedades mecânicas do amálgama (diminuição da resistência, resistência à corrosão e ao "creep"). O cobre é, portanto, adicionado para eliminar  $\gamma_2$ , formando-se uma nova fase, denominada de  $\eta$  ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ). Quanto maior o teor final de  $\gamma$ , mais resistente é o amálgama, desde que tal fase esteja unida à matriz  $\gamma_1$  (ANUSAVICE, 1996).

Em relação às fases presentes nos pós para amalgamação, CRUICKSHANKS-BOYD (1982) analisou diversas marcas comerciais, de alto ou baixo teor de Cu e diferentes rotas de fabricação e concluiu que todas apresentavam em comum, a presença da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . A fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , embora comum, encontrava-se em menor quantidade e, em um caso, não fazia parte da composição do produto. Também, de acordo com o autor, houve casos nos quais o material continha ainda Ag e Cu elementares.

Entretanto, o autor encontrou dificuldades na identificação das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  por meio da difração de raios-X. Embora a análise dos difratogramas indicasse a provável presença das duas fases, o autor preferiu, por simplicidade, concluir haver apenas  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , afirmando que os valores mensurados do espaçamento interplanar foram mais próximos aos relativos a esta fase. O difratograma não foi apresentado no trabalho e em seu lugar, apresentou-se uma tabela com o valor do espaçamento interplanar, a intensidade qualitativa dos picos e a relativa de alguns picos.

A análise destes valores, contudo, indica uma conclusão oposta à apresentada pelo autor, pois os valores de espaçamento interplanar e intensidade relativa são mais próximos aos da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  do que da  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Assim, na verdade, a análise dos resultados da difração de raios-X, em

relação a estas fases, deve ser realizada de modo cuidadoso, pois pode haver problemas na identificação entre  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , de modo similar ao discutido *a priori* no item **3.8. Moagem de alta energia e o sistema Ag-Sn-Cu.**

- método de fabricação da liga:

conforme detalhado anteriormente, há dois processos para produção da liga, a saber, usinagem de lingotes ou atomização da liga líquida. De acordo com o método de fabricação, obtém-se, de modo geral, um tipo específico de partícula.

No processo de usinagem, o material produzido pode passar por uma etapa de moagem, com o objetivo de diminuir o tamanho das partículas.

- tratamento térmico da liga:

os lingotes para usinagem sofrem um tratamento térmico de homogeneização, cuja duração depende do tamanho do lingote bem como da temperatura de tratamento.

Após o usinagem (e, eventualmente, moagem), o material passa por uma etapa de tratamento térmico para alívio de tensões, induzidas pelo processo de fabricação. O produto obtido por atomização também sofre uma etapa de tratamento térmico, para diminuir a reatividade com o mercúrio.

- características físicas das partículas:

a liga comercializada na forma de pó apresenta granulometria -325 Mesh, com partículas em torno de 30  $\mu\text{m}$  de tamanho. Estas características causam um endurecimento mais rápido e um maior grau de resistência do amálgama, se comparados a pós com tamanho maior.

Pós esféricos, obtidos pelo processo de atomização, apresentam área superficial menor que as partículas produzidas por usinagem, o que faz com que diminua a quantidade de mercúrio necessária à amálgamação (isto é benéfico, refletindo-se em maior resistência à compressão). O amálgama produzido com partículas esféricas possui plasticidade maior do que o preparado com o material obtido por usinagem, para o mesmo tamanho, o

que faz com que se tenha mais resistência com menores pressões no preparo (condensação) do amálgama (METALS, 1984).

- forma na qual a liga é fornecida:

a liga pode ser uma mistura dos tipos de partículas supracitados, *i.e.*, provenientes de usinagem e de atomização. Um exemplo deste tipo de produto é o formado de mistura de liga (limalhas) com baixo teor de cobre, obtida por usinagem, e outra (eutético Ag-Cu), produzida por atomização. O amálgama correspondente, pela presença das partículas esféricas, conforme explicado no item características físicas das partículas, descrito anteriormente, apresenta resistência mecânica maior que o da liga fabricada por usinagem.

Os pós comerciais podem, portanto, ser classificados em quatro tipos diferentes, em relação ao processo de fabricação (USAF, 2003):

- limalha obtida por usinagem;
- pós esféricos obtidos por atomização;
- mistura de limalha, obtida por usinagem, e pós esféricos atomizados, de eutético Ag-Cu;
- mistura de pós esféricos atomizados e limalha, obtida por usinagem.

A escolha do produto, em relação ao tipo de partícula depende das características desejadas, do tipo de restauração a ser realizado e da habilidade e preferências do profissional.

### **3.10. Fases no sistema Ag-Sn-Cu**

Como as ligas presentes nos materiais para amálgama são fases binárias dos sistemas Ag-Sn, Cu-Sn e Ag-Cu, os diagramas de fase binários correspondentes são apresentados nas FIG. 3.4, 3.5 e 3.6, respectivamente. Em relação ao sistema Ag-Sn-Cu, PETZOW e EFFENBERGER (1988) e VILLARS *et al.* (1995) apresentam diagramas ternários para diversos valores de temperatura.

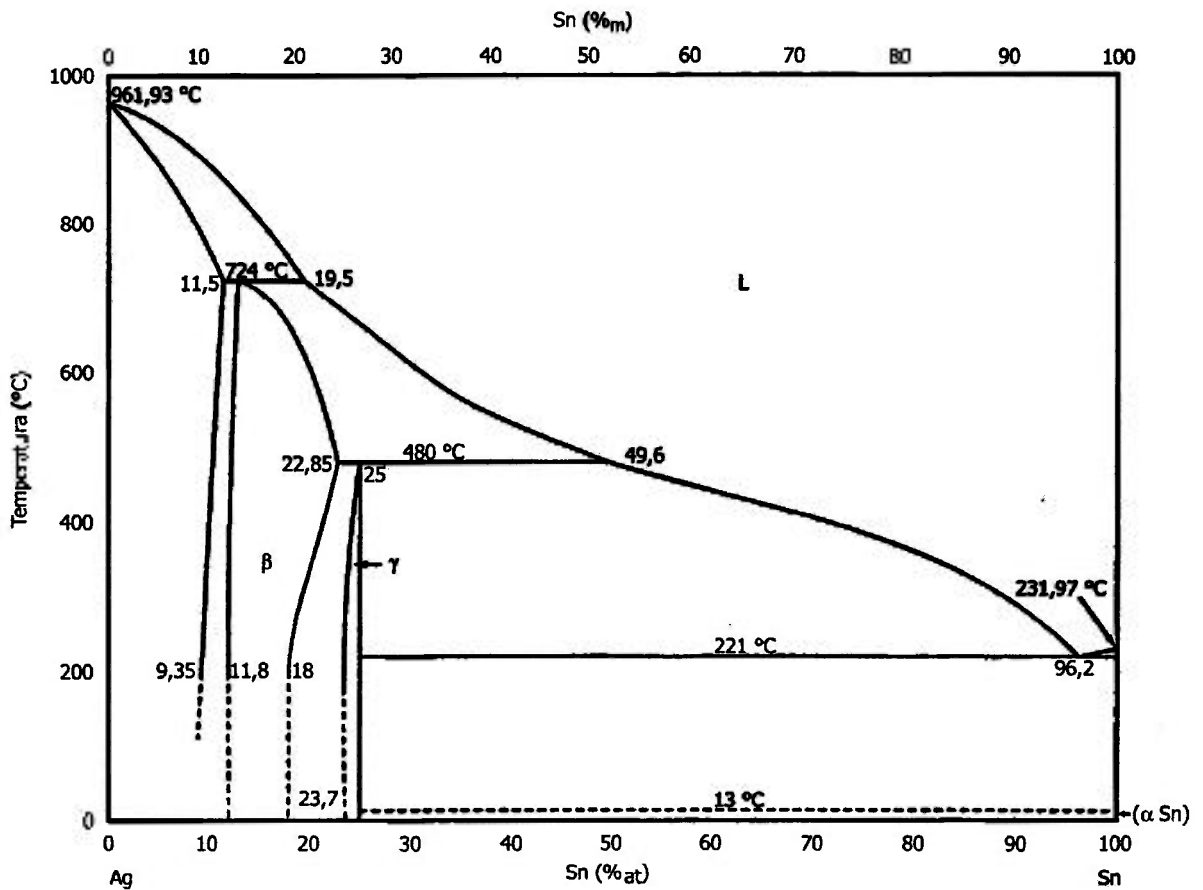


FIGURA 3.4: Diagrama de fases do sistema Ag-Sn

Fonte: MASSALSKI (1992a)

De acordo com o diagrama (FIG. 3.4), nota-se que a fase  $\beta$  ( $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ) surge abaixo de 997 K (724 °C), em uma reação peritética a partir da fase líquida e de Ag metálico.  $\beta$  é uma fase estável à temperatura ambiente e pode estar em equilíbrio, de acordo com a composição, com Ag metálico ou com a fase  $\gamma$ .

A fase  $\gamma$  ( $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ) surge abaixo de 753 K (480 °C), também em uma reação peritética, a partir da fase  $\beta$  e da fase líquida. Embora não haja mais transformações de fase abaixo desta temperatura, a composição na qual  $\gamma$  permanece sendo uma fase pura deve ficar numa faixa estreita, entre 23,7 e 25 %<sub>at</sub> de Sn. À temperatura ambiente, dependendo da composição,  $\gamma$  pode estar em equilíbrio com  $\beta$  ou com Sn metálico.

Na TAB. 3.5 são apresentadas as reações supracitadas, com a composição de cada fase (teor de Sn) e a temperatura. Diversos pesquisadores (KARAKAYA e THOMPSON, 1987; OH *et al.*, 1996; XIE e QIAO, 1996) estudaram o sistema Ag-Sn, determinando os parâmetros termodinâmicos associados às reações de transformação de fases.

TABELA 3.5: Reação de formação das fases  $\beta$  e  $\gamma$

reação	teor de Sn em cada fase (% <sub>at</sub> )			temperatura (K)
$\text{Ag} + \text{L} \rightleftharpoons \beta$	11,5	19,5	13,0	997 (724 °C)
$\text{L} + \beta \rightleftharpoons \gamma$	22,85	49,6	25,0	753 (480 °C)

Fonte: adaptado de KARAKAYA e THOMPSON (1987)

Na TAB. 3.6 é fornecida a equação que associa a variação da energia livre à temperatura, para a formação da fases  $\gamma$ .

No sistema Cu-Sn, apresentado na FIG. 3.5, verifica-se que a fase  $\epsilon$  ( $\text{Cu}_3\text{Sn}$ ) surge abaixo de 949 K (676 °C), a partir da fase  $\gamma$ . Ela é uma fase estável à temperatura ambiente e pode estar em equilíbrio, de acordo com a composição, com Cu metálico ou com a fase  $\eta'$ .

TABELA 3.6: Energia livre da reação de formação da fase  $\gamma$

fase	formação da fase (J/mol)
$\gamma$	$\Delta G = 3\,848,52 - 8,22311\,T$

Fonte: XIE e QIAO (1996)

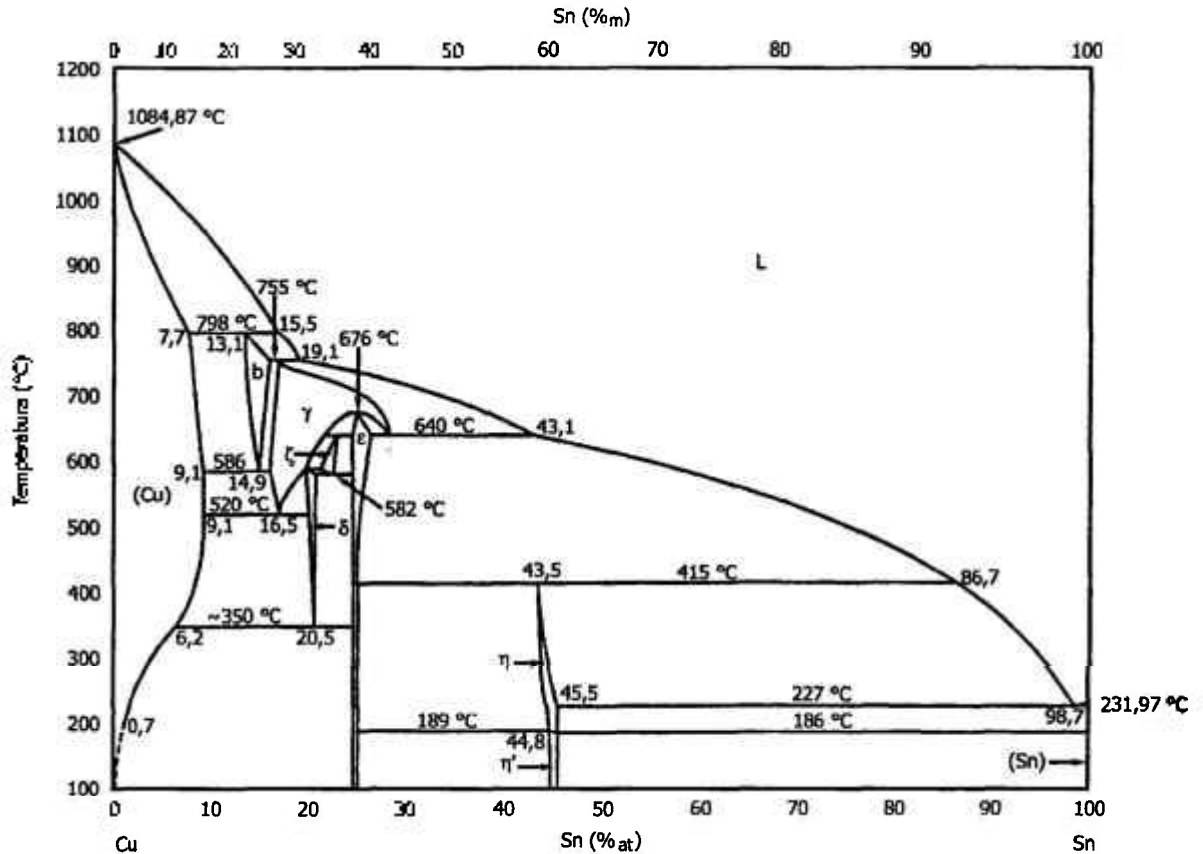


FIGURA 3.5: Diagrama de fases do sistema Cu-Sn

Fonte: MASSALSKI (1992b)

A fase  $\eta$  ( $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ ) surge abaixo de 688 K (415 °C) em uma reação peritética, a partir da fase  $\epsilon$  e da fase líquida. Para valores menores de temperatura, nota-se que a faixa de composição na qual ela permanece pura varia, com o teor mínimo de Sn passando de 43,5 a 44,8 % (em átomos). A 462 K (189°C), a fase  $\eta$  torna-se a fase  $\eta'$ , com a mesma composição química, diferindo com relação à ordem (MASSALSKI, 1992b; SHIM *et al.*, 1996). À temperatura ambiente, ela pode estar em equilíbrio com Sn metálico ou com a fase  $\epsilon$ .

Na TAB. 3.7 são fornecidas as equações que associam a variação da energia livre à temperatura, para a formação das fases  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$  e  $\eta'$ ).

A partir da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , entretanto, pode-se produzir a fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , conforme demonstrado pelo trabalho de vários autores. DREYER *et al.* (1995), por exemplo, verificaram que a nucleação de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a partir de camadas alternadas de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e Cu inicia-se a aproximadamente 360 K (87 °C), obedecendo à equação  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5 + 9 \text{Cu} \rightleftharpoons 5 \text{Cu}_3\text{Sn}$ , com  $\Delta H = 4,3 \pm 0,3 \text{ kJ/mol}$ .

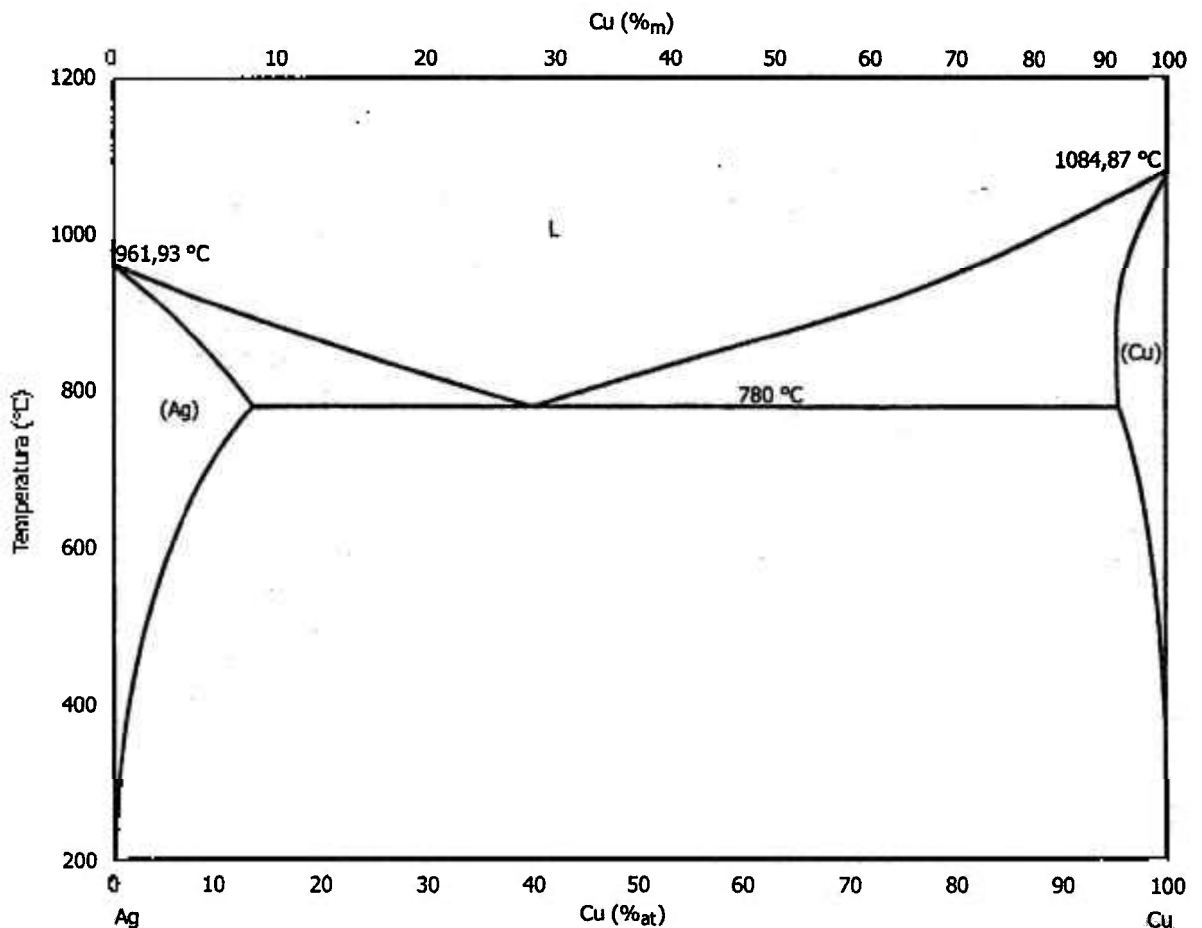


FIGURA 3.6: Diagrama de fases do sistema Ag-Cu

Fonte: MASSALSKI (1992a)

Analisando-se o diagrama de fases do sistema Ag-Cu, apresentado na FIG. 3.6, conclui-se que não ocorre a formação de fases intermetálicas. Nota-se a presença de transformação eutética, com 40 % (em átomos) de Cu, a 1053 K (780 °C). Esta composição é importante porque pode fazer parte do

pó para amálgama, conforme descrito nos itens **3.9. O amálgama dentário** e **3.11. Reações de amalgamação.**

TABELA 3.7: Energia livre das reações de formação das fases  $\epsilon$ ,  $\eta$  e  $\eta'$

fase	formação da fase (J/mol)
$\epsilon$	$\Delta G = - 8\ 194,2 - 0,2043 T$
$\eta$	$\Delta G = - 6\ 869,5 - 0,1589 T$
$\eta'$	$\Delta G = - 7\ 129,7 + 0,4059 T$

Fonte: SHIM *et al.* (1996)

### 3.11. Reações de amalgamação

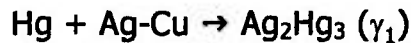
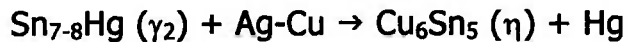
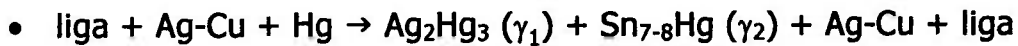
Diversos metais são solúveis em mercúrio metálico, o qual se apresenta no estado líquido à temperatura ambiente, devido ao seu baixo ponto de fusão (P.F. = 235 K = -38 °C), com a formação de ligas intermetálicas.

Na nomenclatura odontológica, a amalgamação é chamada de trituração, correspondente ao processo pelo qual tais metais reagem com o mercúrio, denominando-se o produto da reação de amálgama.

As reações dos constituintes da liga para amálgama dentário com o mercúrio metálico, as quais ocorrerão na etapa de amalgamação, dependem da composição dos pós. No caso de as partículas apresentarem a mesma e única composição homogênea, são duas as opções (BALLESTER, 1993) e (ANUSAVICE, 1996):

- $\text{liga} + \text{Hg} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Hg}_3 (\gamma_1) + \text{Sn}_{7-8}\text{Hg} (\gamma_2) + \text{liga}$
- $\text{Sn}_{7-8}\text{Hg} (\gamma_2) + \text{Cu}_3\text{Sn} (\epsilon) \rightarrow \text{Cu}_6\text{Sn}_5 (\eta) + \text{Hg}$
- $\text{liga} + \text{Hg} \rightarrow \text{Ag}_2\text{Hg}_3 (\gamma_1) + \text{Cu}_6\text{Sn}_5 (\eta) + \text{liga}$

Nas ligas contendo eutético Ag-Cu, a reação é:



MASSALSKI (1992c) apresenta o diagrama de fases binário e dados cristalográficos dos sistemas Ag-Hg e Hg-Sn, enquanto que PETZOW e EFFENBERGER (1988) e VILLARS *et al.* (1995) fornecem o diagrama de fases do sistema ternário Ag-Sn-Hg.

No caso de ligas com baixo teor de cobre (até 6 % em massa), a reação de amalgamação ocorre a partir do contato do mercúrio com a superfície das partículas da liga metálica. A prata e o estanho dissolvem-se no mercúrio e este se difunde para o interior das partículas da liga. Ao se atingir o limite de solubilidade do mercúrio na prata e no estanho (0,035 %<sub>m</sub> e 0,06 %<sub>m</sub>, respectivamente), começa a haver precipitação dos compostos  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3 (\gamma_1)$  e  $\text{Sn}_{7-8}\text{Hg} (\gamma_2)$ . A fase  $\gamma_1$  precipita-se antes da  $\gamma_2$ , pois a solubilidade do mercúrio é menor na prata do que no estanho.

A consistência plástica do amálgama, logo após a trituração, é dada pela presença concomitante da liga original, na forma de pó, e de mercúrio líquido. Os grãos de  $\gamma_1$  e  $\gamma_2$  crescem à medida que o mercúrio restante dissolve as partículas da liga, levando ao endurecimento do amálgama. Como, em geral, trabalha-se com relação mercúrio:pó em torno de 1:1, verifica-se que ao final da amalgamação, resta pó da liga original, imerso na matriz reagida  $\gamma_1$ . Isto significa que a quantidade de mercúrio é tal que nem todo o material original é consumido na reação.

A presença de fase  $\gamma$ , não reagida, é benéfica, pois aumenta a resistência mecânica do amálgama, desde que ela esteja ligada à matriz. O componente mais fraco é a fase  $\gamma_2$ , piorando as propriedades de resistência mecânica, além de ser mais suscetível a efeitos corrosivos.

Teores mais elevados de cobre melhoram a qualidade do amálgama ao eliminarem a fase  $\gamma_2$ , que se transforma novamente em Sn e Hg, Estes elementos reagem com Cu e Ag, respectivamente, formando  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\gamma_1$  (ANUSAVICE, 1996).

## 4. MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1. Moinho agitador de alta energia Spex 8000

A maior parte dos experimentos foi realizada em dois moinhos agitadores de alta energia Spex, ambos modelos 8000, com capacidade para um recipiente de moagem. O primeiro já estava disponível no Centro de Processamento de Pós (CPP) do Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais (CCTM) desde o início do presente projeto, ao passo que o segundo moinho, apresentado na FIG. 4.1, foi adquirido para instalação no Laboratório de Metalurgia do Pó com verba relativa ao projeto FAPESP 99/07764-7.

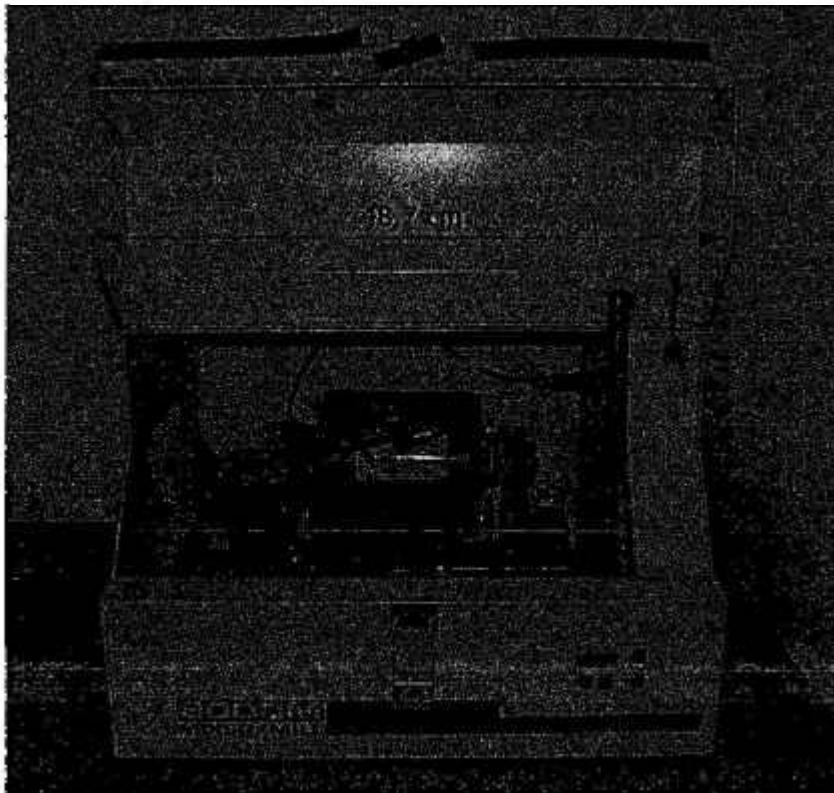


FIGURA 4.1: moinho agitador Spex 8000

Tais moinhos não possibilitam o controle da velocidade de processamento, uma vez que a rotação do motor é fixa. A única variável que pode ser alterada diretamente pelo funcionamento do equipamento é o tempo de moagem, ajustável em até décimos de minuto.

O recipiente e a tampa dupla (interna e externa) para acondicionamento dos materiais a serem processados, apresentados na FIG. 4.2, foram confeccionados no IPEN em polietileno de alta densidade. A tampa interna foi equipada com anel para vedação (O-ring) e o recipiente, com válvula para controle da atmosfera interna.



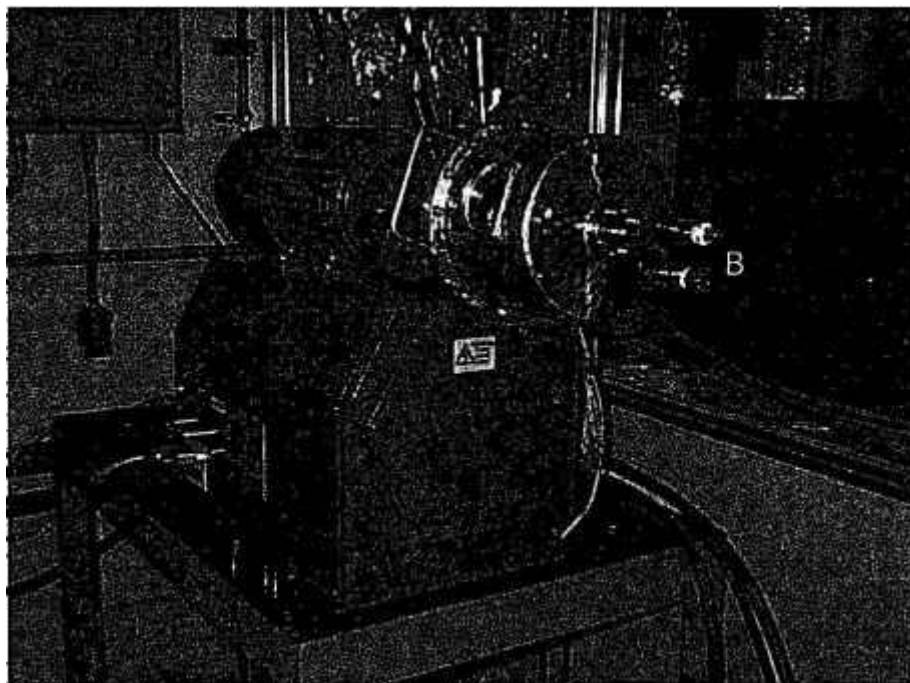
FIGURA 4.2: recipiente para moagem no Spex 8000, confeccionado em polietileno de alta densidade)

- A) corpo
- B) tampa com vedação
- C) válvula

#### **4.2. Moinho horizontal de alta energia Zoz CM-01**

O projeto FAPESP 99/07764-7, cuja verba foi utilizada na aquisição de um moinho Spex 8000 (*vide* item 4.1), também previa a compra e

instalação de um moinho Zoz CM-01, que é mostrado na FIG. 4.3. Na foto, a letra A identifica o recipiente de moagem, construído com parede dupla e equipado com sistema de refrigeração por circulação de água pelo interior da referida parede (camisa d'água).



**FIGURA 4.3:** moinho horizontal de alta energia Zoz CM-01  
A) recipiente de moagem  
B) conectores do sistema de circulação de água (mangueiras de entrada e saída)

O moinho Zoz CM-01, por ser do tipo attritor horizontal, tem como vantagens em relação ao attritor vertical, uma melhor distribuição do material e bolas, uma maior homogeneização durante o processamento e conseqüente melhoria nos resultados obtidos.

Foram utilizados o recipiente de moagem e o conjunto de rotor e hastes originais, produzidos em aço, tendo o recipiente a capacidade útil nominal de  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{ m}^3$  (2,0 L). Este modelo de moinho também estava equipado com válvula para controle da atmosfera interna, possibilitando a

realização de etapa de purga antes do processo de moagem. Explorou-se, em particular, a maior capacidade do recipiente de moagem, em comparação com o moinho Spex 8000.

### 4.3. Materiais

Os pós de prata, estanho e cobre foram adquiridos com a verba USP/IPEN/PROAP 99. Na TAB. 4.1 é apresentada a composição dos materiais, determinada pela técnica de fluorescência de raios-X, em equipamento Philips PW2404, no Laboratório de Caracterização Tecnológica da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo (LCT-EPUSP).

TABELA 4.1: composição porcentual dos pós elementares

elemento	Ag	Sn	Cu
Ag	99,9	—	—
Sn	—	99,6	0,01
Cu	0,01	0,33	99,8
Al	0,02	0,01	—
Fe	—	—	0,03
Mg	0,03	—	—
P	0,01	—	—
Pb	—	0,04	—
S	0,01	—	0,01
Si	0,05	0,02	0,01
Zn	traços	—	—

Durante o período de duração do trabalho, os pós elementares, bem como os produtos obtidos na etapa de moagem, foram armazenados em

dessecador sob pressão reduzida, de maneira a minimizar a ocorrência de oxidação ou contaminação do material.

Na FIG. 4.4 mostra-se a distribuição granulométrica dos pós elementares, obtida pela técnica de difração Laser em equipamento Malvern 2600LC, também no LCT-EPUSP. O tamanho médio dos pós é apresentado na TAB. 4.2.

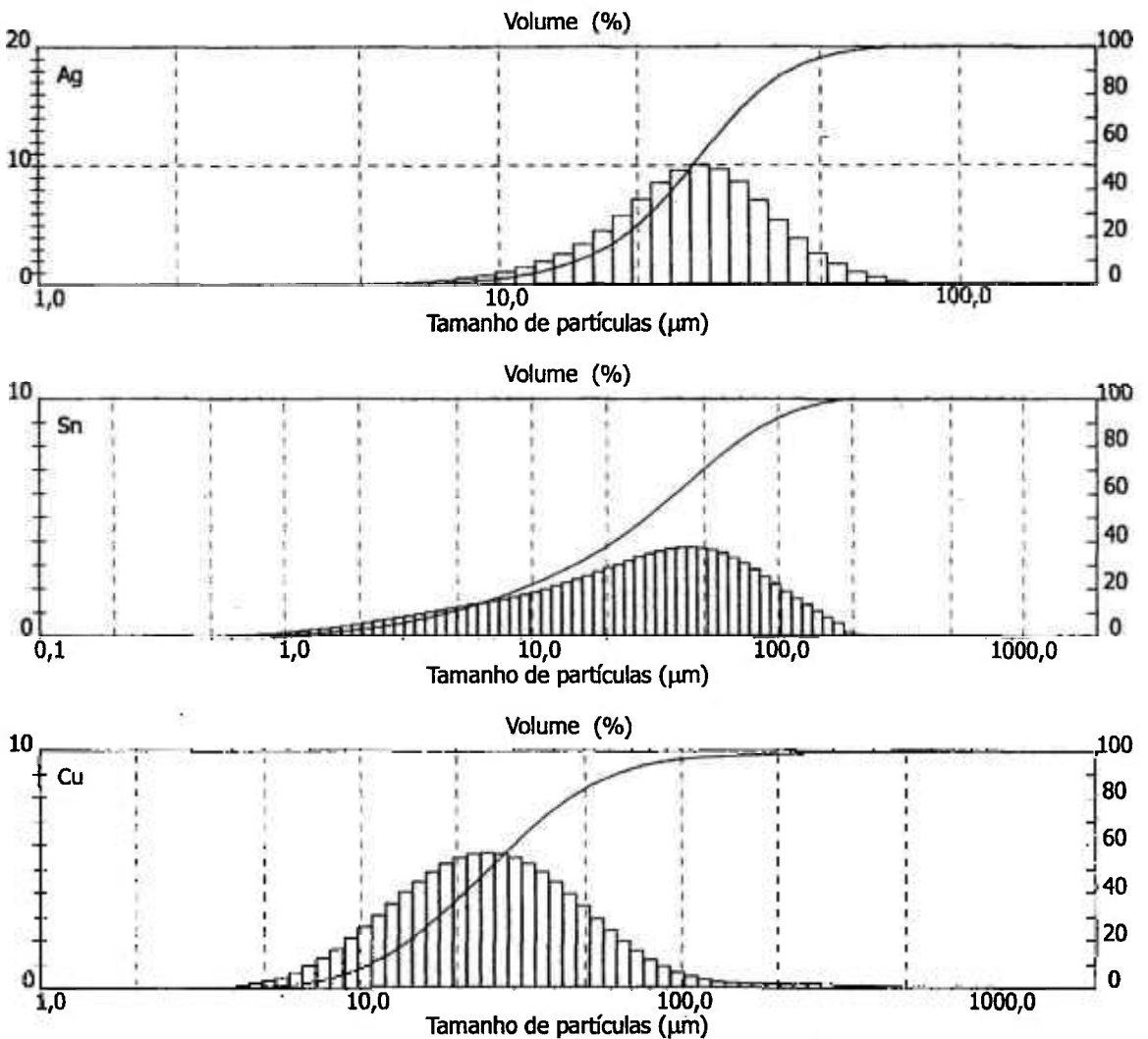


FIGURA 4.4: distribuição granulométrica dos pós elementares

As bolas de aço-cromo utilizadas para moagem já estavam disponíveis no Laboratório de Metalurgia do Pó. Elas foram previamente lavadas, enxaguadas com álcool e, após secagem sob fluxo de ar quente, armazenadas

em recipiente fechado, ao abrigo do ar. Na TAB. 4.3 apresenta-se o tamanho (diâmetro) das esferas utilizadas, nos moinhos Spex e Zoz.

TABELA 4.2: tamanho médio dos pós elementares

elemento	Ag	Sn	Cu
tamanho (µm)	26,38	29,05	25,05

A quantidade total de material processado (pó e bolas) foi igual a 0,100 kg nos experimentos feitos no Spex 8000 e 1,500 kg nos ensaios realizados no Zoz CM-01. A relação entre a quantidade de pó e a massa de bolas foi igual a 1/9, nos dois tipos de moinho. A relação 1/6 também foi testada em uma série de experimentos no Spex 8000, com o objetivo de estudar o efeito da composição da carga de pós no processamento.

TABELA 4.3: tamanho das bolas de moagem utilizados nos experimentos nos dois tipos de moinho

diâmetro (mm)	2,9 ± 0,1	4,8 ± 0,1
moinho		
Spex	sim	sim
Zoz	não	sim

A quantidade de pó e de bolas foi, portanto, calculada a partir da massa da carga total a ser carregada e da relação entre a quantidade de pó e a total. A composição do pó (em relação às quantidades de Ag, Sn e Cu na massa de pó) foi outra variável estudada, tendo sido utilizadas as relações 45:31:24, 50:30:20 (referentes à proporção em massa de Ag, Sn e Cu, em

100 % de material). Para evitar a ocorrência de contaminação cruzada, em cada experimento utilizou-se um novo carga de bolas para a moagem dos pós elementares.

Também com a verba USP/IPEN/PROAP 99 foram adquiridos mercúrio líquido e pó comercial D para amálgama dentário, para os testes de amalgamação e comparação com os produtos obtidos no processamento, respectivamente.

O material D, com composição nominal 50:30:20, é um pó formado de mistura de partículas esféricas e limalha, na proporção 80 % e 20 %, respectivamente, de acordo com o fabricante. A análise do pó, por EDS (Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios-X), acoplada ao microscópio eletrônico de varredura (Modelo Philips XL30), realizada no Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais da Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, indicou que as partículas esféricas e a limalha apresentam composições diferentes, com valor geral similar ao calculado pela média ponderada pela proporção de cada tipo de partícula, e ambos, semelhantes ao nominal. Na TAB. 4.4. são apresentadas as composições (em massa), para o pó e para seus tipos de partículas. Na FIG. 4.5 apresenta-se o difratograma deste pó comercial.

TABELA 4.4: composição porcentual em massa do pó D, determinada por EDS, acoplada ao MEV

	partícula esférica	limalha	geral calculada	geral medida
Ag	44,6	74,1	50,5	52,1
Sn	31,5	23,4	29,9	29,4
Cu	23,9	2,5	19,6	18,6

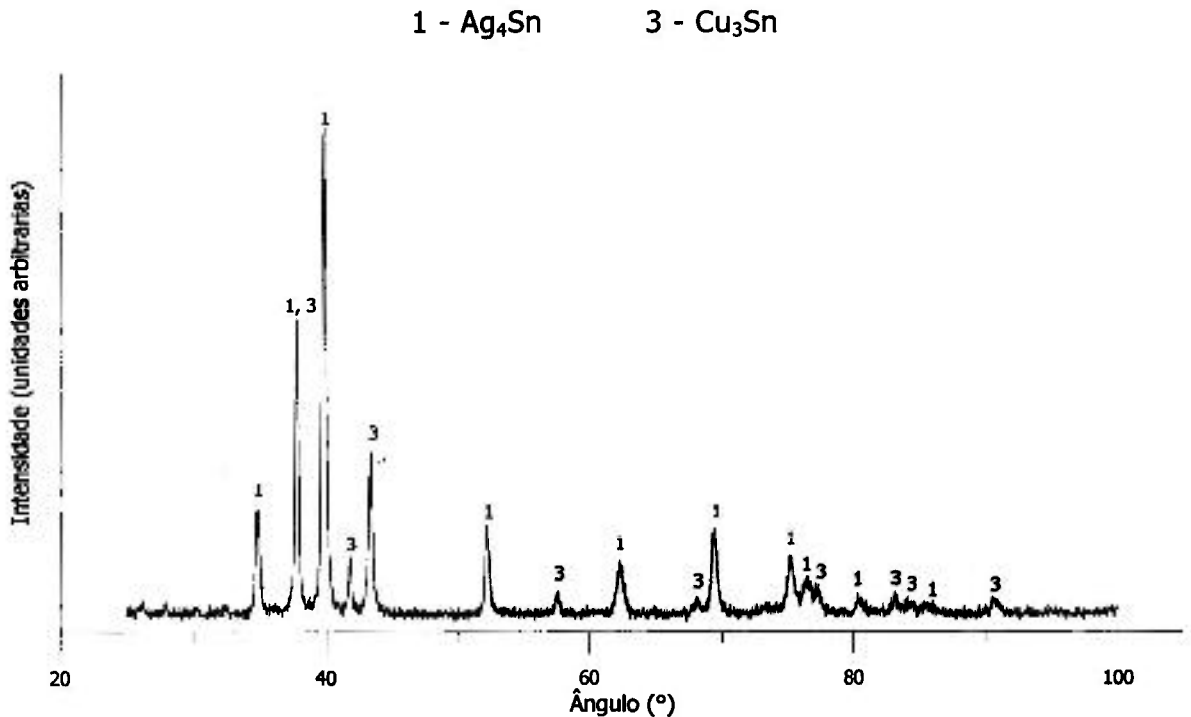


FIGURA 4.5: difratograma do pó comercial para amalgamação

Verifica-se que, embora a literatura da área odontológica (ANUSAVICE, 1996), (BALLESTER, 1993) apresente a fase Ag<sub>3</sub>Sn como sendo a de presença fundamental no material para restauração na forma de amálgama dentário, a análise deste pó comercial por difração de raios-X mostra que as fases apresentadas são Ag<sub>4</sub>Sn e Cu<sub>3</sub>Sn (se houver Ag<sub>3</sub>Sn, está presente em baixa quantidade, em relação ao Ag<sub>4</sub>Sn). Isto indica que a identificação da composição de pós comerciais depende de uma análise detalhada, conforme discutido a respeito do trabalho de CRUICKSHANKS-BOYD (1982), apresentado no item **3.9. O amálgama dentário.**

#### 4.4. Processamento dos pós

A partir da quantidade total de material e da relação entre a massa de pó e a massa da carga de bolas, inicialmente pesava-se a carga de bolas, em balança semi-analítica. Em seguida, separava-se a quantidade necessária de cada pó metálico (Ag, Sn e Cu) pesando-se o material na mesma balança, de acordo com a composição previamente determinada, que é apresentada na

TAB. 4.5 (entre parênteses, é fornecida também a composição porcentual em átomos).

Neste texto, a composição dos pós processados é dada em relação à massa, a não ser nos casos em que a composição atômica for explicitamente citada.

TABELA 4.5: composição porcentual em massa da carga processada (porcentagem atômica, entre parênteses)

elemento (%)	Ag	Sn	Cu
moinho			
Spex 8000	45 (39,5)	31 (24,7)	24 (35,8)
Zoz CM-01	50 (45,0)	30 (24,5)	20 (30,5)

Após a pesagem, os pós e as bolas eram colocados no recipiente e, após o fechamento da tampa, realizada a etapa de remoção do ar interno com bomba mecânica ( $p = 5,3 \text{ Pa} = 4 \cdot 10^{-2} \text{ atm}$ ) e purga com injeção de argônio, pela conexão da bomba ou cilindro de gás à válvula. Finalmente, era efetuado o processamento do material durante o tempo determinado previamente. Os valores de tempo de processamento estão apresentados na TAB. 4.6. Nos experimentos com o moinho Zoz, os tempos de moagem foram selecionados a partir dos valores adotados no moinho Spex.

Para evitar problemas de reação do material moído com o oxigênio presente na atmosfera ambiente, devido à alta reatividade inerente ao processamento (ARAÚJO, 2000), a descarga não era feita imediatamente após o decorrer do processo de moagem. Esperava-se durante um período de 60 min (1,0 h) para o resfriamento do recipiente para, somente então, efetuar a abertura do recipiente e a retirada do produto.

Em todos os experimentos realizados, verificou-se que parte da carga de pós encontrava-se aderido às paredes do recipiente de moagem e superfície das bolas. O pó solto era removido por agitação do recipiente, vertendo-o sobre papel alumínio. O material aderido às paredes era raspado, procurando-se remover o máximo de material moído, embora sempre restasse certa quantidade de material aderido à superfície das bolas. Não houve preocupação quanto ao cálculo de quantidades de massa envolvidas.

TABELA 4.6: tempos de processamento adotados nos experimentos, nos dois tipos de moinho

tempo (min) \ moinho	Spex 8000	Zoz CM-01
30 (0,5 h)	sim	não
60 (1,0 h)	sim	sim
120 (2,0 h)	sim	não
240 (4,0 h)	sim	sim
480 (8,0 h)	sim	sim

O material obtido era então, acondicionado em recipientes plásticos ou de vidro, tampado hermeticamente, identificado e guardado em dessecador, disponível para as etapas de:

- análise por difração de raios-X: identificação das fases apresentadas pela matéria-prima e pelos materiais processados, em equipamento Philips MDP1880, radiação Cu K $\alpha$ ,  $\lambda = 0,1541$  nm, com a utilização das fichas JCPDS-ICDD 44-1300 (Ag<sub>3</sub>Sn), 29-1151 (Ag<sub>4</sub>Sn), 1-1240 (Cu<sub>3</sub>Sn), 45-1488 (Cu<sub>3</sub>Sn<sub>5</sub>), 4-783 (Ag), 4-673 (Sn) e 4-836 (Cu);
- microscopia eletrônica de varredura: análise da morfologia e estrutura, com microscópio Philips XL30;

- análise de teor de carbono e oxigênio: determinação da contaminação a proveniente do recipiente de moagem de polietileno, no processamento com moinho Spex e grau de oxidação, em equipamentos LECO CS300 e Horiba EMGA modelo 520;
- difração Laser / peneiramento: granulometria, em equipamento Malvern modelo 2600LC;
- tratamento térmico: forno mufla, com capacidade nominal de 1473 K (1200 °C);
- testes de amalgamação: apresentados em detalhes no item **4.5. Testes de amalgamação**.

#### **4.4.1. Processamento no moinho Spex 8000**

A massa total de carga (bolas e pó = 0,100 kg), a relação entre a massa de pós elementares e a massa de bolas (1/6 e 1/9) e o diâmetro de bolas (2,9 e 4,8 mm) foram escolhidos por fornecerem quantidade suficiente para as análises de composição, granulometria e testes de amalgamação (*vide* item **4.5. Testes de amalgamação**).

Descartou-se a realização de experimentos com cargas menores porque a quantidade de produto poderia ser insuficiente para as análises supracitadas. Quantidades acima de 0,100 kg (carga total, de bolas e pó), em particular se associadas à utilização de bolas com diâmetro superior a 4,8 mm, levaram à diminuição da vida útil do recipiente de moagem. Verificou-se tal diminuição até pela ocorrência de rompimento da parede do recipiente, devido ao regime de choques cíclicos das bolas com a parede, com a conseqüente perda do material. Portanto, limitou-se a massa total a ser processada em 0,100 kg e o diâmetro das bolas, em 4,8 mm.

Em relação ao tempo de processamento, os ensaios foram realizados em diversos valores, *viz.*, 30, 60, 120, 240 e 480 min (respectivamente, 0,5, 1,0, 2,0, 4,0 e 8,0 h).

#### 4.4.1.1. Obtenção de ligas $\text{Ag}_3\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$

Foram realizadas duas séries de experimentos, especificamente para a obtenção das ligas  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\gamma$ ) e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ). A composição dos pós elementares obedeceu à relação molar entre os elementos nas duas ligas, respectivamente 3 átomos de Ag para cada átomo de Sn e 3 átomos de Cu para cada átomo de Sn.

Também se estudou o processamento de material, moendo-se pós de Ag e Sn, com uma quantidade maior deste elemento, correspondente à relação molar 1 para 1.

A carga total em todos os ensaios foi igual a 0,100 kg, tendo sido adotada a relação entre a massa de pós elementares e a massa de bolas igual a 1/6, com bolas de 4,8 mm. Os experimentos foram executados no moinho Spex 8000, estudando-se o efeito do tempo de processamento por meio da análise de amostras moídas durante 60 e 240 min (1,0 e 4,0 h) no caso da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , durante 60, 120 e 240 min (1,0, 2,0 e 4,0 h), no caso da fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e 240 min (4,0 h) na moagem de Ag e Sn com relação molar 1:1.

Na TAB. 4.7 apresenta-se a composição dos pós elementares, em %<sub>m</sub>, utilizada nos ensaios. Os valores informados correspondem à composição 75:25, em termos de %<sub>at</sub>, para a obtenção das ligas  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e 50:50 no processamento de Ag e Sn com relação molar 1:1.

TABELA 4.7: obtenção de ligas  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  ( $\gamma$ ) e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  ( $\epsilon$ ) no moinho Spex 8000

	composição do pó (% <sub>m</sub> )		
	Ag	Sn	Cu
$\text{Ag}_3\text{Sn}$	73,2	26,8	—
$\text{Cu}_3\text{Sn}$	—	38,4	61,6
Ag e Sn	47,6	52,4	—

#### **4.4.2. Processamento no moinho Zoz CM-01**

No caso dos experimentos no moinho Zoz CM-01, foram utilizados dados obtidos em estudo realizado por outro pesquisador no Laboratório de Metalurgia do Pó, para a escolha de dois parâmetros de moagem, *viz.* a quantidade total de material a ser carregada no moinho (para se otimizar o aproveitamento da capacidade de processamento de material do recipiente) e a velocidade de rotação do rotor / pás (para favorecer o processamento formador de ligas)\*.

Assim, trabalhou-se com carga total (pó e bolas) igual a 1,500 kg e velocidade de rotação igual a 1500 rpm. As bolas utilizadas como meio de moagem foram as de 4,8 mm de diâmetro, do mesmo lote utilizado nos ensaios realizados no moinho Spex 8000.

Explica-se a escolha da relação entre a massa de pós elementares e a massa de bolas, 1/9, como o valor utilizado nos experimentos no moinho Zoz CM-01 porque, em cada ensaio, ela já forneceria uma quantidade de produto suficiente para as etapas subseqüentes de análise.

O processo de moagem no moinho Zoz CM-01 foi realizado apenas em três intervalos de tempo (60, 240 e 480 min, respectivamente 1,0, 4,0 e 8,0 h), escolhidos de acordo com os resultados do processamento realizado no Spex 8000 e com os testes de amalgamação.

#### **4.5. Testes de amalgamação**

Os experimentos de amalgamação (trituração) foram efetuados no Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo. O equipamento utilizado na trituração foi um amalgamador automático comercial SDI Ultramat, com controlador de tempo de processamento, apresentado na FIG. 4.6.

Foram utilizadas cápsulas comerciais, nas quais o pó e o mercúrio líquido eram colocados para a etapa de trituração propriamente dita. Adotou-

\* SALGADO, L. Comunicação pessoal, 2001.

se o valor 0,30 g como parâmetro nos experimentos realizados, por ser ele utilizado também nas cápsulas contendo pós comerciais.

O pó a ser processado era previamente separado por peneiramento, utilizando-se a fração com tamanho entre 25 e 53  $\mu\text{m}$ , de forma a se trabalhar com granulometria padronizada em todos os experimentos. A fração separada era guardada em dessecador enquanto não fosse utilizada nos ensaios de amalgamação.

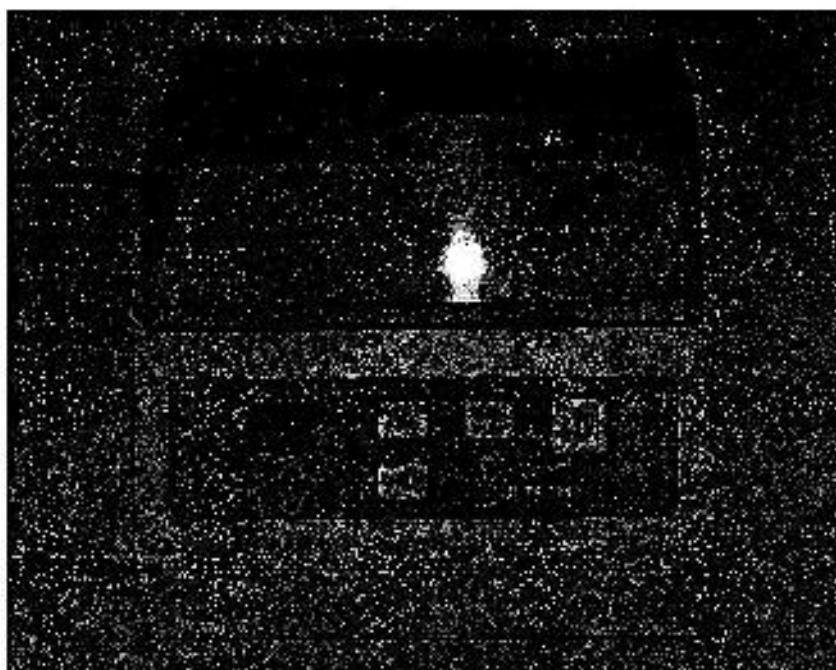


FIGURA 4.6: amalgamador automático comercial  
SDI Ultramat

Para o preparo da carga para estes experimentos, o pó era pesado em balança semi-analítica, ao passo que a quantidade necessária de mercúrio era separada utilizando-se um dosador automático previamente calibrado para fornecer a quantidade desejada. Este equipamento pode ser visualizado na FIG. 4.7.

A quantidade de mercúrio utilizado na amalgamação foi uma das variáveis analisadas. O volume foi tal que a relação entre a massa de pó e a

de mercúrio variou, inicialmente, de 1:1 a 1: 2, correspondendo a valores em massa entre 0,30 e 0,60 g, em relação ao valor adotado como parâmetro no caso do pó. Em cada experimento, portanto, a quantidade total de material variou entre 0,60 e 0,90 g.

A cápsula, após receber o pó e o mercúrio, era então colocada no amalgamador. Inicialmente, processou-se o material obtido por moagem de alta energia durante intervalo de tempo igual ao necessário à amalgamação de material comercial com composição similar, no modelo de triturador utilizado. Neste caso, o tempo foi igual a 9 s.

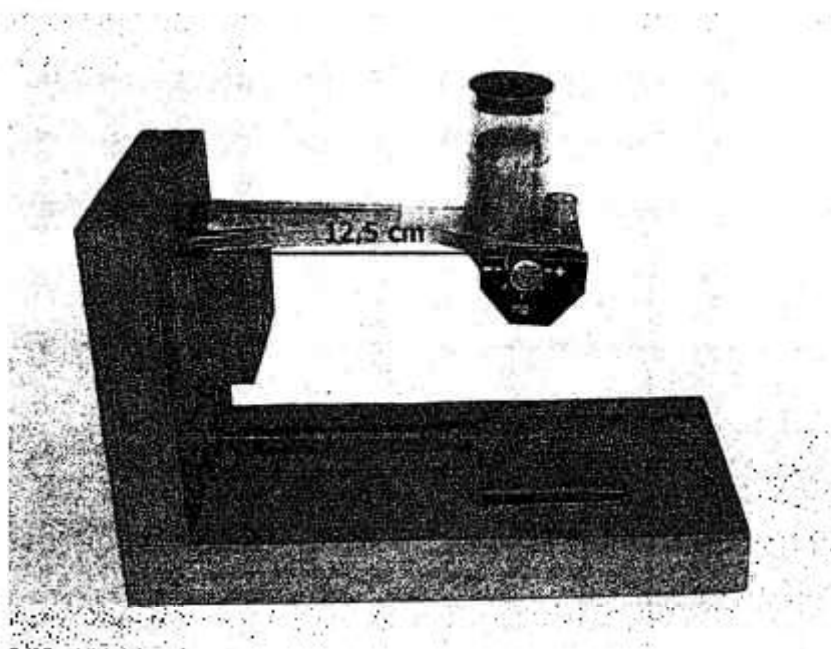


FIGURA 4.7: dosador automático de mercúrio

Foram amalgamados pós processados nos dois tipos de moinho, durante 240 min (4,0 h). Este tempo de moagem foi escolhido para se garantir que o processamento já estivesse no estado estacionário, com composição das fases presentes e granulometria constantes.

Após a amalgamação, o produto obtido foi submetido a testes preliminares de qualidade, relativos ao aspecto físico, cor, plasticidade e tempo de trabalho. Em relação ao aspecto físico, o amálgama deve ter

consistência homogênea, formando uma massa uniforme e compacta, com superfície lisa. Quanto à cor, o material deve apresentar o prateado metálico brilhante, característico do mercúrio líquido.

A plasticidade é importante por ser a propriedade responsável pelo contato entre o material de restauração e a superfície da cavidade dentária (parede cavitária). Ela está associada ao tempo de trabalho, o qual pode ser dividido em duas etapas. A separação entre elas está relacionada às operações de condensação, no qual se procura efetuar o preenchimento da cavidade com a máxima densidade que possa ser obtida, com a menor quantidade de mercúrio tal que se assegure haver completa continuidade entre a matriz Ag-Hg e as partículas de pó não reagido.

Na primeira etapa, que corresponde ao período entre a trituração e o término da condensação, a plasticidade deve ser tal que o material de restauração ofereça certa resistência à pressão exercida na condensação e que se ajuste à parede cavitária, sob a ação do condensador. Em geral, a pressão de condensação varia entre 4,2 e 5,7 MPa. Na segunda etapa, o ideal é a diminuição mais acentuada da plasticidade, para a conclusão do processo de restauração odontológica (ANUSAVICE, 1996), (SANTOS, 1990).

#### **4.6. Tratamento térmico dos produtos obtidos por moagem de alta energia**

Uma determinada quantidade dos pós processados foi submetida a um tratamento térmico para alívio de tensões (devido ao processamento *per se*), como o efetuado no material comercial (*vide* item **3.9. O amálgama dentário**) antes da realização dos ensaios de amalgamação. O material foi colocado em recipiente de aço inox, fechado e, em seguida, introduzido em forno a 373 K (100 °C), sendo mantido a esta temperatura durante 24 h\*\*.

Como os primeiros testes de amalgamação foram melhores nas amostras processadas no moinho Zoz CM-01, decidiu-se enfatizar o estudo do material neste equipamento, aliado ao fato de ele possibilitar a obtenção de uma quantidade maior de produto em cada processamento. As amostras que

\*\* BALLESTER, R. Y. Comunicação pessoal, 2002.

passaram por uma etapa de tratamento térmico foram as correspondentes a 240 min (4,0 h) de moagem, para as duas composições analisadas (45:31:24 e 50:30:20). Escolheu-se este tempo de processamento conforme explicado no item **4.5. Testes de amalgamação**.

Além do tratamento térmico descrito acima, outras amostras de pó das composições estudadas, também produzidas no moinho Zoz CM-01, foram tratadas durante 24 h, a 453 K (180 °C). Neste caso, o objetivo estudar o efeito de temperatura mais elevada no resultado da etapa de amalgamação, em relação ao apresentado pelo material não tratado termicamente e o tratado a 373 K.

Na TAB. 4.8 apresenta-se um resumo das variáveis utilizadas no tratamento térmico dos pós processados.

TABELA 4.8: variáveis adotadas no tratamento térmico de amostras processadas no moinho Zoz CM-01 (entre parênteses, é fornecida a temperatura em °C)

composição do pó (Ag:Sn:Cu)	temperatura (K)		tempo (h)
45:31:24	373	453	24
50:30:20	(100 °C)	(180 °C)	

Após a etapa de tratamento térmico do pó, o material era novamente armazenado em dessecador, para evitar seu contato com a atmosfera ambiente.

## 5. RESULTADOS

### 5.1. Moinho agitador de alta energia Spex 8000

Os conjuntos de difratogramas de raios-X dos materiais processados estão mostrados nas FIG. 5.1 a 5.4, para os tempos de processamento de 30, 60, 120, 240 e 480 min (correspondentes a 0,5, 1,0, 2,0, 4,0, e 8,0 h), com as respectivas condições experimentais (composição dos pós elementares, relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  e diâmetro das bolas) detalhadas a seguir:

- FIG. 5.1: composição dos pós 45:31:24, relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/6, tamanho bolas de 2,9 mm;
- FIG. 5.2: composição dos pós 45:31:24, relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/6, tamanho de bolas 4,8 mm;
- FIG. 5.3: composição dos pós 45:31:24, relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/9, tamanho de bolas 4,8 mm e
- FIG. 5.4: composição dos pós 50:30:20, relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/6, tamanho de bolas 4,8 mm.

Na TAB. 5.1 são apresentadas as fases encontradas no material processado e as condições experimentais correspondentes. Utilizando-se a técnica de análise por difração de raios-X, foram identificadas as fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , também denominadas de  $\gamma$ ,  $\beta$ ,  $\eta$  e  $\epsilon$ , respectivamente, além dos pós elementares.

Estas fases, com exceção da  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , foram obtidas nas duas composições testadas, 45:31:24 e 50:30:20, para os dois diâmetros de bola, 2,9 e 4,8 mm, e para as duas relações entre massa de pó ( $m_{\text{pó}}$ ) e de bolas ( $m_{\text{bolas}}$ ), 1/6 e 1/9, em diferentes tempos de processamento.

Para o diâmetro de bolas igual a 2,9 mm, as fases formadas, após 60 min (1,0 h) eram  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , além de pós elementares.

Nota-se o desaparecimento da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , com o decorrer do processamento. Verifica-se que os pós elementares ainda estão presentes após 480 min (8,0 h) de processamento. O difratograma correspondente é apresentado na FIG. 5.1.

TABELA 5.1: Fases encontradas no material processado

Composição do material	45:31:24			50:30:20
	1/6	1/6	1/9	1/6
Relação pó/bolas				
Diâmetro das bolas (mm)	2,9	4,8	4,8	4,8
Tempo (min)	Fases			
30		$\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e pós elementares	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e pós elementares	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e pós elementares
60	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , $\text{Cu}_3\text{Sn}$ e pós elementares	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , $\text{Cu}_3\text{Sn}$ e pós elementares	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$
120	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , $\text{Cu}_3\text{Sn}$ e pós elementares	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$
240	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , $\text{Cu}_3\text{Sn}$ e pós elementares	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$
480	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$ e pós elementares	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$

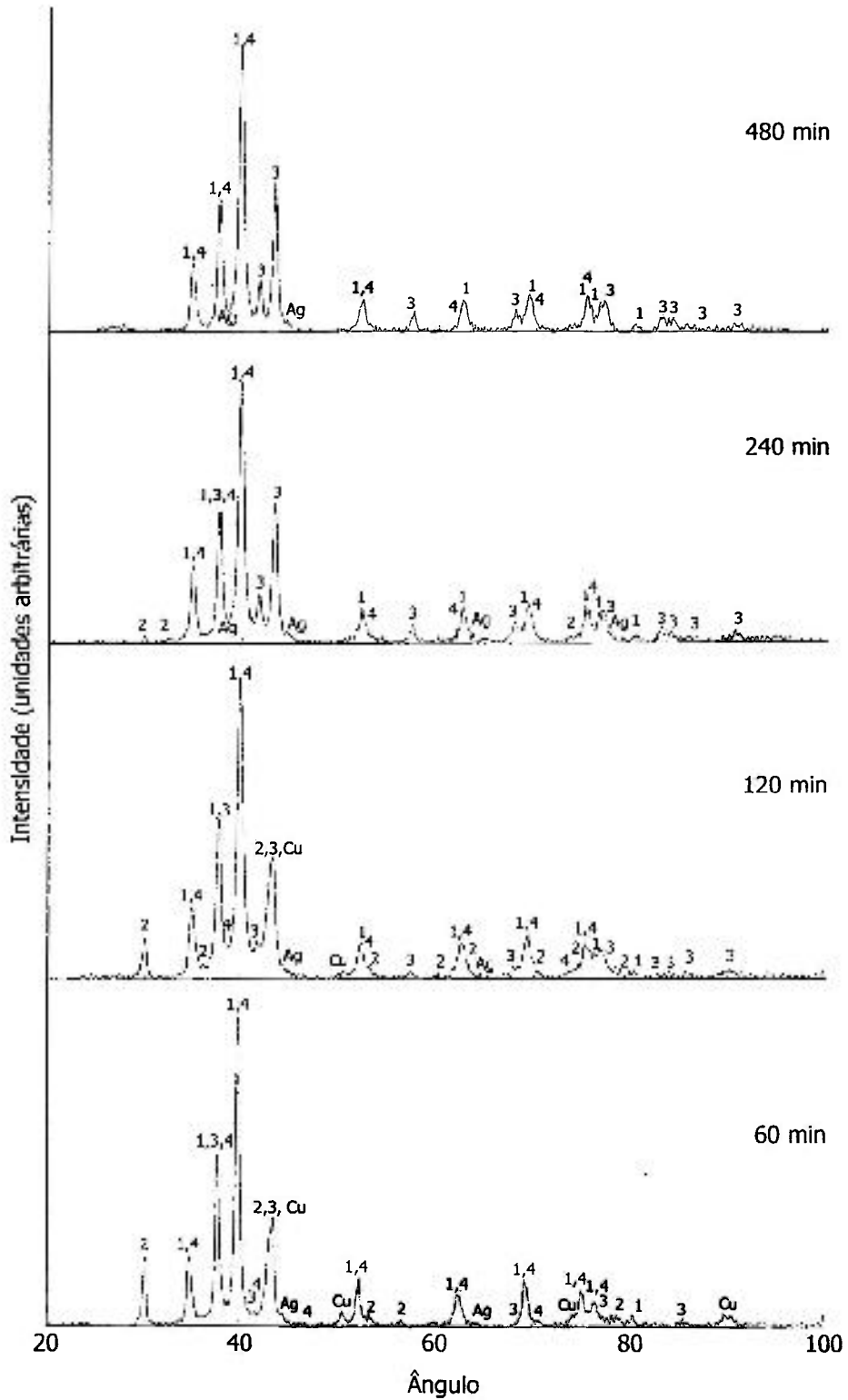
1 - Ag<sub>4</sub>Sn2 - Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub>3 - Cu<sub>3</sub>Sn4 - Ag<sub>3</sub>Sn

FIGURA 5.1: Difratoograma do material processado no moinho Spex  
Composição 45:31:24 – relação 1/6 – bolas: 2,9 mm

A presença da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  também foi detectada no processamento com relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  igual a 1/9. Após moagem durante 30 min (0,5 h), além dela também havia  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e pós elementares. A fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  não é notada após 240 min (4,0 h) e o mesmo ocorre com os pós elementares, após 120 min (2,0 h). O difratograma correspondente é apresentado na FIG. 5.3.

Para a relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  igual a 1/6, para as composições 45:31:24 e 50:30:20, após 30 min (0,5 h) de processamento, as fases eram  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , além dos pós elementares. A partir de 60 min, verifica-se haver a fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , e nota-se que a fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  vai diminuindo até que a 120 min, ela não é mais detectada.

Deste momento em diante, não foram detectadas outras fases além de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , não ocorrendo mais alteração em relação às fases presentes, mesmo após 480 min de moagem. Verifica-se também que, a partir de 60 min (1,0 h) e 120 min (2,0 h), a presença dos pós elementares deixa de ser detectada, respectivamente nas composições 45:31:24 e 50:30:20. Os difratogramas são apresentados nas FIG. 5.2 e 5.4.

O processamento causou uma diminuição no tamanho das partículas. Os pós elementares, conforme apresentado na TAB. 4.2 (item **4.3. Materiais**), possuíam tamanho médio inicial igual a 26,38, 29,05 e 25,05  $\mu\text{m}$ , para Ag, Sn e Cu, respectivamente. Após 60 min de moagem, o material apresentou redução de mais de 60 % em relação ao valor inicial dos pós, com tamanho médio igual a 10,97  $\mu\text{m}$ . Na FIG. 5.5 mostra-se a referida distribuição do tamanho de partículas.

Após processamento durante 240 min no moinho, correspondente à distribuição apresentada na FIG. 5.6, o tamanho médio de partículas foi igual a 13,53  $\mu\text{m}$ , correspondendo a uma redução, em relação aos tamanhos iniciais, igual a aproximadamente 50 %.

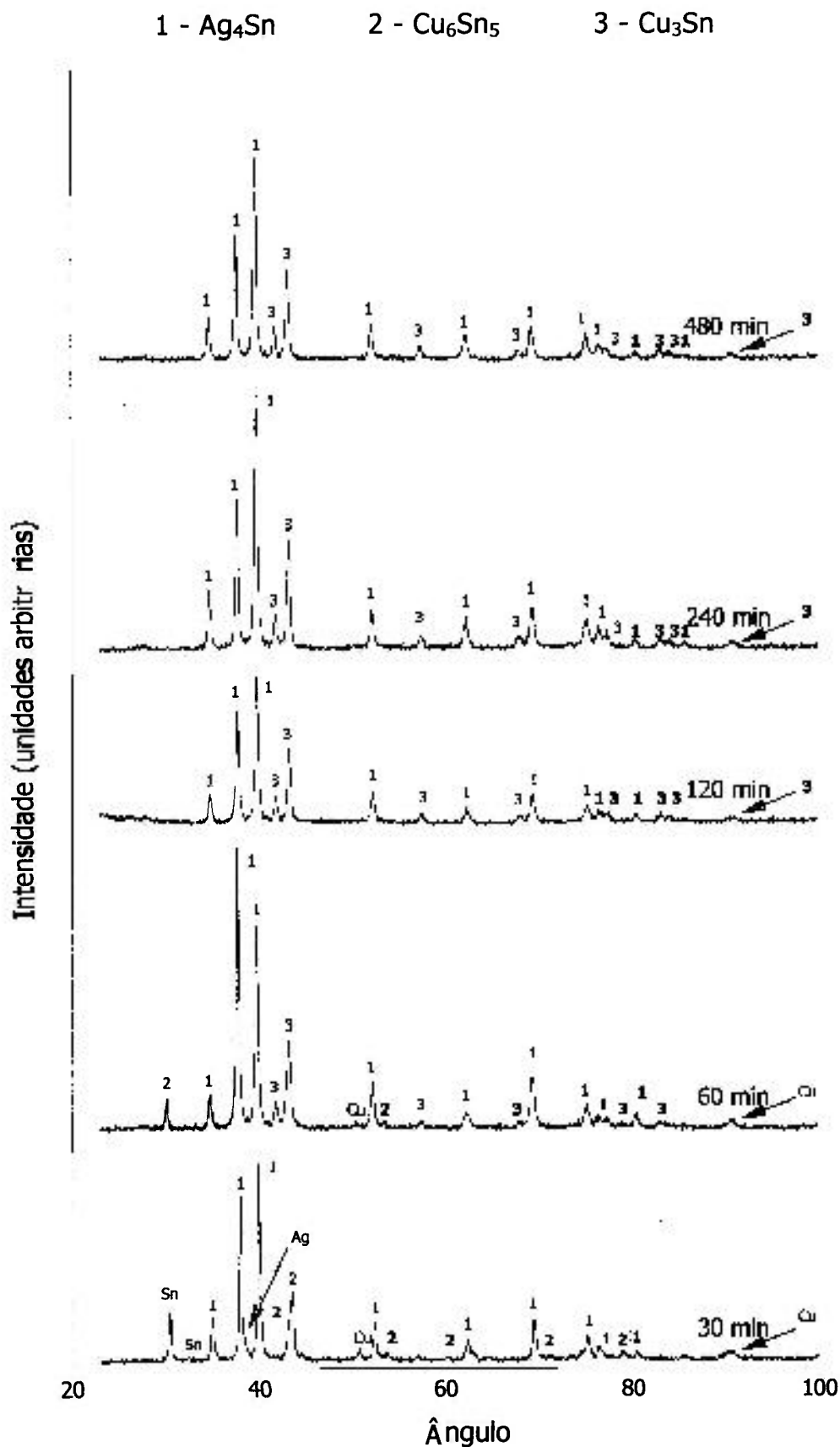


FIGURA 5.2: Difratoograma do material processado no moinho Spex  
Composição 45:31:24 – relação 1/6 – bolas: 4,8 mm

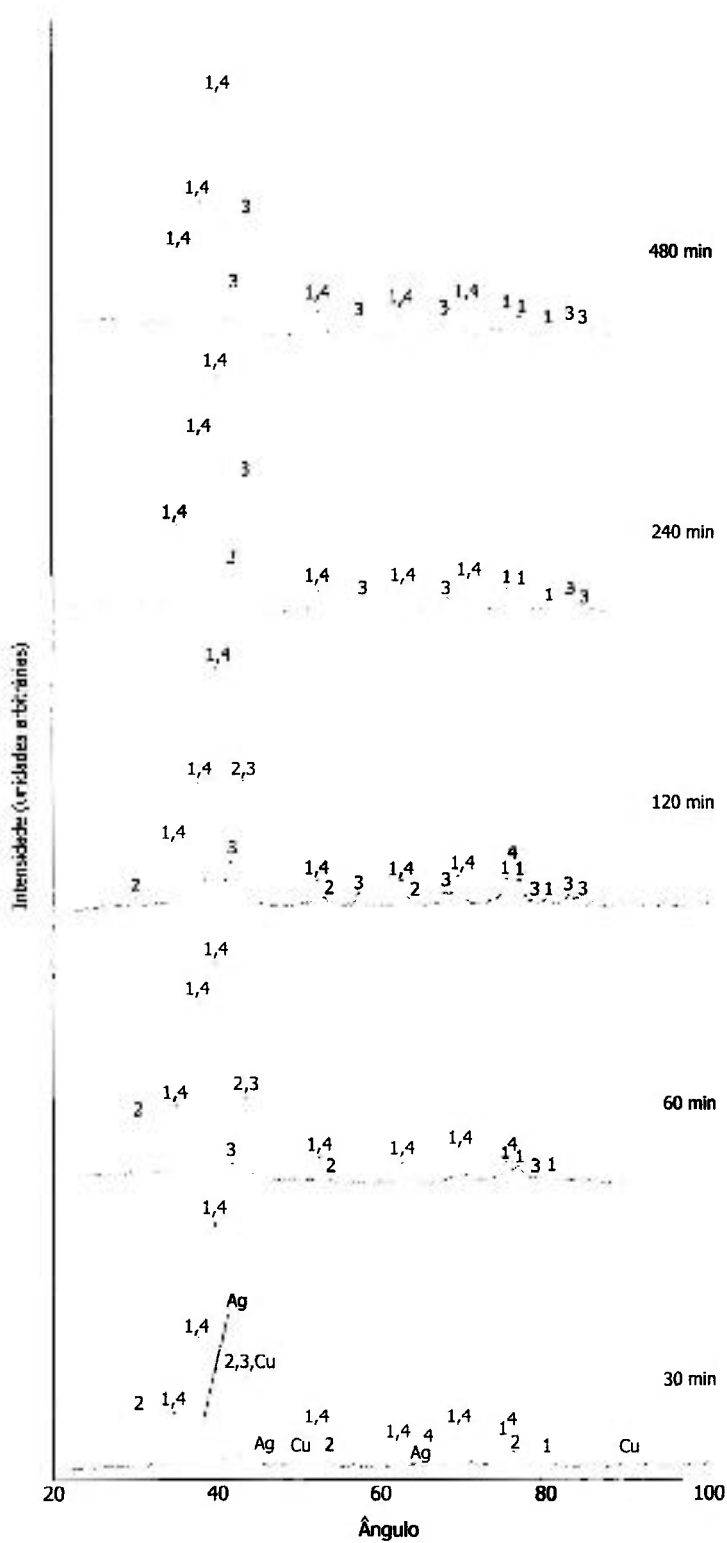
1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ 2 -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 3 -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 

FIGURA 5.3: Difratoograma do material processado no moinho Spex  
Composição 45:31:24 – relação 1/9 – bolas: 4,8 mm

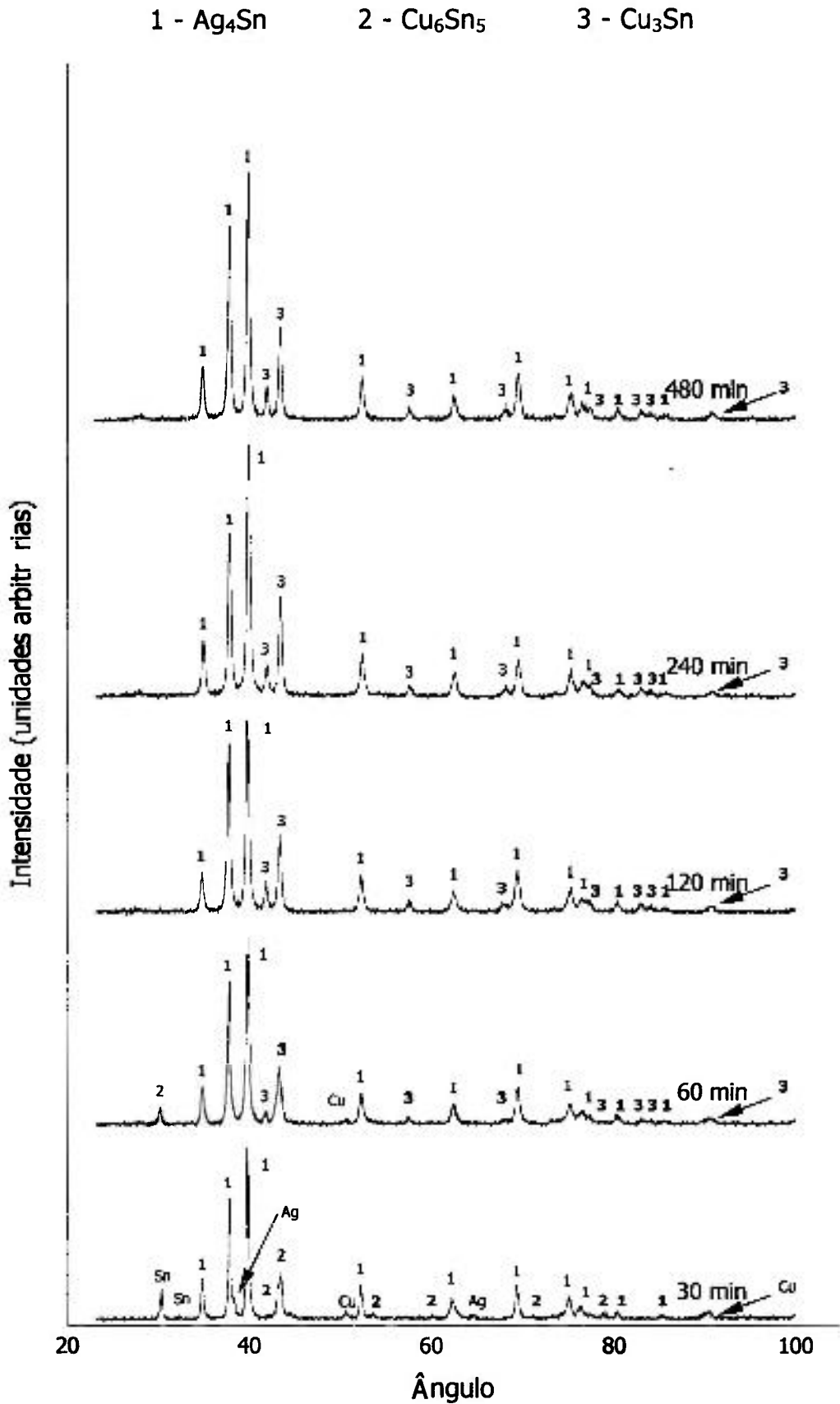
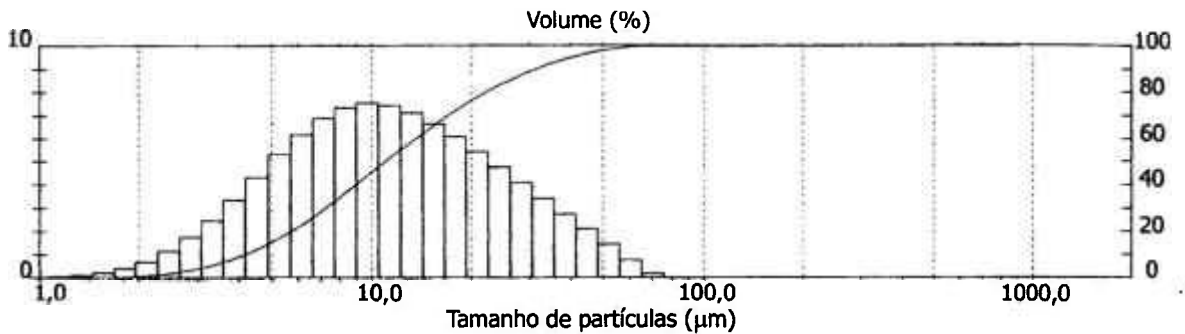
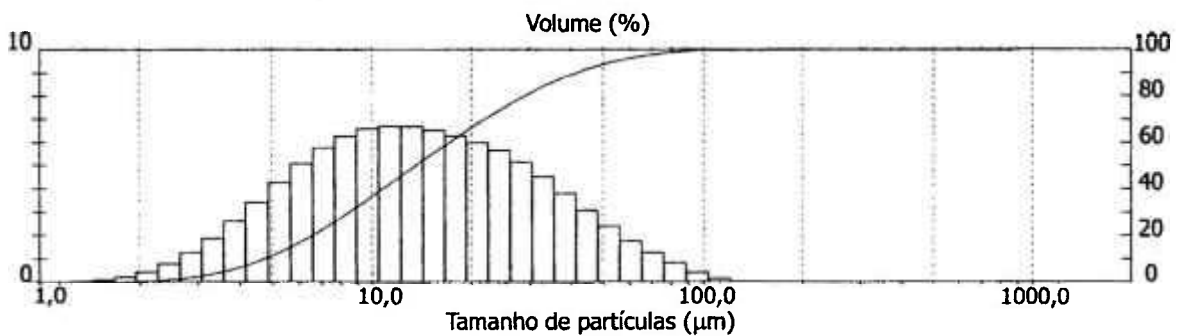


FIGURA 5.4: Difratoograma do material processado no moinho Spex  
Composição 50:30:20 – relação 1/6 – bolas: 4,8 mm



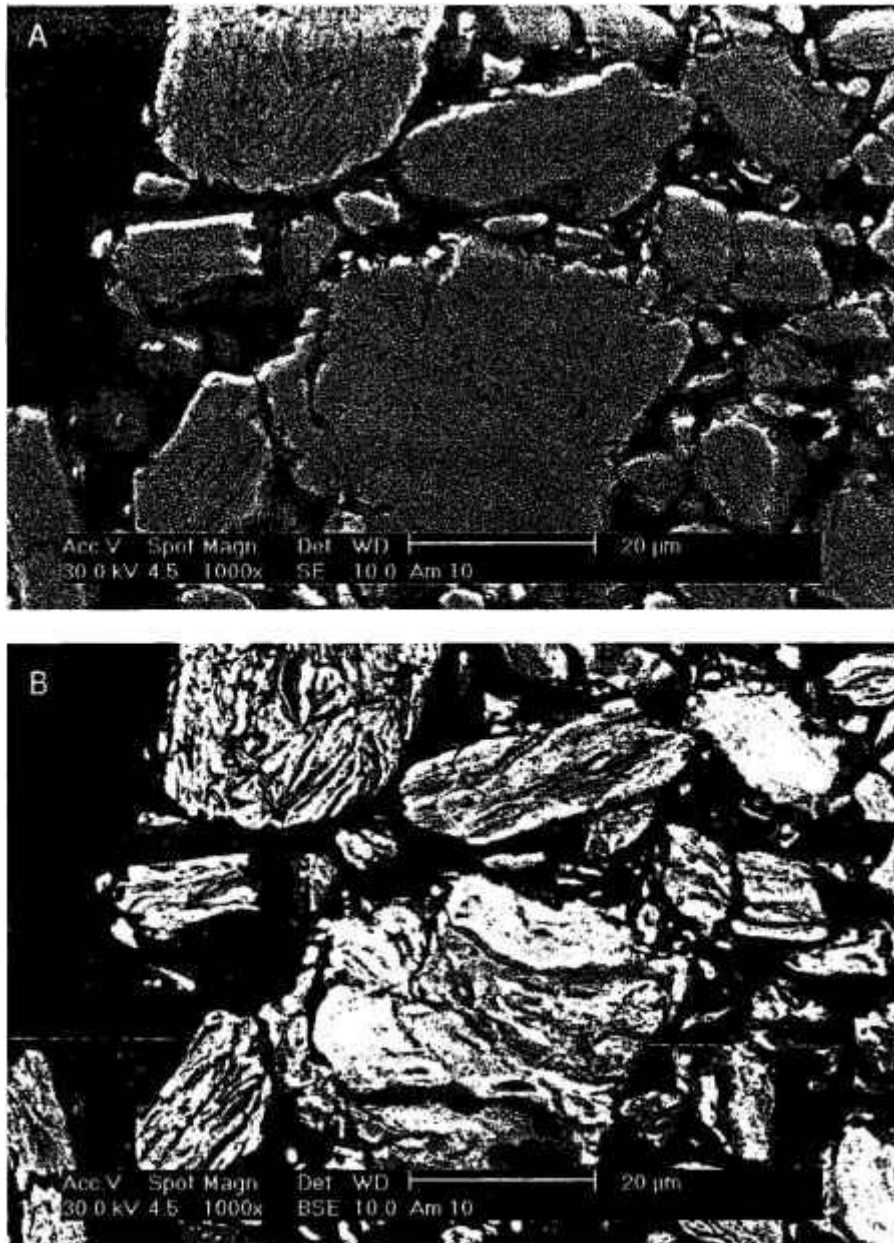
**FIGURA 5.5:** distribuição granulométrica do pó processado no moinho Spex durante 60 min



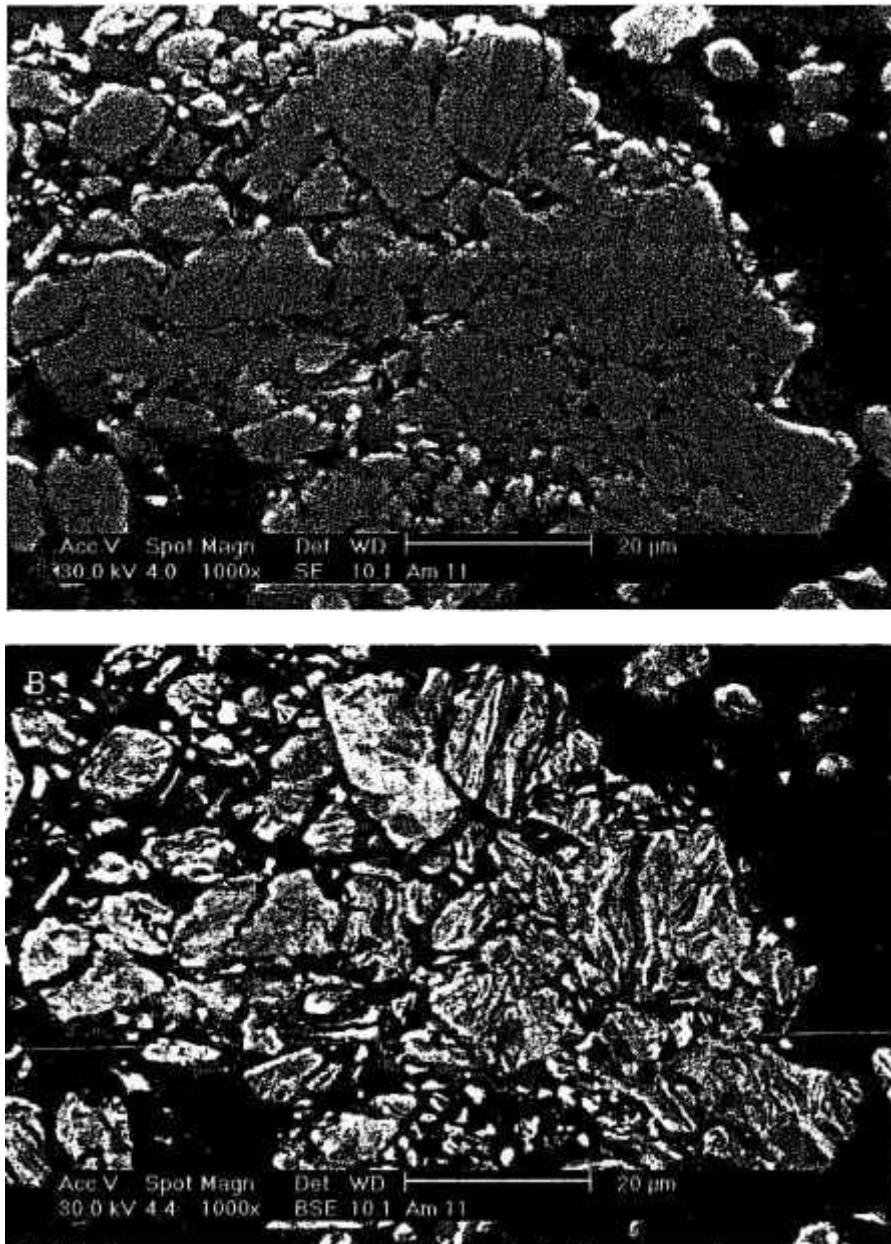
**FIGURA 5.6:** distribuição granulométrica do pó processado no moinho Spex durante 240 min

Nas FIG. 5.7A e 5.7B apresentam-se as micrografias dos produtos, obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons secundários e retroespalhados, respectivamente), para tempo de moagem igual a 30 min, para a composição 45:31:24 e relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  igual a 1/6.

Nas FIG. 5.8A e 5.8B são mostradas micrografias dos produtos com os mesmos parâmetros e variáveis, com exceção da relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  que, nestas duas fotos, foi igual a 1/9.



**FIGURA 5.7:** Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/6  
 Bolas de 4,8 mm – tempo: 30 min  
 A) Elétrons secundários: estrutura lamelar resultante da deformação das partículas, formando camadas alternadas  
 B) Elétrons retroespalhados: mesma região apresentada na FIG. 5.7A, estrutura lamelar mais facilmente visualizável



**FIGURA 5.8:** Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
 Bolas de 4,8 mm – tempo: 30 min  
 A) Elétrons secundários: nota-se a presença de estrutura lamelar, com deformação de partículas, como a presente na FIG. 5.7  
 B) Elétrons retroespalhados: mesma região apresentada na FIG. 5.8A, estrutura lamelar mais facilmente visualizável

Nas FIG. 5.9 a 5.15 apresentam-se as micrografias dos materiais processados, obtidas utilizando-se elétrons secundários ou retroespalhados,

para tempos de moagem 60, 240 e 480 min, para as composições 45:31:24 e 50:30:20 e para a relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/6.

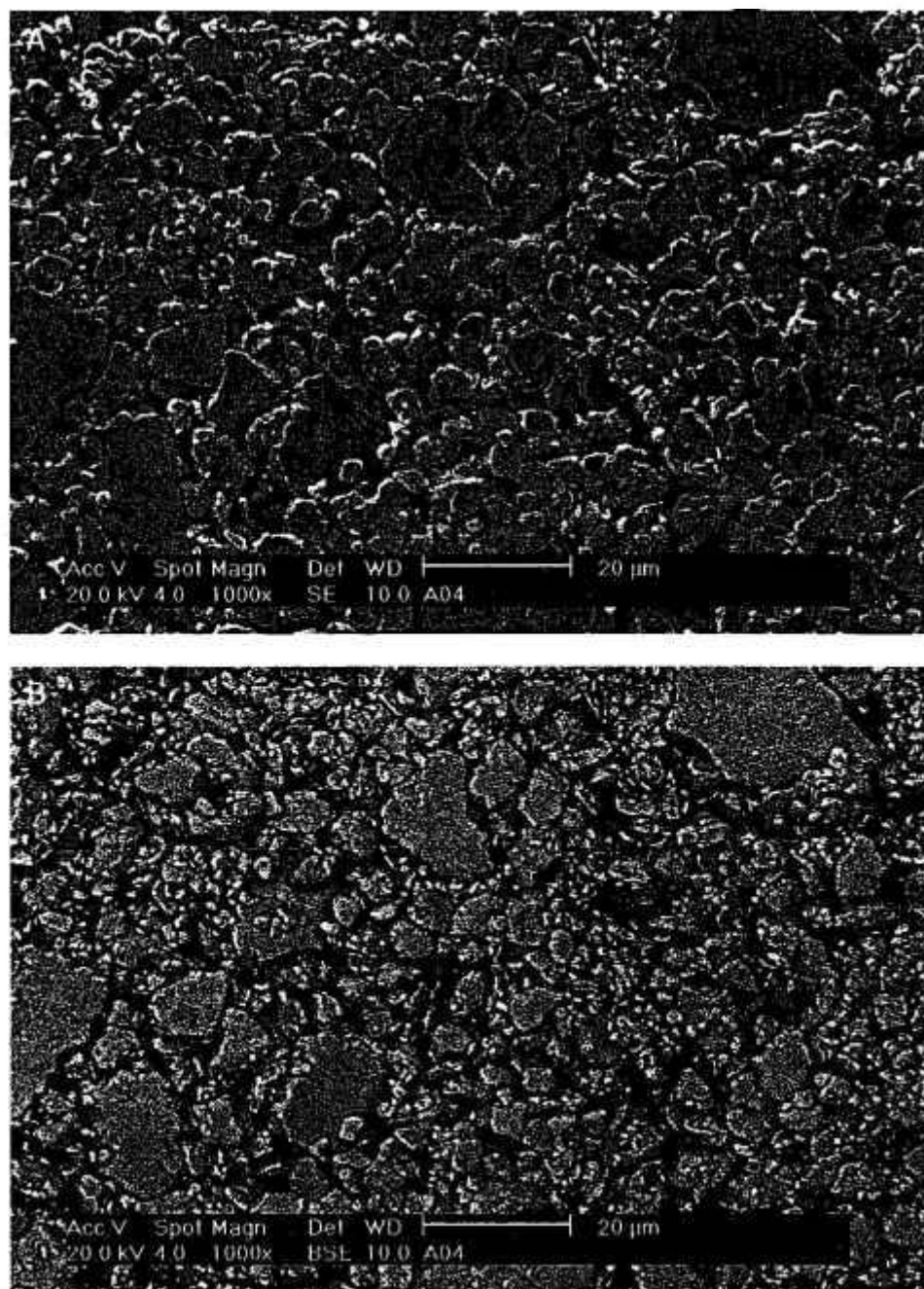


FIGURA 5.9: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/6 Bolas de 4,8 mm – tempo: 60 min  
A) Elétrons secundários: nota-se a distribuição heterogênea de tamanho de partículas  
B) Elétrons retroespalhados

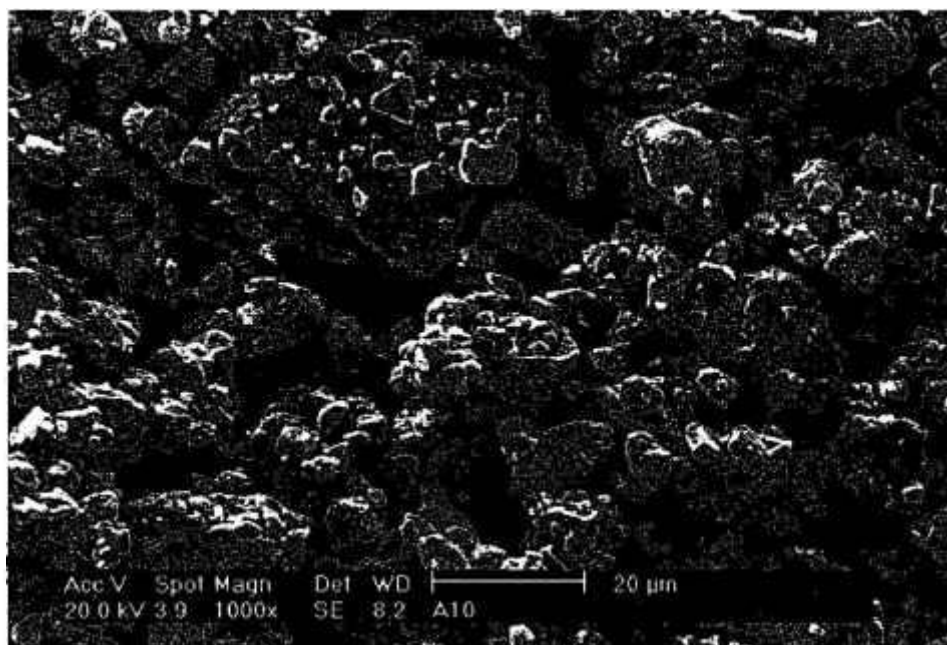


FIGURA 5.10: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 50:30:20 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/6 Bolas de 4,8 mm - tempo: 60 min Elétrons secundários

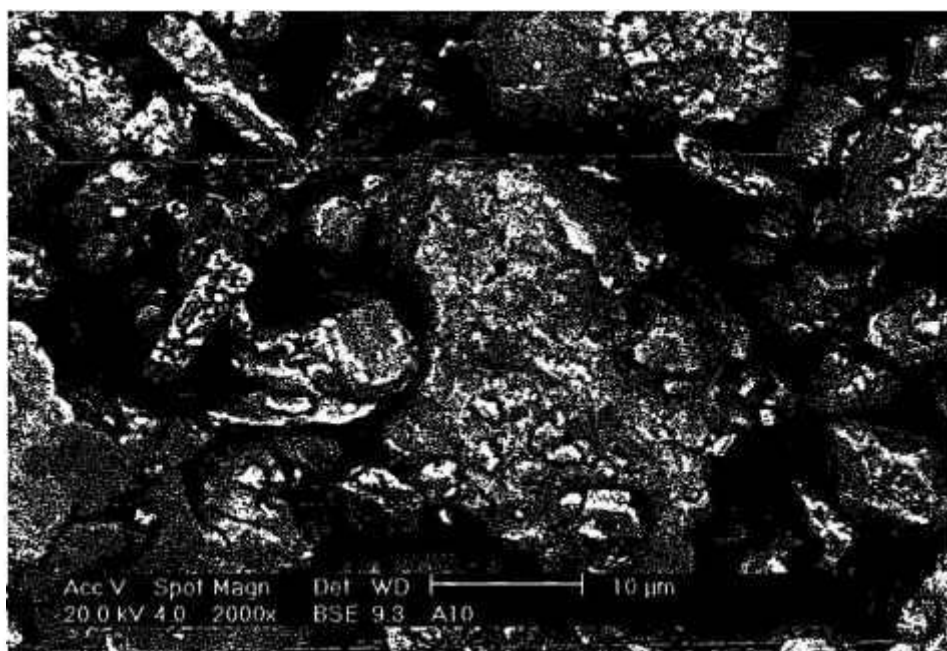


FIGURA 5.11: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 50:30:20 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/6 Bolas de 4,8 mm - tempo: 60 min Elétrons retroespalhados

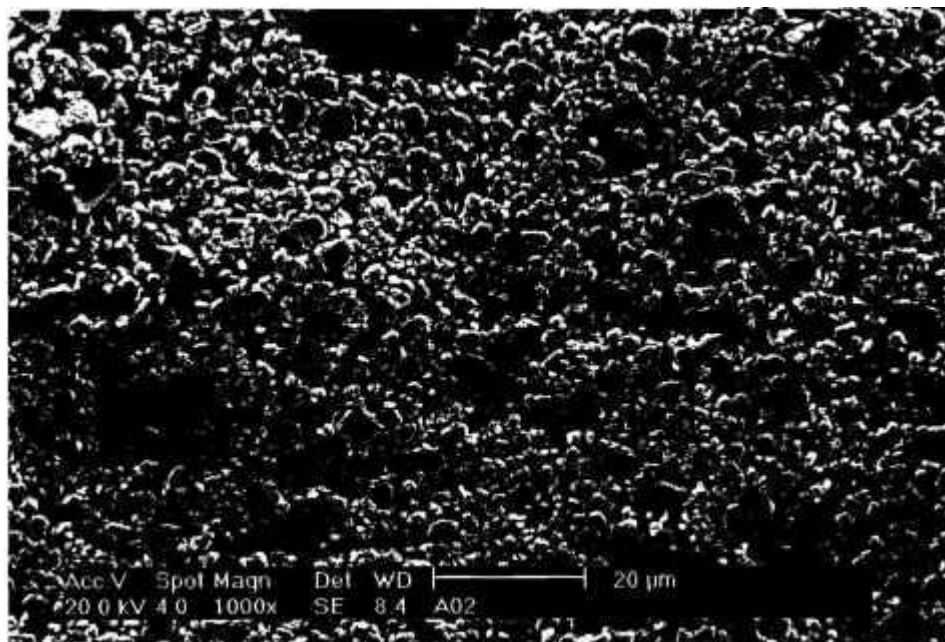


FIGURA 5.12: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/6  
Bolas de 4,8 mm - tempo: 240 min  
Elétrons secundários

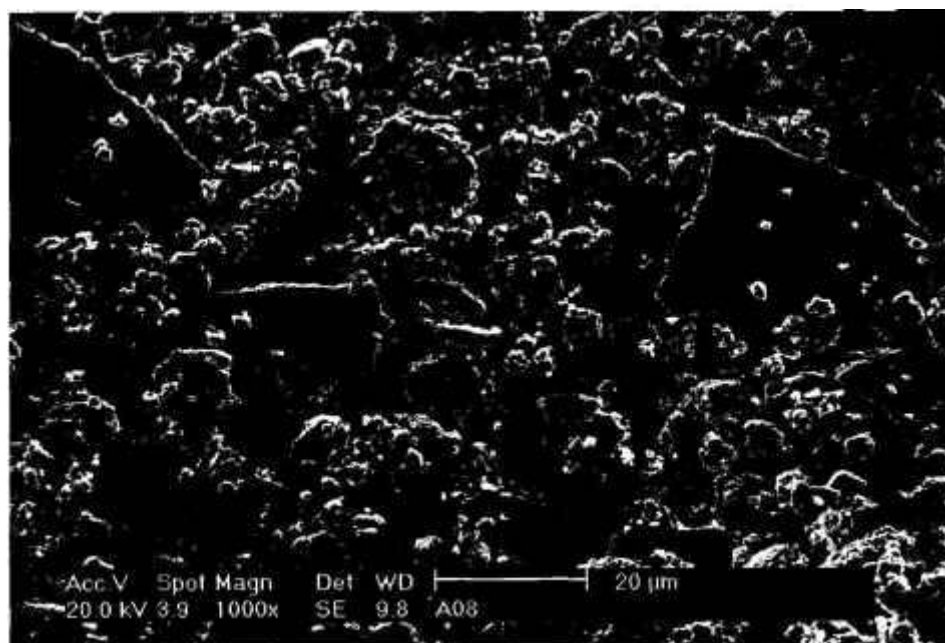


FIGURA 5.13: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 50:30:20 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/6  
Bolas de 4,8 mm - tempo: 240 min  
Elétrons secundários

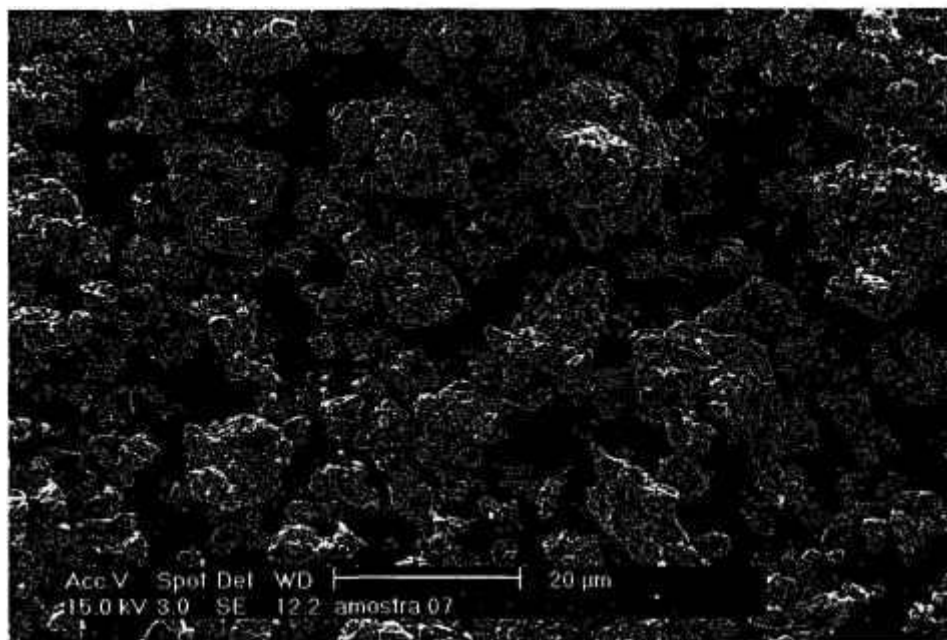


FIGURA 5.14: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/6  
Bolas de 4,8 mm – tempo: 480 min  
Elétrons secundários

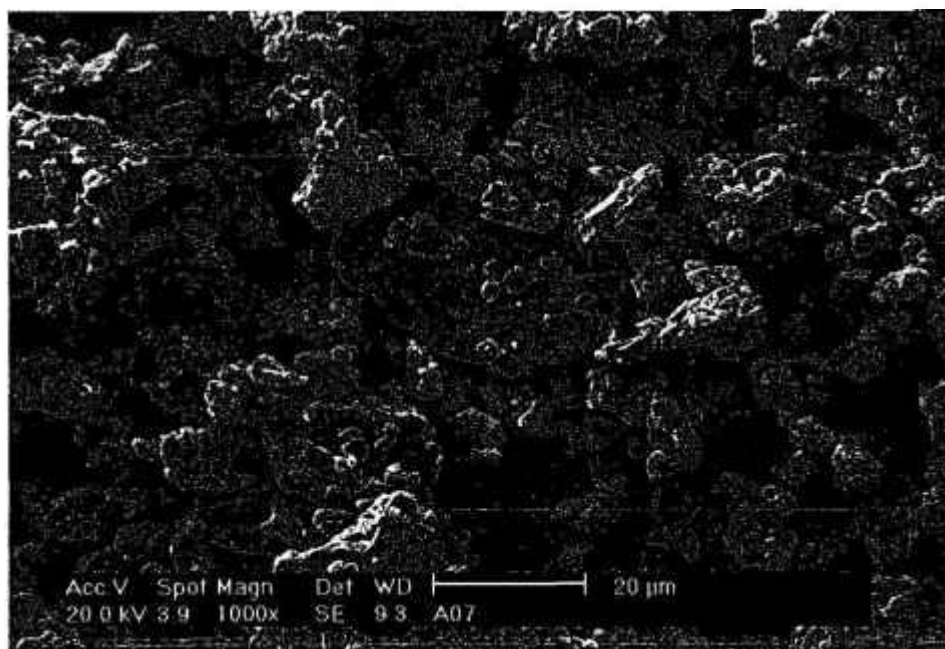


FIGURA 5.15: Micrografia (MEV) de material moído no Spex Pós 50:30:20 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/6  
Bolas de 4,8 mm – tempo: 480 min  
Elétrons secundários

### 5.1.1. Obtenção das fases $\text{Ag}_3\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$

A preparação da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  foi realizada pelo processamento no moinho Spex de carga com 73,2 % de Ag e 26,8 % de Sn (em massa), composição equivalente à fração molar 0,75 e 0,25, para a prata e o estanho, respectivamente. Tal valor corresponde à estequiometria desejada (3 átomos de Ag para 1 átomo de Sn).

Na FIG. 5.16 mostra-se o difratograma dos produtos obtidos.

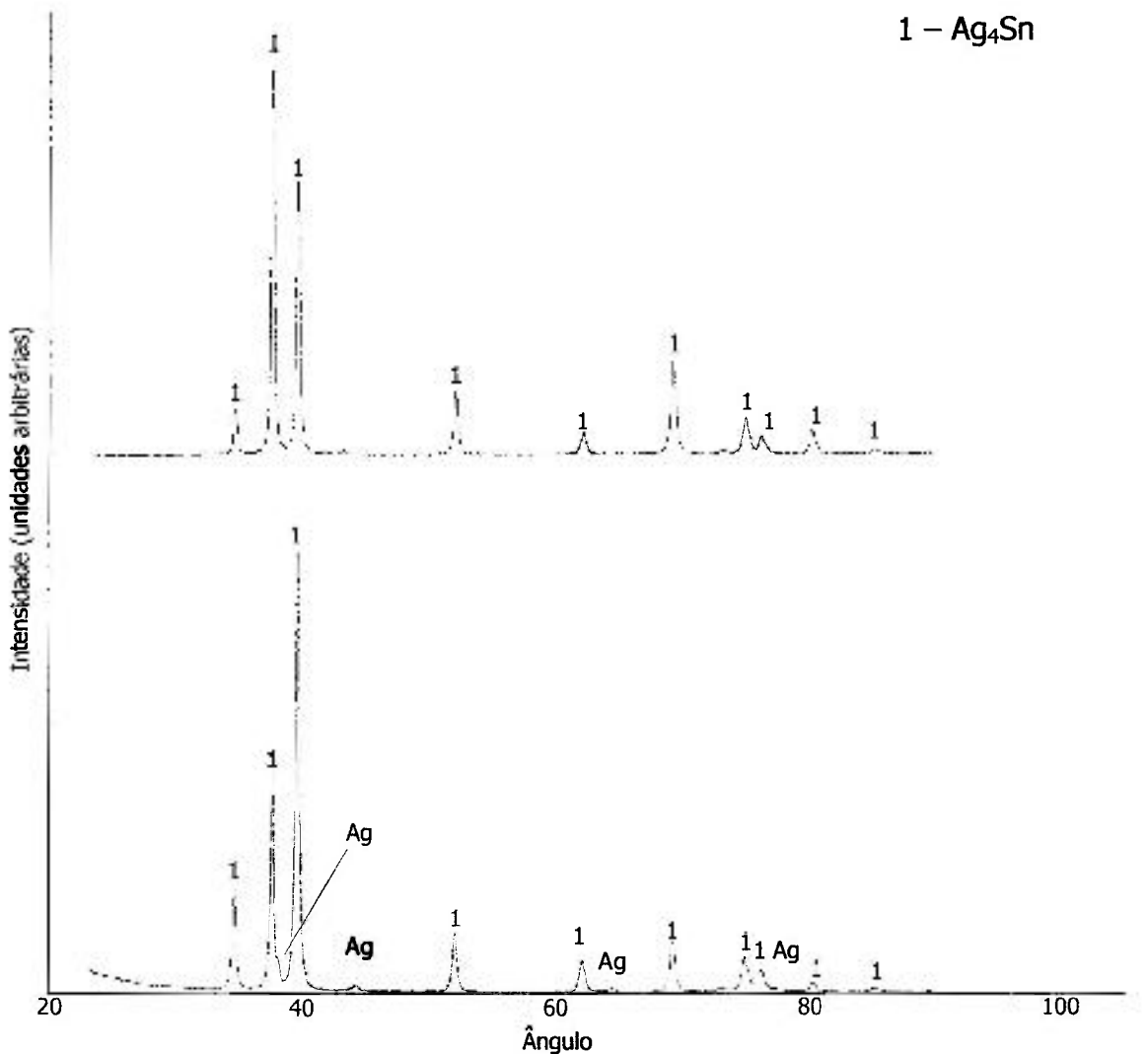


FIGURA 5.16: Difratograma do material processado no moinho Spex para obtenção da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , com material 3:1

Verifica-se que a fase do sistema Ag-Sn identificada como o produto do processamento foi a  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , já presente após processamento durante 60 min. A análise por fluorescência de raios-X indicou que o material possuía 79,5 %<sub>at</sub> de Ag e 20,5 %<sub>at</sub> de Sn, em composição equivalente a 4 átomos de Ag para cada átomo de Sn, correspondendo, portanto, à fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ .

No experimento para elaboração de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , utilizando-se excesso de Sn (relação molar 1:1), foram identificadas as fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e Sn, após processamento durante 240 min (4,0 h), conforme apresentado na FIG. 5.17. A composição do material, determinada por fluorescência de raios-X, indicou haver 63,0 %<sub>at</sub> de Ag e 37,0 %<sub>at</sub> de Sn.

1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$       4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$

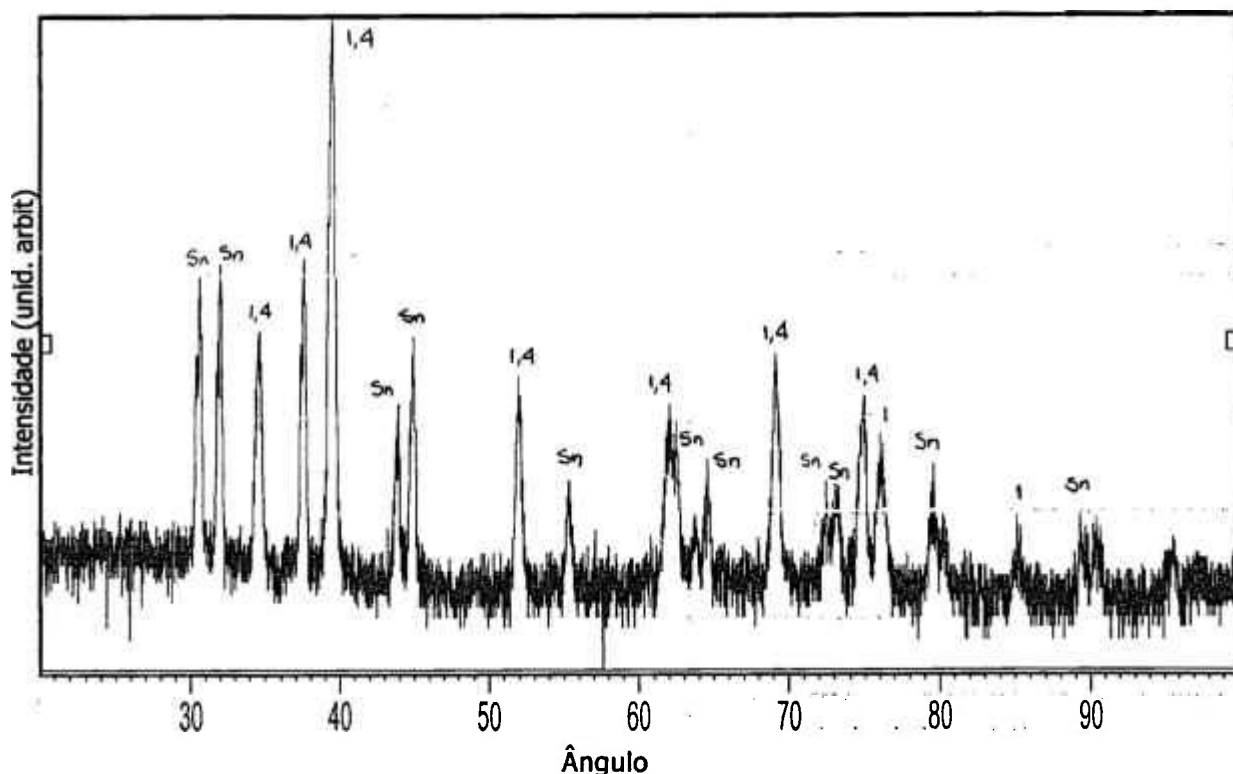


FIGURA 5.17: Difratoograma do material processado no moinho Spex para obtenção da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , com material 1:1

Nos experimentos para obtenção de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , a composição dos pós foi, em massa, igual a 38,4 % de Sn e 61,6 % de Cu, correspondentes, em fração molar, a 25 % e 75 %, respectivamente. De modo semelhante ao ocorrido nos demais experimentos realizados neste trabalho, nos dois tipos de moinho, a formação da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  foi uma etapa anterior ao surgimento da fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , embora não tenha desaparecido em tempos de processamento maiores. Os difratogramas correspondentes são apresentados na FIG. 5.18.

## 5.2. Moinho horizontal de alta energia Zoz CM-01

Na TAB. 5.2 são apresentadas as fases encontradas no material processado e as condições experimentais correspondentes. Por meio da técnica de análise por difração de raios-X foram identificadas as fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Estas fases foram obtidas nas duas composições testadas, 45:31:24 e 50:30:20 (foram utilizadas bolas de 4,8 mm e relação entre massa de pó e de bolas igual a 1/9). O difratograma do material com a composição 50:30:20 está mostrado na FIG. 5.19 e o da composição 45:31:24 é apresentado na FIG. 5.20.

TABELA 5.2: Fases encontradas no material processado no moinho Zoz

Composição do material	45:31:24	50:30:20
Tempo (min)	Fases	
60	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ e pós elementares	não foi determinado
240	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$
480	$\text{Ag}_3\text{Sn}$ , $\text{Ag}_4\text{Sn}$ e $\text{Cu}_3\text{Sn}$	não foi determinado

Para a composição 45:31:24, até 60 min (1,0 h), as fases presentes eram  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e os pós elementares (Ag, Sn e Cu). Após 240 min (4,0 h) de processamento verificou-se apenas a presença de

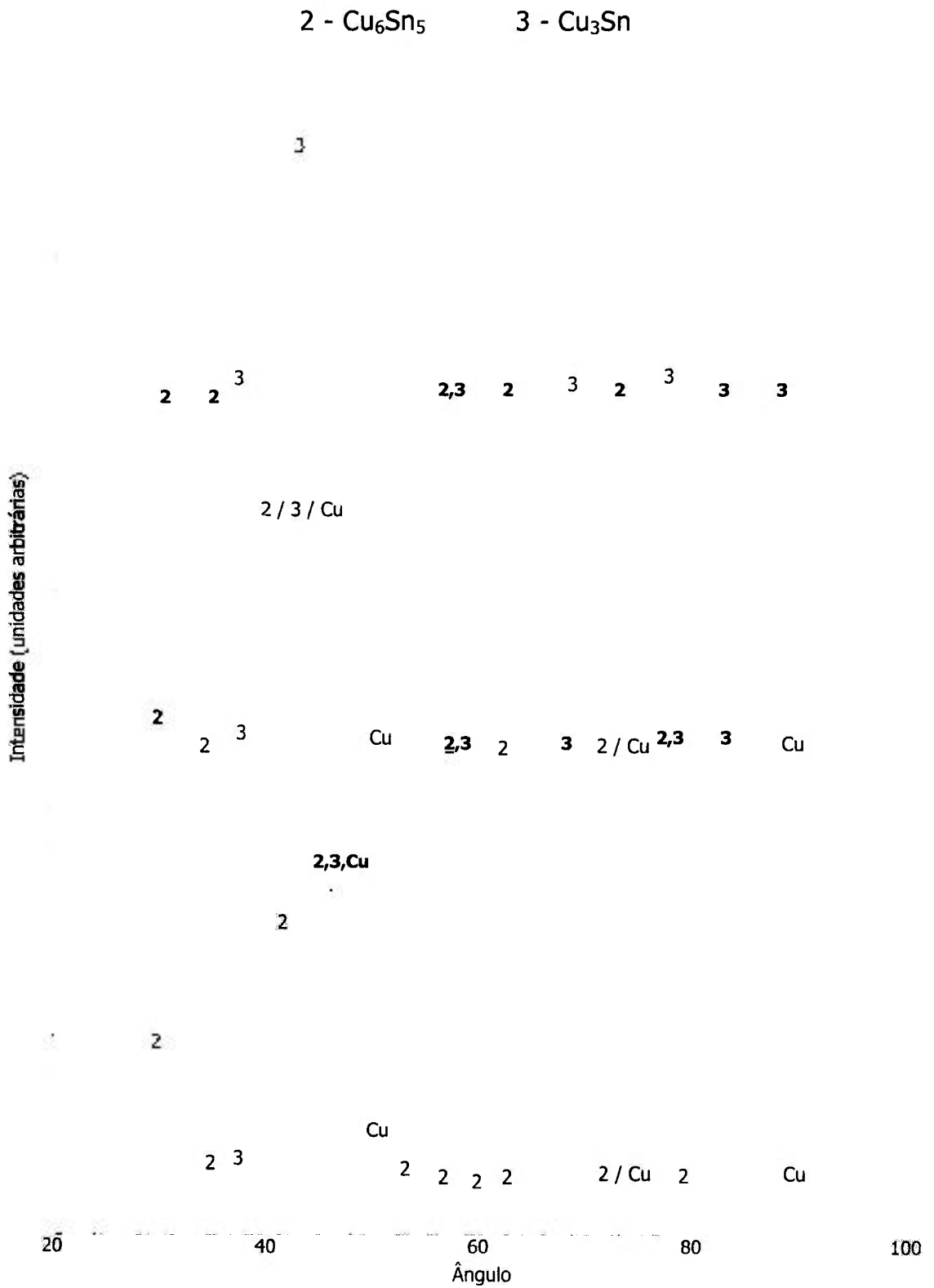


FIGURA 5.18: Difratoograma do material processado no moinho Spex para obtenção da fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$

$\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , não tendo sido detectadas a presença dos pós elementares nem a da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Este resultado também foi obtido na análise do material processado durante 480 min (8,0 h) de moagem.

A análise dos difratogramas mostrou a ocorrência de um alargamento dos picos, indicando que o material pode ter sofrido um processo de amorfização durante o processamento. As fases obtidas com o processamento no moinho Zoz foram, em termos qualitativos, similares às resultantes da moagem no moinho Spex.

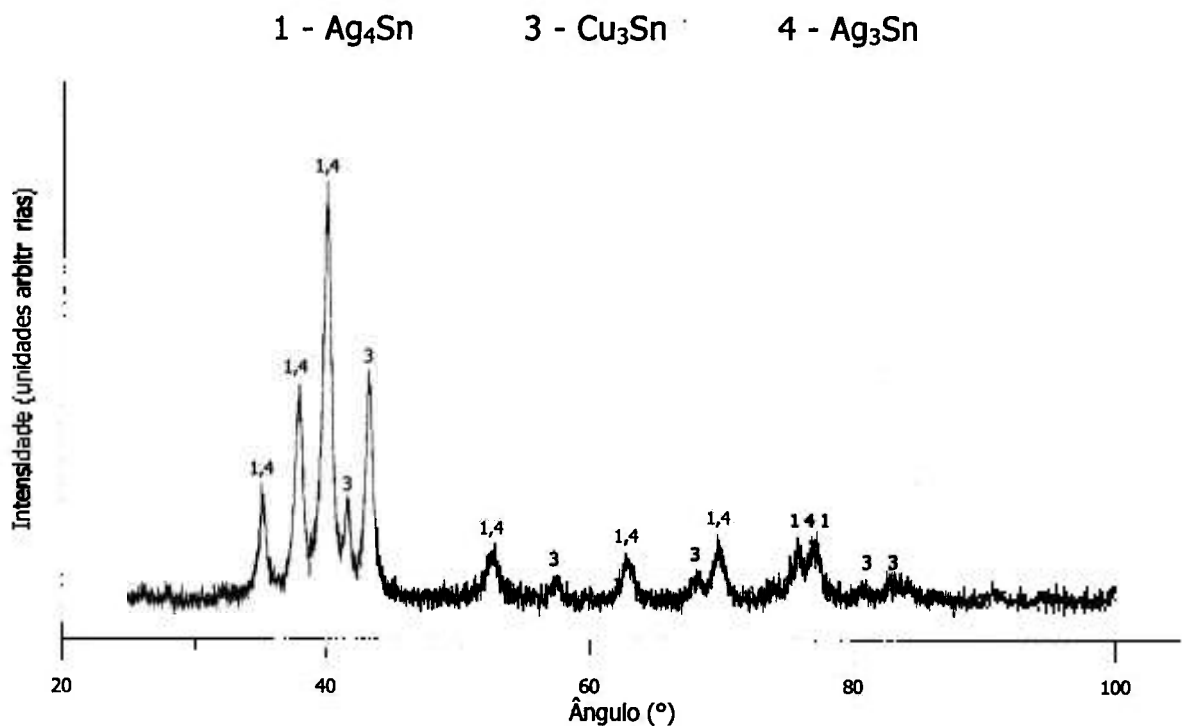


FIGURA 5.19: Difratograma do material processado no moinho Zoz  
Composição 50:30:20 – relação 1/9 – bolas: 4,8 mm  
Tempo de processamento: 240 min (4,0 h)

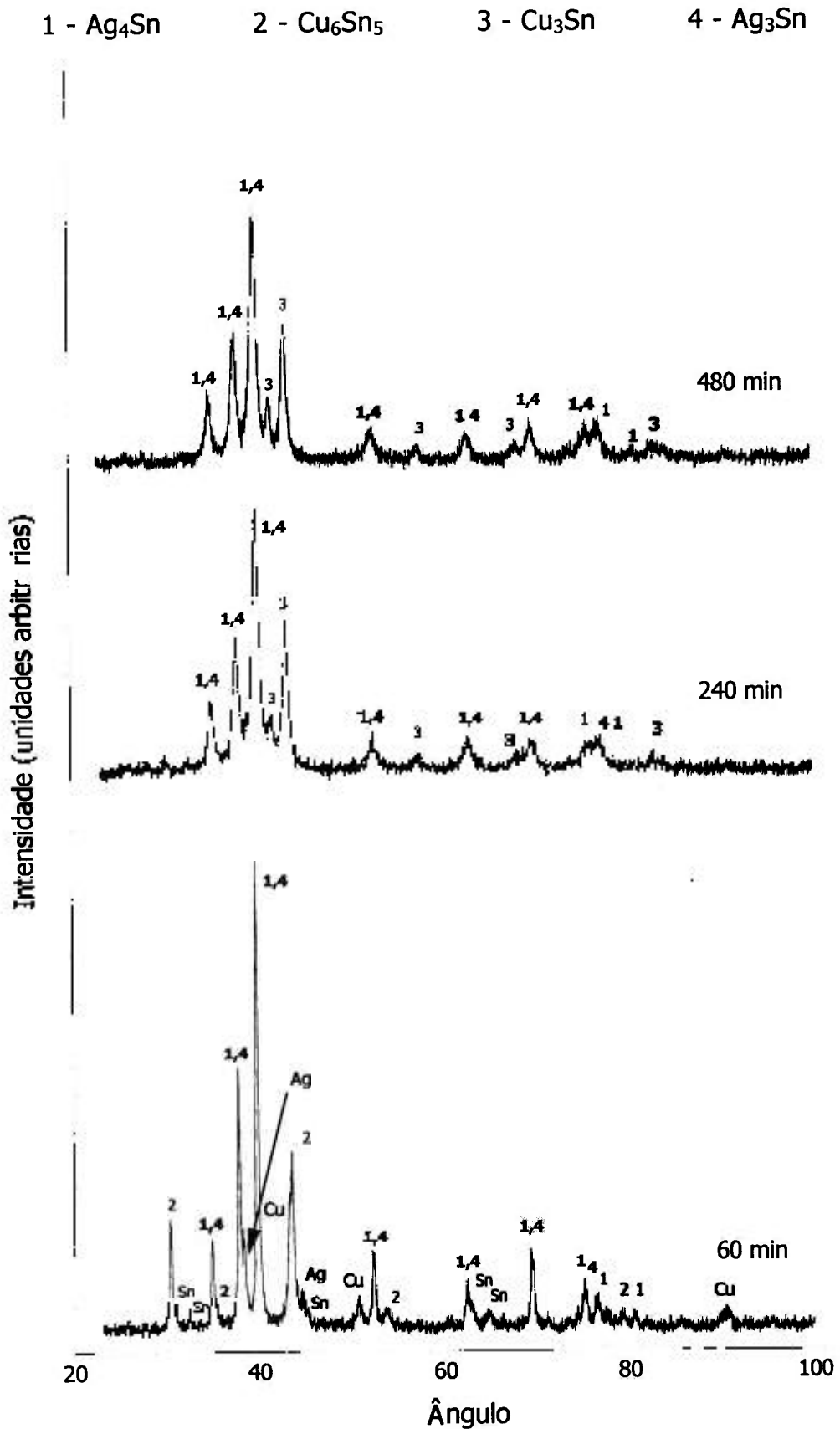
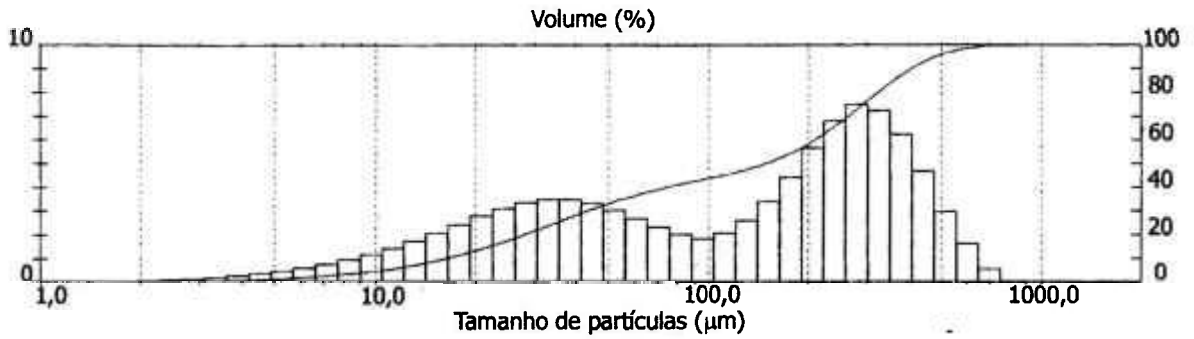
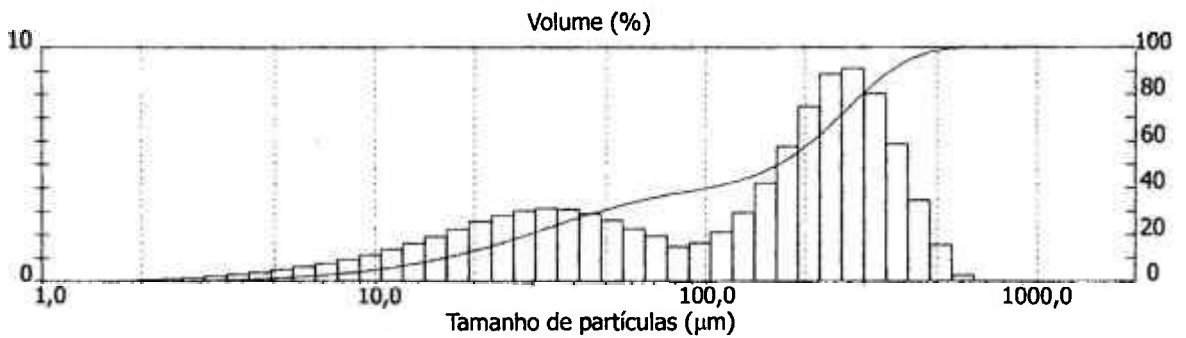


FIGURA 5.20: Difratoograma do material processado no moinho Zoz  
Composição 45:31:24 – relação 1/9 – bolas: 4,8 mm

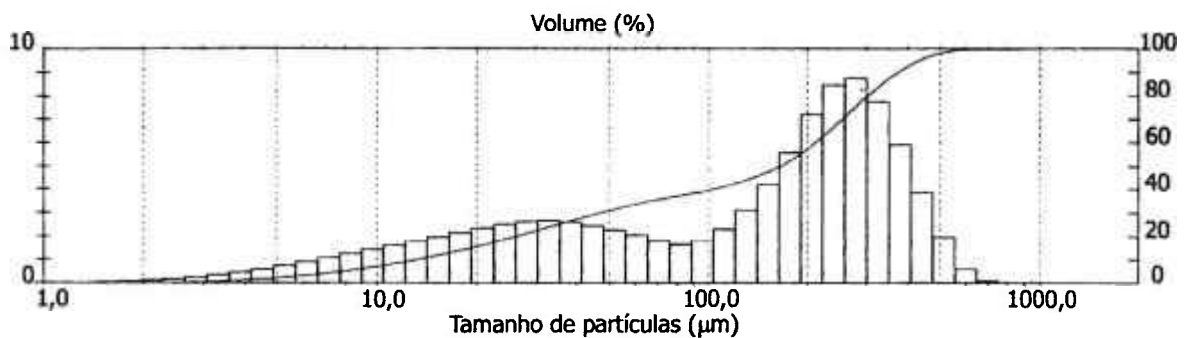
Nas FIG. 5.21 a 5.23 são mostradas as distribuições de tamanho, para tempos de processamento iguais a 60, 240 e 480 min (1,0, 4,0 e 8,0 h, respectivamente). Nota-se que a distribuição é bimodal nos três casos.



**FIGURA 5.21:** distribuição granulométrica do pó processado no moinho Zoz durante 60 min (1,0 h)



**FIGURA 5.22:** distribuição granulométrica do pó processado no moinho Zoz durante 240 min (4,0 h)



**FIGURA 5.23:** distribuição granulométrica do pó processado no moinho Zoz durante 480 min (8,0 h)

Além disso, os resultados, no tocante ao tamanho médio, foram similares após 240 e 480 min (4,0 e 8,0 h, respectivamente) de processamento no Zoz. Os valores são mostrados na TAB. 5.3.

TABELA 5.3: tamanho médio dos pós processados no moinho Zoz

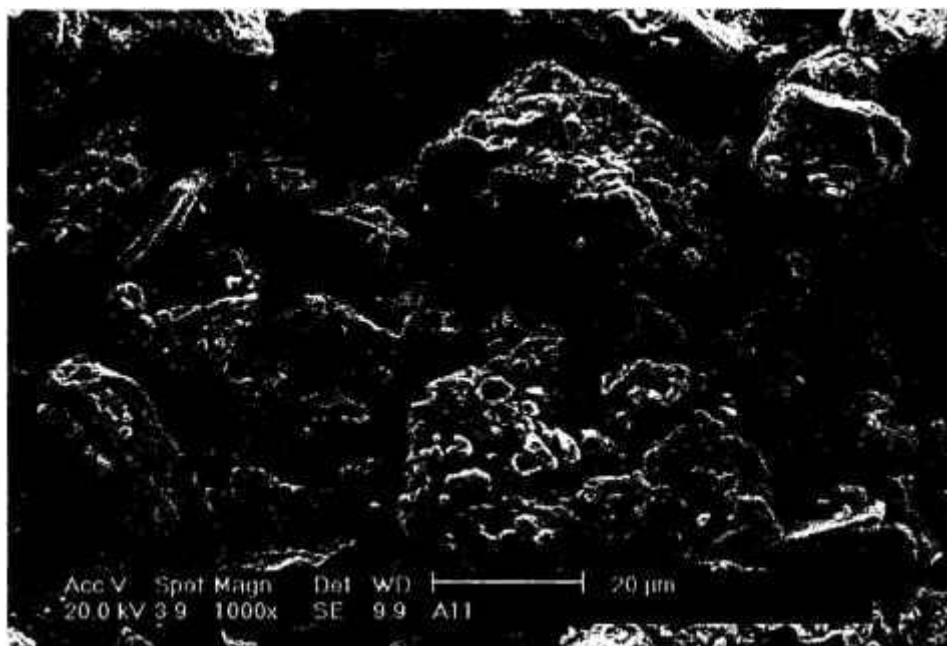
tempo de processamento (min)	60	240	480
tamanho ( $\mu\text{m}$ )	148,37	166,16	164,74

Nas FIG. 5.24 a 5.27 apresentam-se as micrografias dos produtos, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando-se elétrons secundários ou retroespalhados, para tempos de moagem 60, 240 e 480 min, (1,0, 4,0 e 8,0 h, respectivamente) para a composição 45:31:24 e relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$  1/9.

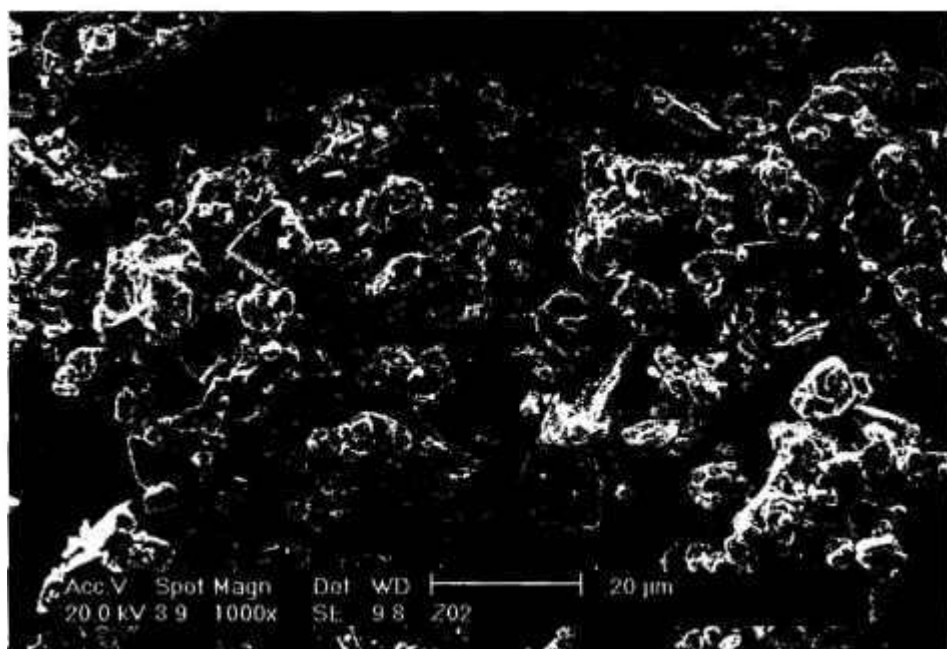
### 5.3. Contaminação do produto

Como, no caso do moinho Spex, os experimentos foram realizados em recipiente de polietileno, analisou-se o material para verificar se teria ocorrido contaminação pela incorporação de C, proveniente das paredes do recipiente. A análise indicou a presença de 0,47 % (4700 ppm) de C.

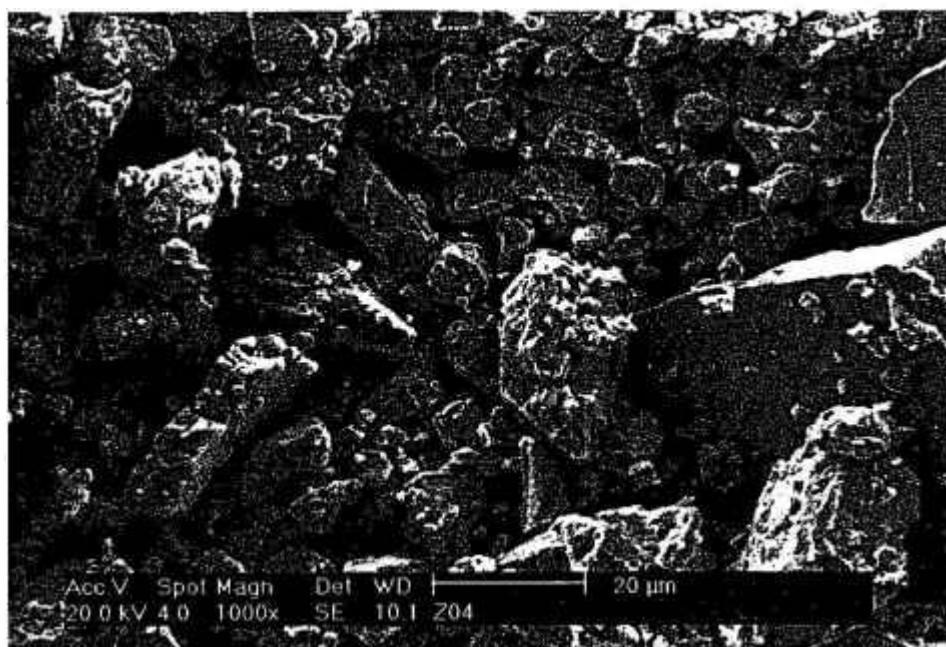
Além disso, também foi determinado o teor de O presente no material processado, que, de acordo com a análise, apresentava 0,55 % (5500 ppm) deste elemento. Verificou-se ainda, por meio de EDS, que o produto obtido com o processamento também apresenta contaminação por Fe.



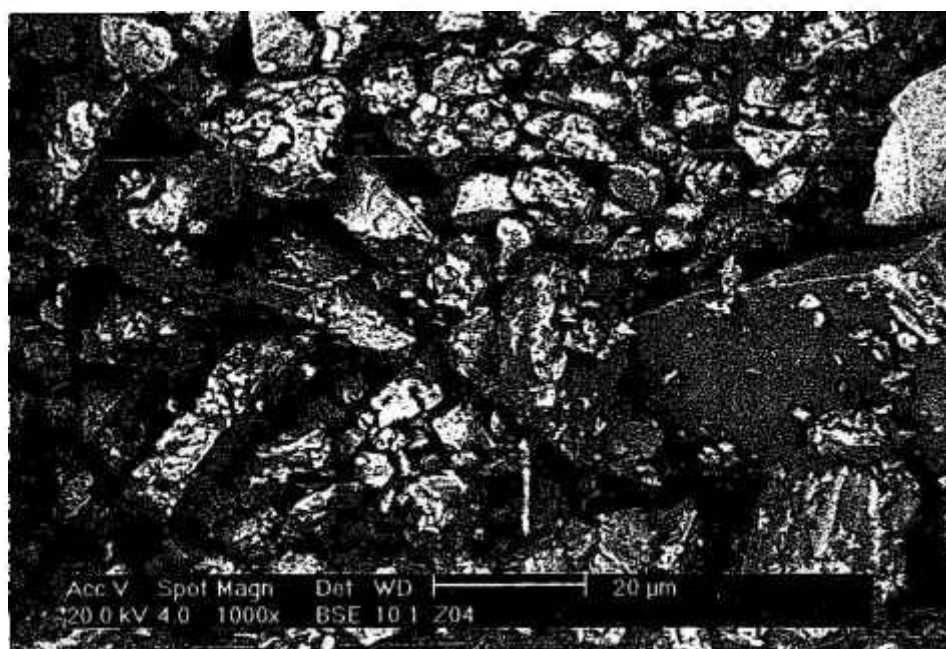
**FIGURA 5.24:** Micrografia (MEV) de material moído no Zoz  
Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
Bolas de 4,8 mm – tempo: 60 min  
Elétrons secundários



**FIGURA 5.25:** Micrografia (MEV) de material moído no Zoz  
Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
Bolas de 4,8 mm – tempo: 240 min  
Elétrons secundários



**FIGURA 5.26:** Micrografia (MEV) de material moído no Zoz Pós 45:31:24 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/9 Bolas de 4,8 mm - tempo: 480 min Elétrons secundários



**FIGURA 5.27:** Micrografia (MEV) de material moído no Zoz Pós 45:31:24 - Relação  $m_{pó}/m_{bolas}$ : 1/9 Bolas de 4,8 mm - tempo: 480 min Elétrons retroespalhados

#### 5.4. Testes de amalgamação

O parâmetro adotado foi a carga de pó igual a 0,30 g, que corresponde à capacidade de um dos tipos de cápsula (recipiente para acondicionar o pó e o mercúrio) para preparação no amalgamador automático. Para a obtenção das relações entre  $m_{pó}$  e  $m_{Hg}$  analisadas neste trabalho, foram utilizados valores múltiplos na pesagem do pó e do mercúrio. O pó foi previamente peneirado, separando-se a fração com tamanho de partículas entre 25 e 53  $\mu m$ .

Nas TAB. 5.4 e 5.5 apresentam-se os resultados dos experimentos de amalgamação, efetuados nos moinhos Spex e Zoz, respectivamente, indicando-se a relação entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva.

TABELA 5.4: Relação mínima entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva no Spex

composição	relação $m_{pó} / m_{bolas}$	diâmetro de bolas (mm)	relação $m_{pó} / m_{Hg}$ mínima
45:31:24	1/6	4,8	1/2
	1/9	2/9	> 1/2
50:30:20	1/6	4,8	1/1,5

No caso dos ensaios realizados no moinho Zoz, trabalhou-se com a relação  $m_{pó} / m_{bolas}$  igual a 1/9, tendo sido utilizadas bolas com diâmetro igual a 4,8 mm.

Embora o brilho metálico característico estivesse presente, o material amalgamado já era retirado da cápsula endurecido, sem possibilidade de utilização em restauração odontológica, *i.e.*, tempo de trabalho igual a zero. Para quantidades menores de mercúrio, não houve a formação de uma massa coesa de amálgama.

TABELA 5.5: Relação mínima entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva no Zoz

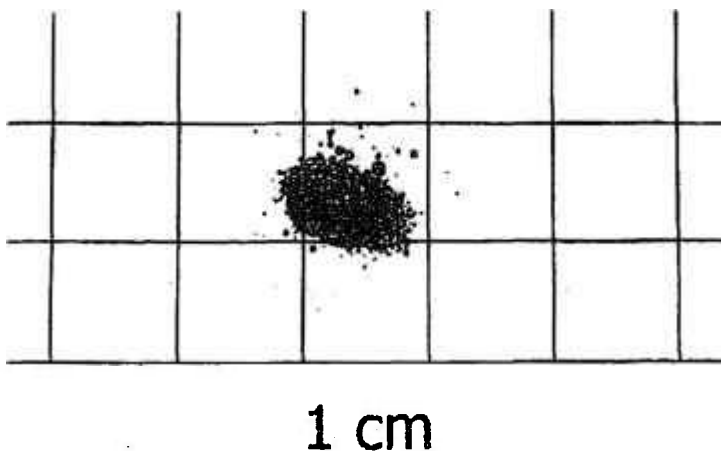
composição	relação $m_{pó} / m_{Hg}$ mínima
45:31:24	1/1,5
50:30:20	1/1,5

Nas FIG. 5.28 a 5.33 são apresentados os produtos da etapa de amalgamação, para os dois tipos de moinho. Nas FIG. 5.28 e 5.29 são apresentados o resultado da amalgamação de pós processados no Spex e no Zoz, respectivamente, nos dois casos com composição 45:31:24, relação  $m_{pó}/m_{bolas}$  igual a 1/9 e relação  $m_{pó}/m_{Hg}$  igual a 1/1.

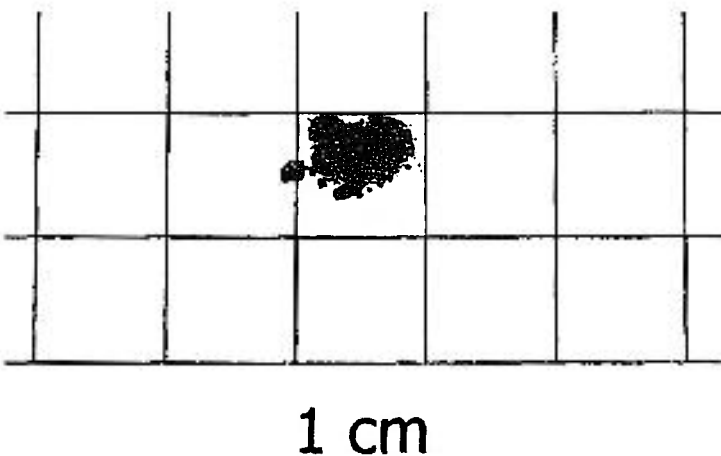
A quantidade de mercúrio foi insuficiente para a reação de amalgamação. O material manteve o aspecto inicial, pós de coloração acinzentada, embora tenha ocorrido a formação de grânulos.

Nas FIG. 5.30 e 5.31, as fotos mostram o produto resultante da amalgamação de pós processados no Spex, com a mesma relação  $m_{pó}/m_{bolas}$  igual a 1/6. Na FIG. 5.30, a composição do pó era 45:31:24, com relação  $m_{pó}/m_{Hg}$  igual a 1/2. Na FIG. 5.31, o material tinha a composição 50:30:20 e relação  $m_{pó}/m_{Hg}$  igual a 1/1,5. Embora tenha havido amalgamação do pó, o tempo de trabalho foi nulo e a quantidade de mercúrio necessária muito superior ao recomendado (no máximo, deveria obedecer à relação 1:1).

Nas FIG. 5.32 e 5.33, os experimentos de amalgamação foram efetuados com material processado no moinho Zoz. A relação  $m_{pó}/m_{bolas}$  nos dois casos era igual a 1/9, tendo sido utilizada a mesma relação  $m_{pó}/m_{Hg}$  igual a 1/1,5. Na FIG. 5.32 a composição era 45:31:24, enquanto que, na FIG. 5.33, era 50:30:20. De modo similar ao ocorrido nos experimentos com pó moído no Spex, a utilização de quantidade de mercúrio superior à recomendada levou à formação de amálgama, mas com tempo de trabalho igual a zero.



**FIGURA 5.28:** Amálgama com pó processado no Spex  
Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/1: não houve  
formação de amálgama característico  
na trituração. O material resultante  
apresentou-se na forma de pó e  
grânulos

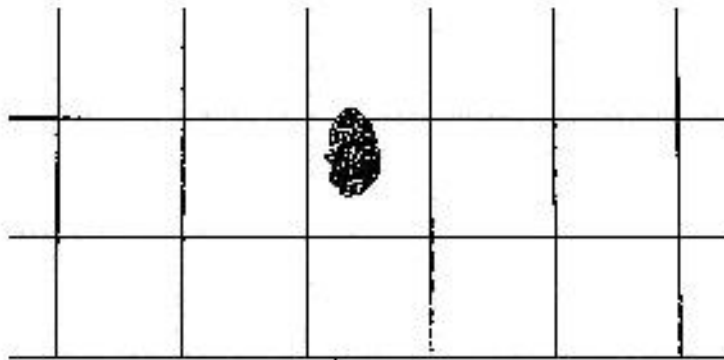


**FIGURA 5.29:** Amálgama com material processado no Zoz  
Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/1: A quantidade  
de mercúrio foi insuficiente para a  
formação de amálgama, com produto  
resultante na forma de pó e grânulos



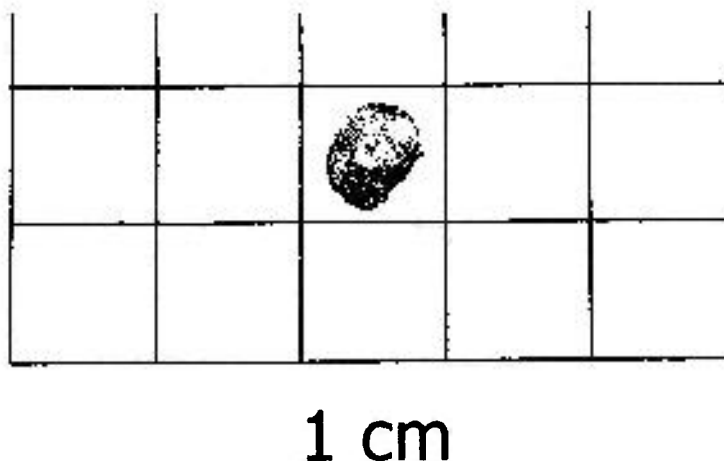
1 cm

FIGURA 5.30: Amálgama com pó processado no Spex Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/6  
Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/2: a formação de amálgama requereu o dobro da quantidade de mercúrio, com tempo de trabalho zero.

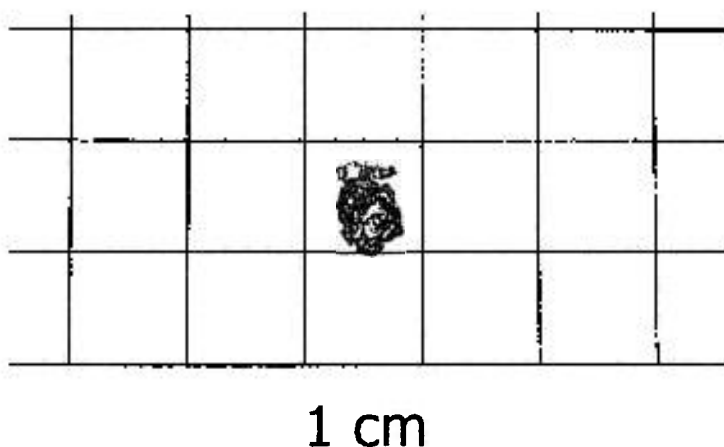


1 cm

FIGURA 5.31: Amálgama com pó processado no Spex Pós 50:30:20 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/6  
Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/1,5: formação de amálgama com tempo de trabalho zero.



**FIGURA 5.32:** Amálgama com pó processado no Zoz  
 Pós 45:31:24 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
 Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/1,5: formação de  
 amálgama característico, mas com  
 tempo de trabalho zero.



**FIGURA 5.33:** Amálgama com pó processado no Zoz  
 Pós 50:30:20 - Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{bolas}}$ : 1/9  
 Relação  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$ : 1/1,5: formação de  
 amálgama com tempo de trabalho  
 zero.

Os testes de amalgamação, realizados no Departamento de Materiais Dentários, da Faculdade de Odontologia da USP, mostraram que os produtos obtidos com o processamento nos moinhos Spex e Zoz, sem passarem pela etapa de tratamento térmico, somente reagiram com o

mercúrio formando uma massa coesa e homogênea para quantidades de mercúrio líquido superiores a 1,5 vezes a quantidade de pó (ambas em massa).

#### 5.4.1. Testes de amalgamação após tratamento térmico

Amostras do material processado no moinho Zoz, submetidas ao tratamento térmicos, a 373 K (100 °C) ou a 453 K (180 °C), ambos durante 24 h, também foram amalgamadas nas mesmas condições do item 5.3.

#### Testes de amalgamação.

Nas TAB. 5.6 e 5.7 apresentam-se os resultados dos experimentos de amalgamação dos materiais submetidos aos processos de tratamento térmico, a 373 (100 °C) e a 453 K (180 °C), respectivamente, indicando-se a relação entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva.

TABELA 5.6: Relação mínima entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva, após tratamento térmico a 373 K (100 °C), durante 24h

composição	relação $m_{\text{pó}} / m_{\text{Hg}}$ mínima
45:31:24	1/1,25
50:30:20	1/1,25

Os pós que passaram pelas etapas de tratamento térmico e o material amalgamado foram analisados por meio de difração de raios-X, para determinação das fases presentes.

TABELA 5.7: Relação mínima entre a massa de pó e a de mercúrio com a qual a reação de amalgamação foi efetiva, após tratamento térmico a 453 K (180 °C), durante 24h

composição	relação $m_{\text{pó}} / m_{\text{Hg}}$ mínima
45:31:24	1/1
50:30:20	1/1,25

Na FIG. 5.34, o difratograma corresponde à análise do produto comercial, utilizado como referência.

2 -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$

5 -  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$

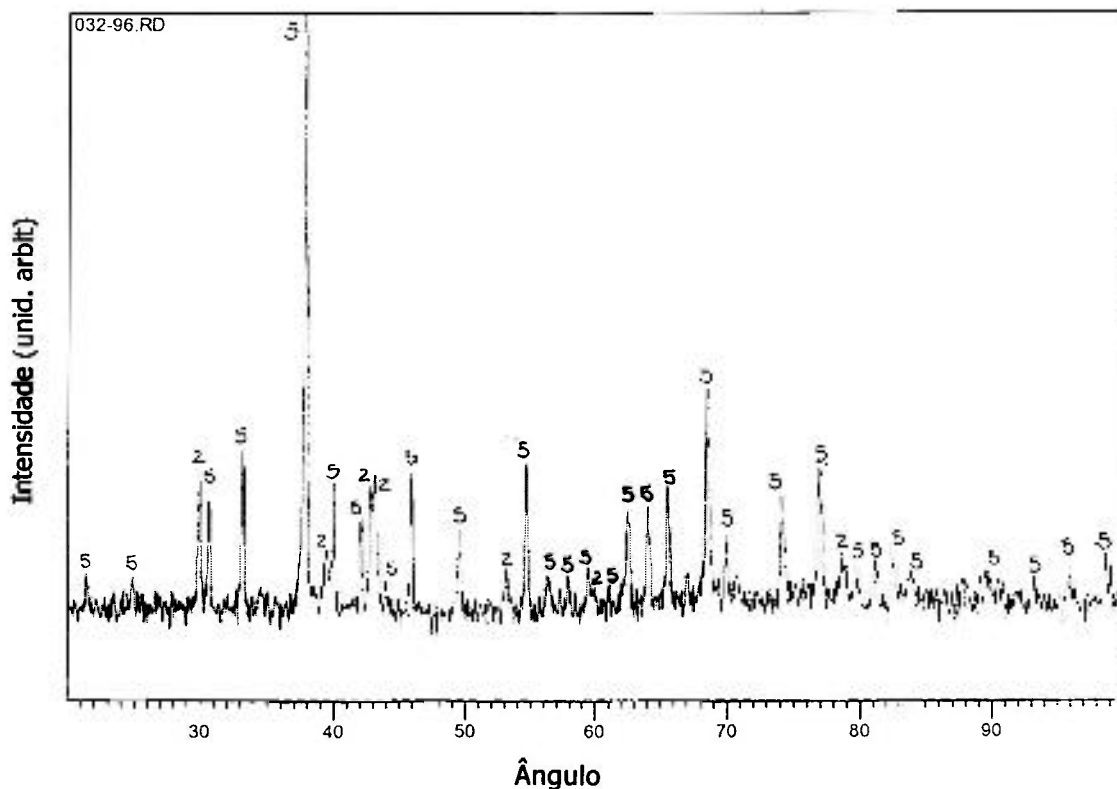


FIGURA 5.34: Difratograma do amálgama preparado com o produto comercial

As fases presentes são  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  ( $\gamma_1$ ) e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ), que são as esperadas na amalgamação de pó com alto teor de cobre. Nas FIG. 5.35 e 5.36 são apresentados os difratogramas dos pós processados no moinho Zoz, tratado termicamente a 453 K e sem tratamento, respectivamente.

No difratograma ilustrado na FIG. 5.35, correspondente ao amálgama de pó tratado termicamente, verifica-se que as fases presentes são as mesmas apresentadas pelo pó comercial. Analisando-se o difratograma do pó que não foi tratado termicamente, mostrado na FIG. 5.36, verifica-se que, além das fases esperadas,  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  ( $\gamma_1$ ) e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  ( $\eta$ ), houve o surgimento de outra fase do sistema Cu-Sn, denominada de  $\delta_r$ , cuja fórmula é  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ .

2 -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$       5 -  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$

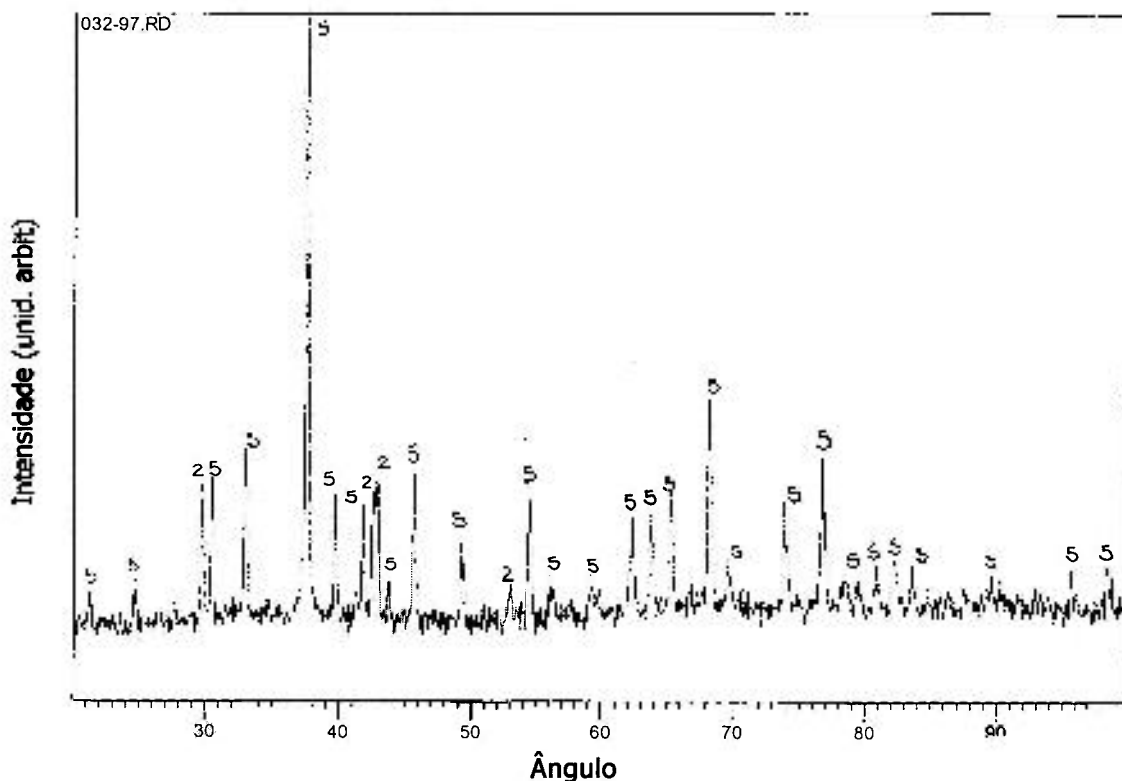


FIGURA 5.35: Difratograma do amálgama preparado com o pó (45:31:24) moído no Zoz e tratado termicamente a 453 K

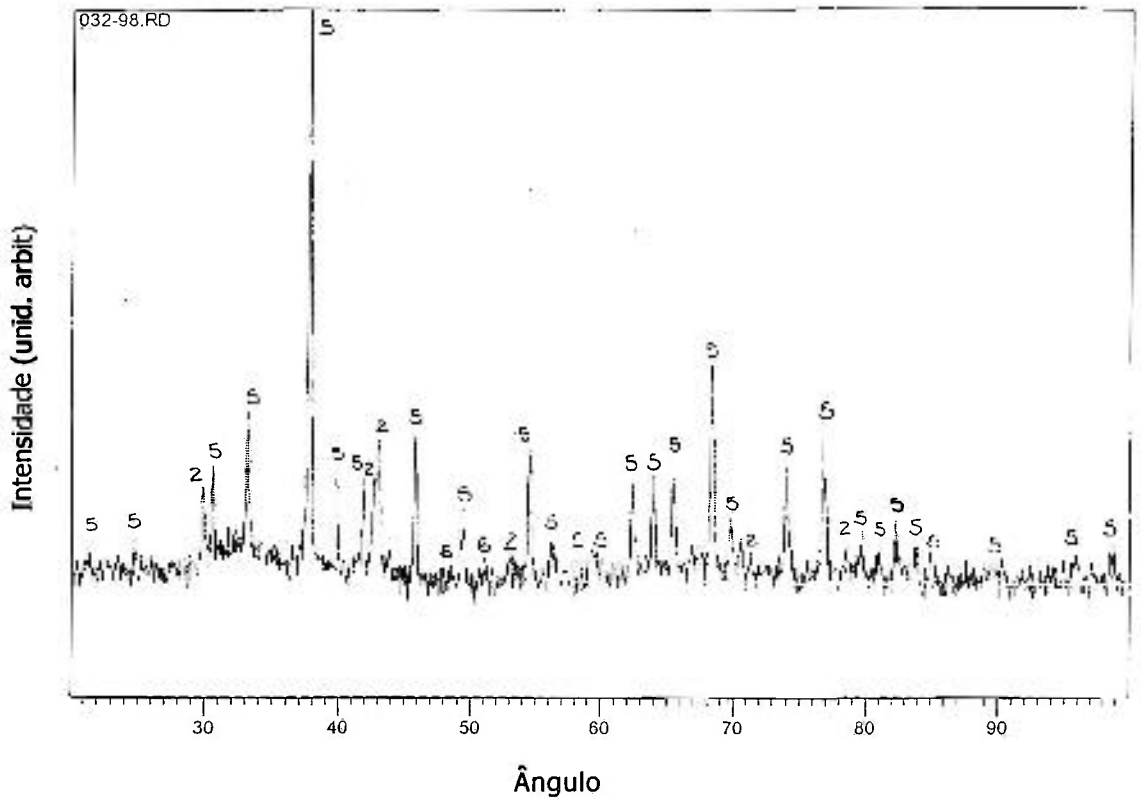
2 -  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ 5 -  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$ 6-  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ 

FIGURA 5.36: Difratoograma do amálgama preparado com o pó (45:31:24) moído no Zoz, sem tratamento térmico

Nas FIG. 5.37 a 5.40 são apresentados os difratogramas dos pós, submetidos a tratamento térmico. Nas FIG. 5.37 e 5.38, o pó, com composição 45:31:24, foi tratado a 373 (100 °C) e 453 K (180 °C), respectivamente. Nas FIG. 5.39 e 5.40, o pó, com composição 50:30:20, foi tratado a 373 e 453 K, respectivamente. De acordo com as análises, verifica-se que as fases são as mesmas em relação ao material não submetido ao tratamento térmico, notando-se a presença de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

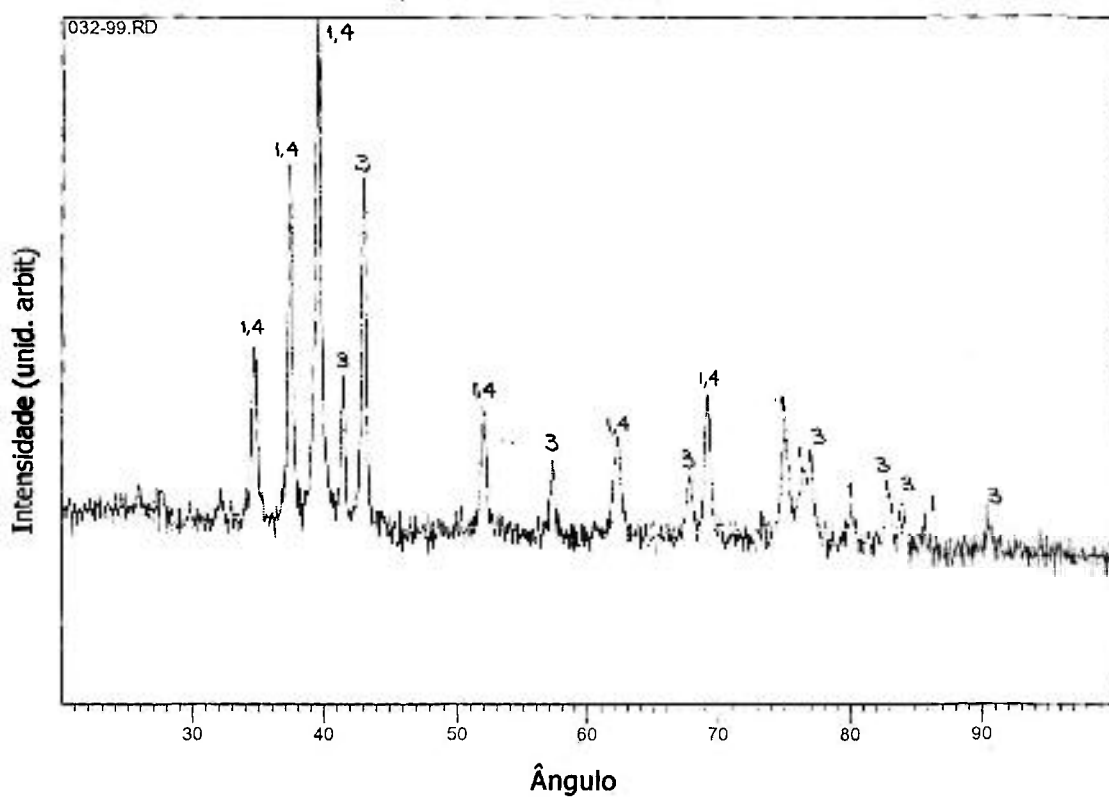
1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ 3 -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 

FIGURA 5.37: Difratoograma do pó (45:31:24) moído no Zoz, tratado termicamente a 373 K (100 °C)

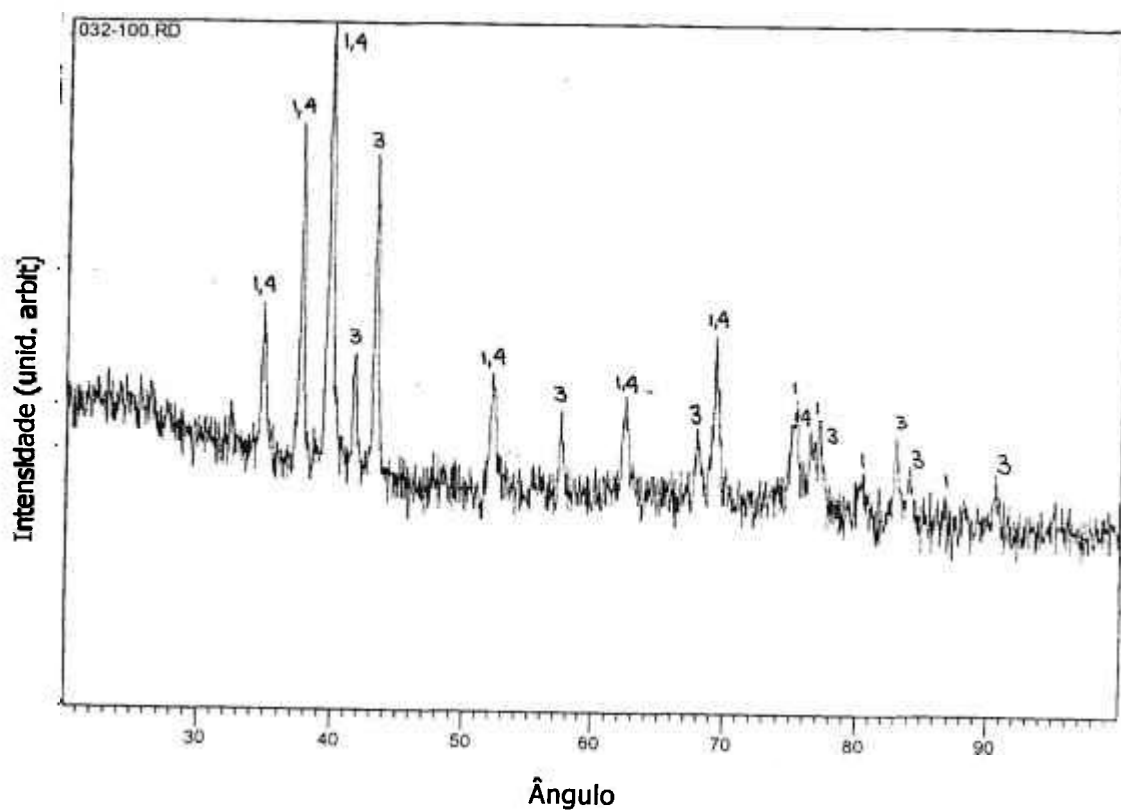
1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ 3 -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 

FIGURA 5.38: Difratoograma do pó (45:31:24) moído no Zoz, tratado termicamente a 453 K (180 °C)

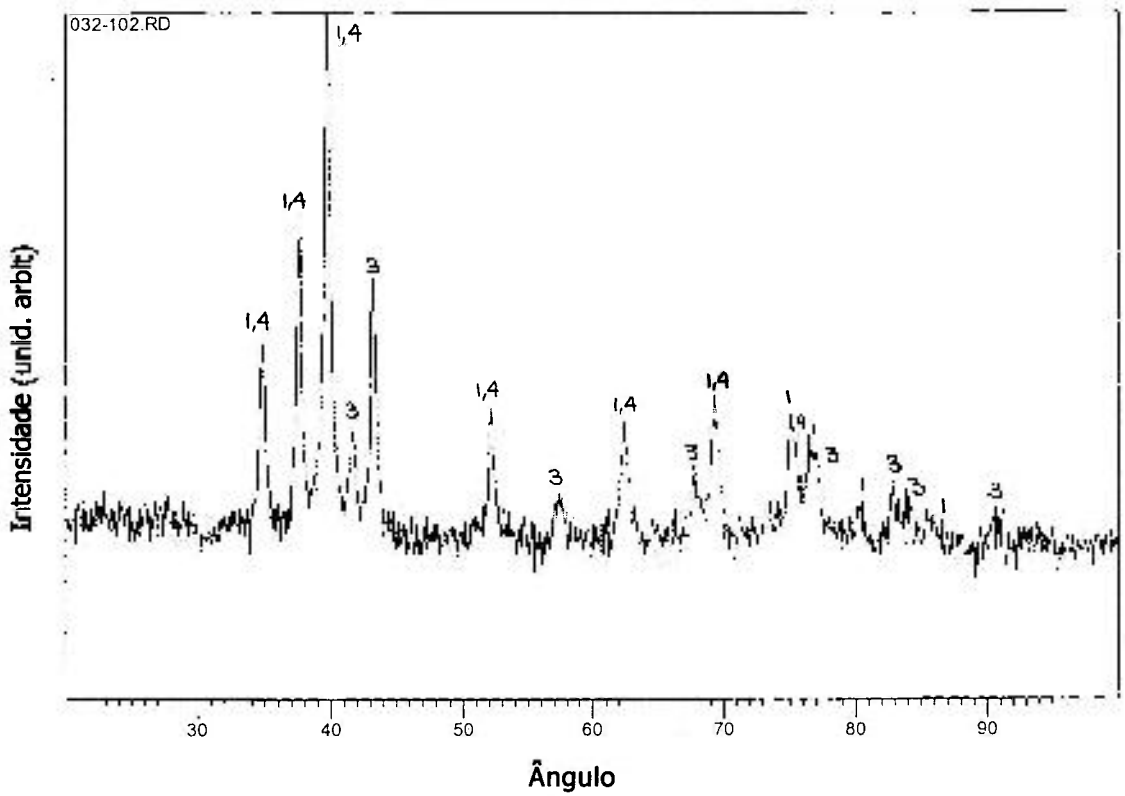
1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ 3 -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 

FIGURA 5.39: Difratoograma do pó (50:30:20) moído no Zoz, tratado termicamente a 373 K (100 °C)

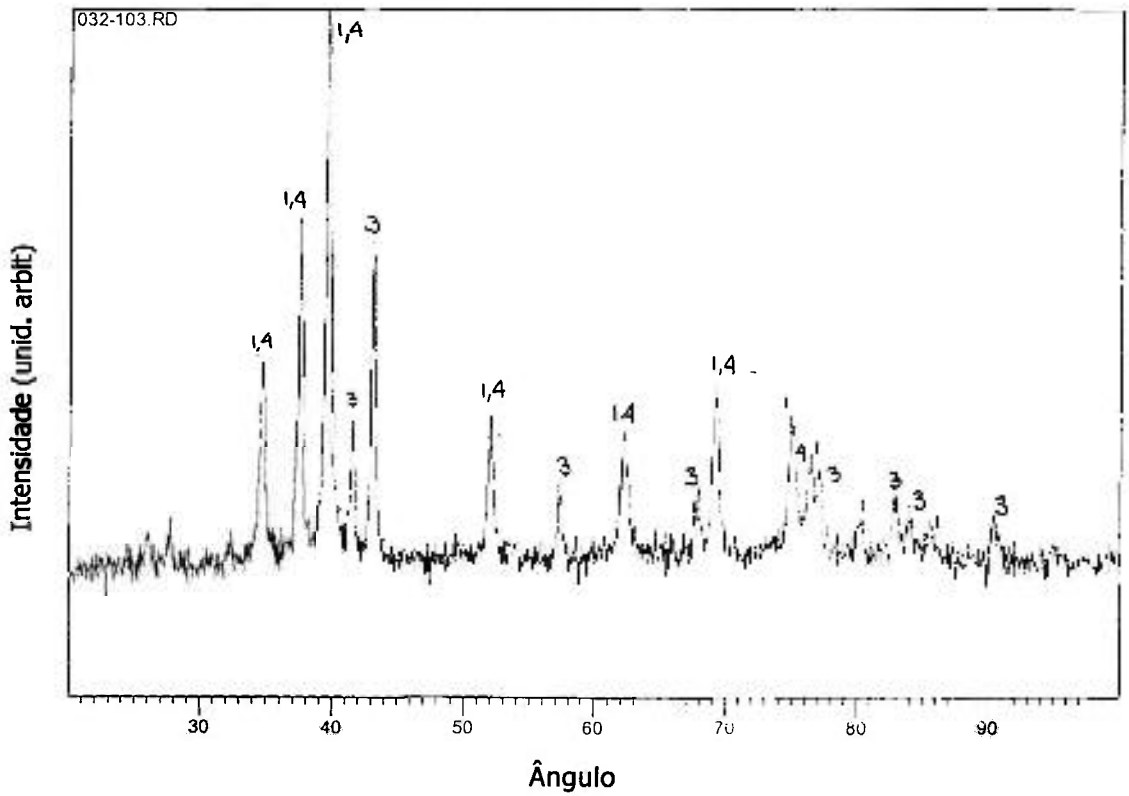
1 -  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ 3 -  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ 4 -  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ 

FIGURA 5.40: Difratoograma do pó (50:30:20) moído no Zoz, tratado termicamente a 453 K (180 °C)

## 6. DISCUSSÃO

### 6.1. Processamento do material com composição 45:31:24

A análise do material processado nos moinhos Spex e Zoz baseou-se principalmente na técnica de difração de raios-X, adotando-se como critério de avaliação dos resultados obtidos a formação de ligas a partir dos pós elementares de Ag, Sn e Cu.

De acordo com a literatura da área odontológica, tais ligas são fases binárias dos sistemas Ag-Sn e Cu-Sn, com as fases  $Ag_3Sn$ ,  $Ag_4Sn$ ,  $Cu_3Sn$  e  $Cu_6Sn_5$  (no caso de ligas de fase dispersa, também seria encontrado o eutético Ag-Cu). A situação ideal é a presença da fase  $Ag_3Sn$  ( $\gamma$ ), devido às características conferidas ao material amalgamado, em relação à resistência mecânica e à corrosão (*vide* item **3.9. O amálgama dentário**).

Com o moinho Spex, pelos resultados da difração de raios-X do material processado com relação  $m_{pó} / m_{bolas}$  igual a 1/6 e tamanho de bolas igual a 4,8 mm, as fases  $Ag_4Sn$ ,  $Cu_3Sn$  e  $Cu_6Sn_5$  foram efetivamente formadas. A análise dos difratogramas indica que a fase  $Ag_4Sn$  surge desde o início do processamento – 30 min (0,5 h) – e permanece presente durante todo o processo de moagem.

No tocante às fases do sistema Cu-Sn,  $Cu_6Sn_5$  também surge no início do processamento e desaparece em tempos mais prolongados, não sendo detectada após 120 min (2,0 h). A fase  $Cu_3Sn$  está presente no material processado durante 60 min (1,0 h) e a presença mantém-se durante o restante da moagem. Em relação a pós elementares, após moagem durante 30 min (0,5 h) ainda se nota a presença de Ag e Cu.

Desta maneira, para tempos mais longos de moagem, *i.e.*, nos quais o processamento atinge um estado estacionário (equilíbrio), as fases presentes no produto obtido são  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ .

O tamanho de partículas é um indicativo de estado estacionário no processamento, no qual há equilíbrio entre os mecanismos de fratura e de soldagem de partículas. Com o processamento, o tamanho médio das partículas foi diminuído, em comparação com os valores das partículas dos pós de partida.

Os pós elementares tinham tamanho médio igual a  $26,38 \mu\text{m}$ ,  $29,05 \mu\text{m}$  e  $25,05 \mu\text{m}$ , respectivamente, para Ag, Sn e Cu. Como o produto obtido após 60 min (1,0 h) de moagem apresentou como tamanho médio de partículas o valor  $10,97 \mu\text{m}$ , a redução foi superior a 60 %. Como o tamanho após processamento durante 240 min (4,0 h) foi igual a  $13,53 \mu\text{m}$ , equivalente a um grau de redução de aproximadamente 50 %, verifica-se que o mecanismo de fratura foi predominante.

Isto, entretanto, pode ter sido causado pela presença de carbono contaminante no material, proveniente do desgaste das paredes do recipiente de moagem, confeccionado em polietileno. Este elemento atuaria como agente de controle no processamento, ao dificultar o contato interpartículas e, portanto, ocorreria diminuição da eficiência do mecanismo de soldagem de partículas.

Nas duas séries de experimentos, respectivamente realizados com relação  $m_{\text{pó}} / m_{\text{bolas}}$  igual a 1/9 e com bolas de 2,9 mm, detectou-se, além das fases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , a presença da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . A intensidade dos picos associados indica que a quantidade desta fase preparada no processamento foi menor que a de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ . Embora o  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  possua uma série de picos ausentes no difratograma da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , a intensidade é baixa, de modo que os picos podem tornar-se indistinguíveis, se a fase estiver presente em pequena quantidade. Neste caso, a identificação das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  requer uma análise cuidadosa da intensidade dos picos.

Na FIG. 6.1 apresentam-se os difratogramas destas fases, de acordo com os dados presentes nas fichas JCPDS-ICDD (44-1300 e 29-1151, das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , respectivamente). Na TAB. 6.1 são fornecidos os valores de intensidade relativa dos picos mais intensos, das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ .

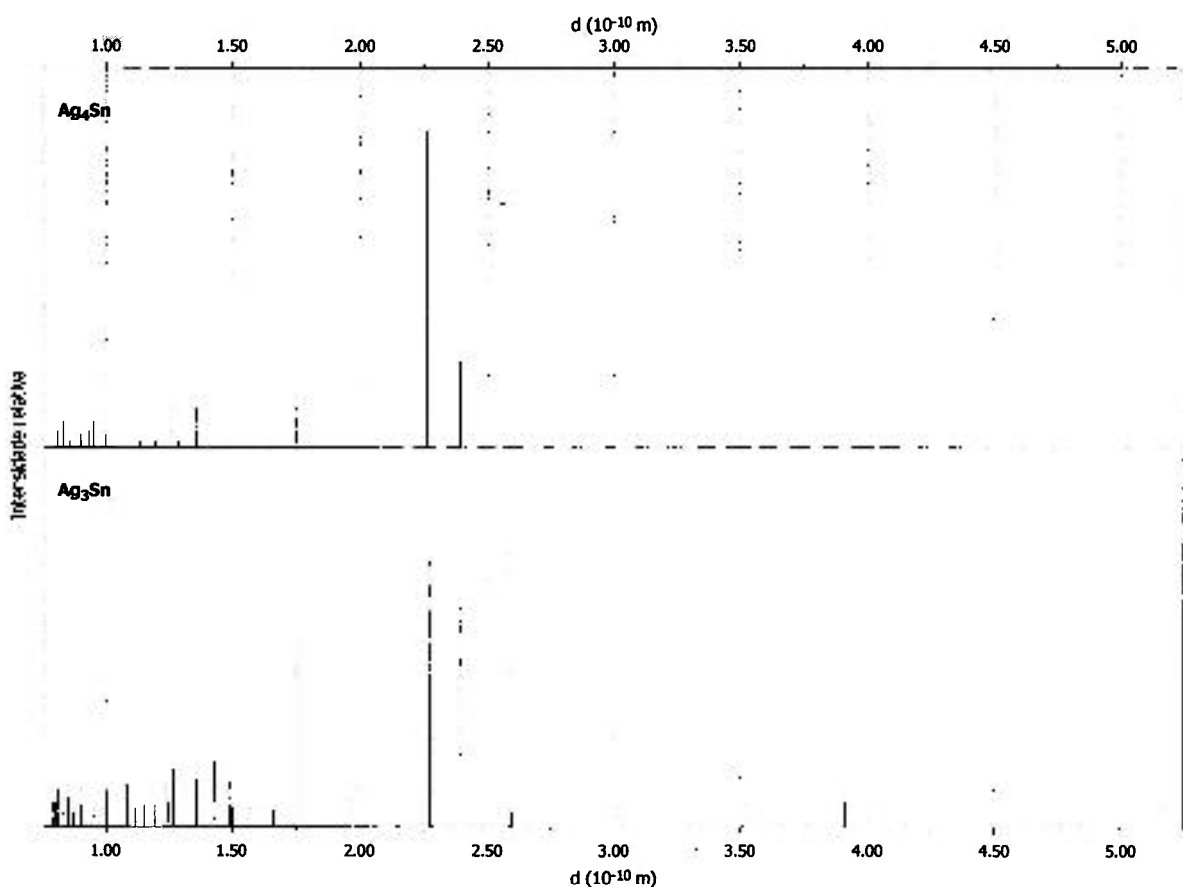


FIG. 6.1. Difratogramas das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , de acordo com os dados fornecidos nas fichas JCPDS-ICDD correspondentes

A partir dos dados apresentados na FIG. 6.1 e TAB. 6.1, verifica-se que os picos mais intensos das fases, embora tenham valores de espaçamento interplanar distintos, ainda assim são suficientemente próximos para que, na análise dos difratogramas dos materiais processados, possam ser confundidos. Neste caso, a identificação depende significativamente da análise da intensidade dos picos, conforme já ressaltado.

Na FIG. 6.1, podem ser notados diversos picos característicos da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , em particular nos intervalos entre  $1,50 \cdot 10^{-10}$  m e  $1,75 \cdot 10^{-10}$  m, entre  $1,90 \cdot 10^{-10}$  m e  $2,25 \cdot 10^{-10}$  m e entre  $3,00 \cdot 10^{-10}$  m e  $5,25 \cdot 10^{-10}$  m. No entanto, dependendo da quantidade máxima desta fase, tais picos podem não se destacar, dificultando sua utilização como critério de identificação.

A presença de picos formando um dubleto, em  $2,2787 \cdot 10^{-10}$  m e  $2,2746 \cdot 10^{-10}$  m, também representa um critério satisfatório de identificação de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , pois os equipamentos de difração de raios-X utilizados são capazes de distinguir picos com tais espaçamentos interplanares próximos entre si. Porém, também neste caso vale a observação, relativa à análise da intensidade dos picos, quanto à diferenciação em relação aos picos coincidentes da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , se esta fase for majoritária em comparação com a  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .

TABELA 6.1: picos característicos das fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , de acordo com os dados fornecidos nas fichas JCPDS-ICDD correspondentes

$\text{Ag}_3\text{Sn}$ (ficha 44-1300)		$\text{Ag}_4\text{Sn}$ (ficha 29-1151)	
d ( $10^{-10}$ m)	I	d ( $10^{-10}$ m)	I
2,5862	100	2,568	25
2,3901	70	2,391	27
2,2787	78	2,263	100
2,2746	84	1,7501	13
2,1288	20	1,4829	13
1,7553	61	1,2602	13
1,4272	21	1,2403	9
1,2482	21	1,1956	2

No caso da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , os picos relativos à distância interplanar  $2,391 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  e  $1,1956 \cdot 10^{-10} \text{ m}$  correspondem ao plano basal (002) e (004), paralelo ao basal. Isto é importante porque, sendo esta fase hexagonal, na execução da análise por difração de raios-X, os picos destes planos podem apresentar intensidade muito superior aos valores tabelados, auxiliando na identificação da fase. Esta característica foi efetivamente utilizada na identificação das fases formadas neste trabalho.

Em relação à obtenção da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  apenas em determinadas condições experimentais, *viz.*, menor tamanho de bolas (2,9 mm em lugar de 4,8 mm) e maior relação entre a massa de bolas e a de pó, acredita-se que isto tenha ocorrido pelo fato de estas condições corresponderem a uma menor eficiência energética durante o processamento. A utilização de bolas com diâmetro menor, embora signifique utilizar um número maior de bolas, levaria a uma menor energia associada a cada colisão, pois o menor diâmetro implica em menor massa de cada bola.

A outra condição experimental, na qual a relação  $m_{\text{pó}} / m_{\text{bolas}}$  utilizada foi igual a 1/9, em lugar de 1/6, também equivaleria a uma menor eficiência energética pelo fato de o número total de bolas introduzidas no recipiente ser tal que a movimentação de cada uma interferiria na movimentação das demais, reduzindo a incidência de colisões efetivas e a velocidade das bolas durante o processamento.

Embora haja dúvidas em relação à identificação das fases nos trabalhos de DUTKIEWICZ *et al.* (1995) e DOBRA *et al.* (1998), conforme discutido no item **3.8. Moagem de alta energia e o sistema Ag-Sn-Cu**, é interessante notar que os autores afirmam ter conseguido obter a fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  por meio de processamento em moinho planetário, em condições de eficiência energética que, embora não detalhadas, sugerem ser mais brandas do que as utilizadas neste trabalho, nos casos em que não se obteve tal fase. DUTKIEWICZ *et al.* (1995), por exemplo, identificaram a presença de pós elementares no material mesmo após processamento durante 8 h.

Em relação ao mecanismo de formação de ligas por meio de moagem de alta energia no material estudado, nas fotos correspondentes às FIG. 5.7 e 5.8, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com elétrons retroespalhados, mostra-se a estrutura do material processado por 30 min (0,5 h) no moinho Spex, relativa à etapa inicial do processamento, para a composição 45:31:24 e relação  $m_{\text{pó}} / m_{\text{bolas}}$  igual a 1/6 e 1/9, respectivamente.

Por meio delas, verifica-se que o material possui estrutura lamelar, com camadas alternadas, diferenciadas entre si pela coloração apresentada. Como a cor está diretamente relacionada à composição do material, por meio do peso molecular dos elementos constituintes, a alternância de camadas mostra que o processamento causa a deformação das partículas de pós elementares e a soldagem destas partículas, agora com morfologia lamelar, em camadas.

Isto indica que o mecanismo de formação das fases no sistema estudado corresponde ao modelo aceito atualmente, desenvolvido por BENJAMIN e VOLIN (1974) e AIKIN e COURTNEY (1993), com o surgimento de estrutura lamelar formando figuras de convolução (SURYANARAYANA, 2001). Uma vez que, após 30 min (0,5 h) de processamento, já se nota a presença de partículas soldadas, caracterizada pela estrutura formada por camadas de composições diferentes, o mecanismo de formação é, mais especificamente, o da combinação de materiais dútil - dútil. O tipo de material processado, pós de Ag, Sn e Cu, também indica a ocorrência deste tipo de mecanismo.

No caso do moinho Zoz, a análise do material, por meio da técnica de difração de raios-X, mostrou que, após processamento por 60 min (1,0 h), estavam presentes as fases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . Também foi identificada a presença dos pós elementares Ag, Sn e Cu. Para os tempos de moagem 240 e 480 min, respectivamente 4,0 e 8,0 h, não foram detectados os pós elementares, enquanto que as fases presentes foram  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Concluiu-se ter ocorrido a formação da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  pela intensidade dos picos

e pela presença de picos característicos, embora, em vários casos, tenha ocorrido sobreposição dos picos, observando tal presença pela assimetria apresentada pelos picos.

Deve-se ressaltar que, pela intensidade dos picos encontrados, a fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  é predominante, em relação ao  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Como ainda havia pós elementares no início do processamento, as condições de moagem foram mais brandas, em relação ao Spex com relação  $m_{\text{pó}} / m_{\text{bolas}}$  igual a 1/6 e bolas com diâmetro igual a 4,8 mm. Tais condições menos energéticas, portanto, são necessárias para a elaboração de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , embora elas não garantam a formação exclusiva desta fase, em detrimento de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , pois esta fase esteve presente, em maior quantidade, em todos os tempos de processamento.

A fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  surgiu no início da moagem, sendo substituída por  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  em tempos mais prolongados, de modo similar ao ocorrido no moinho Spex. O material processado no moinho Zoz, de acordo com análise dos picos de difração, mais alargados na base, em comparação com os picos do material moído no Spex, pode ter passado por um processo de amorfização. Isto é coerente, pois a moagem neste tipo de moinho apresenta intensidade menor que a obtida no Spex. Além disso, como o moinho horizontal possui um sistema de refrigeração do recipiente de moagem, a temperatura de processamento também foi menor, o que favoreceria a amorfização, conforme apresentado no item **3.7. Formação de material nanocristalino ou amorfo.**

A análise das fotos, correspondentes às FIG. 5.7 a 5.15 no processamento no moinho Spex e 5.24 a 5.27 no Zoz indica também a formação de partículas achatadas, decorrentes do processamento, no qual elas são deformadas devido ao impacto das bolas. A morfologia das partículas mostrou ser bem heterogênea, durante todo o processo de moagem.

No processamento no moinho Zoz, em relação ao tamanho médio, verificou-se ter havido que aumento no valor correspondente, embora a distribuição do tamanho de partículas tenha se tornado bimodal, o que pode ser visto nas FIG. 5.21, 5.22 e 5.23, referentes aos tempos de moagem 60,

240 e 480 min (1,0, 4,0 e 8,0 h). Este comportamento não é incomum e, de acordo com AIKIN e COURTNEY (1993) , pode ser creditado ao predomínio do mecanismo de soldagem preferencial.

No material moído no Spex, mais de 99 % estavam situados na faixa abaixo de 100  $\mu\text{m}$ , enquanto que, para o material processado no Zoz, o valor esteve em torno de 40 %, para o mesmo intervalo de tamanho de partículas. Como o tamanho do pó a ser amalgamado situava-se entre 25 e 53  $\mu\text{m}$ , uma alternativa seria a utilização de agente de controle, durante a moagem de material no moinho Zoz. Entretanto, embora isto possa aumentar o rendimento do processo, em relação à obtenção de produto com tamanho de partículas mais próximo ao do intervalo ideal para amalgamação, deve-se considerar a possibilidade de contaminação adicional do material, devido à presença do agente de controle.

Ainda em relação às fases presentes, FOUASSIER (2001) afirma que as fases  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  reagem, se submetidas a tratamento térmico durante 1000 h, a 398 K (125 °C) devido à difusão de Ag, de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  para  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e de Cu, de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  para  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ . Na interface entre as fases iniciais haveria a formação de camada intermediária, contendo as fases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Na moagem de alta energia, além do aquecimento associado ao calor liberado nas colisões, a diminuição do tamanho de partículas facilita a difusão dos átomos, ainda que a duração do processamento não atinja um valor similar ao utilizado no tratamento térmico supracitado.

## **6.2. Processamento do material com composição 50:30:20**

Nas condições experimentais utilizadas no moinho Spex, com relação  $m_{\text{pó}} / m_{\text{bolas}}$  igual a 1/6 e tamanho de bolas igual a 4,8 mm, a análise por difração de raios-X apresentou resultados semelhantes aos obtidos no processamento com a composição 45:31:24, com a formação das fases  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ ,  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . A fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  surge desde o início da moagem – 30 min (0,5 h) – e permanece presente durante todo o restante do processamento.

A fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  também surge no início do processamento e deixa de ser detectada após 120 min (2,0 h). A fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  é encontrada no material processado durante 60 min (1,0 h) e a presença mantém-se durante tempos mais longos de moagem. Pós elementares de Ag e Cu foram identificados após moagem durante 30 min (0,5 h), não mais sendo detectados em tempos maiores. Desta maneira, verifica-se que a alteração na composição do material, entre os valores 45:31:24 e 50:30:20, não causou modificações nos resultados, em relação às fases produzidas, ao menos em termos qualitativos.

No moinho Zoz, de modo similar ao ocorrido com o material cuja composição era 45:31:24, para o mesmo tempo de processado utilizado neste caso, *i.e.*, 240 min (4,0 h), as fases formadas foram  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Também neste caso a fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  foi majoritária, em relação à  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , indicando que a formação de  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  é favorecida, na moagem de alta energia.

### **6.3. Processamento de material para obtenção da fase $\text{Ag}_3\text{Sn}$**

O material moído para preparação específica da fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  foi analisado utilizando-se as técnicas de difração de raios-X e fluorescência de raios-X, para a determinação das fases presentes e da composição química, respectivamente. De acordo com os difratogramas obtidos, embora os ensaios tenham sido realizados por meio do processamento de material com a composição estequiométrica necessária (3 átomos de Ag para 1 de Sn, correspondentes a 75 % de Ag e 25 % de Sn, em átomos ou 73,2 % de Ag e 26,8 % de Sn, em massa), a fase  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  não foi detectada, encontrando-se apenas a fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ .

Além da difração de raios-X, o produto da moagem foi analisado por fluorescência de raios-X e, de acordo com os resultados, o material possuía 79,5 %<sub>at</sub> de Ag e 20,5 %<sub>at</sub> de Sn, em composição equivalente a 4 átomos de Ag para cada átomo de Sn, correspondendo à fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ .

Na moagem de Ag e Sn em relação 1:1 (50 %<sub>at</sub> de cada elemento), *i.e.*, com excesso de Sn em relação aos valores estequiométricos para a

formação de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , a análise por difração de raios-X indicou ter sido formada a fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$ , embora possa ter ocorrido a elaboração de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ , em menor escala.

Assim, nas condições experimentais utilizadas, os resultados indicam que a formação da fase  $\text{Ag}_4\text{Sn}$  é mais favorável do que a de  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ .

#### **6.4. Processamento de material para obtenção da fase $\text{Cu}_3\text{Sn}$**

Nos experimentos para obtenção isolada da fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , com processamento no moinho Spex, as fases  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  estão presentes em todos os tempos de moagem, 60, 120 e 240 min (1,0, 2,0 e 4,0 h, respectivamente). Também se detectou a presença de Cu elementar no material processado nos dois primeiros intervalos de tempo utilizados, *viz.*, 120 e 240 min (2,0 e 4,0 h). A análise da intensidade dos picos mostrou que após processamento durante 60 min (1,0 h), a quantidade da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  é maior do que a de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ . Para os tempos mais longos, a fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  tornou-se predominante, em comparação com a  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ .

A partir dos valores de  $\Delta G$  referentes às fases do sistema Cu-Sn, apresentados na TAB. 3.7, verifica-se que a formação de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  e de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  é termodinamicamente favorável. Embora, a rigor, a formação de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  apresente menor energia livre, neste trabalho a fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  surgiu antes, não sendo detectada em tempos mais prolongados de processamento. Isto pode ser explicado pelo fato de a moagem de alta energia possibilitar a formação de fases fora do equilíbrio.

Em relação à cinética do processamento, a fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  apresenta aproximadamente 1 átomo de Cu para átomo de Sn, enquanto que na  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  a proporção é de 3 para 1. Esta diferença na quantidade necessária de átomos a reagir seria, portanto, responsável pela diferença nos resultados encontrados.

Além disso, em estudos realizados com filmes finos de Cu e Sn, TU (1973) mostrou que a formação da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  a partir dos elementos Cu e

Sn ocorre espontaneamente, à temperatura ambiente. De acordo com SUNWOO *et al.* (1992), a fase  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  forma-se a partir da interface  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5/\text{Cu}$ , formando uma camada de espessura comparável à da fase  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  formada previamente o que, em termos qualitativos, ocorreu neste trabalho.

### **6.5. Amalgamação do material elaborado por moagem de alta energia**

Todas as amostras de material para os testes de amalgamação foram obtidas por moagem de alta energia durante 240 min (4,0 h). Este tempo de foi escolhido para que o processamento atingisse um estado estacionário, no qual as fases presentes e a granulometria permaneceriam constantes. A importância do menor tempo de moagem está associada a um menor custo de processamento e à minimização na introdução de elementos contaminantes, a partir dos meios de moagem, desgaste do recipiente e possível utilização de agentes de controle de processo.

Os ensaios de amalgamação do pó não submetido a tratamento térmico foram insatisfatórios, pois o produto obtido, embora apresentasse o brilho característico de amálgama dentário, tinha plasticidade muito baixa: o material, ao ser retirado da cápsula, já estava endurecido. Isto indica que a reatividade em relação ao mercúrio foi muito maior que a dos pós comerciais. A formação de amálgama requereu quantidades de mercúrio iguais a, pelo menos, 1,5 vezes a massa de pó, enquanto que o ideal é a relação 1/1 (50 % de cada componente, pó e mercúrio) ou até uma quantidade de mercúrio menor do que a pó (BALLESTER *et al.*, 1982).

Como mostrado nas TAB. 5.4 e 5.5, uma menor quantidade de mercúrio foi necessária na amalgamação de material processado no moinho Zoz. A relação utilizada  $m_{\text{pó}}/m_{\text{Hg}}$  foi igual a 1/1,5, enquanto que, no caso do Spex, a relação chegou a 1/2, embora uma das composições (50:30:20) tenha sido amalgamada também com a relação 1/1,5. Selecionou-se o material moído no moinho Zoz para ser submetido a tratamento térmico e posterior etapa de amalgamação.

O tratamento térmico a 373 K (100 °C) ao qual os pós foram submetidos reduziu a reatividade e, em consequência, foi possível amalgamar amostras do pó tratado com quantidades menores de mercúrio. Isto mostra que o processamento ao qual os pós elementares foram submetidos para a obtenção das ligas desejadas levou à introdução de tensões internas, associadas a defeitos estruturais.

O tratamento térmico a 453 K (180 °C) reduziu ainda mais a reatividade dos pós tratados, a ponto de possibilitar que a reação de amalgamação ocorresse com a relação entre a massa de pó e a massa de mercúrio igual a 1/1. Esta diminuição na reatividade pode estar ligada ao aumento no tamanho de grão, resultante do aquecimento do material.

BRACHO-TROCONIS *et al.* (2000), por exemplo, estudaram o efeito de tratamentos térmicos na quantidade necessária de mercúrio para amalgamação e concluíram que massa de mercúrio correspondente a 38 % do total seria teoricamente suficiente para a obtenção de amálgama utilizável como material de restauração odontológica.

No processo de amalgamação, o mercúrio líquido penetra nas partículas e percorre os contornos de grão. A partir dos contornos, o mercúrio penetra nos grãos e inicia-se a reação com o pó, conforme descrito no item **3.11. Reações de amalgamação**. De acordo com BRACHO-TROCONIS *et al.*, (2000), o mercúrio penetra nas partículas ao longo dos contornos entre as fases  $Ag_3Sn$  e  $Cu_3Sn$  e a fase líquida desaparece por um processo controlado por capilaridade. ABBOTT *et al.* (1982) também afirmam que os contornos de grão são regiões preferenciais para ataque pelo mercúrio.

O aumento no tamanho de grão, para um mesmo volume de material, causa uma diminuição na área correspondente aos contornos de grão. Desta maneira, como a superfície exposta à ação do mercúrio diminui, a reatividade do produto em relação a ele também é reduzida, em relação ao material não submetido a este tratamento térmico.

De acordo com os resultados da análise por difração de raios-X, duas fases encontradas na amalgamação são as mesmas, em termos

qualitativos, apresentadas pelo material comercial,  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . No entanto, no pó não tratado termicamente, a amalgamação levou à formação também da fase  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$  ( $\delta$ ). Isto pode estar associado ao fato de o material obtido por moagem de alta energia não apresentar de fato as fases esperadas em material para amalgamação.

### **6.6. Contaminação do material elaborado por moagem de alta energia**

Mediu-se a presença de carbono e oxigênio no material processado no moinho Spex, verificando-se haver 0,47 % de carbono e 0,55 % de oxigênio. Como não se utilizou qualquer tipo de agente de controle, que serve de fonte de contaminação por carbono, a presença deste elemento foi proveniente do desgaste das paredes internas do recipiente de moagem (produzido em polietileno), decorrente do processamento *per se*, pelo impacto das bolas.

De acordo com SINGER *et al.* (1980) e FAUDOT *et al.* (1993), o carbono contaminante, introduzido durante a moagem, proveniente do agente de controle, permanece na mistura na forma de carbonetos, produzidos no processamento, pela reação do carbono com os elementos presentes nos pós formadores da carga. FAUDOT *et al.* (1993) também concluíram que a decomposição do agente de controle libera oxigênio, que reage com os elementos da carga, formando óxidos.

Ainda quanto ao oxigênio, embora o recipiente estivesse equipado com sistema de vedação, não é possível garantir que não tenha ocorrido a entrada de ar externo ao recipiente durante o processamento. Também é possível que o material a ser processado já contivesse uma parcela oxidada.

A análise do material por EDS, acoplada à microscopia eletrônica de varredura, também indicou a presença de ferro. Este elemento deve ser proveniente dos meios de moagem (bolas de aço).

Em relação aos resultados de amalgamação, a presença destes elementos, C, O e Fe, poderia influir no sentido de retardar ou atrapalhar a reação do mercúrio com o pó. A presença de carbonetos e óxidos, embora pudesse ser benéfica em relação a reduzir a reatividade excessiva do pó, em relação ao mercúrio, poderia causar problemas no tocante à pureza necessária do pó e às propriedades quanto à utilização como material de restauração odontológica.

## 7. CONCLUSÕES

Foram obtidas as seguintes conclusões:

- Nos dois tipos de moinho estudados, Spex 8000 e Zoz CM-01, foi possível a elaboração de ligas do sistema Ag-Sn-Cu por moagem de alta energia, ocorrendo a formação de ligas para baixos tempos de processamento (30 min – 0,5 h);
- Com o moinho Spex, as ligas obtidas na moagem de material com composição 45:31:24 e 50:30:20 contêm as fases binárias  $Ag_3Sn$ ,  $Ag_4Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$ . A fase  $Ag_3Sn$  foi encontrada somente nos experimentos com bolas de menor diâmetro ou relação  $m_{pó} / m_{bolas}$  com quantidade maior de bolas. A fase  $Ag_3Sn$  apresentou-se em quantidade menor do que a de  $Ag_4Sn$ ;
- Com o moinho Zoz, as ligas obtidas na moagem de material com composição 45:31:24 e 50:30:20 contêm as fases binárias  $Ag_3Sn$ ,  $Ag_4Sn$ ,  $Cu_6Sn_5$  e  $Cu_3Sn$ ;
- Em relação às fases do sistema Cu-Sn, nas condições experimentais utilizadas, nos dois tipos de moinho, a fase  $Cu_6Sn_5$  surge antes da  $Cu_3Sn$ . Para tempos mais longos de moagem, esta fase torna-se predominante, a ponto de não se detectar mais a presença de  $Cu_6Sn_5$ ;
- A fase  $Ag_3Sn$  foi obtida somente em condições mais brandas, em relação à eficiência energética na moagem e, mesmo nestes casos, não ocorreu a formação exclusiva desta fase, tendo a obtenção de  $Ag_4Sn$  sido predominante. Na moagem de material com composição estequiométrica para a elaboração de  $Ag_3Sn$  observou-se somente a formação de  $Ag_4Sn$ . Na moagem com Ag e Sn na relação 1:1, houve a formação de  $Ag_3Sn$  e  $Ag_4Sn$ , com predomínio desta.

- Na moagem de material com composição estequiométrica para a formação de  $\text{Cu}_3\text{Sn}$  verificou-se também a presença de  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$  em todos os tempos estudados, embora em quantidade decrescente para tempos mais longos;
- O produto obtido com o processamento não atende aos requisitos para utilização como material de restauração odontológica, pela excessiva velocidade de reação entre o pó e o mercúrio líquido e pela elevada quantidade de mercúrio necessária à amalgamação. O material amalgamado apresentou as fases esperadas,  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ , e uma adicional,  $\text{Cu}_{41}\text{Sn}_{11}$ ;
- O tratamento térmico do produto reduziu a reatividade na reação com o mercúrio. A redução foi mais pronunciada com o tratamento a 453 K (180 °C) do que a 373 K (100 °C). Embora o produto ainda não atendesse aos requisitos de amalgamação, relativos à plasticidade e tempo de trabalho, o tratamento a 453 K (180 °C) fez a quantidade necessária de mercúrio ser similar à utilizada pelos pós comerciais. As fases presentes no material amalgamado foram as mesmas do amálgama preparado com pó comercial,  $\text{Ag}_2\text{Hg}_3$  e  $\text{Cu}_6\text{Sn}_5$ . O melhor resultado, em relação à menor quantidade de mercúrio, foi obtido com o material com composição 45:31:24, tratado termicamente a 473 K (180 °C).

## 8. SUGESTÕES

Como desenvolvimentos adicionais a partir deste trabalho, as seguintes propostas são sugeridas:

- Analisar os pós produzidos e o material amalgamado, em relação à composição quantitativa de cada fase, em comparação com os produtos comerciais existentes;
- Estudar a obtenção das fases com as composições específicas  $\text{Ag}_3\text{Sn}$  e  $\text{Cu}_3\text{Sn}$ , em condições energéticas mais brandas;
- Submeter o material processado a tratamento térmico para crescimento de tamanho de grão, a temperaturas superiores às analisadas. Além de diferentes valores de temperaturas, avaliar também o efeito de diferentes tempos de duração do tratamento térmico;
- Avaliar o efeito da utilização de agente de controle no processamento de material no moinho Zoz, em relação ao tamanho de partículas e grau de contaminação.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABBOTT, J. R.; MILLER, D. R.; NETHERWAY, D. J. Reaction of mercury with silver-tin in dental amalgam. *Journal of Biomedical Materials Research*, v.16, p.535-47, 1982.
- ABDELLAOUI, M.; GAFFET, E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment. *Acta Metallurgica et Materialia*, v.43, n.3, p.1087-98, 1995.
- AIKIN, B. J. M.; COURTNEY, T. H. The kinetics of composite particle formation during mechanical alloying. *Metallurgical Transactions A*, v.24A, n.3, p.647-57, Mar. 1993.
- AIKIN, B. J. M.; COURTNEY, T. H.; MAURICE, D. R. Reaction rates during mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, v.147, n.2, p.229-37, 15 Nov. 1991.
- AMERICAN Dental Association. Revised American Dental Association Specification No. 1 for Alloy for Dental Amalgam. *Journal of the American Dental Association*, v.95, p.614-7, Sept.1977.
- AMERICAN Dental Association. Addendum to American National Standards Institute / American Dental Association Specification No. 1 for Alloy for Dental Amalgam. *Journal of the American Dental Association*, v.100, p.246, Feb.1980.
- ANUSAVICE, K. J. *Phillips' Science of Dental Materials*, 10th.ed. W. B. Saunders Company, Philadelphia. 1996, p.361-73, 408.
- ARAÚJO, E. G. *Influência das adições de NbC e ligas à base de fósforo na sinterização de aço rápido M2*. São Paulo, 1993. 67p. Dissertação (Mestrado) - IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- ARAÚJO, E. G. *Efeito das adições de portadores de fósforo e da alumina na sinterização do aço rápido M2*. São Paulo, 2000. 135p. Tese (Doutoramento) - IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- BADMOS, A. Y.; BHADSHA, H. K. D. H. The evolution of solutions: A thermodynamical analysis of mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.28A, n.11, p.2189-94, Nov. 1997.
- BALLESTER, R. Y. *Efeito de tratamentos térmicos sobre a morfologia das partículas de pó e curvas de resistência ao creep em função do conteúdo de mercúrio, em quatro ligas comerciais para amálgama*. São Paulo, 1993. 112p. Tese (Doutoramento) - Faculdade de Odontologia da USP, Universidade de São Paulo.
- BALLESTER, R. Y.; CARDOSO, P. E. C.; MIRANDA Jr., W. G.; MUENCH, A. Amálgama na clínica. *Revista Paulista de Odontologia*, v.4, n.5, p.66-72, Set./Out. 1982.

- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. ***Metallurgical Transactions***, v.1, p.2943-51, 1970.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical Alloying. ***Scientific American***, v.234, p.40-8, 1976.
- BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E. The mechanism of mechanical alloying. ***Metallurgical Transactions***, v.5, p.1929-34, Aug. 1974.
- BENJAMIN, J. S. Mechanical alloying – history and future potential. ***Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials***, v.7, p.155-68, 1992.
- BRACHO-TROCONIS, C.; COLON, P.; BARTOUT, J.-D.; BIENVENU, Y. Influence of thermal treatments on Ag Sn Cu powders in order to reduce mercury contents in dental amalgam. ***Journal of Materials Science: Materials in Medicine***, v.11, n.1, p.1-9, Jan. 2000.
- CALKA, A.; NIKOLOV, J. I.; WANTENAAR, G. H. J. Low temperature synthesis of Al-AlN composites from a nanostructure made by controlled magneto-ball milling of Al in ammonia. ***Journal of Applied Physics***, v.75, n.10, p.4953-5, 15 May. 1994.
- CALKA, A.; RADLINSKI, A. P. Universal high performance ball-milling device and its application for mechanical alloying. ***Materials Science and Engineering A***, v.134, p.1350-3, 1991.
- COOK, T. M.; COURTNEY, T. H. The effects of ball size distribution on attritor efficiency. ***Metallurgical and Materials Transactions A***, v.26A, n.9, p.2389-97, Sept. 1995.
- COURTNEY, T. H.; MAURICE, D. R. Process modeling of the mechanisms of mechanical alloying. ***Scripta Materialia***, v.34, n.1, p.5-11, Jan. 1996.
- CRUICKSHANKS-BOYD, D. W. Physical metallurgy of dental amalgams. ***Journal of Dentistry***, v.10, n.3, p.207-16, 1982.
- DAVIS, R. M.; McDERMOTT, B. KOCH, C. C. Mechanical alloying of brittle materials. ***Metallurgical Transactions A***, v.19A, n.12, p.2867-74, Dec. 1988.
- DOBRA, T.; RADU, O.; BRANDUSAN, L.; BOTA, D. Structure and properties of Ag<sub>3</sub>Sn intermetallic compound prepared by mechanical alloying. ***1998 P M World Congress***, p.408-13, 1998.
- DUTKIEWICZ, J.; LITYNSKA, L.; SWIATEK, R. Rapid quenching and mechanical alloying of eutectic Ag Cu Sn alloys. ***Journal of Materials Processing Technology***, v.53, n.1-2, p.131-8, Aug. 1995.
- DREYER, K. F.; NIELS, W. K.; CHROMIK, R. R.; COTTS, E. J. Calorimetric study of the energetics and kinetics of interdiffusion in Cu/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> thin film diffusion couples. ***Applied Physics Letters***, v.67, n.20, p.2795-7, 1995.
- ECKERT, J.; SCHULTZ, L.; HELLSTERN, E.; URBAN, K. Glass-forming range in mechanically alloyed Ni-Zr and the influence of the milling intensity. ***Journal of Applied Physics***, v.64, n.6, p.3224-8, 15 Sept. 1988.

FADEEVA, V. I.; LENOV, A. V. Amorphization and crystallization of Al-Fe by mechanical alloying. *Materials Science and Engineering A*, v.206, p.90-4, 15 Feb. 1996.

FAUDOT, F.; GAFFET, E.; HARMELIN, M. Identification by DSC and DTA of the oxygen and carbon contamination due to the use of ethanol during mechanical alloying of Cu-Fe powders. *Journal of Materials Science*, v.28, p.2669-76, 1993.

FECHT, H. J.; HELLSTERN, E.; FU, Z.; JOHNSON, W. L. Nanocrystalline metals prepared by high-energy ball milling. *Metallurgical Transactions A*, v.21A, n.9, p.2333-6, Sept. 1990.

FORRESTER, J. S.; SCHAFFER, G. B. The chemical kinetics of mechanical alloying. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, n.3, p.725-30, Mar. 1995.

FOUASSIER, O. *Brasure composite sans plomb de la conception a la caracterisation*. Bordeaux, 2001. 200p. Tese (Doutoramento) – Universite de Bordeaux, Bordeaux.

FROES, F. H. The structural applications of mechanical alloying. *JOM: The Journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, v.42, n.12, p.24-5 Dec. 1990.

IASONNA, A.; MAGINI, M. Power measurements during mechanical alloying. An experimental way to investigate the energy transfer phenomena. *Acta Materialia*, v.44, n.3, p.1109-17, 1996.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. *Dentistry - Alloys for dental amalgam*. ISO 1559-1986 (E). 1986.

KARAKAYA, I.; THOMPSON, W. T. The Ag-Sn (silver-tin) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*, v.8, n.4, p.340-7, Aug. 1987.

KLASSEN, T.; HERR, U.; AVERBACK, R. S. Ball milling of systems with positive heat of mixing: effect of temperature in Ag-Cu. *Acta Materialia*, v.45, n.7, p.2921-30, 1997.

KOCH, C. C. Amorphization of single composition powders by mechanical alloying. *Scripta Materialia*, v.34, n.1, p.21-7, 1996.

LÜ, L.; LAI, M. O. *Mechanical Alloying*. Kluwer Academic Publishers, Boston. 1998.

MAGINI, M.; IASONNA, A.; PADELLA, F. Ball milling: an experimental support to the energy transfer evaluated by the collision model. *Scripta Materialia*, v.34, n.1, p.13-9, 1996.

MARKER, V. Who cares if they outlaw amalgam? *Dental Abstracts*, v.4, n.37, p.191-2, July/Aug. 1992.

MASSALSKI, T. B. (editor). *Binary alloy phase diagrams*, 2nd.ed, v.1. ASM International, p.28-9, 94, 96-7, Aug. 1992a.

MASSALSKI, T. B. (editor). *Binary alloy phase diagrams*, 2nd.ed, v.2. ASM International, p.1481-3, Aug. 1992b.

- MASSALSKI, T. B. (editor). *Binary alloy phase diagrams*, 2nd.ed, v.3. ASM International, p.2168-9, Aug. 1992c.
- MATTEAZZI, P.; LE Caër, G.; MOCELLIN, A. Synthesis of nanostructured materials by Mechanical Alloying. *Ceramics International*, v.23, p.39-44, 1996.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. The physics of mechanical alloying: a first report. *Metallurgical Transactions A*, v.21A, n.2, p.289-303, Feb. 1990.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part I. Deformation, coalescence, and fragmentation mechanisms. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.25A, n.1, p.147-58, Jan. 1994.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part II. Development of computational modeling programs. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, n.9, p.2431-5, Sept. 1995a.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Modeling of mechanical alloying: Part III. Applications of computational programs. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.26A, n.9, p.2437-44, Sept. 1995b.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: Part II. Dynamics of a SPEX mill and a one-dimensional mill. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, n.7, p.1973-9, July. 1996a.
- MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: Part III. Integration of local and global modeling of mechanical alloying devices. *Metallurgical and Materials Transactions A*, v.27A, n.7, p.1981-96, July. 1996b.
- MCCORMICK, P. G.; FROES, F. H. The fundamentals of mechanochemical processing. *Journal of Metals*, v.50, p.61-5, 1998.
- METALS Handbook. *Powder Metallurgy*. 9th.ed., v.7, 1984, p.661-2.
- MJÖR, I. A. Problems and benefits associated with restorative materials: side-effects and long-term cost. *Advances in Dental Research*, v.6, p.7-16, Sept. 1992.
- MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying / milling. *International Materials Reviews*, v.43, n.3, p.101-41, 1998.
- NIU, X. P.; FROYEN, L.; DELAEY, L.; PEYTOUR, C. Hydride formation in mechanically alloyed Al-Zr and Al-Fe-Zr. *Scripta Metallurgica et Materialia*, v.30, n.1, p.13-18, 1 Jan. 1994.
- OH, C.-S.; SHIM, J.-H.; LEE, B.-J.; LEE, D. N. A thermodynamic study on the Ag-Sb-Sn system. *Journal of Alloys and Compounds*, v.238, p.155-6, 1996.
- PEROTTI, R.; BRONDINO, D. Considerazioni merceologiche sull'uso degli amalgami e dei compositi per denti posteriori. *Minerva Stomatologica*, v.39, n.12, p.1017-22, Dic. 1990.

PETZOW, G.; EFFENBERG, G. (editores). ***Ternary alloys. A comprehensive compendium of evaluated constitutional data and phase diagrams***, v.2, p.38-47, 256-61, 1988.

PHILLIPS, R. W. ***Skinner's Science of Dental Materials***, 9th.ed. W. B. Saunders Company, Philadelphia. 1991, p.303-14.

RAWERS, J.; GOVIER, D.; COOK, D. Mechanical alloying of nitrogen into iron powders. ***ISIJ International***, v.36, n.7, p.958-61, July. 1996.

RYDIN, R. W.; MAURICE, D. R.; COURTNEY, T. H. Milling dynamics: Part I. Attritor dynamics: results of a cinematographic study. ***Metallurgical Transactions A***, v.24A, n.1, p.175-85, Jan. 1993.

SANTOS, J. F. F. ***Restaurações de amálgama***, 1.ed. Livraria Santos Editora, São Paulo. 1990, p.25-89.

SCHAFFER. G. B.; McCORMICK, P. G. Displacement reactions during mechanical alloying. ***Metallurgical Transactions A***, v.21A, n.10, p.2789-94, Oct. 1990.

SCHWARZ, R. B. Introduction to the viewpoint set on: mechanical alloying. ***Scripta Materialia***, v.34, n.1, p.1-4, Jan. 1996.

SHIM, J.-H.; OH, C.-S.; LEE, B.-J.; LEE, D. N. Thermodynamic assessment of the Cu-Sn system. ***Zeitschrift für Metallkunde***, v.87, n.3, p.205-12, März. 1996.

SINGER, R. F.; OLIVER, W. C.; NIX, W. D. Identification of dispersoid phases created in aluminum during mechanical alloying. ***Metallurgical Transactions A***, v.11A, n.11, p.1895-901, Nov. 1980.

SMALES, R. J.; HAWTHORNE, W. S. Long-term survival and cost-effectiveness of five dental restorative materials used in various classes of cavity preparations. ***International Dental Journal***, v.46, n.3, p.126-30, June. 1996.

SUNWOO, A. J.; MORRIS, Jr., J. W.; LUCEY, Jr., G. K. The growth of Cu-Sn intermetallics at a pretinned copper-solder interface. ***Metallurgical Transactions A***, v.23A, n.4, p.1323-32, Apr. 1992.

SURYANARAYANA, C. Mechanical alloying and milling. ***Progress in Materials Science***, v.46, p.1-184, 2001.

SURYANARAYANA, C.; CHEN, G.-H.; FREFER, A.; FROES, F. H. Structural evolution of mechanically alloyed Ti-Al alloys. ***Materials Science and Engineering A***, v.158, n.1, p.93-101, 15 Oct. 1992.

TU. K. N. Interdiffusion and reaction in bimetallic Cu-Sn thin films. ***Acta Metallurgica***, v.21, n.4, p.347-54, Apr. 1973.

USAF Dental Investigation Service. Dental amalgam. Disponível em <http://www.brooks.af.mil/dis/DMNOTES/amalgam.pdf>. Acesso em 06 Fev. 2003.

VILLARS, P.; PRINCE, A.; OKAMOTO, H. ***Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams***, v.3, p.2286, 2290-1, 2336-42, 2468-78, 1995.

XIE, Y.; QIAO, Z. Thermodynamic reoptimization of the Ag-Sn system.  
***Journal of Phase Equilibria***, v.17, n.3, p.208-17, 1996.