

*Dedico este trabalho*

*Aos meus queridos pais,  
pela minha educação,  
pelo carinho e amor,  
dedicação, incentivo,  
compreensão,  
e sobretudo pelos sacrifícios  
para que eu pudesse sonhar.*



## **AGRADECIMENTOS**

Ao CIICS e aos seus responsáveis, que permitiram a realização deste trabalho.

Aos Prof. Luís Rocha e Doutora Edith Ariza, pela sábia orientação, disponibilidade, apoio, empenho, dedicação, a amizade e toda a confiança depositada em mim. Mas sobretudo pela paciência demonstrada durante todo o trabalho. Espero ter correspondido às Vossas expectativas.

Aos meus colegas de laboratório, Ana, Catarina, Carol, Cecília, Mathew, Sónia, pelo incentivo, amizade, carinho, apoio, e pelos momentos felizes. Mesmo nas horas difíceis, em que tudo corria mal, foram de uma ajuda extraordinária. Catarina, cúmplice em muitos ensaios de molhabilidade, trocas de ideias e discussões. Nenhum caminho é longo demais quando um amigo nos acompanha.

Às estagiárias Eva e Paulina pela pronta ajuda, incentivo, amizade e boa disposição.

Ao Prof. N. Eustathopoulos pelas ideias e sábios comentários a este trabalho.

Ao protético André Quelhas do laboratório Profix- Prótese Dentária, pela ajuda na fundição e preparação de algumas amostras.

À Dr<sup>a</sup> Elsa Ribeiro pela ajuda e sugestões na análise de imagens SEM/EDX.

A todos os meus amigos, que de uma forma ou de outra estão sempre presentes nos bons e maus momentos da vida. Os amigos são como as estrelas, mesmo em dias de céu encoberto, sabemos que estão lá.





## Resumo

Interfaces metal/cerâmico estão presentes em alguns sistemas de restauração dentária, tais como coroas, pontes e implantes. Os fenómenos de molhabilidade, espalhamento e adesão têm um papel importante nestes sistemas, os quais muitas vezes exibem falhas e rupturas, tendo como consequências o sofrimento e custos de substituição para o paciente. As falhas acima mencionadas devem-se sobretudo a uma fraca adesão, diferenças acentuadas no coeficiente de expansão térmica entre os materiais e a mudanças bruscas das propriedades mecânicas na região interfacial. Uma tentativa de eliminar ou reduzir esses problemas, poderá ser a introdução de um outro material para reagir e criar novas interfaces entre a liga dentária e a porcelana.

A utilização de ligas de brasagem activas é uma da técnica comum para a ligação metal-cerâmico. Normalmente envolve reacções interfaciais complexas entre a liga de brasagem e o sistema metal-cerâmico, resultando num sistema multicamada. Quando correctamente elaborado (correcta selecção de materiais, perfeita molhabilidade e adesão e adequado ciclo térmico), este sistema multicamada fornece uma transição suave entre a parte metálica dúctil e a porcelana frágil, minimizando assim o campo de tensões gerado pela diferença no coeficiente de expansão térmica. Neste contexto, torna-se assim importante avaliar a molhabilidade de algumas ligas de brasagem sobre uma liga NiCrMo de base e uma porcelana utilizados em restaurações dentárias. Pretende-se posteriormente seleccionar a liga de brasagem com melhor comportamento de molhabilidade e que apresente também um sistema multicamada adequado. A avaliação quer da molhabilidade e das interfaces geradas, quer dos materiais base foi feita com recurso a diversas técnicas de caracterização, tais como, Difracção de Raios-X, Fluorescência de Raios-X, Difracção Laser e Microscopia Electrónica de Varrimento com Microanálise por Energias Dispersivas.

**Palavras-chave:** interface metal-cerâmico, brasagem, molhabilidade, espalhamento, liga NiCrMo, porcelana dentária



# ***Dental metal-ceramic interfaces: wettability studies in new joining systems***

## **Abstract**

Metal/ceramic interfaces are commonly used in some dental restorations systems, such as crowns, bridges and implants devices. Wettability, spreading and adhesion play an important role in these systems, which often report failures and cracks, leading to suffering and replacement costs to the patient. Failures above mentioned are mostly related to poor adhesion, mismatch in coefficient on thermal expansion between materials, and abrupt changes of mechanical properties in the interfacial region. An attempt to eliminate or reduce these problems can be the introduction of another material to react and create new interfaces between the dental alloy and the porcelain.

The use of active braze alloys is a well-established technique for metal-ceramic joining. Usually it involves complex interfacial reactions between the braze alloy and the dental metal-ceramic system, resulting in a multilayered interface. If properly designed (right materials selection, perfect wettability and adhesion, and suitable thermal cycle), these multilayered system will provide a smooth transition between the ductile metallic part and the brittle porcelain, minimising the stress field introduced by the mismatch in coefficient on thermal expansion. So, in this context, is important to evaluate the wetting behaviour of some braze alloys onto a NiCr base alloy and opaque porcelain used in dental restorations. Later on, it will be selected the braze alloy with the best wetting behaviour and promoting a good multilayered system. The evaluation and analysis of wettability, produced interfaces, and raw materials was done using several characterization techniques, such as X-Ray Diffraction, X-Ray Fluorescence, Laser Diffraction, Scanning Electron Microscopy and Energy Dispersive Spectroscopy.

Key words: metal-ceramic interface, braze, wettability, spreading, braze alloy, NiCr base alloy, dental porcelain.



# Índice

<b>CAPÍTULO 1 .....</b>	<b>1</b>
<b>1- INTRODUÇÃO .....</b>	<b>3</b>
1.1 – Objectivo .....	4
1.2 – Dentes – função e estrutura .....	4
1.3 – Materiais dentários.....	6
1.3.1 – Ligas dentárias .....	7
1.3.2 – Porcelanas dentárias.....	11
1.4 – Restauração metal-cerâmico .....	14
1.5 – Ligação metal-cerâmico .....	19
1.5.1 – Métodos de ligação metal-cerâmico .....	20
1.5.2 – Molhabilidade, espalhamento e adesão.....	22
1.5.2.1 – Molhabilidade passiva ou não reactiva .....	22
1.5.2.2 – Molhabilidade reactiva .....	26
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>33</b>
<b>2- MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>35</b>
2.1 – Materiais.....	35
2.1.1 – Composição e propriedades dos materiais utilizados.....	36
2.1.2 – Sistemas metal/metal e metal/cerâmico .....	37
2.2 – Métodos .....	38
2.2.1 – Preparação de amostras.....	38
2.2.2 – Ensaio de molhabilidade .....	40
2.2.3 – Microscopia Óptica.....	43
2.2.4 – Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF) .....	43
2.2.5 – Difraccção por Raios-X .....	44
2.2.6 – Difraccção LASER.....	49
2.2.7 – Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) / Microanálise por Raios-X (EDS) .....	50
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>51</b>
<b>3- RESULTADOS / DISCUSSÃO .....</b>	<b>53</b>
3.1 – Ensaio de molhabilidade.....	53
3.1.1 – Sistema: metal / metal.....	53
3.1.1.1 – Sistema: liga brasagem / substrato NiCrMo polido .....	54
3.1.1.2 – Sistema: liga brasagem / substrato NiCrMo oxidado.....	63
3.1.2 – Sistema: metal/porcelana .....	75



3.1.2.1 – Sistema: liga de brasagem / Opaco .....	75
<b>3.2 – Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento com Microanálise de Espectroscopia de</b>	
<b>Energias Dispersivas .....</b>	<b>82</b>
3.2.1 – Substratos: liga NiCrMo e porcelana opaco .....	82
3.2.2 – Sistema: metal/metal.....	88
3.2.2.1 – Sistema AgCu / NiCrMo.....	88
3.2.2.2 – Sistema AgCuNi / NiCrMo.....	90
3.2.2.3 – Sistema AgCuTi / NiCrMo .....	96
3.2.2.4 - Sistema Ag-Zr / NiCrMo.....	102
3.2.3 – Sistema: metal / porcelana .....	106
3.2.3.1 – Sistema AgCu / porcelana.....	106
3.2.3.2 – Sistema AgCuNi / porcelana.....	108
3.2.3.3 – Sistema AgCuTi / porcelana .....	109
<b>CAPÍTULO 4 .....</b>	<b>113</b>
<b>4- CONCLUSÕES.....</b>	<b>115</b>
<b>CAPÍTULO 5 .....</b>	<b>117</b>
<b>5- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>119</b>
<b>CAPÍTULO 6 .....</b>	<b>121</b>
<b>6- ANEXOS .....</b>	<b>123</b>
<b>6.1 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO .....</b>	<b>123</b>
6.1.1 – Microscopia Óptica.....	123
6.1.2 – Fluorescência de Raios-X .....	125
6.1.3 – Difrakção LASER.....	127
6.1.4 – Difrakção por Raios-X .....	129
6.1.5 – Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) / Microanálise por Raios-X (EDS).....	131
<b>CAPÍTULO 7 .....</b>	<b>135</b>
<b>7- REFERÊNCIAS .....</b>	<b>137</b>





# CAPÍTULO 1

--- INTRODUÇÃO ---



## 1- INTRODUÇÃO

As restaurações metal-cerâmico continuam a ser as mais utilizadas em próteses fixas. A combinação de uma estrutura metálica com uma cerâmica, resulta numa restauração esteticamente muito atractiva e resistente, por isso sendo considerada como o standard das restaurações fixas. As principais desvantagens das restaurações metal-cerâmico são originadas pela presença da estrutura metálica. De facto, a cerâmica apresenta excelente biocompatibilidade na cavidade oral e praticamente não sofre degradação química, mas a existência de materiais metálicos, susceptíveis de sofrer corrosão no meio aquoso bucal tem levantado dúvidas quanto à segurança da sua utilização. A presença de um material metálico impede a absorção, reflexão e transmissão da luz tal como acontece num dente natural.

Cerca de 95% das restaurações metal-cerâmico apresentam problemas ao nível de fissuração e descoloração durante os primeiros 10 anos de vida [1,2]. Muitos desses problemas de fissuração resultam de defeitos introduzidos durante o processo de fabricação, tais como porosidades e diferenças de espessuras das diversas camadas de porcelana aplicadas sobre o material metálico. No entanto a falta de compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica da liga metálica e da cerâmica, bem como a fraca adesão, estão na origem dos problemas mais graves nas restaurações metal-cerâmico [2]. A adesão química é de primordial importância, e está inteiramente relacionada com os fenómenos de molhabilidade e espalhamento entre a cerâmica e o metal. Não existem na literatura estudos aprofundados sobre o comportamento e mecanismos envolvidos na molhabilidade entre sistemas de restauração metal-cerâmico. Assim sendo, torna-se útil a existência de um estudo detalhado sobre os fenómenos da molhabilidade e espalhamento neste tipo de sistemas, para uma melhor compreensão dos mecanismos envolvidos na ligação química metal-porcelana nas restaurações dentárias metal-cerâmico.

## **1.1 – Objectivo**

O principal objectivo desta dissertação de mestrado é o estudo de novos sistemas de ligação entre uma liga metálica comercial e uma porcelana dentária. Como objectivos específicos podem ser indicados os seguintes:

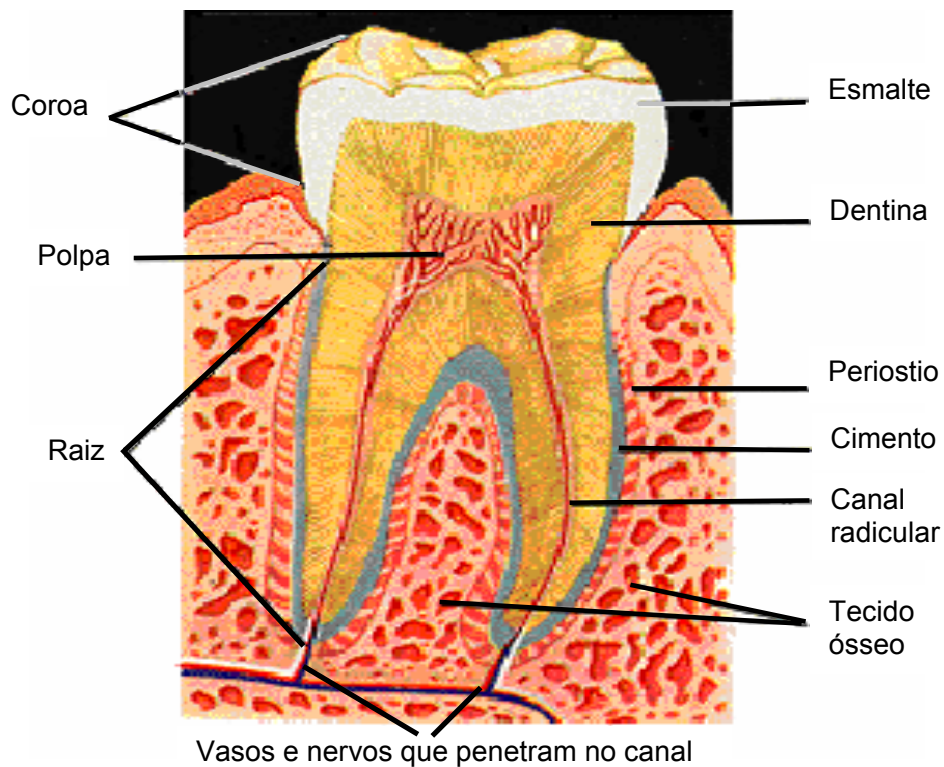
- Efectuar estudos de molhabilidade de diversas ligas de brasagem sobre a liga metálica e sobre a porcelana utilizada como opaco.
- Avaliar as reacções ocorridas entre os materiais e relaciona-las com os mecanismos de ligação envolvidos em cada sistema específico
- Seleccionar o melhor sistema de ligação para a produção das interfaces metal/porcelana.

## **1.2 – Dentes – função e estrutura**

Os dentes são estruturas duras, calcificadas, fixas ao maxilar superior e inferior dos vertebrados. No ser humano têm a principal função de ajuda à digestão, realizando a mastigação, servindo para cortar e triturar os alimentos. Além da função da mastigação, os dentes ajudam na articulação da linguagem. Os dentes afectam também as dimensões e expressão do rosto, podendo a aparência resultar num aspecto desagradável pela perda duma peça dentária, ou por qualquer irregularidade no seu crescimento ou coloração [1].

Como pode ser observado na figura 1, os dentes são formados por uma parte externa denominada por coroa e por uma raiz que está inserida no maxilar. A camada mais externa da coroa é composta por um tecido calcificado – o esmalte – sendo esta a substância mais dura do organismo. Depois da camada do esmalte está a dentina que é uma substância tipo óssea que se estende desde a superfície mais interna do esmalte penetrando no maxilar para formar a raiz. A dentina da raiz está coberta por uma camada fina de um tecido duro – cimento. As raízes mantêm-se na sua posição pela acção de fibras elásticas que formam a membrana periodontal, a qual vai desde o cimento até uma camada óssea

denominada por lâmina dura, no interior do maxilar. A dentina envolve a cavidade pulpar que tem continuidade na raiz como canal radicular. Através do orifício no extremo da raiz, penetram os vasos sanguíneos, nervos e tecido conjuntivo, que preenchem o canal radicular e a cavidade pulpar [1,2].



**Figura 1** – Estrutura do dente [1]

Os dentes estão sujeitos a diversos tipos de esforços mecânicos, ataques químicos, diferenças de temperatura, e sobretudo ataques bacteriológicos. Estes factores actuando isolados ou em conjunto podem levar à perda parcial ou total do dente. Sendo então necessário proceder-se à sua reconstrução ou substituição total por um implante.

### **1.3 – Materiais dentários**

A humanidade foi sempre confrontada com o problema da restauração de partes do corpo perdidas, resultado de acidentes ou doença. Também os profissionais da prática da odontologia têm enfrentado estes problemas, e o meio de repor as estruturas dentárias perdidas através de materiais artificiais prevalece desde o início da arte da odontologia até aos nossos dias.

Os materiais dentários incluem ligas de metais nobres e de base, ligas de amálgamas, cimentos, compósitos, ionómeros de vidro, cerâmicos, compostos de gesso; revestimentos para fundição; ceras dentárias; compostos para moldagem; resinas para bases das próteses e outros materiais utilizados em odontologia restauradora [1,2].

Os materiais para restaurações dentárias enquadram-se no subgrupo especial daqueles denominados como biomateriais. O biomaterial pode ser definido como um material que é colocado em contacto com o tecido vivo com o objectivo de recompor alguma parte lesada, ou auxiliar na sua recuperação. Pode agir de modo contínuo ou intermitente, entrando em contacto com fluidos fisiológicos [3]. Dessa interacção entre o biomaterial e o ambiente biológico surge o termo da biocompatibilidade. Um material pode ser considerado biocompatível se possuir a qualidade de não ser prejudicial a esse ambiente biológico [3]. Vale salientar que essa interacção é recíproca, ou seja, o material pode ser afectado de alguma forma pelo ambiente biológico, bem como este pode ser afectado pelo material. As reacções biológicas podem ocorrer tanto a nível local como longe do contacto (p.ex. sistemicamente), sendo que esta última se reveste de particular importância uma vez que nem sempre pode ser evidente que sinais e sintomas clínicos, como reacções dermatológicas; reumáticas ou neurológicas, possam estar associadas à presença de um biomaterial [4,5].

Alguns compostos possuem até um efeito benéfico, p.ex. o hidróxido de cálcio induz a formação de dentina secundária pela polpa. Isto revela que o requisito dum biomaterial ser biocompatível não é só que deva ser inerte no ambiente biológico (i.e., não desencadeie nenhuma reacção adversa), mas que

deva também induzir uma resposta que seja tanto adequada à situação como altamente benéfica [2,5].

A corrosão/degradação dos biomateriais é, na maior parte dos casos indesejável, resultando da interacção com o ambiente biológico. Exemplos típicos de corrosão ocorrem frequentemente com amálgamas dentárias. A corrosão causa a descoloração dos tecidos dentários, e está também associada à fissuração das restaurações de amálgama. Quando um material é susceptível à corrosão no ambiente biológico, tende a libertar elevadas quantidades de produtos de corrosão nos tecidos e fluidos locais, podendo causar uma reacção adversa tanto local como sistémica [2,6].

De igual forma, uma restauração pode falhar mecanicamente, podendo fracturar ou apresentar desgaste excessivo, possivelmente por falta de conhecimento das propriedades dos materiais, deficiente planeamento e design ou porque o material foi utilizado em circunstâncias não adequadas às suas propriedades. Portanto, uma selecção adequada do material baseada no conhecimento das suas propriedades, um planeamento adequado do processo de fabrico, e o conhecimento de como o material irá interagir com o ambiente biológico estão na base das restaurações funcionais de sucesso e com maior tempo de vida útil [7,8,9].

### **1.3.1 – Ligas dentárias**

A utilização de metais para reconstrução dentária já vem do tempo dos etruscos, cerca de 600 A.C. Existem registos da utilização de ouro para fabricação das primeiras pontes dentárias. A evolução dos materiais dentários ao longo dos tempos tem sido uma constante, contribuindo decisivamente para a qualidade de vida do ser humano [2].

Efectivamente, nas restaurações dentárias é necessário combinar vários elementos para produzir ligas com propriedades adequadas à aplicação específica. Nenhum elemento possui por si só as propriedades adequadas. As ligas metálicas dentárias podem ser divididas em categorias consoante o tipo de

elementos presentes. Neste trabalho apenas se faz referência a ligas para restauração metal-cerâmico, não sendo incluídas as ligas utilizadas em amálgamas e ligas utilizadas em aparelhos de correção dentária. Assim sendo, as ligas metálicas para reconstrução dentária são divididas em dois grandes grupos: ligas de metais nobres e preciosos; e outras ligas metálicas.

- Ligas de metais nobres e preciosos - comportam os elementos ouro, platina, prata e paládio. Dentro deste grupo, é ainda possível distinguir as ligas de alto teor em ouro; ligas de médio/baixo teor em ouro e as ligas de prata-paládio. Em termos gerais, o uso destas ligas produz peças de boa qualidade e bom ajuste, de fácil acabamento superficial. A sua resistência à corrosão e ao “embaçamento” é excelente, assim como a sua biocompatibilidade. Contudo o seu custo tende a ser factor negativo [10,11].
- Outras ligas metálicas - comportam as ligas de cobalto-crómio (Co-Cr), níquel-crómio (Ni-Cr); as ligas de titânio e aços inoxidáveis. No geral, as ligas deste grupo apresentam propriedades mecânicas bastante superiores às ligas de metais nobres e elevada resistência ao desgaste. Para o protético este tipo de ligas é consideravelmente mais difícil de manusear, por possuírem elevadas temperaturas de fusão. Por outro lado, a dureza das ligas de Co-Cr e Ni-Cr dificulta o seu polimento mecânico. No entanto, a adição de Cr torna as ligas altamente resistentes à corrosão. O seu baixo custo comparativamente com as ligas de metais nobres é um factor decisivo para a maioria das pessoas. As ligas de Ti possuem uma série de aspectos atraentes: elevada resistência mecânica; baixa densidade; e excelente biocompatibilidade [10,11]. Contudo, a sua utilização gera ainda bastante resistência dos protéticos devido a aspectos relacionados com o seu processamento no estado líquido. Contudo, são as ligas mais utilizadas para implantes maxilofaciais sobretudo pela sua boa capacidade de osteointegração.

As tabelas 1, 2 e 3 classificam e revelam algumas características das ligas utilizadas nas restaurações dentárias metal-cerâmico.



**Tabela 1** - Classificação das ligas para restaurações metálicas, metal-cerâmico e próteses parciais removíveis [10].

Tipo de Liga	Total Metálica	Metal-Cerâmico	Prótese Parcial Removível
<b>Muito Nobre</b>	Au - Ag - Cu - Pd Ligas Metal-Cerâmico	Au - Pt - Pd Au - Pd - Ag (5-12 wt % Ag) Au - Pd - Ag (>12 wt % Ag) Au - Pd (sem Ag)	Au - Ag - Cu - Pd
<b>Nobre</b>	Ag - Pd - Au - Cu Ag - Pd Ligas Metal-Cerâmico	Pd - Au (sem Ag) Pd - Au - Ag Pd - Ag Pd - Cu Pd - Co Pd - Ga - Ag	Ag - Pd - Au - Cu Ag - Pd
<b>Metais Base</b>	Ti Puro Ti - Al - V Ni - Cr - Mo - Be Ni - Cr - Mo Co - Cr - Mo Co - Cr - W Bronze	Ti Puro Ti - Al - V Ni - Cr - Mo - Be Ni - Cr - Mo Co - Cr - Mo Co - Cr - W	Ti Puro Ti - Al - V Ni - Cr - Mo - Be Ni - Cr - Mo Co - Cr - Mo Co - Cr - W

O comportamento mecânico das ligas também pode servir como requisito para a sua classificação, como pode ser visualizado na tabela 2, assim tem-se:

- Tipo I - liga macia para restaurações sujeitas a pouca tensão como os *inlays*;
- Tipo II - liga média para restaurações submetidas a tensões moderadas como os *onlays*;
- Tipo III - liga dura para *onlays*, coroas, coroas metal-cerâmico com adequada espessura e próteses fixas de pequena extensão;
- Tipo IV - liga extra dura para situações de tensões muito elevadas como espigões radiculares, núcleos, coroas metal-cerâmico finas, próteses fixas extensas e próteses parciais removíveis [10].

**Tabela 2** - Requisitos das Propriedades Mecânicas da Especificação N.º 5 da *American Dental Association* [10].

Tipo De Liga	Tensão limite convencional de elasticidade a 0.1% (MPa) <sup>1</sup>		Alongamento (%)	
	Temperada	Endurecida	Temperada	Endurecida
I (macia)	140 máximo	-	18	-
II (média)	140-200	-	18	-
II (dura)	200-340	-	12	-
IV (extra dura)	≥340	500	10	2

**Tabela 3** - Propriedades físicas e mecânicas de algumas ligas metálicas e metal-cerâmico [10].

Tipo de Liga	Principais Elementos	Intervalo de Fusão (° C)	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Limite de Resistência (MPa)	Dureza (VHN)	Alongamento Percentual (%)	Módulo de Elasticidade (GPa)
I	Muito Nobre	943-960	16.6	103	80	36	-
II	Muito Nobre	924-960	15.9	186	101	38	-
III	Nobre	843-916	12.8	241	138	30	-
	Ag-Pd Nobre	1021-1099	10.6	262	143	10	-
IV	Muito Nobre	921-943	15.2	275	149	35	-
	Nobre	930-1021	11.3	434	180	10	-
Metal-cerâmico	Muito Nobre	1271-1304	13.5	572	220	20	-
	Nobre	1232-1304	10.7	462	189	20	-
	Muito Nobre	1149-1177	18.3	450	182	5	-
	Nobre	1155-1302	10.6-11.5	476-685	270	10-34	-
	Ni-Cr-Mo		8.1	591	293	23.9	207
	Ni-Cr-Mo-Be		8.0	782	348	11.6	190
	Ni-Cr		7.9	838	357	18.0	210
	Ni-Cr-Mo		8.0	360	211	27.9	193
	Ni-Cr-Be		8.7	260	175	27.3	154
	Ni-Cr-Mo-Cu		8.3	543	316	2.3	208

---

1 - Tensão limite convencional de elasticidade a 0,1% usada no Reino Unido

### 1.3.2 – Porcelanas dentárias

As porcelanas dentárias encontram-se dentro do grupo dos materiais cerâmicos, os quais são originados pela ligação de elementos metálicos e não-metálicos. São materiais inorgânicos que possuem na sua estrutura cristalina óxidos metálicos, dispendo-se num arranjo regular e periódico dos seus átomos, podendo exibir ligações iónicas ou covalentes. A combinação deste tipo de ligações produz materiais com elevada estabilidade química, com elevados pontos de fusão, elevada rigidez, dureza e resistência à abrasão [1,2].

Os materiais cerâmicos são utilizados em medicina dentária há mais de 200 anos. A sua estabilidade química é uma qualidade apreciável uma vez que torna estes materiais, não prejudiciais quando colocados em contacto com ambiente biológico, possuindo assim um certo carácter biocompatível. Os materiais cerâmicos dentários incluem as porcelanas dentárias (neste trabalho denominadas somente de porcelanas) e os vidros-cerâmicos. Os cerâmicos dentários são utilizados para fabricar coroas, próteses de dentes, facetas, *inlays* e *onlays*. Uma característica desejável nos cerâmicos é a sua aparência que pode ser optimizada para simular a cor, translucidez e fluorescência dos dentes naturais.

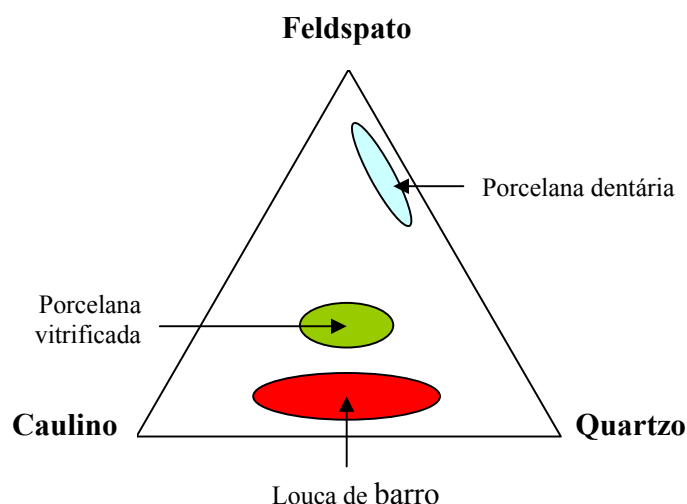
Convencionalmente, a porcelana dentária é uma cerâmica vítrea com base numa matriz de sílica<sup>2</sup> ( $\text{SiO}_2$ ) e feldspato<sup>3</sup> podendo este ser potássico ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) ou sódico ( $\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) ou ambos. As porcelanas dentárias são essencialmente misturas de finas partículas de feldspato e quartzo.

Na figura 2, encontra-se exposta a região composicional das porcelanas dentárias, no triângulo caulino-quartzo-feldspato.

---

2 - A sílica ( $\text{SiO}_2$ ) pode apresentar-se sob quatro formas, sendo o quartzo uma das suas formas cristalinas: os cristais têm forma tetraédrica com um átomo de silício rodeado por quatro átomos de oxigénio comuns a dois tetraedros, formando uma estrutura tridimensional estabilizada por ligações covalentes

3 - Os feldspatos são misturas de alumino-silicato de potássio ( $\text{K}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ ) e alumino-silicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{OAl}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$ )



**Figura 2** – Composição relativa dos produtos cerâmicos com base no feldspato, caulino e quartzo.

As porcelanas dentárias podem ser classificadas de acordo com a sua temperatura de fusão, aplicação, técnica de fabricação e composição/fase cristalina. Na tabela 4 é apresentada a classificação das porcelanas dentárias relativamente à sua temperatura de fusão.

**Tabela 4** – Classificação das porcelanas dentárias quanto à sua temperatura de fusão [2,10].

Tipo de Porcelana	Temperatura de fusão das porcelanas dentárias
Alta fusão	1300 -1400 °C
Média fusão	1100 – 1300 °C
Baixa fusão	850 – 1100 °C
Ultra baixa fusão	< 850 °C

As porcelanas de alto ponto de fusão utilizam-se para dentes de porcelana para prótese removível. Porcelanas de média e baixa fusão são empregues em próteses fixas, coroas, pontes e em sistemas metal-cerâmico. Algumas cerâmicas de ultra-baixa fusão são usadas para restaurações metal-cerâmico com titânio, devido ao seu baixo coeficiente de expansão térmica e também porque a temperatura de fusão mais baixa reduz a formação de óxidos [10].

O principal constituinte da composição das cerâmicas serve de base a esta classificação. Assim sendo, temos:

- **Cerâmica feldspática:** estas cerâmicas, também referidas como convencionais, são compostas essencialmente por sílica e feldspatos; a sílica constitui o principal componente da fase cristalina, variando a quantidade de cristais de leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ )<sup>4</sup>.
- **Cerâmica feldspática com alto teor de leucite:** quando comparada com as cerâmicas feldspáticas convencionais, a concentração de leucite é muito maior nestas cerâmicas e representa o principal componente da fase cristalina. A formação de leucite resulta da nucleação e crescimento de pequenas partículas de leucite durante a fusão.
- **Cerâmica de alumina:** utilizam pó de alumina de alta pureza (>99.9%) para produzir corpos cerâmicos extremamente densos.
- **Cerâmica feldspática aluminosa:** cristais de alumina são incorporados na composição desta cerâmica, ocupando um volume até 45-50% e representam o principal componente da fase cristalina.
- **Cerâmica de alumina vitro-infiltrada:** é uma cerâmica com alto teor de alumina, contendo mais de 85 % de cristais de alumina dispersos numa matriz vítrea de um vidro de baixa fusão.
- **Vitro-cerâmicas:** estas porcelanas são formadas como um vidro que é posteriormente submetido a um tratamento térmico para induzir a sua desvitrificação parcial, i.e., perda da estrutura vítrea por cristalização do vidro. É a formação desta fase cristalina que confere resistência a estas cerâmicas, pois os vidros têm estrutura amorfa sem qualquer arranjo que ofereça resistência à propagação da fractura [2,10]. A existência de

---

4 - Leucite - Mineral silicato do grupo dos feldspatóides, potássico: ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) ou ( $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$ ), pode ou não formar-se a partir do feldspato por fusão incongruente. Durante o processo há formação de um vidro líquido (fase vítrea) e de um material cristalino (a leucite). A leucite desempenha um papel importante nos sistemas cerâmicos, devido ao seu elevado coeficiente de expansão térmica ( $20\text{-}25 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ) quando comparado com os vidros feldspáticos ( $10 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$ ).

fronteiras de grão actua como barreiras à propagação dos mecanismos de fissuração.

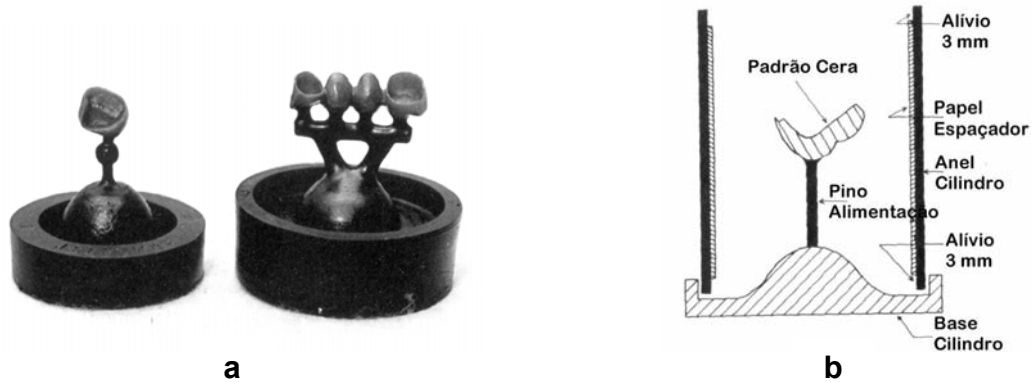
A composição das cerâmicas, e consequentemente as suas propriedades, restringem o seu uso a determinado tipo de aplicações, podendo ser agrupadas em:

- cerâmicas para dentes de prótese
- cerâmicas para metal
- cerâmicas para facetas
- cerâmicas para *inlays* e *onlays*
- cerâmicas para coroas
- cerâmicas para pontes

#### **1.4 – Restauração metal-cerâmico**

As restaurações metal-cerâmico representam ainda cerca de 80% dos tratamentos fixos hoje efectuados [11]. O processo de restauração metal-cerâmico foi introduzido em 1950 e teve um forte desenvolvimento em 1962 com Weinstein e Katz [10,11]. A elaboração destas restaurações consiste na união de uma cerâmica feldspática, sob a forma de uma pasta compacta e posteriormente sinterizada, sobre uma estrutura metálica fundida, combinando a estética da cerâmica com as propriedades mecânicas do metal. A principal dificuldade reside em conseguir uma união eficaz entre a cerâmica e o metal, principalmente devido à diferença dos coeficientes de expansão térmica dos dois componentes. O sucesso de uma restauração metal-cerâmico depende fundamentalmente de uma boa adesão entre o metal e a porcelana [2,11]. A compatibilidade entre a cerâmica e o metal é a base para a selecção do tipo de liga para restaurações metal-cerâmico. Desde logo dois requisitos se impõem: o metal não interagir com a cerâmica de modo a provocar colorações visíveis, e a formação de uma união estável de modo a resistir às forças presentes na cavidade oral. A elaboração da

estrutura metálica para restaurações metal-cerâmico faz uso do método da cera perdida, ver figuras 3a e b.



**Figura 3** – Padrão de cera (3a) e esquema do cilindro de fundição (3b) utilizados no método de cera perdida [10].

Sobre um modelo de trabalho são definidos os contornos da estrutura metálica construindo-se um padrão de cera. O espaço deixado livre pela cera será então preenchido pela liga metálica, a qual é injectada em estado líquido por centrifugação. Após arrefecimento e solidificação da liga, procede-se à remoção do revestimento e ao acabamento cuidadoso da estrutura metálica para deixar uma superfície metálica limpa. Esta superfície é essencial para a formação de uma película de óxidos que permita uma forte adesão à cerâmica. Após a criação da película de óxidos, por aquecimento a uma temperatura e condições recomendadas pelo fabricante. A aplicação da cerâmica pode então ser iniciada. A cerâmica é fornecida sob a forma de pó muito fino, o qual é misturado com água, ou outro solvente, para formar uma pasta de cerâmica, que vai sendo aplicada sobre o metal até à forma desejada. A pasta de cerâmica é aplicada usando uma de várias técnicas possíveis: com um pincel e vibração para eliminar os excessos de água; com uma espátula para pressionar a pasta de cerâmica e permitir que a água reflua até à superfície. O passo seguinte é a cozedura da cerâmica, e depois será a aplicação das várias camadas cerâmicas e respectivos ciclos térmicos para produzir uma restauração dentária em tudo semelhante ao dente natural [1,2,11]. Ver figura 4.

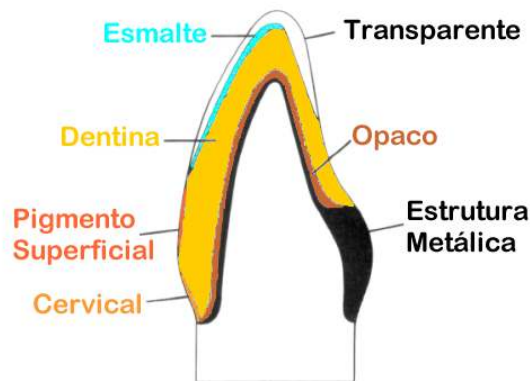


Figura 4 - Cerâmicas usadas na construção de uma coroa metal-cerâmico [10].

A ligação entre o metal e a cerâmica é a combinação de diversos factores:

- Molhabilidade do metal pela cerâmica (balanço das tensões superficiais e forças Van der Waals).
- Retenção mecânica da porcelana nas irregularidades superficiais do metal.
- Difusão dos óxidos metálicos para o interior da cerâmica.
- Diferenças dos coeficientes de expansão térmica durante o arrefecimento.

Efectivamente, os principais mecanismos de união entre a cerâmica e o metal são a interacção mecânica e a ligação química. Durante a cozedura a cerâmica é elevada a temperaturas acima do ponto de transição vítrea, entrando em íntimo contacto com o metal. Os óxidos da superfície do metal migram para o interior da cerâmica unindo-se com os óxidos da cerâmica através de ligações iónicas e covalentes. No entanto, para que este contacto tão próximo se estabeleça é necessário que a superfície metálica esteja limpa e que a cerâmica apresente uma baixa tensão superficial, de maneira a formar um ângulo de contacto pequeno, isto é, o contacto está dependente da molhabilidade da cerâmica [1]. A retenção mecânica é particularmente importante para as ligas que formam uma camada de óxidos não aderentes ou, que oxidando-se, formam óxidos internamente, como é o caso das ligas Pd-Ag. A retenção mecânica resulta da penetração da cerâmica, enquanto fundida, nas irregularidades da superfície do metal. Estas micro-retenções são obtidas por jacto de óxido da alumina ou por desgaste da superfície



do metal com recurso a brocas de tungsténio [1,2,10]. Contudo, durante o arrefecimento podem gerar-se tensões que comprometam a união estabelecida. Estas tensões resultam da diferença dos coeficientes de expansão térmica da liga e da cerâmica. O coeficiente de expansão térmica das ligas para restaurações metal-cerâmico varia de  $13,5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  para uma liga muito nobre, a  $14,8 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  para uma liga nobre, para a cerâmica o coeficiente é aproximadamente  $12,0 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  [2]. Isto significa que quando se aumenta (ou diminui) a temperatura o metal dilata (ou contrai) mais do que a cerâmica. Com pequenas diferenças dos coeficientes de expansão térmica, o metal ao contrair deixa a cerâmica sob compressão residual, proporcionando resistência adicional à restauração. Idealmente, o coeficiente de expansão térmica do metal deve ser ligeiramente superior ao da cerâmica. O desfasamento dos coeficientes de expansão térmica é um dos métodos mais utilizados para reforçar as cerâmicas. Contudo, se a diferença dos coeficientes de expansão térmica for muito acentuada, para além da compressão residual, formam-se também tensões circunferenciais [1,2,10,12] responsáveis pelo aparecimento de fissuras no interior da cerâmica, e sendo a cerâmica por natureza frágil (tolerando apenas pequenas deformações de 0,1%) a propagação das fissuras torna-se acentuada, conduzindo à rotura final. Sendo assim, a melhor compatibilidade térmica entre o metal e a cerâmica acontece quando existe uma diferença entre os coeficientes de expansão térmica e esta diferença é ligeiramente a favor do metal. Uma diferença de coeficientes de expansão térmica de  $3 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  entre a parte metálica e cerâmica conduz ao aparecimento de fortes tensões residuais, na ordem de 280MPa, quebrando a restauração dentária [10]. No entanto, estes valores não são consensuais para alguns autores [2,6,7].

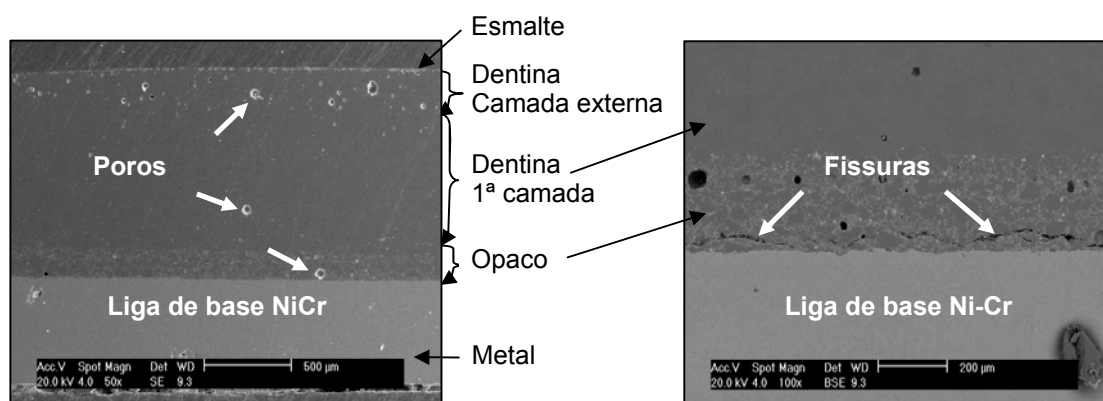
As falhas ou roturas nas restaurações metal-cerâmico podem ser classificadas como:

- Falhas no interior da cerâmica, e nas diferentes camadas das cerâmicas.
- Falhas na interface metal-porcelana
- Falhas no interior da camada de óxido no metal.

Como foi supracitado, as restaurações metal-cerâmico têm sido usadas desde os anos 60 [11], apresentando um êxito clínico apreciável, apesar de evidenciarem problemas nos primeiros 10 anos de vida útil.

A figura 5 mostra os defeitos mais comuns encontrados neste tipo de restauração. Efectivamente, as porosidades e fissuras podem resultar do processo de fabrico das restaurações. O facto do processo de fabrico ser manual, e possuir uma vertente quase artesanal, vem introduzir variáveis e factores que não são devidamente controlados e parametrizados. A não reprodutibilidade das sucessivas camadas de porcelanas, quer a nível de espessuras quer de texturas, bem como o gás retido na aplicação de porcelanas, contribuem fortemente para o aparecimento de defeitos, os quais podem levar ao colapso da restauração metal-cerâmico.

Do exposto anteriormente, pode-se já então compreender os objectivos propostos neste trabalho. A tentativa de melhorar a molhabilidade e adesão entre a porcelana e o metal, através da introdução de um metal ou liga de brasagem activa, pode aumentar o tempo de vida útil das restaurações metal-cerâmico. Além dos factores da molhabilidade e adesão, pretende-se sobretudo formar uma interface física, química e mecanicamente mais estável. Actuando também num melhor controlo das variáveis do processo de fabrico.



**Figura 5** - Defeitos comuns nas restaurações metal-cerâmico: poros; fissuras, falta de homogeneidade nas espessuras. Imagens gentilmente cedidas por Caroline Vilar – Trabalho de doutoramento desenvolvido no CIICS.

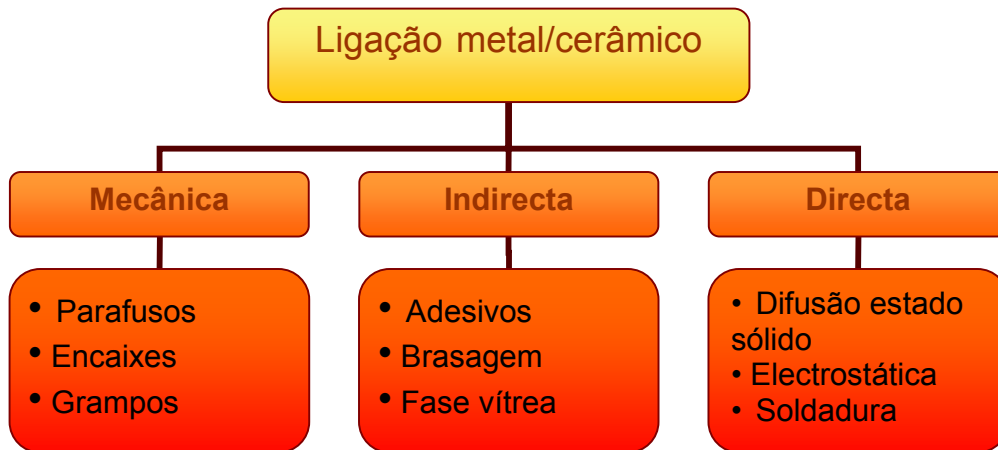
### **1.5 – Ligação metal-cerâmico**

Nas restaurações metal-cerâmico pretendem-se combinar a resistência mecânica e tenacidade dos materiais metálicos com a excelente estética, biocompatibilidade e resistência química e ao desgaste das cerâmicas. Efectivamente, a ligação entre metais e cerâmicos não é mais do que a junção de dois materiais dissimilares com a intenção de combinar as propriedades de ambos [13]. No entanto, para produzir uma ligação física e quimicamente forte, é necessário que haja uma diminuição da energia livre do sistema. Podemos encontrar componentes metal-cerâmico nos mais diversos campos industriais e tecnológicos, desde a indústria aero-espacial; passando pela electrónica, automóvel, biomecânica e odontologia. A ligação entre materiais metálicos e cerâmicos é um processo complexo por se tratarem de materiais com propriedades físicas (ex. coeficiente de expansão térmica), químicas (ex: tipo de ligação) e mecânicas (ex. tenacidade) completamente díspares. Como os materiais são diferentes, não existe equilíbrio termodinâmico, mas podem tender a reagir para formar produtos mais estáveis. Ou seja, idealmente será a formação de uma interface que consiga conjugar os diferentes tipos de ligações químicas, desde a ligação metálica até às ligações iónicas e covalentes da cerâmica [14]. Existem alguns pressupostos a ter em conta para o sucesso de uma ligação metal-cerâmico:

- Deve existir um contacto íntimo entre as peças a ligar.
- Utilizar materiais que possam reagir para formar compostos estáveis.
- Compatibilidade nos coeficientes de expansão térmica dos materiais.

### 1.5.1 – Métodos de ligação metal-cerâmico

A evolução dos métodos de ligação metal-cerâmico tem sofrido grande desenvolvimento. A figura 6 mostra alguns métodos de ligação metal-cerâmico.



**Figura 6** – Processos de ligação metal-cerâmico [15].

A grande maioria dos processos de ligação envolve o aquecimento do sistema metal-cerâmico. Após o arrefecimento, as diferenças nos módulos de elasticidade e coeficiente de expansão térmica origina o desenvolvimento dum campo de tensões residuais, o qual tem maior incidência junto à interface, podendo conduzir à rotura da mesma. Para contornar o problema, deve-se ter especial atenção ao design dos dispositivos. Sabendo que os materiais cerâmicos tem elevada resistência a tensões de compressão e fraco desempenho quando sujeitos a esforços de tracção, podemos projectar a peça para que a parte cerâmica fique sujeita ao campo de tensões compressivas. Outra maneira para atenuar o campo de tensões residuais será a introdução de um metal ou liga dúctil entre os materiais a ligar, com a finalidade que esta nova camada metálica possa fornecer uma transição suave entre a componente dúctil metálica e a componente frágil da cerâmica [15,16].

Dependendo do tipo de aplicação do sistema metal-cerâmico, cada processo de união metal-cerâmica tem as suas vantagens e limitações.

Por uma questão de lógica e de contexto, neste trabalho apenas se fará uma pequena abordagem ao processo de brasagem.

A brasagem é uma técnica extensivamente utilizada para ligar pares metal-metal, metal-cerâmico, e cerâmico-cerâmico. Esta técnica tem uma vantagem fundamental sobre os outros processos, uma vez que as partes a serem unidas não necessitam de aplicação de pressão e dum controlo dimensional preciso das interfaces [16,17]. Este processo consiste na introdução de uma película metálica de baixo ponto de fusão entre os materiais a unir. Posteriormente esta funde, dando origem a uma fase líquida que assegura o contacto íntimo entre as duas superfícies sólidas, que após solidificação ajuda a minimizar o campo de tensões térmicas residuais. Ou seja, a fase líquida deve penetrar inteiramente nas cavidades, asperidades e porosidades, isto é, deve “molhar” completamente as duas fases sólidas [17]. No entanto, alguns metais e cerâmicos apresentam um comportamento não-molhável [18, 19, 20] e nesses casos será necessário promover a molhabilidade das superfícies sólidas através de:

- Pré-metalização da parte cerâmica antes da brasagem – aplicando uma camada fina de uma pasta (ex. Mo-Mn ou  $TiH_2$ ) na superfície cerâmica, seguido de um tratamento térmico numa atmosfera redutora a elevada temperatura (cerca de  $1500^\circ C$ ). O passo final será a brasagem propriamente dita com recurso a ligas de brasagem (ex. CuAgAu) [17].
- Utilização de ligas de brasagem com elementos “activos” – um ou mais elementos são incorporados na liga de brasagem, por forma a reagirem com a cerâmica aumentando a sua molhabilidade, modificando a sua composição superficial. Titânio, zircónio, berílio e alumínio são exemplos de metais de adição, os quais formam óxidos mais estáveis do que as fases cerâmicas, podendo criar uma continuidade química entre as duas partes a unir [17,19,20].

O fenómeno da molhabilidade é de vital importância nestes processos de ligação metal-cerâmico contendo uma fase líquida.

### 1.5.2 – Molhabilidade, espalhamento e adesão

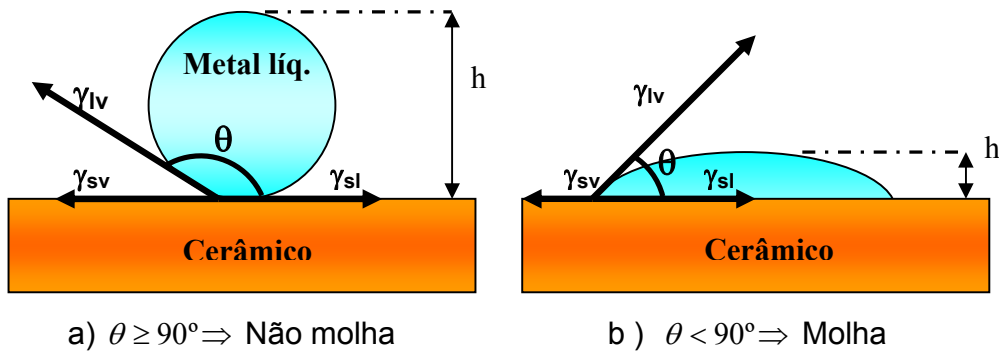
A molhabilidade, espalhamento e adesão são fenómenos físicos inteiramente relacionados com o comportamento dos materiais e as suas propriedades em situação de interacção. O jogo das tensões superficiais envolvidas determina o grau de molhabilidade entre o sólido e o líquido. Os átomos e moléculas presentes nas superfícies e interfaces são energeticamente mais instáveis que os mesmos no interior do material, estando assim sujeitos a forças de atracção e repulsão quando em contacto com outro tipo de superfícies, isto é, gerando uma tensão superficial [22]. Por conseguinte, esta energia contida na superfície /interface é denominada por energia interfacial ou superficial [14].

#### 1.5.2.1 – Molhabilidade passiva ou não reactiva

A molhabilidade de um sólido por um líquido pode ser avaliada em função do ângulo de contacto que esse mesmo líquido faz com o sólido. O ângulo de contacto  $\theta$  é obtido através do balanço entre as tensões superficiais, é deduzido pela equação de Young-Dupré:

$$\sigma_{SV} - \sigma_{SL} = \sigma_{LV} \cdot \cos \theta \quad (\text{eq. 1})$$

Onde  $\sigma_{SV}$ ,  $\sigma_{SL}$  e  $\sigma_{LV}$  são as tensões interfaciais entre sólido-vapor, sólido-líquido e líquido-vapor respectivamente, nas condições de equilíbrio termodinâmico ( $\Delta G = 0$ ) [21]. A equação (1) prediz então que se o ângulo  $\theta \geq 90^\circ$  o sistema é não-molhável, e  $\theta < 90^\circ$  existe molhabilidade. No entanto, alguns autores [22-24] consideram um sistema parcialmente molhável quando  $\theta = 90^\circ$ . As tensões interfaciais podem ser representadas em função das energias interfaciais [21]. Na figura 7 pode-se ver esquematicamente o comportamento do ângulo de contacto,  $\theta$ , quando uma gota de metal líquido é colocada sob a superfície de um substrato cerâmico.



**Figura 7** - Comportamento do ângulo de contacto  $\theta$ : a) não-molhável, e b) existe molhabilidade.

Como já foi citado anteriormente, a molhabilidade simples ou passiva ocorre em condições de equilíbrio termodinâmico, isto é, a natureza química e a temperatura de cada fase são constantes. Tendo em conta estas condições, só haverá formação da interface sólido-líquido se a variação de energia livre total do sistema for menor que zero ( $\Delta G^\circ < 0$ ), sendo que, então a força motriz para que a interface sólido-líquido avance seja resumida pela expressão em função da altura da gota (ver eq. 2):

$$\frac{dG}{dh} = (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) \times \frac{dA_{SL}}{dh} + \gamma_{LV} \times \frac{dA_{LV}}{dh} \quad (\text{eq. 2})$$

Onde  $dA$  e  $dh$  são a variação da área interfacial e a variação da altura da gota, respectivamente. Uma vez que a altura da gota está relacionada com o ângulo de contacto. Assim sendo, facilmente se entende que à medida que a variação de energia livre em função da altura da gota tender para um valor inferior a zero ( $\frac{dG}{dh} < 0$ ), a área interfacial aumenta e o ângulo de contacto diminui.

O aumento da área está relacionado com a redução da energia livre do sistema. Este aumento da área interfacial também se denomina por trabalho de adesão.

O trabalho da adesão ( $W_a$ ) pode ser definido como o trabalho por unidade de área necessário para separar reversivelmente uma interface sólido/líquido, criando interfaces sólido/vapor e líquido/vapor como demonstra a eq. 3:

$$W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{eq. 3})$$

Combinando esta equação com a equação de Young,  $W_a$  pode ser definido em função do ângulo de contacto  $\theta$ , segundo a eq. 4 [21].

$$W_a = \gamma_{LV} (1 + \cos \theta) \quad (\text{eq. 4})$$

Enquanto que a molhabilidade é um processo termodinâmico, o espalhamento é cinético. Podemos dizer que a molhabilidade está relacionada com o ângulo de contacto,  $\theta$ , e o espalhamento está correlacionado com o aumento da área projectada. É possível abordar o fenómeno do espalhamento sob o ponto de vista hidrodinâmico ou termodinâmico. Assim sendo, termodinamicamente o espalhamento acontece com a redução da energia livre de Helmholtz. O coeficiente de espalhamento dum líquido na superfície dum sólido é então definido como:

$$S_{VS} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} - \gamma_{SL} \quad (\text{eq. 5})$$

Assim para se “consumir” a interface  $SV$  necessita-se o mesmo trabalho que para criar as interfaces  $SL$  e  $LV$ . Como no equilíbrio a variação da energia de Helmholtz deve tender a zero, o coeficiente de espalhamento sendo positivo, será sempre maior que a soma de  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$ . Já com o coeficiente de espalhamento sendo negativo,  $\gamma_{SV}$ , será menor que a soma de  $\gamma_{SL}$  e  $\gamma_{LV}$  [21].

Apesar do sucesso para explicar a molhabilidade e espalhamento, a equação de Young tem sido alvo de grande controvérsia e debate, por não ter em conta alguns factores que podem influenciar estes fenómenos como por exemplo [21,22,23, 24,25,26]:

#### **- O efeito de gravidade**

A equação de Young prediz um único valor de  $\theta$  sem ter em conta a presença de campos externos, como a gravidade. Isto contrasta com as observações comuns onde as gotas mostram formas distorcidas em planos inclinados. A gravidade também influencia a adsorção de gás em superfícies ásperas não-molháveis e



opõem-se a essa adsorção fazendo com que o gás tenha que, localmente, “empurrar ou levantar” o líquido para poder penetrar nas cavidades de superfície. Efectivamente a adsorção de vapor (ar) torna a superfície mais “lisa” uma vez que o líquido apenas molha uma pequena porção das asperidades, contudo a adsorção cria interfaces adicionais do tipo sólido-vapor (ar) e líquido – vapor (ar) [21,23,25].

#### - **Asperidades superficiais**

A equação de Young aplica-se a superfícies ideais, perfeitamente lisas e desprovidas de heterogeneidades químicas e estruturais. O ângulo de contacto medido numa superfície áspera (chamado ângulo Wenzel,  $\theta_w$ ) não obedece à equação de Young e está relacionado com o ângulo de  $\theta_Y$  (Young) através:

$$\cos \theta_w = r \times \cos \theta_Y \quad (\text{eq. 6})$$

Onde  $r$  é a razão entre a área molhada e a área aparente.

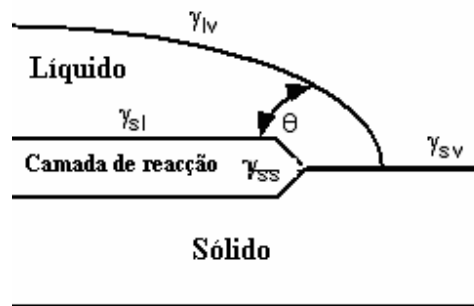
Asperidades superficiais excedendo 10 nm em tamanho podem “ancorar” a linha de contacto. Assim, a evolução do ângulo de contacto é sensível ao estado superficial do material, daí a importância da preparação cuidadosa das superfícies, tornando-as “lisas” e homogéneas [21].

#### - **Heterogeneidade química:**

A grande maioria das superfícies sólidas (com excepção dos monocristais) raramente são consistentes e limpas. Essa heterogeneidade pode ser o resultado de oxidação, corrosão, fases múltiplas (ex: eutécticas), filmes adsorvidos, intercepção entre deslocações e fronteiras de grão com a superfície, anisotropia cristalográfica, etc. A molhabilidade e espalhamento são sensíveis a tais heterogeneidades químicas e estruturais. Nos últimos anos, tem-se assistido a diversos estudos sobre a molhabilidade em monocristais por metais fundidos [21,23,25,26].

### 1.5.2.2 – Molhabilidade reactiva

Até aqui apenas se focaram aspectos que influenciam o fenómeno da molhabilidade simples ou passiva, a qual possui pouco interesse prático e comercial. Contudo existem sistemas em que o líquido reage com o sólido, havendo formação de compostos (novas camadas), difusão, precipitação e segregação. Estes fenómenos estão todos interligados, tornando o estudo físico e cinético da molhabilidade reactiva bastante complexo. Na figura 8 é apresentado um sistema com molhabilidade reactiva.



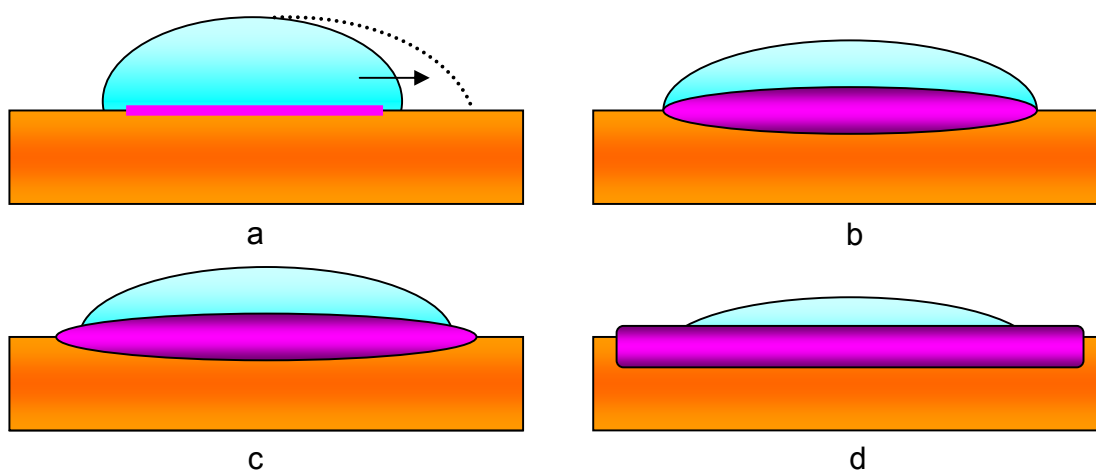
**Figura 8** - Ilustração da formação da camada de reacção formada na molhabilidade reactiva.

Segundo o anteriormente dito, torna-se então necessário a modificação da equação de Young, segundo a eq. 7:

$$(\gamma_{sv} - \gamma_{sl}) - \gamma_{ss} + A \times \Delta G - \gamma_{lv} \times \cos \theta = 0 \quad (\text{eq. 7})$$

Sendo que,  $\gamma_{ss}$  é a energia interfacial da camada de reacção e  $A$  uma constante relacionada o número de moles do produto formado por unidade de área da base da gota. Contudo, a existência de várias camadas podem tornar o sistema bastante complexo [21].

Vários têm sido os modelos propostos para descrever o comportamento da molhabilidade reactiva [18,22,23,25,27-29, 30-35]. Um dos modelos propostos por *E.Saiz et al.* pode ser visualizado na figura 9 [18].

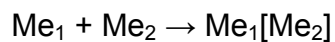
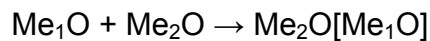
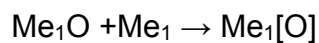
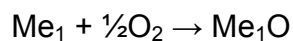
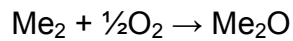


**Figura 9** – Modelo de molhabilidade reactiva, proposto por *E.Saiz et al.*, onde existe escoamento líquido (a); adsorção de elementos activos (b); formação e crescimento de uma tripla interface (c-d) [18].

Vale salientar que esses modelos apenas explicam a molhabilidade reactiva para um dado sistema. Estudos recentes [18,19,22-25,27,28,31-65] mostram vários sistemas de molhabilidade a elevadas temperaturas, sob os quais se faz alusão a tentativas de modelar o complexo comportamento interfacial que ocorre durante o espalhamento reactivo, oferecendo diversas visões sobre as reacções interfaciais e a cinética do espalhamento, tendo por base espalhamento viscoso, às reacções químicas na frente de formação; evaporação-condensação e/ou de espécies reactivas; nucleação, crescimento e coalescência de produtos de reacção na interface sólido-líquido (baixando a  $\sigma_{SV}$ ) e finalmente o espalhamento numa camada de reacção já formada anteriormente.

Conceptualmente, o espalhamento pode ser dividido em dois estágios. O primeiro estágio corresponde ao rápido espalhamento onde a força motriz é o balanço entre as tensões interfaciais características de líquidos inertes. No segundo estágio temos as interacções químicas entre as espécies na forma de reacções de óxido-redução e dissolução, onde os átomos do substrato se

dissolvem no líquido formando novos compostos. Inicialmente na forma de pequenos cristais nucleando em locais preferenciais da interface sólido – líquido, que depois crescem para formar uma camada contínua de produtos de reacção [22,34,35]. Essas reacções acima mencionadas de oxido-redução e formação de compostos, ex. intermetálicos, podem ser esquematizadas da seguinte forma:



A formação de óxidos e compostos intermetálicos deve ser estável, ou seja, a variação total de energia livre de formação tem de ser negativa para que a formação possa ocorrer [51,52].

O efeito da difusão no espalhamento reactivo, tem sido modelado [34,35] assumindo que os efeitos da curvatura da gota e convecção são desprezáveis, e que a camada de produto de reacção na interface actua como uma barreira à difusão. O modelo mostra que a 4ª potência do valor do raio da gota,  $R$ , varia linearmente com o produto do volume,  $V$ , e o tempo de espalhamento,  $t$ , de acordo com:

$$R^4 = K \times V \times t \quad (\text{eq. 8})$$

Esta relação contrasta com a relação linear entre  $R$  e  $t$  obtida quando a cinética de reacção controla o processo de espalhamento.

Efectivamente para certos sistemas tais como Al/C (vítreo); CuAgTi/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, observa-se uma cinética linear do espalhamento, e o raio da base da gota aumenta linearmente com o tempo [22,32]. Nestes sistemas, as reacções químicas modificam a superfície do sólido e controlam o espalhamento. O ângulo de contacto inicial é normalmente elevado, devido à resistência ao espalhamento

por parte dos óxidos superficiais. Mas a “desoxidação” a elevadas temperaturas e o alto vácuo, actuam para “destruir” os óxidos superficiais, permitindo assim uma diminuição do ângulo de contacto,  $\theta$ , e conseqüentemente, um aumento da velocidade de espalhamento. Contudo, uma vez formados os novos produtos de reacção sólidos, a velocidade ou taxa de espalhamento reajusta-se novamente à molhabilidade da nova fase formada.

A molhabilidade a alta temperatura é influenciada por um vasto número de variáveis, sendo elas: temperatura, tempo de contacto, atmosfera, rugosidade, estrutura cristalina, composição, pré-tratamentos superficiais, segregação, adsorção e reacções interfaciais. Muitos artigos têm sido publicados, documentando um dos factores que influenciam o fenómeno da molhabilidade [13,17,20,21,34,42,43,55,66-71]. Basicamente, três tipos de interacções podem promover a molhabilidade a elevadas temperaturas de sistemas sólido-líquido: dissociação dos óxidos superficiais no metal líquido; dissolução química do sólido no líquido e adsorção interfacial de solutos reactivos; e formação de um composto interfacial molhável.

A temperaturas elevadas, o espalhamento pode ser dificultado pela presença de produtos de reacção sólidos (ex: óxidos) no líquido, os quais impedem o espalhamento resultando assim um ângulo de contacto elevado.

A estabilidade e influência protectora da camada de filmes de óxidos são afectadas pelo efeito da temperatura, atmosfera e elementos de liga.

Como foi supracitado, a molhabilidade reactiva depende fortemente do tempo de contacto, como pode ser evidenciado pela equação 9, que relaciona o ângulo de contacto com o tempo:

$$(\theta_t - \theta_\infty) = P \times \exp\left(-\frac{t}{\tau}\right) \quad (\text{eq. 9})$$

Em que  $P$  é uma constante;  $\tau$  é o tempo característico para o espalhamento e  $\theta_\infty$  o ângulo de contacto para tempos longos [21,66].

A presença de ultra-alto vácuo pode introduzir alterações no sistema. Por exemplo, poderá eventualmente destruir o filme e formar sub-óxidos ou outros produtos gasosos a altas temperaturas. Desta forma estabelece-se um contacto físico entre a liga metálica não oxidada e o material cerâmico, originando uma queda súbita do ângulo de contacto.

Substratos de carbonetos, como o SiC poderão grafitizar (formando carbono livre) com a subsequente sublimação de silício a altas temperaturas [43].

Temperaturas elevadas diminuem a tensão do líquido – vapor  $\left(\frac{d\sigma_{LV}}{dT} < 0\right)$  e promovem a molhabilidade. Também a velocidade de espalhamento para o equilíbrio é aumentada devido à diminuição da viscosidade do líquido a temperaturas mais elevadas [69].

A composição do líquido influencia notavelmente a sua molhabilidade com sólidos. Assim, a presença de Cr e Ti no Cu fazem com que o sistema de Cu/Grafite se torne molhável. Igualmente, Si em Al/SiC, Mg em Al/SiO<sub>2</sub> e Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e Ti em Al/C melhoram substancialmente a molhabilidade, embora os mecanismos de molhabilidade sejam diferentes [13,17,34,42,68].

Assim, um teor elevado de Si em Al/SiC reduz a propensão para a não molhabilidade dos compostos de Al<sub>4</sub>C<sub>3</sub> formados [54,61]; entretanto Ti em Al/C promove a molhabilidade através da formação de TiC. De forma similar, o Mg em Al/SiO<sub>2</sub> e Al/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [24,37] “remove” os óxidos da superfície e forma produtos de reacção molháveis (por exemplo, espinelas de MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) [55]. A dissolução de oxigénio em alguns metais melhora a molhabilidade e a ligação como observado nos sistemas Cu/AlN, Cu/SiC, e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> /Cu. Daí se compreenda a utilização de metais com elevadas reactividades nas ligas de brasagem. O Ti e o Zr são os elementos de preferência para induzir reacções na interface, embora existam outros. Sendo o Ti o elemento mais extensivamente usado, uma vez que a sua adição favorece substancialmente a molhabilidade e o espalhamento por redução do ângulo de contacto,  $\theta$ , e aumento do trabalho de adesão,  $W_a$  [27,41,56,68,71]. As reacções interfaciais de molhabilidade/crescimento estão limitadas por cinéticas de interface, taxa de difusão, ou combinação de ambos. Uma vez

formada uma fina camada de produto de reacção, o crescimento está normalmente limitado por difusão nesta camada e a espessura aumenta “parabolicamente” com tempo segundo a equação abaixo;

$$X^2 = k_p \times t \quad (\text{eq. 10})$$

onde  $k_p$  é a constante parabólica de crescimento e  $t$  é o tempo [21].

Modificações simples da lei parabólica são necessárias a ter conta para interfaces irregulares (não-planar), formação de fases de intermédias instáveis e a existência de circuitos curtos nos movimentos de difusão como interfaces, limites de grão e deslocações [37].

A natureza da ligação atómica e a estabilidade termodinâmica de sólidos em contacto com líquidos estão relacionadas com a sua molhabilidade a altas temperaturas. No caso de carbonetos, a molhabilidade diminui com o calor latente de formação do carboneto. O elevado calor de formação implica a formação de fortes ligações interatómicas, e correspondentemente interacção fraca com metais. No caso de óxidos, a molhabilidade diminui com um aumento na energia livre de formação de óxido [27,39,51,59,61,66].

Cerâmicos altamente iónicos, como alumina, são relativamente difíceis de molhar uma vez que os seus electrões estão fortemente emparelhados. Por outro lado, cerâmicos ligados covalentemente são mais facilmente molháveis através de metais do que os cerâmicos altamente iónicos devido a uma certa semelhança entre as ligações metálicas e as covalentes [24,37,38]





# CAPÍTULO 2

--- MATERIAIS E MÉTODOS ---



## 2- MATERIAIS E MÉTODOS

### 2.1 – Materiais

Os ensaios de molhabilidade foram realizados com ligas de brasagem sobre uma liga de base NiCrMo e uma porcelana dentária. A liga de base NiCrMo utilizada foi a Tilitte Premium (*Talladium Inc. - USA*). As ligas de brasagem testadas foram: Nicusil3 e Cusil (*Wesgo Inc.- USA*) ; CB4 (*BrazeTec - Umicore Precious Metals Ltd- UK*), e uma liga Ag-Zr desenvolvida no Departamento de Engenharia Mecânica da UMinho. A porcelana, nomeada como opaco, foi Opaque A3 (*Dentsply Inc- USA*). Neste trabalho, a liga Tilitte Premium foi denominada apenas por NiCrMo. A liga Cusil é uma liga Prata-Cobre - AgCu - de composição eutética (72Ag – 28Cu), como pode ser confirmado na figura 10. A liga Nicusil3 também é uma liga AgCu de composição praticamente eutética, onde apenas se introduziu 0,75% de Níquel (Ni), denominada por AgCuNi. A Liga CB4 é composta por AgCu com 3%Ti, e nomeada por AgCuTi. Relativamente à liga AgZr, possui uma composição próxima do eutético (97,1Ag – 2,9Zr) - ver figura 11. As composições químicas das ligas estão expostas nas tabelas 5 e 6.

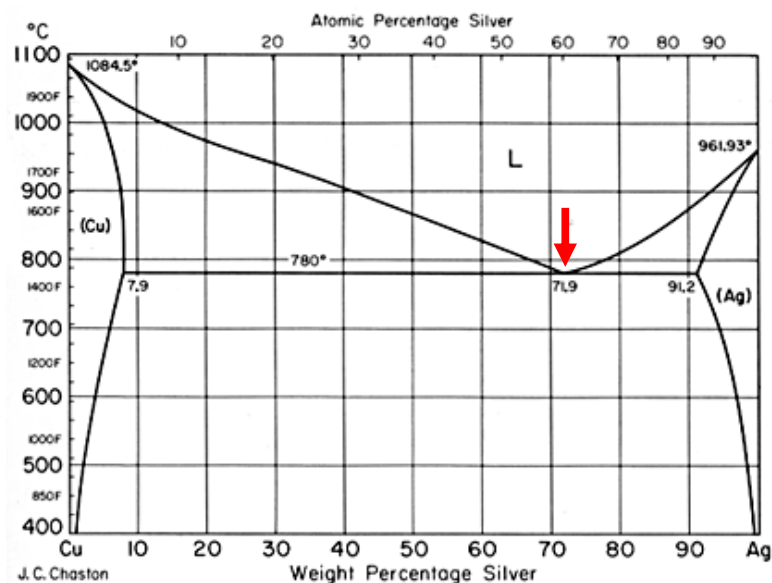


Figura 10 – Diagrama de fases para Ag-Cu [73].

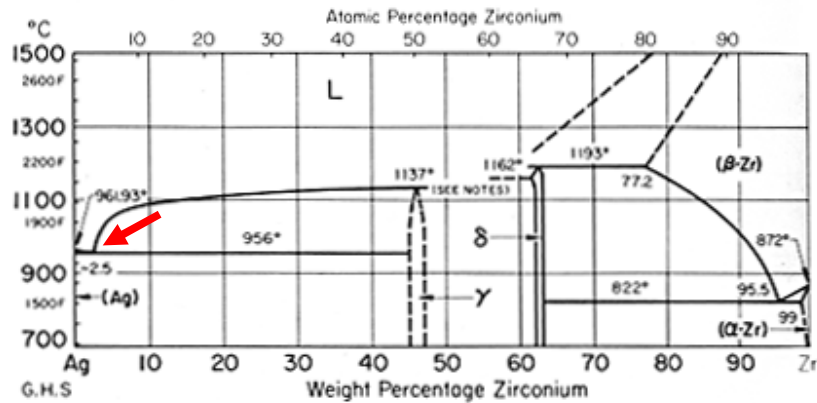


Figura 11 – Diagrama de fases para Ag-Zr [73 ]

### 2.1.1 – Composição e propriedades dos materiais utilizados

As tabelas 5, 6, 7 e 8 apresentam as composições químicas típicas e algumas propriedades físicas e mecânicas dos materiais utilizados, fornecidos pelos respectivos fabricantes.

Tabela 5 – Composição química da liga NiCrMo -Tilite, fornecida pelo fabricante *Talladium Inc.* [74]

Composição química da liga NiCrMo - Tilite (% em massa)			
Ni	Cr	Mo	Ti
76	13,5	6	4

Tabela 6 – Composição da química das ligas de brasagem utilizadas nos ensaios molhabilidade [75,76].

Liga de Brasagem	Composição química nominal (%massa)				
	Ag	Cu	Ti	Ni	Zr
CB4 – AgCuTi	70,50	26,5	3,0	-	-
Nicusil3 – AgCuNi	71,15	28,1	-	0,75	-
Cusil - AgCu	72,00	28,0	-	-	-
Ag-Zr	97,10	-	-	-	2,90

**Tabela 7** – Algumas propriedades físicas e mecânicas das ligas metálicas utilizadas nos ensaios [74,75,76].

Propriedades	Ligas metálicas				
	Tilite NiCrMo	CB4 AgCuTi	Nicuil3 AgCuNi	Cusil AgCu	Ag-Zr
Densidade	7,7	9.9	10	10	-
Módulo de Young (GPa)	600	-	90	83	-
Dureza (HV)	226	97	92	87	-
Alongamento (%)	11	25	32	19	-
Coef. Exp. Térmica ( $\times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ )	14.1	18.2	19	19.6	-
Intervalo de fusão ( $^{\circ}\text{C}$ )	1204-1302	780-805	780-795	780	965

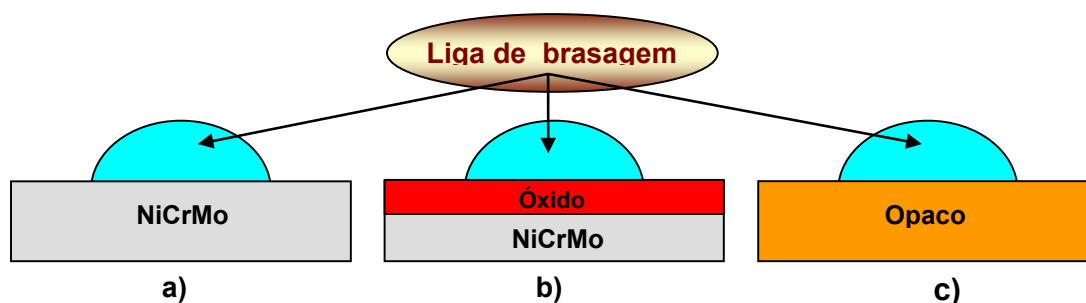
**Tabela 8** – Composição química da porcelana opaco utilizada nos ensaios [77].

Composição química nominal da porcelana Opaco A3 P (% em massa)						
SiO <sub>2</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	K <sub>2</sub> O	SnO <sub>2</sub>	ZrO <sub>2</sub>	ZnO <sub>2</sub>	CO <sub>2</sub> e H <sub>2</sub> O
55	11,65	9,6	15	4,95	0,26	3,54

### 2.1.2 – Sistemas metal/metal e metal/cerâmico

Os estudos de molhabilidade foram realizados tendo em conta os sistemas metal/metal (liga de brasagem/liga NiCrMo) e metal/cerâmico (liga de brasagem/porcelana). Nos sistemas metal/metal foram testadas duas hipóteses: a liga NiCrMo sem tratamento térmico (apenas com polimento) e com tratamento térmico (oxidada e sem polimento).

A figura 12 representa esquematicamente os sistemas ensaiados e estudados.



**Figura 12** – Esquema dos sistemas metal/metal e metal/porcelana: **a)** sistema liga de brasagem/NiCrMo polido; **b)** sistema liga de brasagem/NiCrMo oxidado e **c)** sistema liga de brasagem/Opaco.

## 2.2 – Métodos

Neste subcapítulo são descritos os procedimentos para a preparação de amostras, quer para ensaios de molhabilidade quer para posterior caracterização das interfaces, bem como uma breve descrição das características técnicas e equipamentos utilizados, onde se fez uma breve análise aos materiais de partida para os ensaios. Uma descrição mais pormenorizada dos equipamentos e do princípio físico das técnicas utilizadas encontra-se exposta no capítulo de Anexos.

### 2.2.1 – Preparação de amostras

O primeiro passo foi a preparação das amostras da liga NiCrMo, sem tratamento térmico, para os ensaios de molhabilidade. Cada amostra enviada pelo fabricante tem um diâmetro de 12mm e uma altura 7mm. Para rentabilizar as amostras, estas foram seccionadas transversalmente através duma máquina de corte Isomet 1000 da *Buehler* com um disco de diamante 330CA da *Struers*, mantendo constante uma carga de 150grs, e velocidade de rotação de 250 r.p.m.

(rotações por minuto), para se obterem discos com 3,5mm de altura. Seguidamente, os discos de NiCrMo foram sujeitos ao procedimento de limpeza, isto é, limpos abundantemente com água destilada, colocados num sistema de ultrasons durante 10min em propanol, e depois secos com uma corrente de ar quente. A fase seguinte foi o desbaste com lixas de SiC de granulometrias 400; 600; 800; 1200 mesh, e finalmente o polimento em pano com pasta de diamante de 9  $\mu\text{m}$ , até obter uma rugosidade média  $R_a=0,7 \mu\text{m}$ . O polimento foi realizado numa máquina semi-automática Rotopol 21 da *Struers*. Uma vez efectuado o polimento, procedeu-se à remoção de todos os vestígios de partículas produzidas pelo polimento, seguindo o procedimento já mencionado anteriormente, lavagem em água destilada e finalizando com propanol em ultrasons.

Todo o desbaste e polimento teve em conta as instruções da *Struers Inc.* para o tipo de ligas de NiCr.

A preparação das amostras de NiCrMo com tratamento térmico, foi efectuada no laboratório Prófix – Prótese Dentária A. Quelhas Fernandes (Leça da Palmeira, Portugal), e teve em conta as recomendações do fabricante. A liga de base NiCrMo foi fundida num forno de indução a 1329°C, com uma velocidade de aquecimento de 15°C/min, e injectada no molde por centrifugação a uma pressão de 0,7 a 1 bar. Após arrefecimento e solidificação das amostras, com dimensões de 30x20x5mm, procedeu-se à remoção das irregularidades e acabamento da estrutura metálica por grenalhagem, i.e, utilizando um jacto com microesferas de alumina de diâmetro 125  $\mu\text{m}$ , durante 10 segundos a uma pressão de 5,5 bar. Seguidamente, as amostras foram colocadas em água destilada num sistema de limpeza de ultrasons. A fase seguinte foi a criação da película de óxido. As amostras foram então colocadas num forno de porcelana a 540°C, e aquecidas a 55°C/min até 975°C sob vácuo de 2 bar. Atingida esta temperatura, libertou-se o vácuo e deixaram-se arrefecer naturalmente. As amostras apresentam um aspecto superficial de tons esverdeados e azul dourado. Estas amostras oxidadas não sofreram qualquer tipo de grenalhagem ou limpeza por ultrasons, com o intuito de não destruir o filme de óxidos. No final destas operações, as amostras apresentaram um valor de  $R_a = 1,2 \mu\text{m}$ .

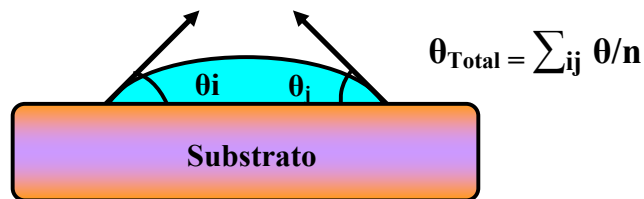
A preparação das amostras das ligas de brasagem foi simples. Cortaram-se pequenas formas semelhantes a pequenos paralelepípedos, tendo todas, aproximadamente, a mesma massa 0,2 gramas. Seguidamente foram polidas numa lixa de SiC de 800 mesh para aplanar as bases e finalmente o procedimento de limpeza. Todo o processo da preparação de amostras, quer para os ensaios quer para posterior análise de interfaces obedeceu sempre a cuidados especiais para evitar contaminações,

As pastilhas do pó de opaco foram feitas recorrendo a uma prensa hidráulica. Contudo, os resultados não foram satisfatórios, pois para diversas pressões de prensagem utilizadas, as pastilhas apresentavam fissuras, levando ao seu colapso. No entanto, foi escolhida uma pressão de prensagem equivalente a 10 ton por apresentar pastilhas com menos defeitos e em boas condições para serem utilizadas nos ensaios de molhabilidade. A sua rugosidade foi de  $R_a = 0,5 \mu\text{m}$ .

### 2.2.2 – Ensaio de molhabilidade

Os ensaios de molhabilidade foram efectuados num forno da Termolab com vácuo secundário, nunca inferior a  $10^{-5}$  mbar. A evolução do ângulo de contacto foi filmada, em tempo real, recorrendo a uma câmara de filmar digital *Handycam Sony DCR-TRV345E*, sendo posteriormente extraído o filme para o *Windows Movie Maker*, onde foram feitas fotos a cada 5°C desde a temperatura de gravação. Essa evolução do ângulo de contacto foi avaliada graficamente em função da temperatura e do tempo, recorrendo a um software apropriado para medição de ângulos de contacto (*SCA20 Dataphysics*). Para minimizar o erro de medição, foram realizadas 3 leituras do ângulo de contacto de cada lado da gota. Ou seja, o valor total do ângulo de contacto, para uma dada temperatura ou tempo, corresponde à média do somatório das leituras de cada lado da gota – Ver fig.13.

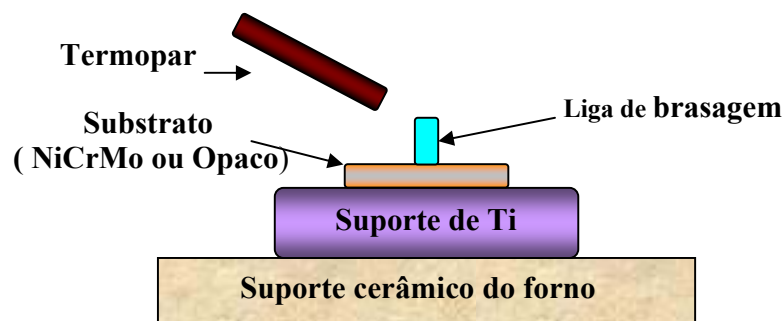




**Figura 13** – Esquema de medição dos ângulos de contacto para um dado sistema.

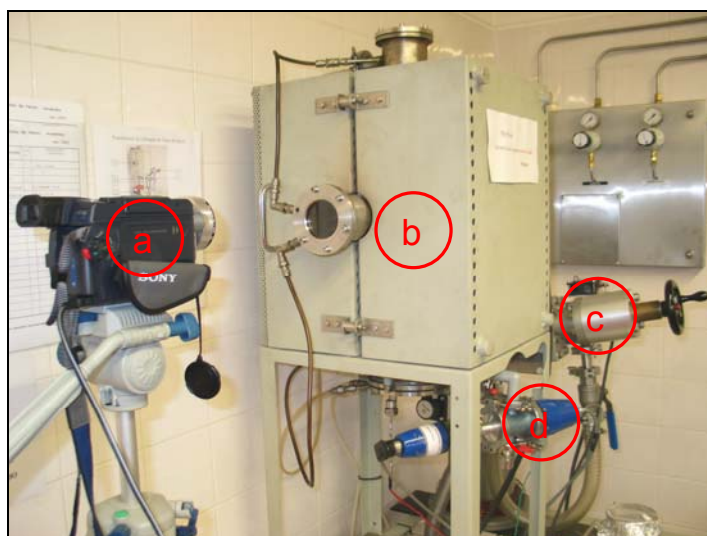
Para avaliar o grau de subjectividade das medições dos ângulos de contacto, isto é, o intervalo de confiança das medições, foi solicitado a 5 pessoas idóneas que fizessem as leituras dos ângulos de contacto em 3 imagens de cada sistema. Foram eliminadas as leituras das pessoas com os valores mais extremados. Seguidamente, feita a média e comparando com as medições exibidas neste trabalho, chegou-se à conclusão que as leituras poderiam ter um erro associado de  $4,5^\circ$ . Valor este, ainda considerável e a ter em conta no capítulo de apresentação e discussão de resultados.

A realização dos ensaios de molhabilidade teve como base o método clássico de “sessile drop” onde uma amostra da liga de brasagem é colocada centralmente em cima do substrato (liga NiCrMo oxidada ou não, e porcelana), que por sua vez está assente num suporte em titânio (Ti) ou de cerâmica refractária., como exemplifica a figura 14. O suporte em Ti tem a função de “captar”, ou seja, reagir com o oxigénio ( $O_2$ ) existente dentro do forno, tentando evitar assim que os elementos dos sistemas a estudar possam reagir com o  $O_2$ .

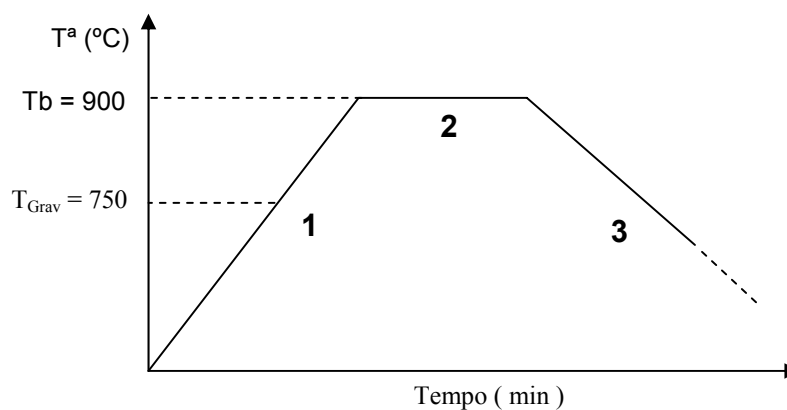


**Figura 14** – Esquema de montagem para os ensaios de molhabilidade.

Após montagem do sistema dentro do forno, procede-se ao início ao ciclo térmico de brasagem previamente estabelecido. As figuras seguintes mostram todo o *set-up* (fig.15) e o esquema do ciclo térmico (fig.16) utilizados nos ensaios de molhabilidade.



**Figura 15** – *Set-up* para os ensaios de molhabilidade: a) câmara digital; b) forno; c) bomba de vácuo secundário; d) medidor de pressão.



**Figura 16** - Representação esquemática do ciclo térmico a aplicar aos sistemas na realização dos ensaios de molhabilidade, excepto para aqueles com a liga de brasagem Ag-Zr, cuja temperatura de brasagem foi 1000°C.  $T_b$  – Temperatura de brasagem ;  $T_{Grav}$  – Temperatura de gravação

**Legenda:**

- 1 – Aquecimento a uma taxa de aquecimento de 5°C/min até  $T_b = 900$  °C.
- 2 – Estágio durante 15 min, para  $T_b = 900$ °C.
- 3 – Arrefecimento da amostra durante 6 horas

É de salientar que, após os ensaios de molhabilidade, e com o intuito de analisar a microestrutura das interfaces no microscópio electrónico de varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*), as amostras foram seccionadas e montadas em kits de resina epoxídica, sendo sujeitas ao mesmo procedimento de preparação metalográfica descrito anteriormente (ver 2.2.1), excepto na fase final de polimento, a qual teve utilização de panos com pasta de diamante até 1µm.

### **2.2.3 – Microscopia Óptica**

O microscópio óptico de luz reflectida foi utilizado para observar a microestrutura da liga NiCrMo, além de servir de controlo de qualidade para as etapas de polimento das diversas amostras. As observações foram feitas num microscópio óptico de reflexão Zeiss – Axiotech.

### **2.2.4 – Análise por Fluorescência de Raios-X (XRF)**

A técnica de análise por Fluorescência por Raios-X (XRF) é usada para determinação de composição química de vários tipos de materiais. É uma técnica, precisa, não-destrutiva, fiável, requer amostras de manuseamento simples e pode ser utilizada numa vasta gama de elementos, desde o sódio (11) até ao urânio (92), fornecendo um limite de detecção até ao nível sub-ppm. O aparelho utilizado nesta análise foi um X'Unique II – com ampola de Ródio (Rh) 80kV com detector misto de cintilação e de fluxo e cristais LiF220 Ge111 TLAP, existente no Departamento de Engenharia Mecânica da Universidade do Minho.

A composição química da liga NiCrMO foi então realizada recorrendo à técnica de Fluorescência de Raios-X. Os resultados estão expostos na tabela 9.

**Tabela 9** – Composição química (% peso) da liga NiCrMo.

Composição química da liga NiCrMo - Tilite (% peso)						
Ni	Cr	Mo	Ti	Al	Co	Outros
78,1 ± 0,2	12,9 ± 0,2	6,0 ± 0,1	0,53 ± 0,03	0,33 ± 0,02	0,32 ± 0,02	1,82

Pela tabela anterior pode-se verificar que a composição fornecida pelo fabricante da liga NiCrMo - Tilite (*Talladium Inc.*) – ver tabela 5, Cap. 2.1.1 - difere da obtida por XRF. Dos dados apresentados, torna-se evidente que dois sobressaem: o aparecimento de um teor ainda o baixíssimo de Ti (0,53%), bastante inferior ao anunciado pelo fabricante (4%) e teores consideráveis de Alumínio (Al) e Cobalto (Co), tidos como impurezas. Outros elementos como Potássio (K) e Sódio (Na) são contaminações do manuseamento da amostra, e o registo de elementos do grupo das terras raras está associado a impurezas da liga, estando estes incluídos em “Outros” na tabela.

### 2.2.5 – Difracção por Raios-X

As estruturas cristalinas dos sólidos cristalinos podem ser determinadas e identificadas usando técnicas de raios-X [78]. A aquisição dos difractogramas quer do pó da porcelana opaco quer da liga metálica NiCrMo, foi realizada num difractómetro de raios-X X'Pert Phillips, (*Phillips, Eindhoven, The Netherlands*), existente na Universidade do Minho, à temperatura ambiente, com radiação Cu  $K_{\alpha 1}$   $\lambda=1.5406$  Å, operando sobre uma amplitude  $2\theta$  de 2-65°, a intervalos de 0,016° e tempo de contagem de fotões de 1,25 segundos. Os picos dos difractogramas foram indexados às fichas de identificação ICDD (*International Center for Diffraction Data, Newtown Square, PA, USA*). Contudo, como os resultados não foram satisfatórios para a liga NiCrMO, houve necessidade de se utilizarem outros difractómetros, nomeadamente do Departamento de Cerâmica e Vidro da Universidade de Aveiro (UA), e do Centro Tecnológico do Gás (CTGÁS) – RN –

Brasil, para confirmar os resultados, mantendo sempre as mesmas condições. Na UA o difractómetro utilizado foi um Rigaku PMG-VH (*Rigaku Co., Japan*), e no CTGÁS os ensaios foram realizados num difractómetro Shimadzu LabX XRD 600 (*Shimadzu Co., Japan*).

Neste subcapítulo são também apresentados os resultados da difracção de Raios-X. A figura 17 exhibe o difractograma do pó de opaco.

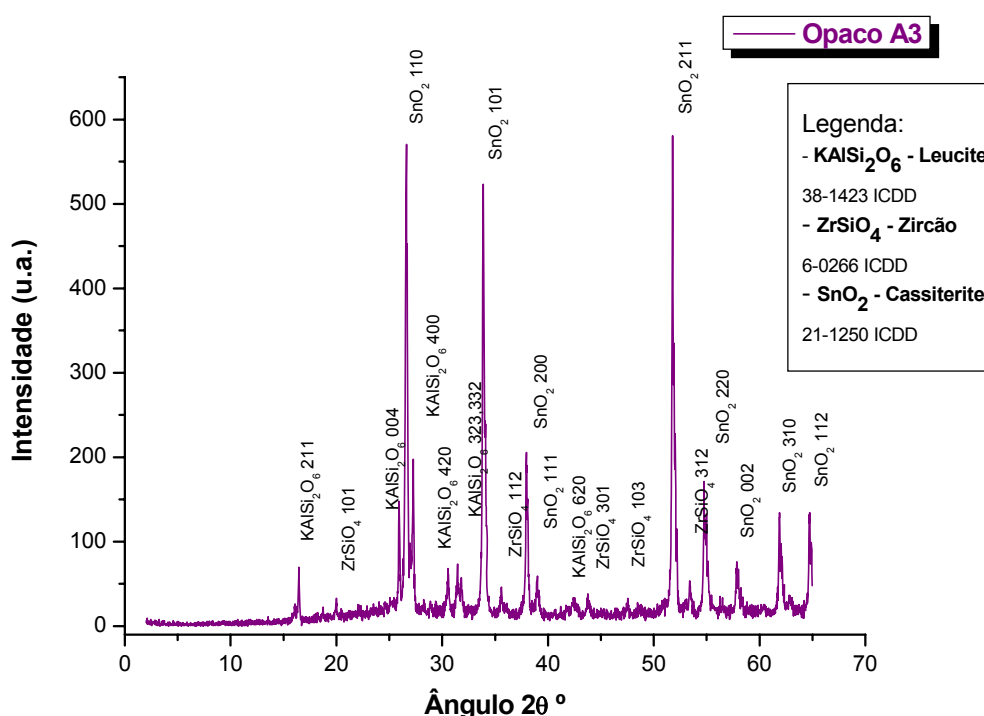


Figura 17 – Difractograma do pó opaco A3 *Dentsply*.

A análise do difractograma do pó de opaco revela a presença dos compostos representados na tabela 10.

Tabela 10 – Fichas de difracção de Raios-X para os compostos identificados no pó de opaco.

Composto	Estrutura	ICDD Standard
SnO <sub>2</sub> (cassiterite )	Tetragonal	21-1250
KAISi <sub>2</sub> O <sub>6</sub> ( leucite )	Tetragonal	38-1423
ZrSiO <sub>4</sub> (zircão)	Tetragonal	06-0266

As fichas de identificação ICDD permitiram identificar os compostos e os seus principais planos de difracção, como está exposto nas tabelas 11,12 e 13.

**Table 11** – Características dos picos de difracção para a cassiterite, SnO<sub>2</sub>

Distância - d Å	Intens. Relat. %	Planos {hkl}	Ângulo 2θ
3.351	100	110	26.578
2.644	81	101	33.875
2.369	24	200	37.949
2.309	5	111	38.974
1.765	63	211	51.751
1.675	17	220	54.757
1.593	8	002	57.834
1.498	13	310	61.889
1.439	17	112	64.727

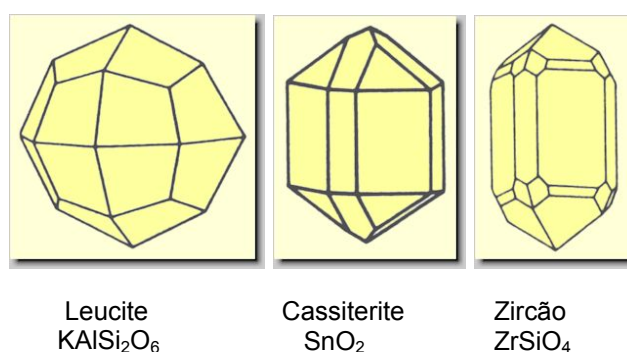
**Tabela 12** – Características dos picos de difracção para a leucite, KAlSi<sub>2</sub>O<sub>6</sub>

Distância - d Å	Intens. Relat. %	Planos {hkl}	Ângulo 2θ
5.381	37	211	16.461
3.438	69	004	25.891
3.267	100	400	27.276
2.922	29	420	30.568
2.843	44	323	31.436
2.811	23	332	31.809
2.065	11	620	43.797

**Tabela 13** – Características dos picos de difracção para o zircão, ZrSiO<sub>4</sub>

Distância - d Å	Intens. Relat. %	Planos {hkl}	Ângulo 2θ
4.434	45	101	20.008
2.518	45	112	35.626
2.066	20	301	43.781
1.908	14	103	47.621
1.712	40	312	53.478

Os picos da leucite com espaçamentos 3.506Å; 2.643 Å; e 2.368 Å (ângulos  $2\theta$  de 25.382; 33.888 e 37.963° respectivamente) estão “mascarados” pelos picos do óxido SnO<sub>2</sub>. Da mesma maneira, os picos com espaçamentos de 3.302 Å; 2.336 Å; 1.751 Å e 1.651 Å ( $2\theta$  de 26.980; 38.506; 52.196 e 55,621° respectivamente) também se encontram sobrepostos aos picos de SnO<sub>2</sub> de intensidade mais elevada. Na figura seguinte (fig.18) estão identificadas as estruturas cristalográficas presentes no pó opaco.

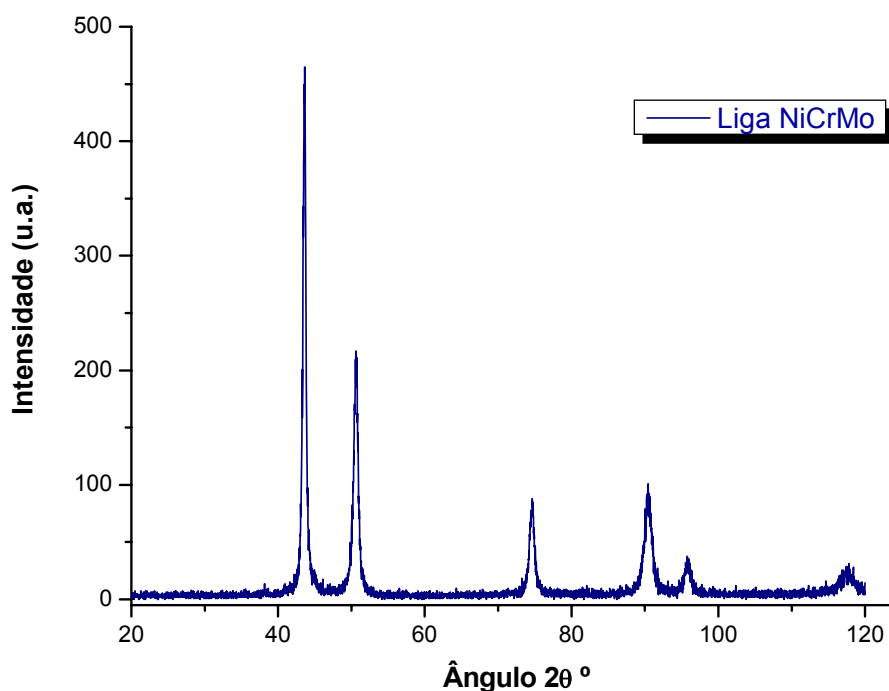


**Figura 18** - Estruturas cristalográficas para os compostos identificados no pó de opaco [78-80].

Outro facto a reter da análise do difractograma do pó de opaco é a largura dos picos de difracção. Estes apresentam uma configuração fina e muito estreita, predizendo um valor do tamanho de partícula bastante pequeno [81].

Apesar de estar referido na composição do fabricante, não foi possível identificar nenhum pico referente ao ZnO<sub>2</sub>, possivelmente devido ao seu baixo teor na composição geral do pó. O óxido de estanho, mais conhecido como cassiterite (SnO<sub>2</sub>), é vulgarmente utilizado em opacos e esmaltes dentários, onde actua como um opacificador, isto é, vem “mascarar” a cor metálica das ligas base. Contudo o seu uso nestes materiais tem decaído, havendo uma tendência para o uso do zircão (ZrSiO<sub>4</sub>), sendo mais barato. No entanto, é necessário o dobro da quantidade de zircão para produzir o mesmo grau de opacidade comparado com o óxido de estanho. Além de possuir excelentes propriedades estéticas, a leucite é incorporada às cerâmicas dentárias com a finalidade de aumentar a expansão térmica tornando-a próxima dos valores do substrato metálico [1,2,10,12].

Na figura seguinte está exposto o difractograma da liga NiCrMo.



**Figura 19** – Difractograma da liga NiCrMo -Tilite Premium – Talladium.

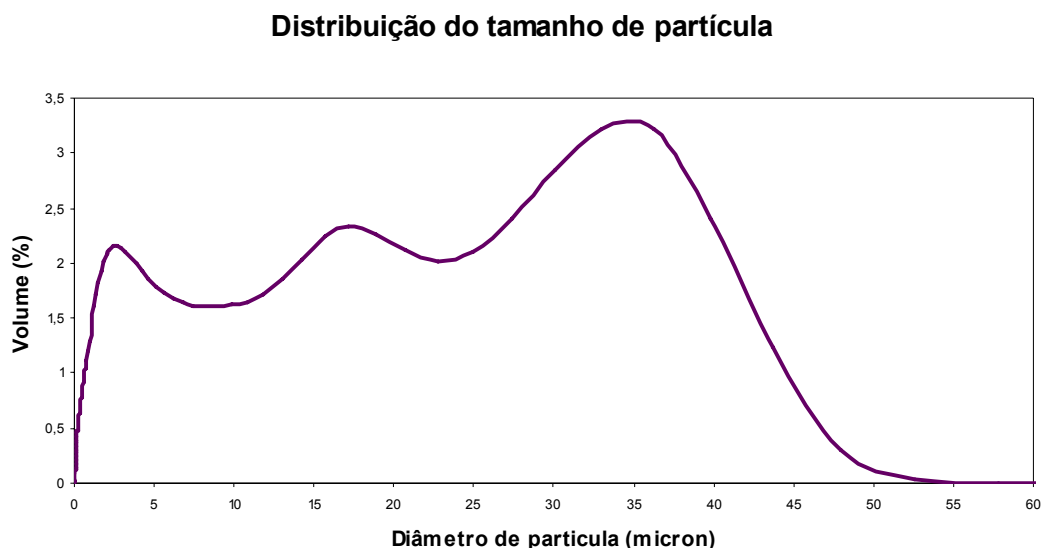
Como já foi supracitado, foram feitos vários ensaios de difração de Raios-X na liga NiCrMo, em diferentes difractómetros sempre com as mesmas condições. Os resultados obtidos foram sempre os mesmos. Infelizmente ainda não existem fichas ICDD indexadas à possível estrutura cristalina desta liga. E como tal, não é possível identificar as fases ou compostos existentes na liga. No entanto, pela análise dos picos apresentados no difractograma, é possível afirmar que a estrutura é bastante cristalina, uma vez que esses mesmos picos são bastante estreitos e com intensidades elevadas.



### 2.2.6 – Difraccção LASER

A análise do tamanho e distribuição de grãos da porcelana opaco foi realizada com recurso à técnica de difracção *Laser*. Pela sua facilidade de manuseamento, rapidez de análise e ampla faixa de tamanhos, esta é a técnica mais comum para caracterizar distribuições de tamanho de partículas, suspensas num meio líquido ou em forma de pó seco. O equipamento utilizado para esse efeito foi um Coulter Counter (LS 230 Particle Size Analyzer) que opera com água com uma amplitude de cálculo de 0,04 a 2000  $\mu\text{m}$  – Universidade de Aveiro.

A figura 20 mostra a distribuição do tamanho de grão para o pó opaco.



**Figura 20** – Distribuição do tamanho de partícula do pó opaco A3 *Dentsply*.

Pela análise do gráfico da distribuição do tamanho de grão, apresentado na figura 20, torna-se evidente que existem 3 tamanhos de grão, em torno dos valores 2,6 ; 17 e 36  $\mu\text{m}$ . Esta grande amplitude de tamanhos de partícula permite que as partículas se compactem mais e melhor do que fossem todas de igual dimensão. Portanto, as diferentes granulometrias existentes no pó de opaco, são úteis para prensagem, posterior condensação e sinterização, uma vez que as partículas mais pequenas difundem e vão ocupar os espaços entre as partículas maiores,

tornando assim o opaco mais denso, compacto e resistente. Isto reflecte-se na quantidade de defeitos que a cerâmica exhibe, e conseqüentemente na qualidade da restauração metal-cerâmico.

### **2.2.7 – Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) / Microanálise por Raios-X (EDS)**

Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*) é uma das ferramentas mais versáteis e largamente utilizada nos mais diversos campos da ciência, desde electrónica; geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc.

Normalmente, o SEM tem associado um sistema de microanálise por dispersão de energias (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*) ou microanálise por dispersão de comprimentos de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometer*), para caracterizar quimicamente os materiais quer qualitativamente quer quantitativamente.

O microscópio electrónico de varrimento utilizado para obtenção de imagens foi um LEICA Cambridge - Stereoscan S360, com detector de electrões secundários e retrodifundidos. Tendo acoplado um sistema de microanálise por espectrometria de dispersão de energias (EDS) - Link eXL II - Detecção de elementos (Boro - Urânio) - Análise qualitativa e quantitativa. Previamente as amostras foram revestidas a ouro por pulverização catódica em magnetron num equipamento Sputter Coater SC502 da Fisons Instruments.

# CAPÍTULO 3

--- RESULTADOS / DISCUSSÃO ---



## **3- RESULTADOS / DISCUSSÃO**

Neste capítulo são apresentados apenas os resultados e discussão dos ensaios de molhabilidade bem como o estudo das interfaces e microestruturas geradas.

### ***3.1 – Ensaios de molhabilidade***

Vale a pena reter que todos os ensaios de molhabilidade tiveram como pano de fundo o mesmo ciclo térmico (temperatura máxima do ciclo de 900°C), excepto para a liga AgZr (temperatura máxima de 1000°C), e foram realizados com um vácuo nunca inferior a  $10^{-5}$  mbar.

Neste subcapítulo são apresentados os resultados dos ensaios de molhabilidade para os sistemas estudados: metal/metal e metal/cerâmico. Os resultados baseiam-se em representações gráficas e imagens bem como a sua respectiva interpretação, discussão e comparação entre todos os sistemas e sistemas parecidos encontrados na literatura.

#### **3.1.1 – Sistema: metal / metal**

Neste subcapítulo, apresentam-se os resultados da evolução do ângulo de contacto em função de dois parâmetros: temperatura e tempo de estágio.

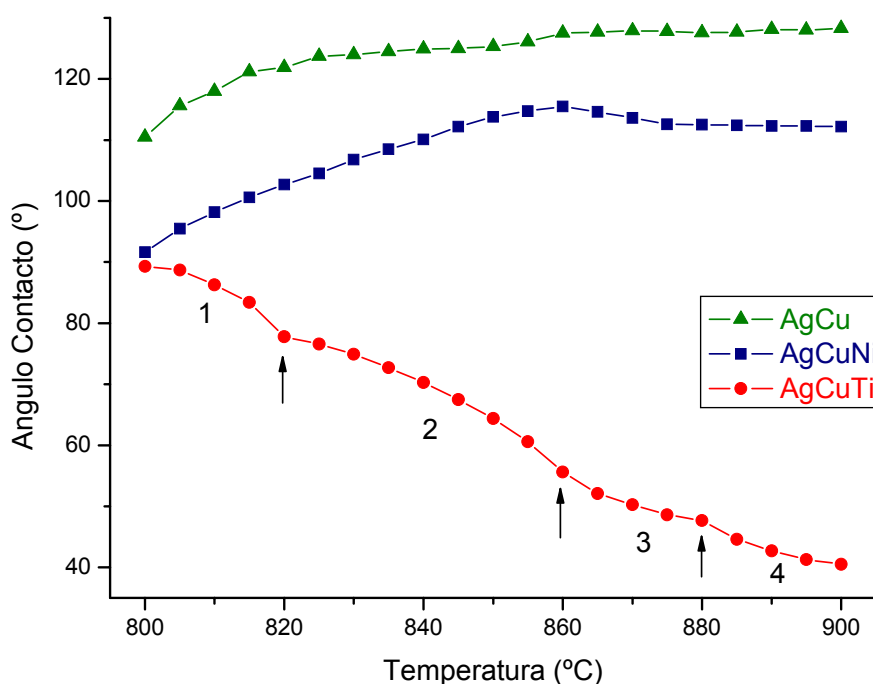
O par metal/metal comporta os sistemas: liga brasagem sobre a liga NiCrMo com superfície polida, e sobre a liga NiCrMo com superfície oxidada.

### 3.1.1.1 – Sistema: liga brasagem / substrato NiCrMo polido

Neste tipo de sistemas foi avaliada a evolução do ângulo de contacto entre as ligas de brasagem fundidas e a superfície polida da liga base NiCrMo.

É importante recordar que a superfície da liga NiCrMo possui uma rugosidade média ( $R_a$ ) de  $0,7\mu\text{m}$ .

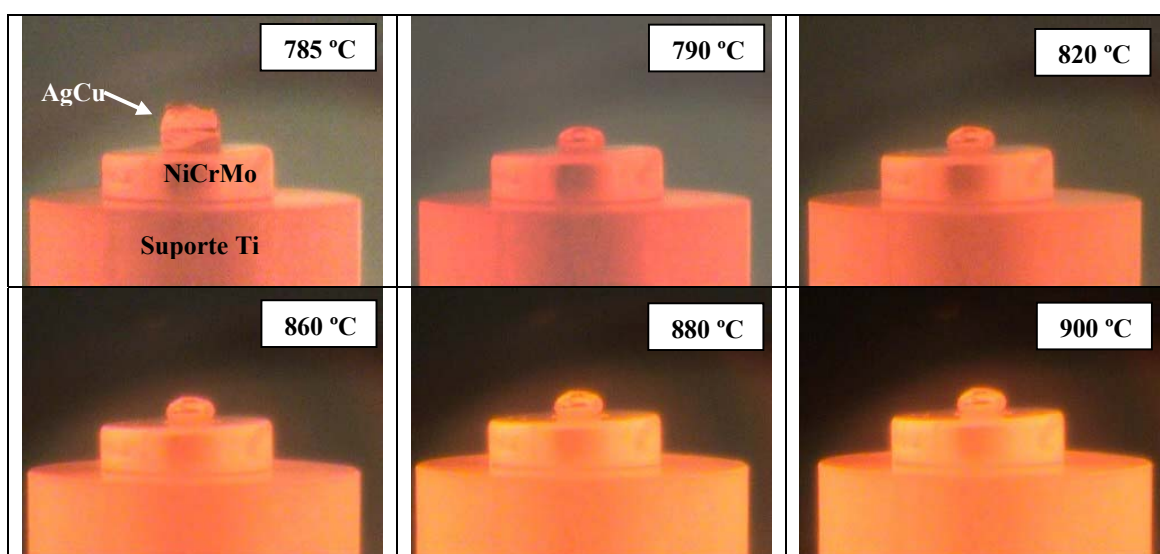
A figura 21 mostra graficamente o comportamento do ângulo de contacto em função da temperatura das diversas ligas de brasagem sobre a liga substrato metálico polido (NiCrMo).



**Figura 21** – Ângulo de contacto *versus* temperatura para o sistema: liga brasagem /NiCrMo polido.

Da análise do gráfico da fig.21, verifica-se claramente que a liga AgCu eutética, apresenta um comportamento não molhável. O ângulo de contacto vai aumentando ligeiramente até aos  $860^{\circ}\text{C}$ , estabilizando depois até aos  $900^{\circ}\text{C}$  num valor rondando os  $128^{\circ}$ . Após arrefecimento e extracção das amostras, verificou-

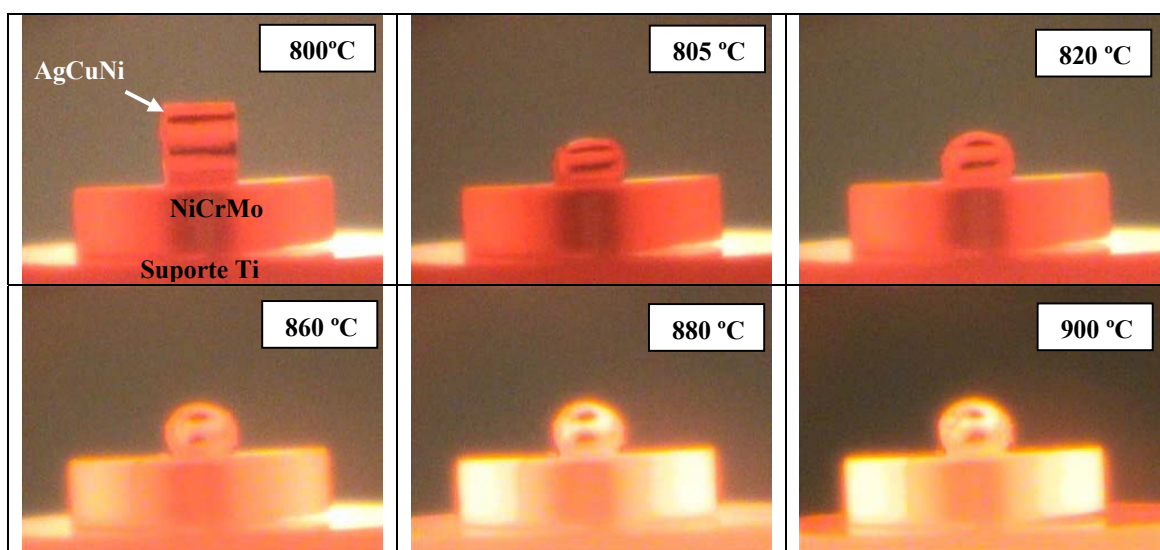
se que efectivamente a liga AgCu não estava ligada ao substrato metálico não havendo portanto uma adesão quer física quer química. A liga AgCu não possui nenhum elemento reactivo, e como tal não consegue molhar este tipo de substratos [72]. A figura 22 revela bem o comportamento da liga AgCu, passo a passo, com o aumento da temperatura. Desde a sua fusão, a liga AgCu vai adquirindo rapidamente a configuração de uma esfera achatada, com elevados ângulos de contactos.



**Figura 22** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCu sobre o substrato NiCrMo polido, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

A liga AgCuNi apesar de revelar um comportamento não molhável, possui adesão ao substrato, não se desprendendo do substrato, mesmo quando forçada com uma pinça. Este comportamento pode ser indicador da adesão ser química, uma vez que a adesão física está bastante limitada, dado a rugosidade do substrato ser bastante baixa. Este tipo de substratos (ligas de NiCr, ligas de alumínio e aços inox) apresenta um comportamento autopassivante. Isto é, alguns elementos presentes nas ligas reagem facilmente com o  $O_2$  criando óxidos estáveis. Mesmo sendo polido, o substrato ganha uma película de óxido, sobretudo de  $Cr_2O_3$ , da ordem dos nanómetros, sendo esta impeditiva que o

elemento soluto Ni da liga de brasagem possa reagir com os elementos do substrato. Só com aumento de temperatura e tempo o filme de óxido vai “rompendo” e facilitando a difusão [72]. A interacção química entre os materiais foi confirmada por SEM/EDS, como está patente no subcapítulo 3.2.2.2. A liga AgCuNi exhibe uma cinética de crescimento suave do ângulo de contacto até aos 860°C, estabilizando também até aos 900°C para valores próximos dos 110°. Na figura 23, podemos ter uma ideia do exposto anteriormente. A liga AgCuNi funde e vai adquirindo gradualmente um formato de esfera, aumentando o ângulo de contacto, até aos 860°C. No entanto é possível observar na figura 21 que a partir dessa temperatura, se verifica uma ligeira diminuição do ângulo de contacto, que pode ser atribuída à acção da gravidade ou à formação de uma camada de reacção, como verificado posteriormente por SEM.



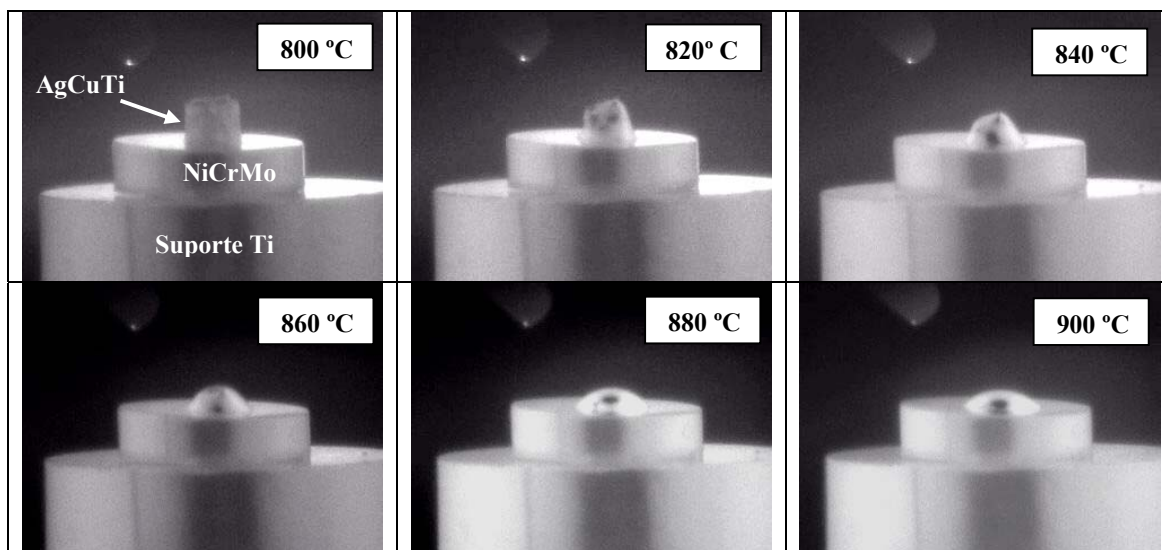
**Figura 23** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuNi sobre o substrato NiCrMo polido, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

A liga AgCuTi, contendo um elemento reactivo como o Ti, mostra desde a sua fusão um comportamento perfeitamente molhável. O ângulo de contacto diminui claramente com o aumento da temperatura, como pode ser verificado pelas figuras 21 e 24. Contudo a cinética da evolução do ângulo de contacto



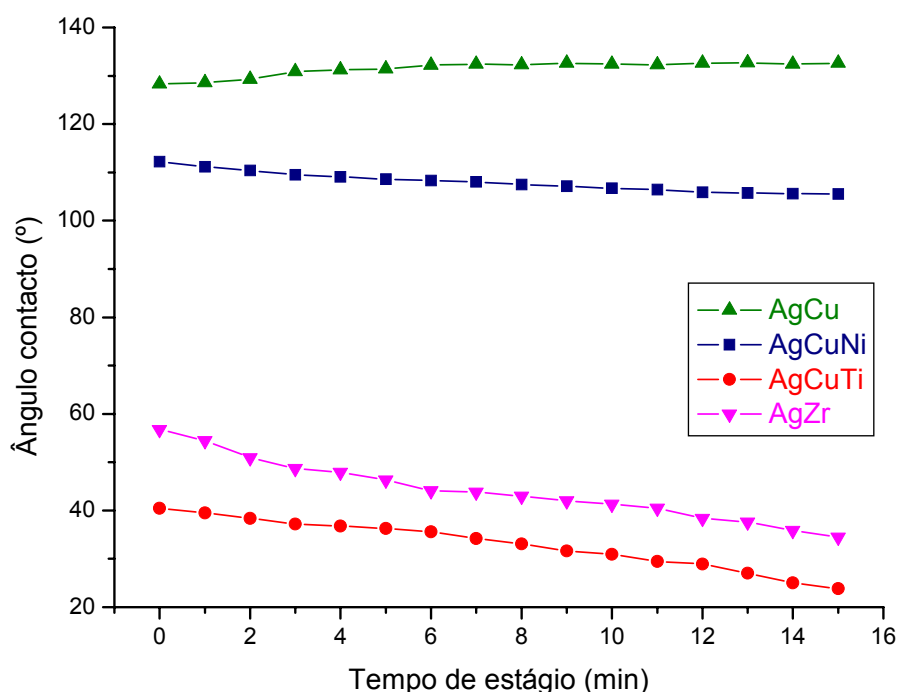
revela aspectos particulares e interessantes. A curva da evolução do ângulo de contacto exhibe 4 regiões distintas, como assinalado na figura 21. Na primeira região o ângulo de contacto começa por diminuir de forma acentuada até aos 820°C. A partir dessa temperatura (região 2) verifica-se uma atenuação na cinética de evolução do ângulo de contacto, verificando-se contudo que continua a diminuir aos 860°C. Nova atenuação se observa na terceira região, verificando-se até cerca de 880°C que a evolução do ângulo de contacto parece tender para um patamar de estabilização. No entanto, a 880°C, observa-se uma nova queda relativamente brusca do ângulo de contacto, parecendo tender depois o sistema, de novo, para a estabilização. Este comportamento da liga de brasagem AgCuTi está de acordo com resultados obtidos por *Eustathopoulos et al* [50], o qual utilizou ligas AgCu com diferentes teores de Ti fundidas sobre alumina. Apesar do substrato ser diferente, a evolução do ângulo de contacto revelou também a presença de 4 regiões. Cada região corresponde à formação de um composto rico em Ti, o qual é estável durante uma determinada gama de temperaturas. A formação de compostos intermediários depende da afinidade química dos elementos presentes, mas sobretudo dos fenómenos de difusão. A difusão é um fenómeno de transporte de massa, e varia exponencialmente com o aumento da temperatura, facilitando assim o crescimento ou a formação de novos compostos, desde que existam condições termodinâmicas favoráveis, quer do ponto de vista de equilíbrio de energias interfaciais, como no que se refere à termoquímica do sistema [51]. Como foi referido anteriormente, os possíveis compostos formados poderão apenas ser estáveis dentro de uma determinada gama de temperaturas. Para temperaturas superiores poderá ocorrer dissolução e/ou formação de compostos mais estáveis. Em geral, a formação de compostos intermediários ricos em Ti resulta numa diminuição do ângulo de contacto [41,50,72]. Além deste factor temos que a reacção de formação desses compostos é uma reacção exotérmica, a qual liberta calor, provocando um aumento pontual da temperatura na linha tripla, e assim contribuindo também para uma diminuição do valor do ângulo de contacto [69]. Define-se linha tripla como a interface existente entre as fases vapor/líquida/sólida (ver figura 8 -Cap. 1.5.2.2). Ficará como tema para trabalhos

futuros (ver capítulo 5), a realização de ensaios para a liga AgCuTi com ciclos térmicos e tempos de estágio adequados a cada patamar acima mencionado, e a posterior identificação, com ajuda do SEM/EDX, dos compostos intermediários formados.



**Figura 24** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuTi sobre o substrato NiCrMo polido, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

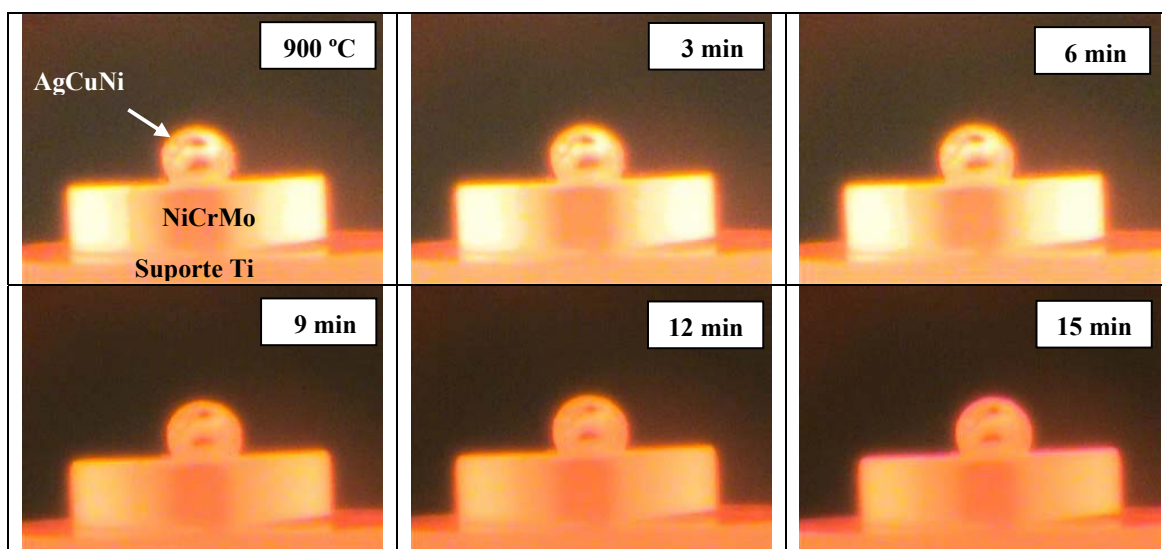
A figura 25, diz respeito à evolução do ângulo de contacto de todos os sistemas avaliados em função do tempo de estágio (15 min a 900°C). Neste gráfico foi incluída a liga eutética AgZr, no entanto vale novamente salientar que o tempo de estágio foi de 15 min a 900°C, excepto para a liga eutética AgZr, onde tempo de estágio foi realizado a 1000°C.



**Figura 25** – Ângulo de contacto *versus* tempo de estágio para o sistema: liga de brasagem / NiCrMo polido.

Uma análise da figura 25 permite observar que a liga AgCuTi continua apresentar uma elevada molhabilidade, com tendência a melhorar, uma vez que continua a diminuir gradualmente o ângulo de contacto. Em 15 min, o ângulo de contacto baixou cerca de 15°. Este comportamento é indicador de uma elevada reactividade deste sistema. A liga AgZr também apresenta um comportamento molhável no substrato NiCrMo, contudo devemos ter em conta que o estágio, ao qual esta liga foi sujeita foi de 1000°C, ou seja uma diferença de 100°C, relativamente às outras ligas. Como já foi supracitado, a temperatura influencia fortemente a cinética das reacções, e conseqüentemente a evolução do ângulo de contacto. O elemento zircónio (Zr) é um elemento reactivo, que actua da mesma forma que o Ti. Apesar da liga AgZr apresentar também uma elevada molhabilidade, ela possui um ponto de fusão ( $T_{\text{fusão}} = 965^{\circ}\text{C}$ ) mais elevado que as ligas de base AgCu. Do ponto de vista de implementação prática deste sistema, tal

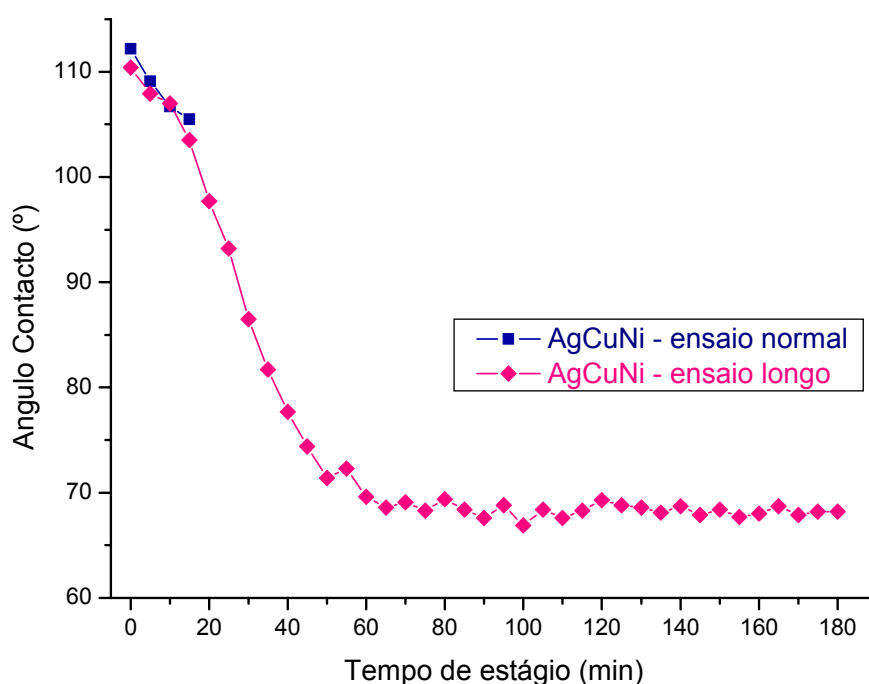
implicará custos de produção mais elevados na produção das futuras interfaces metal-cerâmico presentes nas restaurações dentárias. Além disso, a liga AgZr contém um teor mais elevado de Ag, o que se torna problemático a elevadas temperaturas, visto que a Ag tem uma elevada tensão de vapor, levando a uma acentuada perda de massa e contaminação do forno [27], para além da inerente modificação da composição química do líquido durante o processo de ligação. No âmbito deste trabalho e para contornar esta dificuldade experimental, a realização dos ensaios de molhabilidade poderia ter sido feita com recurso a uma atmosfera estática de hélio, de forma a minimizar as perdas de Ag. Na liga AgCu o valor do ângulo de contacto sobe ligeiramente dos 128° para um valor constante aproximado de 132°. Para a liga AgCuNi, verifica-se uma ligeira diminuição do ângulo de contacto, o qual estabiliza para valores de 105°. A figura 26 deixa transparecer o comportamento acima referido.



**Figura 26** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuNi sobre substrato NiCrMo polido, durante o patamar de 15 min a 900°C.

Para se ter uma ideia do comportamento e mecanismos envolvidos nos ensaios da liga AgCuNi, à qual como já foi referido por apresentar um comportamento ligeiramente não molhável ou parcialmente molhável segundo *Asthana et al* [21],

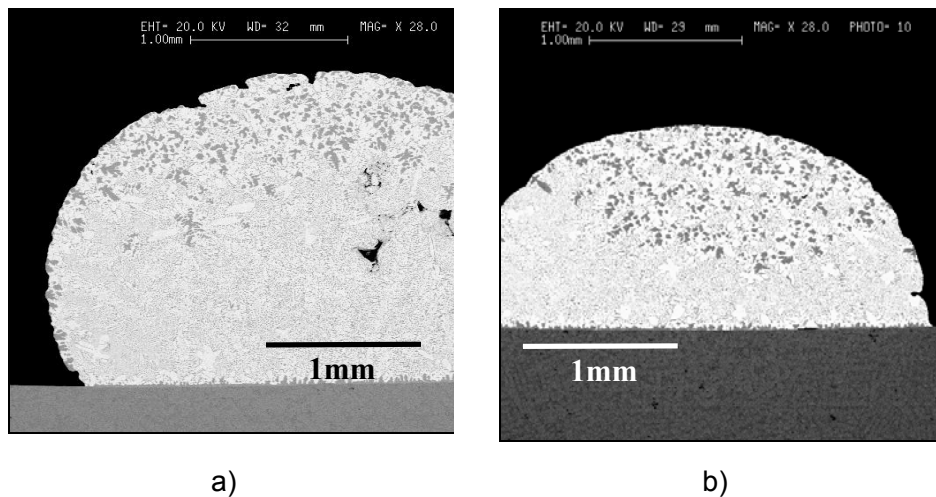
fez-se um ensaio utilizando uma temperatura mais baixa, 830°C, (por estar 30°C acima do intervalo de fusão e ser suficiente para que os fenómenos de difusão actuem eficazmente) e um estágio de 3 horas a essa temperatura. Nas figuras 27 e 28 está patente a evolução do ângulo de contacto, bem como as imagens finais para a liga AgCuNi para os dois ensaios.



**Figura 27** – Ângulo de contacto *versus* tempo de estágio para o sistema: AgCuNi / NiCrMo polido para o ensaio normal e de tempos longos.

Para o ensaio de AgCuNi/NiCrMo para o estágio longo, na figura 27, observa-se um abaixamento suave do ângulo de contacto até aos 20 min de tempo de estágio, para depois descer mais acentuadamente até aos 40min, passando depois a um valor estacionário a rondar os 70°. Desta forma o sistema pode ser considerado como molhável,  $\theta < 90^\circ$ . O mecanismo envolvido neste sistema é governado pela difusão do soluto (Ni) para a interface. A temperatura, o elevado tempo de estágio, e a atmosfera (vácuo de  $10^{-5}$ mbar) são factores preponderantes para “romperem” a película natural de óxidos à superfície do

substrato e permitir a difusão de Ni quer da liga de brasagem, quer do próprio substrato, e assim formar uma camada de reacção molhável [72]. Assim, o abaixamento do ângulo de contacto até aos 40 min deve-se à difusão de Ni na interface e próximo dela, e formação da camada de reacção. Logicamente, a difusão do soluto do interior do líquido leva mais tempo, além disso a quantidade de soluto disponível é mais pequena, daí que depois o ângulo de contacto estabilize. Este comportamento foi descrito por alguns autores [18,32, 51], onde a velocidade e crescimento da linha tripla está limitada pela lenta difusão de soluto, e a ligação do soluto com algum elemento do substrato também não é muito favorável. A figura 28 vem confirmar que para tempos longos de estágio, o sistema AgCuNi/ NiCrMo polido passa a ter um comportamento molhável.

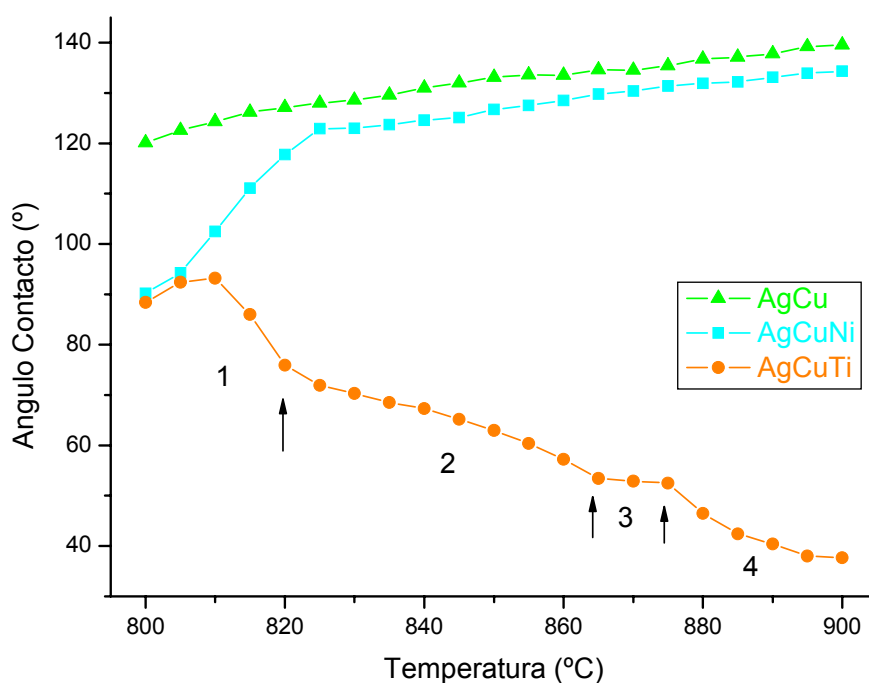


**Figura 28** – Aspecto final da gota para o sistema AgCuNi/NiCrMo polido ciclo térmico normal (a) e longo (b), ampliação 28X.

### 3.1.1.2 – Sistema: liga brasagem / substrato NiCrMo oxidado

Neste sistema, o substrato, a liga NiCrMo, foi oxidado segundo as recomendações do fabricante, a uma temperatura de 975°C, e com uma pressão de 2 bar. A rugosidade média obtida foi de  $R_a = 1,2\mu\text{m}$ .

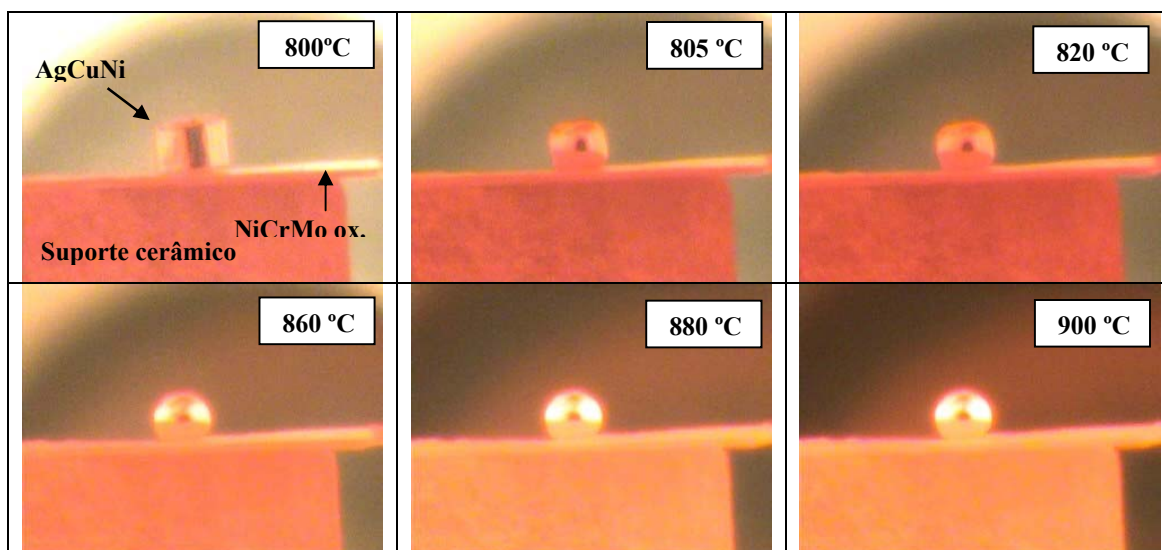
A figura 29 mostra graficamente a evolução do ângulo de contacto em função da temperatura, que as ligas de brasagem fazem sobre o substrato de NiCrMo oxidado.



**Figura 29** – Ângulo de contacto versus temperatura para o sistema: liga de brasagem/ substrato NiCrMo oxidado.

A análise do gráfico representado na figura 29 continua a revelar um comportamento não molhável para a liga AgCu. Contudo ao contrário do sistema com substrato NiCrMo polido, a cinética para o ângulo de contacto vai aumentando gradualmente com o incremento da temperatura, estabilizando apenas para valores próximos de 140° a 900°C. Para o sistema com NiCrMo polido, os valores estabilizaram mais cedo, a 860°C. Mais uma vez, após

arrefecimento a “gota” não aderiu ao substrato. A camada de óxidos à superfície do substrato reforça o carácter não molhável da liga AgCu. A liga de brasagem AgCuNi apresenta um aumento brusco no valor do ângulo de contacto até 830°C, tendo depois um aumento mais ligeiro até estabilizar a 138°, muito perto dos 900°C. Facto importante a reter, reside num comportamento não molhável, com valores muito próximos da liga AgCu. A gota solidificada não teve qualquer tipo de adesão ao substrato. Este resultado, é diferente do obtido com o substrato polido, o qual apresentou valores rondando a molhabilidade parcial, e sobretudo, onde existe uma reacção com o substrato. Desta forma, pode-se dizer que o aumento da espessura da camada de óxidos superficiais existentes no substrato é suficiente para impedir a difusão e reacção entre a liga AgCuNi e o substrato, *inclusivé* aumentando o carácter não molhável - ver figura 30.

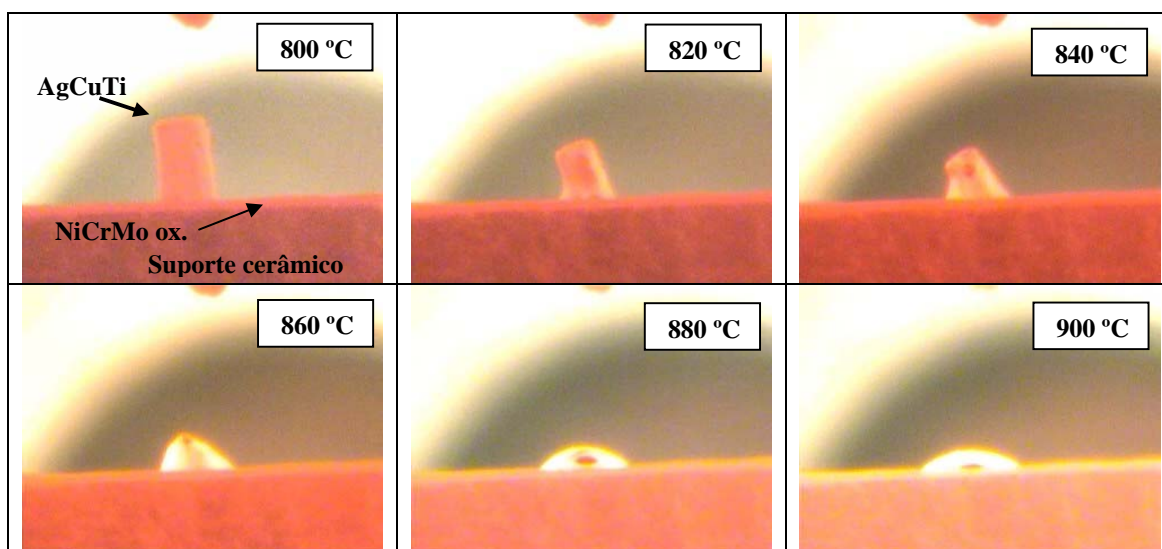


**Figura 30** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuNi sobre NiCrMo oxidado, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

A liga AgCuTi volta a apresentar uma evolução semelhante ao sistema com o substrato polido, como pode ser confirmado pelas imagens da figura 31, mas com as inflexões gráficas menos pronunciadas. No entanto devemos ter em conta uma pequena subida do ângulo de contacto até aos 810°C logo após a fusão da liga



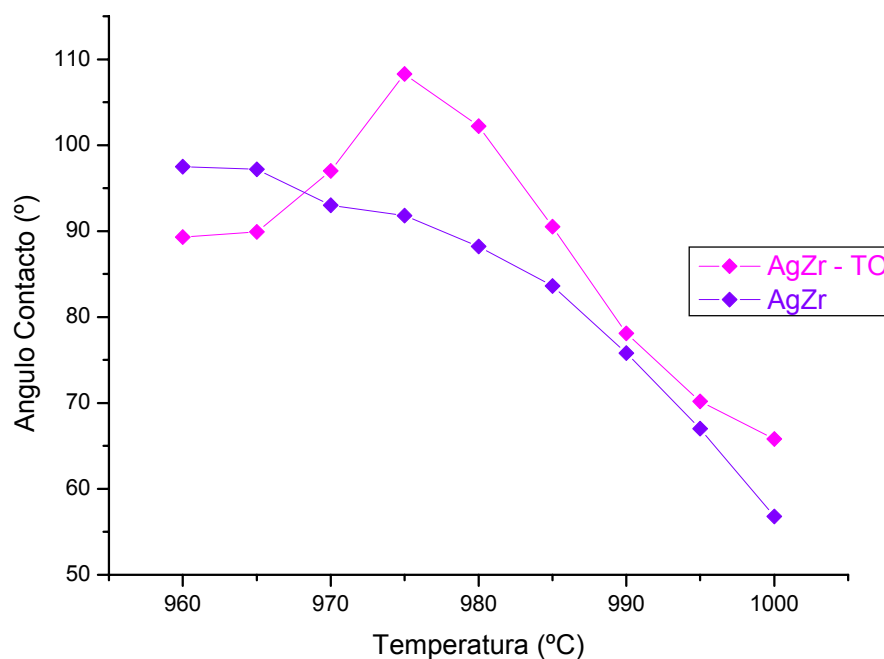
AgCuTi. Este aumento resulta da actividade do Ti para reduzir os óxidos à superfície do substrato. Vencida a barreira dos óxidos, a liga AgCuTi consegue reagir e formar uma camada de reacção, a qual é responsável pela diminuição do ângulo de contacto [72]. A camada de reacção está patente no Cap. 3.2.2.3.



**Figura 31** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuTi sobre NiCrMo oxidado, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

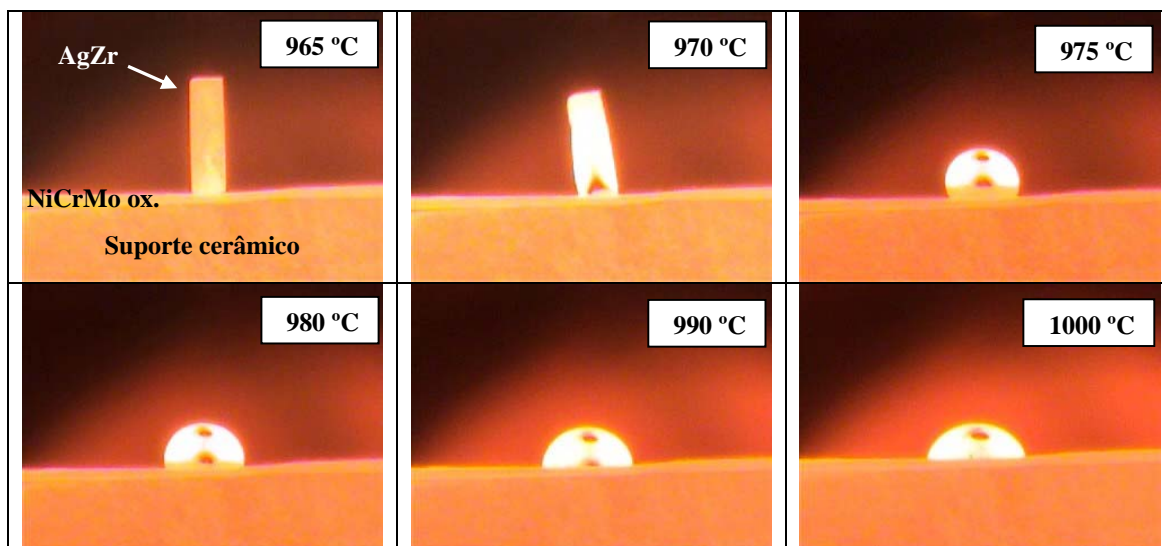
Pela figura 31, observa-se que a liga AgCuTi, mesmo sobre o substrato oxidado, apresenta uma excelente molhabilidade, com é notório pelo achatamento da semi-esfera formada, revelando valores para o ângulo de contacto muito baixos.

Na figura seguinte (fig.32) é representada a evolução do ângulo de contacto da liga AgZr com os dois tipos de substratos utilizados, incrementando a temperatura.



**Figura 32** - Ângulo de contacto versus temperatura para os sistemas AgZr / NiCrMo polido e oxidado (TO).

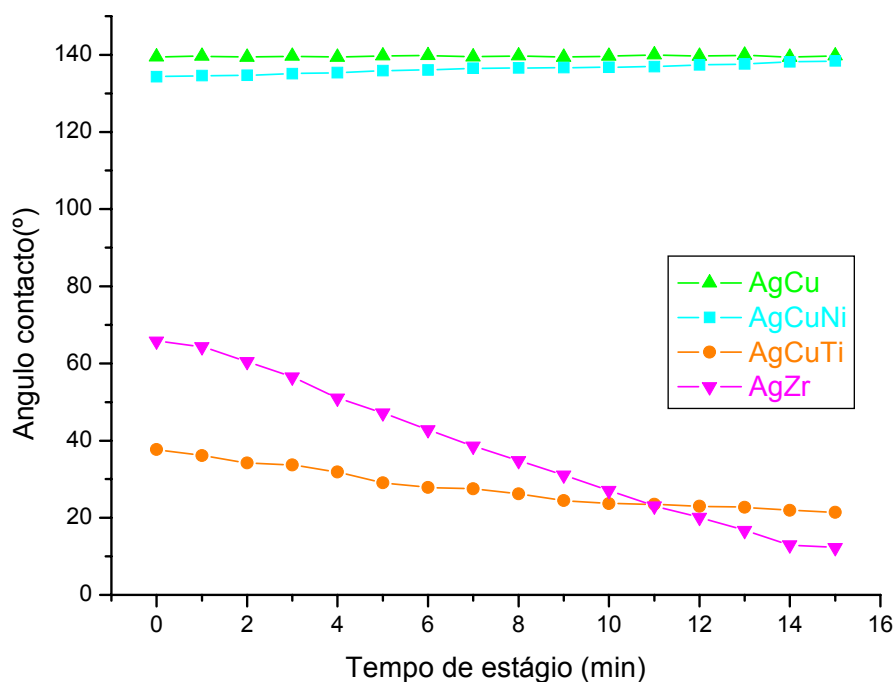
Da análise da figura 32, ressalta logo que existe um aumento do ângulo de contacto da liga AgZr sobre o substrato oxidado, no intervalo de 960 a 975 °C. Da mesma forma como foi explicado para a situação da liga AgCuTi, o aumento do ângulo de contacto está inteiramente relacionado com a redução dos óxidos pelo elemento reactivo Zr. Depois de vencida a barreira dos óxidos, inicia-se a formação de uma camada de reacção, a qual é responsável pelo contínuo aumento da molhabilidade do sistema [72]. O estado superficial do substrato não parece ter muita influência sobre a cinética de evolução do ângulo de contacto para estes dois sistemas, pois após um ligeiro aumento do ângulo de contacto, ambos revelam um aumento da molhabilidade do substrato para um aumento da temperatura, com valores dos ângulos de contacto muito próximos, com uma melhoria acentuada até para o substrato polido. Ou seja, caso fosse seleccionada a liga AgZr, não haveria necessidade de oxidar o substrato para melhorar a adesão.



**Figura 33** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgZr sobre NiCrMo oxidado, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

Pela figura anterior (fig.33), facilmente se verifica que após fusão a liga AgZr adquire o formato de uma semi-esfera, a qual a partir de 980°C vai apresentando gradualmente uma forma mais achatada, e conseqüentemente, uma diminuição acentuada do valor do ângulo de contacto.

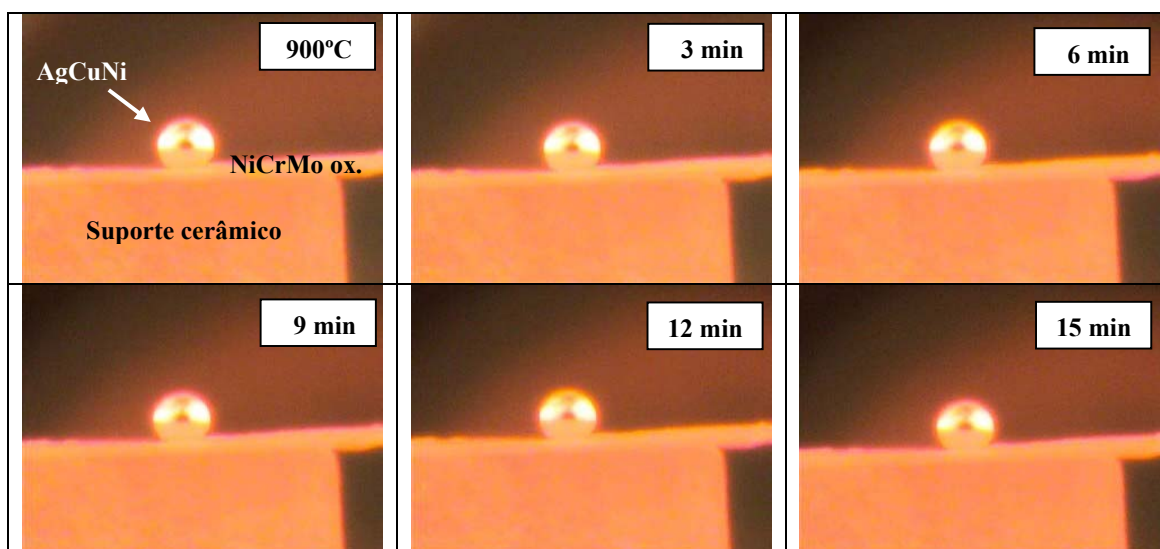
Na figura 34 é apresentada a evolução do ângulo de contacto com o tempo de estágio obtida para os sistemas estudados, com o substrato oxidado. Nesta figura está incluída a liga AgZr, contudo deve-se ter em conta que que esta liga sofreu o mesmo tempo de estágio (15min), mas a uma temperatura superior (1000°C).



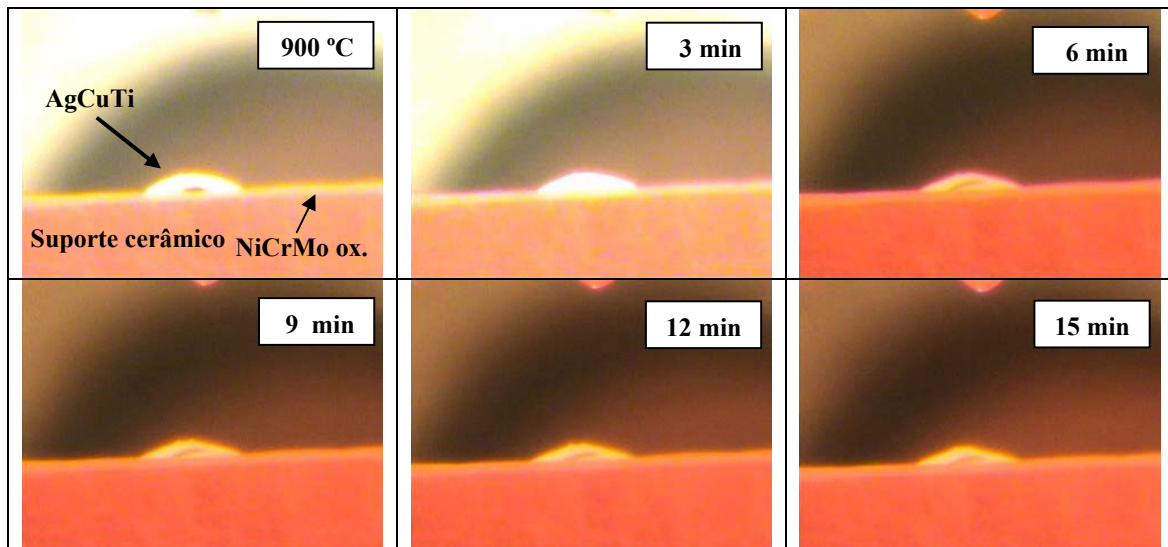
**Figura 34** - Ângulo de contacto *versus* tempo de estágio para o sistema: liga de brasagem / NiCrMo oxidado.

Como pode ser observado, a liga AgCu exhibe um valor constante para o ângulo de contacto de aproximadamente 140°. Ou seja, continua a revelar um carácter não molhável. A liga AgCuNi apresenta um comportamento não molhável estável para valores muito próximos aos obtidos para a liga AgCu. Na figura 35, que apresenta imagens obtidas a tempos diferentes durante o ensaio de molhabilidade, pode-se observar que a liga AgCuNi adquire uma forma esférica. Para a liga AgCuTi (ver figura 34) nota-se uma diminuição gradual, mas de maneira suave, do ângulo de contacto, revelando alguma tendência para estabilizar aos 12 min de estágio a 900°C, ver também a figura 36. Já na liga AgZr a diminuição do ângulo de contacto é muito mais acentuada, com uma diferença final de 50° relativamente ao início do estágio térmico. Efectivamente, após arrefecimento do sistema, a liga AgZr mostrava um elevado espalhamento sobre o substrato oxidado, exibindo um ângulo de contacto final da ordem dos 15°. Contudo, devemos ter em conta que o estágio para a liga AgZr foi realizado a 1000°C, e uma diferença de 100°

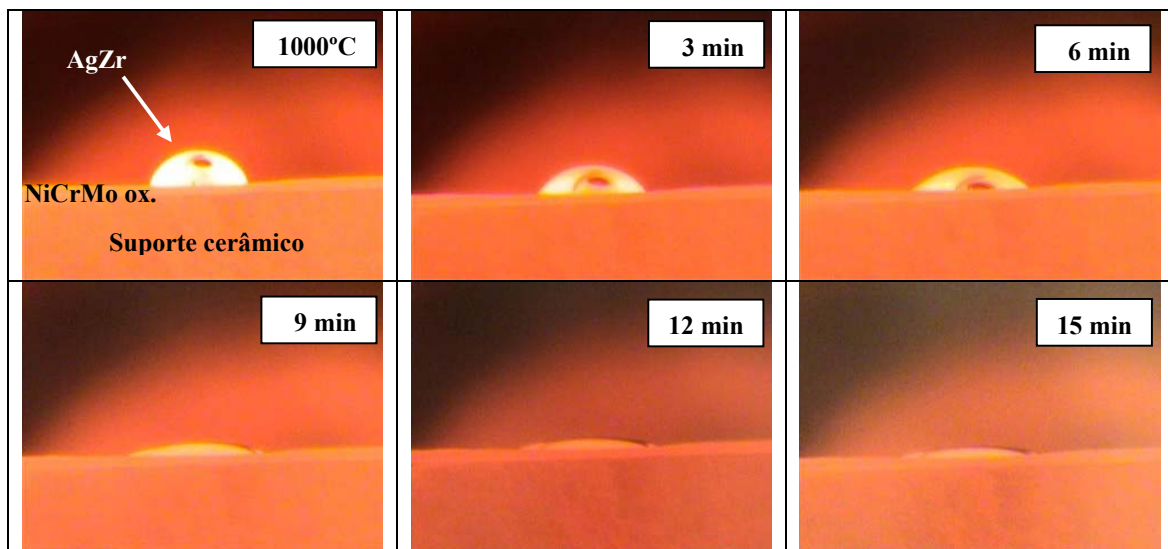
relativamente ao estágio realizado para as ligas de base AgCu é significativo na diminuição do ângulo de contacto, sobretudo nas ligas com elementos mais reactivos, como o Zr ou Ti. Como já foi frisado anteriormente, a prata possui uma tensão de vapor baixa, e à temperatura de 1000°C, verifica-se uma deposição de Ag nas zonas mais frias do forno, como sejam as janelas, dificultando assim a obtenção de imagens nítidas. Este efeito pode ser observado na figura 37, onde as imagens, obtidas durante o ensaio de molhabilidade, da liga AgZr fundida começam a ficar “embaçadas” ou escurecidas. Adicionalmente, verifica-se também um escurecimento do substrato de NiCrMo oxidado (ver figura 38). O mecanismo envolvido para explicar a óptima molhabilidade do sistema AgZr reside no facto que sendo o zircónio extremamente reactivo, difunde rapidamente através do solvente (Ag) formando uma camada de reacção molhável na interface. Com a ajuda da figura 39, verifica-se que a velocidade de crescimento da linha tripla, camada de reacção, é maior que a velocidade de espalhamento do líquido. Isto dá uma ideia da forte reactividade do sistema.



**Figura 35** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuNi sobre substrato oxidado, durante o patamar de 15 min a 900°C.



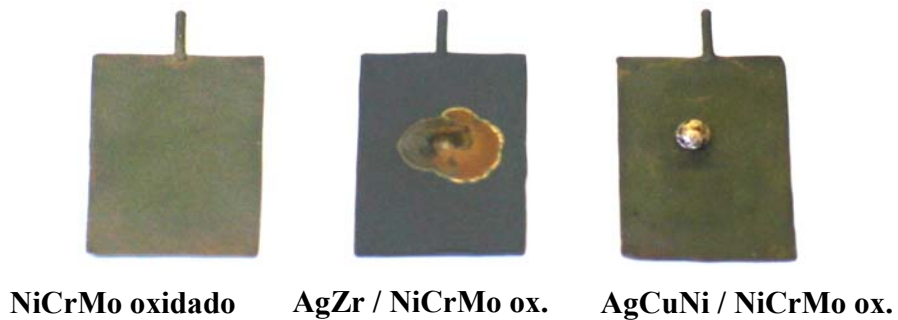
**Figura 36** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuTi sobre substrato oxidado, durante o patamar de 15 min a 900°C.



**Figura 37** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgZr sobre substrato oxidado, durante o patamar de 15 min a 1000°C.

As figuras 36 e 37 revelam bem a excelente molhabilidade existente nos sistemas com as ligas de brasagem com elementos mais reactivos, AgCuTi e AgZr.

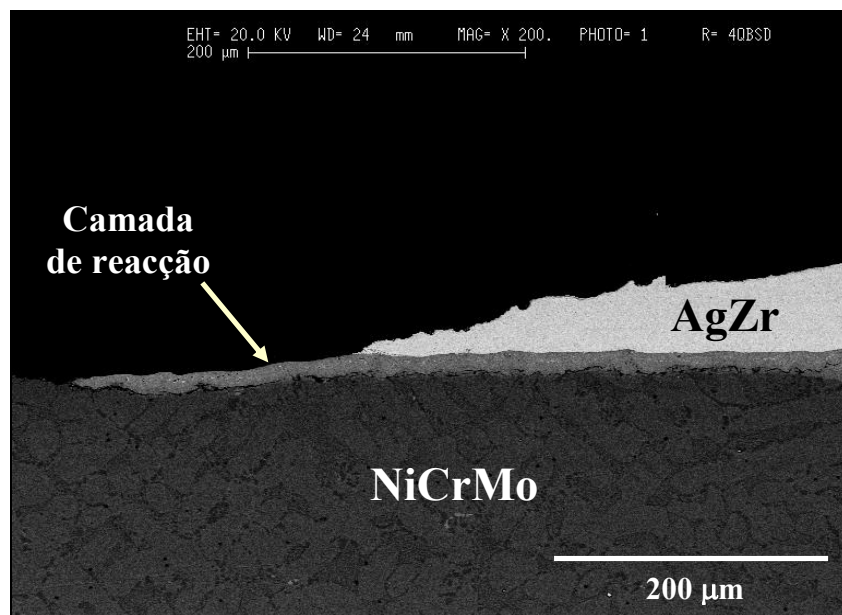




**Figura 38** – Amostras dos ensaios de molhabilidade sobre substrato NiCrMo oxidado.

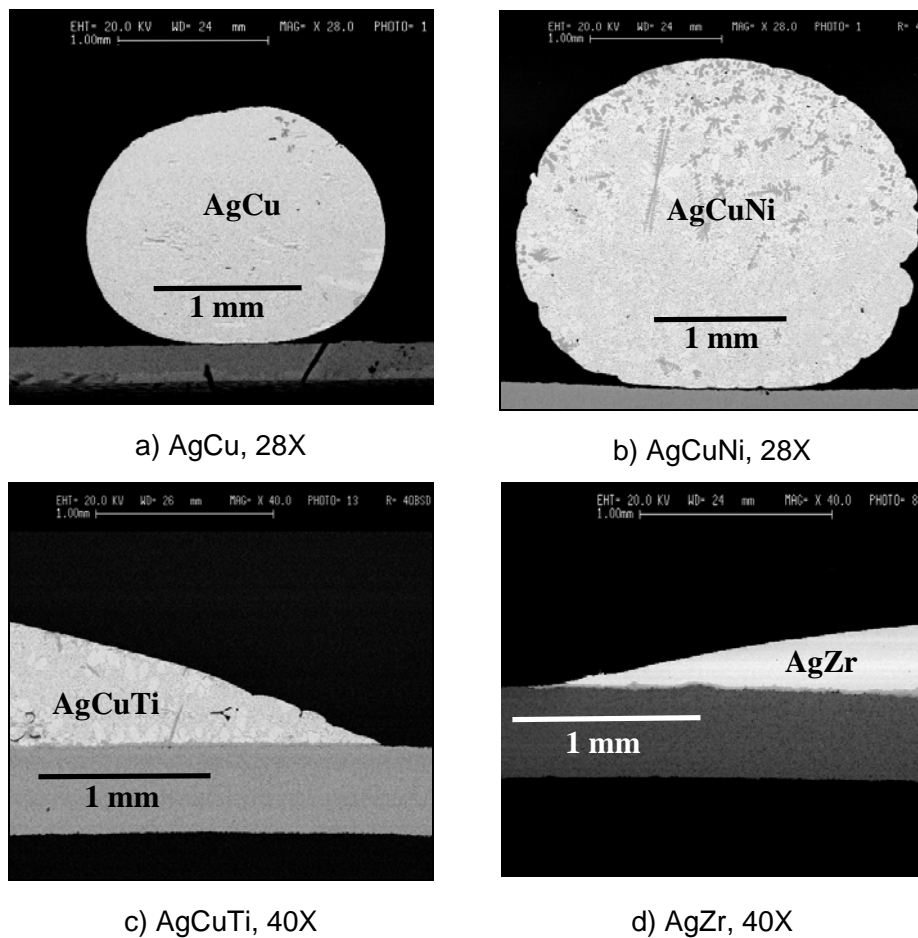
Efectivamente, através da figura 38 pode-se ver o elevado grau de espalhamento da liga AgZr sobre o substrato, e a esfera quase perfeita da liga AgCuNi sobre o substrato oxidado, realçando mais uma vez que não existiu qualquer tipo de reacção neste último sistema.

Na figura 39, pode-se visualizar a existência de uma camada de reacção bem definida e longa, comprovando a elevada reactividade do sistema AgZr/NiCrMo oxidado.



**Figura 39** – Imagem da camada de reacção formada no sistema AgZr/ NiCrMo oxidado, 200X.

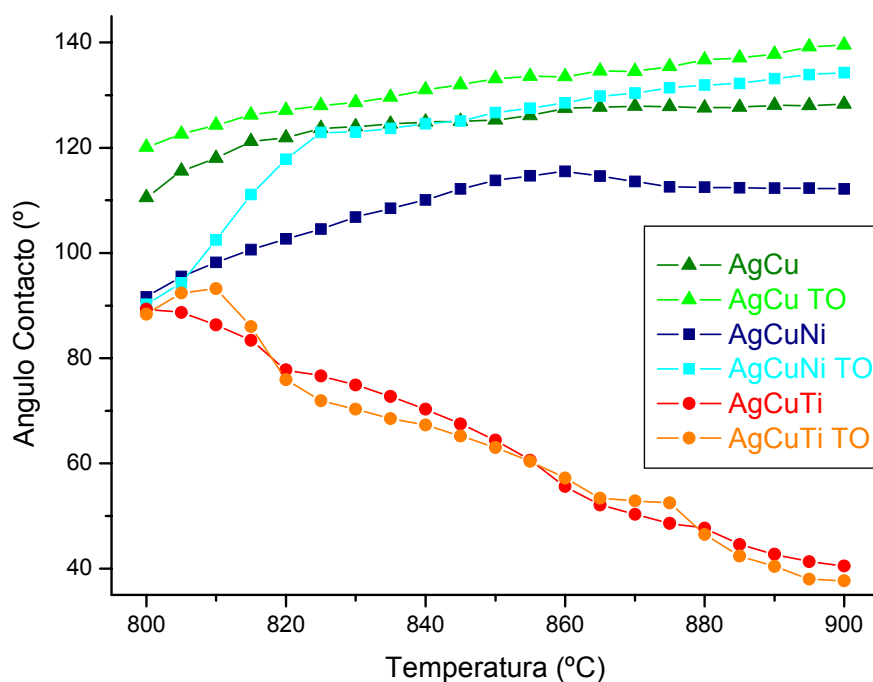
A figura 40, exibe as imagens finais, com maior ampliação, dos quatro ensaios feitos sobre a liga NiCrMo com superfície oxidada. Claramente, vem corroborar os comentários acima citados. As ligas AgCu e AgCuNi não molham o substrato oxidado. As ligas AgCuTi e AgZr contendo elementos reactivos, Ti e Zr respectivamente, exibem uma molhabilidade elevada, apresentando ângulos de contacto muito baixos.



**Figura 40** – Aspecto final da gota para AgCu (a), Nicusil (b), CB4 (c) e AgZr (d) nos ensaios sobre NiCrMo oxidado.

Para uma melhor visualização e comparação entre os sistemas com substrato polido e oxidado, a figura 41 mostra a evolução do ângulo de contacto em função da temperatura para ambos os sistemas acima mencionados.





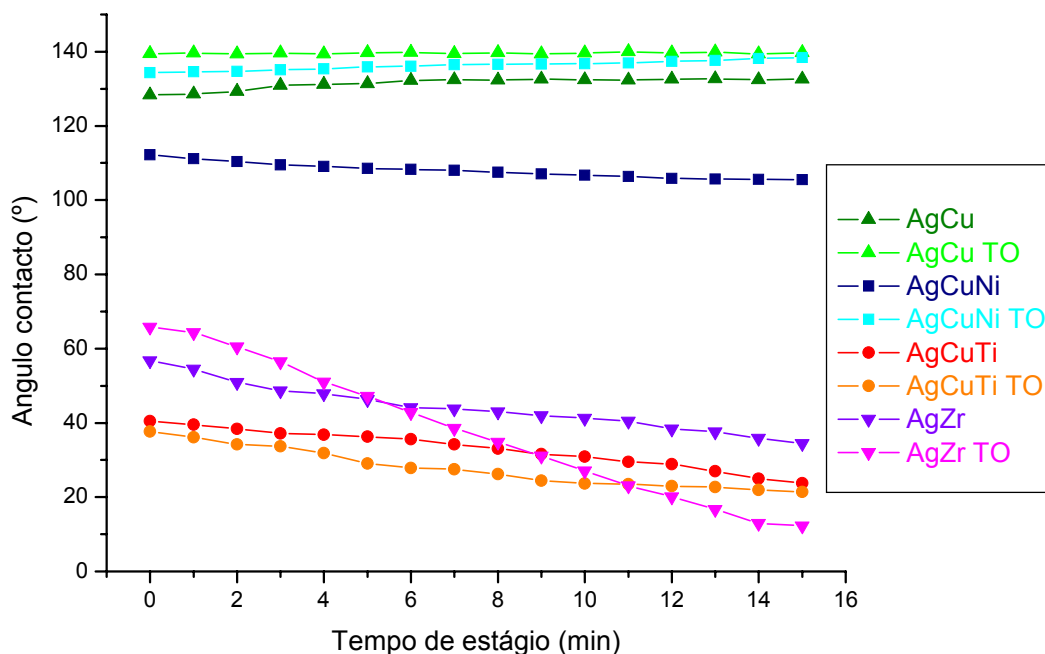
**Figura 41** – Ângulo de contacto *versus* temperatura para os sistemas liga de brasagem/ NiCrMo polido e oxidado.

Para facilitar a análise do gráfico da figura 41, utilizaram-se as cores mais claras bem como a designação “TO” para os ensaios de molhabilidade realizados sobre a liga NiCrMo oxidada.

Da análise da figura 41 torna-se claro que a liga AgCuNi reforça ainda mais o seu comportamento não molhável quando colocada no substrato oxidado. No ensaio sobre o substrato oxidado, a evolução do ângulo de contacto para a liga AgCuNi vai gradualmente aumentando atingindo uma diferença de 20° aos 900°C, quando comparado com o ensaio no substrato polido, onde a curva do ângulo de contacto revela uma tendência para estabilizar. A liga AgCu também acentua o seu carácter não molhável no substrato oxidado. A evolução do ângulo de contacto para a liga AgCuTi, quer no substrato polido quer oxidado, é muito semelhante, não havendo grande diferença entre valores, tendo em conta o valor do erro associado às medições. No entanto, parece haver um ligeiro aumento do

valor do ângulo de contacto até aos 810°C. Temperatura necessária para o Ti começar a reduzir a camada de óxidos na superfície do substrato.

Da mesma forma, a figura 42 exhibe a molhabilidade dos substratos polidos e oxidados em função do tempo de estágio, para as ligas de brasagem utilizadas.



**Figura 42** – Ângulo de contacto *versus* tempo de estágio para os sistemas liga de brasagem/ NiCrMo polido e oxidado.

Da análise da figura 42, torna-se evidente que apesar da liga AgCuNi apresentar um comportamento não molhável, existe um afastamento dos valores do ângulo de contacto para a liga NiCrMo com diferentes acabamentos superficiais. Efectivamente o ângulo de contacto para a liga AgCuNi sobre o substrato polido decresce muito lentamente até estabilizar no final do tempo de estágio a 105°. Ao contrário do comportamento da mesma liga sobre o substrato oxidado, onde o ângulo de contacto aumenta lentamente parecendo estabilizar para valores próximos de 140°. Os ensaios da liga AgCu sobre o substrato polido e oxidado revelam um carácter não molhável, mas com valores do ângulo de contacto

constantes. No entanto, o ensaio sobre o substrato oxidado apresenta valores ligeiramente maiores sobre o mesmo polido, da ordem dos 10°. A evolução do ângulo de contacto para a liga AgCuTi sobre o substrato polido e oxidado, exhibe valores muito semelhantes, tendendo para estabilizar num valor próximo dos 20°. A liga AgZr já apresenta uma diferença considerável no valor do ângulo de contacto quando se varia o aspecto superficial do substrato. Essa variação é de cerca de 20°. A liga AgZr apresenta uma molhabilidade e espalhamento excelente sobre o substrato oxidado, como pode comprovar o valor extremamente baixo de 12° do ângulo de contacto, e como está patente nas figuras 38, 39 e 40d.

O tratamento de oxidação piora a molhabilidade para as ligas de brasagem AgCu e AgCuNi, uma vez que não possuem, ou possuem apenas um elemento pouco reactivo nestes sistemas, que não consegue reduzir os óxidos da superfície do substrato. Ao contrario das ligas de brasagem AgCuTi e AgZr, cujos elementos reactivos (Ti e Zr respectivamente) possuem forte tendência termodinâmica para reagir com os óxidos e elementos do substrato. No capítulo 3.2.2, vem explicado este fenómeno com base na análise química da microestrutura das interfaces geradas.

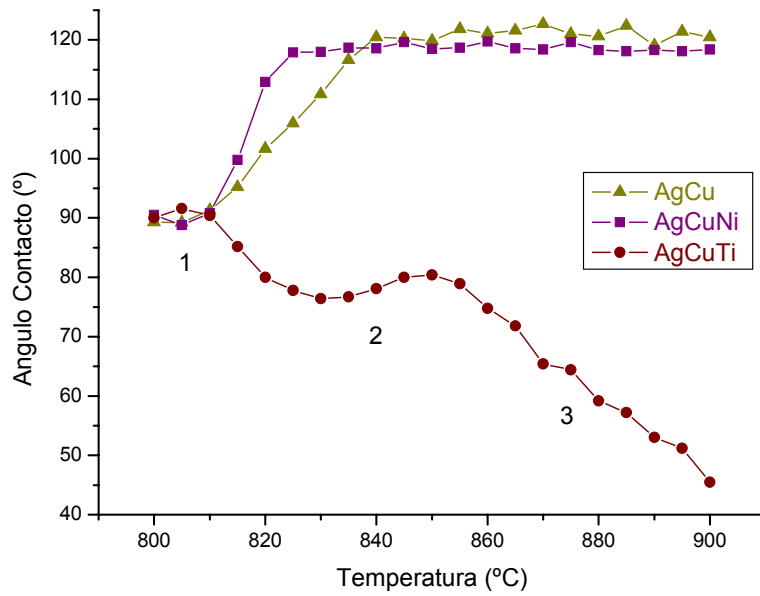
### **3.1.2 – Sistema: metal/porcelana**

Neste subcapítulo, apresentam-se os resultados da evolução do ângulo de contacto em função de dois parâmetros: temperatura e tempo de estágio para o sistema metal/porcelana. O sistema metal/porcelana é composto pela liga de brasagem CB4 sobre a porcelana opaco A3. O ciclo térmico utilizado foi o mesmo da figura 16 do capítulo 2.2.2.

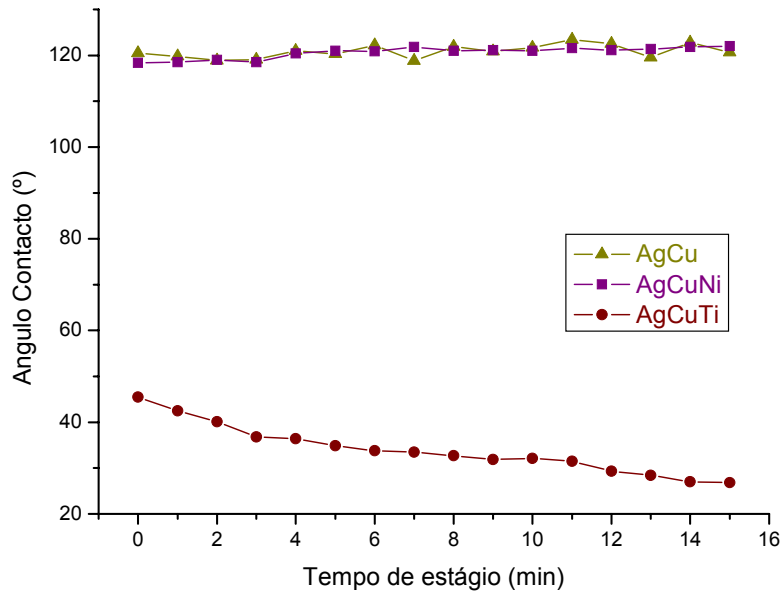
#### **3.1.2.1 – Sistema: liga de brasagem / Opaco**

Nestes ensaios de molhabilidade, é utilizado como substrato uma pastilha em pó de opaco A3, a qual foi prensada com uma pressão equivalente a 10 ton, e as ligas de brasagem AgCu, AgCuNi e AgCuTi. Os gráficos seguintes, 43 e 44,

exibem a evolução do ângulo de contacto em função da temperatura e tempo de estágio das ligas de brasagem somente sobre o substrato opaco.



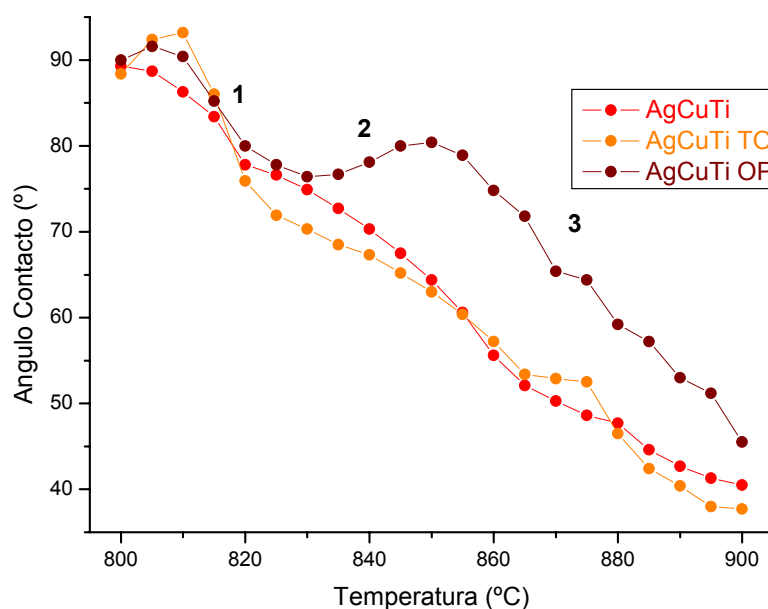
**Figura 43** – Ângulo de contacto *versus* temperatura para as ligas de brasagem AgCu, AgCuNi, AgCuTi sobre o substrato porcelana opaco.



**Figura 44** - Ângulo de contacto *versus* tempo de estágio para as ligas de brasagem AgCu, AgCuNi, AgCuTi sobre o substrato porcelana opaco (OP).

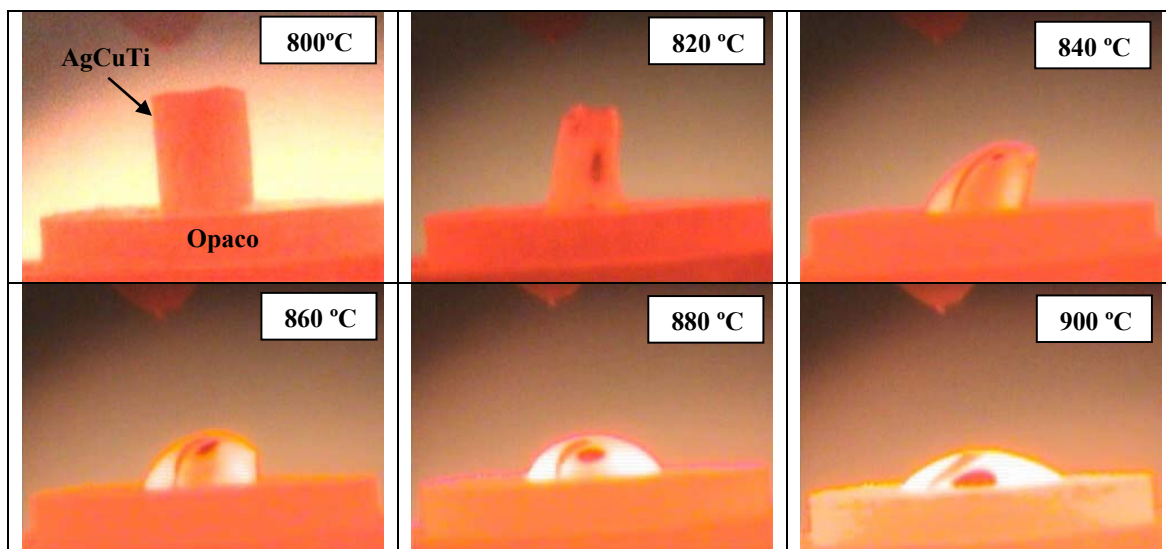
A análise dos gráficos anteriormente mencionados (fig.43 e 44), claramente se repara que as ligas AgCu eutética e AgCuNi possuem um comportamento não molhável sobre a porcelana, revelando ângulo de contacto maiores que 90°. O ângulo de contacto para as liga AgCu eutética e AgCuNi estabilizam para valores cerca dos 120°, mas a temperaturas diferentes, 830°C e 840°C respectivamente. Durante o tempo de estágio não se verifica nenhuma alteração significativa da cinética do ângulo de contacto para estas ligas. Este comportamento foi descrito por *Eustathopoulos e al.* [72] para sistemas de silicatos com ligas de elementos não reactivos. Quer a liga AgCu quer AgCuNi não conseguem reduzir os óxidos existentes no opaco. A ligação de Ni com qualquer elemento presente nos óxidos da porcelana não é termodinamicamente favorável à temperatura do ciclo térmico.

As figuras 45 a 47 revelam a evolução do ângulo de contacto em função da temperatura e do tempo de estágio da liga de brasagem AgCuTi sobre o opaco. Na figura 45, para uma melhor compreensão e comparação com o sistema metal/metal, são também apresentados os resultados da liga AgCuTi sobre os substratos NiCrMo com a superfície polida e oxidada.



**Figura 45** – Ângulo de contacto *versus* temperatura para a liga AgCuTi sobre os diversos substratos: NiCrMo polido, NiCrMo oxidado (TO) e porcelana opaco (OP)

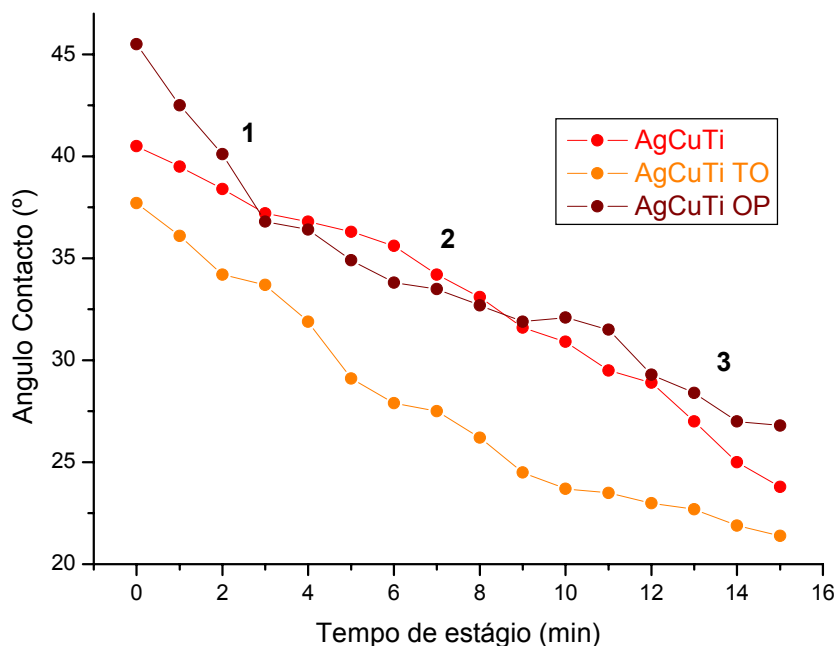
A cinética da evolução do ângulo de contacto para o sistema AgCuTi/opaco é bastante particular e complexa. A curva representada no gráfico da figura 45 exhibe claramente 3 regiões distintas. Na primeira região, à medida que a temperatura aumenta, o ângulo tem um ligeiro incremento inicial (já explicado anteriormente) para depois diminuir até 75° a 830°C. Estranhamente na segunda região verifica-se uma diminuição da molhabilidade, isto é, um aumento do valor do ângulo de contacto para 80° dentro duma gama de temperaturas entre os 830 °C e 850°C (contudo deve-se ter em conta o erro associado às medições, 4,5°). E finalmente na terceira região observa-se novamente uma diminuição bastante acentuada do ângulo de contacto para 45° aos 900°C. Não existe na literatura qualquer alusão a ensaios de molhabilidade sobre porcelanas dentárias. Mas como o opaco é uma mistura de alguns óxidos bastante comuns SiO<sub>2</sub>; Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; K<sub>2</sub>O; SnO<sub>2</sub> e ZrO<sub>2</sub>, e como tal é uma fonte de O<sub>2</sub>, podem-se extrapolar alguns resultados de molhabilidades de ligas de brasagem sobre estes óxidos para tentar explicar o comportamento deste sistema. Segundo *Eustathopoulos* [22] que estudou sistemas CuCr-Ti em substratos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>, a ligeira subida do ângulo de contacto na primeira região deve-se à desoxidação inicial do substrato, para rapidamente começar haver formação de alguns compostos metaestáveis com carácter mais molhável. Contudo, com o aumento da temperatura, esses compostos metaestáveis podem reagir com elementos da liga AgCuTi e com os óxidos do substrato formando novos compostos e óxidos menos molháveis (região 2). À medida que a temperatura aumenta, mais Ti difunde do líquido AgCu para a interface, e a adsorção de O<sub>2</sub> vindo do substrato é contínua. A conjugação destes factores conduz a nova dissociação e formação de fases mais estáveis, sendo acompanhada por um aumentando da molhabilidade (região 3).



**Figura 46** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuTi sobre o opaco, a várias temperaturas, durante a fase de aquecimento.

A figura 46 revela o comportamento particular e complexo acima descrito. Facilmente se verifica que entre 820°C e 840°C existe um aumento do ângulo de contacto, o qual não tem origem no efeito que a gravidade sobre a gota líquida, mas sim por possíveis reacções entre a liga AgCuTi e o substrato.

A figura 47 exhibe a evolução do ângulo de contacto da liga AgCuTi sobre os diversos substratos, durante o estágio de 15 min a 900°C.

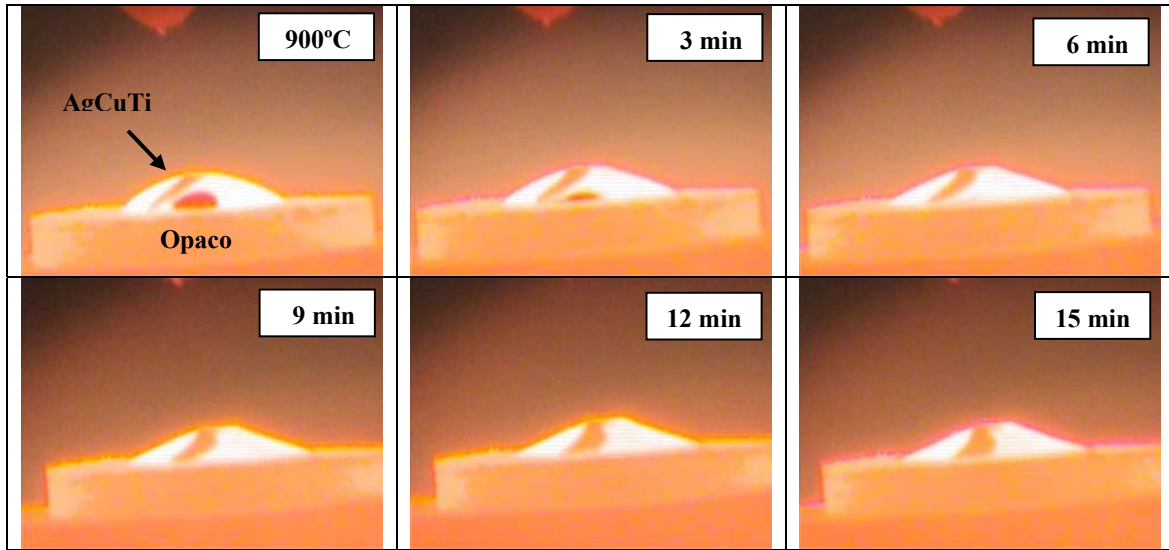


**Figura 47** - Ângulo de contacto versus tempo de estágio para a liga CB4 sobre os diversos substratos: NiCrMo polido; NiCrMo oxidado (TO) e opaco (OP).

Novamente o gráfico da figura 47, para o sistema AgCuTi/opaco, mostra um sistema com 3 regiões, mas apresentando sempre uma diminuição do ângulo de contacto. Na primeira região o ângulo de contacto diminui bruscamente para 36°, e depois segue uma tendência mais suave até aos 10 min de estágio. No último patamar, regista-se uma contínua diminuição do ângulo de contacto parecendo encontrar um valor de equilíbrio próximo dos 25°. A explicação para este comportamento já foi descrita em parte na análise da figura anterior. Resulta da formação de fases ou compostos mais estáveis à medida que vai havendo desoxidação do substrato e mais Ti disponível junto à interface.

A figura 48 revela nitidamente a diminuição do tamanho da “gota” com o tempo de estágio.





**Figura 48** – Imagens do ensaio de molhabilidade da liga AgCuTi sobre opaco, durante o patamar de 15 min a 900°C.

No geral, a liga AgCuTi apresenta uma excelente capacidade para molhar todos os substratos envolvidos neste trabalho. A presença de Ti na liga de base AgCu é fundamental para esse efeito. Segundo alguns autores [18, 20, 36, 41, 50, 55, 57, 65, 68, 71, 72], a elevada reactividade do Ti, provoca a dissolução e desoxidação dos substratos, para formar compostos intermetálicos e óxidos estáveis, os quais promovem um aumento da molhabilidade, espalhamento e adesão. No entanto alguns dos compostos intermetálicos formados têm um carácter frágil [72] ou apresentam problemas a nível de corrosão, e consequentemente a nível de biocompatibilidade. Os factores que podem influenciar grandemente o tipo de compostos formados na interface, tais como temperatura e tempos de brasagem, a presença ou não de atmosferas oxidantes, o tipo de substrato e seu acabamento superficial, devem ser tidos em conta para o design de um sistema com as propriedades adequadas à sua utilização.

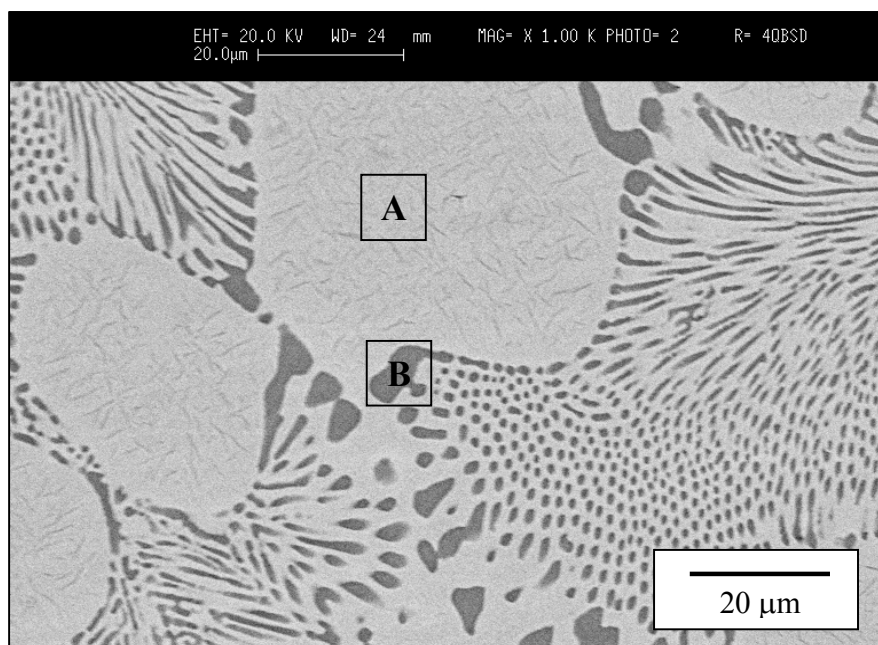
### **3.2 – Análise por Microscopia Electrónica de Varrimento com Microanálise de Espectroscopia de Energias Dispersivas**

A microestrutura e composição química dos sistemas estudados foram investigadas por microscopia electrónica de varrimento (SEM), com recurso a imagens de electrões retrodifundidos e microanálise por espectrometria de dispersão de energias (EDS).

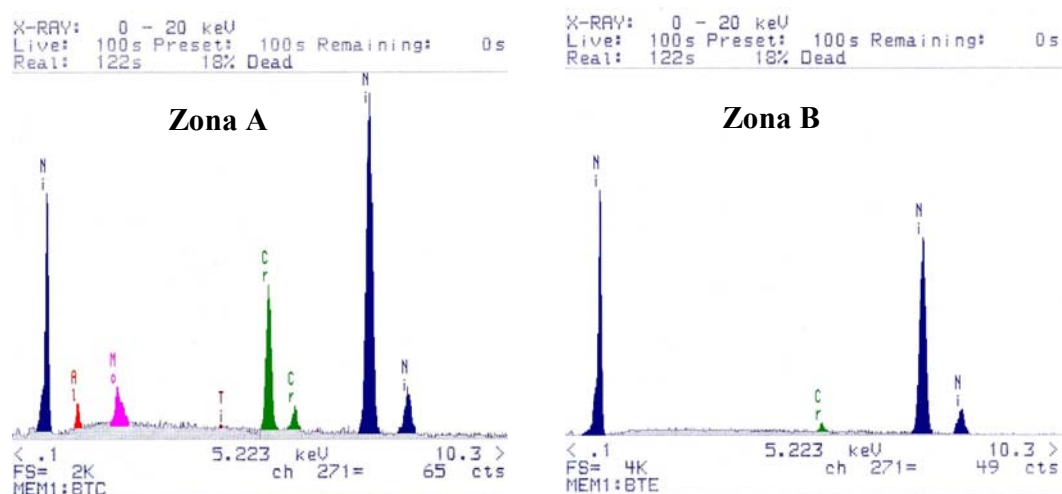
#### **3.2.1 – Substratos: liga NiCrMo e porcelana opaco**

Este subcapítulo diz respeito à análise morfológica e química dos substratos: NiCrMo com acabamento superficial polido e oxidado, e porcelana opaco.

A morfologia, microestrutura e composição química da liga base NiCrMo está representada nas figuras 49, 50 e tabela 13.



**Figura 49** – Microestrutura da liga de base NiCrMo, 20kV, ampliação 1.000X



**Figura 50** – Microanálise por EDS das zonas clara (A) e escura (B), da liga NiCrMo, 20 kV

**Tabela 14** – Composição química (% at.) da liga NiCrMo polida na zona clara (A) e escura (B)

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti
A	73,7±1,0	16,6±0,2	3,2±0,4	6,0±0,2	0,4±0,1
B	98,2±1,0	1,8±0,2			

A microestrutura da liga NiCrMo revela claramente a existência de 2 fases. Uma fase de cor escura muito rica em Ni dispersa numa matriz clara de Ni-Cr-Mo-Al e traços de Ti. Esta microestrutura é semelhante a uma estrutura eutética. Pela análise do diagrama ternário CrMoNi, exposto na figura 51, e tendo em conta a composição indicada na tabela 14, a liga NiCrMo apresenta efectivamente 2 fases. Uma fase maioritária rica em NiCrMo, e outra bastante minoritária, rica em Ni. O Al tido como impureza, também pode ter uma influência considerável na microestrutura da liga NiCrMo, tornando a sua análise ainda mais complexa.

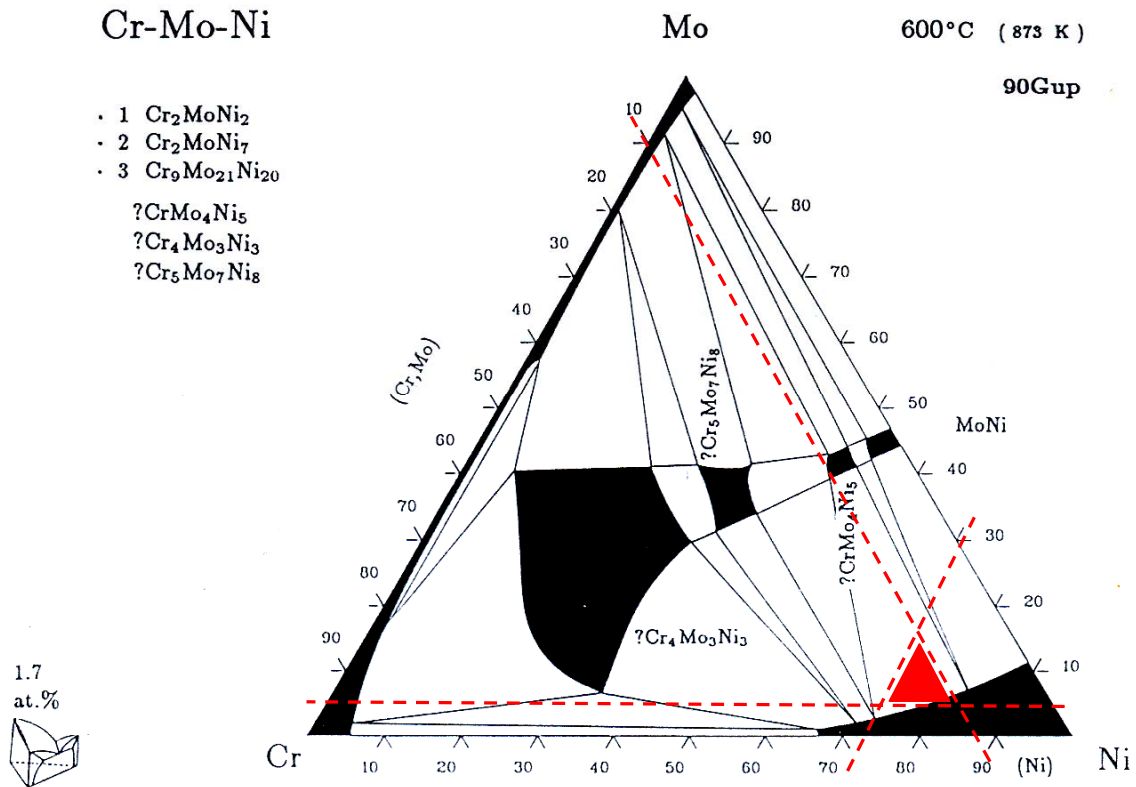


Figura 51 – Diagrama de fases do sistema Cr-Mo-Ni [82].

A análise por EDS (ver tabela 14) vem confirmar os resultados obtidos anteriormente por XRF (ver tabela 9), uma vez que apresenta o teor muito baixo em Ti ao contrário da rotulagem do fabricante.

Para determinar a possível existência de diferenças nos teores dos elementos presentes na liga NiCrMo oxidada quando comparada com a liga de NiCrMo polida, fez-se uma análise química da liga oxidada recorrendo a uma área de análise (um quadrado de 10µm de lado) para uma zona junto à superfície (possivelmente mais afectada pelo tratamento de oxidação) e outra mais interna, como indica a figura 48. Os resultados estão expostos na tabela 15.

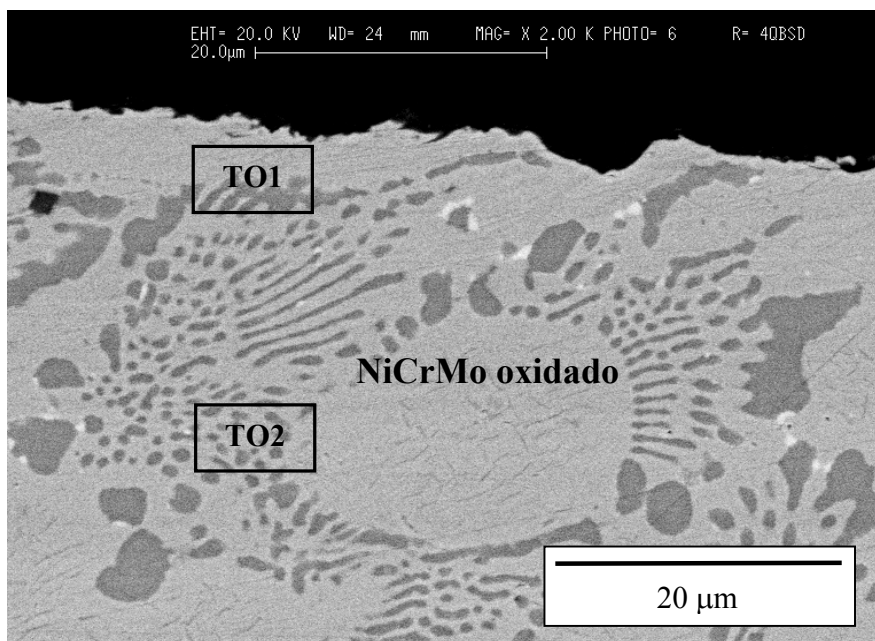


Figura 52 – Imagem da liga NiCrMo oxidada, 20 kV, ampliação 2.000X

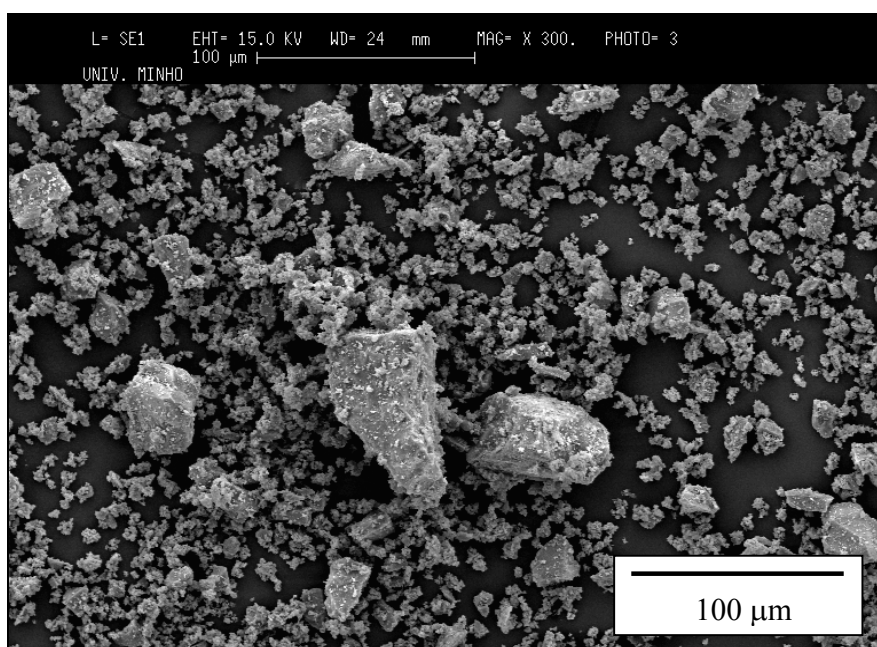
**Tabela 15** – Composição química (% at.) da liga NiCrMo oxidada na zona junto à superfície (TO1) e no centro (TO2)

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti
TO1	70,1±1,8	14,0±0,6	5,1±1,0	10,2±0,5	0,6±0,3
TO2	71,7±1,8	13,8±0,6	4,9±0,9	9,7±0,5	-

Não se verificam diferenças acentuadas, quer à superfície quer no interior da liga NiCrMo oxidada. Na camada mais interna (TO2) o teor de Ti é muito baixo e muito inferior ao erro associado, e como tal não está incluído na tabela 15. No entanto, parece indicar alguma migração de Ti para a superfície. Esta análise tinha como objectivo aferir sobre a camada de óxido à superfície. A camada de óxidos existente é muito fina, da ordem dos 5 -10 nm. Torna-se muito difícil de observar e quantificar a camada de óxido por SEM/EDS, uma vez que para este tipo de amostra o volume de interacção do feixe será cerca de 2-3μm, e a camada de óxido é muito irregular, dado que foi previamente limpa de incrustações da fundição por grenalhagem de esferas de alumina de Ø125μm, e só posteriormente

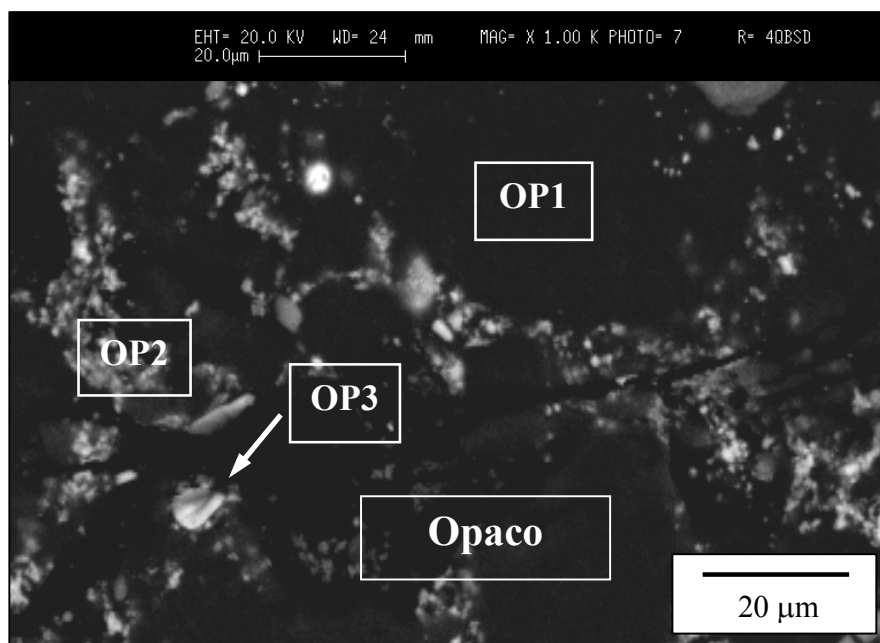
oxidada. Contudo a camada de óxido existe, comprovada pela cor esverdeada-dourada à superfície, como vem referenciado na bibliografia [1,2] e pelo fabricante [74].

A porcelana também foi analisada por SEM/EDS, quer em forma de pó, quer sob a forma já “queimada”, como indicam as figuras 53, 54 e a tabela 16. A palavra “queimada” não se adequará correctamente à situação, pois o pó apenas esteve sujeito ao ciclo térmico da brasagem, o qual tem uma temperatura inferior ao seu processo natural de queima.



**Figura 53** – Imagem do pó de opaco, 15 kV, ampliação 300X.

A figura 53 vem corroborar os resultados obtidos por difracção laser. Efectivamente o pó de opaco é constituído por partículas com 3 granulometrias distintas. Como já foi frisado anteriormente, uma distribuição de tamanho de grão deste género facilita a compactação e densificação, uma vez que os grãos mais pequenos vão ocupando os espaços entre os maiores. Facilmente as partículas mais pequenas difundem para os espaços vazios entre os grãos maiores, durante o processo de “queima” da porcelana. Defeitos como porosidades são altamente prejudiciais nas restaurações dentárias que envolvam porcelanas.



**Figura 54** – Imagem do opaco depois de sujeito ao ciclo de brasagem, ampliação 1.000X

Através da figura 50, observamos claramente 3 zonas distintas:

- Uma zona mais escura (OP1), rica em elementos mais leves: O, Si, Al, K, e Zn.
- Uma zona acinzentada (OP2), onde se encontram elementos referidos na zona anterior, mas com surgimento de elementos mais pesados: Sn e Zr.
- Uma zona branca brilhante (OP3), onde predominam os elementos O e Sn

Pela tabela 16 pode-se constatar que a zona escura é essencialmente leucite ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) tendo a presença de algum  $\text{ZnO}_2$ . A zona de cor cinzenta é uma mistura de leucite, cassiterite ( $\text{SnO}_2$ ) e algum zircão ( $\text{ZrSiO}_4$ ). Finalmente, os pontos de cor brilhante referem-se ao  $\text{SnO}_2$ .

**Tabela 16** – Composição química (% at.) do opaco sujeito a “queima”, nas zonas escuras (OP1), cinzentas (OP2) e brancas brilhantes (OP3).

Zona	Si	Al	K	Zn	Zr	Sn	O
OP1	30,5±0,4	12,1±0,3	7,23±0,3	4,13±1,4	-	-	46,1±1,3
OP2	21,7±0,3	7,8±0,3	3,3±0,2	5,7±1,6	1,6±0,3	3,9±0,7	56,0±1,2
OP3	0,9±0,5	-	-	-	-	35,3±1,2	63,8±1,8

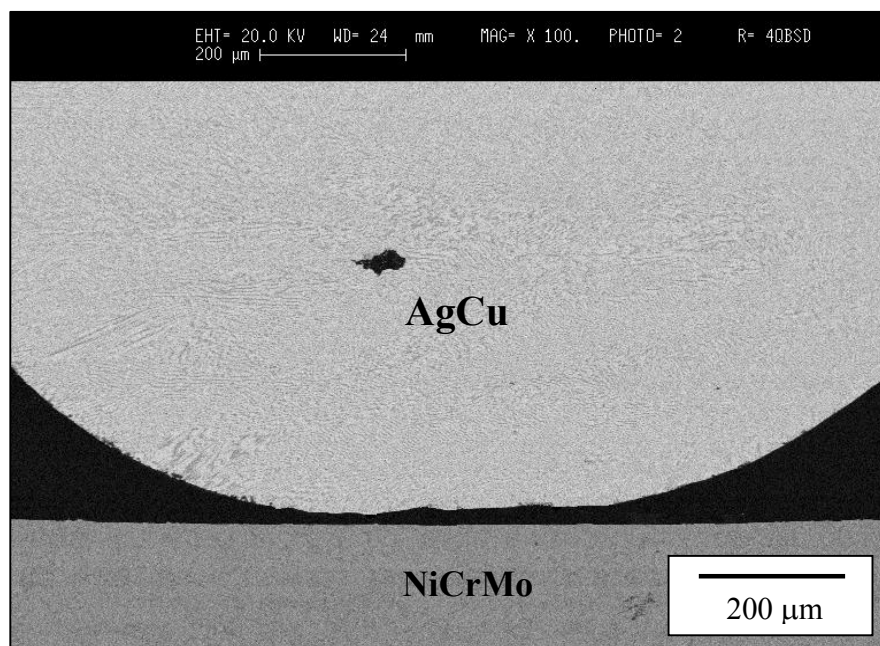
### 3.2.2 – Sistema: metal/metal

Neste subcapítulo apresentam-se imagens SEM dos sistemas de estudados, microanálises EDS para as zonas da interface e outras que revelam importância, bem como uma constante comparação de resultados obtidos para os diferentes substratos metálicos.

#### 3.2.2.1 – Sistema AgCu / NiCrMo

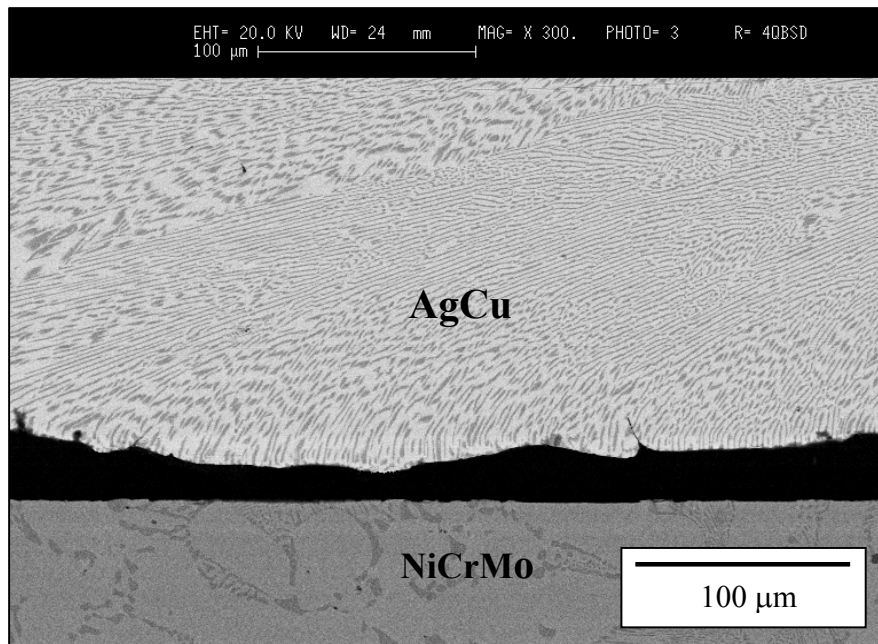
O sistema AgCu / NiCrMo diz respeito à liga de brasagem AgCu eutética fundida sobre o substrato NiCrMo polido e oxidado.

As figuras 55 e 56 mostram claramente que não existe qualquer tipo de adesão e reacção entre a liga AgCu e o substrato NiCrMo polido



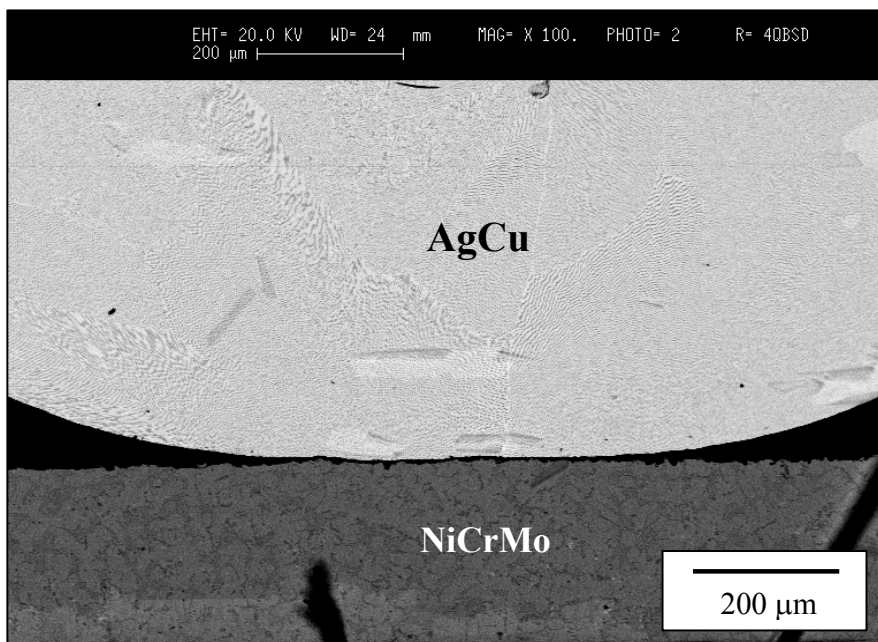
**Figura 55** – Aspecto geral da interface AgCu / NiCrMo polido, ampliação 100X



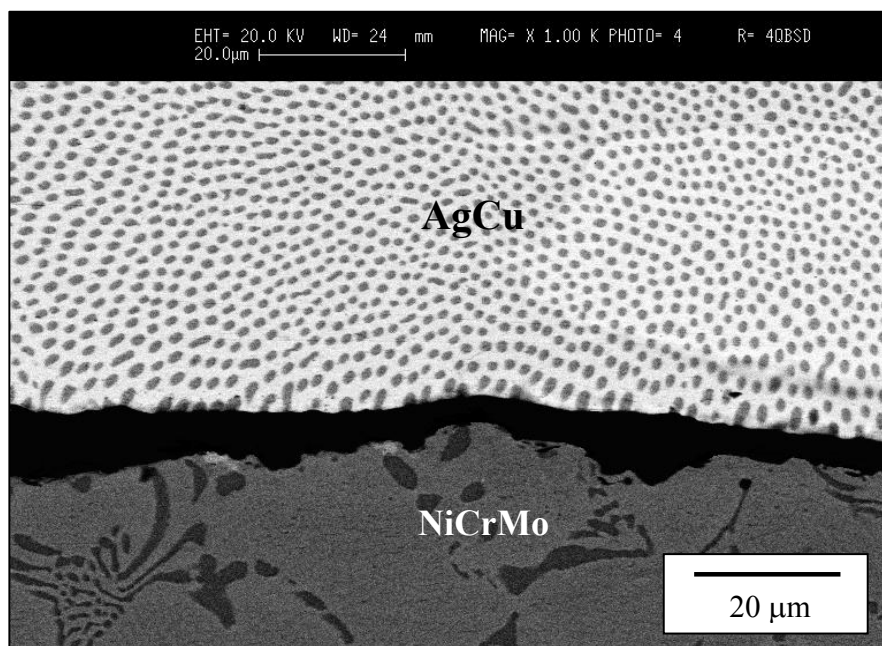


**Figura 56** – Interface AgCu / NiCrMo polido, ampliação 300X

Da mesma forma, através das figuras 57 e 58 verifica-se que o substrato NiCrMo oxidado não é molhável pela liga eutética AgCu, não existindo adesão.



**Figura 57** – Aspecto geral da interface AgCu / NiCrMo oxidado, ampliação 100X



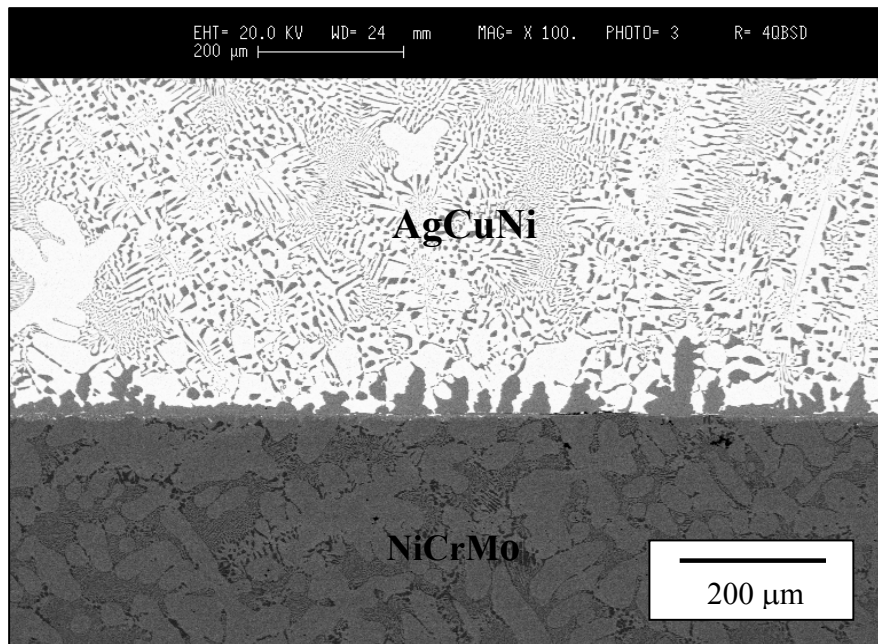
**Figura 58** – Interface Cusil/ Tilita oxidado, ampliação 1000X

Quer no sistema com o NiCrMo polido e quer no oxidado, não houve necessidade de se proceder à microanálise EDS uma vez que não existe interface de reacção, nem outro facto relevante a estudar. Podemos ver pela figura 58 a superfície irregular do substrato oxidado e a microestrutura eutética da liga de brasagem AgCu. Estes resultados estão de acordo com as figuras 41 e 42, as quais revelam ângulos de contacto elevados para estes sistemas.

### 3.2.2.2 – Sistema AgCuNi / NiCrMo

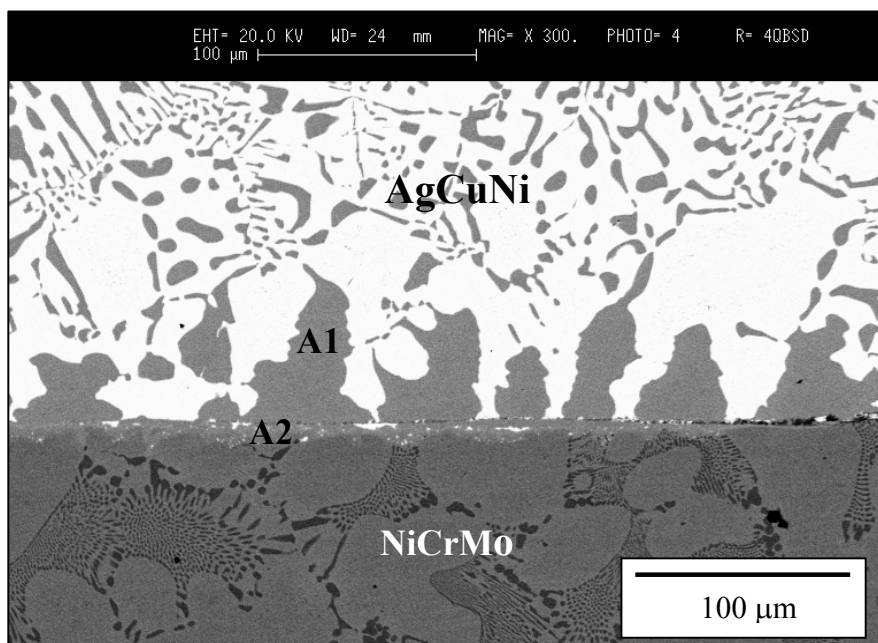
O sistema AgCuNi / NiCrMo refere-se aos pares liga de brasagem AgCuNi fundida sobre NiCrMo polido e oxidado. Foi também incluído o ensaio de AgCuNi / NiCrMo polido para estágio longo (3 horas a 830°C).

Cruzando os resultados com os obtidos no subcapítulo das molhabilidades, verifica-se que apesar do sistema ser não molhável (ângulo de contacto  $\theta > 90^\circ$ ) existe efectivamente uma camada de reacção entre a liga AgCuNi e o substrato NiCrMo polido – ver figuras 59 e 60.



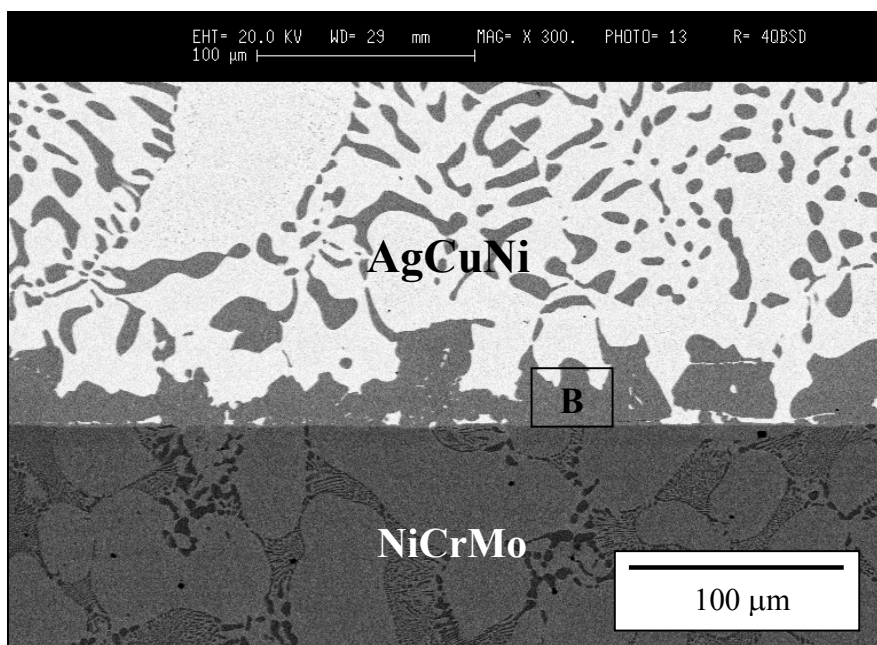
**Figura 59** – Aspecto geral da interface AgCuNi / NiCrMo polido, ampliação 100X

Pela figura 60, verifica-se que a camada de reacção é bastante irregular podendo variar entre os 10-20 μm.



**Figura 60** – Interface AgCuNi / NiCrMo polido, ampliação 300X

Este comportamento foi observado por alguns autores em alguns sistemas não molháveis, ou molháveis parcialmente [18,32,51]. O produto de reacção formado na interface é menos molhável do que o substrato inicial. Este comportamento pode acontecer quando o crescimento da camada de reacção é controlado pela difusão do soluto reactivo, Ni, do liga fundida AgCu para a linha tripla. Neste sistema a difusão está limitada pelo baixo teor de Ni no líquido fundido e também porque o Ni está associado ao cobre no eutético AgCu, necessitando de se desassociar para migrar para a interface. Assim sendo, como a difusão está limitada, durante o espalhamento o crescimento e a velocidade da linha tripla será diminuta. Como já foi citado, este é um processo lento, e somente a altas temperaturas e tempos de estágio longos poderemos observar algumas modificações no avanço e crescimento da linha tripla. A figura 61 faz referência ao ensaio do AgCuNi sobre o substrato NiCrMo polido mas realizado recorrendo a ciclo térmico com patamar de estágio de 3 horas a uma temperatura de 830°C, e comprova o que foi dito anteriormente. Pela figura 61 podemos ver que a camada de reacção é mais regular e homogénea, contudo a sua espessura média mantém-se entre 10-20µm e a composição química também não varia muito quando comparada com a mesma no ensaio normal de brasagem ( 15 min – 900°C)- ver tabela 17. Apesar do tempo de estágio ser bastante maior, o que poderia potenciar a difusão de Ni, a temperatura a que foi realizado é bastante inferior ao ensaio normal. O efeito da temperatura é mais pronunciado no fenómeno de difusão, com a qual varia exponencialmente. Contudo, o efeito conjugado do longo tempo de estágio e temperatura de 830°C foi suficiente para baixar o ângulo de contacto para um valor estável a 80° (ver fig.27 – subcapítulo 3.1.1.1), melhorando assim a molhabilidade do sistema, isto é, a liga AgCuNi passou a molhar o substrato. As composições químicas para as camadas de reacção dos ensaios normal e estagio longo, estão expostas na tabela 17.



**Figura 61** – Interface AgCuNi / NiCrMo polido gerada no ensaio longo, ampliação 300X

**Tabela 17** – Composição química (% at.) das zonas A1 e A2 no sistema Nicusi3/Tilite polido, ensaio normal, e B1 no ensaio longo.

Zona	Ni	Cr	Mo	Ag	Cu
A1	12,3±0,5	-	-	2,3±0,5	85,4±1,2
A2	15,3±0,5	0,8±0,2	1,5±0,4	1,5±0,4	80,8±1,3
B1	11,6±0,5	-	-	3,5±0,5	84,9±1,3

A composição química não varia muito em ambas as interfaces dos diferentes sistemas. Essencialmente é composta por uma fase  $\alpha$  (Cu, Ni), ver diagrama de fases Cu-Ni na figura 62. O aparecimento de Cr e Mo na região próxima do substrato (A2), tem origem no volume de interação, o qual poderá incluir informação dos elementos constituintes do substrato. De notar que nessa zona, o teor de Ni é maior, pelas mesma razão já citada anteriormente. A Ag aparece em todas as interfaces, e pode estar associada como inclusão, ou vir do volume de interação na região do eutético, uma vez que as interfaces são irregulares.

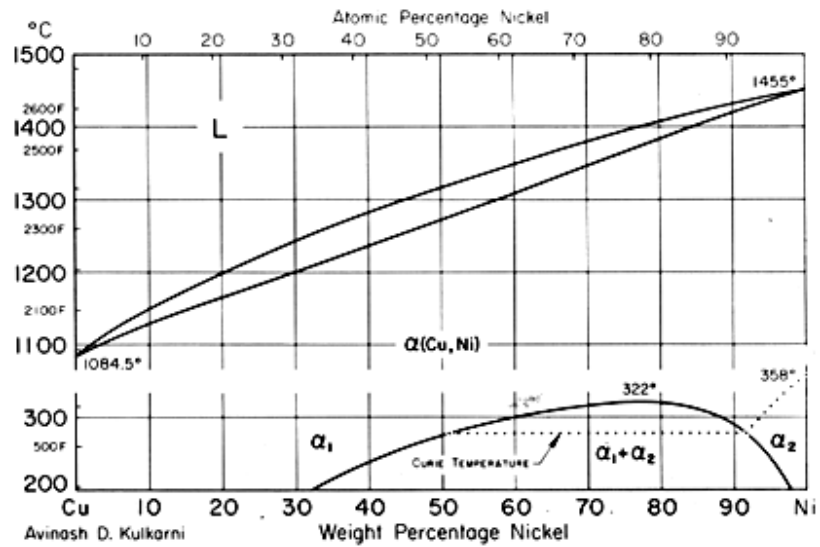


Figura 62 – Diagrama de fases CuNi [73].

O par AgCuNi / NiCrMo oxidado, curiosamente não mostra qualquer tipo de adesão, como pode ser observado na figura 63.

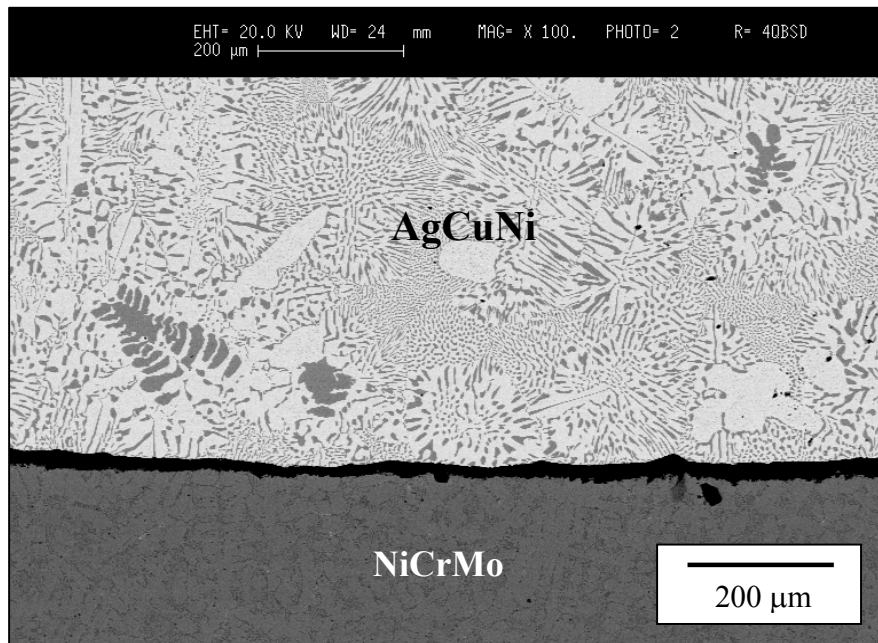
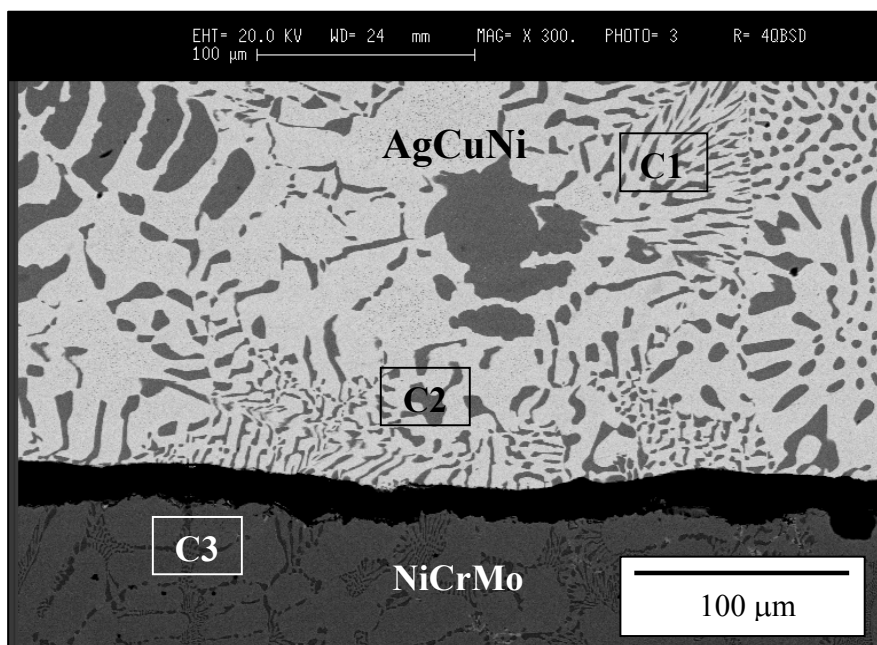


Figura 63 – Aspecto geral da interface AgCuNi / NiCrMo oxidado, ampliação 100X

Este facto certamente está associado ao tipo de óxidos formados na superfície do substrato (sobretudo  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Apesar da camada de óxidos existente ser bastante fina, é suficiente para impedir qualquer reacção entre a liga AgCuNi e o substrato. O tipo de óxidos existente não reage com o soluto reactivo (Ni), nem com outro elemento da liga fundida AgCu (como já tinha sido verificado no sistema AgCu/NiCrMo oxidado). No entanto, fez-se uma microanálise composicional a 3 zonas deste par, para averiguar a variação do teor de Ni na liga AgCuNi e no substrato. As zonas escolhidas para análise química estão representadas na figura 64, e os seus valores na tabela 18. Cada zona corresponde a um quadrado de  $20\mu\text{m}$  de lado.



**Figura 64** – Interface AgCuNi / NiCrMo oxidado, ampliação 300X

**Tabela 18** – Composição química (% at.) das zonas C1, C2 e C3 no sistema AgCuNi/ NiCrMo oxidado.

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Ag	Cu
C1	$0,8\pm 0,5$	-	-	-	-	$66,8\pm 1,4$	$32,4\pm 1,1$
C2	$8,8\pm 0,6$	-	-	-	-	$33,6\pm 1,4$	$57,6\pm 1,2$
C3	$76,1\pm 0,8$	$13,7\pm 0,4$	$4,5\pm 0,7$	$5,0\pm 0,3$	$0,7\pm 0,3$	-	-

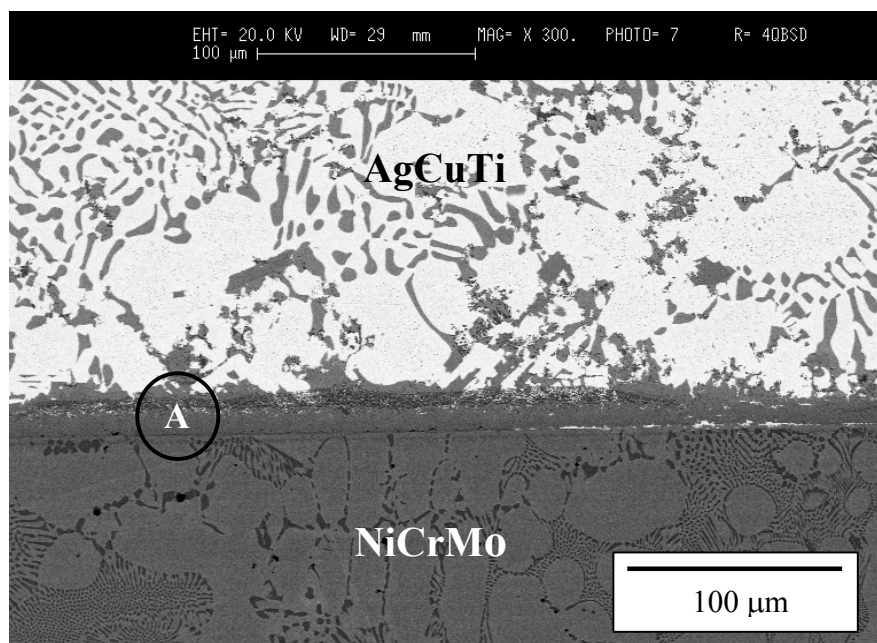
Comparando as regiões C1 e C2 verifica-se que o teor em Ni aumenta junto à superfície da liga AgCuNi. Parece assim haver difusão do Ni para a superfície da liga, que no entanto continua a estar associado ao Cu (zonas mais escuras). A região C3, muito próximo da superfície do substrato revela a presença de 0,7%Ti. Duas hipóteses podem-se colocar para que não haja reacção entre sólido (substrato) e líquido (liga AgCuNi fundida). Apesar deste ser um elemento bastante reactivo, e também devido ao seu baixo teor, não consegue vencer a barreira dos óxidos para reagir com o soluto (Ni) da liga fundida AgCuNi. Outra hipótese viável, será que esta pequena quantidade de Ti muito próximo da superfície possa estar sob a forma de óxido, sendo mais estável termodinamicamente a ligação Ti-O do que Ti-Ni, e assim não havendo rompimento das ligação Ti-O, e consequentemente seja infrutífera qualquer reacção com Ti.

### **3.2.2.3 – Sistema AgCuTi / NiCrMo**

O sistema AgCuTi / NiCrMo comporta os ensaios com a liga de brasagem AgCuTi fundida sobre o substrato NiCrMo polido e oxidado,

A figura 65 mostra o aspecto geral da interface (A) entre a liga AgCuTi e o substrato.



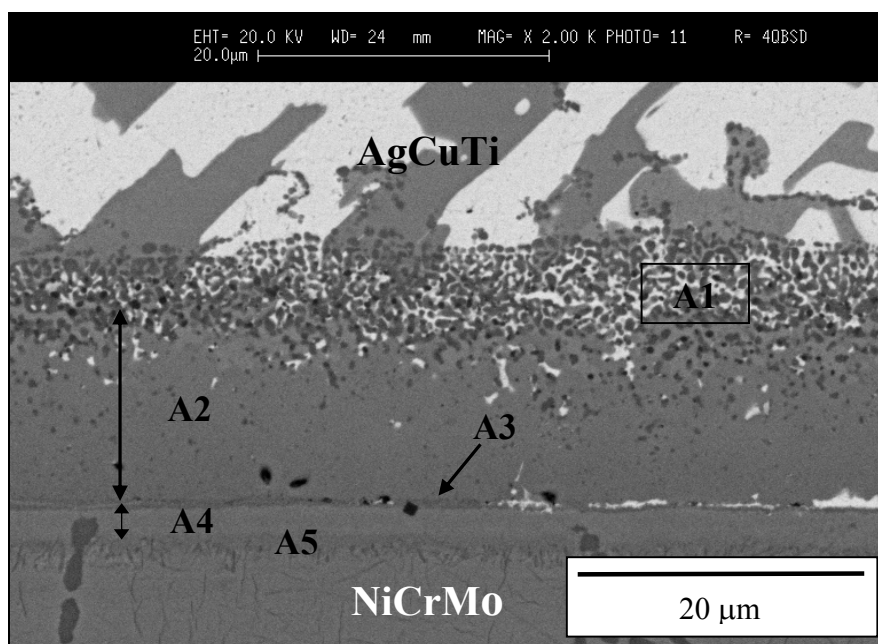


**Figura 65** – Aspecto geral da interface (A) AgCuTi / NiCrMo polido, ampliação 300X.

Mesmo com ampliação de 300X é possível visualizar nitidamente uma interface.

A interface acima mencionada pode ser observada com detalhe na figura 66, e revela a presença de 3 camadas de reacção bem distintas, bem como outras 2 muito finas, quase imperceptíveis. A camada de reacção denominada por A1, limitada acima pela estrutura eutética AgCuTi, apresentando uma estrutura com muitos “pontos”, provavelmente pequenos precipitados, possui uma espessura média de 8  $\mu\text{m}$ . A camada definida por A2 possui 12 $\mu\text{m}$  de espessura, tem um aspecto regular e homogéneo. Contudo aparecem alguns pontos brancos, inclusões de Ag. A camada A3, com espessura de 0,5 $\mu\text{m}$ , apresenta-se irregular e também com inclusões de Ag. A zona A4, com 2-3 $\mu\text{m}$  de espessura, relewa uma estrutura bem delineada e homogénea, sem defeitos. Esta camada encontra-se já dentro do substrato. Prova disso e a presença da fase Ni vinda do substrato (zonas mais escuras). Finalmente, aparece uma camada (A5) sobressaindo do contraste do substrato, com uma espessura de 1 $\mu\text{m}$ .

Na tabela 19, encontram-se as composições químicas para cada camada de reacção.



**Figura 66** – Interface AgCuTi / NiCrMo polido, ampliação 2000X

**Tabela 19** – Composição química (% at.) das camadas de reacção para o sistema AgCuTi/ NiCrMo polido

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Ag	Cu
A1	4,3±0,9	-	-	-	48,2±0,4	20,3±1,0	27,2±1,0
A2	33,1±0,8	-	-	-	33,1±0,4	-	33,3±1,0
A3	39,1±0,8	9,8±0,3	2,8±0,4	5,4±0,2	27,6±0,4	-	15,2±0,9
A4	51,5±0,9	19,4±0,4	4,6±0,5	3,5±0,2	17,2±0,3	-	3,9±0,9
A5	48,9±1,0	23,3±0,5	6,0±0,6	10,8±0,3	7,2±0,3	-	3,8±0,8

A zona do “picoatado” (A1) revela a presença de Ni, o qual tem origem no substrato. O Ti é bastante reactivo e vai dissociar os elementos mais reactivos do substrato, e desta maneira temos Ni livre para difundir através da liga AgCuTi líquida, podendo reagir com elementos da mesma. Não podemos aferir sobre a natureza do composto ou precipitado formado nesta zona, uma vez que o volume de interacção obtém informação das zonas adjacentes (camada A2 e eutético AgCuTi). Dado que a camada A2 tem 12μm e o volume de interacção é cerca de

$1\mu\text{m}^3$  podemos certamente identificar o composto nesta camada. Recorrendo ao diagrama ternário Cu-Ni-Ti na figura 67, e como as composições dos elementos presentes estão praticamente na proporção 1:1:1, o composto formado é o intermetálico CuNiTi (região escura 1 – na fig. 67). A fina camada A3 é que separa verdadeiramente a interface A2 do substrato. A análise química aos compostos desta ténue e irregular camada está dificultada pela sua espessura e quantidade de informação vinda do substrato. Se por hipótese, retirasse a informação do substrato, e tendo em conta o teor dos restantes elementos, a fase predominante nesta região poderia ser  $\text{TiCu}_2$  ou  $\text{Ti}(\text{Cu},\text{Ni})$ . As interacções Ni-Ti são mais fortes que as Cu-Ti ( $\Delta H_{\text{Ni-Ti}} = -187 \text{ kJmol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{\text{Cu-Ti}} = -10 \text{ kJmol}^{-1}$ ) [41]. Uma análise em Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM) seria a ferramenta ideal para identificação das fases presentes. A região denominada por A4, formou-se à superfície do substrato, tendo crescido para dentro do mesmo. Como prova é a existência nesta região de fase escura (Ni) pertencente ao eutético NiCrMo da liga NiCrMo. Este crescimento interior de uma camada de reacção foi descrito por alguns autores [18,41,51], sugerindo que as interacções entre Ti-Ni são extremamente fortes, causando a dissolução de Ni do substrato [41] para o líquido. Da forte interacção entre Ti-Ni pode resultar a formação de  $\text{Ni}_3\text{Ti}$ , no qual o Ti está “aprisionado” fazendo baixar a reactividade nesta zona. Contudo, esta região é rica nos elementos 51,5%Ni 19,4%Cr 17,2%Ti, podendo dar origem a uma série de fases dentro do diagrama ternário Cr-Ni-Ti. Finalmente, a última camada, que se pode designar como a “frente” de dissolução de Ni no substrato. Registe-se um teor ainda considerável de Ti (7,2%) e traços de cobre (3,8%). De notar também o elevado teor de Cr (23,3%), o qual vai diminuindo de concentração nas camadas superiores. A presença de 10,8% de Al também é relevante. No entanto não se pode aferir sobre as fases e/ou compostos nesta camada visto que a microanálise recebe muita informação da região superior A4 e do substrato, introduzindo um erro considerável na análise.

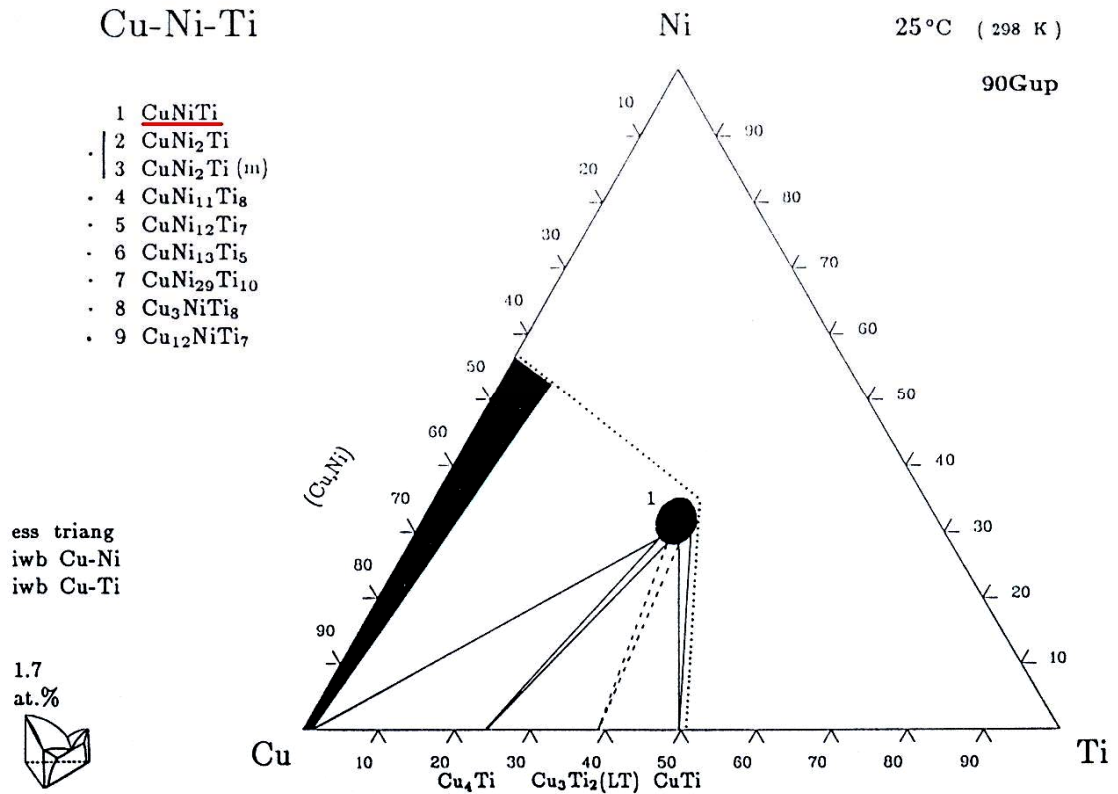
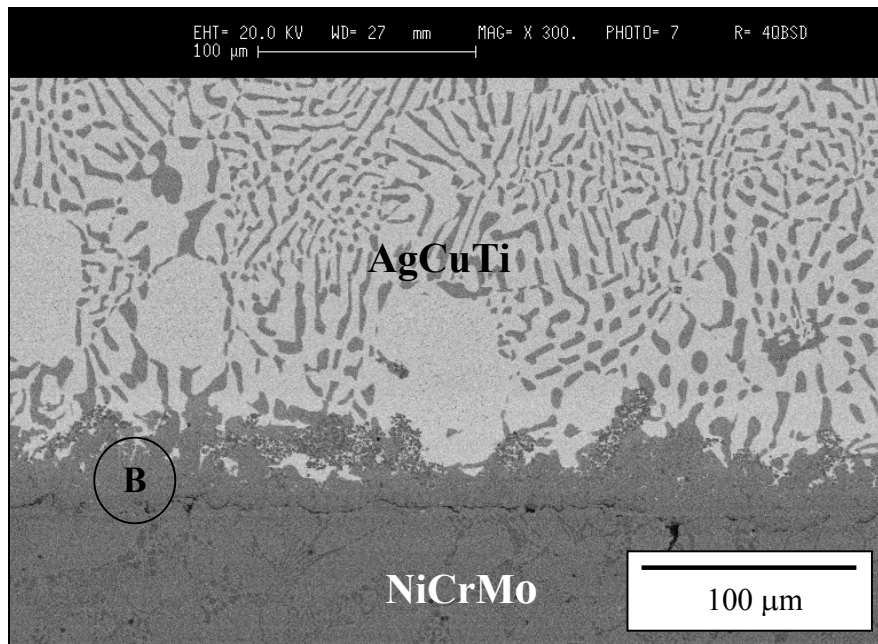


Figura 67 – Diagrama de fase ternário Cu-Ni-Ti [82].

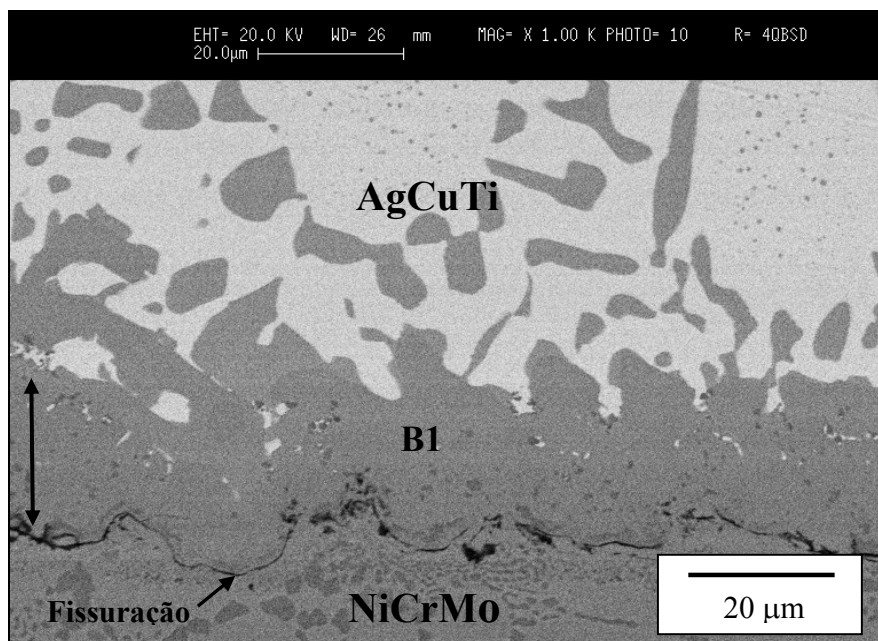
Do exposto anteriormente, o par AgCuTi / NiCrMo polido fornece um sistema multicamada, o que o torna interessante para um estudo futuro do comportamento mecânico e de tribocorrosão, dada a panóplia de fases e compostos de Ti formados.

A figura 68 revela a microestrutura geral para o sistema AgCuTi / NiCrMo oxidado.



**Figura 68** – Aspecto geral da interface (B) AgCuTi / NiCrMo oxidado, ampliação 300X.

Claramente se verifica a existência de uma interface, zona B, de aspecto contínuo mas não uniforme. Uma imagem mais ampliada da interface pode ser visualizada na figura 69.



**Figura 69** – Interface AgCuTi / NiCrMo oxidado, ampliação 1.000X

A camada de reacção B1 tem uma espessura média de 20  $\mu\text{m}$ , e apresenta uma composição de 12,7Ni 33Ti 54,3Cu – ver tabela 20. Cruzando estes dados com o diagrama de fases ternário para o sistema Cu-Ni-Ti (fig. 67) pode-se identificar o composto como sendo um intermetálico CuNiTi. Este composto intermetálico é responsável pela diminuição do ângulo de contacto – ver figuras 41 e 42. Outro factor importante a reter da análise da figura 69 reside no facto de existir uma linha irregular de fissuração, acompanhando a superfície do substrato. Possivelmente existirá uma incompatibilidade de coeficientes de expansão térmica entre o composto intermetálico CuNiTi e o substrato oxidado. A conjugação da rugosidade elevada ( $R_a = 1,2\mu\text{m}$ ) obtida durante a grenalhagem com esferas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de  $\varnothing 125 \mu\text{m}$ , e o relativo arrefecimento rápido durante o ciclo térmico de oxidação, podem contribuir para a fissuração da camada de óxido existente à superfície.

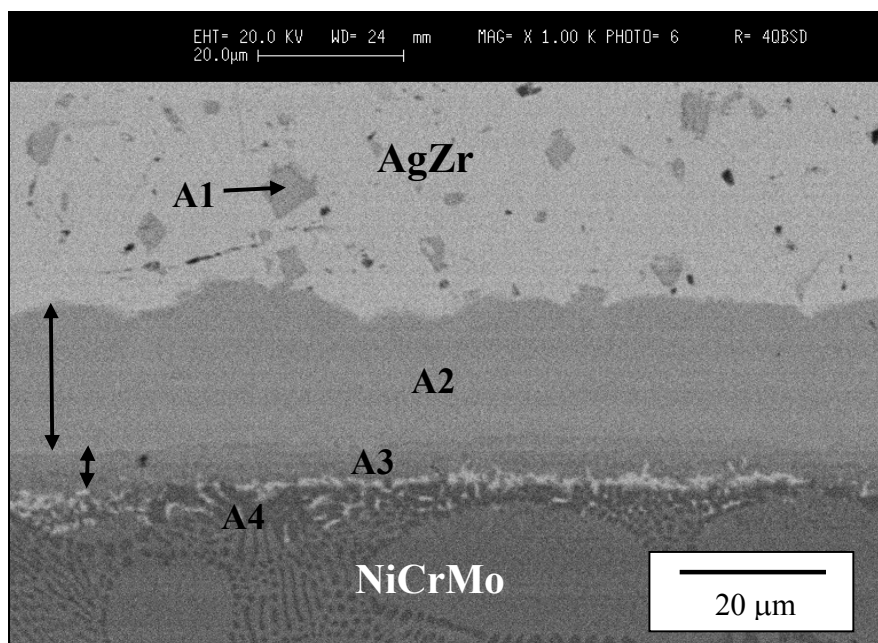
**Tabela 20** – Composição química (% at.) da camada de reacção para o sistema AgCuTi/ NiCrMo oxidado.

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Ag	Cu
B1	12,7 $\pm$ 1,4	-	-	-	33,0 $\pm$ 0,4	-	54,3 $\pm$ 1,0

### 3.2.2.4 - Sistema Ag-Zr / NiCrMo

O sistema Ag-Zr/ NiCrMo diz respeito aos ensaios realizados com a liga eutética Ag-Zr sobre os substratos polidos e oxidados.

A figura 70 exhibe a microestrutura da interface para o par AgZr/ NiCrMo polido.



**Figura 70** – Interface AgZr / NiCrMo polido, ampliação 1.000X

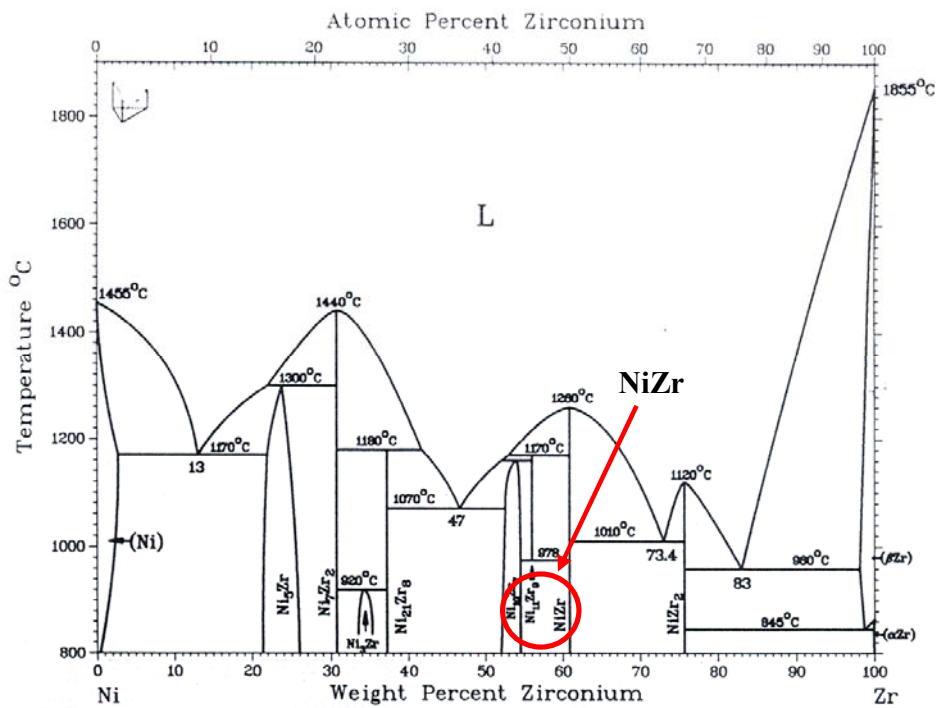
A observação da figura 70 revela uma interface uniforme e sem defeitos aparentes. A região mais clara da liga AgZr é composta essencialmente por Ag. Os grãos denominados por A1 são muitos ricos em Zr, no entanto também está presente uma pequena quantidade de Ni. Neste sistema o Ni dissolvido do substrato, migra para o interior da liga AgZr, reagindo e formando compostos no sistema Ni-Zr, sobretudo a fase  $\alpha$ Zr, dada a baixo teor de Ni – ver tabela 21. O aparecimento de Ag nestes está relacionado com o volume de interação.

A figura 70 revela nitidamente a existência de 2 camadas de reação na interface AgZr/ NiCrMo polido. A camada A2 com uma espessura de 20 $\mu$ m e A3 com 4,5 $\mu$ m. A microanálise química da zona A2 tem 54,2Zr 45,8Ni (ver tabela 21), com a ajuda do diagrama de fases NiZr (ver fig.71) pode-se identificar o composto intermetálico NiZr – ver círculo vermelho na fig. 71. A zona A3 possui uma fase rica em 36,7Ni25,7Cr37,6Zr. A região A4 dá ideia de ter havido uma forte dissociação do substrato, revelando a existência de duas fases: uma escura rica em Ni, Cr e Mo; e outra de cor clara rica em prata. Essa dissociação é causada

pele Zr, que vai reagindo com o Ni e Cr formando a camada A3. O aparecimento de Ag na região A4 vem associado como inclusão [41,50,72].

**Tabela 21** – Composição química (% at.) das camadas de reacção para o sistema AgZr/ Tilitite polido.

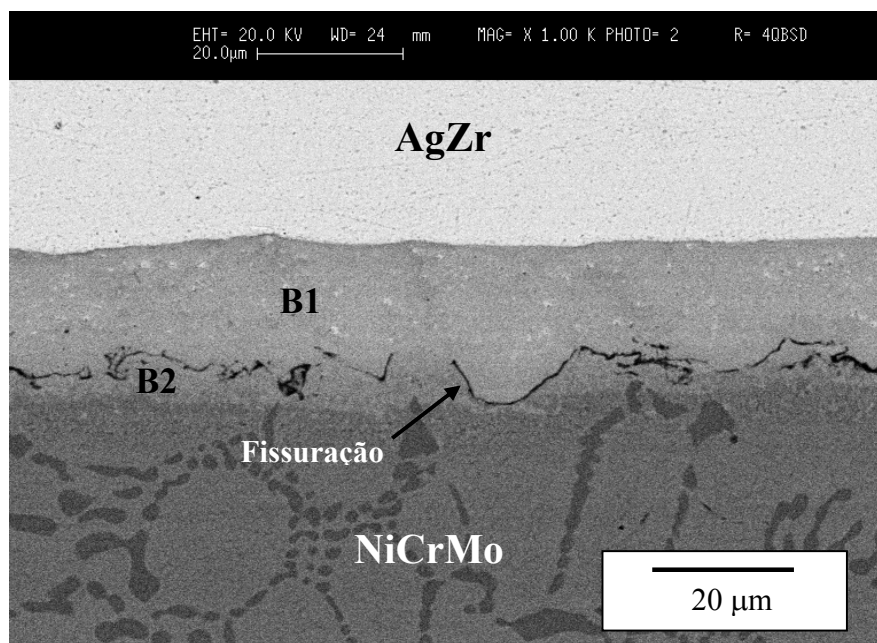
Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Ag	Zr
A1	15,5±1,8	-	-	-	-	2,4±1,5	82,0±2,5
A2	45,8±2,0	-	-	-	-	-	54,2±2,5
A3	36,7±2,0	25,7±1,2	-	-	-	-	37,6±2,6
A4	61,9±2,0	17,7±1,1	4,9±1,5	-	-	15,5±1,5	-



**Figura 71** – Diagrama binário de fases NiZr [183].

A figura seguinte (fig. 72), revela a microestrutura da interface AgZr/ NiCrMo oxidado.





**Figura 72** – Interface AgZr / NiCrMo oxidado, ampliação 1.000X

A figura 72 exibe uma interface composta por duas camadas de reacção distintas. A primeira adjacente à liga AgZr, nomeada de B1, tem uma espessura de 10-15 $\mu\text{m}$  e apresenta uma estrutura uniforme e homogénea. A segunda camada, B2, com uma espessura variando entre 3-6 $\mu\text{m}$ , encontra-se abaixo da superfície do substrato. Importante salientar que de este sistema apresenta uma fissuração contínua entre as duas camadas de reacção. Igual comportamento foi observado e explicado no sistema AgCuTi/ substrato oxidado. A análise química das camadas de reacção está exposta na tabela 22. A microanálise da camada B1 revela uma composição rica nos elementos 39Ni 48,4Zr. Registe-se o aparecimento de 9,1% Ag, e sobretudo um teor considerável de 3,5%Ti. O Ti não pode ter vindo da liga AgZr, como é lógico, somente do substrato oxidado. Efectivamente, já ficou demonstrado anteriormente a existência de algum Ti à superfície das amostras do substrato oxidado. Desta forma, uma série de compostos podem estar presentes nesta fase tais como os pertencentes aos sistemas Ni-Ti , Ni-Zr, Ti-Zr e Ni-Ti-Zr [20, 84] . A camada B2, exibe uma composição rica em Ni, Cr e Zr , e com baixas percentagens de 4,4Al e 1,8Ti. A microanálise nesta zona recolhe bastante

informação do substrato, tornando assim a análise de fases e compostos bastante difícil, baseando-se apenas em suposições. A liga AgZr fica praticamente desprovida de Zr, o qual difunde todo para a interface. Uma análise química ao centro da liga revelou praticamente 100% Ag.

**Tabela 22** – Composição química (% at.) das camadas de reacção para o sistema AgZr/ Tilitite oxidado.

Zona	Ni	Cr	Mo	Al	Ti	Ag	Zr
B1	39,0±1,0	-	-	-	3,5±0,3	9,1±1,1	48,4±1,3
B2	31,5±1,1	21,7±0,6	-	4,4±0,3	1,8±0,3	-	40,7±1,4

Tendo em conta a evolução do ângulo de contacto para estes sistemas AgZr/substrato polido e oxidado – ver fig. 32 e 42, os compostos intermetálicos identificados são responsáveis pelo aumento da molhabilidade.

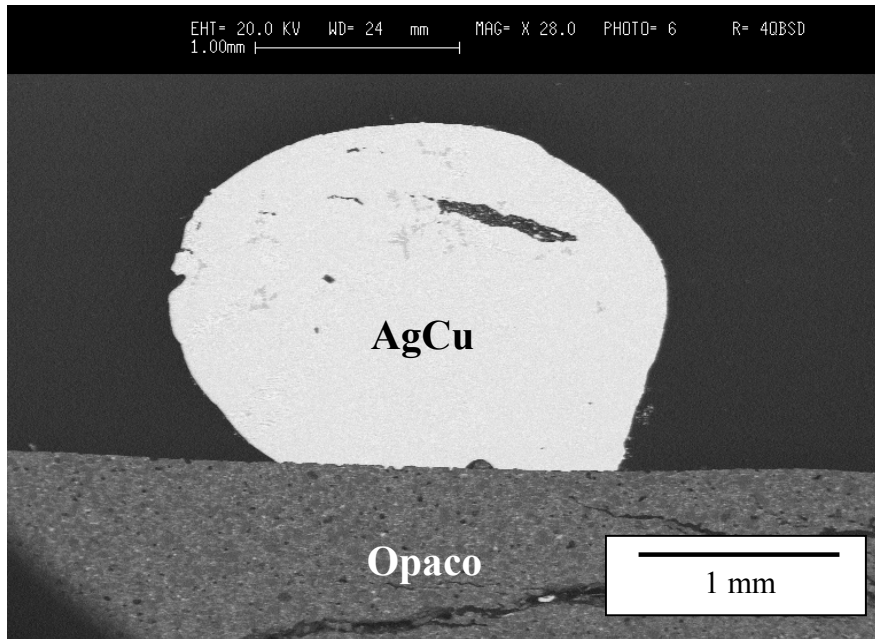
### 3.2.3 – Sistema: metal / porcelana

O sistema metal/porcelana faz referência aos ensaios das ligas de brasagem AgCu, AgCuNi e AgCuTi sobre a porcelana opaco. Vale recordar que a rugosidade média do opaco é  $R_a = 0,5 \mu\text{m}$

#### 3.2.3.1 – Sistema AgCu / porcelana

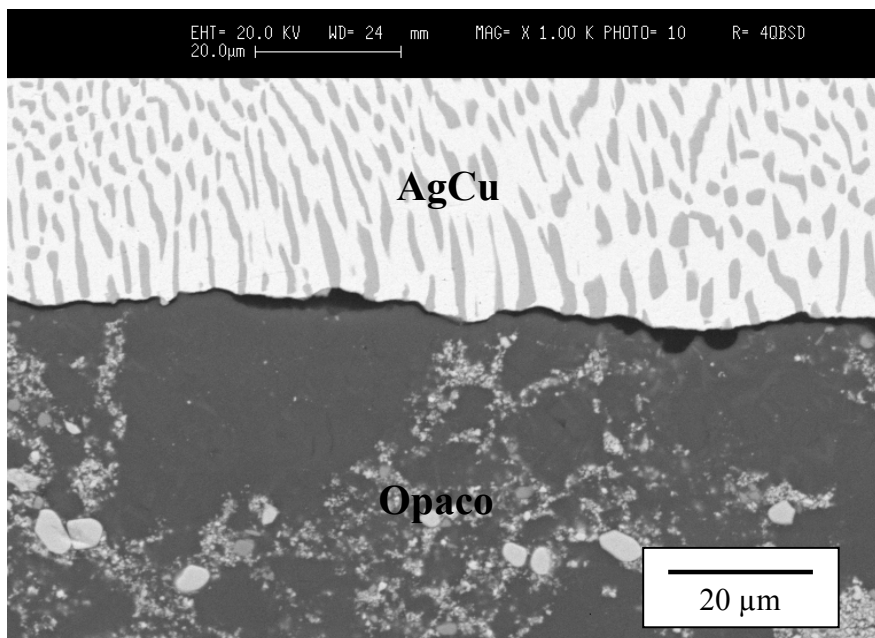
Este par é constituído pela liga de brasagem AgCu eutética e pelo substrato porcelana opaco.

A figura seguinte (fig.73) revela o aspecto geral da gota da liga AgCu sobre o opaco



**Figura 73** – Aspecto geral da gota de AgCu eutética sobre a porcelana opaco, ampliação 28X

A figura 74 mostra em pormenor a interface do par AgCu/ opaco.



**Figura 74** – Interface AgCu / opaco, ampliação 1.000X

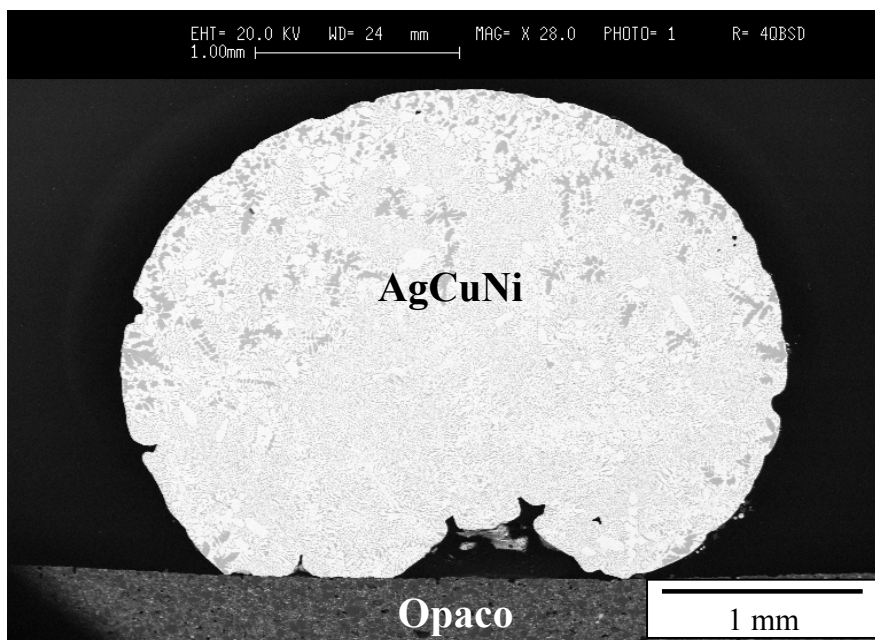
Como facilmente se verifica pela figura 73, a liga AgCu eutética revela um formato estranho mas apresentando ângulos de contacto elevados, estando de acordo com as figuras 43 e 44, onde está patente a evolução do ângulo de contacto para este sistema.

A figura 74, mostra claramente que não existe qualquer tipo de reacção entre a porcelana opaco e a liga de brasagem AgCu eutética. Efectivamente, a liga AgCu apenas se molda às irregularidades superficiais da porcelana, não havendo qualquer camada de reacção.

### 3.2.3.2 – Sistema AgCuNi / porcelana

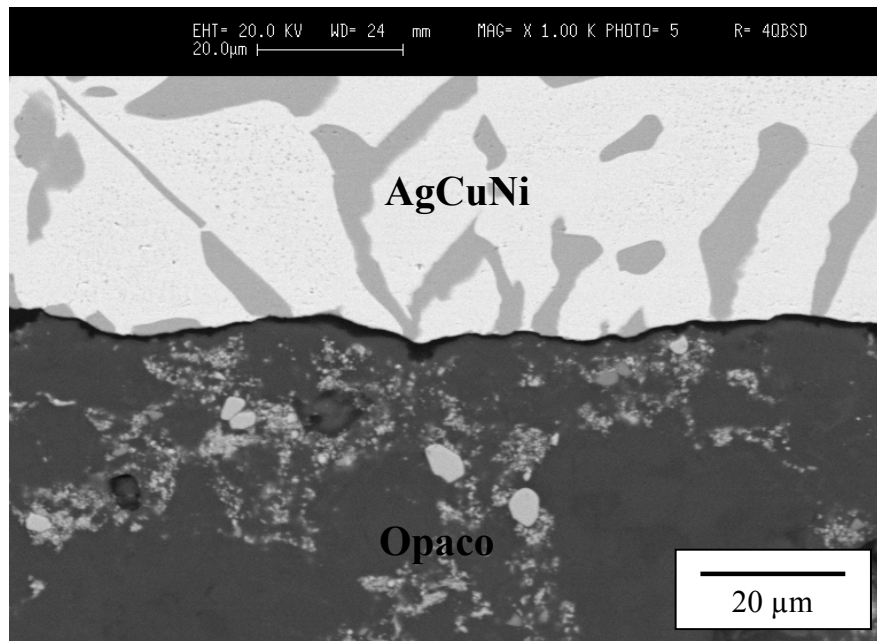
Este sistema é constituído pela liga de brasagem AgCuNi e a porcelana opaco.

O aspecto geral e a interface do sistema AgCuNi / opaco estão expostas nas figuras 75 e 76.



**Figura 75** – Aspecto geral da gota de AgCuNi sobre a porcelana opaco, ampliação 28X

Pela figura 75 é possível observar elevados ângulos de contacto para o sistema AgCuNi/porcelana, estando também de acordo com as figuras 43 e 44.



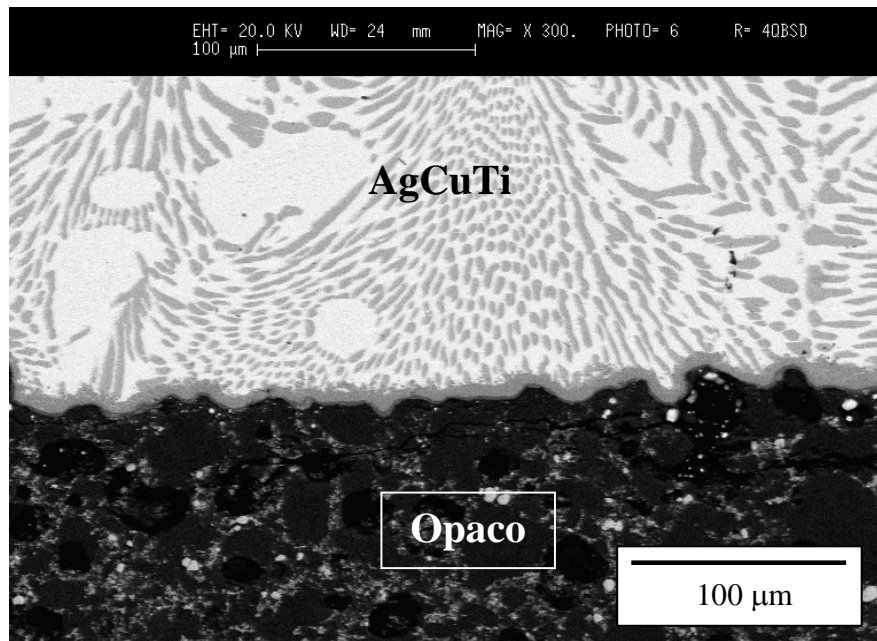
**Figura 76** – Interface AgCuNi / opaco, ampliação 1.000X

Pela análise da figura 76, verifica-se a não existência de qualquer tipo de ligação química entre a liga AgCuNi e a porcelana opaco. O soluto, Ni, não consegue reagir com os óxidos presentes na porcelana, e formar compostos estáveis. Foram feitas análises químicas por EDS nos dois componentes, junto à interface, e não foi detectado qualquer elemento proveniente de interdifusão.

### 3.2.3.3 – Sistema AgCuTi / porcelana

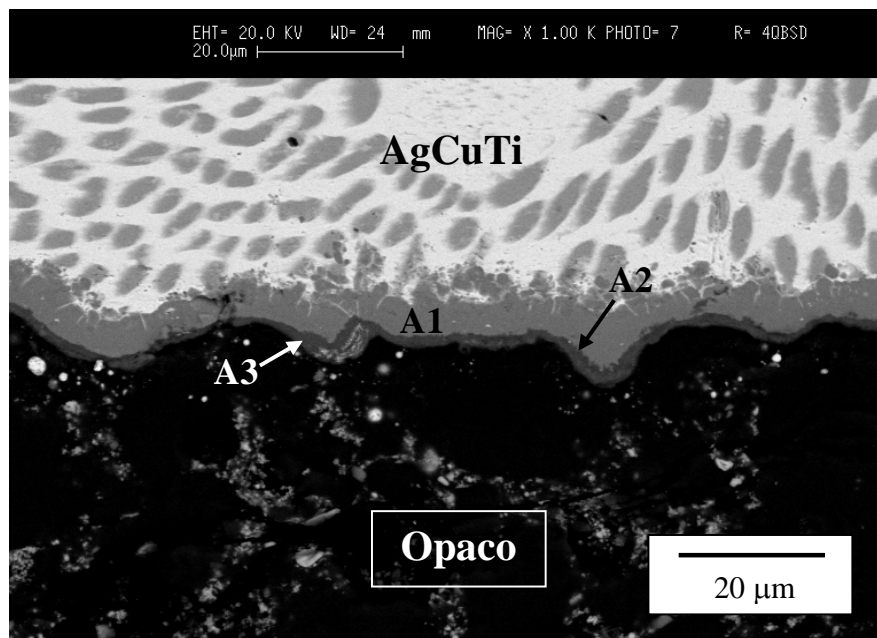
Este sistema é composto pela liga de brasagem AgCuTi e pelo substrato opaco.

A figura 77 mostra o aspecto geral da microestrutura da interface no sistema AgCuTi/opaco

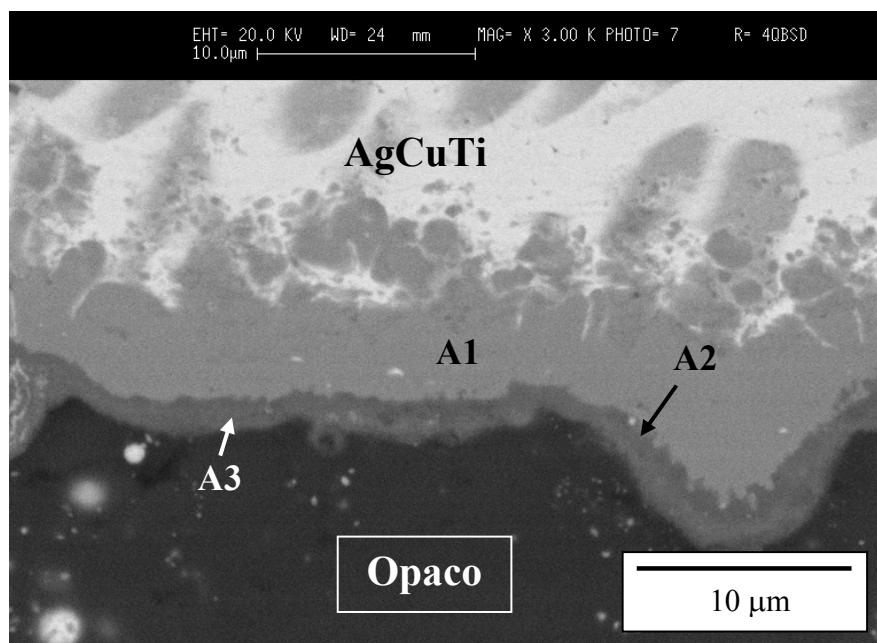


**Figura 77** – Aspecto geral da interface AgCuTi / Opaco, ampliação 300X

A visualização da figura 77 revela uma aparente camada de reacção irregular e que acompanha a superfície do opaco. As figuras seguintes (fig. 78 e 79) revelam com mais pormenor a camada de reacção observada na fig. 77.



**Figura 78** – Interface AgCuTi / Opaco, ampliação 1.000X

**Figura 78** – Interface AgCuTi / Opaco, ampliação 1.000X**Figura 79** – Interface AgCuTi / Opaco, ampliação 3.000X

Uma análise mais cuidadosa das figuras 78 e 79 mostram que a camada de reacção é afinal composta por 3 subcamadas, onde a sua composição química está exposta na tabela 23. A primeira (A1), adjacente à liga AgCuTi, tem uma espessura média de  $6\mu\text{m}$ . Esta camada é rica nos elementos Cu, Ti e O. Tendo em conta a razão atómica Ti:Cu é aproximadamente 1, e sabendo que o volume de interacção calculado para esta região é de  $2\text{-}3\mu\text{m}$ , pode-se afirmar com algum grau de certeza que esta fase é  $\text{Ti}_3\text{Cu}_3\text{O}$ , estando de acordo com os resultados encontrados *Voytovych et al.* [50] para o sistema CuAgTi/alumina. O carácter metálico deste composto é tido como sendo responsável pela melhoria da molhabilidade devido à adição de Ti. A camada denominada por A2 é muito fina, irregular e pouco homogénea. Possui uma espessura média de  $0,7\text{-}1\mu\text{m}$ . Ou seja, a microanálise vem fortemente influenciada pelas camadas adjacentes e do substrato também. Portanto, não se pode aferir sobre os compostos formados nesta fina camada. Contudo, por hipótese, tendo em conta a composição desta

camada ser rica em 50%Ti e 40,9%O, poder-se-ia assumir que o componente maioritário seria do sistema Ti-O, mais concretamente  $TiO_{0,8}$ , o qual também vem referido na bibliografia [50]. A zona A3, interagindo directamente com o opaco, tem uma espessura média de 3 $\mu$ m. Por estar próximo do substrato e a espessura da camada ser da mesma ordem de grandeza do volume de simulação de Monte-Carlo, assim como na camada A2 a composição química da região A3 vem afectada de erro. Não obstante, é de salientar a forte presença de Ti, cerca de 36%, e juntamente com 18,1%Si e 41,1%O pode dar origem a uma série de compostos intermetálicos e óxidos.

**Tabela 23** - Composição química (% at.) das camadas de reacção para o sistema CB4/ Opaco

Zona	Al	Ti	Cu	Si	K	O	Zr
E1	-	44,3 $\pm$ 0,5	39,7 $\pm$ 1,1	4,2 $\pm$ 0,	-	11,8 $\pm$ 1,2	-
E2	-	50,0 $\pm$ 0,7	5,0 $\pm$ 0,6	4,1 $\pm$ 0,2	-	40,9 $\pm$ 2,4	-
E3	3,0 $\pm$ 0,2	36,1 $\pm$ 0,6	0,9 $\pm$ 0,4	18,1 $\pm$ 0,3	0,6 $\pm$ 0,1	40,8 $\pm$ 2,1	0,5 $\pm$ 0,2

Efectivamente, a liga de brasagem AgCuTi molha a porcelana dentária opaco, formando compostos que contribuem para a diminuição dos valores do ângulo de contacto. A nível de microestrutura, cria um sistema multicamada, o qual poderá vir de encontro aos objectivos do trabalho, uma vez que poderão funcionar como “atenuadores” das tensões residuais originadas pela diferença de coeficientes de expansão térmica durante o arrefecimento. No entanto, deverá fazer-se um estudo posterior às propriedades mecânicas, tribo-corrosão e biocompatibilidade dos compostos acima mencionados. Portanto, a liga AgCuTi parece ser uma boa escolha para a o fabrico de novas interfaces nas restaurações metal-cerâmico. A liga AgZr também parece apresentar boas características para este efeito, contudo o ciclo de brasagem terá de ser feito a uma temperatura superior (como já foi frisado anteriormente), e como tal aumentando os custos de produção.



# CAPÍTULO 4

--- CONCLUSÕES ---



## 4- CONCLUSÕES

A caracterização química e estrutural dos materiais base revelou aspectos interessantes. O opaco é composto essencialmente por leucite, cassiterite e zircão. Não foi possível identificar nenhuma fase da liga NiCrMo por difracção de Raios-X, uma vez que não existe nenhuma ficha de difracção indexada a esta liga NiCrMo. A composição química da mesma liga revelou ser bastante diferente do anunciado pelo fabricante, sobretudo no que diz respeito ao teor de Ti.

O pó de opaco tem 3 distribuições de tamanho de grão. Característica necessária para se obter uma boa compactação e densificação, e consequentemente menor quantidade de futuros defeitos nas restaurações metalo-cerâmicas.

Foi possível identificar 4 regimes de molhabilidade. A liga AgCu não molha nem reage com qualquer substrato. A liga AgCuNi apesar de apresentar uma baixa molhabilidade ( $\theta > 90^\circ$ ) apresenta uma camada de reacção irregular com o substrato polido. O mecanismo que governa o crescimento desta camada de reacção é regulado pela baixa difusividade do soluto (Ni) no líquido e do substrato para a interface, e pela fraca tendência termodinâmica para a ligação Cu-Ni. Desta maneira temos uma camada de reacção menos molhável que o líquido, com crescimento muito lento, impedindo o espalhamento do líquido sobre o substrato. Para tempos longos a difusão vai estando mais facilitada, fazendo avançar lentamente a frente de reacção e tornando o sistema molhável. Além disso a fina camada de óxidos existente na superfície do substrato (liga autopassivante) actua como uma barreira à formação de camadas de reacção. Na liga AgCuTi o espalhamento acompanha o crescimento das camadas de reacção. O soluto (Ti) é bastante reactivo, causando a dissolução do substrato, e formando vários produtos de reacção molháveis. O par AgCuTi/NiCrMo apresenta um sistema

multicamada. A liga AgZr apresenta o melhor comportamento de molhabilidade, mas deve-se ter em conta que está mais favorecida pois tem o patamar de estágio a 1000°C, onde o efeito da temperatura é mais pronunciado sobre o fenómeno da difusão do soluto (Zr) no solvente (liga Ag). No mecanismo de molhabilidade a velocidade de crescimento da camada de reacção é muito maior que a velocidade de espalhamento da liga. Neste sistema também existe uma forte dissociação do substrato.

O substrato oxidado não parece ter grande influência sobre a molhabilidade, excepto para a liga AgCuNi, onde a fina camada de óxidos é suficiente para impedir qualquer reacção com o substrato. No entanto foi possível observar uma linha de fissuração ao longo da interface para os sistemas AgCuTi e AgZr, possivelmente associada à diferença de coeficientes de expansão térmica entre os óxidos (na maioria  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) na superfície substrato e os compostos formados na interface, e conjugação da rugosidade ( $1,2\mu\text{m}$ ) com arrefecimento acentuado durante o ciclo térmico de oxidação pode conduzir à fissuração na camada de óxidos na superfície dos substratos.

As ligas AgCu e AgCuNi não molham a porcelana opaco. Ao contrario da liga AgCuTi que molha completamente o opaco, penetrando nos poros, mas com uma cinética menos pronunciada, comparativamente com os outros substratos. Apresenta também um sistema multicamanda, onde estão presentes compostos intermetálicos e óxidos.

Das razões atrás citadas, e cumprindo um dos objectivos do trabalho, a liga AgCuTi parece ser a mais adequada para a fabricação das futuras interfaces metal-porcelana dentária. Molha perfeitamente a liga metálica e a porcelana; apresenta um sistema multicamada que poderá funcionar como atenuador de tensões de origem térmica; permite uma temperatura de brasagem mais baixa quando comparada com a liga AgZr, e consequentemente menos custos associados ao processo.

# CAPÍTULO 5

## PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS



## 5- PROPOSTAS PARA TRABALHOS FUTUROS

1. Com um software apropriado é possível determinar o tamanho de grão e as tensões residuais dos grãos constituintes do opaco. Essa análise é feita recorrendo a uma aproximação matemática dos picos de difracção e à largura a meia-altura dos mesmos picos de difracção do opaco.
2. Utilizar outro método de medição dos ângulos de contacto, através da medição da altura da altura e comprimento da “gota”. Comparar com os valores obtidos no método utilizado pelo software SCA. Aferir também o volume da liga de brasagem perdido durante todo o ensaio de molhabilidade. Uma vez que se utilizaram ligas de brasagem à base de prata, esta tem uma tensão de vapor baixa, e assim que a liga de brasagem funde, deposita-se um filme escuro nas zonas mais frias do forno (ex: janelas do forno).
3. Realizar ensaios de molhabilidade para tempos longos com as ligas de brasagem AgCu, AgCuTi e Ag-Zr.
4. Realizar ensaios na liga AgCuTi, promovendo ciclos térmicos com estágios de brasagem adequados aos patamares encontrados na figura 21, numa tentativa de identificar por SEM/EDX os compostos formados.
5. Realizar ensaios de molhabilidade sobre o opaco com a liga de brasagem, AgZr. Utilizar um aglutinante para a fazer melhores pastilhas de opaco, sem causar a fissuração nem reagir com o sistema.
6. Acrescentar uma liga de Ag-Pd aos ensaios de molhabilidade, uma vez que este tipo de ligas também se utiliza em reconstrução dentária.
7. Realizar os mesmos ensaios de molhabilidade mas sobre a liga NiCrMo com a superfície jactada com partículas de  $Al_2O_3$  de  $125\mu m$ , e comparar com os resultados obtidos com a superfície polida e oxidada.
8. Observar e identificar os compostos nas interfaces por Microscopia Electrónica de Transmissão (TEM).





# CAPÍTULO 6

--- ANEXOS ---

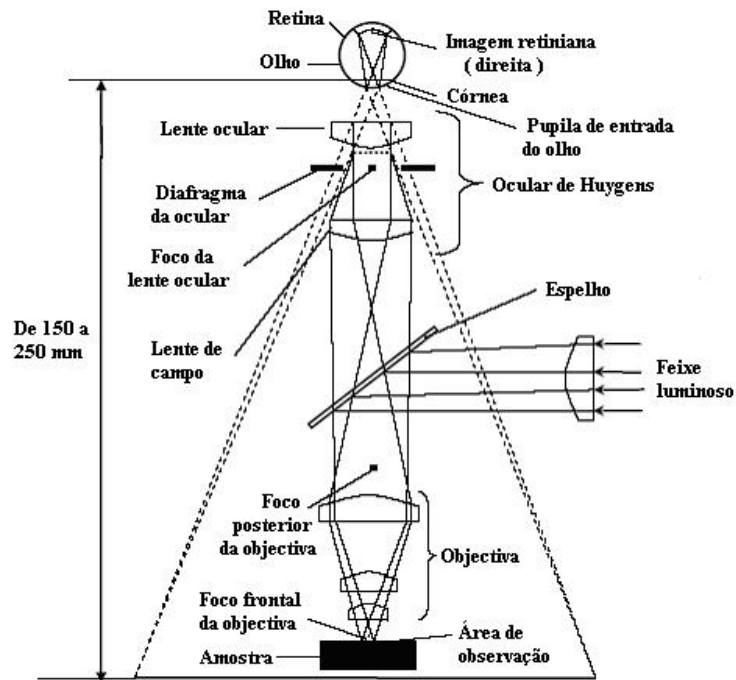


## **6- ANEXOS**

### **6.1 - TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO**

#### **6.1.1 – Microscopia Óptica**

A microscopia óptica possibilita imagens da topografia ou caracterização microestrutural ou macroestrutural de superfícies polidas e atacadas quimicamente para revelação dos constituintes metalográficos [85]. Além disso, facilita a análise dos tamanhos de grão, distribuição de fases, inclusões, deformações mecânicas, defeitos (bolhas, porosidades e rechupes) [85,86]. Na microscopia óptica, o contraste da imagem é o resultado da diferença de reflectividade da luz nas diversas regiões da microestrutura, uma vez que o sistema é constituído basicamente pela fonte de iluminação e do sistema de lentes. Para materiais que são opacos a luz visível, como é o caso dos metais, da maioria dos cerâmicos e polímeros, somente a superfície pode ser observada e a mesma precisa ser cuidadosamente preparada de maneira a revelar os detalhes da microestrutura. Contudo, uma das limitações da microscopia óptica é o aumento máximo conseguido que fica em torno de 2.000 vezes [86,87]. Como consequência, não é possível detectar pequenos detalhes estruturais através desta técnica. O microscópio óptico de luz reflectida foi utilizado para observar a estrutura e textura da liga NiCrMo, além de servir de controlo de qualidade para as etapas de polimento das diversas amostras. Um esquema de funcionamento do microscópio óptico de reflexão encontra-se exposto na figura 80. Um microscópio óptico de reflexão é composto essencialmente por: Fonte luminosa; condensador; diafragmas de campo e do condensador, platina, objectiva, tubo e oculares [85] – ver figura 81. Nestes aparelhos a luz incide na amostra e é reflectida por esta, podendo existir outras interacções, como a absorção de certos comprimentos de onda, que origina cor. A luz reflectida entra na objectiva e é processada pelas lentes de modo a formar a imagem [85,86,87].



**Figura 80** – Esquema de funcionamento do microscópio metalográfico de reflexão [85].

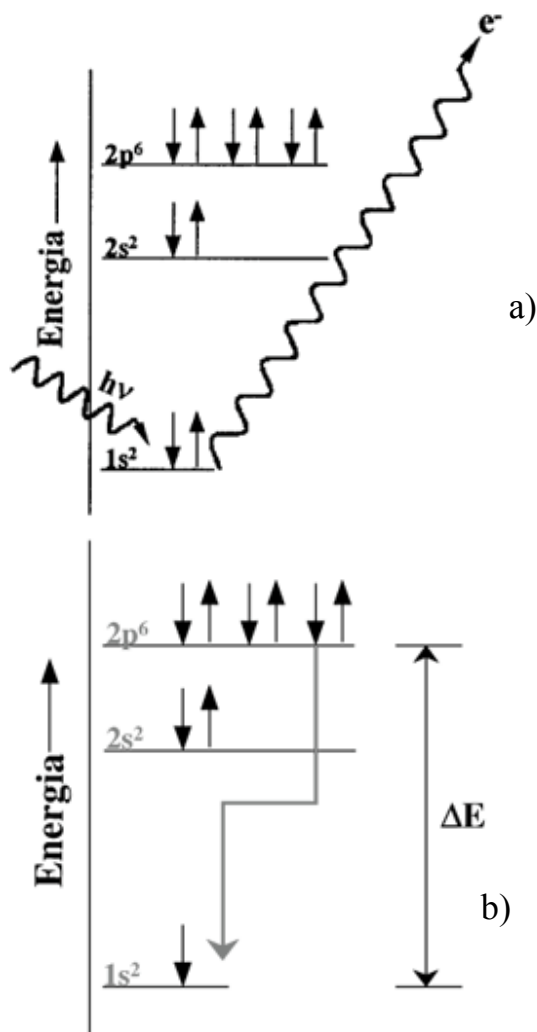


**Figura 81** – Microscópio metalográfico de reflexão Zeiss – Axiovert, cortesia CIICS – UMinho.

### 6.1.2 – Fluorescência de Raios-X

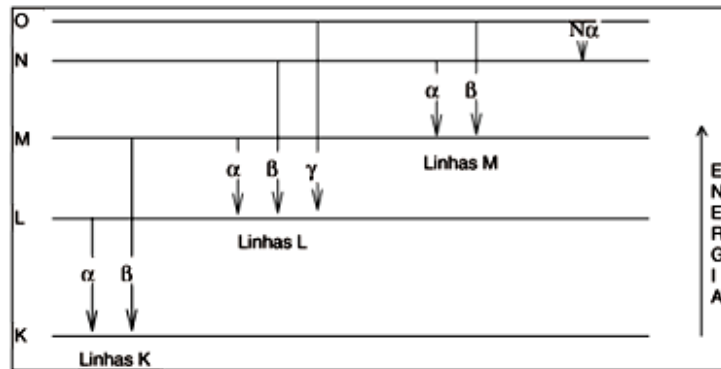
A técnica de análise por Fluorescência por Raios-X (XRF) fornece um método preciso e económico de análise para determinação da composição química de variados tipos de materiais. É uma técnica não-destrutiva, de confiança, requer operação simples de preparação de amostra, e indicada para sólidos, líquidos e amostras em pó. Pode ser utilizada numa vasta gama de elementos, desde o sódio (11) até ao urânio (92), fornecendo um limite de detecção até ao nível sub-ppm.

A técnica de XRF pode ser classificada como uma técnica de emissão atómica, alicerçada no efeito fotoeléctrico. Quando um átomo é sujeito a um processo de irradiação utilizando-se uma fonte de raios-X (tubo de raios-X, indução por partícula, radioisótopos naturais, luz síncrotron, etc ), um electrão pode ser ejectado das camadas electrónicas mais internas (efeito fotoeléctrico, ver fig.82a). Para estabilização desta forma excitada, electrões das camadas electrónicas mais externos caem rapidamente para as lacunas geradas, liberando assim a diferença de energia ( $\Delta E$ ) existente entre os dois níveis de energia envolvidos (ver fig. 82b). Como este processo envolve níveis de energia que são característicos de cada elemento, a radiação emitida para cada transição é também característica. Desta forma, a energia da radiação emitida pode ser directamente utilizada na identificação da espécie em questão. Por outro lado, como a intensidade da radiação emitida é directamente proporcional à concentração da espécie, a técnica também fornece informações que podem ser utilizadas para fins quantitativos [87].



**Figura 82** – Princípio de funcionamento de XRF, (a) – efeito fotoelétrico, (b) – emissão de raios-X originados por transições electrónicas subsequentes [87].

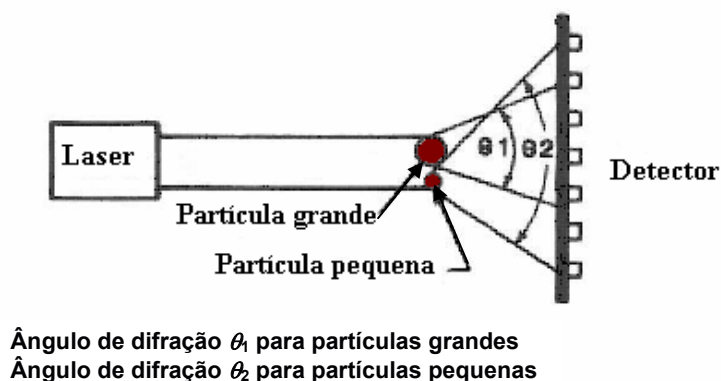
Uma representação esquemática dos níveis de energia atômicos, das transições possíveis e das suas respectivas denominações, está exposta na figura 83.



**Figura 83** – Diagrama das transições e respectivas denominações [87].

### 6.1.3 – Difrração LASER

A análise do tamanho e distribuição de grãos da porcelana opaco foi realizada com recurso a difracção *Laser*. Pela sua facilidade de manuseamento, rapidez de análise e ampla faixa de tamanhos, esta é a técnica mais comum para caracterizar distribuições de tamanho de partículas, suspensas num meio líquido ou em forma de pó seco. A difracção *Laser* baseia-se no princípio (difracção Fraunhöffer) em que, quanto menor for o tamanho da partícula, maior será o ângulo de difracção de um feixe luminoso que atravessa uma amostra de partículas [87]. Um esquema de funcionamento desta técnica está exposto na figura 84.



**Figura 84** – Esquema de funcionamento da difração Laser [87]

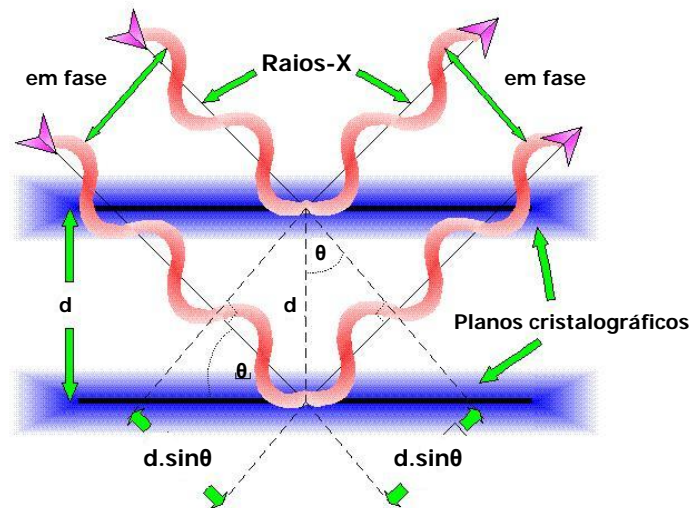
Esta técnica não mede partículas individuais. Através de transformações matemáticas complexas (transformada de Fourier inversa), calcula-se uma estatística de distribuição de tamanho dessa população de partículas.

Para partículas maiores do que 1mm, o ângulo de difração é extremamente pequeno, tornado difícil e crítico o alinhamento e a resolução da óptica. Para uma distribuição de partículas com distribuição monomodal, é possível calcular exactamente essa transformada de Fourier inversa. Mas na realidade, a maior parte da quase totalidade das distribuições reais de partículas são bastante mais complexas, resultando na impossibilidade de encontrar uma solução única. Os equipamentos comercialmente disponíveis usam diferentes configurações ópticas e implementações proprietárias de diferentes algoritmos. Essas implementações proprietárias variam de fabricante para fabricante e até de modelo para modelo do mesmo fabricante. Como consequência dessas diferentes implementações, resultados para a mesma amostra obtidos por diferentes modelos podem apresentar diferenças significativas, tanto maiores quanto mais complexa for a distribuição. Para diâmetros inferiores a  $1\mu\text{m}$  são necessárias ópticas e detectores com aberturas difíceis de construir na prática. Assim os analisadores que operam nessa gama possuem detectores e/ou *lasers* adicionais para cobrir os tamanhos menores. É importante que o sistema adoptado seja geometricamente estável [87].



### 6.1.4 – Difracção por Raios-X

As estruturas cristalinas dos sólidos cristalinos podem ser determinadas e identificadas usando técnicas de raios-X [86].



**Figura 85** – Esquema de reflexão de um feixe de raios-x nos planos cristalográficos

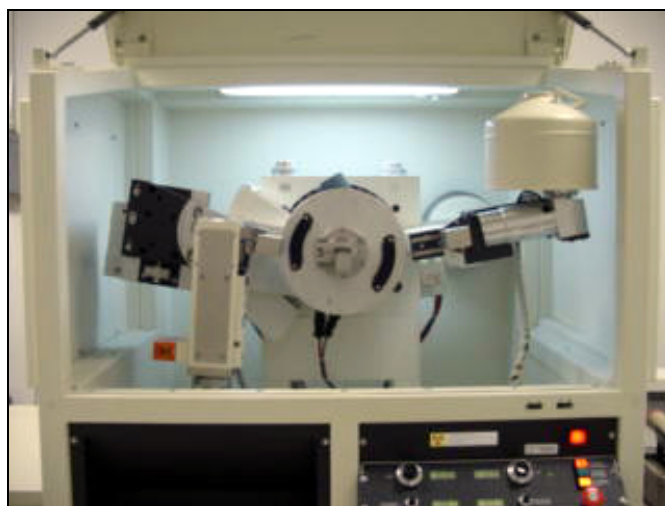
Quando um feixe de raios-X monocromático, os planos cristalinos da estrutura actuam como espelhos, reflectindo o feixe incidente de raios-X. Isto acontece porque os comprimentos de onda dos raios-X são aproximadamente iguais às distâncias entre os planos de átomos dos sólidos cristalinos. Se os raios-X reflectidos não estão em fase com, não se produzirá qualquer feixe reforçado, ocorrendo então uma interferência destrutiva. Se pelo contrário, as ondas reflectidas pelos vários planos estiverem em fase, ocorre então um reforço do feixe ou interferência construtiva [88] – ver figura 85.

A lei de Bragg indica a relação entre as posições angulares dos raios-X difractados em fase, em função do comprimento de onda do feixe de raios-X incidente e da distância interplanar dos planos cristalográficos.

$$n\lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin\theta \quad (\text{eq. 11})$$

em que  $n$  é ordem de difracção,  $\lambda$  é o comprimento de onda dos raios-X incidentes,  $d_{hkl}$  é a distância interplanar [81].

A técnica de difracção de raios-X pode analisar amostras sólidas compactas como pós. Um difractómetro de raios-X é composto essencialmente por uma fonte de radiação X e um contador para detectar o ângulo e a intensidade do feixe difractado. O contador move-se num goniómetro circular, o qual está sincronizado com a amostra, e um registador representa automaticamente a intensidade do feixe difractado numa gama de valores  $2\theta$  [85,87] - ver figura 86.

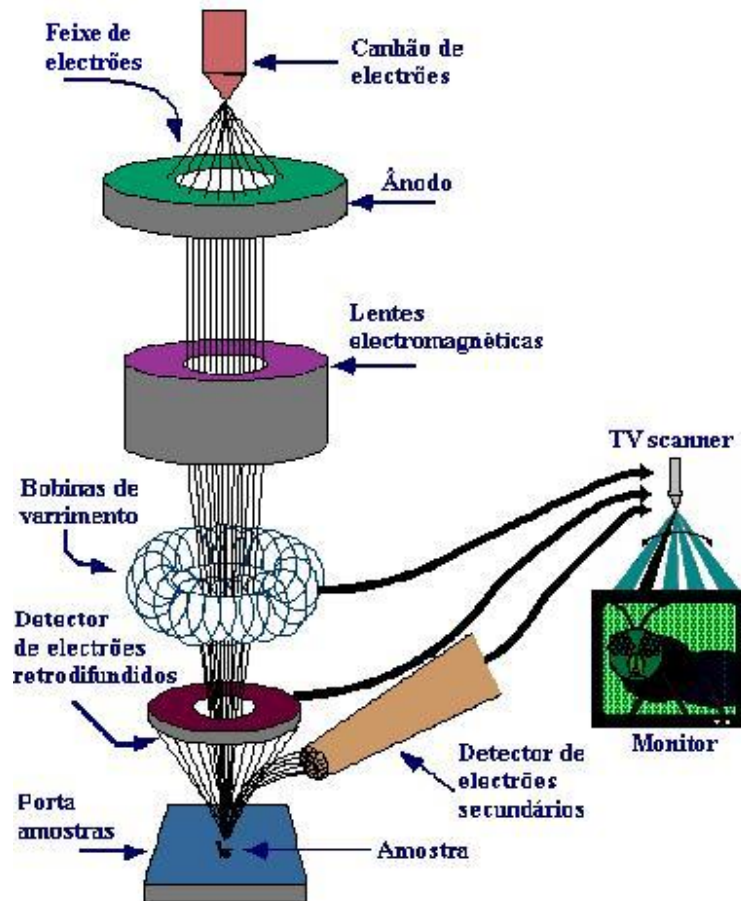


**Figura 86** – Difractómetro de raios-X , cortesia do Sr. Azevedo do Departamento de Ciências da Terra – UMinho.

### **6.1.5 – Microscopia Electrónica de Varrimento (SEM) / Microanálise por Raios-X (EDS)**

Microscópio Electrónico de Varrimento (SEM – *Scanning Electron Microscope*) é uma ferramenta mais versáteis e largamente utilizada nos mais diversos campos da ciência, desde electrónica; geologia, ciência e engenharia dos materiais, ciências da vida, etc. O desenvolvimento de novos materiais exige um número de informações bastante detalhado das características microestruturais, só possível de ser observado no SEM. Apesar da complexidade dos mecanismos para a obtenção da imagem, o resultado é uma imagem de muito fácil interpretação.

O SEM, conforme a figura 87, consiste basicamente numa coluna óptico-eletrónica (canhão de electrões e sistema de lentes electromagnéticas); unidade de varrimento (bobinas de varrimento), da câmara de amostra, sistema de vácuo; sistema de detectores; aquisição e visualização da imagem. No SEM o feixe de radiação é um feixe de electrões que é focado num ponto da amostra pelas lentes electromagnéticas do microscópio. A interacção do feixe de electrões com a amostra gera um conjunto de sinais como electrões secundários, electrões retrodifundidos, raios-X, luz, calor e electrões Auger. Estes sinais podem ser medidos por detectores apropriados, respectivamente para electrões de baixa energia (electrões secundários), de alta energia (electrões retrodifundidos), e raios-X. Sendo posteriormente convertidos pelo detector em correntes eléctricas de maior ou menor intensidade que vão modular a intensidade do feixe de electrões que forma a imagem no tubo de raios catódicos. A imagem forma-se ponto por ponto em tubos de raios catódicos nos quais o feixe de electrões se move de um modo sincronizado com o movimento do feixe de radiação do microscópio de modo que a cada ponto do objecto corresponde um ponto da imagem. A intensidade e/ou cor do ponto imagem são moduladas pelo sinal recolhido pelo detector. A resolução deste tipo de aparelhos depende principalmente do tamanho da área do objecto irradiada pelo feixe [86,87].



**Figura 87** – Esquema de funcionamento do SEM, cortesia do *Materials Science and Engineering Dept. – Iowa State University*.

As imagens produzidas pelos electrões secundários, são o modo mais comum de observação em SEM. Os electrões secundários são os electrões ejectados dos átomos da amostra pelas colisões não elásticas com os electrões do feixe. Estes electrões são ejectados direcionalmente em função da topografia da amostra. A intensidade da emissão depende da natureza química da amostra. Os metais, que possuem electrões mais fracamente ligados, emitem melhor que as substâncias em que os electrões se ligam mais firmemente aos átomos, caso dos compostos orgânicos. Por este motivo, a superfície das amostras é recoberta

com finas películas metálicas. Os electrões retrodifundidos são electrões são os electrões do feixe que, através de sucessivas colisões elásticas com os átomos da amostra são desviados do seu trajecto o suficiente para se libertar da amostra e re-entrar no vácuo da câmara de observação (retro-difusão). Como se trata de electrões do feixe de radiação do microscópio, desviados por colisões elásticas, a sua energia é muito maior que a dos electrões secundários. A sua emissão é também direccional como a dos electrões secundários. No entanto trata-se de electrões que penetram na amostra a maior profundidade e que são deflectidos mais intensamente nas regiões de maior densidade de massa.

Normalmente, o SEM tem associado um sistema de microanálise por dispersão de energias (EDS – *Energy Dispersive Spectrometer*) ou microanálise por dispersão de comprimentos de onda (WDS – *Wavelength Dispersive Spectrometer*), para caracterizar quimicamente os materiais quer qualitativamente quer quantitativamente – ver figura 88.



**Figura 88** – Microscópio electrónico de varrimento LEICA Cambridge S300 com EDS Link eXLII, cortesia de Elsa Ribeiro – LabMat – UMinho.



# CAPÍTULO 7

--- REFERÊNCIAS ---





## 7- REFERÊNCIAS

- [1] – Van Noort R. ,“Introdução aos materiais dentários”, 2ª Edição, Porto Alegre, Artmed Editora, 2004
- [2] – Craig R.G., Powers J.M., “Materiais dentários restauradores”, 11ª Edição, São Paulo, Livraria Santos Editora, 2004
- [3] – Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Lemons J.E., An introduction to materials in medicine, Academic Press, San Diego, 1996
- [4] – Von Recun A.F., Handbook of Biomaterials Evaluation, second edition, Edwards Brothers, Ann Arbor, 1998.
- [5] – Jones F.H, Teeth and bones: applications of surface science to dental materials and related biomaterials, Surface Science Reports, 42: 75-205, 2001
- [6] – Herrmann M., Rottenbergger R.,Tinschert J., Marx R., The effect of corrosive environment on the porcelain-to-metal bond: A fracture mechanics investigation, Dental Materials 8:2-6 January, 1992
- [7] – Guazzato M., Albakry M., Ringer S.P., Swain M.V., Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials, Dental Materials 20: 441-448, 2004
- [8] – Rizkalla A.S., Jones D.W., Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials, Dental Materials, 20: 207-212, 2004
- [9] – Ford C., Bush M.B., Hu X.Z., Zhao H., A numerical study of fracture in contact damage in porcelain/Pd-alloy bilayers, Materials Science & Engineering A :1-5, 2003
- [10] – Anusavice K.J., “Science of Dental Materials”, 10th Edition, Philadelphia, W.B. Saunders Company, 1996
- [11] – Wataha J.C., Alloys for prosthodontic restorations, The Journal of Prosthetic Dentistry, April: 351-363, 2002
- [12] – Kononen M., Kivilahti J. , Fusing of dental ceramics to titanium, Journal Dental Research 80 (3): 848-854, 2001

- [13] – Zhang J.X., Chandel R.S., H.P. Seow, Effects of chromium on the interface and bond strength of metal-ceramic joints, *Materials Chemistry and Physics* 75 : 256-259, 2002
- [14] – Nascimento R.M, Metalização mecânica de  $Al_2O_3$  para brasagem metal-cerâmica, Tese de doutoramento, UFSC, 2001
- [15] – Nascimento R.M., Martinelli A.E., Buschinelli A.J.A., Review Article: Recent advances in metal-ceramic brazing, *Cerâmica* 49 : 178-198, 2003
- [16] – Vianco P.T., Hosking F.M., Stephens J.J., Walker C.A. Neilsen M.K., Glass S.J., Monroe S.L., Aging of brazed joints – Interface reactions in a base metal/filler metal couples – Part 1 : Low-Temperature Ag-Cu-Ti Filler Metal, *Welding Journal*, October: 201-209, 2002
- [17] – Passerone A., M.L. Muolo, Metal-ceramic interfaces: wetting and joining processes, *International Journal Materials and Product Technology*, 20: 420-439, 2004
- [18] – Saiz E., Cannon R.M., Tomsia A.P., Reactive spreading in ceramic/metal systems, *Oil & Gas Science and Technology*, 50 : 89-96, 2001
- [19] – Zhou X.B., Hosson J.M., Reactive wetting of liquid metals on ceramic substrates, *Acta Materialia*, 44, 2 : 421-426, 1996
- [20] – Arroyave R., Eagar T.W., Metal substrate effects on the thermochemistry of active brazing interfaces, *Acta Materialia*, 51 :4871-4880, 2003
- [21] – Asthana R., Sobczak N., Wettability, spreading and interfacial phenomena in high-temperatures coatings, *JOM*, 52: 1-18, 2000
- [22] – Eustathopoulos N., Dynamics of wetting in reactive metal ceramic systems, *Acta Materialia*, 46, 7 : 2319-2327, 1998
- [23] – Roura P., Fort J. , Local thermodynamic derivation of Young's equation, *Journal of Colloid and Interface Science*, 272 : 420-429 , 2004
- [24] – Ksiazek M., Sobczak N., Mikulowski B., Radziwill W., Surowiak I., Wetting and bonding strength in  $Al/Al_2O_3$  system, *Materials Science and Engineering A*, 324 : 162-167 , 2002
- [25] – Extrand C.W., A thermodynamic model for contact angle hysteresis, *Journal of Colloid and interface Science*, 207: 11-19, 1998

- [26] – Decker E.L., Frank B., Suo Y., Garoff S., Physics of contact angle measurement, *Colloids and Surfaces A*, 156: 177-189, 1999
- [27] – Rado C., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., Bonding and wetting in non-reactive metal/SiC systems: weak or strong interfaces?, *Materials Science and Engineering A*, 276: 195-202, 2000
- [28] – Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., Chemical reaction-limited spreading: the triple line velocity versus contact angle relation, *Acta Materialia*, 50: 4741-4753, 2002
- [29] – Nowok J.W., Mass transport phenomena at the liquid metal/substrate (metal, carbide) interface, *Materials Science and Engineering A*, 232 : 157-162, 1997
- [30] – Chibowski E., Perea-Carpio R., Problems of contact angle and solid surface free energy determination, *Advances In Colloid And Interface Science*, 98: 245-264, 2002
- [31] – Dodge F.T, The spreading of liquid droplets on solid surfaces, *Journal of Colloid and interface Science*, 121, No1 January, 1998
- [32] – Landry K., Eustathopoulos N., Dynamics of wetting in reactive metal/ceramic systems: linear spreading, *Acta Materialia*, 44: 3923-3932, 1996
- [33] – Ambrose J.C., Nicholas M.G., Stoneham A.M., Dynamics of Braze spreading, *Acta Metallurgica Materialia*, 40: 2483-2488, 1992
- [34] – Voitovitch R., Mortensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N., Diffusion-limited reactive wetting: study of spreading kinetics of Cu-Cr alloys on carbon substrates, *Acta Materialia*, 47: 1117-1128, 1999
- [35] – Mortensen A., Drevet B., Eustathopoulos N., Kinetics of diffusion-limited spreading of sessile drops in reactive wetting, *Scripta Materialia*, 36: 645-651, 1997
- [36] – Hanson W.B., Ironside K.I., Fernie J.A., Active Metal Brazing of Zirconia, *Acta Materialia*, 48:4673-4676, 2000
- [37] – Zhang Q., Çagin T., Van Duin A., Godard W.A., Adhesion and nonwetting-wetting transition in the Al/ $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> interface, *Physical Review B*, 69:45423-45434
- [38] – Lee J., Ishimura H., Tanaka T., Anisotropy of wetting of molten Au on different oriented  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> single crystals, *Scripta Materialia*, 54:1369-1373, 2006

- [39] – Froumin N., Frage N., Aizenshtein M., Dariel M.P., Ceramic-metal interaction and wetting phenomena in the B<sub>4</sub>C/Cu system, *Journal of the European Ceramic Society*, 23:2821-2828, 2003
- [40] – Yost F.G., Sackinger P.A., O'Toole E.J., Energetics and kinetics of dissolutive wetting processes, *Acta Materialia*, 46: 2329-2336, 1998
- [41] – Valette C., Devismes M-F., Voytovych R., Eustathopoulos N., Interfacial reactions in alumina/Cu AgTi braze/CuNi system, *Scripta Materialia*, 52 :1-6, 2005
- [42] – Landry K., Rado C., Voitovich R., Eustathopoulos N., Mechanisms of reactive wetting: the question of triple line configuration, *Acta Materialia* 45:3079-3085, 1997]
- [43] – Kalogeropoulou S., Rado C., Eustathopoulos N., Mechanisms of reactive wetting: the wetting to non-wetting case, *Scripta Materialia*, 41: 723-728, 1999
- [44] – Dezellus O., Hodaj F., Eustathopoulos N., Progress in modeling of chemical-reaction limited wetting, *Journal of European Ceramic*, 23: 2797-2803, 2003
- [45] – Saiz E., Cannon R.M., Tomsia A.P., Reactive spreading: Adsorption, ridging and compound formation, *Acta Materialia*, 48: 4449-4462, 2000
- [46] – Iwamoto C., Tanaka S-I., Reactive wetting of Ag-Cu-Ti on SiC in HRTEM, *Acta Materialia*, 7: 2381-2386, 1998
- [47] – E. Saiz, Tomsia A.P., Cannon R.M., Ridging effects on wetting and spreading of liquids on solids, *Acta Materialia*, 7: 2349-2361, 1998
- [48] – Wynblatt P., The effect of interfacial segregation on wetting in solid metal-on-metal and metal-on-ceramic systems, *Acta Materialia*, 48: 4439-4447, 2000
- [49] – Peteves S.D., Paulasto M., Ceccone G., Stamos V., The reactive route to ceramic joining: fabrication, interfacial chemistry and joint properties, *Acta Materialia*, 7: 2407-2414, 1998
- [50] – Voytovych R., F. Robaut, Eustathopoulos N., The relation between wetting and interfacial chemistry in the CuAgTi/alumina system, *Acta Materialia*, 2006
- [51] – Rado C., Drevet B., Estathopoulos N., The role of compound formation in reactive wetting: the Cu/SiC system, *Acta Materialia*, 48: 4483-4491, 2000

- [52] – Protsenko P., Terlain A., Traskine V., Eustathopoulos N., The role of intermetallics in wetting in metallic systems, *Scripta Materialia*, 45: 1439-1445, 2001
- [53] – Yost F.G., The triple line in reactive wetting, *Scripta Materialia*, 38: 1225-1228, 1998
- [54] – Rado C., Kalogeropoulou S., Eustathopoulos N., Wetting and bonding of Ni-Si alloys on silicon carbide, *Acta Materialia*, 47: 461-473, 1999
- [55] – Klein R., Desmaison-Brut M., Ginet P., Bellosi A., Desmaison J., Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys, *Journal of the European Ceramic Society*, 25 : 1757-1763, 2005
- [56] – Koltsov A., Hodaj F., Eustathopoulos N., Dezellus A., Plaindoux P., Wetting and interfacial reactivity in Ag-Zr/sintered AlN system, *Scripta Materialia*, 48: 351-357, 2003
- [57] – Abed A., Jalham I.S., Hendry A., Wetting and reaction between  $\beta^1$ -sialon, stainless steel and Cu-Ag brazing alloys containing Ti, *Journal of the European Ceramic*, 21: 283-290, 2001
- [58] – Mattia D., Desmaison-Brut M., Tétard D., Desmaison J., Wetting of HIP AlN-TiB<sub>2</sub> ceramic composites by liquid metals and alloys, *Journal of the European Ceramic Society*, 25: 1797-1803, 2005
- [59] – Frage N., Froumin N., Dariel M.P., Wetting of TiC non-reactive liquid metals, *Acta Materialia*, 50: 237-245, 2002
- [60] – Yin L., Meshter S.J., Singler T.J., Wetting in the Au-Sn system, *Acta Materialia*, 52: 2873-2888, 2004
- [61] – Laurent V., Rado C., Eustathopoulos N., Wetting kinetics and bonding of Al and Al alloys on  $\alpha$ -SiC, *Materials Science and Engineering A*, 205: 1-8, 1996
- [62] – Motta F.V., Balestra R.M., Ribeiro S., Taguchi S.P., Wetting behaviour of SiC ceramics – Part I. E<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> additive system, *Materials Letters*, 58: 2805-2809, 2004
- [63] – Taguchi S.P., Motta F.V., Balestra R.M., Ribeiro S., Wetting behaviour of SiC ceramics – Part II. Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> , *Materials Letters*, 58: 2810-2814, 2004

- [64] – Leroux V., Labbe J.C., Nguyen T.T., Shanahan M.E.R., Wettability of non-reactive Cu/Si-Al-O-N systems I. Experimental results, *Journal of European Ceramic Society*, 21: 825-831, 2001
- [65] – Klein R., Desmaison-Brut M., Ginet P., Bellosi A., Desmaison J., Wettability of silicon nitride ceramic composites by silver, copper and silver copper titanium alloys, *Journal of European Ceramic Society*, 25 : 1757-1763, 2005
- [66] – Eustathopoulos N., Drevet B., Determination of the nature of metal-oxide interfacial interactions from sessile drop data, *Materials Science and Engineering A*, 249: 176-183, 1998
- [67] – Nakae H., Inui R., Hirata Y., Saito H., Effects of surface roughness on wettability, *Acta Materialia*, 46: 2313-2318, 1998
- [68] – Koltsov A., Dumont M., Hodaj F., Eustathopoulos N., Influence of Ti on wetting of AlN by Ni-base alloys, *Materials Science and Engineering A*, 415: 171-176, 2006
- [69] – Ruijter M., Kolsch P., Voué M., De Coninck J., Rabe J.P., Effect of temperature on the dynamic contact angle, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 144: 235-243, 1998
- [70] – Mostensen A., Hodaj F., Eustathopoulos N., On thermal effects in reactive wetting, *Scripta Materialia*, 38:1411-1417, 1998
- [71] – Solomon H.D., Delair R.E., Thyssen J., The high-temperature wetting balance and the influence of grit blasting on brazing of IN718, *Welding Research*, 278-S, October 2003
- [72] – Eustathopoulos N., Nicholas M.G., Drevet B., *Wettability at high temperatures*, Pergamon - Elsevier Science, Amsterdam, 1999.
- [73] – [www.infomet.com.br/diagramas\\_fases.php](http://www.infomet.com.br/diagramas_fases.php)
- [74] – Talladium Inc. - USA, Ficha técnica de produto Tilite Premium, 2005
- [75] - Wesgo Inc.- USA, Ficha técnica de Nicusil3 e Cusil, 2005
- [76] - BrazeTec - Umicore Precious Metals Ltd- UK, Ficha técnica de CB4, 2005
- [77] – Dentsply Inc. – USA, Ficha técnica do Opaque A3, 2005
- [78] – [www.a-m.de/englisch/lexikon/mineral/geruestsilicate/leucit-kris1.htm](http://www.a-m.de/englisch/lexikon/mineral/geruestsilicate/leucit-kris1.htm)
- [79] - [www.a-m.de/englisch/lexikon/mineral/oxide/kassiterit-kris1.htm](http://www.a-m.de/englisch/lexikon/mineral/oxide/kassiterit-kris1.htm)

- [80] - [www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/inselsilicate/zirkon-kris1.htm](http://www.a-m.de/deutsch/lexikon/mineral/inselsilicate/zirkon-kris1.htm)
- [81] - Borges F.S., Elementos de Cristalografia, Fundação Calouste Gulbenkian, 1992
- [82] – Villars P., Prince A. Okamoto H., Handbook of ternary alloy phase diagrams – ASM – Vol. 7 – 1995
- [83] – Massalski T.B., Murray J.L., Bennet L. H., Baker H., “Binary Alloy Phase Diagrams”, ASM – Vol. 2 , 1987
- [84] – Hennig R.G., Carlsson A.E., Kelton K.F., Henley C.L., Ab initio Ti-Zr-Ni phase diagram predicts stability of icosahedral TiZrNi quasicrystals, Physical Review B, 71, 144103, 2005
- [85] – Castro F.P., “Princípios de Metalografia” Cadernos de Metalurgia 2, CETEM, Braga, 1991
- [86] – Smith W.F., “Princípios de ciência e engenharia dos materiais”, 3ª Edição, McGraw Hill Portugal, Amadora, 1996
- [87] – Whan R.E., “Metals Handbook – Materials Characterization”, Vol.10, Ninth Edition, ASM, Ohio, 1986
- [88] - Alexander, L.E., X-Ray Diffraction Methods in Polymer Science, Krieger, New York, 1979

