

Obtenção de ligas Ag-Sn-Cu por processamento em moinhos de bolas de alta energia (PMAE)

Ishii, H. A.; Ambrozio Filho, F.; Leal Neto, R. M.

IPEN: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Departamento de Engenharia de Materiais - MMM
Travessa R, 400 – São Paulo – SP - CEP 05508-900

Palavras-chave: metalurgia do pó, *mechanical alloying*, amálgama dentário

Resumo

O presente trabalho visa à obtenção de ligas Ag-Sn-Cu por processamento em moinho de alta energia (*mechanical alloying*) a partir dos pós elementares. Tais ligas apresentam importância tecnológica por serem matéria-prima para o amálgama dentário, o qual é um dos materiais para restauração odontológica mais utilizados em todo o mundo.

No presente estudo foi utilizado moinho de bolas vibratório (Spex[®]), tendo os pós elementares (Ag, Sn e Cu) sido processados com esferas de 4,8 mm, durante 30, 60, 120, 240, 360 e 480 min.

A análise dos experimentos, utilizando-se difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV), mostrou que o processamento em moinho de bolas de alta energia efetivamente leva à obtenção de ligas, a partir dos pós elementares. Foram identificadas as fases Ag₄Sn (β), Cu₆Sn₅ (η) e Cu₃Sn (ϵ). Verificou-se que as fases formadas variaram em função do tempo de processamento. Até 60 min, as fases presentes eram β e η , ao passo que a 120 min já passou a haver fase ϵ . Após 240 min não se notou mais a presença de η , havendo somente β e ϵ .

Abstract

This work aims to study the production of Ag-Sn-Cu alloys by mechanical alloying, starting from the elemental powders. These alloys are used in dental amalgam, which constitutes one of the most used restorative dental materials.

The experiments were carried out in a high energy ball mill (Spex[®]), by milling the elemental powders with steel balls of 4,8 mm (dia.), during several milling times (30, 60, 120, 240, 360 and 480 min)

Analysis by X-ray diffraction and scanning electronic microscopy has shown that mechanical alloying actually leads to the production of alloys from the elemental powders. Ag₄Sn (β), Cu₆Sn₅ (η) and Cu₃Sn (ϵ) were the identified phases, which varied according to the milling time. β and η were present up to 60 min and ϵ was also present at 120 min. Over 240 min only β and ϵ were noticed.

1. Introdução

O processamento de materiais em moinho de bolas de alta energia (*mechanical alloying*) tem sido efetuado em diversas ligas, não somente metálicas como também envolvendo compostos não-metálicos, conseguindo-se não somente melhoria nas propriedades mecânicas, como também menor custo de fabricação (ARAÚJO - 1993).

Neste trabalho, o processamento em moinho de alta energia (PMAE) foi utilizado na obtenção de ligas Ag-Sn-Cu. Estas ligas apresentam importância tecnológica por serem constituintes do amálgama dentário, o qual é um dos materiais para restauração odontológica mais utilizados, tanto no Brasil, como nos demais países (ANUSAVICE - 1996), (BALLESTER - 1993), (MARKER - 1992), (PEROTTI; BRONDINO - 1990).

1.1. O amálgama dentário

O amálgama é uma liga metálica constituída de mercúrio e outros elementos. Estes constituem a liga para amálgama dentário, cuja composição (**Tabela 1**) deve seguir a norma ISO 1559-1986 (INTERNATIONAL - 1986). Tal liga é comercializada na forma de pó ou pastilhas.

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

Tabela 1: composição das ligas para amálgama dentário
(INTERNATIONAL - 1986).

O processo de fabricação da liga para amálgama está diretamente ligado ao sucesso clínico da restauração, uma vez que ele é responsável pelas seguintes características do material: composição da liga obtida, o tratamento térmico a que ela é submetida, tamanho,

forma e método de fabricação das partículas, tratamento superficial das partículas e a forma na qual a liga é fornecida (ANUSAVICE - 1996).

1.2. Produção de ligas para amálgama dentário

Os processos atuais para produção são os seguintes:

- moagem ou usinagem mecânica de lingotes fundidos das ligas metálicas;
- atomização da liga líquida.

Os lingotes apresentam estrutura segregada (composição não-homogênea), sendo necessário submetê-los a tratamento térmico de homogeneização.

Tanto para o caso de material produzido por usinagem somente, como também se tiver havido etapa de moagem, o produto deve passar por etapa de tratamento térmico, para alívio de tensões (introduzidas no processo de obtenção das partículas *per se*). Este tratamento é geralmente feito a 100 °C (373 K), durante algumas horas (ANUSAVICE – 1996).

O outro processo de fabricação consiste na atomização da liga líquida, obtendo-se partículas esféricas. Também neste método há tratamento térmico do produto, resultando em maior tamanho de grão e menor velocidade de reação com o mercúrio.

1.3. Processamento em moinho de bolas de alta energia (PMAE)

Esta técnica de processamento foi desenvolvida no final dos anos 60, com o objetivo de se produzir superligas à base de níquel reforçadas com dispersão de óxidos, com aplicação em turbinas a gás (BENJAMIN - 1970).

Por meio do PMAE podem ser fabricados diversos tipos de produtos, *e.g.*, pós de ligas metálicas, materiais compósitos, intermetálicos, cerâmicos e nanocristalinos (ARAÚJO - 2000), (MATTEAZZI *et al.* - 1996), (MURTY; RANGANATHAN - 1998). Nesta técnica, são colocadas a matéria-prima (na forma de material particulado) e esferas no recipiente que será agitado no moinho.

Tal agitação é realizada à temperatura ambiente, com o material no estado sólido (BENJAMIN; VOLIN - 1974). A energia de ativação necessária para a ocorrência das reações

químicas e alterações estruturais é obtida pela energia mecânica associada a tal agitação (McCORMICK; FROES - 1998).

Os tipos de moinho mais utilizados são attritor, Spex[®] e planetário, sendo que estes dois últimos são os que apresentam maiores valores de velocidade das bolas e, por conseguinte, de energia cinética (ABDELLAOUI; GAFFET - 1995).

2. Materiais e métodos

A parte experimental para obtenção das ligas de Ag-Sn-Cu foi realizada em moinho de bolas vibratório (Spex[®]). Nos experimentos efetuados utilizou-se recipiente de polietileno e bolas de aço-cromo. As técnicas de análise utilizadas foram difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

As variáveis analisadas no processamento foram, para massa total constante (dada pela capacidade do recipiente, mantendo-se espaço suficiente para a movimentação do material e das bolas e conseqüentes choques entre eles), a relação entre a massa de material e a carga de bolas, o diâmetro das bolas (e, por conseguinte, a quantidade destas, uma vez que a um maior diâmetro corresponde um número menor de bolas, para um mesmo valor de massa) e o tempo de moagem.

A composição da matéria-prima, por sua vez, está colocada na **Tabela 2**. As variáveis e demais características dos experimentos foram:

- carga total (material + bolas): 100 g;
relação $m_{\text{material}} / m_{\text{bolas}}$: 1/9 e 1/6;
- diâmetro das bolas: $(4,8 \pm 0,5)$ mm;
material das bolas: aço-cromo;
- tempo de moagem (min): 0, 30 (0,5 h), 60 (1,0 h), 120 (2,0 h), 240 (4,0 h), 360 (6,0 h) e 480 (8,0 h).

material (pó)	Ag	Sn	Cu
% (em massa)	45,0	31,0	24,0

Tabela 2: composição da matéria-prima

3. Resultados e discussão

A análise dos experimentos, utilizando-se difração de raios-X, mostrou que o processamento em moinho de bolas vibratório efetivamente leva à obtenção de ligas, a partir dos pós elementares de Ag, Sn e Cu. Foram identificadas as fases Ag_4Sn (β), Cu_6Sn_5 (η) e Cu_3Sn (ϵ).

Verificou-se que as fases formadas variam em função do tempo de processamento (**Figura 1 e 2**). Até 60 min (1,0 h), as fases presentes eram Ag_4Sn (β) e Cu_6Sn_5 (η). Aos 120 min (2,0 h) já se notou a presença de Cu_3Sn (ϵ). Por fim, aos 240 min (4,0 h), havia apenas Ag_4Sn (β) e Cu_3Sn (ϵ), não ocorrendo mais alteração das fases presentes, mesmo após 480 min (8,0 h) de processamento.

Nas ligas para amálgama com baixo teor de cobre (até 6 % em massa), o material apresenta uma estreita faixa de composição, na qual se encontram as fases Ag_3Sn (γ) e Ag_4Sn (β) (ANUSAVICE – 1996).

Já nas ligas para amálgama com alto teor de cobre, além das fases do sistema Ag-Sn, encontram-se Cu_6Sn_5 (η) e Cu_3Sn (ϵ) (ANUSAVICE – 1996). Assim, em termos qualitativos, as fases obtidas com o processamento correspondem às presentes nos materiais disponíveis comercialmente.

Em relação às fases produzidas, foram obtidas as mesmas, tanto com a relação entre material e bolas igual a 1/9 como na 1/6, mostrando que, neste sistema, esta variável, dentro da faixa estudada, não afeta qualitativamente o resultado obtido.

Efetuiu-se também um ensaio para verificar se o processamento sem bolas teria algum efeito no material. Verificou-se que não houve a formação de novas fases, o que mostra que a energia obtida nos choques entre as partículas de pó e entre elas e as paredes do recipiente não é suficiente para que o processo de formação de ligas se concretize.

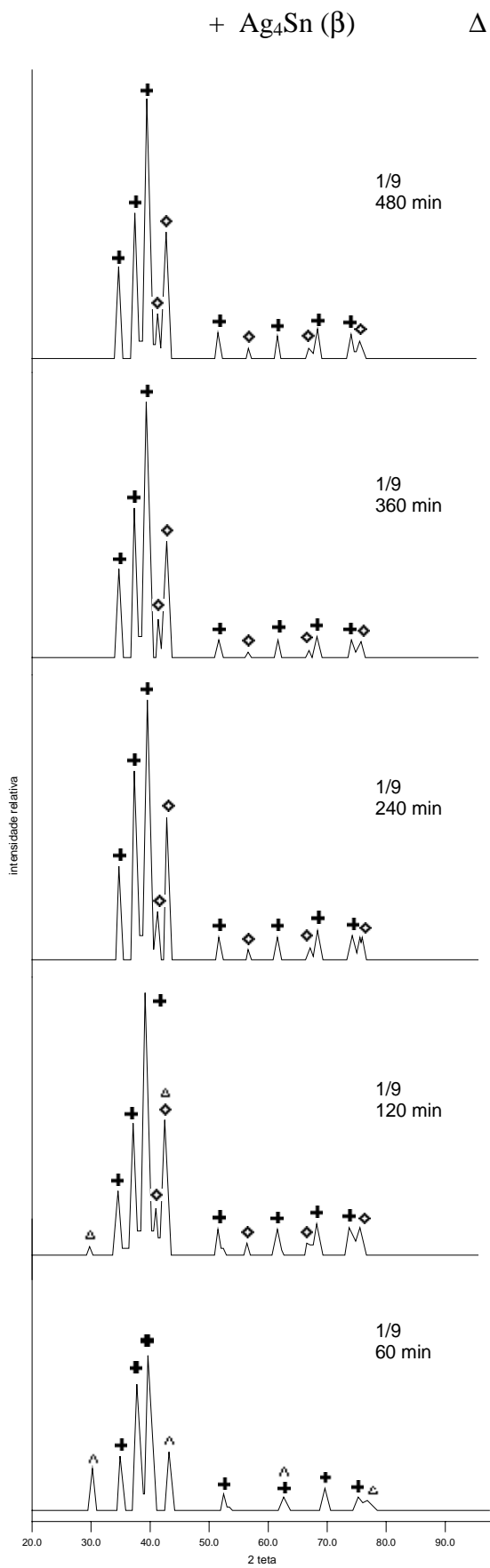


Figura 1: difratograma (relação 1/9)

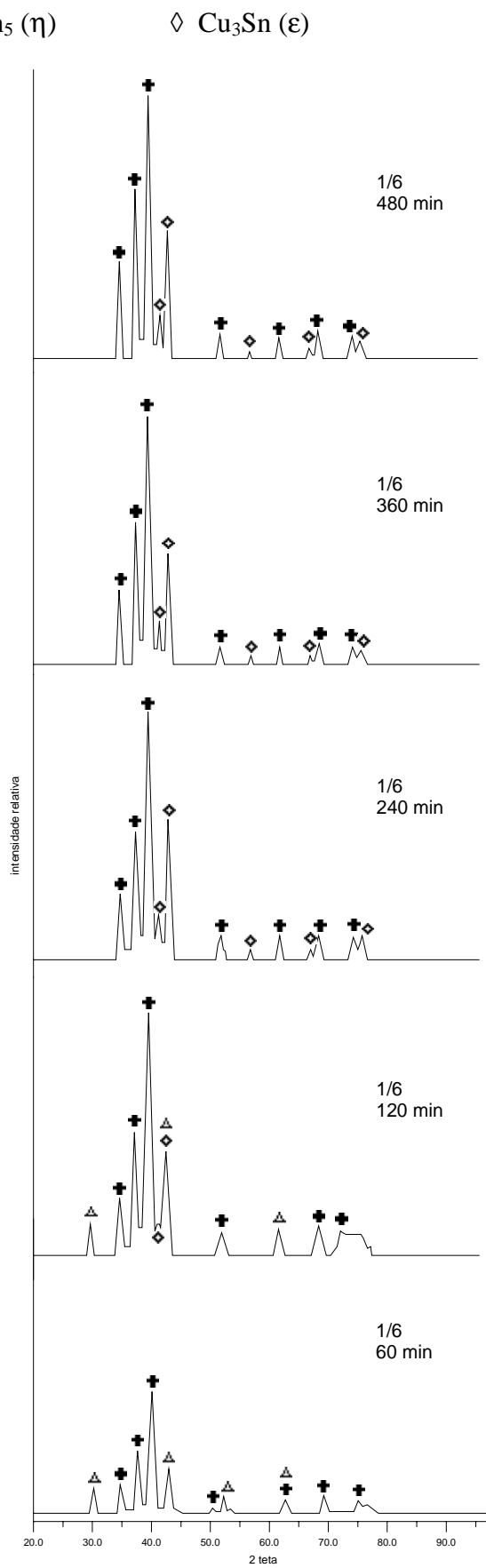
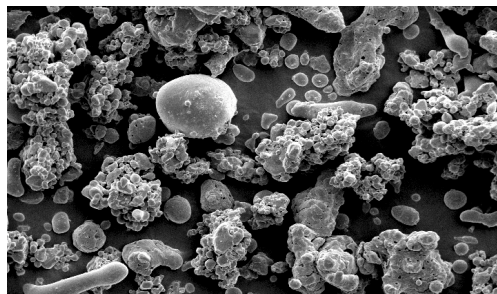


Figura 2: difratograma (relação 1/6)

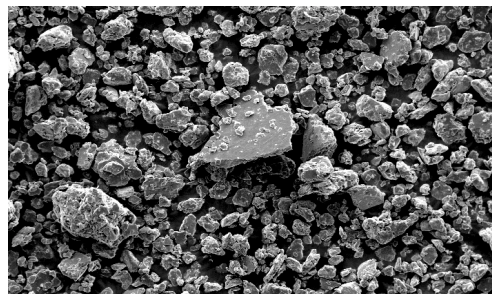
A análise das amostras por meio de MEV mostrou que ocorre diminuição do tamanho de partículas, resultante do próprio processo de moagem, em que ocorre fratura das partículas, devido ao choque entre elas, as bolas no moinho e as paredes do recipiente (**Figuras 3 a 6**).

Ressalta-se, entretanto, que após 480 min (8,0 h) de processamento o material apresentou tamanho maior que o processado por 360 min (6,0 h). Isto pode ter sido causado por aglomeração das partículas à medida que transcorria o tempo de moagem.



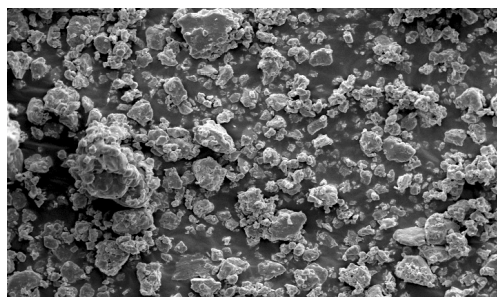
————— 50 μm

Figura 3: mistura simples, $t = 0$



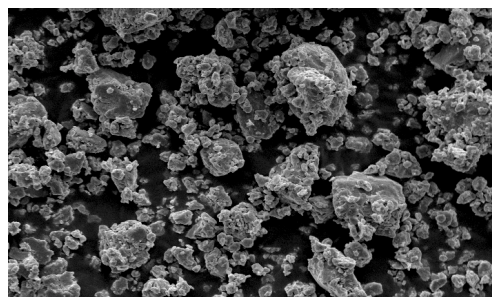
————— 50 μm

Figura 4: 1/6; 60 min



————— 20 μm

Figura 5: 1/6; 240 min



————— 20 μm

Figura 6: 1/6; 480 min

4. Conclusões

As conclusões obtidas a partir dos resultados experimentais até a presente etapa do trabalho são:

- o processamento em moinho de bolas vibratório (Spex[®]) é eficaz na produção de ligas a partir dos pós elementares de Ag, Sn e Cu;
- foram obtidas as fases Ag₄Sn (β), Cu₆Sn₅ (η) e Cu₃Sn (ϵ), que correspondem às esperadas, em relação aos materiais comerciais;
- a relação entre a quantidade de matéria-prima e a carga de bolas, na faixa estudada (entre 1/9 e 1/6) não causa diferença (comparando-se os resultados dos experimentos com uma das relações com o da outra), quanto às fases formadas, em termos qualitativos;
- pode-se controlar o processo, em termos de fase a ser produzida, por meio do tempo de processamento;
- o processamento sem bolas (*i.e.*, somente choques das partículas entre si e entre elas e as paredes do recipiente) não leva à formação de ligas.

5. Referências bibliográficas

- ABDELLAOUI; M.;GAFFET,.E. The physics of mechanical alloying in a planetary ball mill: mathematical treatment. Acta Metallurgical et Materialia, v.43, n.3, p.1087-98, 1995.
- ANUSAVICE, K. J. Phillips' Science of Dental Materials, 10th. ed. W. B. Saunders Company, Philadelphia. 1996, p.361-73, 408.
- ARAÚJO, E. G. Influência das adições de NbC e ligas à base de fósforo na sinterização de aço rápido M2. São Paulo, 1993. 67p. Mestrado (Dissertação) - IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- ARAÚJO, E. G. Efeito das adições de portadores de fósforo e da alumina na sinterização do aço rápido M2. São Paulo, 2000. 135p. Tese (Doutorado) - IPEN - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares.
- BALLESTER, R. Y. Efeito de tratamentos térmicos sobre a morfologia das partículas de pó e curvas de resistência ao creep em função do conteúdo de mercúrio, em quatro ligas comerciais para amálgama. São Paulo, 1993. 112p. Tese (Doutoramento) - Faculdade de Odontologia da USP, Universidade de São Paulo.

- BENJAMIN, J. S. Dispersion strengthened superalloys by mechanical alloying. Metallurgical Transactions, v.1, p.2943-51, Oct. 1970.
- BENJAMIN, J. S.; VOLIN, T. E.; The mechanism of mechanical alloying. Metallurgical Transactions, v.5, p.1929-34, Aug. 1974.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. Dentistry - Alloys for dental amalgam. ISO 1559-1986 (E). 1986.
- MARKER, V. Who cares if they outlaw amalgam? Dental Abstracts, v.4, n.37, p.191-2, July/Aug. 1992.
- MATTEAZZI, P.; LE Caër, G.; MOCELLIN, A. Synthesis of nanostructured materials by Mechanical Alloying. Ceramics International, v.23, p.39-44, 1996.
- McCORMICK, P. G.; FROES, F. H. The fundamentals of mechanochemical processing. Journal of Metals, v.50, n.11, p.61-5, Nov. 1998.
- MURTY, B. S.; RANGANATHAN, S. Novel materials synthesis by mechanical alloying/milling. International Materials Reviews, v.43, n.3, p.101-41, 1998.
- PEROTTI, R.; BRONDINO, D. Considerazioni merceologiche sull'uso degli amalgami e dei compositi per denti posteriori. Minerva Stomatologica, v.39, n.12, p.1017-22, dic. 1990.