UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECANICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR Beatriz Luci Fernandes E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 28/04/92.

Cecília A. B. Zavaglia
ORIENTADOR

ESTUDO DA ADESÃO LIGA (Ni-Cr) - PORCELANA EM PRÓTESE DENTÁRIA

15/92

Autora: Beatriz Luci Fernandes

Orientadora: Prof. Dr. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

BIBL... CENTRAL

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

Tese de: Mestrado

Título da Tese: Estudo da Adesão Liga (Ni-Cr) - Porcelana em Prótese Dentária.

Autora: Beatriz Luci Fernandes

Orientadora: Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia

Aprovada por

Profa. Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, Presidente

Prof. Dr. Simonides Consani

Prof. Dr. Rubens Caram Júnior

Campinas, 28 de abril de 1992.

Dedico este trabalho ao meu pai Antonio Roque Fernandes, e à melhor mãe e irmã que alguém pode ter, Oralda Luci Ulbrich Fernandes e Belquis Luci Fernandes.

Dedico também à minha tia Orlita Itália Ulbrich, que me ensina a cada dia, o valor da vida.

AGRADECIMENTOS

À Prof. Dr. Cecília Amélia C. Zavaglia, pela oportunidade e orientação para desenvolver este trabalho.

Ao Prof. Dr. Rubens Caram Jr., do DEMA, pelo auxílio e incentivo na realização do ensaio de molhamento.

Ao Prof. Dr. Roberto T. Assumpção, do DEMA, pela aula de revelação fotográfica e disposição em ajudar.

Ao Prof. Dr. Itamar Ferreira, do DEMA, pela elaboração do projeto do dispositivo utilizado no ensaio de flexão.

Ao Prof. Dr. Barbosa, da Faculdade de Física, pela doação do tubo de quartzo utilizado no equipamento para ensaio de molhamento.

Ao Prof. Dr. Eugênio, do Departamento de Energia, pelas sugestões de técnicas fotográficas, no ensaio de molhamento.

Ao Prof. Dr. Mário Fernando de Góes, da Faculdade de Odontologia de Piracicaba, pelo interesse e liberação dos equipamentos e materiais para confecção dos corpos de prova.

Ao Prof. Auteliano Antunes dos Santos Jr., do GEPROM, pelo auxílio nas deduções das equações que descrevem o ensaio de flexão.

Ao Silvio Luiz de M. Junqueira pela companhia e cuidados.

Aos meu querido e fiel amigo, Rubens Silva Telles, que muito contribuiu para que este trabalho fosse concluído.

Ao Mestre e amigo Marcos Pinotti, que sempre me alegrou com sua presença.

Ao amigo Lourenço Correr Sobrinho, pela importante e decisiva ajuda na confecção dos corpos de prova.

Ao amigo Eugénio, pelo incentivo e pela grande ajuda na montagem do equipamento para o ensaio de molhamento.

À amiga Elvira, pela paciência e interesse.

Aos amigos de corredor Ana Paula, Fernando de Azevedo, Manassés e Rogério que dedicaram parte de seu tempo dando idéias e sugestões.

Aos demais amigos bolsistas, do DEMA e do DE que embora não tenham contribuído diretamente neste trabalho, sempre estiveram dispostos a ajudar.

Ao Ewerton Nocchi Conceição pelo auxílio nos primeiros passos deste trabalho.

Ao Sr. Arcy, Sra Ana e Valter Martins, que auxiliaram e incentivaram o início deste trabalho.

Ao Eduardo pela ajuda na operação da bomba de vácuo.

À Rita, pela paciência e diposição constante em ajudar em todas as micrografias.

À eficiente e atenciosa Carmen.

Ao Sr. Laerte pela confecção das partes usinadas do equipamento de molhamento.

Aos técnicos José Luiz e Emilson, que sempre estiveram dispostos a auxiliar durante o desenvolvimento da parte experimental

Ao desenhista Wilton pelo imprescindível auxílio na elaboração dos desenhos.

Aos protéticos Ivan e Jorge por terem colocado seus laboratórios à disposição e auxiliado na confecção de alguns corpos de prova.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos.

RESUMO

Este trabalho tem como objetivo principal o estudo da adesão entre ligas níquel-cromo e porcelana, utilizadas na confecção de próteses odontológicas.

Para tanto foi efetuada uma revisão bibliográfica detalhada sobre o desenvolvimento dessas próteses.

Foram selecionadas para o estudo duas ligas Ni-Cr comerciais, uma delas contendo pequeno teor de Be, e uma porcelana.

Os seguintes ensaios foram realizados: dureza, análise microestrutural das ligas e da interface liga-porcelana através de microscopia ótica e eletrônica de varredura, flexão em quatro pontos do sistema metal-cerâmico e análise da afinidade das ligas com a porcelana através do ensaio de molhamento.

Para a realização dos ensaios de flexão, utilizados para comparar a resistência da união entre as ligas e a porcelana e para os ensaios de molhamento, foram projetados e construídos dispositivos especiais.

Através dos resultados obtidos, verificou-se que a liga Ni-Cr-Be apresenta maior adesão com a porcelana utilizada.

Os ensaios de flexão apresentaram boa reprodutibilidade e o ensaio de molhamento mostrou-se adequado para a determinação da afinidade entre dois materiais.

ABSTRACT

The main purpose of this work was the study of adherence between nickel-chromium alloys and porcelain for use in dental restorations.

A detailed bibliographic revision was performed and two commercial nickel-chromium alloys was selected, one of them with low concentration of berilium.

Hardness test, microstructural analysis of the alloys, analysis of the ceramic-alloys interface by optical and eletronic microscopy, four-points bending in the metal-ceramic systems and analysis of the afinity alloy-ceramic was carried out.

Special apparatus were designed allowing to evaluate the metal-ceramic bond strenght and ceramic wettability.

The nickel-chromium-berilium alloy showed better fit than the nickel-chromium alloy.

The bending test was repeatable and wetting test was apropriate to determine the afinity between both materials.

ESTUDO DA ADESÃO LIGA (Ni-Cr) - PORCELANA EM PRÓTESES DENTÁRIAS

ÍNDICE

Nomenclatura i

Lista de Figuras iii

Lista de Tabelas vi

1- Introdução 01

1.1- Prótese Metal-Cerâmica 01

1.2- Ligas Usadas em Prótese Liga-Porcelana 05

1.3- Ligas Ni-Cr 12

1.4- Porcelana Dentária 14

1.5- Mecanismos de Adesão Liga-Porcelana 24

1.6- Compatibilidade Liga-Porcelana 30

1.7- Objetivos 32

2- Revisão Bibliográfica 33

3- Materiais e Métodos 50

3.1- Materiais 50

3.1.1- Ligas Comerciais 50

3.1.2- Porcelana Dentária 51

3.2- Métodos 51

3.2.1- Análise Química 51

3.2.2- Confecção dos Corpos de Prova 51

3.2.3- Ensaio de Dureza Vickers 54

3.2.4- Análise Metalográfica das Ligas 54

3.2.5- Análise da Interface em Microscópio Ótico 55

3.2.6- Análise da Interface em Microscópio Eletrônico de Varredura 56
3.2.7- Ensaio de Flexão em quatro pontos 56
3.2.8- Ensaio de Molhamento 59
4- Fundamentos Teóricos dos Ensaios Realizados 63
4.1- Ensaio de Dureza Vickers 63
4.2- Ensaio de Flexão 63
4.3- Ensaio de Molhamento 68
5- Resultados 80
5.1- Análise Química 80
5.2- Ensaio de Dureza Vickers 82
5.3- Análise Metalográfica das Ligas 82
5.4- Análise da Interface em Microscópio Ótico 83
5.5- Análise da Interface em Microscópio Eletrônico de Varredura 87
5.6- Ensaio de Flexão em quatro pontos 89
5.7- Ensaio de Molhamento 93
6- Discussão 99
6.1- Dureza e Metalografia 99
6.2- Comparação da Adesão entre as Ligas e a Porcelana através da Análise da Interface 99
6.3- Ensaio de Flexão e Molhamento 101
7- Conclusões 105
8- Referências Bibliográficas 108

NOMENCLATURA

σ_{max} - tensão de ruptura (Kgf/cm^2).

M_{max} - máximo momento fletor (Kgf).

I - momento de inércia (cm^4).

P - carga máxima suportada pela porcelana (Kgf).

l - distância entre o apoio e a carga P/2 (cm).

h - altura da placa metálica para ensaio de flexão (cm).

b - largura da placa metálica para ensaio de flexão (cm).

c - ponto de máxima tensão da placa, durante ensaio de flexão (cm).

E - módulo de elasticidade da liga (Kgf/cm^2).

BSR - razão de resistência da união liga-porcelana.

F - energia livre superficial (Kgf/cm).

A - área superficial(cm^2).

S_{LS} - coeficiente final de difusão superficial(Kgf/cm^3).

γ_{LV}, γ_{SL}, γ_{SV} - energia superficial líquido-vapor, sólido-líquido e sólido-vapor, respectivamente (Kgf/cm).

W_{ad} - trabalho de adesão liga-porcelana(J/cm^2).

θ - ângulo de contato da porcelana sobre a liga(graus).

γ_l - tensão superficial do líquido na temperatura T(K) (Kgf/cm).

γ_{lo} - tensão superficial do líquido no zero absoluto (Kgf/cm).

T_c - temperatura no ponto crítico(K).

γ_s^d, γ_s^p - tensão superficial dispersiva e polar do sólido, respectivamente (Kgf/cm).

γ_l^d, γ_l^p - tensão superficial dispersiva e polar do líquido, respectivamente(Kgf/cm).

W_a - trabalho de adesão(J/cm^2).

W_a^d, W_a^p - componente dispersivo e polar do trabalho de adesão, respectivamente(J/cm^2).

LISTA DE FIGURAS

Figura 1.1 - Esquema de uma restauração liga-porcelana.....02

Figura 1.2 - (a) Vista anterior e lateral de um incisivo central sem preparo. (b) Vista anterior e lateral de um incisivo central preparado para receber a prótese liga-porcelana.....04

Figura 1.3 - (a) incisivo central com núcleo. (b) prótese cimentada.....04

Figura 1.4 - Esquema tridimensional da unidade silicato onde o átomo de silício aparece cercado por átomos de oxigênio.....15

Figura 1.5 - Esquema da formação da porcelana dentária.....17

Figura 1.6 - Micrografias de uma seção corada de porcelana polida. (a) alta fusão, (b) média fusão, (c) baixa fusão.....21

Figura 1.7 - Micrografia de uma seção de porcelana polida mostrando a porosidade de uma frita de média fusão, queimada a ar.....23

Figura 1.8 - Representação esquemática de seções de crescimento de filmes em ligas Ni-Cr a 1 atm de oxigênio à 600°C. (a) Ni-5Cr, 5min. (b)Ni-15Cr, 15min. (c) Ni-30Cr, 15min.....26

Figura 3.1 - Esquema do anel de fundição. (A) anel metálico, (B) tira de amianto, (C) padrões de cera, (D) base formadora do cadinho, (E) pino de cera formador do duto de alimentação. [45].....52

Figura 3.2 - Dimensões do corpo de prova para o teste de flexão.....57

Figura 3.3 - (a) Fotografia do dispositivo usado no ensaio de flexão. (b) corpos de prova.....58

Figura 3.4 - Esquema do equipamento usado no ensaio de molhamento.....60

Figura 3.5 - Posicionamento da amostra dentro do tubo de quartzo.....60

Figura 3.6 - Fotografia do equipamento usado no ensaio de molhemanto.....62

Figura 4.1 - Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão em quatro pontos.....64

Figura 4.2 - Gráfico de carga por deformação para as ligas Resistal P e Litecast B parcialmente recobertas de porcelana, registrado em ensaio de flexão em quatro pontos.....65

Figura 4.3 - Forças que atuam sobre uma molécula M em contato com uma superfície sólida. (a) líquido molha o sólido, (b) líquido não molha o sólido.....69

Figura 4.4 - Medida do ângulo de contato. (a) ângulo menor que 90 , (b) ângulo maior que 90 70

Figura 5.1 - Microestrutura da liga Resistal P, 20Kv -1000x ...82

Figura 5.2 - Microestrutura da liga Litecast B, 20Kv -1000x ...82

Figura 5.3 - Fotografia da interface Resistal P- porcelana em microscópio ótico, 200x.....84

Figura 5.4 - Fotografia da interface Litecast B- porcelana em microscópio ótico, 200x.....84

Figura 5.5 - Detalhe de uma trinca na porcelana unida à liga Resistal P, nucleada durante o teste de flexão....86

Figura 5.6 - Detalhe de uma trinca na porcelana unida à liga Litecast B, nucleada durante o teste de flexão....86

Figura 5.7 - Fotografia da interface liga Resistal P - porcelana em MEV, 5000x.....88

Figura 5.8 - Fotografia da interface liga Litecast B - porcelana em MEV, 5000x.....88

Figura 5.9 - Detalhe da interface liga Resistal P- porcelana, após o destacamento da porcelana durante o ensaio de flexão. 32x, 100x.....91

Figura 5.10 - Detalhe da interface liga Litecast B- porcelana, após o destacamento da porcelana durante o ensaio de flexão. 32x, 100x.....92

Figura 5.11 - Fotografia ampliada da gota de porcelana sobre a liga Resistal P, obtida durante o ensaio de molhamento e medida dos ângulos.....93

Figura 5.12 - Ângulo de contato Resistal P- porcelana em função da temperatura de queima da porcelana.....97

Figura 5.13 - Ângulo de contato Litecast B- porcelana em função da temperatura de queima da porcelana.....98

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1 - Classificação da porcelana por temperatura de maturação.....20

Tabela 3.1 - Ligas Comerciais 50

Tabela 3.2 - Propriedades Físicas.[51].....50

Tabela 3.3 - Porcelana Dentária 51

Tabela 3.4 - Procedimento para a queima da porcelana Duceram ..55

Tabela 5.1 - Composição das ligas; fonte: Telebrás.....80

Tabela 5.2 - Composição química fornecida pelos fabricantes....80

Tabela 5.3 - Valores de dureza Vickers para as ligas fundidas para fabricação dos corpos de prova.....81

Tabela 5.4 - Valores de dureza Vickers para as ligas não fundidas para fabricação dos corpos de prova.....81

Tabela 5.5 - Valores de P (carga máxima) registrados no ensaio de flexão em quatro pontos.....89

Tabela 5.6 - Valor da tensão de ruptura para cada liga e sua respectiva faixa de BSR.....90

Tabela 5.7 - Valores dos ângulos de molhamento para o sistema Resistal P- porcelana.....94

Tabela 5.8 - Valores dos ângulos de molhamento para o sistema Litecast B- porcelana.....95

Tabela 5.9 - Médias dos ângulos de molhamento para o sistema liga- porcelana.....96

1 - INTRODUÇÃO

1.1 - PRÓTESE METAL-CERAMICA

Ocorreu um desenvolvimento significante no uso de porcelana em 1956 com a sua adesão à certas ligas de ouro para formar próteses. Inicialmente, o metal para união da porcelana havia sido de ligas irídio-platina e paládio. A adesão da porcelana à ligas de ouro, permitiu a combinação da estética da porcelana e a dutilidade, força e resistência da liga de ouro. Muitas das ligas metálicas alternativas, eram difíceis de fundir e produziam um ajuste deficiente. No começo dos anos 60, houve melhora considerável nas técnicas, métodos e materiais usados para porcelana unida a ligas metálicas. Aproximadamente 35% de todas as próteses fixas e coroas construídas nos Estados Unidos em 1964, foram de porcelana fundida. Dez anos mais tarde, essa porcentagem seria de aproximadamente 90%. Nos anos 80, bem mais de 40% de tais restaurações seriam de porcelana fundida a ligas de metal base (níquel-cromo). Esses sistemas são extremamente populares na atualidade e comumente referidos como restaurações de porcelana fundida sobre metal ou metalocerâmica, originalmente desenvolvidos com a intensão de produzir uma restauração que combinasse as qualidades estéticas da cerâmica e as propriedades físicas superiores do metal fundido.

Uma prótese liga-porcelana é constituída basicamente de um corpo metálico (coping), revestido de porcelana dentária. Esse revestimento é constituído pelas camadas de opaco, dentina (porcelana de corpo), incisal e esmalte (glaze), como mostra a

Figura 1.1.

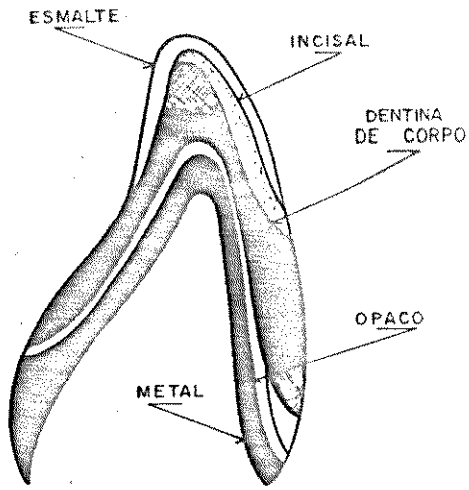

Figura 1.1 - Esquema de uma restauração liga-porcelana.[1]

O corpo metálico é obtido através da técnica de fundição por cera perdida. A camada de opaco, constituída de vidros feldspáticos com adição de B_2O_3, K_2O, Na_2O e CaO, é responsável pela união liga-porcelana e mascara a cor do corpo metálico. A segunda camada de dentina é constituída de vidros feldspáticos coloridos que determinam a cor da prótese acabada. Uma camada de incisal é aplicada na parte onde deseja-se alta translucência,

geralmente nas partes mais finas do dente. O esmalte altamente transluscente, é aplicado como acabamento para dar brilho semelhante ao dente natural e fechar os poros da porcelana.

A prótese pronta é cimentada no dente preparado, quando ainda é possível uma recuperação parcial do mesmo (Figura 1.2), ou em um núcleo metálico, colocado no lugar do dente extraído (Figura 1.3).

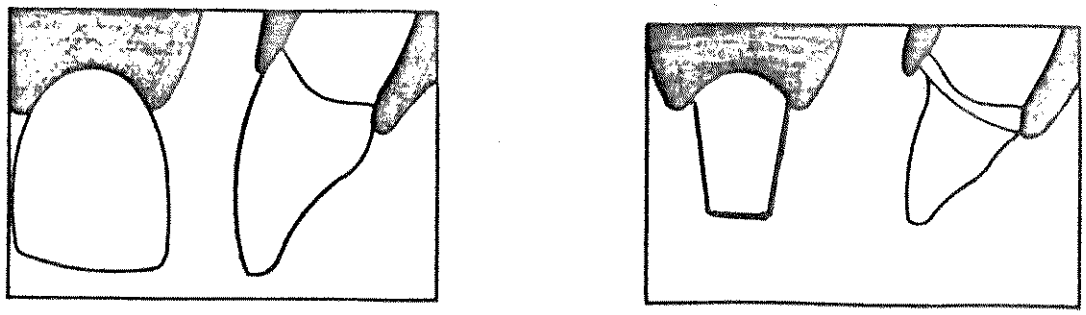

Figura 1.2 - (a) Vista anterior e lateral de um incisivo central sem preparo. (b) Vista anterior e lateral de um incisivo central preparado para receber a prótese liga-porcelana.[1]

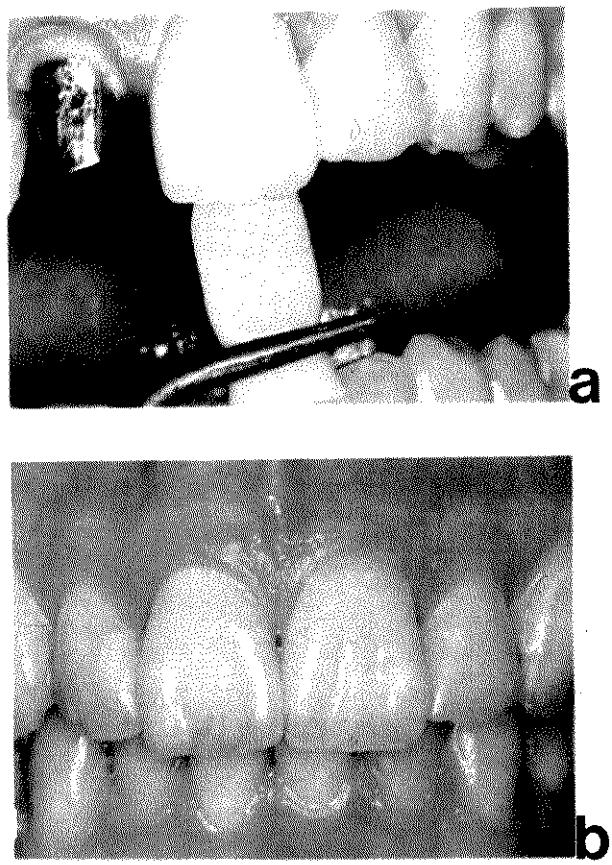

Figura 1.3 - (a) incisivo central com pino. (b) prótese cimentada.[1]

1.2 - LIGAS USADAS EM PRÓTESE LIGA-PORCELANA

Os metais nobres usados em próteses odontológicas incluem ouro, platina, paládio, ródio, rutênio, irídio e ósmio. Normalmente, todas as ligas nobres são baseadas em ouro ou paládio. A maioria das classificações usadas para essas ligas, não é útil para o julgamento de propriedades fisicas como características de manuseio, resistência à flexão, compatibilidade com a porcelana. Existe uma classificação baseada nos elementos principais contidos na liga listados em ordem decrescente de quantidade. Os elementos que auxiliam a adesão liga-porcelana através da formação de óxidos como o estanho, estão presentes na maioria das ligas. A prata não é considerada metal nobre em termos odontológicos, pois metais como o ouro, platina e paládio não oxidam com tanta facilidade e são resistentes a manchas e corrosão intraoral. As ligas usadas em próteses dentárias, são comentadas a seguir.

Ligas de Ouro-Platina-Paládio

Podem ser brancas ou amarelas e conter até 5% em peso de prata, quantidade insuficiente para provocar descoloração detectável na porcelana. São termicamente compatíveis com a maioria das porcelanas comerciais e geralmente promovem excelente adesão. Apresentam, no entanto, baixa resistência à manchas nas temperaturas de queima da porcelana. Variam no conteúdo de ouro entre 75 a 80%. Os elementos oxidantes Sn, In ou Fe são adicionados na composição para promover adesão à porcelana. Entretanto, devido ao seu alto custo e às propriedades favoráveis

das outras ligas, estas ligas não são usadas com frequência.

Ligas Ouro-Paládio-Prata (baixo teor conteúdo de prata)

Contêm de 5 a 11,0% em peso de Ag, sendo alternativa econômica para as ligas Au-Pt-Pd ou Au-Pd-Pt. Têm excelente resistência à corrosão e pouca contração térmica. A principal desvantagem dessa liga é a descoloração da porcelana devido à presença de prata. O mecanismo de descoloração da porcelana não está ainda esclarecido, embora algumas teorias já tenham sido desenvolvidas. O termo "esverdeado" é usado para refência à esse fenômeno. Sabe-se que a concentração e tamanho total das particulas de prata afetam a coloração final. Acredita-se que a extensão da coloração da porcelana é mais severa para ligas com alto teor de prata, procedimentos de queima múltiplos, temperaturas mais elevadas, áreas de contato entre a porcelana de corpo e a liga, ciclos de queima à vácuo e com certas marcas de porcelana.

Ligas Ouro-Prata-Paládio (alto conteúdo de prata)

As ligas contendo 12% de Ag ou mais, servem aproximadamente 20% do atual mercado de ligas.Incluem ligas Au-Pd-Ag, Pd-Au-Ag e Pd-Ag. As ligas Au-Pd com alto teor de prata (12 a 22%) têm sido alternativas populares para ligas com alto teor de ouro, apesar de seu potencial para descoloração da porcelana. Estas ligas são brancas e possuem boas propriedades físicas. Comumente contêm entre 39 e 53% de Au e entre 25 e 35% de paládio. Têm uma dureza em torno de 220 HV, um escoamento de 56,2 Kgf/mm^2 e um valor de alongamento de 10%. Comparada com uma liga de Ni-Cr-Be com uma dureza de 350 HV, um escoamento de 42,9 Kgf/mm^2, e um valor de

alongamento de 9%, a liga de ouro seria mais fácil de desgastar e polir, baseando-se em sua menor dureza. Essas ligas possuem menor módulo de elasticidade que ligas de metal base e isso pode permitir ocorrência de maior deformação elástica durante o resfriamento. Com a adição de maiores quantidades de paládio em ligas Au-Ag-Pd, os limites de fundição são elevados para acima daqueles das ligas Au-Pt-Pd. Desta forma, espera-se uma maior resistência à deformação por fluência em temperaturas elevadas.

Ligas Ouro-Paládio

A primeira liga deste tipo, Olympia, foi introduzida em 1977. Sua principal função era contornar o efeito da descoloração da porcelana pela prata e diminuir a expansão térmica da liga no sistema liga-porcelana. Quando usadas com porcelanas compatíveis, as ligas Au-Pd são consideradas quase ideais em comparação com outras ligas de metal nobre. Como não contêm prata, sua capacidade estética é muito boa. Têm uma boa resistência ao cisalhamento e sua fundibilidade, resistência à corrosão e adesão à porcelana são excelentes. As ligas desse tipo têm dureza de aproximadamente 200 HV, um escoamento de 58,4 Kgf/mm^2 e um alongamento de 20%. O conteúdo de ouro varia de 45 a 50% e o de paládio de 37 a 45%. Os elementos oxidantes são índio e estanho. Todas são brancas.

Ligas Paládio-Ouro

Poucas dessas ligas encontram-se disponíveis no mercado. Não contêm prata, portanto, não provocam descoloração da porcelana. Existem poucos dados sobre seu desempenho laboratorial e clínico.

Suas propriedades físicas são similares às das ligas Au-Pd. A compatibilidade ainda não foi relatada na literatura odontológica.

Ligas Prata-Paládio

Esta liga foi introduzida no mercado norte americano em 1974, como a primeira liga de metal nobre não contendo ouro para restaurações liga-porcelana. As composições variam de 53 a 61% em peso de Pd e de 28 a 40% em peso de Ag. Como elementos oxidantes, adiciona-se a essa liga estanho ou índio. O paládio aumenta a temperatura de fundição, mas abaixa o coeficiente de expansão térmica da liga. Aumentando-se o teor de prata, a temperatura de fundição tende a baixar e o coeficiente de expansão térmica tende a aumentar. O efeito de descoloração da porcelana nestas ligas é mais severo, devido à quantidade de prata. A baixa densidade e o baixo custo dessas ligas tornam-as atrativas economicamente. A dureza está entre 170 e 180 HV , o limite de escoamento é de aproximadamente 47,1 Kgf/mm^2, e o elongamento é de 25% e é fácil de desgastar e polir. A adesão à porcelana é considerada aceitável, com uma boa compatibilidade.

Ligas Paládio-Cobre

Foram introduzidas no mercado recentemente e tem-se pouca informação a respeito de seu desempenho a longo prazo. Devido à sua temperatura de fundição baixa, de 1170 a 1190°C, podem ser susceptíveis à deformação em temperaturas de queima elevadas. Contêm entre 74 e 80% de Pd e entre 9 e 15% de Cu. Há certa preocupação quanto ao efeito citotóxico potencial do cobre liberado intraoralmente de certas ligas Pd-Cu. Os estudos sobre

este efeito estão inconcluídos até o presente. Devido à falta de uma aparência definida quando fundida, pode haver uma tendência para sobreaquecer a liga. Esse erro pode causar mudanças significantes nas propriedades da liga e um decréscimo na capacidade de adesão à porcelana. O limite de escoamento dessas ligas é de 116,7 Kgf/mm^2, valores de alongamento de 5 a 10% e valores de dureza tão altos como os das ligas de metal base. Tem-se relatado deformações de estruturas metálicas finas (0,1 mm) fabricadas com ligas Pd-Cu. Sua compatibilidade é considerada boa.

Ligas Paládio-Cobalto

Comparáveis em custo às ligas Pd-Ag e Pd-Cu. São as mais resistentes à flexão de todas as ligas de metal nobre. O conteúdo de paládio varia de 78 a 88% em peso e o cobalto varia de 4 a 10% em peso. Uma liga comercial contém 8% de gálio. As propriedades típicas são: dureza 250 HV, limite de escoamento 59,75 Kgf/mm^2, alongamento 20% e módulo de elasticidade 8,7 Kgf/mm^2. São ligas mais baratas que aquelas baseadas em ouro. Embora não contenham prata, podem provocar descoloração da porcelana devido à presença de cobalto. Algumas dessas ligas são difíceis de fundir. Há poucas informações sobre a força de adesão à porcelana ou a compatibilidade térmica. Têm geralmente um coeficiente de expansão térmica relativamente alto e supõe-se serem mais compatíveis com porcelanas de expansão mais alta.

As ligas de metal base tornaram-se populares nos anos 70, quando o preço do ouro elevou-se de forma a tornar inacessível à maioria da população, a utilização de próteses com estrutura de

metal nobre. Continuam a dominar o mercado devido às vantagens das propriedades.

Ligas Níquel-Cromo

Com base em sua composição, podem ser classificadas em Ni-Cr-Be ou Ni-Cr-B. Outros elementos são incluídos para melhorar as propriedades de manuseio como C, Mo, Al, Si, Fe, Ga, Ti, Nb, Sn e Mn. As ligas Ni-Cr-B durante a fundição, agrupam-se em uma única massa. As ligas Ni-Cr-Be têm alta fluidez e baixa temperatura de fusão que ajuda a reduzir reações entre liga e revestimento, simplificando a remoção do fundido do molde, a limpeza e o acabamento da peça. Quanto maior a temperatura de fundição da liga, maior a contração de fundição durante o resfriamento e mais difícil o ajuste da fundição. Os testes de fundição que tentam medir a fluidez de uma liga e sua habilidade em reproduzir detalhes, classificam, com frequência, as ligas contendo Be perto ou no topo da escala. Técnicas tem evoluído para compensar a menor densidade e a alta contração das ligas de cromo (2,3% das ligas de cromo contra 1,4% das ligas de ouro). Essas técnicas incluem uma volta a mais no braço da centrífuga, aumentando a velocidade de injeção da liga no molde, aumento na concentração do líquido quando mistura-se o revestimento e mudanças na base do anel de revestimento. O módulo de elasticidade varia de $15,5 \times 10^3$ Kgf/mm^2 a $19,7 \times 10^3$ Kgf/mm^2. Os valores de dureza estão entre 175 e 300 na escala Vickers.

Ligas Cobalto-Cromo

Foram especialmente desenvolvidas devido à preocupação sobre

a toxidez das ligas que contêm Ni e Be. Embora esses elementos sejam carcinogênicos, a exposição ao pó, durante o desgaste da liga, é considerada de risco para o protético. Precauções simples como o uso de um desgastador sobre uma bancada equipada com um coletor de pó ou o uso de uma máscara, são suficientes para proteger as pessoas que correm o risco de tal exposição. Essas ligas geralmente contêm maior quantidade de cromo que as ligas baseadas em níquel, aproximadamente 25% em peso, e talvez por isso, possuem uma maior resistência à corrosão. Elementos adicionais incluem C, W, Nb, Si, Mg, Ru, Al e Mo. Algumas ligas Co-Cr agrupam-se durante a fundição. São difíceis de limpar com a remoção do produto de reação liga-revestimento. Têm módulo de elasticidade em torno de $21,8 \times 10^3$ Kgf/mm^2. Os valores de dureza estão próximos de 335 na escala Vickers.[1]

1.3 - LIGAS Ni-Cr

Com o aumento do preço do ouro nos anos 70, a Odontologia voltou-se às alternativas, adaptando ligas não preciosas ou menos preciosas. A classe a que as ligas de base pertencem é a das ligas de cromo, uma vez que o cromo é comum a todas elas, conferindo resistência à corrosão. Outros elementos são adicionados para aumentar a resistência ou melhorar as características de manuseio de ligas Ni-Cr: Mo, Al, Si, Fe, Ti, Nb, Ga, Sn e Mn. Os agentes de adesão, que auxiliam na ligação liga-porcelana, consistem tipicamente de pó de alumínio e um vidro de baixa fusão, que é misturado com um catalisador orgânico e queimado na fundição. O agente de adesão é responsável pela

formação de um óxido aderente na superfície da liga[1].

O sucesso clínico das restaurações de porcelana fundida sobre liga depende das propriedades físicas de ambos os materiais[2].

Dentre as propriedades superiores encontradas nas ligas de Ni-Cr, em relação as de metais nobres, podemos citar:

-Metade da densidade, permitindo a obtenção de duas vezes o volume do material por unidade de peso a um custo bem menor[10].

-Módulo de elaticidade de duas a duas vezes e meia maior[4]. O módulo de elaticidade é uma medida da rigidez do material. Quanto maior o módulo, menor a deformação elástica resultante da aplicação de uma carga[5]. Isso permite a fabricação de estruturas de casquetes mais finos, preservando a estrutura dental e proporcionado um maior espaço para porcelana. Consegue-se desta forma, estética, adesão e contornos fisiológicos corretos[3].

-As microestruturas das ligas de Ni-Cr fundidas, são definidas durante a solidificação e permanecem relativamente imunes a tratamentos térmicos que ocorrem durante a confecção de próteses em laboratório[6].

-Alta temperatura de fusão, geralmente 100 a 260°C acima daquela da liga de ouro. Portanto, ligas de Ni-Cr têm uma maior resistência à deformação nas temperaturas requeridas para a queima da porcelana[7].

-Excelente resistência à corrosão, principalmente em ligas não contendo berílio[10].

-Baixo custo.

Existem, no entanto, algumas desvantagens no uso dessas

ligas:

-Contração sob resfriamento cerca de 60% maior que em ligas de ouro[8], portanto um revestimento deve sofrer uma expansão compatível.

-A condutividade térmica do Ni é aproximadamente quatro vezes menor que do ouro. Isso dificulta a obtenção de um fundido uniforme com essas ligas[7].

-São difíceis de dar acabamento devido à sua dureza[7].

-A adição de berílio às ligas de Ni-Cr, proporciona fusibilidade adequada, porém acarreta uma diminuição na resistência à corrosão, contribuindo para a liberação de níquel no meio bucal[8].

-Aquecimento prolongado ou intenso pode criar uma nova liga por evaporação de elementos importantes presentes em menor quantidade. Ligas não preciosas são muito mais sensíveis a pequenas mudanças em constituintes que ligas de ouro[7].

-A ligação com a porcelana e sua cor podem ser afetadas pela produção excessiva de óxidos[9].

-As ligas de Ni-Cr podem ser tóxicas em pacientes sensíveis ao níquel[9].

1.4 - PORCELANA DENTÁRIA

A palavra cerâmica é derivada do grego "keramikos" que significa "da terra". A cerâmica é, portanto, um mineral, normalmente um silicato, e pode ser definida como uma combinação de um ou mais metais com elemento não metálico, normalmente oxigênio.

As ligações atômicas na cerâmica têm caráter iônico e covalente. Essas ligações fortes são responsáveis pela grande estabilidade dos cerâmicos e promovem propriedades como dureza, alto módulo de elasticidade e resistência ao calor e ao ataque químico. Por outro lado, a natureza dessa ligação cria dificuldades para trabalhos em labaoratórios odontológicos, desde que todo material cerâmico é frágil (Figura 1.4).

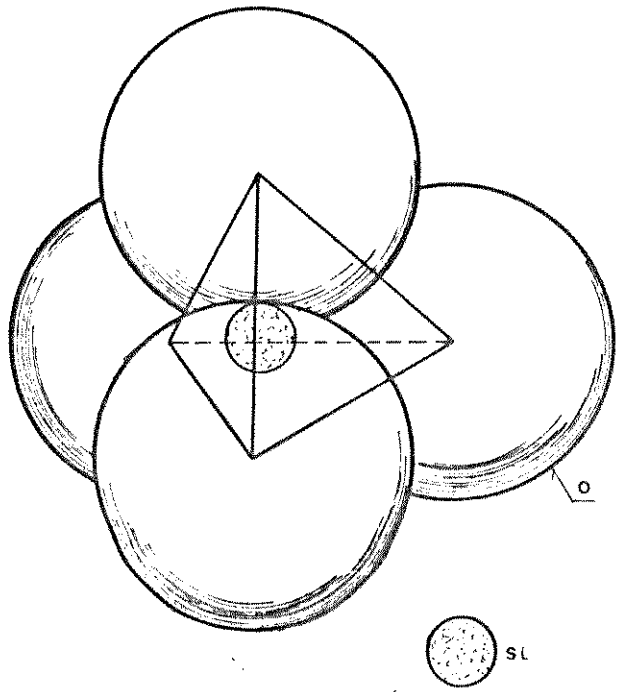

Figura 1.4 - Esquema tridimensional da unidade silicato onde o átomo de silício aparece cercado por átomos de oxigênio.[9]

A porcelana dentária, tendo uma natureza vítrea, é altamente não cristalina, e exibe pouca variação no arranjo atômico.

A única cerâmica verdadeiramente cristalina usada no presente para restaurações dentárias é a alumina (Al_2O_3), que é o mais duro e provavelmente o mais forte óxido conhecido. A dureza e resistência da alumina torna difícil seu trincamento, devido ao entrelaçamento natural de sua estrutura. Cerâmicas alumina usadas em odontologia são de alta pureza e consistem, geralmente, de no mínimo 95% de Al_2O_3. Uma pequena quantidade de agentes são adicionados para auxiliar a sinterização e pigmentos são adicionados para produzir uma coloração natural.

Essas aluminas têm excelente resistência à abrasão e ao ataque químico e são adequadas para serem trabalhadas em temperaturas acima de 1500°C. Isso significa que em temperatura de queima normal, usada em fornos para odontologia, (900°C a 1150°C) a alumina é completamente estável e não trinca ou flui. A alta resistência à tração é talvez a mais significante característica da alumina, já que falha por tração em porcelanas dentárias é o caso mais comum de fratura.

A porcelana dentária é, em parte, material vítreo. Vidros são mencionados como líquidos superesfriados ou como sólidos não cristalinos. Essa falta de cristalinidade distingui-o de outros sólidos, e sua estrutura atômica depende, não apenas da composição, mas também da história térmica. Forças de atrito inibindo a formação de novas configurações moleculares no vidro líquido, devem ser tão altas quanto possível. Isso pode ser conseguido por resfriamento rápido ou preferencialmente, para propósitos dentários, usando materiais que produzam alta viscosidade na fusão, como óxido de alumínio, Al_2O_3.

A porcelana dentária usa a rede básica de silício-oxigênio como matriz vítrea, mas propriedades adicionais como baixo ponto de fusão, alta viscosidade e resistência à devitrificação, são conseguidas pela adição de outros óxidos à rede SiO_4. Esses óxidos consistem geralmente de potássio, sódio, cálcio, alumínio e boro.

Óxidos de potássio, sódio e cálcio são usados como modificadores vítreos e atuam como elementos de fluxo, interrompendo a integridade da rede de SiO_4. A principal função desses elementos é diminuir a temperatura de amolecimento do

vidro, reduzindo a quantidade de ligações cruzadas entre oxigênio e os elementos formadores do vidro como o silício. O uso desses óxidos de metais alcalinos deve ser cuidadosamente controlado para preservar a rede de formação do vidro, caso contrário, problemas de devitrificação podem ocorrer. Esses óxidos são introduzidos no vidro fundido através de seus respectivos carbonatos os quais, sob aquecimento, transformam-se nos óxidos.

A adição de modificadores vítreos não apenas diminui o ponto de amolecimento da porcelana dentária, mas também diminui a viscosidade da mesma.

A dureza e viscosidade de um vidro, podem ser aumentadas pelo uso de um óxido intermediário como Al_2O_3, que é adicionado ao fundido na forma de seu hidróxido. O óxido bórico (B_2O_3) atua como um promovedor de fluxo e pode atuar como formador do vidro.

Uma porcelana dentária é formada como na Figura 1.5.

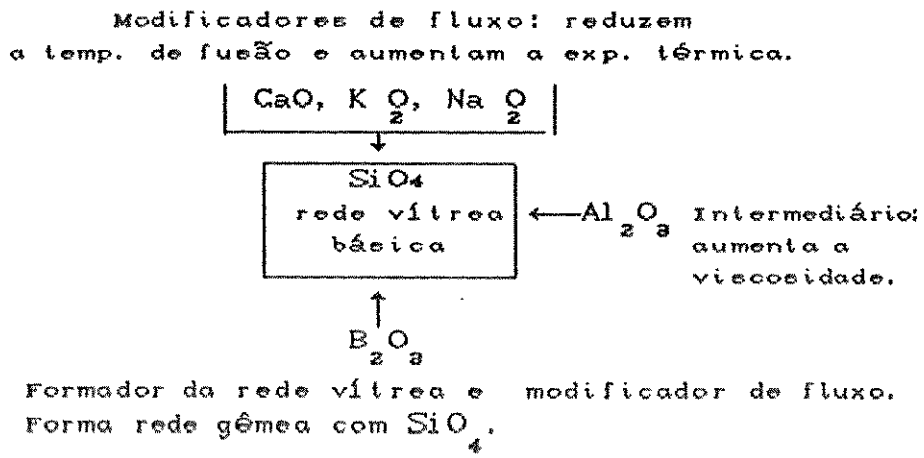

Figura 1.5 - Esquema da formação da porcelana dentária.[1]

A estabilidade do vidro é altamente dependente da rede de SiO_4 e as ligações covalentes não devem ser reduzidas de forma drástica, pois podem ocorrer problemas de estabilidade hidrolítica e devitrificação. A porcelana dentária deve conter, no mínimo, 60% de SiO_4. Os óxidos modificadores de fluxo, são adicionados cuidadosamente para promover propriedades como resistência ao fluxo piroplástico (fluxo demasiado), dureza, estabilidade hidrolítica, baixa temperatura de fusão e resistência à devitrificação.

Vitrificação, em termos cerâmicos, é o desenvolvimento de uma fase líquida, por reação ou fusão, a qual, sob resfriamento, promove a formação da fase vítrea. Quando muitos tetraedros SiO_4, formadores da fase vítrea na porcelana, são quebrados, o vidro pode cristalizar-se ou devitrificar-se. Devitrificação é frequentemente associada com alta expansão do vidro. A forma usual de aumentar a expansão térmica de um vidro é através da introdução de mais álcalis, particularmente soda (Na_2O). Alta expansão térmica é usada em técnica metal-cerâmica e o aumento de íons sódio e potássio, pode causar muitas quebras de tetraedros SiO_4. Essas porcelanas são, portanto, mais susceptíveis à problemas de devitrificação que as porcelanas mais comuns.

A devitrificação da porcelana de alta expansão pode ser vista quando um ofuscamento desenvolve-se na mesma, podendo acentuar-se a cada queima repetida. Uma vez que a porcelana tenha devitrificado, dificilmente formará uma superfície vitrificada.

O termo "frita" é usado para descrever o produto vítreo final resfriado. Os pós de matéria-prima (óxidos ou carbonatos), são misturados em um cadinho refratário e aquecidos a uma

temperatura bem acima da sua última temperatura de maturação, quando usados na fabricação da porcelana dentária. Os óxidos são fundidos juntos para formar uma massa vítrea, gases escapam e o fundido é resfriado em água. O vidro quente (vermelho) em contato com a água fria, quebra-se imediatamente em pedacinhos, chamados de frita, que são moidos em moinhos de bola, formando pós muito finos. Essa frita é colorida com a adição de fritas de cor que são preparadas com pigmentos resistentes, geralmente óxidos metálicos, dentro do vidro básico usado na fabricação da porcelana.

Os pigmentos de cor usados em porcelana dentária, podem ter a seguinte constituição:

Rosa: cromo-estanho ou cromo-alumina.

Amarelo: índio.

Azul: sais de cobalto.

Verde: óxido de cromo.

Cinza: óxido de ferro (preto) ou platina (cinza).

A adição de pigmentos de cor, no entanto, não é suficiente para provocar uma aparência como a do dente, desde que a translucência da porcelana é muito alta. Adição de agentes opacificadores é, portanto, uma operação delicada, particularmente quando deseja-se o efeito de sombras na prótese liga-porcelana.

Um agente opacificador geralmente consiste de um óxido metálico com partículas muito finas (<5μm), para prevenir manchas na porcelana. Os óxidos usados são: cério, titânio e zircônio. O zircônio é o opacificador mais usado e é geralmente adicionado com a frita colorida, durante a preparação final da porcelana.

Os modificadores de cor são fornecidos em estojos com a

porcelana dentária e são usados para obter efeitos na porção gengival do dente ou para detalhes no corpo da prótese.

O propósito do vitrificante industrial (glaze), é selar os poros abertos na superfície da porcelana queimada. Esses vitrificantes consistem de pó de vidro incolor, que pode ser aplicado à superfície da porcelana queimada, para produzir uma superfície vitrificada.

A classificação padrão da porcelana dentária é usada apenas por conveniência, e divide-a em três faixas de temperatura, de acordo com a British Standard 5612 (Tabela 6.1).[24]

Tabela 1.1 - Classificação da porcelana por temperatura de maturação.

Temperatura de Maturação	
Alta	1200-1400°C
Média	1050-1200°C
Baixa	800-1050°C

Micrografias de secções de material de frita de porcelana dos tipos de alta, média e baixa fusão, são apresentadas na Figura 1.6.

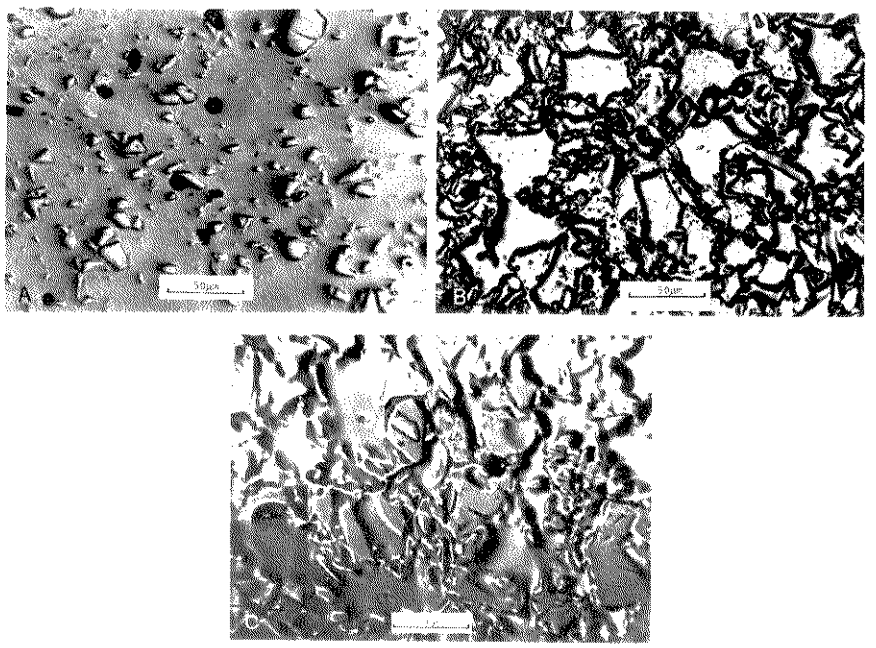

Figura 1.6 - Micrografias de uma seção corada de porcelana polida. (a) alta fusão, (b) média fusão, (c) baixa fusão.[4]

Partículas de quartzo distintas podem ser vistas na matriz vítrea da porcelana de alta fusão, usada para a fabricação de prótese no final dos anos 30. As porcelanas mais modernas de média e baixa fusão, ilustram uma frita com uma fase vítrea contínua unindo a frita não dissolvida, não contendo a fase de quartzo cristalino.

A fabricação da porcelana dentária depende de alta especialização e os detalhes precisos da fabricação dos pós são mantidos em segredo. A composição e as técnicas de fabricação têm evoluído por muitos anos, geralmente por processos práticos de tentativas e erros.

No final dos anos 40 e começo dos 50, as porcelanas de média e baixa fusão tornaram-se mais populares. A busca por temperaturas de fusão mais baixas foi amplamente influenciada pela instabilidade dos pigmentos em altas temperaturas.

No final dos anos 40, foi introduzida a queima à vácuo da porcelana dentária, baixando a quantidade de ar retido e melhorando a translucidez. Verificou-se, no entanto, não haver aumento na resistência da porclena quando queimada à vácuo. A micrografia de uma secção polida de uma porcelana dentária queimada a ar, Figura 1.7, mostra a grande porosidade esférica dispersa ao acaso. Esse exemplo tem de 7 a 10% de porosidade por volume, com poros variando de 20 a 30μm.

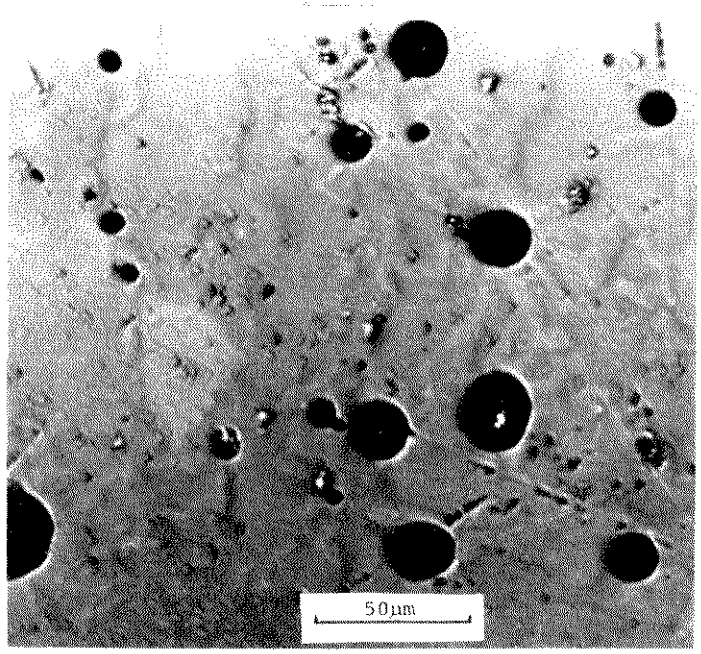

Figura 1.7 - Micrografia de uma seção de porcelana polida mostrando a porosidade de uma frita de média fusão, queimada a ar.[1]

O uso da porcelana dentária sofreu um declínio entre 1940 e 1950, devido à introdução das resinas acrílicas. Esse material foi usado para coroas, restaurações anteriores e para base de prótese total. Entretanto, percebeu-se que estes materiais plásticos não eram ideais devido ao seu coeficiente de expansão térmica, contração de polimerização, instabilidade de cor, resistência à abrasão e módulo de elasticidade baixos.[1]

1.5 - MECANISMOS DE ADESÃO LIGA-PORCELANA

A liga e a porcelana usadas em conjunto devem ser compatíveis. Essa compatibilidade é testada através da aderência da porcelana à liga. Uma forte ligação liga-porcelana é essencial para a resistência do sistema. Os mecanismos de ligação são classificados em: retenção mecânica, forças de van der Waals, força compressiva e ligação química.

Retenção Mecânica: entrelaçamento na iterface entre metal e vidro. A produção de uma rugosidade irregular na superfície metálica, como por abrasão, faz com que a resistência da união aumente, mas não de forma significativa. Essa resistência pode ser apenas parcialmente atribuída à retenção mecânica.

Forças de van der Waals: é uma ligação causada pela atração eletrostática mútua entre dois átomos que se aproximam guardando uma distância, na qual ligação química não ocorre. Mais fraca que uma ligação química, é insignificante como um mecanismo de ligação entre liga e porcelana. No entanto, devido à ligação química ocorrer depois da distância entre os átomos tornar-se curta o bastante, a força de van der Waals é importante, embora

indiretamente.

Força Compressiva: causada por diferenças em expansão térmica entre a liga e a porcelana. Os valores da força da ligação para força compressiva estão na faixa de 70-80 Kgf/cm^2, se elementos aditivos estão presentes ou não. Essa ligação poderia ser atribuída a um fator que é diferente e independente da ligações química e mecânica.

Ligação Química: resultante do compartilhamento de elétrons na interface de fusão entre a liga e a porcelana, produzindo uma força de ligação. Na interface, óxidos como SnO_2, NiO e Cr_2O_3, produzidos por oxidação seletiva durante o aquecimento, dissolvem-se na porcelana para formar ligações através de átomos de oxigênio[a]. Responsável de forma mais significante que as demais, a ligação química contribui com cerca de 52% da força de ligação global.

O procedimento comum à maioria das ligas é a pré-oxidação, seguida por jateamento, antes da aplicação da porcelana. Essa pré-oxidação é geralmente sugerida pelo fabricante. Durante esse processo, elementos facilmente oxidáveis, ou seja, aqueles com alta energia livre de oxidação, difundem para a superfície da liga e combinam com oxigênio (Figura 1.9). Oxidação no ar, mais do que no vácuo, pode levar à formação de uma camada excessiva de óxidos. Mudando-se a atmosfera de oxidação pode-se até influenciar o tipo de óxido a ser formado[6].

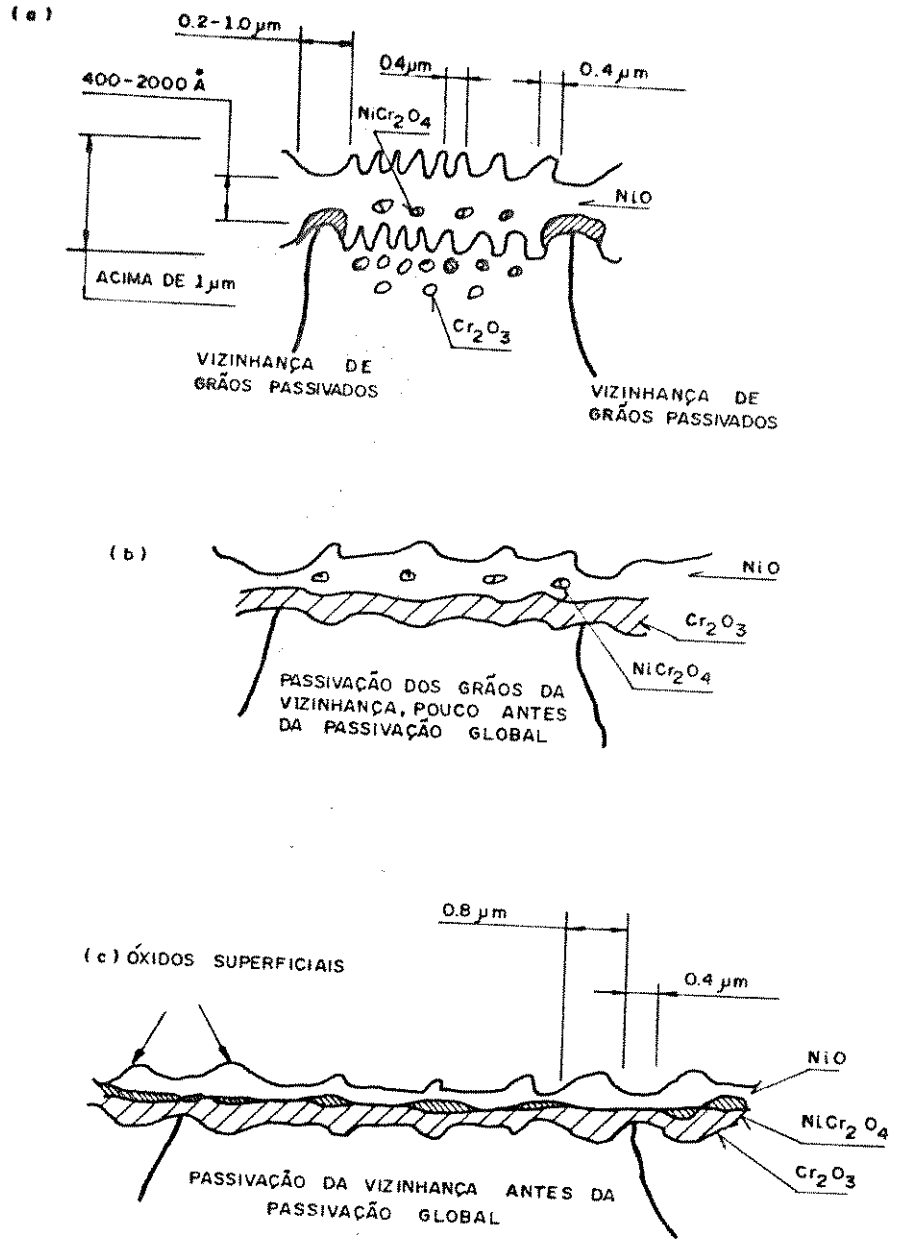

Figura 1.8 - Representação esquemática de seções de crescimento de filmes em ligas Ni-Cr a 1 atm de oxigênio à 600°C. (a) Ni-5Cr, 5min. (b) Ni-15Cr, 15min. (c) Ni-30Cr, 15min.[38]

Oxidação excessiva, observada em ligas de Ni-Cr, diminui a resistência da união liga-porcelana, pela camada espessa, onde a fratura se processa facilmente. Além disso, a expansão térmica do óxido, diferente da porcelana e da liga, gera tensões diferenciadas durante o aquecimento e resfriamento, levando à fratura na interface liga-óxido metálico ou óxido metálico-porcelana[11].

Na oxidação excessiva de Ni-20Cr, o primeiro óxido a formar-se é o NiO. Apesar do íon cromo ser mais reativo em presença de oxigênio que íon o níquel, este segundo está presente em maior quantidade, superando por isso a reatividade do cromo. NiO não é um óxido muito protetor comparado ao Cr_2O_3 e a taxa inicial de oxidação é justamente alta. A formação do NiO é acompanhada de um enriquecimento do substrato por Cr, imediatamente abaixo do filme de NiO. O Cr é então preferencialmente oxidado nesta região, para formar um filme contínuo de Cr_2O_3. O conteúdo de Cr , 20%, está acima da composição crítica necessária para formar uma camada contínua por oxidação interna em temperatura acima de 900°C. Uma vez formado o filme de Cr_2O_3, sua espessura aumenta lentamente com o tempo. A solubilidade do Ni em Cr_2O_3 é muito baixa e muito pouca difusão de Ni ocorre através desse filme. Portanto, o crescimento do NiO é efetivamente alterado e a oxidação progride mais pela formação adicional de Cr_2O_3. No entanto, uma camada de NiO adjacente é termodinamicamente instável a altas temperaturas e a seguinte reação ocorre:

$$NiO + Cr_2O_3 = NiCr_2O_4 \qquad (1.1)$$

Os demais constituintes da liga têm muito pouca ou nenhuma influência sobre a oxidação, por estarem em muito baixa concentração[12]. De forma discreta, encontra-se óxidos como SiO_2, Al_2O_3, $MnCr_2O_4$, MnO, quando Si, Al e Mn estão presentes na liga[13].

O óxido sobre a superfície metálica promove condições para a adesão da porcelana. Funciona como uma ponte de união para que ocorra a ligação liga-porcelana. As ligas de Ni-Cr exibem maior oxidação que ligas nobres. A resistência de adesão do óxido varia para cada liga usada com porcelana fundida[14].

Quando os óxidos combinam com a porcelana, esta sofre uma redução no coeficiente de expansão térmica. Desta forma, quaisquer sistemas liga-porcelana devem possuir metais base que produzam óxidos tendo como requisitos: formar uma fina camada sobre a liga, mas ainda ser suficiente para colocar a porcelana em contato atômico; deve ter boa adesão à superfície da liga; deve reagir com a porcelana, mas fazendo, não deve alterar de forma apreciável aquelas características da porcelana que são importantes para o sucesso do produto final como, expansão térmica, resistência, cor e opacificidade, e não deve produzir efeitos tóxicos na vizinhança do osso.[9]

Algumas ligas de Ni-Cr comercialmente usadas, têm uma pequena quantidade de Be em sua composição. O Be pode baixar efetivamente o ponto de fusão e pode aumentar a fluidez e a fundibilidade da liga. No entanto, acredita-se que pode diminuir a resistência à corrosão. Isso é desfavorável, pois ocorre liberação de íons Ni, tóxico ao contato, e íons Be carcinogênico,

quando ligas Ni-Cr-Be sofrem corrosão.

A passivação da superfície metálica é um meio bastante efetivo para diminuir a taxa de corrosão, e a tendência à passivação é fortemente influenciada pelo tipo e quantidade de elementos ligantes. Cromo, em particular, é conhecido como o maior constituinte do filme passivo sobre a superfície de ligas Ni-Cr, e promove um efeito benéfico sobre a redução da taxa de corrosão. Outros elementos da liga podem ser incorporados na estrutura do filme passivo e podem causar mudanças benéficas ou não nas características eletroquímicas desse filme. Molibidênio e manganês melhoram a resistência à corrosão por pite do filme, enquanto que o berílio tem uma ação prejudicial. Uma baixa porcentagem de Be, como 0,5% em peso, pode diminuir de forma expressiva a proteção ao ataque do filme.

Acredita-se que o Be tem um efeito negativo sobre a cinética de repassivação, dificultando o desenvolvimento do filme passivo. Análise da microestrutura fundida de ligas dentárias, mostram que braços dendríticos de composição Ni-Cr, são formados quando ocorre solidificação a partir do ponto de fusão. A quantidade de estrutura eutética Ni-Be, aumenta com o aumento na adição de Be, na liga. Exame da superfície corroída dessas ligas, revela que essa estrutura eutética, Ni-Be, é preferencialmente atacada, indicando que a resistência à corrosão é diminuida à medida que o conteúdo de berílio, adicionado à liga, aumenta[15].

A ligação química resulta do fato de metal e vidro, juntos na interface de fusão, compartilharem elétrons para produzir uma força de ligação[3].

O vidro que penetrou na camada de óxidos, fica saturado com Cr_2O_3. Ao atingir a interface, dissolvido no vidro, reage com Cr para formar CrO em solução de acordo com a reação:

$$Cr^{\circ} + Cr_2O_{3(gl)} \longrightarrow 3CrO_{(gl)} \qquad (1.2)$$

A porcelana contém uma pequena quantidade de SnO_2 como opacificador. Uma reação redox pode acontecer entre o CrO e o SnO_2, para formar Cr_2O_3 e SnO dentro da porcelana, contribuindo para manter a saturação da porcelana com Cr_2O_3 na interface, de acordo com a reação 1.3.

$$2CrO + SnO_{2(gl)} \longrightarrow Cr_2O_{3(gl)} + SnO \qquad (1.3)$$

O significado dessa saturação é que uma ligação química é conseguida e mantida com a liga e a interface. Portanto, o SnO_2 beneficia a ligação química além de ser opacificador[18].

1.6 - COMPATIBILIDADE LIGA-PORCELANA

Uma preocupação em relação aos sistemas liga-porcelana é o desenvolvimento de rachaduras, quando em uso, na porcelana. Isso ocorre, provavelamente, devido às tensões de cisalhamento e residuais muito altas dentro da porcelana durante a conclusão do ciclo de vitrificação. As tensões de incompatibilidade são tanto transientes como residuais e começam a desenvolver-se devido a uma diferença nos coeficientes de expansão térmica. A tensão instantânea em uma dada temperatura durante o ciclo de

resfriamento é denominada tensão transiente e a distribuição de tensão existente na temperatura ambiente é chamada tensão residual. Mesmo que a tensão transiente, em algum ponto, não tenha provocado falhas visíveis, uma alta tensão residual pode permanecer na estrutura de porcelana quando a prótese for entregue ao dentista pelo técnico de laboratório.

Os sistemas incompatíveis são aqueles que têm demonstrado um número maior que a média de falhas por fratura da porcelana, durante a fabricação. Embora nem todos as restaurações preparadas com sistemas incompatíveis fraturem sob condições ideais no laboratório, podem ter sustentado alta tensão residual. Como a resistência à tração (52MPa ou 5,30 Kgf/mm^2) e a resistência ao cisalhamento (128MPa ou 13,05 Kgf/mm^2), de uma porcelana odontológica típica de baixa fusão, são baixas em relação à sua resistência à compressão (350MPa ou 35,7 Kgf/mm^2), uma falha prematura sob tensões intraorais de cisalhamento pode ocorrer. Os fracassos por incompatibilidade podem resultar de sistemas compatíveis ou incompatíveis quando são usadas taxas de resfriamento atípicas, proporção da espessura porcelana-liga excessiva, geometria da estrutura metálica imprópria ou quando o número de ciclos de queima excede o recomendado pelo fabricante da porcelana.[48]

1.7 - OBJETIVOS

Muitos estudos da interface liga-porcelana vem sendo realizados, com o objetivo de conhecer os elementos que participam da ligação química, uma vez que o sucesso das restaurações depende do nível de adesão entre os materiais.

Para este trabalho, selecionaremos uma liga Ni-Cr, uma Ni-Cr-Be e uma porcelana, largamente usados em próteses metal-cerâmica, com os seguintes objetivos:

1 - Analisar a microestrutura das ligas prontas para receber a porcelana, a fim de identificar as diferenças entre elas, ocasionadas pela adição de berílio na liga Litecast B.

2 - Analisar as interfaces liga-porcelana através de microscopia ótica e eletrônica, verificando a influência da espessura da camada de óxidos na falha da união liga-porcelana.

3 - Comparar a resistência da união entre as ligas e a porcelana, através do ensaio de flexão em quatro pontos e verificar a validade e reprodutibilidade deste ensaio para sistemas metal-cerâmica.

4 - Comparar a afinidade das ligas com a porcelana através do ensaio de molhamento.

2 - REVISÃO BIBLIOGRAFICA

Johnston et al[25], em 1956, realizaram testes de corrosão, penetração, adesão e resistência à flexão de porcelana sobre liga de ouro. Para o teste de flexão, uma barra de liga de (1/4 pol^2 de área transversal por 1 pol de comprimento, com porcelana nas extremidades e carregada aplicada no centro até que ocorreu ruptura.

O módulo de ruptura, em lb/pol, foi dado pela fórmula:

$$M = 1,5\ I\ \frac{W}{b\ h^2} \qquad (2.1)$$

onde: M = módulo de ruptura

I = distância entre os apoios, em pol.

W = carga de ruptura

b = largura da amostra em pol.

h = comprimento da amostra em pol.

Segundo os autores, a porcelana fundida à liga foi difícil quebrar quando aquecida e mergulhada em água, e quando quebrou, um exame mostrou que a fratura ocorreu na porcelana, indicando que a união foi mais resistente que a porcelana.

KNAP E RYCE[26], em 1966, fizeram um estudo qualitativo de resistência da união metal-cerâmica, analisando o efeito da atmosfera na queima de porcelana. As amostras em forma de pino, com porcelana aplicada em toda sua extensão foram tracionadas em

uma máquina Instron. A queima da porcelana foi realizada no ar, à vácuo e em atmosfera de oxigênio com 5 lb de pressão. Fisicamente, as amostras queimadas em ar e oxigênio apresentaram a superfície da porcelana densa enquanto que as queimadas à vácuo apresentaram uma superfície porosa. O teste foi avaliado através de uma representação gráfica da energia necessária para formar o núcleo de fratura na interface metal-porcelana e propagar a fratura através da seção anelar da cerâmica. O estudo sugeriu um método e avaliação de energia necessária para iniciar e propagar a fratura no revestimento cerâmico sobre um metal sob tensão. Os resultados mostraram que o maior valor de resistência ocorreu quando a cerâmica foi queimada em atmosfera de oxigênio, e o menor à vácuo.

Em 1966, LAVINE e CUSTER[27], empregaram um teste que desenvolveu uma força transversa ao metal, com as forças resultantes dirigidas à porcelana. Certos procedimentos foram feitos para determinar as variáveis que promoveriam uma ligação ótima. Duas variáveis foram testadas: rugosidade superficial comparada às amostras não tratadas superficialmente e queima de porcelana com e sem vácuo. Concluíram que as amostras com maior rugosidade superficial antes da aplicação da porcelana apresentaram de 13 a 15% mais resistência e as queimadas sob vácuo apresentaram resistência de união 11% maior que a porcelana queimada no ar.

DOUGLASS e ARMIJO[12], em 1970, realizaram um estudo metalográfico de filmes formados sobre ligas, onde baixou-se a quantidade de manganês de 1,70 para 0,01% e aumentou-se a quantidade de silício de 0,3 para 1,39%, concluindo que ligas de baixo Mn e alto Si formaram predominantemente Al_2O_3 e as ligas de alto Mn e baixo Si formaram uma quantidade significante de $MnCr_2O_4$ em adição a NiO e Cr_2O_3. As crostas formadas durante a oxidação de todas as ligas com níquel como base foram do tipo compacto. Foi perdida a camada externa de NiO devido ao lascamento extensivo. As micrografias quase sempre mostraram a camada de Cr_2O_3 intacta. As crostas sobre a liga de Ni-20Cr, mostraram-se como um filme uniforme de Cr_2O_3. Concluiram que a adição de Mn à liga tem pequeno efeito a um nível de 1%, mas a 3% faz uma diferença considerável na estrutura da camada de oxidação. A adição de Si reduz a taxa de oxidação em todas as temperaturas, embora os filmes formados sejam muito susceptíveis ao lascamento quando resfriados da temperatura de oxidação.

No mesmo ano CHATTOPADHYAY e WOOD[28] ilustraram em um diagrama como se dá o crescimento de filmes óxidos para ligas de Ni-Cr, oxidadas em 1 atm a 600°C, nas condições: Ni-5Cr durante 5 min; Ni-15Cr durante 15 min e Ni-30Cr durante 15 min. Em todos os casos, uma camada externa de NiO foi formada. A quantidade de $NiCr_2O_4$ aumentou com o tempo e o conteúdo de Cr na liga. Uma camada de Cr_2O_3 foi eventualmente formada para Ni-15 e 30 Cr, mas não para Ni-5Cr. O cromo difundiu-se mais rapidamente que o

níquel.

Em 1971, MUNFORD e RIDGE[29], descreveram propriedades dos materiais necessárias para combinação metal-cerâmica. O ponto de fusão do metal deve ser suficientemente alto para manter sua dimensão e forma no ponto de fusão da porcelana, o coficiente de expansão térmica entre metal e porcelana devem ser próximos para que não haja fratura da porcelana. É essencial que o metal seja tão duro quanto possível para prevenir deformação sob condições das forças exercidas na boca durante a mastigação, ou seja, deve ter alto módulo de elasticidade. Os autores afirmam ainda que para se obter uma melhor união da porcelana com a superfície metálica, esta deve estar limpa, livre de contaminantes orgânicos e de gases que possam ser absorvidos durante a fundição, pois podem ser liberados durante a queima da porcelana, formando bolhas, resultando em falhas na porcelana e na união.

Com o propósito de obter uma comparação entre a resistência de união da liga de ouro e a liga de metal não precioso, SCED e MCLEAN[30], em 1972, fizeram experimentos com ligas de Ni-Cr (Wiron), de Co-Cr e de ouro. As amostras foram feitas em forma de haste metálica com a porcelana aplicada em uma das extremidades submetida à tração. Como conclusão dos ensaios realizados notou-se que a resistência da união liga de ouro-porcelana foi considerada satisfatória e a fratura ocorreu através da porcelana. Com as ligas de metal base, a fratura

UNICAMP
BIBLIOTECA CENTRAL

deu-se na interface da porcelana/liga; os óxidos de cromo podem reduzir o coeficiente de expansão térmica da porcelana a um nível inaceitável; se a formação de óxido de cromo for suprimida pelo controle da atmosfera, é provável que ocorra redução química direta de alguns constituintes da porcelana pelo cromo, com óxido de cromo como um dos produtos.

MOFFA et al[2], em 1973, avaliaram as propriedades físicas de duas ligas não preciosas, Jel-Span e Ultratek. Uma liga de ouro convencional Ceramco foi usada como base de comparação e de controle. A avaliação da resistência ao cisalhamento da união entre a porcelana e liga, revelou que não existem diferenças entre as duas ligas não preciosas e que ambos os valores foram significantemente superiores em relação àqueles encontrados para a liga de ouro. Dois anos de imersão em solução de sulfito de sódio não revelou mudanças persceptíveis em qualquer uma das ligas em matéria de corrosão. Notou-se também que os valores para dureza Vickers, rigidez à flexão e força de ligação com a porcelana das ligas não preciosas foram maiores que para a liga de ouro.

Em 1977, LUBOVICH e GOODKIND[4], realizaram ensaios de tração em uma máquina Instron utilizando cinco ligas: uma preciosa, uma semipreciosa e três não preciosas, com aplicação da porcelana e concluíram que não existem diferenças significantes na força da ligação liga-porcelana entre as duas porcelanas utilizadas

(Ceramco e Vita) e as ligas testadas demonstraram diferenças nas forças de ligação. As ligas de Ni-Cr apresentaram uma densidade que é a metade da liga de ouro, um módulo de elasticidade duas vezes e meia o módulo da liga de ouro, uma resistência à flexão nove vezes maior, uma carga limite aproximadamente 20000 psi maior, valores de alongamento entre 3 e 225 e um custo bem mais baixo que o da liga de ouro.

WEISS[8], em 1977, comparou as propriedades físicas das ligas de Ni-Cr com ligas de ouro e afirmou que as primeiras possuem densidade inferior (metade em relação às ligas de ouro); sua contração para o estado fundido é 60% maior; são mais duras e fortes; sua condutibilidade térmica é baixa e são mais reativas quimicamente. O teste mais usado para quantificar a força da ligação metal-cerâmica, consiste em destruir a amostra e observar a maneira pela qual ocorre fratura. Se a porcelana desprende-se na interface, certamente a ligação não é boa. Se a fratura ocorrer dentro da porcelana de corpo ou se uma quantidade substancial de opaco permanecer aderido à superfície, pode-se dizer que a união era mais forte que a porcelana de corpo e sua ligação é considerada ótima.

Em 1977, LACY[11], observou que a transferência dos elétrons entre o oxigênio da fase vítrea da porcelana e os metais oxidáveis da liga, é a principal responsável pela união metal-porcelana e relatou a dissolução de NiO_2 e Cr_2O_3, para

ligas de Ni-Cr como indutores a um endurecimento da porcelana.

RILEY[31], no mesmo ano, indicou propriedades que a liga ideal para união com cerâmica deve ter: alto módulo de elasticidade: quanto maior o módulo menor uma dada espessura do material sofrerá deformação quando carregada; estrutura granular fina: importante para resistência à corrosão e para a dureza; resistência à flexão: resistência à deformação na temperatura de queima da porcelana; fácil fusão: facilidade para moldagem e fusão; potencial de liga: deve permitir bom molhamento, promovendo uma ligação satisfatória.

Em 1979, CARPENTER e GOODKIND[17] , avaliaram os efeitos do tratamento superficial criado pelo jateamento por óxido de alumínio sobre uma liga de Ni-Cr. Foram realizados testes de flexão em quatro pontos e cisalhamento com amostras em forma cilíndrica. Três texturas superficiais foram usadas: lisa,média e rugosa. A aplicação da porcelana deu-se em três etapas: opaco, porcelana de corpo e glaze. Observou-se que as ligas com superfícies lisas apersentaram falhas de adesão e superfícies médias e rugosas tiveram falhas localizadas dentro da porcelana. Assim, a ligação foi predominantemente orientada quimicamente e forças de van der Waals tiveram um menor papel nessa ligação. A força da ligação para superfícies rugosas foi maior que para superfícies lisas em sistemas liga-porcelana para liga preciosa e não preciosa, sugerido pelo aumento de resistência ao

cisalhamento.

Em 1982, MORAES et al [92], fizeram um estudo comparativo entre porcelana e resina acrílica na aplicação em próteses dentárias. As características mecânicas referentes à resistência ao desgaste dependem, principalmente, da dureza do módulo de elasticidade do material, através do "Critério de Oberle", (R= dureza/mód. de elasticidade). Desta forma, quanto maior for o valor de R, maior será a resistência ao desgaste do material quando em uso.

Num outro trabalho elaborado no mesmo ano, MORAES et al [93], relataram que a porcelana, à pressão ambiente, apresenta até 6,3% de porosidade que leva à rugosidade, aumentando o coeficiente de fricção com o material que estiver ocluindo. A queima à vácuo da porcelana evita a formação de bolhas, além da melhora na densidade e na cor e aumento da resistência ao choque.

STEPHEN[94], em 1982, propôs o ensaio de flexão em três pontos a fim de determinar a resistência da união liga-porcelana, superando a dificuldade de preparação dos corpos de prova que outros testes apresentaram. Este ensaio leva a uma consistência nos resultados e uma correlação com os resultados clínicos, dando uma relação numérica e não subjetiva.

Ainda em 1982, MOFFA et al[95], fizeram um estudo para

determinar efeitos dos ciclos de oxidação a que é submetida a liga, antes da aplicação da porcelana, sob a força da ligação liga-porcelana. Através deste estudo observou-se que esse ciclo remove todos os materiais orgânicos do metal que poderiam causar bolhas na porcelana por liberação de gás, estabiliza as dimensões da liga por alívio de tensões e forma uma camada de óxidos que auxilia a ligação liga-porcelana.

KELLY e ROSE[7], em 1983, observaram as ligas odontológicas considerando os constituintes e suas funções na ligação com a porcelana, propriedades físicas requeridas para a liga, bicompatibilidade, ligação com a porcelana e corrosão.

BARAN[6] , no mesmo ano, relatou que um meio de analisar a compatibilidade liga-porcelana é testar a adesão entre os mesmos. A adesão será bem sucedida se a porcelana fraturada permanecer grudada na liga. Quantitativamente, a força de adesão pode ser medida através de ensaios causando falhas na adesão por meio de tensões de cisalhamento. Outros testes incluem um ciclo térmico da peça liga-porcelana, pelo aquecimento seguido de resfriamento em água. Existe também um ensaio que não mede diretamente a força de adesão, considerando somente as tensões interfaciais que ocorrem durante e depois da queima da porcelana. As ligas devem ser devidamente tratadas superficialmente por jateamento e pré-oxidação, para proporcionar vantagens em suas propriedades físicas e químicas.

Em 1984, MACKERT et al[40], verificaram se os óxidos formados em ligas dentárias para revestimento cerâmico eram suficientemente aderentes para formar excelente ligação com a porcelana. Um método foi desenvolvido para medir a força de adesão para um número dessas ligas. Por análise macro e microscópica do tipo de fratura da união liga-porcelana, a ligação pode ser caracterizada. As ligas classificadas como tendo boa adesão, exibiram grandes áreas de opaco retido e, portanto, uma grande densidade de sítios coesivos. As que exibiram pouca ou nenhuma porcelana retida depois da fratura, foram classificadas como tendo ligação deficiente com porcelana. Como conclusão deste ensaio, observou-se que a adesão do óxido à liga desempenha um papel dominante na ligação com porcelana.

BARAN[41], em 1984, desenvolveu um estudo para conhecer a composição dos óxidos formados durante o tratamento de pré-oxidação. Os óxidos tipicamente encontrados na camada óxida de ligas Ni-Cr são: NiO, Cr_2O_3 e $Ni\ Cr_2O_4$ e a quantidade relativa desses óxidos depende da concentração de Cr na liga, temperatura e tempo de oxidação e pressão de oxigênio na atmosfera de oxidação. Os elementos mais comuns encontrados nestas ligas e suas funções na ligação química óxidos-porcelana. Neste estudo foram utilizadas quatro ligas comerciais de Ni-Cr e as amostras foram preparadas com jateamento e pré-oxidação à vácuo. Observações feitas permitiram comentários globais, considerando a distribuição de Ni-Cr nos óxidos.

Num trabalho realizado no mesmo ano, BARAN[49], usou cinco ligas para identificar os compostos formados sobre a superfície da liga durante a oxidação, sob condições similares àquelas encontradas durante procedimentos laboratoriais anteriores à aplicação da porcelana. Depois que as ligas foram oxidadas, os filmes que cobriam as superfícies foram removidos com ajuda de uma solução de bromo-metanol, e difração de raio-X foi usada para analisar os compostos formados. Os compostos óxidos formados durante o processo de pré-oxidação foram NiO e Cr_2O_3. Óxidos de outros elementos contidos nas ligas foram rapidamente formados a baixas temperaturas (600 - 650°C). Mo foi o elemento encontrado em maior quantidade depois de Ni e Cr, embora em muitas amostras tenha se aumentado por seus óxidos serem (MnO_2 e MoO_3) voláteis acima de 700°C. Na temperatura considerada, 985°C, o composto estável em um filme contendo Cr_2O_3 e NiO é $NiCr_2O_4$, que se formou às custas de NiO.

No ano seguinte, BARAN[10], concluiu que a oxidação tem duas funções: aliviar as tensões internas da peça, resultantes do processo de fundição, e permitir a formação de uma camada de óxidos sobre a superfície da liga que é mais facilmente molhada pela porcelana. Os resultados indicaram que o coeficiente de expansão térmica, estrutura da restauração, taxa de resfriamento depois da queima da porcelana e a temperatura de transição vítrea da porcelana, afetam a compatibilidade liga-porcelana.

CAPUTO et al[37], em 1986, realizaram ensaios de flexão em quatro pontos, para determinar o efeito das várias fases do tratamento superficial sobre a ligação metal-cerâmica para duas ligas contendo paládio. As amostras foram preparadas em grupos por: jateamento com óxido de alumínio, limpeza com vapor por 30 segundos, banho ácido, limpeza ultrasônica sem vácuo em banho ácido a 1925°F, e algumas não sofreram tratamentos posteriores a fundição. Os corpos de prova foram feitos em forma de barra com porcelana aplicada na porção central. Os testes foram realizados em uma máquina Instron. Os resultados enfatizaram que o tratamento superficial requerido pelo metal é único para cada união liga-porcelana e que as amostras que não sofreram tratamento, em ambas as ligas, tiveram os menores valores da força da ligação.

Em 1986, FAIRHURST et al[38], realizaram um estudo com o propósito de caracterizar os óxidos formados em ligas dentárias identificar diferenças morfológicas e composicionais que pudessem explicar diferenças em adesão óxida. Foram usadas quatro ligas comerciais, dentre elas duas ligas de Ni-Cr: Biobond II e Ceramalloy. As amostras foram oxidadas de acordo com instruções dos fabricantes e os filmes óxidos foram analisados em microscópio eletrônico. As análises composicionais foram feitas por energia dispersiva de raio-X. As ligas examinadas formaram predominantemente filmes óxidos de cromo. Adesão pobre foi encontrada naqueles que apresentaram-se rugosos, mas a perda de

contato pareceu estar confinada à áreas de formação de vazios localizados, predominantemente, em fases ricas em cromo.

SAKKAR et al[39], em 1986, desenvolveram um trabalho visando confirmar que o Mn tem um significante papel na interação química liga-porcelana. Usaram ligas de Ni-Cr contendo Mn e porcelana dentária comercial. As amostras foram analisadas, após ensaio de flexão em três pontos, por raio-X. A análise mostrou uma concentração bem maior de Cr e Mn nas superfícies tratadas do que nas que não sofreram tratamento algum. A fratura dentro da porcelana demonstrou uma forte ligação química na interface. A oxidação preferencial do Mn durante a pré-oxidação e sua migração dentro de porcelana, sugere que o Mn é fator contribuinte da ligação química interfacial e a adesão liga-porcelana é controlada por oxidação de componentes, difusão e interação.

TOMSIA e PASK[18], no mesmo ano, tentaram explicar a ligação química liga-porcelana, usando uma liga com 99,99% de pureza (P80/20) preparada no laboratório e uma liga comercial (G80/20) com 98% de pureza, ambas de Ni-Cr. Foram obtidos perfis de composição das ligas por espectrometria eletrônica e as características de oxidação foram significantemente diferentes. O SnO_2, presente na porcelana como opacificador, beneficia a ligação química entre a liga e a porcelana, contribuindo para manter a saturação da porcelana com Cr_2O_3, necessária para manter a união, através da reação com Cr da liga.

BARGHI et al[14], em 1987, realizaram um estudo para medir e comparar a resistência à fratura de porcelana, repetidamente queimada sobre ligas nobres e ligas de metal base. Sessenta incisivos centrais foram preparados e comprimidos por uma máquina Instron até a fratura concluindo-se que não havia diferença entre resistência à fratura de porcelana para ligas de metal nobre depois de uma e cinco queimas. Depois de dez queimas, a resistência reduziu bastante. A resistência média à fratura da porcelana aplicada ao metal base decresceu significativamente depois de dez queimas. Comparativamente, a resistência à fratura de porcelana aplicada ao metal base foi maior que a apliacada ao metal base. A conclusão final a que chegaram neste estudo, foi que porcelana revestindo ligas de metal base têm uma mais alta resistência à fratura que revestindo ligas de metal nobre.

Em 1988, MACKERT et al[40], desenvolveram uma metodologia onde amostras de ligas com diferentes propriedades físicas, podem ser deformadas com uma força constante até a carga ser suficiente para ocorrer fratura da porcelana e ser possível a medida da área de porcelana retida. O equipamento de flexão constante foi designado para flexionar as amostras bi-axialmente para um raio de curvatura específico, pré-determinado. É mostrado um esquema do equipamento utilizado com suas dimensões críticas assinaladas. O primeiro propósito deste estudo foi avaliar a hipótese de que a adesão do óxido desempenha um papel dominante na ligação com porcelana. Como conclusão deste estudo observou-se a existência

de uma forte correlação entre a fração de área de porcelana retida e os valores de resistência da adesão medida previamente, dada por $r^2 = 0.947$.

LOEHMAN[21], em 1989, desenvolveu um estudo onde discutiu propriedades termodinâmicas, microestruturais e mecânicas da interface metal-cerâmica utilizando duas ligas: Inconel 718 e Hasteloy C276, revestindo-as com um vitro-cerâmico. Através do conhecimento das possíveis reações ocorridas, calculou os valores de ΔG (energia livre de Gibbs) para cada uma delas, concluindo que a união metal-cerâmica frequentemente envolve molhamento, expansão e adesão e as fases observadas e suas variações com condições de processamento, podendo ser entendidas por cálculos termodinâmicos simples.

No ano seguinte, CHENG et al[15], afirmaram que os propósitos para adição de Be às ligas de Ni-Cr são: baixar o ponto de fusão, aumentar a fluidez e a fundibilidade da liga. Poderá se verificar, no entanto, uma leve diminuição da resistência à corrosão, sendo desfavorável, pois com isso, poderá ocorrer liberação de íons Ni tóxicos e berílio carcinogênico, quando ligas Ni-Cr-Be sofrem corrosão. O potencial de proteção e a taxa de passivação do filme óxido, são fortemente dependentes do conteúdo de Be adicionado à liga. Os resultados das análises realizadas na camada de óxidos atacados, sugeriram que o Be tem um efeito prejudicial sobre a cinética da repassivação e a

suceptibilidade para corrosão localizada é grandemente aumentada.

RIVOLLET et al[40], em 1990, mediram ângulo de contato e tensão superficial simultaneamente através do método tensiométrico de imersão-emersão. Os autores desenvolvem resumidamente as equações para o cálculo do trabalho de adesão a partir das tensões interfaciais sólido-vapor, líquido-vapor e sólido-líquido. Acabam por afirmar que o efeito da rugosidade sobre a medida do ângulo de contato é facilmente estudada em sistemas metal-cerâmica pelo método tensiométrico.

Em 1990, MERSMANN[41], publicou um artigo com o objetivo de derivar uma equação simples para o cálculo de tensões interfaciais. Essa equação foi baseada apenas em relação termodinâmica fundamental e sua integração através da camada interfacial. Uma comparação de tensões interfaciais calculadas para comportamento ideal de 58 sistemas com valores conhecidos, mostrou uma boa concordância para a maioria dos sistemas.

SHETTY et al[42], no mesmo ano, mediram o ângulo de contato e tensão superficial de CdTe fundido, através da técnica da gota estática. Para a medida do ângulo de contato, os autores montaram um equipamento bastante simples, mostrado esquematicamente neste artigo. Apresentaram diagramas de ângulo de contato versus temperatura para cada substrato utilizado com o Cd Te.

Em 1991, RUSSEL et al[43], fizeram medidas experimentais de energias interfaciais e molhabilidade, com ênfase em interações metal-cerâmica. Os autores apresentaram teoria para cada interface: metal-vapor, cerâmica-vapor e metal-cerâmica, direcionando o estudo para molhamento da cerâmica pelo metal líquido.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - MATERIAIS

3.1.1 - LIGAS COMERCIAIS

Neste trabalho foram utilizadas duas ligas base de Ni-Cr, largamente usadas no mercado interno (Tabela 3.1).

Tabela 3.1 - Ligas Comerciais.

LIGA	FABRICANTE
RESISTAL P	DEGUSSA S. A.
LITECAST B	WILLIAMS DENTAL

Tabela 3.2 - Propriedades Físicas.[51]

LIGA	INTERVALO DE FUSÃO (°C)	MÓDULO DE ELASTICIDADE (Kgf/cm^2)
RESISTAL P	1290 - 1350	$1,44 - 2,53 \times 10^6$
LITECAST B	1160 - 1270	$1,68 - 2,14 \times 10^6$

3.1.2 - PORCELANA DENTÁRIA

Foi utilizada uma porcelana dentária para os testes de adesão e compatibilidade (Tabela 3.3).

Tabela 3.3 - Porcelana Dentária

PORCELANA	FABRICANTE
Duceran	Degussa S.A.

A porcelana Duceram é aplicada em ambas as ligas pelos protéticos. Essa porcelana é fabricada pela Degussa S.A., mesmo fabricante da liga Resistal P, para esse fim. A Williams Dental Ltda. não fabrica uma porcelana própria para sua liga Litecast B.

3.2 - MÉTODOS

3.2.1 - ANÁLISE QUÍMICA

A análise química das ligas foi realizada por espectômetro de fluorescência de raios X por energia dispersiva, no CPqd da Telebrás, para conferência com análise feita pelos fabricantes.

3.2.2 - CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Os corpos de prova foram confeccionados com ligas de Ni-Cr (Resistal P) e liga de Ni-Cr-Be (Litecast B), utilizando-se placas de cera azul KERR tipo II, com espessura de 1,3mm,

cortadas nos tamanhos específicos para cada ensaio, através do seguinte procedimento: a cada molde, no tamanho adequado, foi fixado um pino,também de cera com 50mm de diâmetro e 15 mm de comprimento, o qual, no revestimento, constituiu o duto de alimentação, que levou a liga fundida para o interior do molde. Este pino foi fixado a uma base cônica, cuja finalidade foi moldar o cadinho de acesso ao duto de alimentação (Figura 3.1).

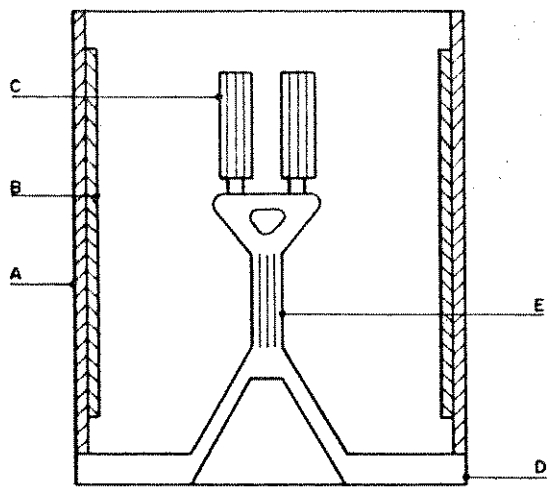

Figura 3.1 - Esquema do anel de fundição. (A) anel metálico, (B) tira de amianto, (C) padrões de cera, (D) base formadora do cadinho, (E) pino de cera formador do duto de alimentação.[45]

Cada padrão de cera foi pincelado com anti-bolhas (EXCELSIOR S.S. WHITE), com a finalidade de baixar a tensão superficial da água usada na espatulação do revestimento, permitindo uma melhor adaptação do mesmo ao padrão de cera. O sistema acima descrito, foi posicionado no centro de uma anel metálico de 48mm de comprimento por 32mm de diâmetro e envolvido com revestimento

para expansão térmica Precise (PRECISE POLIDENTAL Ind. Com. Ltda), usando uma relação líquido/pó de 0,17. O revestimento foi espatulado mecanicamente à vácuo por trinta minutos em espatulador (POLIDENTAL - POLIDENTAL Ind. e Com. Ltda),para remover ar da mistura, evitando os incovenientes dele resultantes.

Duas horas após terminada a espatulação do revestimento, as partes metálicas formadoras do cadinho foram retiradas e procedeu-se à estufagem. Os anéis foram levados ao forno (BRAVAC - Ind. Eletro Mecânica BRAVAC) que encontrava-se à temperatura ambiente. Em seguida, os anéis foram submetidos a um aquecimento lento e gradual onde a cera liquefez-se e volatilizou-se ao mesmo tempo que a água de cristalização foi eliminada. Obteve-se, desta forma, uma expansão do molde que compensou a contração sofrida pela liga nele vazada, ao esfriar à temperatura ambiente.

O aquecimento do forno obedeceu a seguinte sequência: a temperatura foi elevada lentamente até 350°C, com a extremidade do anel em forma de cadinho voltada para baixo. Em seguida, inverteu-se a posição do anel e deixou-se que fossem atingidos os 900°C, mantendo-se essa temperatura por 45 minutos antes de proceder-se à fundição.

Para facilitar o processo de fusão da liga, o cadinho, sobre o qual a liga seria fundida, foi também aquecido no forno com o anel, antes de ser acoplado à centrífuga (J. SAFRANY - J. SAFRANY - SP). Armou-se a centrífuga com três voltas, posicionando-se o cadinho aquecido, onde a liga foi fundida utilizando-se um maçarico gás-oxigênio (DRAGER do BRASIL Ltda.). Assim que verificou-se estar a liga suficientemente fluida, desarmou-se a

centrífuga e o metal fundido atravessou o duto de alimentação, preenchendo o molde.

Após a fundição, deixou-se o anel resfriar até a temperatura ambiente, procedendo-se à desmoldagem. O revestimento que permaneceu grudado ao corpo de prova foi removido,o pino separado e as superfícies dos corpos de prova foram limpas e preparadas de forma adequada para cada ensaio.

3.2.3 - ENSAIO DE DUREZA VICKERS

Um corpo de prova por liga, em forma de placa quadrada de 10mm por 10mm, com espessura de 1,3 mm foi fabricado através da técnica de fundição por cera perdida. As superfícies foram lixadas, de modo a ficarem planas e brilhantes. Procedeu-se ao ensaio de dureza com cinco penetrações por amostra, utilizando um peso de 20Kg durante 20 segundos.

3.2.4 - ANÁLISE METALOGRÁFICA DAS LIGAS

Foram utilizadas sobras de fundição para a análise metalográfica das duas ligas.As amostras foram embutidas em baquelite, lixadas, polidas com pasta de diamante e atacadas com solução de água régia (HCl + HNO) e glicerina.As microestruturas foram fotografadas.

3.2.5 - ANÁLISE DA INTERFACE EM MICROSCÓPIO ÓTICO

As amostras liga-porcelana em forma de placas quadradas de 10mm por 10mm e 1,3mm de espessura, foram obtidas de acordo com o

procedimento laboratorial para fabricação de próteses dentárias. Seguindo a orientaçãoo do fabricante, a liga Litecast B foi polida, jateada com óxido de alumínio e pré-oxidada e a liga Resistal P foi polida, pré-oxidada e jateada.

A pré-oxidação foi diferenciada para cada liga. Para a Litecast B, aqueceu-se o forno até 650°C e deixou-se a amostra por 5 minutos, sob vácuo, até que 1010°C fossem atingidos. Para a Resistal P, a pré-oxidação deu-se a 980°C durante 10 minutos sem vácuo.

Na aplicação da porcelana, o procedimento foi o apresentado na Tabela 3.4.

Tabela 3.4 - Procedimento para a queima da porcelana Duceram.

CAMADAS	PRIMEIRA QUEIMA	SEGUNDA QUEIMA	ATMOSFERA DE QUEIMA
OPACO	Ti = 650°C Tf = 990°C	Ti = 650°C Tf = 960°C	vacuo
PORCELANA DE CORPO	Sc= 3-5min. Ti = 650°C Tf = 940°C	Sc= 3-5min. Ti = 640°C Tf = 930°C	vacuo
GLAZE	Sc= 2-3min. Ti = 650°C Tf = 920°C	nao ha	sem vacuo

Sc = tempo de secagem.
Ti = temperatura inicial do forno.
Tf = temperatura final da queima da porcelana.

As amostras assim obtidas foram cortadas com disco diamantado (ISOMET),embutidas em acrílico com a interface para cima e polidas.Em seguida foram fotografadas em microscópio metalográfico Olympus em aumentos de 200X. Utilizou-se luz polarizada com a finalidade de

visualizar-se a camada de ligação da interface, salientando a porcelana.

3.2.6 - ANÁLISE DE INTERFACE EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA

As amostras observadas no microscópio ótico foram desembutidas e levadas a um metalizador onde receberam uma fina camada matálica (ouro) para que a porcelana ficasse condutora e pudesse ser observada em microscópio eletrônico de varredura.

3.2.7 - ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS

Para este ensaio, foram utilizados dez corpos de prova de cada liga,em forma de barra com as seguintes dimensões:10mm de largura, 1,3mm de espessura e 25mm de comprimento. O processo de fundição foi o mesmo exposto no ensaio de dureza.

Após a fundição dos corpos de prova, procedeu-se de acordo com as recomendações do fabricante para aplicação da porcelana, como descrito no ítem 3.2.5, sendo aplicada apenas na parte central do corpo de prova em uma área de 10mm por 10mm (Figura 3.2)

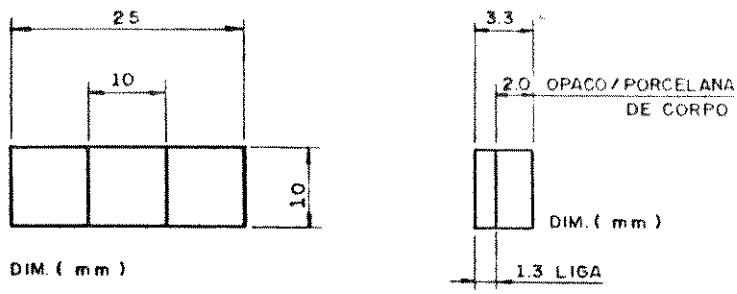

Figura 3.2 - Dimensões do corpo de prova para o teste de flexão.

O corpo de prova foi posicionado no dispositivo para flexão (Figura 3.3-(a)) com a porcelana voltada para baixo. A carga de compressão foi aplicada através de uma máquina MTS (MTS Systems Corporation).

O carregamento foi contínuo até uma queda repentina da carga ser notada. Esse decréscimo na carga correspondeu à quebra da porcelana. Após a fratura da porcelana e em alguns casos com destacamento da mesma, apenas o metal foi sendo carregado e menor tensão foi requerida para manter a dada deflexão. Isso foi confirmado pela mudança na inclinação da curva de carga versus tensão. Obteve-se, então, dados de carga e tensão. Com esses dados, pode-se obter valores de resistência da união liga-porcelana.

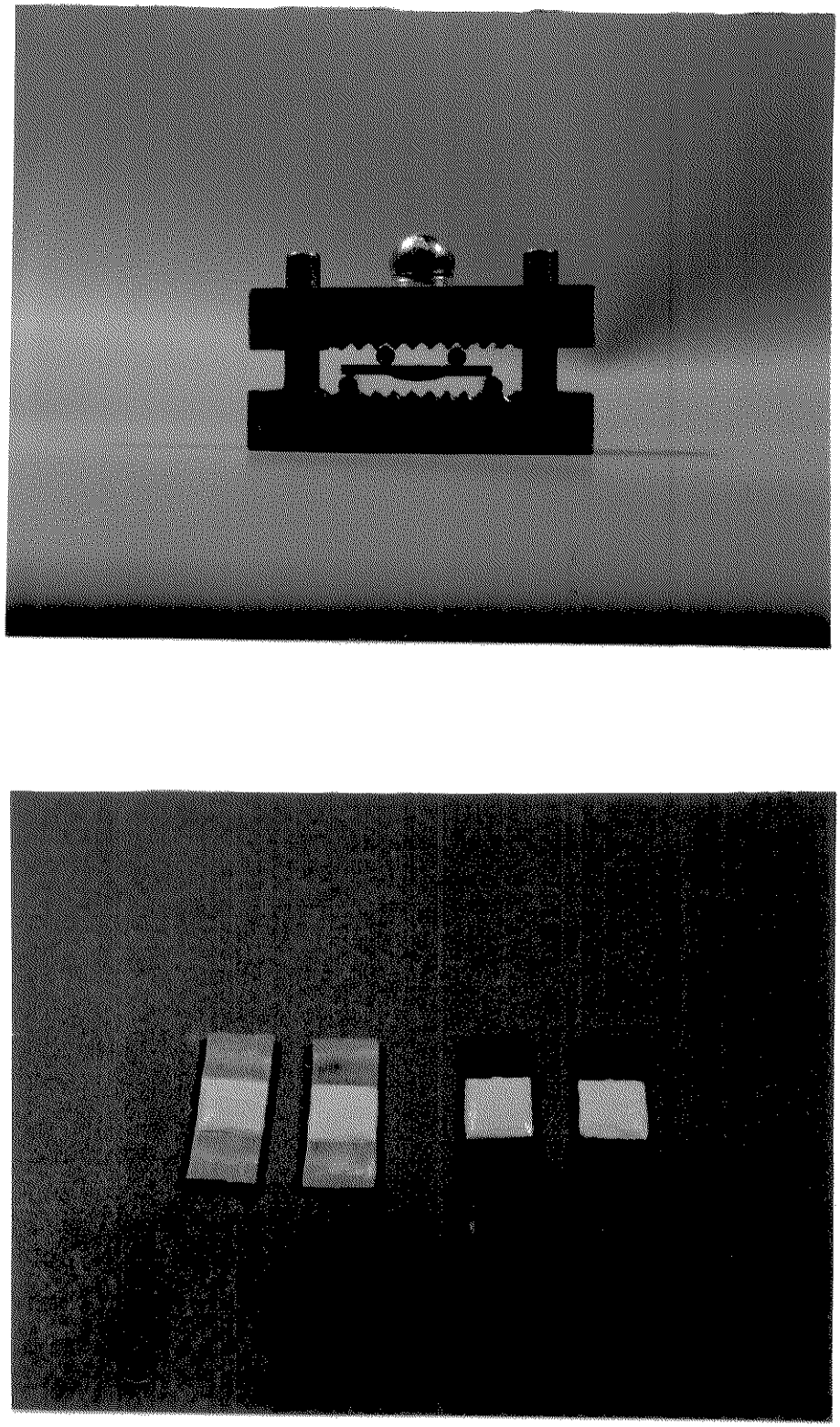

Figura 3.3 - (a) Fotografia do dispositivo usado no ensaio de flexão. (b) corpos de prova.

3.2.9 - ENSAIO DE MOLHAMENTO

Para este ensaio foram confeccionados dois corpos de prova para cada liga de forma quadrada com 10mm por 10mm e 1,3mm de espessura, através da técnica de fundição por cera perdida. Obedeceu-se o processo usual para a fabricação de próteses dentárias para aplicação de porcelana em laboratórios. Os corpos de prova foram lixados com lixas finas em forma de discos, em seguida, foram limpos em ultrassom, jateados com partículas de óxidos de alumínio e novamente limpos com ultrassom. Prosseguiu-se então à pré-oxidação das ligas, segundo especificação dos fabricantes, em forno à vácuo BRAVAC (BRAVAC - Ind. Eletro Mecânica BRAVAC).

O equipamento utilizado para este ensaio foi montado, especialmente para essa finalidade, nos laboratórios da UNICAMP e consiste basicamente de um forno que contém uma perfuração de 20mm de diâmetro na qual foi introduzido um tubo de quartzo. Na extremidade posterior do tubo, foi adaptada uma mangueira para vácuo, ligada a uma bomba. Na extremidade anterior, uma junta, usinada em latão, com uma janela de pirex foi adaptada para que a amostra sob análise pudesse ser fotografada (Figura 3.4).

As amostras das ligas foram introduzidas no tubo de quartzo com uma pequena porção de porcelana aglutinada com água, posicionada no centro da superfície tratada, formando uma gota. Um suporte metálico foi colocado no tubo de modo a fazer com que a amostra permanecesse na horizontal (Figura 3.5). Após introduzida a amostra, no forno pré-aquecido a cerca de 600^{o}C, vedou-se devidamente o sistema e ligou-se o vácuo, atingindo 10^{-2}torr.

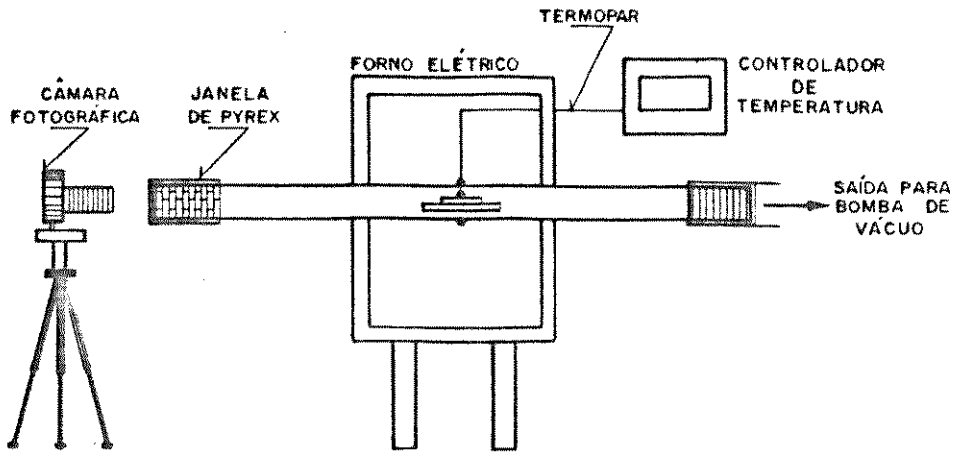

Figura 3.4 - Esquema do equipamento usado no ensaio de molhamento.

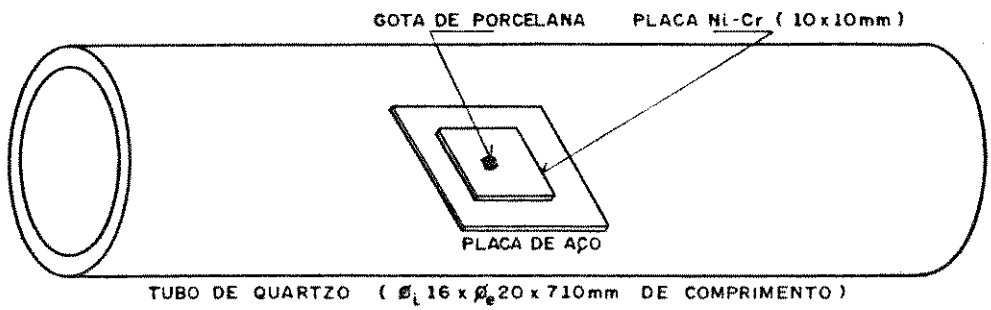

Figura 3.5 - Posicionamento da amostra dentro do tubo de quartzo.

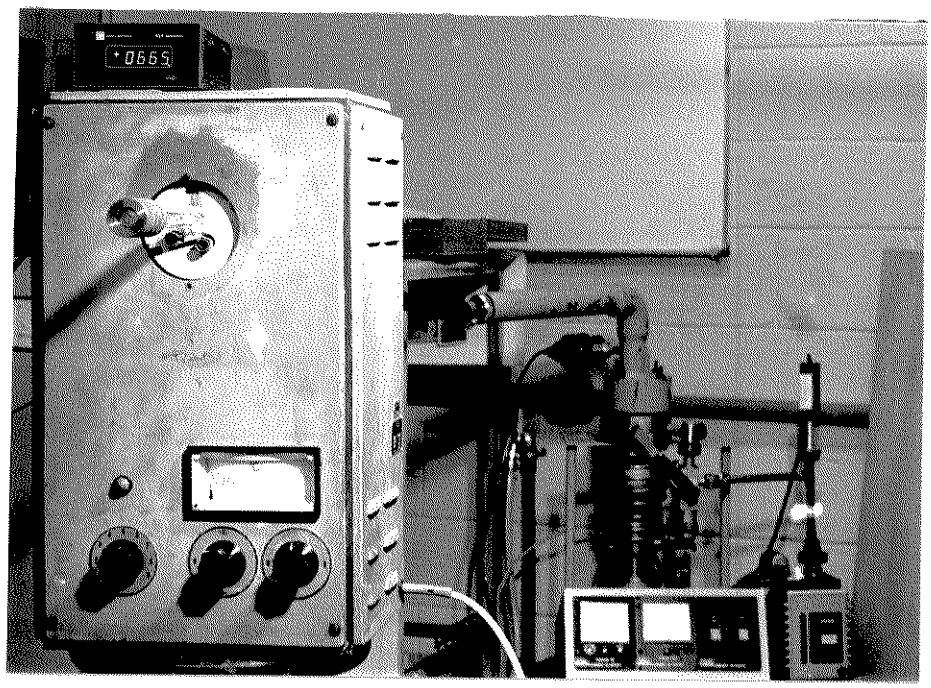

Figura 3.6 - Fotografia do equipamento usado no ensaio de molhamento.

Utilizou-se a temperatura de queima do opaco, já que é através dele que ocorre a ligação química liga-porcelana, com a dissolução dos óxidos. O opaco foi queimado à temperatura inicial de 650°C, até a temperatura final de 990°C. Foram tiradas 8 fotos de cada gota, ou seja, uma foto a cada 50°C, a partir de 650°C.

As fotos foram ampliadas e os ângulos de contato medidos com auxilio de um medidor de perfil. Através do ângulo de contato (θ), pode-se analisar a compatibilidade liga-porcelana.

A Figura 3.6 mostra o equipamento montado.

4 - FUNDAMENTOS TEÓRICOS DOS ENSAIOS REALIZADOS

4.1 - DUREZA VICKERS

O ensaio de dureza permite predizer se um determinado material sofrerá deformação ou não, quando em uso. Para o caso específico de ligas odontológicas, quando apresenta um valor pequeno de dureza, corre o risco de sofrer deformação permanente quando em uso no meio bucal. Uma liga para próteses deve apresentar um valor de dureza semelhante ao da liga de ouro tipo III que varia de 120 a 150 HV[45].

Das ligas usadas, a Resistal P tem um valor menor de dureza, mas superior ainda àquele da liga de ouro.

4.2 - ENSAIO DE FLEXÃO

A incidência de falhas mecânicas de restaurações metal-cerâmica durante a fabricação e uso, tem contribuido para o estudo de métodos que caracterizem a resistência da união sob condições padrão de laboratório. Não existe, no entanto, um ensaio universalmente aceito para a análise da resistência de adesão liga-porcelana. Em geral, os ensaios caracterizam-se pela dificuldade na preparação e ensaio das amostras, falta de consistência dos resultados de um mesmo sistema liga-porcelana e

falta de correlação com resultados clínicos.[94]

O ensaio de flexão em quatro pontos, produz resultados confiáveis e reprodutíveis da resistência da união. Este ensaio consiste, de modo geral, em dobrar um corpo de prova de eixo retilíneo e, neste estudo, de seção retangular, apoiado em dois pontos afastados por uma distância especificada, de acordo com o tamanho do corpo de prova (Figura 4.1). Um esforço é aplicado em dois pontos do corpo de prova, na parte superior. A carga é elevada lentamente até romper a porcelana. Neste ponto, nota-se uma queda brusca na carga e apenas a liga continua a ser carregada. Durante o ensaio, é registrada a carga aplicada em função da deformação sofrida pelo corpo de prova, como mostra a Figura 4.2.

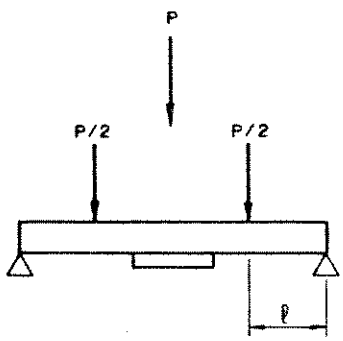

Figura 4.1 - Esquema do corpo de prova para o ensaio de flexão em quatro pontos.

A porcelana, localizada na parte inferior do corpo de prova, experimenta forças de tração e cisalhamento. Como a flecha (deformação a partir da forma original) do corpo de prova até o rompimento da porcelana é muito pequena, considera-se que a mesma sofre apenas tração.

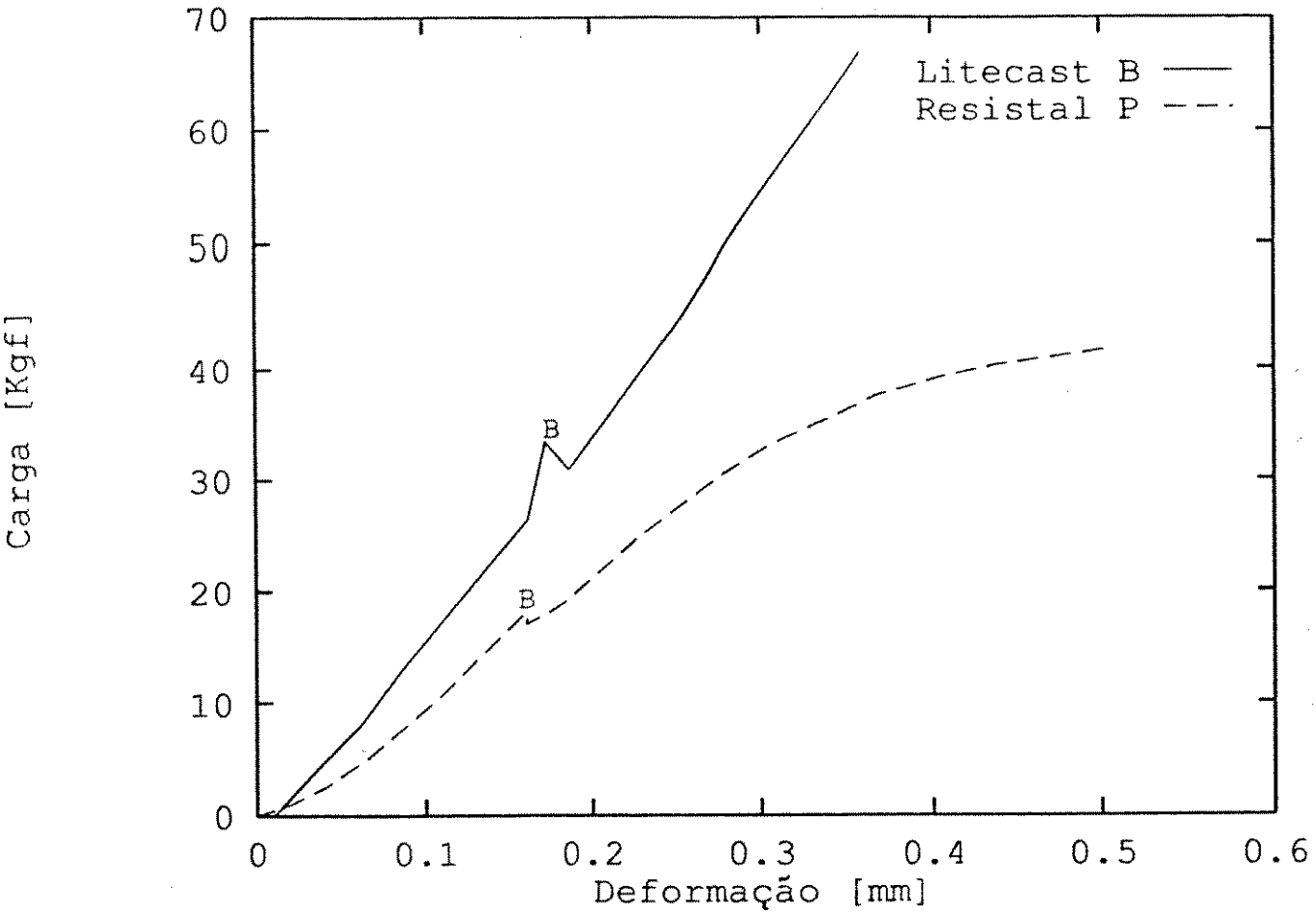

Figura 4.2 - Gráfico de carga por deformação para as ligas Resistal P e Litecast B parcialmente recobertas de porcelana, registrado em ensaio de flexão em quatro pontos.

As variáveis registradas são P, a carga no ponto B, que é a carga máxima suportada pela porcelana; b, largura da placa metálica e h, altura da placa metálica.

O valor da tensão de ruptura da porcelana é calculado pela tensão de flexão máxima:

$$\sigma_{max} = (M_{max} * c)/I \qquad (4.1)$$

onde M_{max} é o máximo momento fletor, I é o momento de inércia e c é o ponto onde a barra sofrerá a máxima tensão.

Para o ensaio em quatro pontos, tem-se o momento fletor dado por P*l/2 onde l é a distância entre o apoio e a carga P/2, como mostra a Figura 4.1 acima. O momento de inércia para um corpo retangular é dado por $b*h^3/12$. O valor de c é h/2, ou seja, o ponto de máxima tensão, está localizado na intersecção do plano de aplicação da carga com a superfície inferior da barra.

Portanto, a tensão de ruptura será:

$$\sigma_{max} = \frac{P\,l}{2} * \frac{h}{2} * \frac{12}{b*h^3} \qquad (4.2)$$

$$\sigma_{max} = \frac{3*P*l}{b*h^2} \qquad (4.3)$$

A razão de resitência da união, BSR(Bond Strength Ratio) foi obtida dividindo-se a máxima tensão pelo módulo de elasticidade da liga (Equação 4.4).

$$BSR = \frac{\sigma max}{E} \qquad (4.4)$$

O valor da máxima tensão de flexão é equivalente à tensão aplicada à união liga-porcelana, no tempo de quebra. A derivação da equação para a máxima tensão de flexão, requer que a amostra seja carregada dentro da região elástica e que exiba uma relação tensão-deformação linear. O efeito do módulo de elasticidade da liga é cancelado durante a derivação. A maioria das porcelanas dentárias têm uma relação tensão-deformação não linear. Para comparar as resistências da ligação com diferentes graus de linearidade de tensão-deformação, é necessário dividir a máxima tensão pelo módulo de elasticidade da liga. Isso leva a uma razão de resistência de união, uma unidade adimensional, que pode ser usada para comparar as resistências de união de diferentes sistemas liga-porcelana.[34]

4.3 - ENSAIO DE MOLHAMENTO

As forças exercidas entre moléculas só adquirem valores consideráveis quando a distância entre elas é da ordem de 10^{-6}cm. Para distâncias maiores, as forças intermoleculares são praticamente nulas.

Quando colocamos um líquido em contato com um sólido, as moléculas da camada superficial, colocadas próximas ao sólido, ficam submetidas a ação de duas forças atrativas: a coesão (orientada para o interior da massa líquida) e a adesão (exercida pelas moléculas do sólido). Dizemos que um líquido molha um sólido quando a adesão é maior que a coesão.

A Fig.4.3 ilustra as forças que agem sobre uma molécula M. A força A representa a adesão; a força C a coesão. A molécula M se encontra, portanto, submetida a uma força resultante F. Como a força deve ser perpendicular à superfície livre (para haver equilíbrio), esta superfície livre deverá ser côncava para que o líquido molhe o sólido.

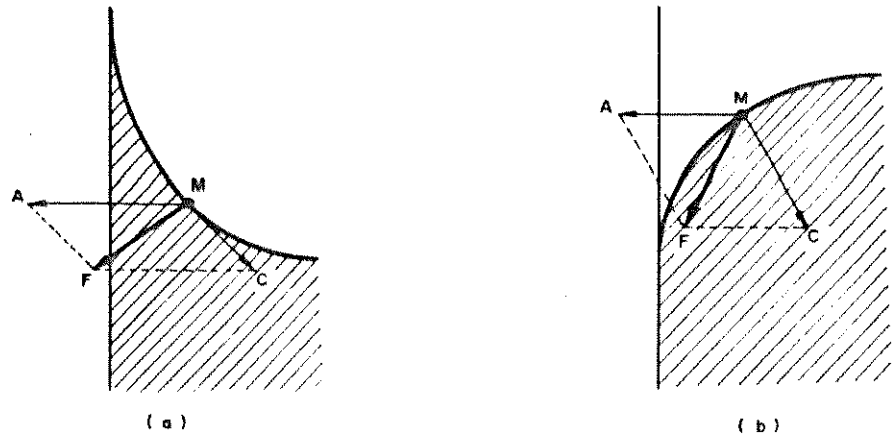

Figura 4.3 - Forças que atuam sobre uma molécula M em contato com uma superfície sólida. (a) líquido molha o sólido, (b) líquido não molha o sólido.

Ângulo de contato de um líquido com um sólido é o ângulo formado pelos planos tangentes à superfície líquida e à superfície sólida no ponto de contato, como na Figura 4.4.

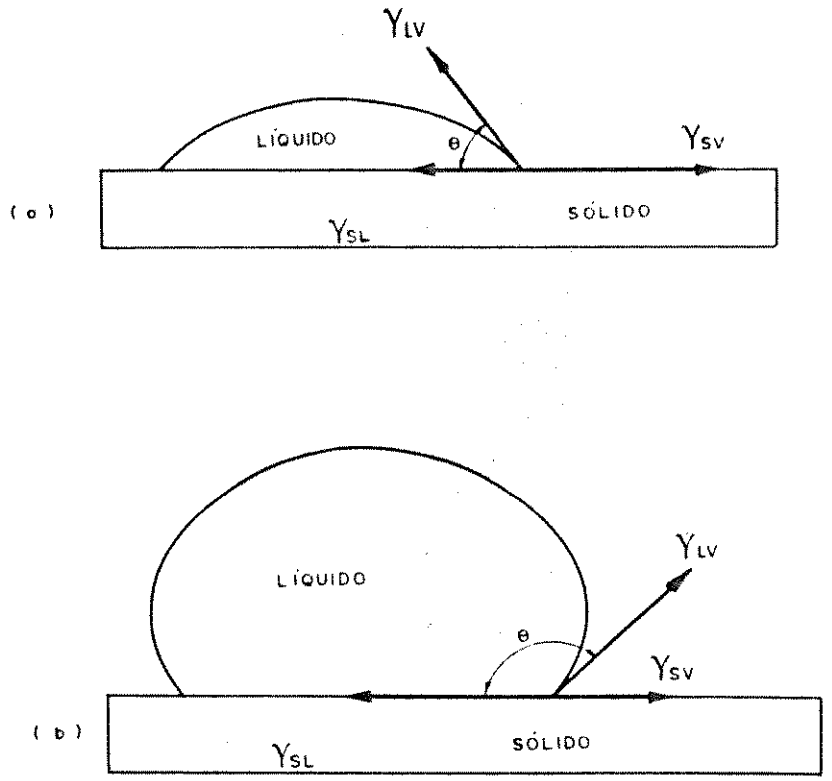

Figura 4.4 - Medida do ângulo de contato. (a) ângulo menor que 90°, (b) ângulo maior que 90°.

Quando o líquido molha a superfície sólida, o ângulo de contato é menor que 90°, como em (a)[19].

Dois materiais diferentes formam uma interface

termodinamicamente estável, se a energia livre interfacial da estrutura ligada é menor que a soma das energias livres das interfaces sólido-vapor e líquido-vapor separados. No sistema liga-porcelana, durante o processo de queima, um dos constituintes é líquido. Nestes sistemas, uma gota da porcelana aglutinada com água, forma um ângulo agudo sobre a liga, quando a formação de uma interface entre o líquido e o sólido, diminui a energia livre global do sistema.[21]

A energia livre superficial (tensão superficial) de uma substância à temperatura constante T, pressão P e concentração N, é definida como:

$$\frac{\partial F}{\partial A}_{P,T,N} = \gamma = \text{energia livre sup.} (din/cm^2) \qquad (4.5)$$

F = energia livre superficial

A = superfície ou área interfacial

A condição termodinâmica para que o molhamento ocorra é que o sistema tenha:

$$dF < 0 \qquad (4.6)$$

De forma inversa:

$$dF > 0 \qquad (4.7)$$

Assumindo que durante o molhamento de um líquido, em equilíbrio com seu vapor, V, sobre uma superfície sólida, S, em equilíbrio com seu vapor, a seguinte relação de área existe:

$$dA_{LV} = dA_{SL} = -dA_{SV} \qquad (4.8)$$

Então:

$$\frac{\partial F}{\partial A}\ P,T = \gamma_{LV} + \gamma_{SL} - \gamma_{SV} \qquad (4.9)$$

onde: γ_{LV} = energia superficial líquido-vapor.

γ_{SL} = energia superficial sólido-líquido.

γ_{SV} = energia superficial sólido-vapor.

Designando $-dF/dA$ como coeficiente final de difusão superficial, S_{LS}, á temperatura e pressão constantes:

$$S_{LS} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \qquad (4.10)$$

Para uma medida de atração entre diferentes materiais, o trabalho de adesão pode ser obtido como:

$$W_{ad} = (\gamma_{LV} + \gamma_{SV}) - \gamma_{LS} \qquad (4.11)$$

O trabalho de adesão representa o decréscimo de energia na união entre uma unidade de área superficial sólida para formar uma unidade de área interfacial.

Experimentalmente, é observado que um líquido colocado sobre uma superfície sólida não a molha completamente, permanecendo como uma gota, com um ângulo de contato definido entre as duas fases.

A equação de Young-Dupré (Equação (4.9), permite a determinação da mudança na energia livre superficial, ΔF, acompanhando uma pequena mudança na superfície sólida recoberta, ΔA:

$$\Delta F = \Delta A (\gamma_{SL} - \gamma_{SV}) + \Delta A * \gamma_{LV} * \cos(\theta - \Delta\theta) \qquad (4.12)$$

No equilíbrio:

$$\lim_{\Delta A \to 0} \frac{\Delta F}{\Delta A} = 0 \qquad (4.13)$$

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos\theta = 0 \qquad (4.14)$$

ou,

$$\gamma_{SL} = \gamma_{SV} - \gamma_{LV} \cos\theta \qquad (4.15)$$

Pelas equações 4.14 e 4.15, pode-se ver que $\theta > 90^{\circ}$ (1,6 rad.), quando γ_{SL} é maior que γ_{SV} e:

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} = - \gamma_{LV} \cos\theta \qquad (4.16)$$

se $\gamma_{SL} > \gamma_{SV}$, então $\cos\theta < 0$ e $\theta > 90^{\circ}$.

Então a gota do líquido tende a esferoidizar-se.

O ângulo de contato é menor que 90° quando o inverso é verdadeiro, e a gota achata-se e molha o líquido.

Se um grande molhamento é desejado, θ poderia ser tão pequeno quanto possível, para que $\cos\theta$ aproxime-se da unidade e o líquido cubra completamente a superfície sólida.[46]

Se a molhabilidade da porcelana sobre o metal é alta, ela pode penetrar mesmo dentro de profundas depressões, aumentando a força da retenção mecânica. É provável que SnO_2 contido na porcelana, influencie grandemente a molhabilidade causando um importante efeito sobre o trabalho de adesão.

A molhabilidade é melhorada com o aumento do grau de oxidação da superfície da liga. Em geral, os óxidos metálicos contidos na porcelana como maiores componentes, são quimicamente estáveis e dificultam a dissolução no metal ou a formação de uma liga eutética com o mesmo, e sua molhabilidade ou força de ligação é extremamente baixa. No entanto, os óxidos formados sobre a superfície metálica promovem molhabilidade. Isso pode ser

atribuido à eletronegatividade sobre a superfície do metal na interface de fusão. Como raio de um íon na porcelana é maior que de um íon no metal, a superfície da porcelana torna-se negativa como um todo. Isso causa repulsão mútua entre essa superfície e elétrons sobre a superfície metálica, resultando em molhabilidade pobre. Se existem óxidos sobre a superfície metálica na interface, no entanto, cada uma das interfaces, liga-camada de óxidos do metal e óxidos do metal-óxidos da porcelana, atingem um equilíbrio termodinâmico que promove molhabilidade.

Não deve existir dúvida de que a formação de um filme óxido por aquecimento do metal, antes da fusão da porcelana é um procedimento essencial para uma forte união entre liga e porcelana.[9]

Quando a temperatura é aumentada, a tensão superficial de um líquido, em equilíbrio com seu vapor, decresce e torna-se zero no ponto crítico. A quase linearidade tem estimulado sugestões como formas algébricas que dão linearidade exata. A relação de van der Waals bastante conhecida é:

$$\gamma_l = \gamma_{lo} (1 - T/Tc)^n \qquad (4.17)$$

onde γ_l (mNm^{-1}) é a tensão superficial do líquido na temperatura T(K), γ_{lo} representa a tensão superficial do líquido extrapolada para o zero absoluto, Tc é a temperatura no ponto crítico e n é

11/9 para muitos líquidos orgânicos, mas pode ser aproximado para a unidade para metais líquidos. Por analogia, a energia superficial sólida, γ_s (mNm^{-1}), ou as propriedades que dependem, em alguma extensão da temperatura, aumentam o movimanto vibracional da superfície sólida com o aumento da temperatura. Um aumento no movimento térmico na superfície líquida causa um decréscimo em sua tensão superficial. Consequentemente, tem-se estabelecido que o decréscimo esperado na energia superficial com o aumento da temperatura, deve ser muito menor em sólidos do que em líquidos.

A tensão superficial do líquido é convenientemente separada em componentes dispersivo (não polar) e polar, como a seguir:

$$\gamma_l = \gamma_s^d + \gamma_l^P \qquad (4.18)$$

Forças dispersivas existem em todos os materiais e promovem atração entre átomos ou moléculas adjacentes. As forças dependem das propriedades elétricas dos elementos de volume envolvidos e a distância entre eles e são independentes da temperatura. Forças polares incluem todas as forças não dispersivas como interações ácido-base de Lewis. A componente polar da tensão superficial do líquido necessariamente diminui com a temperatura, pois a dispersiva não é afetada.

Por analogia com a Equação 4.18, a energia superficial sólida pode ser expressa como a seguir:

$$\gamma_s = \gamma_s^d + \gamma_s^P \qquad (4.19)$$

A avaliação das componentes dispersiva e polar da tensão superficial do líquido é direta, e existem para uma variedade de líquidos; similarmente, a componente dispersiva da energia superficial do sólido é medida com alguma certeza.

O trabalho de adesão, W_a (mJm^{-2}), pode ser dividido em componentes dispersiva e polar. Em relação ao contato sólido líquido, sugere-se que a componente dispersiva, pode ser comparada a duas vezes a média geométrica das componentes dispersivas do líquido e do sólido:

$$W_a = W_a^d + W_a^P = 2(\gamma_l^d * \gamma_s^d)^{0,5} + W_a^P \qquad (4.20)$$

Uma combinação das equações clássicas de Young-Dupré, em sua forma mais simples, leva a:

$$W_a = \gamma_l(1 + \cos\theta) \qquad (4.21)$$

onde θ é o ângulo de contato (graus) entre uma gota de líquido com tensão superficial γ_l, e a superfície do sólido. Combinando

as equações 4.20 e 4.21, chega-se:

$$W_a^P = \gamma_l(1 + \cos\theta) - 2(\gamma_l^d * \gamma_s^d)^{0,5} \qquad (4.22)$$

Portanto, a contribuição polar do trabalho de adesão é igual ao trabalho de adesão total menos sua contribuição dispersiva. O valor da contribuição polar para o trabalho de adesão, depende do caráter polar do sólido e do líquido em contato:

$$W_a^P = f(\gamma_s^P, \gamma_l^P) \qquad (4.23)$$

Além disso, pode-se mostrar que W_a^P é uma função linear de γ_l^P:

$$W_a^P = K*\gamma_l^P + b \qquad (4.24)$$

Considerando um gráfico de W_a^P versus γ_l^P, a inclinação K (adimensional) é relacionada a γ_l^P e a intersecção b (mJm^{-1}) é relacionada com o equilíbrio da pressão distribuida pelo sólido: a quantidade pela qual sua energia superficial é reduzida pela absorção de vapor.[47]

A exposição acima indica a dependência da energia superficial do líquido e do sólido com a temperatura.

Neste estudo tentou-se imitar as condições de fabricação de próteses fotografando as amostras nas temperaturas de queima do

opaco. Através da determinação do ângulo de contato entre as ligas e a porcelana, pode-se prever a capacidade de adesão, auxiliando as conclusões finais das condições das interfaces.

5 - RESULTADOS

5.1 - ANÁLISE QUÍMICA

A Tabela 5.1 apresenta a composição das ligas, fornecida pelo CPqd da Telebrás.

Tabela 5.1 - Composição das ligas; fonte: Telebrás

	COMPOSIÇÃO				
LIGA	Ni	Cr	Mo	Nb	Fe
RESISTAL P	61,60	22,61	8,88	3,55	3,35
LITECAST B	80,21	14,28	2,97	1,39	0,29

A Tabela 5.2 mostra a análise química fornecida pelos fabricantes.

Tabela 5.2 - Composição química fornecida pelos fabricantes

	COMPOSIÇÃO				
LIGA	Ni	Cr	Mo	Nb	Be
RESISTAL P	62,0	22,5	9,0	3,5	0,0
LITECAST B	77,5	12,5	4,0	—	1,7

Não foi possível a determinação da porcentagem de Be na liga Litecast B através do CPqd da Telebrás.

5.2 - ENSAIO DE DUREZA VICKERS

As Tabelas abaixo representam os valores de dureza Vickers para as cinco perfurações em cada uma das ligas:

Tabela 5.3 - Valores de dureza Vickers para as ligas não fundidas para fabricação dos corpos de prova.

	DUREZA (HV)					
LIGA	1	2	3	4	5	MÉDIA
RESISTAL P	322	317	317	315	315	317,2
LITECAST B	427	442	425	425	427	429,2

Tabela 5.4 - Valores de dureza Vickers para as ligas fundidas para fabricação dos corpos de prova.

	DUREZA (HV)					
LIGA	1	2	3	4	5	MÉDIA
RESISTAL P	180	154	164	168	168	166,8
LITECAST B	331	374	331	321	351	341,4

5.3 - ANÁLISE METALOGRÁFICA DAS LIGAS

As Figuras 5.1 e 5.2 mostram as micrografias das ligas Resistal P e Litecast B, respectivamente:

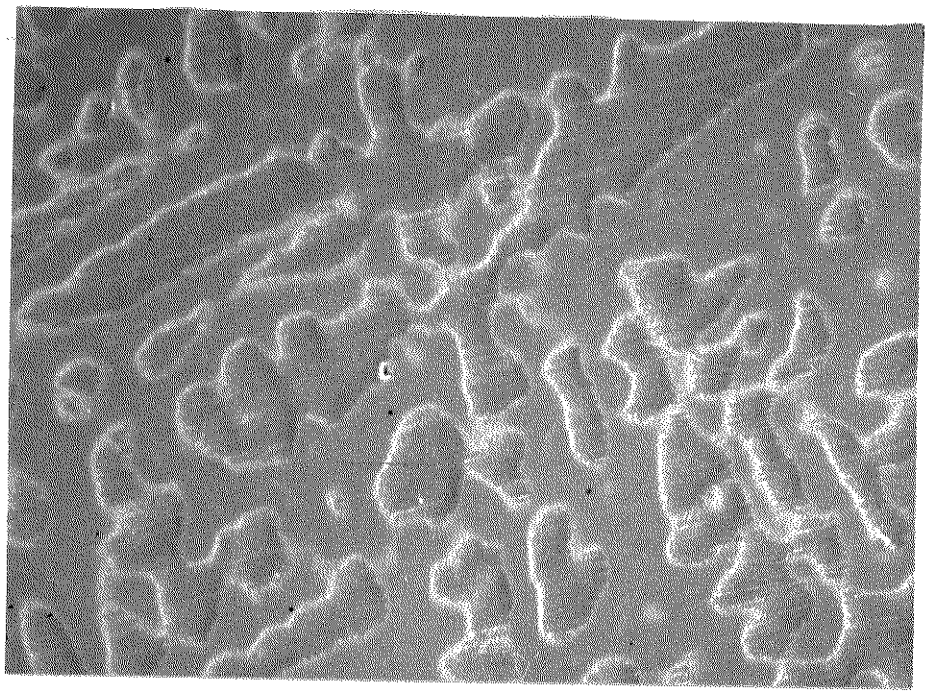

Figura 5.1- Microestrutura da liga Resistal P em MEV, 20 kV - 1000X. Ataque com glicerégia.

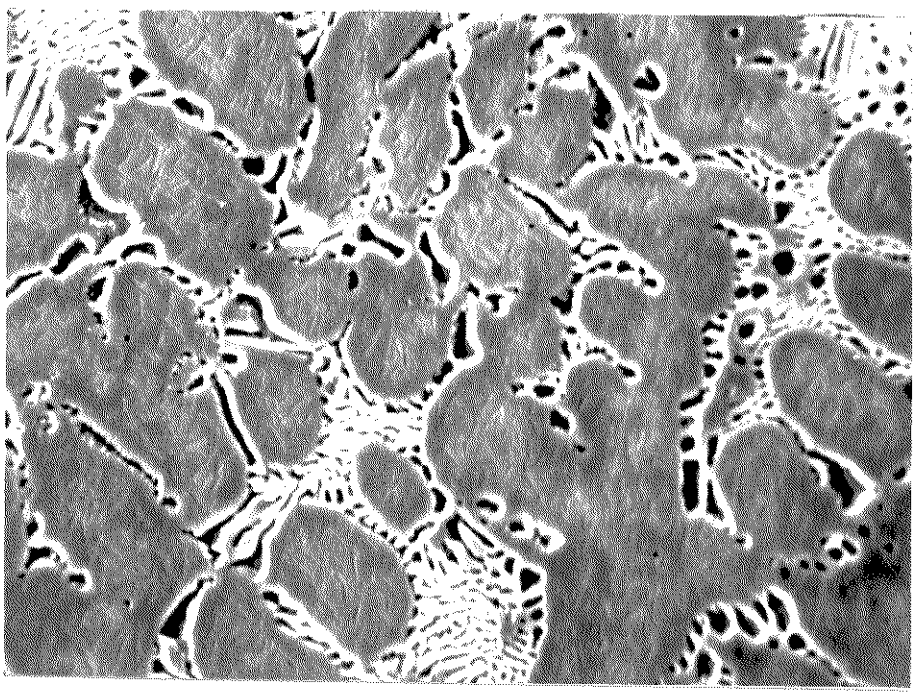

Figura 5.2 - Microestrutura da liga Litecast B em MEV, 20 kV - 1000X. Ataque com glicerégia.

5.4 - ANÁLISE DA INTERFACE EM MICROSCÓPIO ÓTICO

A seguir são apresentadas as fotografias da interface liga-porcelana, obtidas através de um microscópio ótico.

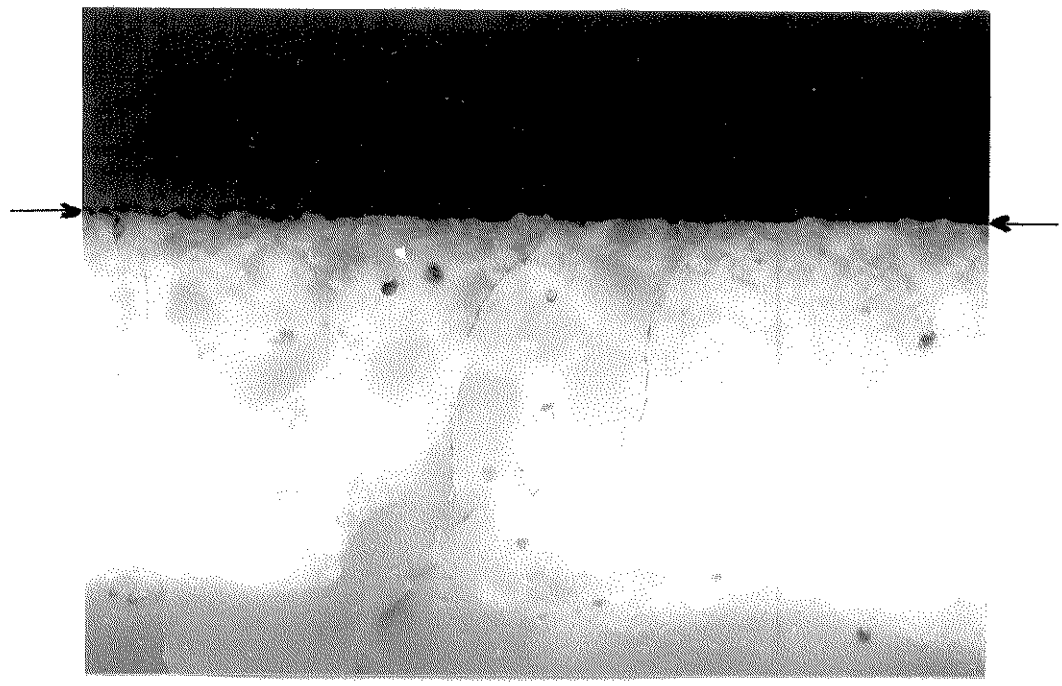

Figura 5.3 - Fotografia da interface Resistal P-porcelana em microscópio ótico, 200x.

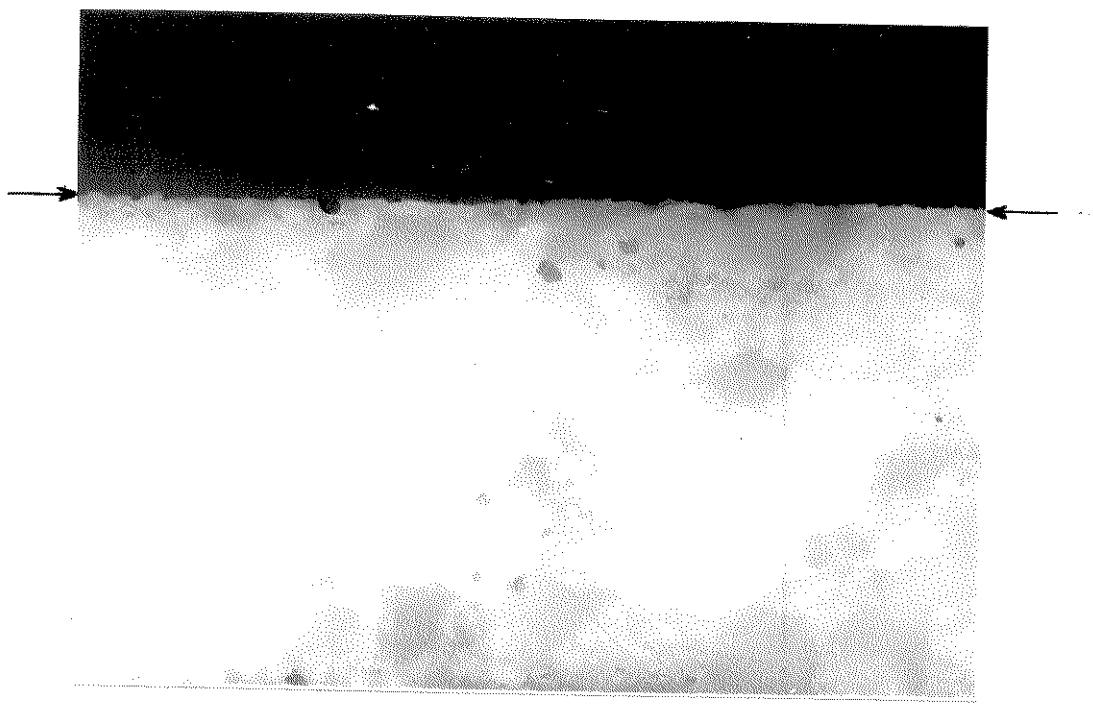

Figura 5.4 - Fotografia da interface Litecast B-porcelana em microscópio ótico, 200x.

Foram tiradas fotografias de trincas, ocorridas na porcelana durante o ensaio de flexão, com o auxílio de um microscópio ótico, que são apresentadas a seguir:

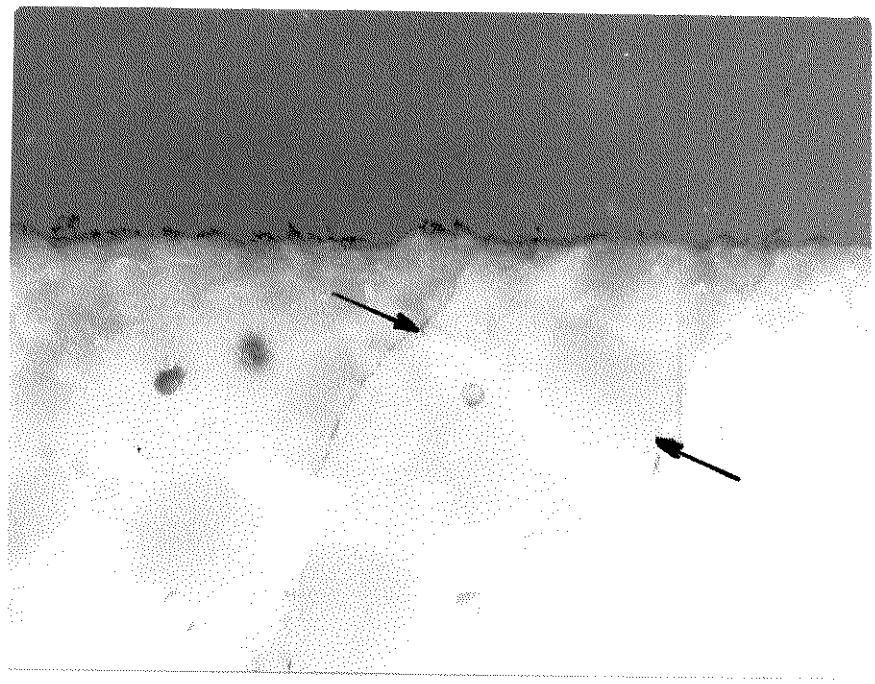

Figura 5.5 - Detalhe de uma trinca na porcelana unida à liga Resistal P, nucleada durante o ensaio de flexão.

Figura 5.6 - Detalhe de uma trinca na porcelana unida à liga Litecast B, nucleada durante o ensaio de flexão.

5.5 - ANÁLISE DA INTERFACE EM MICROSCÓPIO ELETRÔNICO DE VARREDURA.

A seguir são apresentadas as fotografias da interface liga-porcelana, tiradas com o auxílio do microscópio eletrônico de varredura.

Figura 5.7 - Fotografia da interface liga Resistal P-porcelana em MEV, 5000x. Ataque com glicerégia.

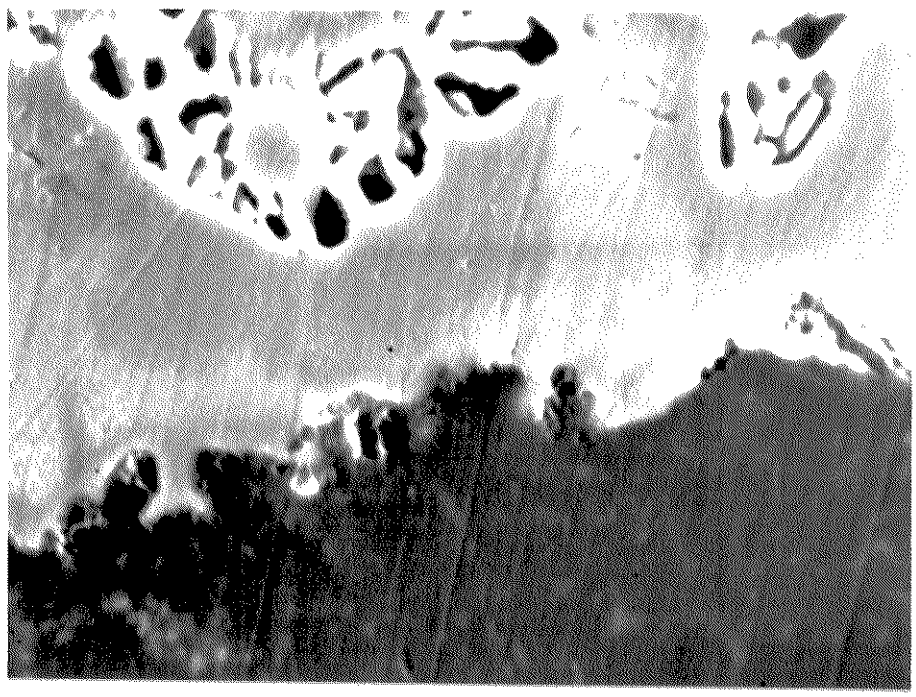

Figura 5.8 - Fotografia da interface liga Litecast P-porcelana em MEV, 5000x. Ataque com glicerégia.

5.6 - ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS

A Tabela 5.5 apresenta os valores da carga máxima suportada pela porcelana, para dez corpos de prova de cada liga.

Tabela 5.5 - Valores de P (carga máxima) registrados no ensaio de flexão em quatro pontos.

		LIGA	
	CORPO DE PROVA	RESISTAL P	LITECAST B
Carga [Kgf]	1	15,05	30,00
	2	15,15	21,50
	3	15,00	22,25
	4	18,75	21,00
	5	20,13	22,50
	6	15,50	21,50
	7	17,00	20,75
	8	16,75	21,50
	9	16,38	20,13
	10	18,13	35,13
MÉDIA [Kgf]		16,12	21,52
DESVIO PADRÃO		1,06	0,72

Na média dos valores de carga apresentados na Tabela 5.6, foram excluídos os valores 20,13 e 18,75 Kgf para a liga Resistal P, e os valores 30,00 e 30,15 Kgf da liga Litecast B, por estarem muito distoantes dos demais, e desta forma, interferirem de forma negativa no valor da média.

Pode-se determinar a tensão de ruptura através da equação (4.3), onde b = 1,0 cm; h = 2,5 cm e l = 0,63 cm.

Com os valores do módulo de elasticidade de cada liga é possível determinar a razão de resistência da união (BSR), dada pela equação (4.4).

Os valores de BSR, apresentados na Tabela 5.6, estão colocados entre uma faixa , uma vez que não foi possível encontrar o módulo de elasticidade específico de cada liga.

Tabela 5.6 - Valor da tensão de ruptura para cada liga. e sua respectiva faixa de BSR.

LIGA	σ_{max} [Kgf/cm^2]	BSR x 10^{-6}
RESISTAL P	4,87	3,29 - 1,92
LITECAST B	6,51	3,87 - 3,04

Dois corpos de prova de cada liga foram flexionados além do limite elástico do metal ocasionando o destacamento da porcelana. As Figuras 5.9 e 5.10 apresentam fotografias do metal na interface onde ocorreu este destacamento da porcelana, obtidas com o auxílio de um microscópio ótico.

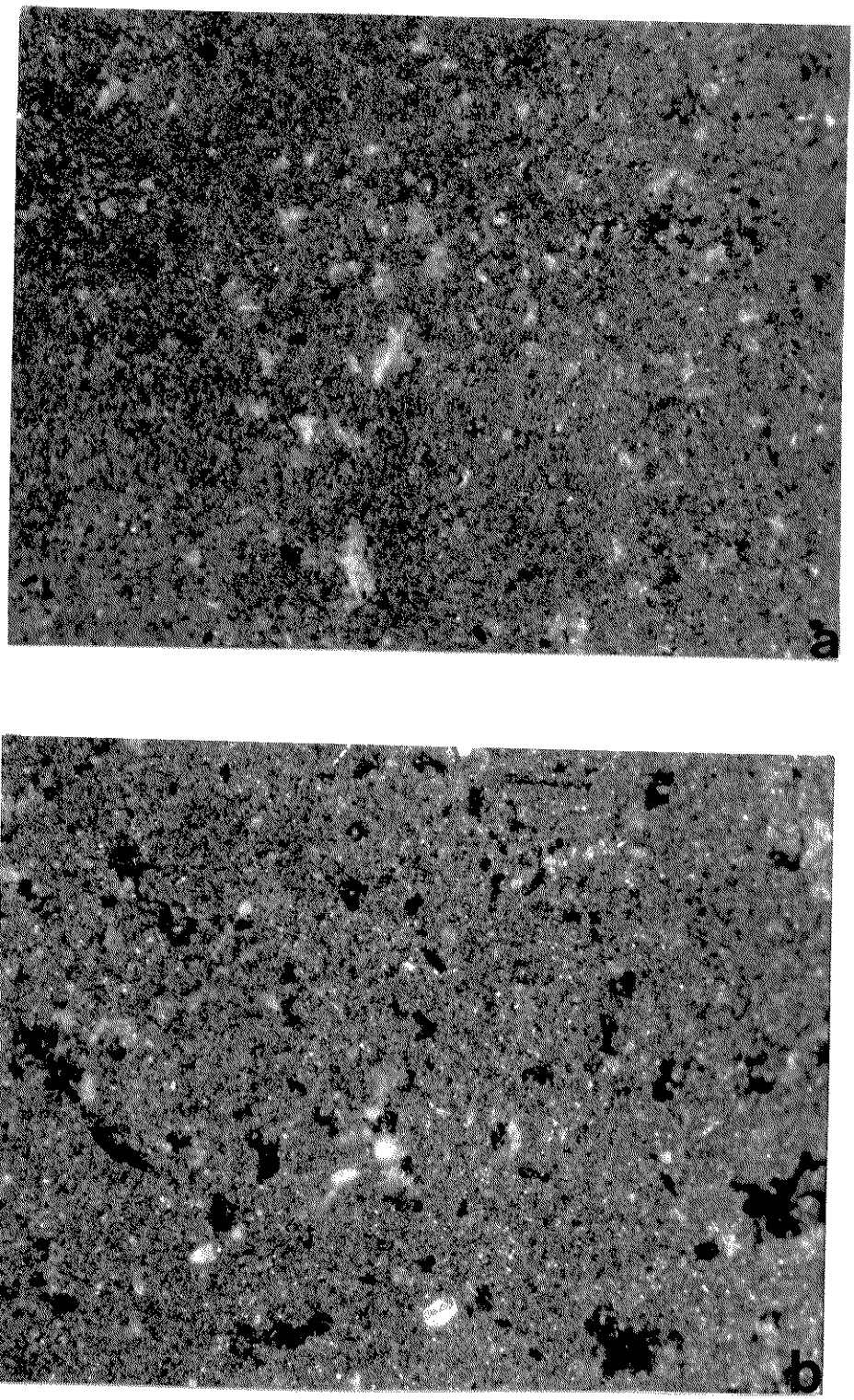

Figura 5.9 - Detalhe da interface liga Resistal P-porcelana, após o destacamento da porcelana durante o ensaio de flexão, (a) 32x e (b) 100x.

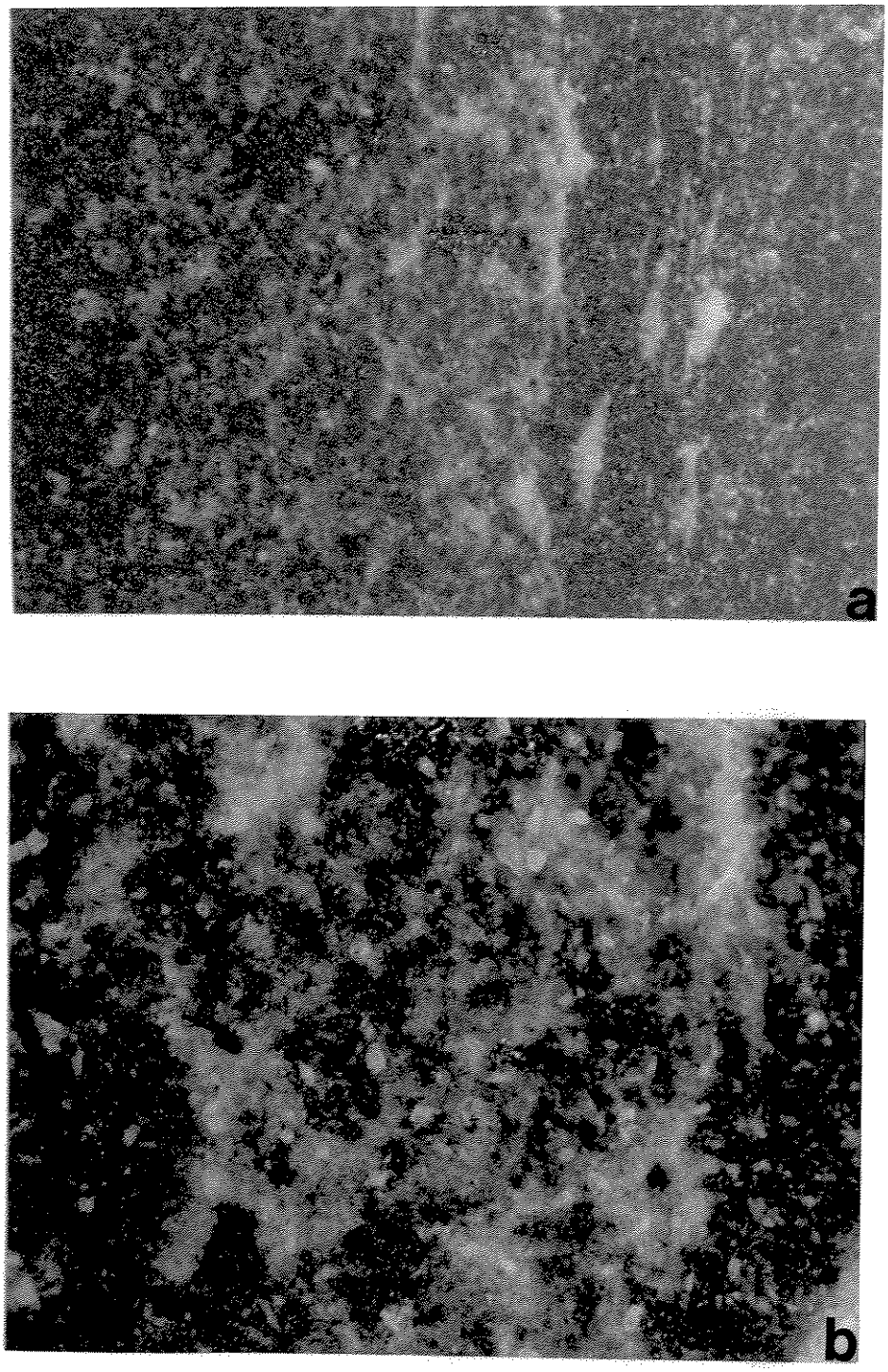

Figura 5.10 - Detalhe da interface liga Litecast P-porcelana, após o destacamento da porcelana durante o ensaio de flexão, (a) 32x e (b) 100x.

5.7 - ENSAIO DE MOLHAMENTO

Para cada liga foram obtidas fotografias que representam o comportamento da gota de porcelana sobre as ligas investigadas, em temperaturas diferentes. A Figura 5.11 apresenta a ampliação de uma fotografia da gota de porcelana em uma dada temperatura. O perfil da gota não foi uniforme em toda sua extensão para uma mesma temperatura, por isso foi medido o ângulo em ambos os lados, diteito (D) e esquerdo (E).

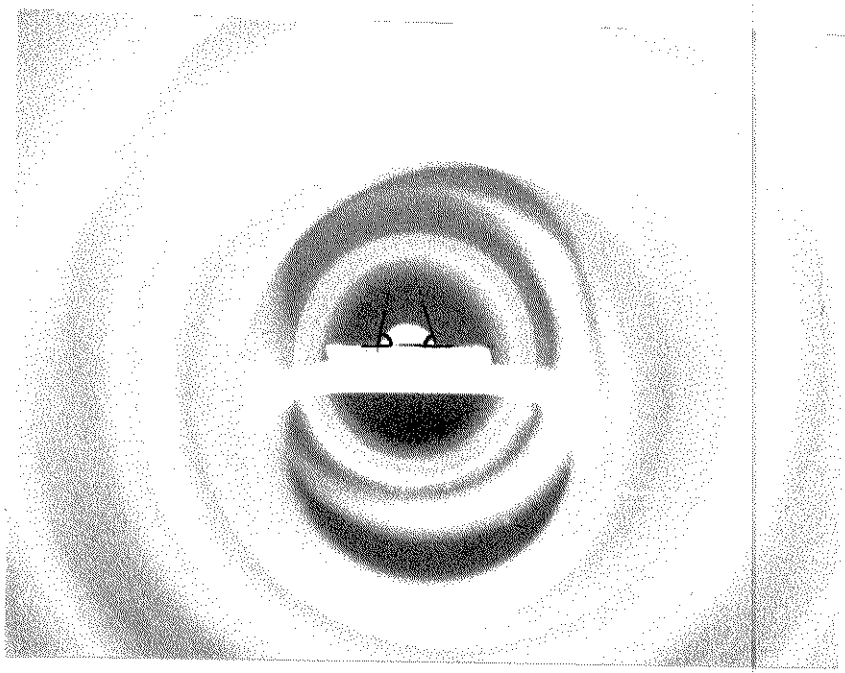

Figura 5.11 - Fotografia ampliada da gota de porcelana sobre a liga Resistal P, obtida durante o ensaio de molhamento e medida dos ângulos.

Os ângulos de molhamento foram determinados através do emprego de um microscópio medidor de perfil, e os valores são apresentados nas Tabelas 5.7 e 5.8. Foram calculadas as médias dos ângulos esquerdo e direito de cada liga, mostradas na Tabela 5.9, para comparação da capacidade de molhamento entre as ligas.

Tabela 5.7 - Valores dos ângulos de molhamento para o sistema Resistal P - porcelana.

	LIGA RESISTAL P			
	ANGULO DE MOLHAMENTO [graus]			
TEMPERATURA [°C]	AMOSTRA I		AMOSTRA II	
	D	E	D	E
650	47,5	54,0	57,0	53,0
700	45,5	45,0	58,5	54,0
750	51,0	54,0	71,0	50,0
800	66,0	62,0	56,5	51,5
850	62,0	57,5	47,0	49,0
900	61,0	56,5	57,0	55,0
950	67,0	57,0	57,0	45,0
990	61,0	46,0	57,5	55,0

Tabela 5.8 - Valores dos ângulos de molhamento para o sistema liga Litecast B - porcelana.

	LIGA LITECAST B			
	ÂNGULO DE MOLHAMENTO [graus]			
TEMPERATURA [°C]	AMOSTRA I		AMOSTRA II	
	D	E	D	E
650	53,0	59,0	43,5	45,0
700	74,0	62,0	58,0	49,0
750	71,0	67,5	60,0	52,5
800	74,0	71,0	64,0	61,5
850	81,0	70,0	77,0	71,0
900	76,0	72,0	68,0	74,0
950	81,0	62,5	72,0	66,5
990	76,5	65,5	70,0	62,0

Tabela 5.9 - Médias dos ângulos de molhamento para os dois sistemas liga - porcelana.

	ÂNGULO DE MOLHAMENTO [graus]			
TEMPERATURA [°C]	LITECAST B		RESISTAL P	
	D	E	D	E
650	48,3	52,0	52,5	53,5
700	66,0	55,5	52,0	49,5
750	65,5	60,0	61,0	52,0
800	69,0	66,3	61,3	56,5
850	79,0	70,5	54,5	53,3
900	72,0	73,0	59,0	55,8
950	76,5	64,5	62,0	51,0
990	73,3	63,8	59,3	50,5

As Figuras 5.12 e 5.13 mostram o ângulo de contato em função da temperatura para o sistema Resistal P - porcelana e Litecast B - porcelana, respectivamente.

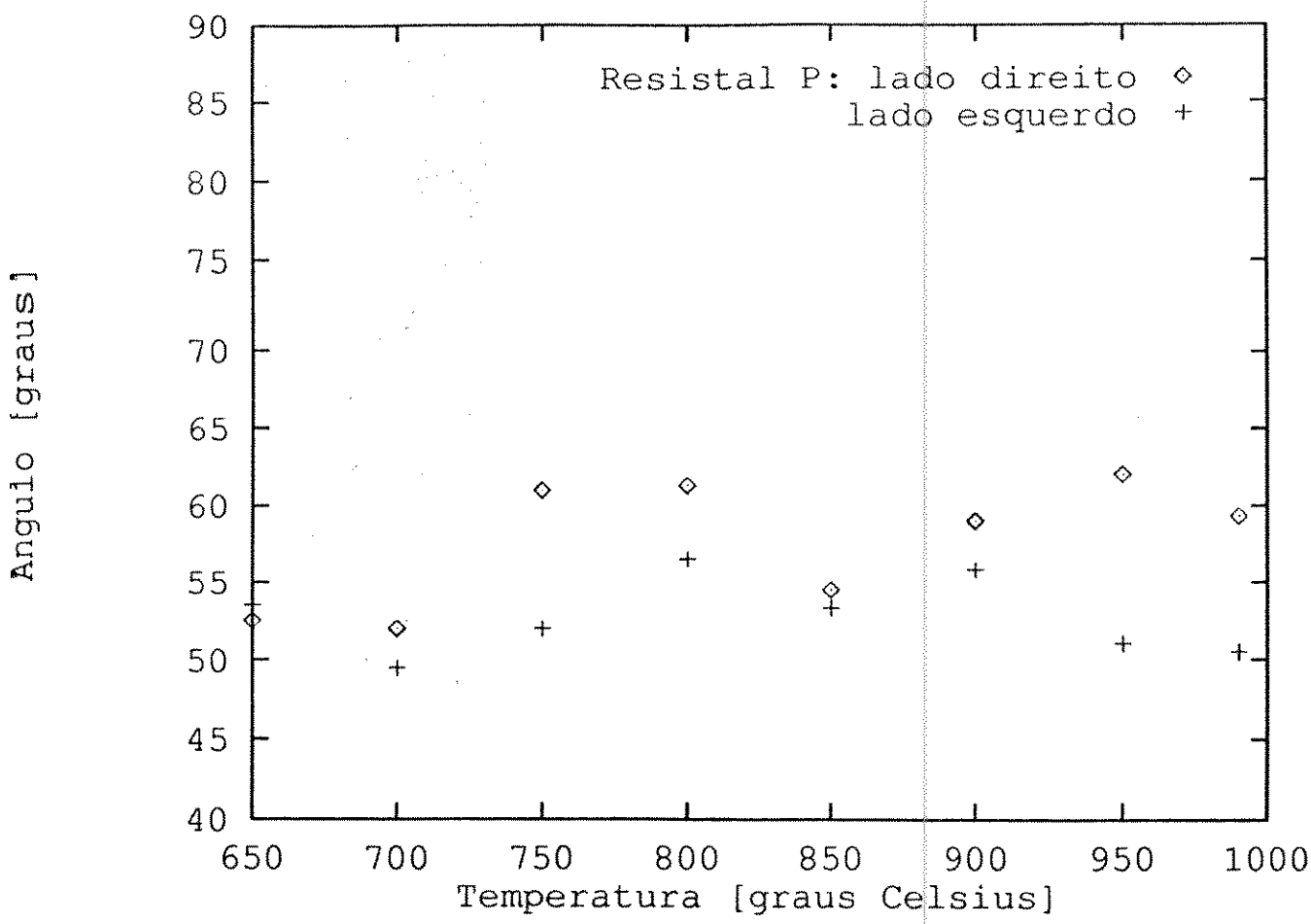

Figura 5.12 - Ângulo de contato de Resistal P-porcelana em função da temperatura de queima da porcelana.

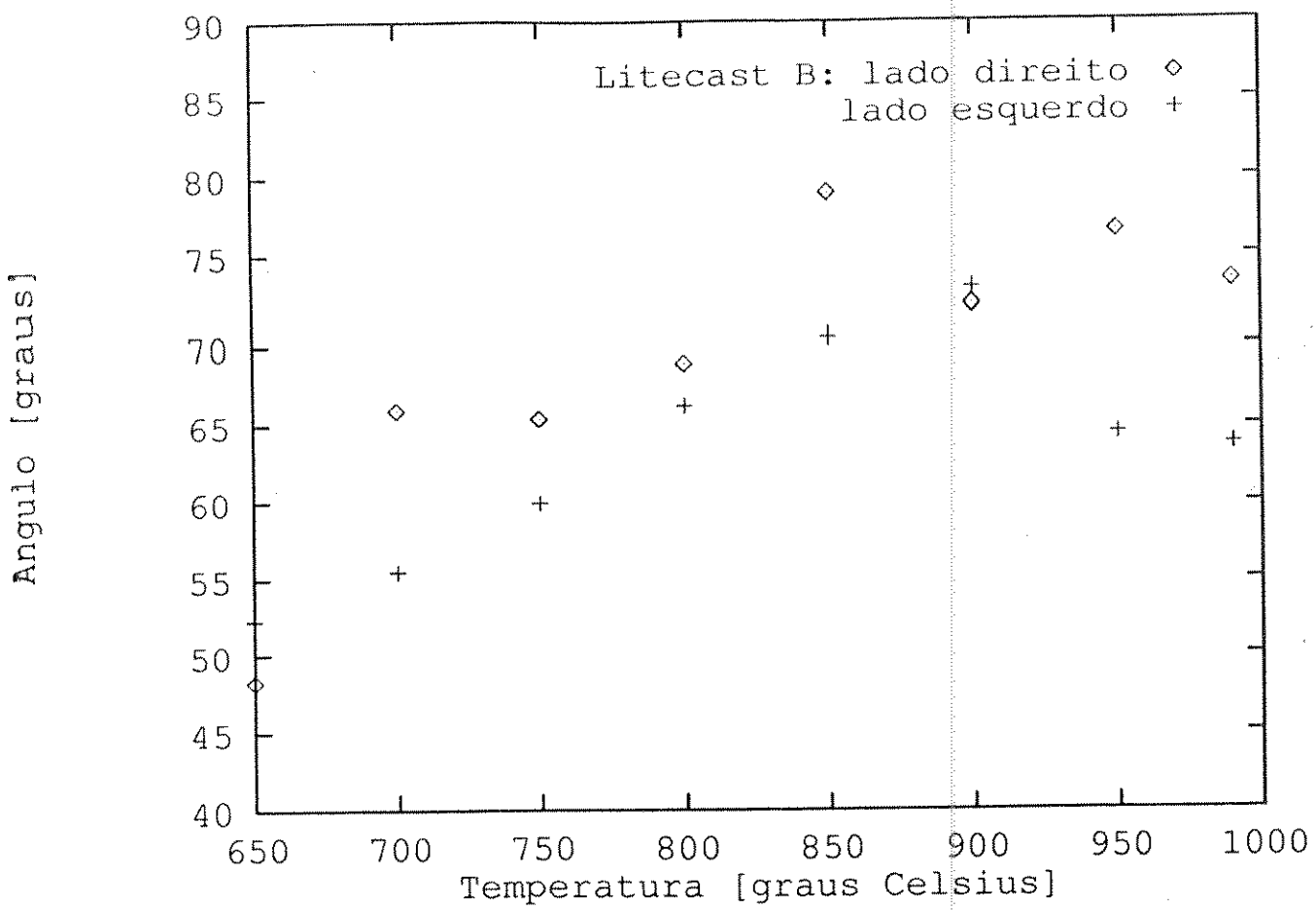

Figura 5.13 - Ângulo de contato de Litecast B-porcelana em função da temperatura de queima da porcelana.

6 - DISCUSSÃO

6.1 - DUREZA E METALOGRAFIA

Ambas as ligas, após aplicação da porcelana, apresentaram um decréscimo no valor da dureza (Tabelas 5.3 e 5.4), que pode ser atribuído ao recozimento a que a liga foi submetida durante os processos de fundição da prótese e aplicação da porcelana. Essas ligas, para serem oferecidas em forma de pastilhas, passaram por trabalhos mecânicos, sofrendo encruamento (endurecimento). Após o tratamento térmico a que foram submetidas, aquecimento e resfriamento lento, retornaram à condição inicial, antes da conformação em pastilhas, com menor dureza.

Através das micrografias (Figuras 5.1 e 5.2), nota-se que as duas ligas formam estruturas dendríticas, sendo que para a liga Litecast B, ocorre a formação de uma fase sólida lamelar, provavelmente de Ni-Be[6], entre as dendritas. Pode-se identificar em ambas as micrografias, a matriz rica em Ni, elemento presente em maior quantidade. Para a identificação da composição dessas fases, é necessária a análise através de microssonda, que não foi possível realizar neste trabalho.

6.2 - COMPARAÇÃO DA ADESÃO ENTRE AS LIGAS E A PORCELANA ATRAVÉS DA ANÁLISE DA INTERFACE.

As fotografias tiradas da interface através do microscópio ótico (Figuras 5.3 e 5.4), mostram uma camada mais espessa de óxidos na interface com a Resistal P, o que não ocorre com a

Litecast B. O mesmo pode ser observado, com mais detalhe, nas fotografias tiradas através do microscópio eletrônico (Figuras 5.7 e 5.8). Observa-se grandes espaços vazios na interface com a Resistal P, mostrando ter havido nesta região, ataque químico preferencial, com dissolução de material com composição diferente da liga e da porcelana. Sabe-se que ocorre formação de um filme óxido na interface, antes da aplicação da porcelana, concluindo-se, desta forma, que esse composto era formado por óxidos produzidos pelo metal. Esses espaços vazios, praticamente deixaram de existir quando usou-se a liga Litecast B, pois os óxidos foram quase que totalmente dissolvidos durante a queima da porcelana, devido à reação química entre eles e elementos da porcelana.

A camada de óxidos não reagidos da interface Resistal P-porcelana, prejudicou a adesão, pois é bastante frágil, sendo um ponto de início de fratura para a porcelana bastante porosa, como pode ser visto pelas fotografias das trincas tiradas por microscópio ótico (Figuras 5.5 e 5.6).

Através das fotografias tiradas das interfaces dos corpos de prova flexionados até destacamento da porcelana, em microscópio ótico (Figuras 5.9 e 5.10), pode-se notar que a quantidade de porcelana que permaneceu aderida à liga Litecast B foi maior que a aderida à Resistal P. No primeiro caso, a falha ocorreu na porcelana, indicando que a união liga-porcelana foi mais forte que a porcelana, ou seja, a adesão é considerada muito boa. O módulo de elasticidade da Resistal P é maior que o da Litecast B, sofrendo uma menor deformação elástica. Isso interferiu de forma positiva na inicialização da trinca.

6.3 - ENSAIOS DE FLEXÃO E MOLHAMENTO

Pelos resultados de resistência da união obtidos no ensaio de flexão apresentados na Tabela 5.6, nota-se que o sistema Litecast B - porcelana, teve uma faixa de valores maior que a do sistema Resistal P - porcelana, sendo, por isso, a Litecast B mais aderente à porcelana. Durante o ensaio, a liga Resistal P apresentou pouca deformação elástica, quando comparada com a Litecast B, e a porcelana destacou-se com maior facilidade. Na Litecast B, a porcelana manteve-se aderida apesar de trincada.

Pelas fotografias das Figuras 5.9 e 5.10, pode-se notar que mais porcelana permaneceu aderida à liga Litecast B do que à liga Resistal P, indicando que a Litecast B forma óxidos mais aderentes à sua superfície que a liga Resistal P. Esse fato prejudica de forma significativa a adesão liga-porcelana, já que a camada de óxidos funciona como uma ponte de ligação entre os dois materiais tendo, portanto, que ser aderente a ambos. Além disso, uma camada excessiva de óxidos, que geralmente é frágil, é uma região preferencial para o início do processo de fratura.

A pouca quantidade de porcelana ligada à liga (Figura 5.9) indica também que poucos elementos da mesma que migraram para a interface e que são responsáveis pelas ligações químicas de adesão, alcançaram a superfície da liga durante o processo de queima da porcelana, resultando em uma união deficiente entre os materiais.

Esses resultados confirmam que a camada excessiva de óxidos que a liga Resistal P produz, durante a pré-oxidação, não é

suficientemente diminuída pelo jateamento com partículas de óxido de alumínio que a segue, e prejudica a resitência da adesão à porcelana. Uma fina camada de óxidos sobre a liga é necessária para que haja molhamento pela porcelana e reações químicas entre os óxidos da liga e óxidos da porcelana.

Esse ensaio apresentou boa reprodutibilidade e foi de fácil execução.

No ensaio de molhamento, o ângulo medido com o auxílio do medidor de perfil, não indicou o valor real do ângulo de contato entre os materiais. Notou-se que a gota de porcelana tem seu perfil alterado de acordo com a variação de temperatura e os ângulos dos seus dois extremos não são iguais, como mostra a Figura 5.11. Desta forma, não foi possível o cálculo das tensões superficiais e dos trabalhos de adesão. A variação dos ângulos de uma amostra para outra da mesma liga foi muito grande. Para garantir o valor verdadeiro do ângulo de contato, é necessário usar um mapeamento do perfil da gota, pois assim garante-se uma medida real. Notou-se também a necessidade de uma tele-objetiva acoplada à câmera fotográfica, para que não seja preciso a ampliação da fotografia da gota. A ampliação prejudicou a leitura, pois perdeu-se a nitidez do perfil.

Dos resultados pode-se notar que sobre a liga Resistal P, a porcelana apresenta ângulos menores que sobre a liga Litecast B. Isso indica um melhor molhamento da Resiatal P pela porcelana, pois a molhabilidade é melhorada com o aumento do grau de oxidação da superfície da liga. Em geral, os óxidos metálicos contidos na porcelana como maiores componentes, são quimicamente estáveis e dificultam a dissolução no metal , e sua molhabilidade

ou força de ligação é extremamente baixa. No entanto, os óxidos formados sobre a superfície metálica promovem molhabilidade. Isso pode ser atribuído à eletronegatividade sobre a superfície do metal na interface de fusão. Como o raio de um íon da porcelana é maior que o de um íon do metal, estes envolvem a superfície da porcelana tornando-a negativa como um todo. Isso causa repulsão mútua entre esta superfície e os elétrons sobre a superfície metálica, resultando em pouca molhabilidade. Se existem óxidos sobre a superfície metálica cada uma das interfaces envolvidas, liga-camada de óxidos e óxidos metálicos-porcelana, atingem um equilíbrio termodinâmico que promove a molhabilidade. Também a maior rugosidade superficial causada pela camada de óxidos mais espessa da Resistal P, causa uma penetração da porcelana aglutinada com água nas reentrâncias, achatando a gota e consequentemente, melhorando o molhamento.

Apesar da liga Resistal P ter apresentado melhores resultados para o ensaio de molhabilidade, quando comparada com a liga Litecast B, constata-se que ambas têm afinidade com a porcelana, pois apresentam ângulos de contato menores que 90^{o}.

A escolha da liga mais adequada para união com porcelana deve basear-se primeiramente nos coeficientes de expansão térmico de ambos os materiais. É fundamental que esses coeficientes tenham valores muito próximos, a fim de evitar que tensões de tração desenvolvam-se na porcelana, durante o resfriamento da prótese. O ensaio de molhamento, apresentado neste trabalho, indica se a força de adesão entre a porcelana e a liga é maior ou menor que a força de coesão entre as moléculas da porcelana. Se a força de adesão é maior, a gota de porcelana aglutinada com água,

forma um baixo ângulo de contato com a liga. Isso indica uma boa afinidade entre os materiais escolhidos. O ensaio de flexão mostra em que região da interface liga-porcelana ocorre falha. O destacamento total da porcelana deixando pouco ou nenhum vestígio na liga, mostra uma adesão liga-camada de óxidos deficiente que pode ser causada pela formação de uma camada excessiva de óxidos. Quando parte da porcelana mantém-se grudada à liga, tem-se uma união liga-porcelana ideal, pois isso mostra que a adesão entre os materiais é mais forte que a força de coesão entre as moléculas da porcelana e que a camada de óxidos produzida pela liga manteve-se fortemente aderida à sua superfície.

7 - CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos neste trabalho, pode-se chegar às seguintes conclusões:

1 - A microestrutura da liga Ni-Cr contendo berílio, apresenta uma solução sólida interdendrítica onde o ataque químico é preferencial, indicando ser esta uma região de menor resistência à corrosão que as demais regiões da liga, nas condições de ataque. Isso significa que em um meio agressivo como o meio bucal, pode ocorrer corrosão dessas regiões, com liberação de íons Ni, tóxicos e íons Be, carcinogênicos.

2 - A observação da interface liga-porcelana em microscópio ótico e eletrônico de varredura permitiu a identificação da camada de óxidos e a avaliação de sua influência no trincamento e destacamento da porcelana. Verificou-se que a liga Resistal P (sem berílio) forma um filme de óxidos mais espesso que a liga Litecast B.

3 - Através do ensaio de flexão em quatro pontos, verificou-se que a liga que possui maior módulo de elasticidade e portanto, menor deformação elástica, facilita o destacamento da porcelana, ou seja, quanto maior o módulo de elasticidade da liga, menor a resistência da adesão liga-porcelana. Esse ensaio apresentou boa reprodutibilidade e os corpos de prova foram fáceis de confecçionar, indicando ser um ensaio adequado para medir-se a resistência da adesão em sistemas metal-cerâmica.

4 - Os ângulos de contato obtidos através do ensaio de molhamento, tiveram valores esperados, mostrando ser um ensaio importante para a determinação do grau de afinidade entre dois

materiais. Com este ensaio, constatou-se que ambas as ligas apresentam bom molhamento pela porcelana e quanto mais espessa a camada de óxidos formada pela liga, mais eficiente é esse molhamento.

5 - De acordo com os resultados obtidos pelo ensaio de molhamento, conclui-se que apenas ângulo de contato não é suficiente para a escolha de uma das ligas para união com a porcelana Duceram, sendo necessária a avaliação da adesão pelo ensaio de flexão. O ângulo de contato indica apenas a afinidade entre os materiais e não a resistência da união onde estão envolvidas as duas interfaces, porcelana-camada de óxidos e camada de óxidos-liga.

6 - De todos os resultados pode-se concluir que a liga Litecast B é a mais adequada para união com a porcelana dentária Duceram, que a liga Resistal P.

SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Os resultados obtidos neste trabalho permitem as seguintes sugestões para trabalhos futuros:

(a) Identificação da composição, com auxílio da microssonda, das soluções sólidas interdendríticas formadas durante a solidificação de ligas Ni-Cr contendo berílio. Com isso pode-se predizer as alterações nas propriedades mecânicas e físicas dessas ligas, pela adição de berílio.

(b) Desenvolvimento de um programa computacional que determine o ângulo de contato, através de dados do perfil da gota líquida, em função da temperatura. Com esse valor, pode-se obter as tensões superficiais dos materiais envolvidos e o trabalho de adesão da interface, concluindo-se sobre adesão e afinidade com um único ensaio.

(c) Utilizar a microssonda para determinar os componentes da liga e da porcelana que participam das reações químicas na interface, para auxiliar conclusões sobre compatibilidade e resistência da união liga-porcelana.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. RAMOS,R.; KIMURA,C. Cerâmicas-Clínicas Odontológicas da América do Norte. Livraria Roca Ltda., São Paulo, 1988.

2. MOFFA,J.P. et al., An evaluation of nonprecious alloys for use with porcelain veneers, Part I-Physical Properties, J. Prosthet. Dent. 30(4), 424-31, 1973.

3. YAMAMOTO, 106-18, 1988.

4. LUBOVICH,R.O. e GOODKIND,R.J., Bond strength studies of precious, semiprecious and nonprecious ceramic-metal alloys with two porcelains, J. Prosthet. Dent. 37(3), 288-99, 1977.

5. DIETER,G.E., Metalurgia Mecânica. 2ª ed., Guanabara Dois, Rio de Janeiro, p.286, 1981.

6. BARAN,G.R., The metallurgy of Ni-Cr alloys for fixed prosthodontics, J. Prosthet. Dent. 50, 639-50, 1983.

7. KELLY,J.R. e ROSE,T.C., Nonprecious alloys for use in fixed prosthodontics: a literature review, J. Prosthet. Dent. 49(3), 363-70, 1983.

8. WEISS,P.A., New design parameters utilizing the properties of nickel-chromium superalloys, Dent. Clin. N. Am. 21(4), 769-87, 1977.

9. McLEAN,J.W., The Science and Art of Dental Ceramics. Vol. I-The Nature of Dental Ceramics and their Clinical Use, Quintessence, p.79-91, 1979.

10. BARAN,G.R., Selection criteria for base metal alloys for use with porcelains, Dent. Clin. N. Am. 29, 779-87, 1985.

11. LACY, A.M., The chemical nature of dental porcelain., Dent. Clin. N. Am. 21, 661-67, 1977.

12. DOUGLASS, D.L. e ARMIJO, J.S., The effect of silicon and manganese on the oxidation mechanism of Ni-20Cr., Oxid. Metals 2(2), 207-31, 1970.

13. BARAN, G., Auger chemical analysis of oxides on Ni-Cr alloys, J. Dent. Res. 63(1), 76-80, 1984.

14. BARGHI, N. et al., Comparison of fracture strength of porcelain-veneered-to-high noble and base metal alloys, J. Prosthet. Dent. 57(1), 23-6, 1987.

15. CHENG, T. et al., The effect of beryllium on the corrosion resistance of nickel-chromium dental alloys, J. Mat. Sc.: Materials in Medicine 1, 211-18, 1990.

16. RIVOLLET, I. et al., Simultaneous measurement of contact angles and work of adhesion in metal-ceramic systems by the immersion-emersion technique, J. Mat. Sc. 25, 3179-185, 1990.

17. CARPENTER, M.A. e GOODKIND, R.J. Effect of varying surface texture on bond strength of one semiprecious and one nonprecious ceramo-alloy, J. Prosthet. Dent. 42(1), 86-95, 1979.

18. TOMSIA, A.P. e PASK, J.A., Bonding of dental glass to nickel-chromium alloys, J. Am. Ceram. Soc. 69, C-239-C-240, 1986.

19. GONÇALVES, D. Fisica, Ao livro técnico S.A., Rio de Janeiro, p. 355-60, 1977.

20. CORNIE,J.A. et al., Wetting of ceramic particulates with liquid aluminum alloys: part I-Experimental techniques, Metal. Trans. 20A, 527-32, 1987.

21. LOEHMAN,R.E., Interfacial reactions in ceramic metal systems, Ceram. Bul. 68, 891-96, 1989.

22. SKINNER,E.W., Materiais Dentários, Editora Interamericana, Rio de Janeiro, 8ª edição, p.367, 1984.

23. SOUTHAN,D.E., Dental Porcelain., Metals Forum. 3(4), 222-27, 1980.

24. McLEAN, J.W., The Science and Art of Dental Ceramics. Vol. I -The Nature of Dental Ceramics and their Clinical Use, Quintessence, 23-51, 1979.

25. JOHNSTON,J.F. et al., The use and construction of gold crowns with a fused porcelain veneer, J. Prosth. Dent. 6 , 811-21, 1956.

26. KNAP,F.J. e RYCE,G., Study of bond strength of dental porcelain fused to metal, J. Dent. Res. 45, 1047-51,1966.

27. LAVINE,M.H. E CUSTER,F., Variables affecting the strength of bond betwen porcelain and gold, J. Dent. Res. 45, 33-6, 1966.

28. CHATTOPA DHYAY,B. e WOOD,G.C., The transient oxidation of alloys, Oxid. Metals 2(4), 273-99, 1970.

29. MUMFORD,G. E RIDGE,A., Dental porcelain, Dent. Clin. of North Amer. 15, 33-43, 1971.

30. SCED,I.R. E McLEAN,J.W., The strength of metal ceramic bonds with base metals containg chromium, Brit. Dent. J. 21, 223-34, 1972.

31. RILEY,E.J., Ceramo-metal restoration, Dent.Clin. N. Amer. 21, 669-82, 1977.

32. MORAES,J.V. et al, Estudo Comparativo entre os Diferentes Materiais Utilizados para Dentes Artificiais, Quintessência 11, 13-8, 1982.

33. MORAES,J.V., Dentes Artificais, Quintessência 10, 23-8, 1982.

34. STEPHEN,S.P.,An Approach to Determining the Bond Strength of Ceramometal Systems, J. Prosth. Dent. 48, 282-84, 1982.

35. MOFFA,J.P. et al, Effect of Oxidation on Ceramometal Bond Strength, J. Prosth. Dent. 47, 59-62, 1982.

36. MACKERT Jr.,J.R. et al, Measurement of Oxide Adherence of PFM Alloys, J. Dent. Res. 63(11), 1335-40, 1984.

37. CAPUTO,A.A. et al, Effect of Metal Surface Treatment on Ceramic Bond Strength, J. Prosth. Dent. 55, 186-88, 1986.

38. FAIRHURST,C.W. et al, Oxide Morfhology and Adherence on Dental Alloys Designed for Porcelain Bonding, Oxid. of Metals 25, 319-33, 1986.

39. SARKAR,N.K. et al, Role of Manganese in Alloy-Porcelain Bonding, J. Prosth. Dent. 55, 453-56, 1986.

40. MACKERT,J.R. et al, Relationship between Oxide Adherence and Porcelain-Metal Bonding, J. Dent. Res. 67(2), 474-78, 1988.

41. MERSMANN,A., Calculation of Interfacial Tensions, J.Crys.Grow. 102, 841-47, 1990.

42. SHETTY et al, Surface Tension and Contact Angle of Molten Semiconductor Compounds I-Cadmium Telluride, J. Crys. Grow. 100, 51-7, 1990.

43. RUSSELL,K.C. et al, Theorical and Experimental Studies of Ceramic-Metal Wetting, MRS Bull. April, 46-52, 1991.

44. VIEIRA,D.F., Metais e Ligas Metálicas, 1987.

45. CORRER, S.L., Ligas do Sistema Cu-Al-Zn-Nb, Cu-Al e Cu-Zn (Estudos da Corrosão Química e de algumas Propriedades Físicas), Tese de mestrado, Faculdade de Odontologia, UNICAMP, 1991.

46. SCHWARTZ, M.M., Brazing, ASM International, Ohio, 4-13, 1987.

47. McGUIRE, J. et al, Temperature Influences on Surface Energetic Parameters Evaluated at Solid-Liquid Interfaces, Surf. Int. Anal. 15, 603-8, 1990.

48. McLEAN, J.W., Dental Ceramics - Proceeding of the First International Symposium on Ceramics, Quintessence Publishing Co., 71-9, 1983.

49. BARAN, G.R., Oxide Compounds on Ni-Cr Alloys, J. Dent. Res., 63(11), 1332-4, 1984.

50. SOUZA, S.A., Ensaios Mecânicos de Materiais Metálicos, Ed. Edgard Blüchner Ltda., 5ª edição, 1982.

51. ZAVAGLIA, C.A.C., MOREIRA, C.A.A., Estudo de Materiais Conjugados Metal-Cerâmico, com Aplicações em Próteses Odontológicas, Projeto de Pesquisa - UNICAMP, 1991.