CARLA CASTIGLIA GONZAGA

**CRESCIMENTO DE TRINCA SUBCRÍTICO EM CERÂMICAS
ODONTOLÓGICAS: EFEITO DO MATERIAL (MICROESTRUTURA)
E DO MÉTODO DE ENSAIO**

São Paulo
2007

Carla Castiglia Gonzaga

Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio

Tese apresentada a Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de Doutor, pelo programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Walter Gomes Miranda Jr.

Co-orientador: Prof. Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura

São Paulo
2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2007.

Data da Defesa: ____/____/____

Banca Examinadora

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof. Dr. _____

Titulação: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Todo este trabalho não teria sentido se eu não tivesse o carinho, apoio e compreensão de pessoas muito especiais que conviveram comigo durante este período. Dedico este trabalho a toda a minha família e ao meu marido, Allan.

AGRADECIMENTOS

Várias pessoas contribuíram para que este trabalho chegasse a bom termo. A todas elas, registro minha gratidão.

Ao Prof. Dr. **Walter Gomes Miranda Jr.**, por sua confiança e orientação, que contribuíram muito para a minha formação profissional.

Ao Prof. Dr. **Paulo Francisco Cesar**, por acreditar na minha capacidade deste a iniciação científica, por sua confiança e orientação zelosa, além da grande amizade formada.

Ao Prof. Dr. **Humberto Naoyuki Yoshimura**, pela colaboração, paciência e conhecimentos repassados durante todo o desenvolvimento deste trabalho.

À Profa. Dra. **Rosa Miranda Grande**, pela acolhida no curso de pós-graduação e por esta oportunidade única de aprendizado e de crescimento.

Aos Professores do Departamento de Materiais Dentários da FOU SP, por quem tenho a mais sincera admiração:

Prof. Dr. **Antônio Muench**

Prof. Dr. **Carlos Eduardo Francci**

Prof. Dr. **Fernando Neves Nogueira**

Prof. Dr. **Igor Studart Medeiros**

Profa. Dra. **Josete Barbosa Cruz Meira**

Prof. Dr. **Leonardo Elloy Rodrigues Filho**

Prof. Dr. **Paulo Eduardo Capel Cardoso**

Prof. Dr. **Rafael Yagüe Ballester**

Prof. Dr. **Roberto Ruggiero Braga**

Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários, **Antônio Carlos Lascala, Rosa Cristina Nogueira e Silvio Peixoto Soares**, pela colaboração sempre que necessitei.

Aos amigos **André Molisani e Nilson Eiji Narita**, que muito contribuíram para a realização da parte experimental deste trabalho.

Ao técnico em cerâmica, **Rodrigo Aparecido Honofre**, pela ajuda na confecção dos espécimes utilizados neste trabalho.

Ao aluno de iniciação científica da FOU SP, **Carlos Felipe Sarmento Pereira**, pela amizade e pela ajuda na confecção de parte dos espécimes.

Ao **Instituto de Pesquisas Tecnológicas (IPT)**, onde foi realizada a parte experimental deste trabalho.

A Sra. **Tomoe Oide Tsubaki**, da Divisão de Química do IPT, por ter realizado a análise química dos materiais desta tese.

A Sra. **Joelice Leal de A. Manholetti**, do LTC/IPT, por ter permitido a realização da análise de difração de Raios X em seu laboratório.

A todos os amigos e alunos da Pós-Graduação, pela excelente convivência nesses tempos. Em especial, à **Carmem Silvia Costa Pfeifer** e **Nívea Regina de Godoy Fróes**, pela amizade e apoio em todos os momentos, que fizeram esta etapa da minha vida tão especial.

Aos queridos amigos, **Cristina Yuri Okada**, **Marcelo Mendes Pinto**, **Vinícius Rosa** e **Márcia Borba**, que dividiram comigo suas experiências no laboratório. A presença constante e a amizade de vocês foram muito importantes para mim.

A toda minha família, pelo apoio e paciência irrestritos durante a realização deste trabalho. Em especial, a meus pais, **Maria Cecília** e **José Luiz**, a meus *nonnos*, **Lina** e **Biagio** (*in memoriam*), que me ensinaram mais do que eu jamais pude aprender. Obrigada pelo amor e compreensão incondicionais. Sou muito agradecida por vocês terem sempre me estimulado e feito sacrifícios para poder me proporcionar todas as oportunidades que tive. Sei que estão orgulhosos de mim por ter concluído mais esta fase. A vocês, meu amor, reconhecimento e gratidão.

À **Tia Pia** e **Tio Júlio**, por estarem sempre ao meu lado, como meus “segundos pais”. Obrigada pelo amor, incentivo e compreensão que sempre tiveram comigo.

Ao meu marido, **Allan**, por todo o amor e carinho; pela motivação e companhia constantes durante estes anos. Seu apoio em todos os momentos, inclusive nas minhas ausências, me fizeram compreender a maturidade do nosso amor e da nossa relação. Amo você!

Às agências de fomento **FAPESP**, **CAPES** e **CNPq**, pelo suporte financeiro que permitiu a realização desta pesquisa.

Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2007.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi realizar a caracterização microestrutural e das propriedades mecânicas de diferentes cerâmicas odontológicas para entender sua influência nos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico (SCG), n (coeficiente de susceptibilidade ao SCG) e σ_{f0} (parâmetro escalar), determinados por diferentes métodos. Cinco cerâmicas foram avaliadas: porcelanas VM7 (Vita) e D (d.Sign, Ivoclar), vitrocerâmicas E1 (IPS Empress, Ivoclar) e E2 (IPS Empress 2, Ivoclar) e compósito IC (In-Ceram Alumina, Vita). Espécimes em forma de disco (12 mm x 1 mm) foram confeccionados segundo as recomendações dos fabricantes. A caracterização microestrutural dos materiais foi realizada. A tenacidade à fratura (K_{Ic}) foi determinada pelo método da fratura por indentação (IF) e *indentation strength*. Os parâmetros de SCG foram determinados por fadiga dinâmica (com diferentes taxas de tensão constante), fadiga estática (com diferentes níveis de tensão constante) e fadiga por IF. Os resultados mostraram que todas as cerâmicas constituíram-se de fase vítrea e cristalina, com exceção da VM7, composta somente por fase amorfa. D e E1 apresentaram partículas de leucita, em frações volumétricas iguais a 0,16 e 0,29, sendo que E1 apresentou distribuição homogênea destes cristais, enquanto que D apresentou distribuição heterogênea, formando aglomerados. E2 apresentou cristais alongados de dissilicato de lítio, em fração volumétrica de 0,58, que apresentaram tendência de alinhamento com seu maior eixo alinhado perpendicularmente à direção de compactação, que variou angularmente a partir do ponto de injeção. O compósito IC apresentou-se constituído de cristais de alumina parcialmente sinterizados (65% em volume), infiltrados por vidro de baixa fusão. Independentemente do método, IC apresentou maior tenacidade (2,81 MPa.m^{1/2}), seguido por E2 (1,81 MPa.m^{1/2}) e E1 (0,96 MPa.m^{1/2}) e, por último pelas porcelanas D (0,84 MPa.m^{1/2}) e VM7 (0,67 MPa.m^{1/2}). A deflexão de trincas foi o principal mecanismo de tenacificação dos materiais com partículas cristalinas. Para o ensaio de fadiga dinâmica, o valor de n dependeu do material estudado, ficando entre 17,2 e 31,1. Com relação ao parâmetro σ_{f0} , foram encontrados valores entre 48 e 384 MPa. Para materiais a base de silicato de alumínio e potássio (porcelanas VM7 e D e vitrocerâmica E1),

a composição química das fases vítreas dos materiais estudados parece estar relacionada com as diferenças entre os valores de n . O parâmetro σ_{f0} apresentou correlação com K_{Ic} e com a microestrutura, tendendo a aumentar com o aumento da fração volumétrica de cristais. No ensaio de fadiga estática, realizado apenas com D, foram obtidos valores de n e σ_{f0} respectivamente iguais a 31,4 e 47 MPa, sendo considerados similares aos obtidos por fadiga dinâmica. Ao se compararem os valores de n determinados nos ensaios dinâmico e por IF, nota-se que os materiais com maior volume de fase vítrea (VM7, D e E1) apresentaram valores de n próximos para os dois métodos, ao passo que materiais com maior fração de cristais (E2 e IC), apresentaram maiores discrepâncias entre os valores de n . O ensaio de fadiga por IF também permitiu a determinação dos limites de fadiga (K_{I0}), encontrando-se valores de entre 0,48 e 2,89 MPa.m^{1/2}.

Palavras chave: cerâmicas odontológicas; caracterização microestrutural; propriedades mecânicas; crescimento de trinca subcrítico.

Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2007.

ABSTRACT

The objective of this study was to determine the mechanical properties and the microstructure of different dental ceramics in order to understand their influence on the slow crack growth (SCG) parameters, n (crack growth exponent) and σ_{f0} , (scaling parameter), determined by different methods. The five ceramics tested were: porcelains VM7 (Vita) and D (d.Sign, Ivoclar), glass-ceramics E1 (IPS Empress, Ivoclar) e E2 (IPS Empress 2, Ivoclar) and composite IC (In-Ceram Alumina, Vita). Disc specimens (12 mm x 1 mm) were prepared according to manufacturers' instructions. The microstructure of the materials was carried out. The fracture toughness (K_{Ic}) was determined by means of the indentation fracture technique (IF) and indentation strength. The slow crack growth parameters were determined by dynamic fatigue test (constant stress rate), static fatigue test (constant stress) and the indentation fracture method. The results showed that all ceramic materials were composed by glassy matrix and crystalline phases, except for VM7 (vitreous porcelain). D and E1 presented leucite particles, in volume fractions of 0.16 and 0.29. For E1, the leucite crystals were homogeneously distributed in the glassy matrix, while in D, leucite formed agglomerates. E2 presented lithium disilicate crystals (58% in volume) that presented an alignment tendency, with their major axis oriented perpendicularly to the pressing direction, which varied angularly from the injection point. IC presented alumina crystals (65% in volume) partially sintered, infiltrated by a lanthanum glass. Regardless of the method, the fracture toughness values were higher for IC (2.81 MPa.m^{1/2}), followed by E2 (1.81 MPa.m^{1/2}) and E1 (0.96 MPa.m^{1/2}), and were lower for the porcelains D (0.84 MPa.m^{1/2}) and VM7 (0.67 MPa.m^{1/2}). Crack deflection was the main toughening mechanism observed for the ceramics containing crystalline phases. Regarding the dynamic fatigue test, the n values depended on the material, ranging from 17,2 to 31,1. With respect to σ_{f0} , the values obtained for this parameter ranged from 48 e 384 MPa. For the ceramics based on potassium and aluminum silicate (porcelains VM7 and D and glass-ceramic E1), the chemical composition of the glass matrix seems to be related to the differences observed in the n values. The σ_{f0} parameter presented a positive

correlation with K_{Ic} and volume fraction of crystalline particles. For the static fatigue test, used only for porcelain D, the n and σ_{f0} values were, respectively, 31,4 e 47 MPa, considered similar to the ones obtained by the dynamic method. When comparing the crack growth exponents determined by the dynamic and indentation fracture tests, it can be noted that n values for the ceramics with high volume fraction of glassy phase (VM7, D and E1) were similar for both methods, but for ceramics with higher crystalline content (E2 and IC), large discrepancies were observed. The static fatigue limit (K_{f0}) was also determined for the five materials, ranging from 0.48 e 2.89 MPa.m^{1/2}.

Key word: dental ceramics; microstructure; mechanical properties; slow crack growth.

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 – Representação de um entalhe elíptico em uma chapa plana semi-infinita solicitada por uma tensão σ	24
Figura 2.2 – Modos de carregamento: I – modo de abertura; II – modo de deslizamento; III – modo de cisalhamento	26
Figura 2.3 – Gráfico demonstrando um material com curva R e outro sem	30
Figura 2.4 – Curva ν - K , em que podem ser identificadas as regiões I, II e III	34
Figura 2.5 – Esquema ilustrando as mudanças na geometria da ponta da trinca	35
Figura 2.6 – Adsorção da molécula de água na ponta de uma trinca em um vidro contendo sílica	39
Figura 2.7 – Curvas de velocidade da trinca em função do fator de intensidade de tensão de um vidro de silicato de soda-cal, em nitrogênio, variando-se as condições de umidade relativa, e efeito das variações na composição do vidro de sílica na velocidade da trinca	40
Figura 2.8 – Diagrama SPT esquemático para um espécime sob tensão constante	48
Figura 2.9 – Esquema da influência da injeção em espécimes em forma de barras e de disco nos cristais de dissilicato de lítio na vitrocerâmica Empress 2	60
Figura 2.10 – Esquema das trincas longas e curtas geradas nos vértices de uma indentação Vickers em um espécime em forma de barra na vitrocerâmica Empress 2	62
Figura 4.1. – Matriz de WC utilizada para confecção do corpo verde e suspensão de porcelana sendo aplicada na cavidade do molde com vibração	67
Figura 4.2 – Forno para porcelanas Keramat I; corpo verde posicionado sobre o refratário e espécime após sinterização	67
Figura 4.3 – Etapas de preparação dos espécimes das vitrocerâmicas do sistema Empress	70
Figura 4.4 – Etapas de preparação dos espécimes de compósito de alumina infiltrada com vidro do sistema In-Ceram	73

Figura 4.5 – Dispositivo de flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas e vista do espécime posicionado para ensaio no dispositivo	77
Figura 4.6 – Vista do dispositivo de flexão e recipiente de vidro acoplado à máquina de ensaios mecânicos para ensaio de fadiga dinâmica	80
Figura 4.7 – Foto do dispositivo para realização do ensaio de fadiga estática	82
Figura 4.8 – Esquema da superfície de fratura mostrando o defeito inicial, a origem da fratura e as regiões de <i>mirror</i> , <i>mist</i> e <i>hackle</i>	86
Figura 5.1 – Padrão de DRX da porcelana VM7	89
Figura 5.2 – Micrografias (MEV) da superfície polida da porcelana VM7 condicionada com HF 2% por 75 s	90
Figura 5.3 – Espectro de EDS da porcelana VM7	91
Figura 5.4 – Padrões de DRX da porcelana D	91
Figura 5.5 – Micrografias (MEV) da superfície polida da porcelana D condicionada com HF 2% por 15 s	93
Figura 5.6 – Espectros de EDS da porcelana D	94
Figura 5.7 – Padrões de DRX da vitrocerâmica E1	95
Figura 5.8 – Micrografias (MEV) da superfície polida da vitrocerâmica E1 condicionada com HF 2% por 15 s	96
Figura 5.9 – Espectros de EDS da vitrocerâmica E1	97
Figura 5.10 – Padrões de DRX da vitrocerâmica E2	98
Figura 5.11 – Padrões de DRX da superfície de fratura de uma barra e de um disco da vitrocerâmica E2	99
Figura 5.12 – Micrografias (MEV) da superfície polida da vitrocerâmica E2 condicionada com HF 10% por diferentes tempos	100
Figura 5.13 – Espectro de microanálise por EDS da vitrocerâmica E2	101
Figura 5.14 – Padrões de DRX do compósito IC	102
Figura 5.15 – Microestrutura (MEV) do compósito IC	103
Figura 5.16 – Espectros de EDS do compósito IC	104
Figura 5.17 – Micrografias ópticas e respectivas imagens de poros replicados das micrografias utilizadas nas análises quantitativas das porcelanas VM7 e D e do compósito IC	105

Figura 5.18 – Micrografias ópticas e respectivas imagens de poros replicados das micrografias utilizadas nas análises quantitativas das vitrocerâmicas E1 e E2	106
Figura 5.19 – Curvas de distribuição acumulada dos tamanhos dos poros para as cinco cerâmicas estudadas	107
Figura 5.20 – Curvas de distribuição acumulada dos tamanhos dos cristais de leucita para a porcelana D e a vitrocerâmica E1	108
Figura 5.21 – Médias de tenacidade à fratura para os diferentes materiais em função do método de ensaio e da forma do espécime	111
Figura 5.22 – Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores médios de resistência à flexão e a taxa de carregamento	113
Figura 5.23 – Resultados dos parâmetros n e σ_{f0} obtidos pelo ensaio de fadiga dinâmica	114
Figura 5.24 – Curva de tempo de vida (<i>lifetime curve</i>) obtida para os cinco materiais estudados	115
Figura 5.25 – Gráfico de Weibull para a taxa de carregamento de 1 MPa/s	116
Figura 5.26 – Gráfico mostrando os parâmetros de Weibull, m e σ_0 para os cinco materiais estudados	117
Figura 5.27 – Diagrama SPT de VM7, D e E1	118
Figura 5.28 – Diagrama SPT de E2 e IC	119
Figura 5.29 – Resultados de fadiga estática para a porcelana D	120
Figura 5.30 – Tamanho médio da trinca radial ($2c$) em função do tempo após a indentação	123
Figura 5.31 – Curvas de velocidade da trinca em função do fator de intensidade de tensão, ν - K , indicando o limite de fadiga (K_{I0})	125
Figura 5.32 – Imagens dos padrões macroscópicos de trincas para espécimes fraturados no ensaio de fadiga dinâmica	127
Figura 5.33 – Correlação entre a tensão média de fratura com a média de número de pedaços fraturados dos espécimes para cada taxa de tensão utilizada no ensaio de fadiga dinâmica	127
Figura 5.34 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes da porcelana VM7	129
Figura 5.35 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes da porcelana D	130

Figura 5.36 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E1	132
Figura 5.37 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E2	134
Figura 5.38 – Micrografias (MEV) da vitrocerâmica E2	135
Figura 5.39 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes do compósito IC	136
Figura 5.40 – Micrografias (MEV) do padrão de propagação das trincas geradas a partir de uma indentação Vickers do compósito IC	137
Figura 5.41 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes do compósito IC	138
Figura 5.42 – Micrografias (MEV) da superfície de fratura de espécimes do compósito IC	139
Figura 5.43 – Gráficos correlacionando tensão de fratura com tamanho do defeito	140
Figura 6.1 – Gráficos de correlação para as cinco cerâmicas estudadas entre: (a) dureza Vickers, HV , e módulo de elasticidade, E , (b) tenacidade à fratura, K_{Ic} , e módulo de elasticidade, E , (c) energia de superfície de fratura, γ_f , e fração volumétrica de cristais e (d) γ_f/E e K_{Ic}	143
Figura 6.2 – Correlações entre: (a) K_{Ic} e fração volumétrica de cristais e (b) resistência inerte, S_i , e K_{Ic}	145
Figura 6.3 – Desenho esquemático mostrando o sentido da injeção, indicado pela seta, e a localização das indentações realizadas em um disco; e o possível alinhamento preferencial dos cristais de dissilicato de lítio	148
Figura 6.4 – Micrografias ópticas das indentações realizadas em um espécime em forma de disco da vitrocerâmica E2	149
Figura 6.5 – Correlação entre o coeficiente de susceptibilidade ao SCG (n) e relação molar entre os óxidos alcalino-terrosos e a alumina $[(\%K_2O + \%Na_2O)/\%Al_2O_3]$ na matriz vítrea das porcelanas D e VM7 e da vitrocerâmica E1	155
Figura 6.6 – Gráfico de fadiga dinâmica para os cinco materiais estudados (média de resistência normalizada pela média de resistência inerte)	157
Figura 6.7 – Correlações entre: (a) parâmetro σ_{f0} e fração volumétrica de cristais; (b) parâmetro σ_{f0} e tenacidade à fratura, K_{Ic} e (c) parâmetro n parâmetro σ_{f0}	158
Figura 6.8 – Gráficos de Weibull para tempos de: (a) 1 dia; (b) 1 ano e (c) 10 anos	161

Figura 6.9 – Dados de fadiga dinâmica e estática da porcelana D plotados em um gráfico de log tensão em função do log tempo para a fratura	166
Figura 6.10 – Diagrama SPT da porcelana D, com os dados de fadiga estática normalizados para um tempo de fratura de 1 s	167
Figura 6.11 – Gráfico comparando os valores de n obtidos pelos ensaios de fadiga dinâmica e de fadiga por IF	170
Figura 6.12 – Gráfico do tamanho das trincas em função do tempo para cinco trincas obtidas em um mesmo espécime da porcelana D e da vitrocerâmica E1	171
Figura 6.13 – Gráficos mostrando que a relação c/a se manteve constante para todos os materiais com o aumento do tamanho do defeito, a	174
Figura 6.14 – Curvas ν - K para os cinco materiais estudados	175
Figura 6.15 – Gráfico de correlação entre limite de fadiga e tenacidade à fratura (método IF) para os cinco materiais estudados	177

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 – Valores reportados em literatura para resistência à flexão (σ_f), módulo de Weibull (m), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers (HV) para os cinco materiais de interesse deste trabalho	55
Tabela 4.1 – Ciclos de sinterização das porcelanas D e VM7 de acordo com as orientações dos fabricantes	67
Tabela 4.2 – Etapas sequenciais de polimento dos espécimes	68
Tabela 4.3 – Ciclos térmicos recomendados pelo fabricante para as vitrocerâmicas do sistema Empress	71
Tabela 4.4 – Ciclos térmicos recomendados pelo fabricante para as etapas de sinterização da pré-forma de alumina e de infiltração do vidro no sistema In-Ceram Alumina	74
Tabela 4.5 – Composição da saliva artificial	80
Tabela 5.1 – Análise química semi-quantitativa (% em massa) por FRX das cinco cerâmicas estudadas	88
Tabela 5.2 – Médias de fração volumétrica e tamanho de poros com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados	106
Tabela 5.3 – Médias de fração volumétrica e tamanho dos cristais com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados	107
Tabela 5.4 – Densidade (ρ), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), módulo de cisalhamento (G_m), módulo volumétrico (K_v) e dureza Vickers (HV) das cerâmicas em estudo	109
Tabela 5.5 – Médias, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação, de tenacidade à fratura	110
Tabela 5.6 – Médias de relação c/a e tamanho de trinca ($2c$) obtidos no ensaio IF, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação	111
Tabela 5.7 – Médias de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de carregamento com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação	112

Tabela 5.8 – Parâmetros de SCG obtido no ensaio de fadiga dinâmica, n e σ_{f0} , com seus respectivos desvios-padrão	114
Tabela 5.9 – Valores de resistência inerte e de tensão de ruptura necessários para fratura em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a})	115
Tabela 5.10 – Valores dos parâmetros de Weibull, σ_0 e m com seus respectivos intervalos de confiança de 95%	117
Tabela 5.11 – Tempo para a fratura para as tensões constantes aplicadas	121
Tabela 5.12 – Tamanhos de trincas em função do tempo para os materiais estudados	121
Tabela 5.13 – Valores determinados do coeficiente de susceptibilidade ao SCG, n , pelo método da indentação Vickers	124
Tabela 5.14 – Valores do limite de fadiga, K_{I0} , determinados pelo método da indentação Vickers	126
Tabela 6.1 – Valores tensão necessários para fratura em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) para uma probabilidade de falha de 5%	161
Tabela 6.2 – Constante geométrica Y e parâmetros de SCG, B e A	175

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	20
2 REVISÃO DE LITERATURA	23
2.1 Mecânica da fratura elástica linear	23
2.2 Resistência mecânica de materiais cerâmicos	30
2.3 Crescimento de trinca subcrítico (SCG)	33
2.3.1 Métodos de determinação dos parâmetros de SCG	42
2.4 Cerâmicas odontológicas	49
2.4.1 Porcelanas odontológicas	50
2.4.2 Vitrocerâmicas (sistema Empress)	56
2.4.2.1 Vitrocerâmica à base de leucita (IPS Empress)	56
2.4.2.2 Vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio (IPS Empress 2)	59
2.4.3 Sistema In-Ceram	62
2.4.3.1 In-Ceram Alumina	63
3 PROPOSIÇÃO	65
4 MATERIAL E MÉTODOS	66
4.1 Materiais utilizados	66
4.2 Confeção dos corpos-de-prova	66
4.2.1 Porcelanas	66
4.2.2 Vitrocerâmicas (Empress e Empress 2)	69
4.2.3 Compósito de alumina e vidro (Sistema In-Ceram)	72
4.3 Ensaio de caracterização dos materiais	74
4.3.1 Densidade	74
4.3.2 Determinação das constantes elásticas	75
4.3.3 Dureza Vickers e tenacidade à fratura pelo método da fratura por indentação	76
4.3.4 Tenacidade à fratura pelo método <i>indentation strength</i>	76
4.3.5 Análise microestrutural	78
4.3.5.1 Microscopia e espectroscopia por dispersão de energia	78
4.3.5.2 Difractometria de Raios X e espectroscopia por fluorescência de Raios X	79
4.4 Ensaio de crescimento de trinca subcrítico	79
4.4.1 Ensaio de fadiga dinâmica	79

4.4.2 Ensaio de fadiga estática	81
4.4.3 Ensaio de fadiga pelo método da indentação	82
4.4.4 Análise de Weibull e análise fractográfica	83
4.5 Análise dos resultados	86
5 RESULTADOS	87
5.1 Caracterização e análise microestrutural	87
5.1.1 Composição química	87
5.1.2 Microestrutura da porcelana VM7	89
5.1.3 Microestrutura da porcelana D	91
5.1.4 Microestrutura da vitrocerâmica E1	94
5.1.5 Microestrutura da vitrocerâmica E2	97
5.1.6 Microestrutura do compósito IC	102
5.1.7 Porosidade e conteúdo cristalino	104
5.1.8 Propriedades mecânicas	108
5.2 Ensaios de crescimento de trinca subcrítico	112
5.2.1 Fadiga dinâmica	112
5.2.2 Fadiga estática	119
5.2.3 Fadiga por indentação Vickers (IF)	121
5.2.4 Análise fractográfica	126
6 DISCUSSÃO	141
6.1 Microestrutura e propriedades mecânicas	141
6.1.1 Efeito do módulo de elasticidade (E) nas propriedades mecânicas	141
6.1.2 Efeito da microestrutura na tenacidade à fratura (K_{Ic})	143
6.1.3 Efeito da anisotropia microestrutural na tenacidade à fratura	146
6.2 Crescimento de trinca subcrítico (SCG)	153
6.2.1 Efeito do material (microestrutura) nos parâmetros de SCG	153
6.2.2 Estimativa do tempo de vida	159
6.2.3 Efeito do método de ensaio nos parâmetros de SCG	163
6.2.4 Aspectos fractográficos	171
6.2.5 Limite de fadiga (K_{I0})	175
6.3 Considerações finais	177
7 CONCLUSÕES	179
REFERÊNCIAS	182

1 INTRODUÇÃO

As restaurações totalmente cerâmicas têm se tornado populares principalmente em decorrência de suas excelentes qualidades estéticas, como a capacidade de mimetizar a estrutura dental. Além disso, elas apresentam outras vantagens em relação a outros materiais como alta estabilidade de cor, alta resistência ao desgaste, alta resistência ao manchamento e biocompatibilidade (BRAGA; BALLESTER; DARONCH, 2000). Entretanto, essas restaurações podem falhar por causa de microinfiltração, descolamento ou fratura da peça (BURKE; WATTS, 1994). As falhas por fratura estão relacionadas à característica frágil das cerâmicas, sendo que estudos clínicos apresentam taxas de insucesso variadas dependendo do sistema cerâmico avaliado. Estudos clínicos envolvendo *inlays* de porcelana feldspática apresentam índices de fratura bastante elevados, que chegam a 48%, em um período de avaliação de até 3 anos (ISIDOR; BRONDUM, 1995; QUALTROUGH; WILSON, 1996). Já a vitrocerâmica Empress, reforçada por cristais de leucita, apresenta baixos índices de falha por fratura em estudos clínicos envolvendo coroas totais, sendo reportados valores entre 2,7 e 6,3%, após um período de até 3 anos e meio (FRADEANI; AQUILANO, 1997; GEMALMAZ; ERGIN, 2002; SJÖRGREN et al., 1999). Com relação aos sistemas cerâmicos que permitem a construção de próteses parciais fixas (PPFs), alguns estudos clínicos apresentaram índice de fratura de 7% após 5 anos para PPFs até a região de pré-molares com infra-estrutura de dissilicato de lítio (Empress 2) (ESQUIVEL-UPSHAW et al., 2004; SORENSEN et al., 1999). Outros estudos mostraram índices de fratura de PPFs do sistema In-Ceram Alumina variando entre 10 e 35% após 3 a 5 anos (KELLY; TESK; SORENSEN, 1995; OLSSON et al., 2003; SORENSEN et al., 1998).

A fratura da cerâmica ocorre quando o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, K_I , atinge um valor crítico, K_{Ic} , definido por uma combinação de tensão aplicada, σ , tamanho do defeito presente no material, a , em uma certa configuração de carregamento e geometria da trinca, e constante Y , de acordo com a equação (BARSOUM, 1997):

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a} \quad (1.1)$$

Com relação ao tamanho do defeito (a), é importante saber que os materiais cerâmicos apresentam, principalmente em meio úmido (como o ambiente bucal), o crescimento lento e estável de defeitos (trincas) quando submetidos a níveis de tensão abaixo do valor crítico, o que resulta na diminuição da sua resistência em função do tempo de uso (BARSOUM, 1997; MYERS et al., 1994a). Este fenômeno é conhecido como crescimento de trinca subcrítico ou

lento (*slow crack growth*, SCG) e ocorre por uma interação química entre a cerâmica e o ambiente, geralmente na presença de umidade e tensões (ALI, 1993; ANUSAVICE; LEE, 1989). Ao se aproximar de uma ponta de trinca sob tensão, a molécula de água reage quimicamente com as moléculas ali presentes formando um hidróxido a partir da quebra das ligações dos óxidos metálicos do material cerâmico. Desta forma, o defeito irá crescer lentamente até atingir o tamanho crítico para a fratura (sob uma determinada tensão), levando à falha de forma catastrófica (RITTER, 1995a).

O principal parâmetro de SCG é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n), que indica a susceptibilidade à falha de um material cerâmico e é adimensional. Pode-se dizer que quanto maior o valor de n , menor é a susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico para um dado material, indicando um maior tempo de vida útil no uso clínico (MYERS et al., 1994a, 1994b). Além dos parâmetros de crescimento subcrítico de trincas, outros fatores, como geometria e espessura da peça, tensão residual e condições de carregamento durante a função também podem afetar a longevidade clínica deste tipo de restauração. Entretanto, os parâmetros de SCG podem ser utilizados para comparações relativas entre diferentes materiais restauradores cerâmicos (MYERS et al., 1994a).

Existem vários métodos para determinação dos parâmetros de SCG. Nos métodos diretos, como os ensaios de *double cantilever beam* (DCB) e de torção dupla (*double torsion*), a velocidade da trinca é determinada a partir da medição da extensão da trinca em um intervalo de tempo sob diferentes valores de K_I (WIEDERHORN 1974; WIEDERHORN; FULLER JR, 1985). Estes métodos apresentam as desvantagens de utilizar espécimes com grandes dimensões e de analisar trincas grandes (macros), artificialmente introduzidas, entretanto, apresentam vantagem quanto à determinação da velocidade de propagação das trincas em larga escala de K_I (GREEN, 1998; WACHTMAN, 1974; WIEDERHORN; FULLER JR, 1985). Os métodos indiretos baseiam-se na determinação da resistência à flexão dos materiais, sendo as técnicas usuais o ensaio de fadiga dinâmica, em que a resistência do material é determinada em diferentes taxas de carregamento, e o ensaio de fadiga estática, em que o tempo para a fratura do material é medido em diferentes níveis de solicitação (GREEN, 1998; WACHTMAN, 1974; WACHTMAN, 1996). A correlação log-log destas variáveis possibilita determinar os parâmetros de SCG. Um outro método proposto envolve a indentação Vickers, onde o comprimento da trinca radial gerada no canto da indentação, c , é medido em função do tempo (GUPTA; JUBB, 1981).

Como a revisão da literatura mostra, os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico de alguns dos mais importantes sistemas para a confecção de restaurações totalmente

cerâmicas ainda não foram determinados, e existem discordâncias em relação aos valores dos parâmetros obtidos por diferentes métodos. No presente estudo, foi realizada a caracterização da microestrutura e de propriedades mecânicas de diferentes cerâmicas odontológicas para entender a influência das diferentes características do material nos parâmetros de SCG, determinados através de diferentes metodologias de ensaio.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Mecânica da fratura elástica linear

A mecânica da fratura é a ciência que estuda a forma como se desenvolvem tensões em corpos que possuem trincas ou defeitos (FREIMAN, 1996). As cerâmicas e os vidros contêm defeitos intrínsecos e extrínsecos que podem ser formados durante a sua produção ou enquanto estão em função. Entretanto, a inabilidade destes materiais de se deformarem plasticamente sob cargas aplicadas leva a uma maior concentração de tensões ao redor destes defeitos, ocasionando a propagação de trincas que podem levar a uma fratura catastrófica, (BARSOUM, 1997).

A teoria da mecânica da fratura é baseada nos trabalhos realizados por Inglis¹ (1913 apud HILLIG, 2006) e Griffith² (1920 apud BARSOUM, 1997) que iniciaram os estudos de propagação instável de defeitos em sólidos. Posteriormente, esta ciência foi complementada por novos conceitos introduzidos por Orowan³ (1944 apud OLAGNON; CHEVALIER; PAUCHARD, 2006) e Irwin⁴ (1958 apud GREEN, 1998).

A tensão máxima teórica suportada por um material cerâmico antes da fratura pode ser calculada com base na força de suas ligações interatômicas. Esta tensão é estimada como sendo aproximadamente $E/10$, onde E é o módulo de elasticidade. Como para a maioria dos materiais cerâmicos o valor desse módulo encontra-se entre cerca de 100 e 500 GPa (GREEN, 1998), a tensão de fratura teórica é da ordem de 10.000 a 50.000 MPa. Porém, a presença de defeitos nesses materiais faz com que fraturem sob tensões muito menores do que a tensão teórica calculada (BARSOUM, 1997).

Inglis (1913 apud HILLIG, 2006) foi o primeiro a quantificar os efeitos da concentração de tensões ao analisar entalhes elípticos em chapas planas. Em suas análises, obteve uma expressão que determina a tensão na extremidade do maior eixo da elipse, alinhado transversalmente à tensão externa aplicada (Figura 2.1). Considerando que as tensões no entalhe não são influenciadas pelo contorno da chapa, ou seja, as dimensões da chapa são

¹ Inglis CE. Stresses in a plate due to the presence of cracks and sharp corners. Proceedings Institute Naval Architects 1913;55:210.

² Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. Phil Trans R Soc 1920;221:163-198.

³ Orowan E. The fatigue of glass under stress. Nature 1944;154:341-349.

⁴ Irwin GR. Handbuch der physick. Flüge: Springer-Verlag, Berlim; 1958, v. 6, 551-589.

muito maiores do que as dimensões da elipse, a equação da tensão no ponto A , na Figura 2.1, é dada por:

$$\sigma_A = \sigma \left(1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \quad (2.1)$$

onde σ_A é a tensão gerada no ponto A , σ é a tensão média aplicada à chapa, a é a metade do comprimento do maior eixo do entalhe e ρ é o raio da curvatura da ponta do entalhe, que está relacionado com as dimensões da elipse por $\rho = b^2/a$, onde b é a metade do comprimento do menor eixo do entalhe.

Figura 2.1 – Representação de um entalhe elíptico em uma chapa plana semi-infinita solicitada por uma tensão σ

De acordo com a Equação 2.1, o efeito da concentração de tensões é tanto maior quanto mais agudo é o entalhe, ou seja, quanto menor for o raio de curvatura da elipse. Mas a concentração de tensão para um raio tendendo a zero no entalhe, neste caso chamado de trinca, tende ao infinito. Este conceito vai de encontro aos conceitos de resistência dos materiais, pois se sabe que todos os corpos possuem algum tipo de defeito, mesmo que apenas em nível microscópico. Isto sugere que a fratura ocorreria em uma tensão nominal aplicada próxima de zero, o que não faz sentido físico.

Em 1920, Griffith (apud BARSOUM, 1997) desenvolveu uma análise do comportamento da fratura em peças trincadas, estabelecendo uma relação entre tensão de fratura e tamanho da trinca, conhecida como balanço energético de Griffith. Griffith realizou experiências em vidros e observou que, quando uma trinca é introduzida em um material idealmente frágil sob tensão, deve existir um balanço entre o decréscimo na energia potencial (relacionado à liberação de energia elástica armazenada e ao trabalho realizado pelo

movimento das forças externas) e o aumento na energia de superfície associado à trinca. Dessa forma, uma trinca existente cresceria se a energia de superfície adicional necessária fosse fornecida pelo sistema. Essa energia de superfície provém do fato de que existe uma configuração de não-equilíbrio dos átomos vizinhos mais próximos de qualquer superfície de um sólido. Para a configuração observada na Figura 2.1, Griffith utilizou a análise de tensões descritas por Inglis para o caso de uma chapa de dimensões semi-infinitas e chegou à seguinte equação:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (2.2)$$

onde σ_f é a tensão de fratura, E é o módulo de elasticidade, γ_s é a energia de superfície por unidade de área e a é a metade do comprimento do maior eixo da elipse.

A equação de Griffith foi obtida para um material sob carregamento elástico contendo uma trinca aguda. Embora essa equação não envolva explicitamente o raio da ponta da trinca, ρ , como é o caso da concentração de tensões na equação de Inglis (Equação 2.1), ele é considerado agudo, de tal modo que $a \gg \rho$, como visto na Figura 2.1 (BARSOU, 1997). A equação de Griffith é uma condição necessária, mas não suficiente para a fratura ocorrer, i.e., não apresenta um critério de falha (WACHTMAN, 1996). A teoria de Griffith considera que, durante a fratura, a energia total do sistema transforma-se somente em energia de superfície. Contudo, existem outros mecanismos de dissipação de energia durante a fratura que devem ser levados em consideração, como emissão acústica, geração de calor, deformação plástica e interações microestruturais (GREEN, 1998).

Irwin⁵ (1948 apud GREEN, 1998) sugeriu que a equação de Griffith fosse modificada para incluir a energia de deformação elástica no processo de fratura. Em vez de desenvolver uma relação explícita em termos de parâmetros consumidores de energia, Irwin escolheu o uso de um parâmetro G , representando a variação de energia elástica por unidade de aumento no comprimento da trinca. Irwin mostrou que:

$$\sigma = \sqrt{\frac{EG}{\pi a}} \quad (2.3)$$

No ponto de instabilidade, a taxa de liberação de energia elástica, G , atinge um valor crítico, G_c , a partir do qual a fratura ocorre.

⁵ Irwin GR. Fracture dynamics. In: Fracture of metals. Am Soc Metal: Cleveland 1948;40A:147-66.

A natureza das distribuições de tensões na ponta de uma trinca pode ser determinada utilizando-se uma análise de tensões geradas ao seu redor. Os campos de tensão circundando a ponta de uma trinca podem ser divididos em três modos principais de carregamento que envolvem deslocamentos diferentes das superfícies da trinca, mostrados na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Modos de carregamento: I – modo de abertura; II – modo de deslizamento, III – modo de cisalhamento (BARSOU, 1997)

Com base no sistema de eixos mostrado na Figura 2.2, o modo de abertura, modo I, é caracterizado pelo deslocamento local que é simétrico aos planos x-y e x-z. O modo de deslizamento (também chamado de cisalhamento no plano), modo II, apresenta deslocamentos simétricos ao plano x-y e assimétricos ao plano x-z. Já o modo de cisalhamento (i.e., cisalhamento fora do plano), modo III, é associado com os deslocamentos que são assimétricos com os planos x-y e x-z.

Cada um desses modos está associado a um tipo de campo de tensões na região vizinha à ponta da trinca. Em teoria, o modo I é mais importante, pois corresponde ao modo de fratura da maioria dos materiais frágeis. Entretanto, no momento em que as trincas começam a se propagar, elas podem mudar o plano de propagação dando origem a um tipo misto de modo de fratura (GREEN, 1998).

Na mecânica da fratura, as trincas podem ser caracterizadas em termos de um parâmetro, K , chamado fator de intensidade de tensão (Equação 1.1) para quantificar o campo de tensões em torno de uma trinca em um material predominantemente elástico. Cada modo está associado a um fator de intensidade de tensão: K_I para o modo I; K_{II} para o modo II e K_{III} para o modo III.

Em 1958, Irwin correlacionou os conceitos de Inglis e Griffith e mostrou que a taxa de liberação de energia (G) em função do fator de intensidade de tensão (K_I) é dada por (GREEN, 1998):

$$G = \frac{K_I^2}{E} \quad (2.4)$$

O equilíbrio de uma trinca é obtido quando a derivada da taxa de liberação de energia (G) é igual à energia de superfície por unidade de comprimento (γ_s). Desde que seja inicialmente aplicada a vidros e monocristais, a taxa de liberação de energia (G) é dada por (OLAGNON; CHEVALIER; PAUCHARD, 2006; WACHTMAN, 1996):

$$G = 2\gamma_s \quad (2.5)$$

A energia de superfície real é somente obtida em amostras fraturadas em vácuo (atmosfera inerte), mas é reduzida quando a amostra está na presença de uma atmosfera reativa (OLAGNON; CHEVALIER; PAUCHARD, 2006).

Rearranjando-se a equação de Griffith (Equação 2.2), a seguinte igualdade é obtida:

$$\sqrt{2E\gamma_s} = \sigma_f \sqrt{\pi a} \quad (2.6)$$

Associando as Equações 2.4 e 2.5, observa-se que o termo da esquerda é o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca K_I . Na tensão de fratura (σ_f), ele é denominado, no modo I de carregamento, de K_{Ic} , ou fator de intensidade de tensão crítico, genericamente descrito por:

$$K_{Ic} = \sigma_f Y \sqrt{a} \quad (2.7)$$

onde Y é uma constante adimensional que depende do modo de solicitação, da forma e das dimensões do material, e da geometria e do comprimento da trinca e a é o comprimento da trinca à partir da qual a fratura se propaga. A Equação 2.7 mostra que K_{Ic} é diretamente proporcional ao produto da tensão de fratura σ_f e à raiz quadrada do tamanho da trinca a . Como γ_s e E são constantes do material, em princípio independentes de a , K_{Ic} também é uma constante para um dado material e é denominado tenacidade à fratura, cuja unidade de medida do S.I. é $\text{MPa.m}^{1/2}$. Quando um material cerâmico é submetido a um carregamento de tensão, um defeito no material é submetido a um valor de K_I que é proporcional ao produto da tensão aplicada, σ , e $\sqrt{a}$ (Equação 1.1). A fratura frágil ocorre quando $K_I \geq K_{Ic}$. A Equação 2.7 apresenta, portanto, um critério de falha (fratura). Assim, a fratura de um material frágil irá ocorrer quando o produto da tensão aplicada pela raiz quadrada do tamanho da trinca for igual ou maior que o valor da tenacidade à fratura de um material.

Conforme apresentado por Morena, Lockwood e Fairhurst (1986a), a tenacidade à fratura é a medida da habilidade de um material absorver energia de deformação elástica, estando relacionada com o nível de tensões de tração que pode ser atingido nas proximidades

da extremidade de uma trinca antes que o processo de fratura rápida (catastrófica) se inicie. Em materiais aplicados na Odontologia, essas tensões são geradas pelas cargas mastigatórias que podem variar de 200 a 1.000 N (SEGHI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995).

Algumas propriedades, como a resistência à fratura, resistência ao choque térmico e a susceptibilidade ao desgaste são influenciadas pela tenacidade à fratura (MORENA; LOCKWOOD; FAIRHURST, 1986a). Devido ao fato de K_{Ic} informar sobre o comportamento mecânico de um material, o seu conhecimento é de importância quando se quer melhorar a resistência à fratura de próteses dentárias construídas com cerâmicas (FUJII; NOSE, 1989; MORENA; LOCKWOOD; FAIRHURST, 1986a). Apesar de ainda não ter sido estabelecida uma correlação entre tenacidade à fratura e comportamento clínico das restaurações cerâmicas (SEGHI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995), alguns autores acreditam que essa propriedade pode ser usada para prever o desempenho clínico dos materiais cerâmicos com relação à fratura (SEGHI; DENRY; BRAJEVIT, 1992; WAGNER; CHU, 1996).

Existem alguns mecanismos para se aumentar a tenacidade à fratura das cerâmicas. Entre elas podemos citar: deflexão da trinca, ponteamto da trinca (*crack bridging*), transformação de fase e geração de microtrincas. Todos esses mecanismos fazem com que seja necessária a aplicação de uma maior quantidade de energia elástica para que uma trinca se propague. Na deflexão da trinca ocorre uma mudança do plano de propagação da trinca, que diminui o valor de K_I na ponta da trinca. A deflexão da trinca pode ocorrer nos contornos de grão, levando à fratura intergranular. A deflexão pode ocorrer também quando a trinca encontra algum obstáculo, como uma segunda fase, que pode estar na forma de fibras, partículas ou *whiskers* (FREIMAN, 1996). No mecanismo de ponteamto da trinca, o aumento da tenacidade resulta geralmente de uma fase adicional no material que faz a união entre as duas superfícies da trinca. Esses ligamentos presentes na trinca suportam parcialmente a carga aplicada, reduzindo o fator de intensidade da tensão na ponta da trinca. Tais ligamentos podem ser grãos alongados ou fibras contínuas (ANDERSON, 1991). No mecanismo de tenacificação por transformação de fase, a transformação martensítica (displaciva) da estrutura de grãos finos de zircônia tetragonal (ZrO_2) resulta em uma região de compressão (em decorrência da expansão volumétrica causada pela transformação para a fase monoclinica) ao redor da ponta da trinca, o que dificulta a propagação da mesma. Uma vantagem desse mecanismo é que a simples abrasão da superfície do material pode resultar na transformação da zircônia tetragonal estabilizada levando ao aumento da tenacidade à fratura (BARSOU, 1997; FREIMAN, 1996). Alguns autores consideram que existe ainda um quarto mecanismo de aumento de tenacidade em cerâmicas que é determinado pela geração de

microtrincas ao redor da trinca principal. A geração dessas microtrincas pode reduzir o fato de intensidade de tensão, K_{Ic} , na ponta do defeito maior (GREEN, 1998).

A taxa de liberação de energia (G) da Equação 2.5 também deve conter um termo referente ao efeito do reforço conferido por estes mecanismos, G_R . Dessa forma, quando um destes mecanismos de tenacificação está presente, a taxa de liberação de energia (G) é dada por (OLAGNON; CHEVALIER; PAUCHARD, 2006):

$$G = 2\gamma_s + G_R \quad (2.8)$$

As cerâmicas que têm a sua tenacidade à fratura aumentada por meio dos mecanismos descritos acima podem apresentar o que é chamado de comportamento de curva R (Figura 2.3). Esse comportamento se caracteriza por um aumento da tenacidade conforme o tamanho da trinca aumenta (FISCHER; RENTZSCH; MARX, 2002). A curva R é importante porque um defeito inicialmente pequeno presente em um material resultará em um determinado valor de K_{Ic} , que pode se tornar maior se ocorrer um crescimento estável dessa trinca. Nesse caso, o comportamento de um material quanto à fratura deve ser avaliado não pelo valor de K_{Ic} sozinho, mas também pela curva R (FREIMAN, 1996).

O aumento na tenacidade à fratura com a propagação das trincas (comportamento de curva R) é uma propriedade desejável para os materiais, pois uma quantidade de energia adicional é necessária para a propagação de um defeito preexistente na cerâmica. Sendo assim, um pronunciado efeito de curva R garante uma margem extra de segurança para a vida clínica do material cerâmico. Para os materiais utilizados em Odontologia, este comportamento é particularmente interessante, pois as restaurações cerâmicas estão sujeitas à tensões elevadas e não uniformes durante os processos de mastigação (FISCHER; RENTZSCH; MARX, 2002).

Figura 2.3 – Gráfico mostrando um material com comportamento de curva R e outro sem

2.2 Resistência mecânica de materiais cerâmicos

Na prática, os defeitos presentes nas cerâmicas são gerados durante o processamento, usinagem ou durante a sua utilização (FREIMAN, 1996). Os defeitos podem ser internos ou superficiais e são representados por poros, inclusões, aglomerados de partículas e microtrincas superficiais devidas ao processo de usinagem. Os poros são deletérios para a resistência da cerâmica porque reduzem a área de seção transversal sobre a qual a carga é aplicada, além de atuarem como concentradores de tensão. Os poros podem ser gerados em restaurações cerâmicas durante a condensação do pó para confecção da peça protética (DENRY, 1996). As inclusões são tipos de falhas decorrentes de contaminações presentes no pó da cerâmica, ou que foram introduzidas durante o processamento, e que reagem ou não com a matriz. Esses defeitos possuem propriedades térmicas e mecânicas diferentes da matriz, o que leva ao desenvolvimento de tensões residuais durante o resfriamento da cerâmica. Dependendo da forma como essas tensões são geradas, pode haver a formação de trincas radiais na matriz ou o descolamento da inclusão, gerando um poro (FREIMAN, 1996). Os aglomerados de partículas geralmente se formam durante a confecção do corpo verde e são consequência do maior adensamento de regiões contendo partículas finas. Esses defeitos apresentam uma retração maior e mais rápida que o resto da cerâmica durante os estágios iniciais da sinterização, podendo levar à formação de poros e trincas ao seu redor (FREIMAN, 1996). As microtrincas superficiais são geralmente introduzidas nas cerâmicas pelos processos de usinagem ou durante o uso do material, por causa dos processos de erosão, impacto e desgaste (DENRY, 1996; GREEN, 1998). Durante a usinagem, acabamento e polimento de uma peça, as partículas dos abrasivos introduzem defeitos na superfície. O comprimento dessas trincas é semelhante ao diâmetro de um grão o que significa que, teoricamente, cerâmicas com grãos maiores devem apresentar menor resistência já que apresentarão defeitos maiores (FREIMAN, 1996; FUJII; NOSE, 1989). No caso das porcelanas odontológicas contendo leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), microtrincas podem se formar na matriz vítrea ao redor das partículas cristalinas durante o resfriamento da peça devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre essas duas fases (DENRY, 1996). Nas porcelanas com elevadas frações de leucita, microtrincas geradas espontaneamente durante o resfriamento ao redor de grandes aglomerados de partículas, diminuem a resistência à flexão (CESAR et al., 2006).

As trincas são consideradas o principal fator que controla a resistência mecânica em materiais cerâmicos. Se estas trincas forem minimizadas ou eliminadas, os poros e as inclusões, dependendo principalmente da forma e dimensões, serão considerados o fator de

maior severidade no controle da resistência mecânica. Entretanto, não se pode descartar a hipótese de que as falhas em materiais cerâmicos podem ocorrer por um conjunto de defeitos provenientes tanto do processamento cerâmico como introduzidos pelo processo de usinagem ou durante o uso (GREEN, 1998).

Os defeitos preexistentes, em associação com uma baixa tenacidade à fratura, limitam a resistência do material cerâmico (Equação 2.7). Como K_{Ic} é constante, a variabilidade da resistência está associada à distribuição dos tamanhos dos defeitos no material. Os materiais cerâmicos geralmente apresentam larga distribuição de tamanho de defeitos, o que resulta em uma grande variação nos valores de resistência em cerâmicas. Como a resistência de uma amostra é definida pelo defeito mais severo contido em seu volume, o valor de resistência à fratura de uma amostra grande tende a ser menor do que o de uma amostra com menor volume, pois há uma maior probabilidade de se encontrar defeitos maiores em uma amostra com um maior volume. Esta influência do volume (ou área superficial tracionada no caso de defeitos superficiais, como uma trinca de usinagem) na resistência é a razão pela qual as amostras de materiais cerâmicos são mais resistentes no ensaio de flexão do que no ensaio de tração. Quando em tração, a amostra inteira (na secção útil) é submetida ao nível máximo de tensão, enquanto que em flexão, apenas uma fina camada da superfície (um pequeno volume relativo) é submetida à máxima tensão de tração.

A grande maioria dos trabalhos sobre a resistência de materiais analisa os resultados com base nos parâmetros que caracterizam a distribuição estatística normal (gaussiana), ou seja, a média e o desvio-padrão. Embora em muitos casos, como para várias propriedades mecânicas, incluindo K_{Ic} e E , os resultados se ajustem a essa distribuição de frequência, é comum encontrar conjuntos de dados cuja dispersão ao redor da média não é simétrica (como pressupõe a distribuição normal). Entretanto, dados que não se apresentam de maneira simétrica não são bem representados pela média e pelo desvio-padrão.

Além disso, a distribuição normal considera que a média representa o “valor verdadeiro” e os desvios ao redor deste valor ocorrem ao acaso, devido a diferenças na preparação das amostras ou a pequenas variações incontroláveis ocorridas no momento da realização do ensaio. Ao se determinar a resistência de um material, o “valor verdadeiro” é a resistência obtida por um corpo-de-prova ideal, livre de defeitos. Desta forma, é possível explicar valores de resistência abaixo do “verdadeiro”, mas é difícil encontrar uma justificativa para valores muito acima da média, como ocorre em materiais cerâmicos (McCABE; CARRICK, 1986).

Como visto anteriormente, a variação de resistência em materiais cerâmicos está relacionada à distribuição de tamanhos de defeitos. Assim, o processo de fratura pode ser analisado de um ponto de vista estatístico, já que depende da probabilidade de um material apresentar um defeito com tamanho maior ou igual do que o crítico para uma dada tensão aplicada. A resistência deve variar em função da área ou volume do material, ou seja, quanto maior a área ou volume, maior a probabilidade do material apresentar um defeito capaz de iniciar a fratura e, portanto, maior a probabilidade da resistência ser menor.

A distribuição de Weibull, descrita em 1951, vem sendo adotada como alternativa à distribuição normal, pois permite a descrição de fenômenos ou propriedades de materiais representados por um conjunto de dados simétricos ou assimétricos (McCABE; CARRICK, 1986). O uso da distribuição de Weibull permite uma abordagem diferente de projeto, envolvendo a probabilidade de falha (ou de sobrevivência) e a tensão aplicada no produto. Esta probabilidade depende do valor do módulo de Weibull (m), calculado levando em consideração os desvios, simétricos ou assimétricos, da distribuição de frequência dos dados em estudo. Quando o módulo m assume valores próximos a 3,6, a distribuição de Weibull assemelha-se muito à distribuição normal (McCABE; CARRICK, 1986).

Weibull propôs um modelo de tratamento estatístico que pode ser usado para descrever a distribuição dos valores de resistência de um material frágil, com base na probabilidade de sobrevivência (S) dada por (BARSOU, 1997):

$$S = \exp \left[-V_{eff} \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.9)$$

onde V_{eff} é o volume efetivamente tensionado, σ_f é a tensão, σ_0 é a resistência característica e m é o módulo de Weibull, cujo valor está inversamente relacionado com a largura da distribuição dos valores. De maneira alternativa, podemos descrever a mesma equação baseada agora na probabilidade de falha, considerando V_{eff} unitário:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (2.10)$$

A resistência característica (σ_0) é definida como o valor no qual a probabilidade de ocorrer fratura no espécime é de 63%.

Para ensaios de resistência mecânica, o parâmetro m (módulo de Weibull) é considerado como um indicador da confiabilidade do valor da resistência característica obtida pelo material. Um valor alto de m significa que os dados apresentam uma pequena dispersão.

Essa informação é importante na medida em que existem situações em que é preferível optar-se por um material com resistência característica ligeiramente menor, mas com módulo de Weibull maior (McCABE; CARRICK, 1986). As cerâmicas estruturais geralmente apresentam valores de m entre 10 e 15, enquanto que o m para cerâmicas de artesanato e vidros de janelas tem valores ao redor de 5 (RITTER, 1995b).

As predições de falhas são bastante sensíveis à incerteza na determinação experimental dos parâmetros m e σ_0 de Weibull. Embora os erros experimentais possam ser minimizados por um experimento bem delineado, a incerteza é inerente aos testes de resistência das cerâmicas em decorrência da reprodutibilidade estatística. A reprodutibilidade estatística é devida a erros de amostras ao acaso que resultam de um número finito de amostras utilizadas no experimento. Pode-se esperar que a reprodutibilidade estatística dos parâmetros mensurados diminua com o aumento do número de amostras testadas. A escolha do número de amostras para um determinado teste, para um determinado nível de tensão e para a variação dos níveis de tensão a serem utilizados dependerá de um balanço entre um grau de reprodutibilidade aceitável e o custo do teste para um grande número de amostras (RITTER, 1995a). Para a análise estatística de Weibull, um mínimo de 20 espécimes, sendo preferível um número igual ou superior a 30, tem sido sugerido para que se obtenha um valor mais confiável de módulo de Weibull (CREYKE; SAINSBURY; MORRELL, 1982⁶ apud CATTELL; CLARKE; LYNCH, 1997b).

2.3 Crescimento de trinca subcrítico (SCG)

Devido ao desenvolvimento dos estudos de mecânica da fratura, sabe-se hoje que a resistência dos materiais cerâmicos é influenciada pela presença de defeitos, principalmente quando estes estão localizados na superfície. Entretanto, um outro importante fator parece limitar ainda mais a resistência mecânica das cerâmicas: o ambiente ao qual elas estão expostas. Dá-se o nome de fadiga estática (*static fatigue*), corrosão sob tensão (*stress corrosion*) ou fratura atrasada (*delayed failure*) ao fenômeno que ocorre como uma consequência de crescimento de trinca subcrítico a partir de trincas preexistentes na superfície de vidros e cerâmicas (BARSOUM, 1997; GREEN, 1998; GUIN; WIEDERHORN, 2003;

⁶ Creyke WEC, Sainbury IEJ, Morrell R. Design with non-ductile materials. Applied Science. Wiley: London, p. 83-85 1982.

WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1968; WIEDERHORN, 1974; WIEDERHORN, 1975). Quando o material encontra-se sob a influência de uma tensão aplicada, abaixo da tensão de fratura, trincas ou outros defeitos podem crescer de maneira estável e lenta até atingirem um tamanho crítico, resultando na fratura frágil da peça. Assim, o tempo decorrido até o momento da falha é associado ao tempo necessário para que a trinca cresça de um tamanho subcrítico até um tamanho crítico para aquela determinada tensão (GUIN; WIEDERHORN, 2003).

A Figura 2.4 apresenta esquematicamente o comportamento de propagação de trincas, constituído por três regiões distintas, identificadas como regiões I, II e III. Este gráfico apresenta uma curva da velocidade da trinca, v , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , conhecida como curva v - K (WIEDERHORN, 1967).

Figura 2.4 – Curva v - K , em que podem ser identificadas as regiões I, II e III (GREEN, 1998)

O fator de intensidade de tensão, K_I , é o parâmetro controlador da velocidade de propagação da trinca, v . Em baixos valores de K_I , geralmente há um valor limite de fator de intensidade de tensão, K_{I0} , abaixo do qual o crescimento da trinca não ocorre (Figura 2.4). Acima deste valor, há uma região linear, sendo este comportamento previsto na teoria de Charles-Hillig, que será descrita posteriormente. Esta primeira parte da curva é conhecida como região I, que é caracterizada pelo fato de a velocidade de propagação da trinca ser exponencialmente dependente da tensão aplicada. Em vidros e cerâmicas contendo sílica (SiO_2), observou-se que a presença de água ou vapor d'água é o principal fator que acelera o processo de corrosão sob tensão (BARSOUM, 1997; CHARLES, 1958a; CHARLES, 1958b; GREEN, 1998; MOULD, 1961; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1967; WIEDERHORN, 1968; WIEDERHORN, 1974; WIEDERHORN, 1975). Em cerâmicas policristalinas, como zircônia e alumina, o mesmo fenômeno foi observado, indicando que a

propagação das trincas nestes materiais também é devida à reação com a água (CHEVALIER et al., 1997; CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; CHOI, NEMETH, GYEKENYESI, 2005b). A propagação da trinca se deve ao ataque corrosivo do vapor d'água na ponta da trinca. Nesta região, o crescimento da trinca é controlado pela taxa de reação química entre a água e a cerâmica (ou vidro). Este crescimento depende também da concentração da espécie reativa do ambiente, da umidade relativa, do pH, da temperatura do meio e da magnitude de K_I . Para maiores valores de K_I , na região II, em que ocorre a formação de um platô, a velocidade da trinca ainda é dependente da pressão parcial de água, mas é praticamente independente de K_I . O transporte de vapor d'água para a ponta da trinca é considerado o fator que limita a velocidade de propagação da trinca. Para valores de K_I ainda maiores, na região III, a propagação de trincas se torna independente da concentração de água no ambiente e são alcançadas velocidades ultra-sônicas, sendo esta região associada à fratura rápida. A velocidade volta a ser exponencialmente dependente de K_I , no entanto, a inclinação da curva é muito maior do que na região I, como pode ser visto na Figura 2.4 (GY, 2003; WIEDERHORN, 1967; WIEDERHORN; JOHNSON, 1973; WIEDERHORN, 1974). Para os materiais cerâmicos, maior ênfase deve ser dada ao limite de fadiga, K_{I0} , e ao comportamento da região I, pois os componentes estruturais geralmente passam a maior parte de seu “tempo de vida” (*lifetime*) em serviço nestas regiões (GREEN, 1998). Dessa forma, apenas os fenômenos que ocorrem nessas regiões são vistos em mais detalhes a seguir.

Alguns estudos indicaram que o limite de fadiga para materiais cerâmicos ocorreria para valores de velocidade abaixo de 10^{-10} m/s, entretanto, poucos trabalhos reportam estes valores, em função da dificuldade de determinação de K_I em baixas velocidades (CHEVALIER et al., 1997; CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999). Para vidros de silicato de soda-cal em água, a velocidade de propagação de trincas geradas nos vértices de indentações Vickers foi determinada, assim como o limite de fadiga, uma vez que a velocidade de propagação das trincas foi muito baixa, isto é, da ordem de 10^{-12} m/s (WAN; LATHABAI; LAWN, 1990), confirmando a existência de um limite de fadiga para vidros de silicato de soda-cal e borossilicato (WIEDERHORN; BOLZ, 1970).

O modelo de Charles-Hillig assume que a umidade do meio ambiente é o fator que controla o crescimento de trincas em vidros, sendo que quanto maior a umidade, maior o crescimento (HILLIG, 2006; WACHTMAN, 1996). As reações químicas de corrosão ocorrem de forma mais rápida próximo à ponta da trinca devido à maior concentração de tensão nesta região. Isto faz com que a trinca cresça até atingir a condição de Griffith para fratura

espontânea. Segundo o modelo de Charles-Hillig, a velocidade da trinca em vidros é dada por (WACHTMAN, 1996):

$$v = v_0 \exp[(-E^+ + V^+ \sigma_t - V_M \gamma / \rho) / RT] \quad (2.11)$$

onde E^+ é a energia de ativação livre de tensão, V^+ é o volume ativado, σ_t é a tensão local na ponta da trinca, V_M é o volume molar do vidro, γ é a energia de superfície de interface entre o vidro e os produtos da reação, ρ é o raio de curvatura da ponta da trinca, R é a constante dos gases e T é a temperatura absoluta.

Wiederhorn e Bolz (1970) expressaram a tensão em termos do fator de intensidade de tensão (K_I) usando a equação:

$$\sigma_t = \frac{2K_I}{(\pi\rho)^{1/2}} \quad (2.12)$$

e definiram:

$$E^* = E^+ + \frac{\gamma V_M}{\rho} \quad (2.13)$$

resultando em:

$$v = v_0 \exp\left\{\left[-E^* + \frac{2V^+}{(\pi\rho)^{1/2}} K_I\right] / RT\right\} \quad (2.14)$$

ou

$$\ln v = \left(\frac{2V^+}{(\pi\rho)^{1/2}}\right) \frac{K_I}{RT} - \frac{E^*}{RT} + \ln v_0 \quad (2.15)$$

Charles e Hillig (WACHTMAN, 1996) descreveram o processo de fadiga em termos da dissolução química que ocorre nas superfícies de defeitos preexistentes em vidros. Eles consideraram que a taxa de dissolução é função da tensão aplicada e da curvatura da superfície sendo atacada. Assumindo-se que o fenômeno do crescimento de trinca subcrítico aconteça mais rapidamente nas proximidades da ponta da trinca, Charles e Hillig mostraram que, dependendo do nível de K_I , é possível identificar três tipos de dissolução do vidro que levam à alteração da forma desta região (Figura 2.5). Altos valores de K_I resultam em uma rápida dissolução de material na ponta da trinca, com uma subsequente diminuição do seu raio de curvatura com o crescimento da trinca (Figura 2.5 (a)). Valores muito baixos de K_I resultam em uma dissolução maior das superfícies da trinca em relação à ponta, ocasionando um aumento do raio de curvatura, i.e. um arredondamento da ponta da trinca (*crack blunting*) (Figura 2.5 (c)). Por fim, para um determinado valor de K_I , a razão entre a taxa de dissolução

na ponta da trinca e nas superfícies entra em equilíbrio, fazendo com que o raio da ponta da trinca se mantenha constante durante sua propagação. Esta última condição indica o limite de fadiga ou *threshold* (K_{I0}), uma vez que corresponde à tensão abaixo da qual o raio de curvatura da ponta da trinca aumenta com o tempo, fazendo com que a trinca pare seu crescimento (Figura 2.5 (b)) (HILLIG, 2006; MICHALSKE, 1977; WACHTMAN, 1974).

Figura 2.5 – Esquema ilustrando as mudanças na geometria da ponta da trinca: (a) diminuição do raio de curvatura (b) manutenção na forma e (c) aumento do raio de curvatura – arredondamento (HILLIG, 2006)

Michalske (1977) propôs que se acontecesse um arredondamento na ponta da trinca, deveria haver um tempo de espera (*time delay*) para a sua repropagação. Este tempo de espera corresponderia ao tempo necessário para que a ponta da trinca, arredondada, voltasse a se tornar aguda, diminuindo seu raio de curvatura. Realizando experimentos com vidros de silicato de soda-cal em água, o autor mensurou tempos de espera para a repropagação de trincas de aproximadamente 2.000 segundos. Estas observações reforçam a idéia de que, para determinados vidros, o arredondamento da ponta da trinca é uma evidência da existência de limite de fadiga. Entretanto, esta parece não ser a única explicação para a ocorrência do K_{I0} . Gehrker, Ullner e Hähner (1991) usaram a mesma técnica experimental utilizada por Michalske, mas variaram as quantidades e os tipos de íons alcalinos na composição do vidro (K^+ , Na^+ e Li^+) e o pH do meio. Os resultados obtidos anteriormente foram confirmados, mas estes autores mostraram que este fenômeno da repropagação das trincas somente ocorre quando há uma troca iônica entre os íons alcalinos do vidro e os íons hidrogênio do meio. Estas constatações levaram os autores a levantar a hipótese de que, para certas composições de vidros, o mecanismo de arredondamento da ponta da trinca não seria tão importante para a ocorrência de um limite de fadiga, mas sim a existência de uma camada de íons resultante da troca iônica na ponta da trinca que retardaria sua repropagação.

Em uma série de estudos sobre o limite de fadiga, Wiederhorn e colaboradores (2002 e 2003) duplicaram os experimentos desenvolvidos por Michalske (1977), em uma tentativa de se verificar a ocorrência de um arredondamento na ponta da trinca. Utilizando microscopia de força atômica, eles obtiveram o perfil lateral das trincas, a partir das varreduras das análises topográficas de ambas as superfícies de fratura, em um vidro de silicato de solda-cal, cujas trincas haviam sido submetidas a diferentes níveis de K_I abaixo do K_{I0} por diferentes tempos, sendo então repropagadas em um $K_I > K_{I0}$. Para trincas que ficaram longos tempos em um K_I abaixo de K_{I0} , verificou-se que ocorreu dissolução das superfícies das trincas, levando à formação de um espaço vazio entre as superfícies da trinca de cerca de 20 nm, causado pelo K_I aplicado (GUIN; WIEDERHORN, 2003). A partir de cerca de 30 nm de distância em direção à ponta da trinca, o perfil da trinca tendeu a se estreitar, não tendo se observado arredondamento da ponta da trinca até a resolução de ± 2 nm. A explicação para a existência de um limite de fadiga, também para estes autores, estaria na ocorrência de uma troca iônica entre os íons do vidro e do meio, produzindo um fluido corrosivo na região da ponta da trinca, como proposto por Gehrker, Ullner e Hähner (1991) (GUIN; WIEDERHORN, 2003; WIEDERHORN; DRETZKE; RODEL, 2002; WIEDERHORN; DRETZKE; RODEL, 2003).

Entender os fenômenos que acontecem na ponta da trinca, assim como conhecer sua forma, é de grande importância, uma vez que o critério de Griffith-Irwin (Equação 2.7) é válido apenas para trincas atômicamente agudas. Pelo descrito anteriormente, ainda não há consenso na literatura a respeito da ocorrência ou não de arredondamento da ponta da trinca, e se tal fenômeno acontece em todos os materiais. Assumindo-se que a ponta da trinca permanece aguda, como mostrado por Wiederhorn e colaboradores (GUIN; WIEDERHORN, 2003; WIEDERHORN; DRETZKE; RODEL, 2002; WIEDERHORN; DRETZKE; RODEL, 2003), a mecânica da fratura linear elástica também explica a ocorrência de um limite de fadiga, por meio do termo da taxa de liberação de energia (G), descrita na Equação 2.5 (ou Equação 2.8). Se o primeiro termo desta equação for menor do que o segundo ($G < 2\gamma_s$), onde γ_s é a energia de superfície, a trinca deve fechar-se, em um processo que pode ser chamado de sutura da trinca (*crack healing*). Na situação inversa, com o primeiro termo maior ($G > 2\gamma_s$), a trinca se repropaga. O limite de fadiga pode ser entendido como o ponto de equilíbrio em que a trinca não sofre sutura nem propagação, i.e., a velocidade média da ponta da trinca é zero. Com base no que foi descrito acima, Wan, Lathabai e Lawn (1990) desenvolveram equações baseadas em processos ativados termicamente que descrevem a velocidade da trinca em função da taxa de liberação de energia para determinadas condições

de umidade e temperatura do meio. Esta análise considera que o limite de fadiga corresponde a uma condição de equilíbrio, e a sutura da trinca corresponde a uma condição abaixo do limite de fadiga (*sub-threshold*).

A Figura 2.6 apresenta uma possível seqüência esquemática do processo de corrosão sob tensão em vidros a base de sílica na presença de umidade. Em uma ponta de trinca sob tensão, as ligações Si – O – Si reagem com a água e outras moléculas polares para formar duas ligações Si – OH, segundo a reação química: $\text{Si} - \text{O} - \text{Si} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Si} - \text{OH}$. Neste processo, uma molécula de água se difunde, é quimicamente adsorvida (*chemisorbed*) na ponta da trinca (Figura 2.6 (a)) e sofre um movimento de rotação para alinhar seu oxigênio com os orbitais desocupados do elétron nos átomos de Si (Figura 2.6 (b)). Ao mesmo tempo, os átomos de hidrogênio da molécula de água são atraídos para os oxigênios da SiO_2 . Finalmente, para compensar deformação nas ligações Si – O – Si, acontece uma quebra nestas ligações, que são substituídas por duas ligações Si – OH (Figura 2.6 (c)) (BARSOUM, 1997; MICHALSKE; FREIMAN, 1983;). Possivelmente, um processo similar a este opere em outros sólidos.

Figura 2.6 – Adsorção da molécula de água na ponta de uma trinca em um vidro contendo sílica. (a) Molécula de água se aproximando da ponta de uma trinca; (b) alinhamento da molécula de água e sua adsorção; (c) quebra de uma ligação Si – O – Si e a formação de duas ligações Si – OH (BARSOUM, 1997, adaptado de MICHALSKE; BUNKER, 1987⁷)

Na abordagem analítica de Charles-Hillig (Equação 2.15) estão incluídos os principais fatores externos que influenciam o fenômeno do crescimento de trinca subcrítico, como efeito da umidade, do pH e da temperatura (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; DE AZA; CHEVALIER; FANTOZZI, 2003; NEJMA; LANG; LOHE, 2004; KRUZIC; CANNON; RITCHIE, 2005; OLAGNON; CHEVALIER; PAUCHARD, 2006). Para vidros

⁷ Michalske TA, Bunker, BC. The fracturing of glass. Sci Amer 1987;257(6):122-129.

de silicato de soda-cal, a influência do vapor d'água na propagação de trincas foi extensamente estudada, tendo sido observado um comportamento dependente do teor de umidade. A Figura 2.7 (a) apresenta curvas v - K_I para este vidro em diferentes condições de umidade (WIEDERHORN, 1967). Percebe-se que, para este material, a umidade apresenta um efeito bastante importante na velocidade de propagação de trincas, pois o aumento na umidade relativa do ambiente de 0,02 para 100% resultou em um aumento na velocidade da trinca maior do que três ordens de grandeza (BARSOUM, 1997). O efeito de maiores quantidades de água no ambiente (na atmosfera ou em outro meio líquido inerte) é uma mudança da região I para menores valores de K_I , sem mudança na inclinação da reta, e uma mudança na região II para maiores velocidades de propagação de trincas, como visto na Figura 2.7 (a) (GY, 2003). O comportamento de propagação de trincas é influenciado pelo tipo e pela composição do vidro, como observado na Figura 2.7 (b). O vidro de sílica apresenta uma maior resistência à corrosão, seguido pelos vidros de aluminossilicato, borossilicato e silicato de soda-cal (WIEDERHORN; BOLZ, 1970).

Figura 2.7 – (a) Curvas de velocidade da trinca em função do fator de intensidade de tensão de um vidro de silicato de soda-cal, em nitrogênio, variando-se as condições de umidade relativa, indicada na figura pelos valores de porcentagem à direita (WIEDERHORN, 1967) e (b) efeito das variações na composição do vidro de sílica na velocidade da trinca (WIEDERHORN; BOLZ, 1970)

O pH do meio é outro fator que pode ter influência no crescimento de trinca subcrítico. Para alguns tipos de vidro a um dado K_I , a velocidade de propagação de trincas em

meios aquosos tende a aumentar com o pH (GY, 2003; WIEDERHORN; JOHNSON, 1973). Entretanto, com relação a este fator, um outro aspecto merece ser comentado. As reações químicas na interface entre vidro e água podem resultar em alteração do pH do ambiente ao redor da ponta da trinca por causa do processo de troca iônica que ocorre entre o vidro e a água. Neste processo, os íons sódio e potássio saem do vidro e são substituídos pelos íons hidrogênio do meio, promovendo um aumento do pH por causa do aumento da concentração das hidroxilas. Em vidros de silicato de soda-cal, acredita-se que o pH na ponta da trinca pode atingir valores de 12, o que é suficiente para potencializar substancialmente os efeitos da corrosão (WIEDERHORN, 1972; WIEDERHORN; JOHNSON, 1973).

Os efeitos da mudança de temperatura também podem se refletir no crescimento de trinca subcrítico. O principal efeito do aumento da temperatura da água, abaixo de 100°C, é também uma mudança na curva v - K_I para valores menores de K_I (WIEDERHORN; BOLZ, 1970). Nota-se que a velocidade da trinca aumenta em aproximadamente duas ordens de grandeza em uma faixa de temperatura de aproximadamente 100°C, característica típica de um processo termicamente ativado.

O ambiente bucal parece ter todos os fatores necessários à ocorrência do crescimento de trinca subcrítico em materiais cerâmicos: i) presença de água na saliva e proveniente do agente cimentante e dos túbulos dentinários; ii) desenvolvimento de tensões devido à mastigação e os diferentes coeficientes de expansão térmica dos componentes da restauração; e iii) variação de temperaturas e de pH (MORENA et al., 1986b). Entretanto, sabe-se que a água não é o único agente capaz de causar o crescimento de trinca subcrítico em vidros; outras moléculas polares, como o metanol e a amônia, também podem causar este fenômeno, uma vez que estas moléculas são pequenas o suficiente para serem adsorvidas na ponta da trinca (i.e., apresentam um tamanho menor que 0,3 nm) (MICHALSKE; FREIMAN, 1983).

Apesar da análise do crescimento de trinca subcrítico descrita no modelo de Charles-Hillig, grande parte da literatura utiliza uma equação de potência empírica para descrever o fenômeno que ocorre na região I, quando a velocidade da trinca, v , aumenta exponencialmente com o valor de K_I (EVANS; WIEDERHORN, 1974; GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996):

$$v = \frac{da}{dt} = A \left(\frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n \quad (2.16)$$

onde a e t são respectivamente o tamanho da trinca e o tempo; A e n são os parâmetros do SCG, que indicam a susceptibilidade do material a este fenômeno.

2.3.1 Métodos de determinação dos parâmetros de SCG

Existem vários métodos para a determinação de curvas v - K e para os parâmetros do crescimento de trinca subcrítico. Estes métodos podem ser separados em dois grupos: os métodos diretos e os métodos indiretos. No primeiro caso, a velocidade da trinca é medida diretamente como uma função do fator de intensidade de tensão, K_I . Entretanto, os espécimes utilizados são grandes, complexos e contêm trincas macroscópicas artificialmente introduzidas. Dentre os métodos diretos mais utilizados para materiais cerâmicos estão os ensaios de torção dupla (*double torsion*) e DCB (*double cantilever beam*). Os métodos indiretos têm a vantagem de usar espécimes e testes mais simples que os métodos diretos. Entretanto, somente uma inferência pode ser feita sobre a propagação de trincas com base nos dados obtidos. Como principais representantes dos métodos indiretos, podem-se citar os ensaios de fadiga dinâmica e fadiga estática, também conhecido como teste estático para determinação do tempo de vida (FETT; MUNZ, 1990; GREEN, 1998; SUDREAU; OLAGNON; FANTOZZI, 1994; THOMPSON, 2004; WACHTMAN, 1974; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1974). Para este trabalho, são de interesse os métodos indiretos supracitados, que serão vistos em mais detalhes a seguir.

Os métodos indiretos para a determinação dos parâmetros de SCG se baseiam na equação de potência empírica para descrever o fenômeno que ocorre na região I (Equação 2.16). Substituindo K_I , dado pela Equação 1.1, na Equação 2.16, obtém-se (WACHTMAN, 1996):

$$\int_{a_i}^{a_c} \frac{da}{a^{n/2}} = AY^n \int_0^{t_f} \sigma(t)^n dt \quad (2.17)$$

onde a_i e a_c são os tamanhos inicial e crítico do defeito, t_f é o tempo para a fratura e $\sigma(t)$ é o histórico de carregamento. Há duas formas de histórico de carregamento relativamente simples de serem realizadas: a primeira é em condição de taxa de tensão constante, chamada de fadiga dinâmica, e a outra é em condição de tensão aplicada constante, chamada de fadiga estática.

Considerando que:

$$\sigma(t) = \dot{\sigma} \cdot t \quad (2.18)$$

onde $\sigma(t)$ é a tensão desenvolvida no material em um tempo t para uma taxa de tensão constante, $\dot{\sigma}$, e substituindo-a na Equação 2.17, obtém-se (CHOI; NEMETH; GYEKENYESI, 2005a):

$$\sigma_f = \sigma_{f0} \cdot \dot{\sigma}^{\frac{1}{n+1}} \quad (2.19)$$

onde σ_f é a tensão de fratura correspondente à taxa de tensão $\dot{\sigma}$, n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico e σ_{f0} é um parâmetro de SCG expresso por:

$$\sigma_{f0} = [B(n+1)S_i^{n-2}]^{\frac{1}{n+1}} \quad (2.20)$$

onde S_i é a resistência inerte e B é dado por:

$$B = 2K_{Ic}^2 / [AY^2(n-2)] \quad (2.21)$$

onde A é o parâmetro de crescimento subcrítico utilizado na Equação 2.16. A resistência inerte é a resistência do material na ausência de SCG, portanto é a máxima resistência que uma cerâmica pode alcançar, no caso de se manter a microestrutura e a população de defeitos constantes. De outra maneira, as Equações 2.19 e 2.20 podem ser escritas como:

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} \left\{ \log [B(n+1)S_i^{n-2}] + \log \dot{\sigma} \right\} \quad (2.22)$$

No método da fadiga dinâmica, os parâmetros de SCG são obtidos a partir da determinação da resistência do material em diferentes taxas de tensão constante, $\dot{\sigma}$, conforme a Equação 2.22. Os parâmetros A , B , σ_{f0} e n podem ser obtidos através de uma análise de regressão linear em um gráfico $\log \sigma_f$ versus $\log \dot{\sigma}$, sendo a inclinação da curva $1/(n+1)$ e o intercepto $\log \sigma_{f0}$ (CHOI; NEMETH; GYEKENYESI, 2005a; GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996).

Na condição estática, o histórico de carregamento é $\sigma = \sigma_A$, e quando esta relação é substituída na Equação 2.17, obtém-se:

$$t_f = \sigma_{f0} \cdot \sigma_A^{-n} \quad (2.23)$$

onde t_f é o tempo de fratura e σ_A a tensão constante aplicada. O parâmetro σ_{f0} pode ser expresso por:

$$\sigma_{f0} = BS_i^{n-2} \quad (2.24)$$

onde S_i é a resistência inerte e B é dado pela Equação 2.21. Alternativamente, as equações 2.23 e 2.24 podem ser expressas por:

$$\log \sigma_A = \frac{1}{n} [\log(BS_i^{n-2}) - \log t_f] \quad (2.25)$$

No ensaio de fadiga estática, o tempo para a fratura do material é medido em diferentes níveis de solicitação, aplicando-se cargas constantes sobre os espécimes em um ensaio de resistência à flexão. Os parâmetros A , B , σ_{f0} e n podem ser obtidos através de uma análise de regressão linear em um gráfico $\log t_f$ versus $\log \sigma_A$, sendo a inclinação $-1/n$ e o intercepto $\log \sigma_{f0}$ (CHOI; NEMETH; GYEKENYESI, 2005b; GREEN, 1998; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1974).

Um outro método proposto para se determinar os parâmetros de SCG é conhecido como método da indentação Vickers, em que o comprimento da trinca radial gerada no canto da indentação, c , é medido em função do tempo, t (GUPTA; JUBB, 1981). Este método baseia-se, quando não há tensão aplicada, na Equação 2.16 para o SCG (GUPTA; JUBB, 1981; WAN; LATHABAI; LAWN, 1990). Substituindo-se os seguintes termos na Equação 2.16:

$$K_I = \chi \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2.26)$$

$$K_{Ic} = \chi \frac{P}{c_0^{3/2}} \quad (2.27)$$

onde P é a carga de indentação e c e c_0 são os tamanhos das trincas radiais para um dado K_I e K_{Ic} , respectivamente, e χ é uma constante dada por:

$$\chi = 0,016 \cdot (E/H)^{1/2} \quad (2.28)$$

onde E é o módulo de elasticidade e H é a dureza. Dessa forma, fazendo uma transformação logarítmica nos dois lados da Equação 2.16, tem-se:

$$\log c = \left(\frac{2}{3n+2} \right) \log t + I \quad (2.29)$$

onde I é a interseção com o eixo $\log c$. Assim, a inclinação das curvas do gráfico $\log c$ x $\log t$ é igual a $2/(3n+2)$.

Este método aplicado a um vidro de soda-cal apresentou valor de n próximo ao observado por outros métodos, como fadiga dinâmica, por exemplo (GUPTA; JUBB, 1981), entretanto quando aplicado a duas porcelanas feldspáticas ensaiadas em água à temperatura ambiente apresentou valores de n altos, variando de 30 a 65 (ALI, 1993). Este método é de

grande interesse para cerâmicas odontológicas, pois apresenta as vantagens de ser simples e utilizar poucos espécimes, fazendo-se necessário pequeno volume de material. Além disso, a técnica também pode ser aplicada para determinação da velocidade de crescimento da trinca (KRELL et al., 2003).

Existem alguns ensaios descritos na literatura que podem ser utilizados para se determinar o limite de fadiga (DE AZA; CHEVALIER; FANTOZZI, 2003; KOCER; COLLINS, 2001; KRELL et al., 2003; MARX; JUNGWIRTH; WALTER, 2004; SGLAVO; GREEN, 1996; WAN; LATHABAI; LAWN, 1990). Wan, Lathabai e Lawn (1990) propuseram um método para a determinação de limite de fadiga através da observação do crescimento das trincas radiais de uma indentação Vickers. Como este método é de interesse deste trabalho, ele será visto em mais detalhes. Neste ensaio, a velocidade de crescimento das trincas diminui conforme sua ponta se afasta da região da indentação, ou seja, onde estão localizadas as maiores tensões residuais, geradas pelo contato do indentador com o material. Dessa forma, o sistema atinge regiões de baixa velocidade de uma curva v - K e posteriormente prolongando-se até a região do limite de fadiga. As velocidades são determinadas através da medição dos comprimentos das trincas radiais em sucessivos intervalos de tempo, sendo que K_I é calculado de acordo com a Equação 2.26. Para vidros de silicato de soda-cal, este método apresentou valores de K_{I0} semelhantes aos determinados por outros métodos como, por exemplo, *constant-load double-cantilever beam* (WAN; LATHABAI; LAWN, 1990).

Para cerâmicas odontológicas, este limite indica uma faixa segura de uso clínico para estes materiais, de maneira que quanto mais elevado for o valor de K_{I0} , maior a confiabilidade e o tempo de vida da restauração (MARX; JUNGWIRTH; WALTER, 2004). Um trabalho que determinou os valores de K_{I0} para cerâmicas odontológicas encontrou valores de K_{Ic} de $1,17 \pm 0,08$ e $2,48 \pm 0,22$ MPa.m^{1/2} para as vitrocerâmicas Empress e Empress 2, respectivamente, e de K_{I0} , de $0,83 \pm 0,16$ e $0,94 \pm 0,12$ MPa.m^{1/2}. Os resultados obtidos indicam que, apesar de apresentarem uma grande diferença nos seus valores de tenacidade à fratura (K_{Ic}), seus valores de limite de fadiga (K_{I0}) são muito similares (MARX; JUNGWIRTH; WALTER, 2004).

O coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n), obtido pela expressão da velocidade da trinca, é adimensional e indica a susceptibilidade do material ao fenômeno de crescimento subcrítico (abaixo de K_{Ic}) dos seus defeitos. Quanto maior o valor de n , menor é a susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico. Sendo todos os outros fatores iguais, é esperado que o material com maior n tenha uma maior vida útil no uso clínico (MYERS et al., 1994a, 1994b). Dentre todos os parâmetros de SCG, levando-se em conta as equações exponenciais e de potência que regem o fenômeno, o expoente n é o mais sensível e o que

apresenta um efeito mais significativo nas predições de tempo de vida (CHOI; NEMETH; GYEKENYESI, 2005b).

Na literatura, poucos valores de n foram encontrados para as diversas cerâmicas odontológicas, sendo que a metodologia mais empregada é a fadiga dinâmica, em que é realizado um ensaio de flexão biaxial em taxas de tensão variando de 10^{-2} a 10^2 MPa/s, com as cerâmicas imersas em água a 37°C. Os valores do expoente de crescimento da trinca, n , determinados foram: 15 (MORENA et al., 1986b), 17 (LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002) e 28 (FAIRHURST et al., 1993) para porcelanas feldspáticas (Ceramco, Vitablocks MarkII e Jelenko, respectivamente), 28 (TEIXEIRA et al., 2007) para porcelana ProCad, 29 (MORENA et al., 1986b) para porcelana aluminizada (Vitadur-N), 26 (MYERS et al., 1994b) para porcelana reforçada com leucita (Optec), 31 (MYERS et al., 1994a) para vitrocerâmica com leucita (Empress), 18 (HORNBERGER⁸, 1998 apud LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002) e 36,5 (LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002) para o compósito de alumina infiltrada por vidro (In-Ceram Alumina) e 81 (MORENA et al., 1986b) para o compósito alumina-espínlio-vidro (Cerestore). Outros valores de n também foram determinados através de análise de elementos finitos e uso do software CARES/LIFE. Para a vitrocerâmica Empress, Empress 2 e In-Ceram Alumina, os valores de n encontrados por este método foram, respectivamente, 25, 20 e 18 (FISCHER; WEBER; MARX, 2003). Não se encontrou na literatura estudos que estabelecessem uma correlação entre os parâmetros de SCG com a microestrutura e as propriedades mecânicas do material. Também não se encontrou estudos utilizando o ensaio de fadiga estática em cerâmicas odontológicas. Este ensaio pode ter a vantagem de se estudar o SCG em tensões menores do que no ensaio de fadiga dinâmica, aproximando-se mais das condições de uso.

A introdução da estatística de Weibull na dependência do tempo e da resistência torna possível a construção do diagrama tensão-probabilidade-tempo, SPT, onde o tempo de vida sob tensão constante para diferentes níveis de probabilidade de falha pode ser estimado a partir dos resultados de ensaio de fadiga dinâmica (GREEN, 1998; LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002; SUDREAU; OLAGNON; FANTOZZI, 1994; WACHTMAN, 1996; WIEDERHORN, 1974).

⁸ Hornberger H. Strength microstructure relationships in a dental alumina glass composite. Erlangen: Institute of Microcharacterisation, University of Erlangen-Nuremberg, Germany, 1998.

A teoria matemática por trás do diagrama SPT está baseada no fenômeno da fadiga estática. Muitos materiais frágeis que se encontram por tempo prolongado sob uma tensão insuficiente para induzir uma fratura rápida falham em um determinado tempo, devido à ação do crescimento de trinca subcrítico e defeitos preexistentes (DAVIDGE; McLAREN; TAPPIN, 1973; CHADWICK, 1994). Dessa forma, para uma tensão aplicada constante, σ_A , o tempo para a fratura t é dado por:

$$t = \frac{2K_I^{2-n}}{\sigma_A^2 Y^2 A(n-2)} \quad (2.30)$$

onde K_I é o fator de intensidade de tensão, n é o coeficiente de susceptibilidade ao SCG, Y é uma constante geométrica e A é uma constante (parâmetro de SCG). Para uma dada amostra contendo N espécimes, o defeito iniciador da fratura terá tamanhos variando entre a_1 e a_N . Substituindo-se K_I dado pela Equação 1.1 e considerando-se um determinado espécime j ($1 \leq j \leq N$) com um defeito de tamanho a_j , o tempo para fratura será obtido por:

$$t = \frac{2Y^{2-n} \sigma_A^{2-n} a_j^{(2-n)/2}}{\sigma_A^2 Y^2 A(n-2)} = \frac{k \cdot a_j^{(2-n)/2}}{\sigma_A^n} \quad (2.31)$$

onde k é uma constante. Sendo assim, para espécimes com o mesmo tamanho de defeito inicial e a mesma probabilidade de falha, tem-se:

$$t \sigma_A^n = k_2 \quad (2.32)$$

onde k_2 é uma constante.

Pela Equação 2.32 e pelas condições descritas acima, tem-se que, como o produto entre o tempo para a fratura e uma dada tensão aplicada é constante, um espécime submetido a uma tensão σ_j e com um tempo para fratura t_j é equivalente a um outro espécime submetido a uma tensão σ_0 , em um tempo de referência t_0 , de acordo com:

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_j} \right)^n = \frac{t_j}{t_0} \quad (2.33)$$

Para correlacionar os dados obtidos com taxas de carregamento (tensão) constante com os resultados com tensão aplicada constante, é necessário calcular um tempo equivalente estático, t_e , correspondente ao tempo para a fratura de um espécime submetido a uma tensão de fratura σ_f , obtida durante um ensaio dinâmico. Sendo t_d o tempo para fratura em um ensaio dinâmico de um espécime submetido à tensão σ_f , pode-se calcular t_e através de:

$$t_e = \frac{t_d}{n+1} \quad (2.34)$$

Através da tensão de fratura no ensaio dinâmico, σ_f , e do tempo equivalente estático para fratura nesta tensão, é possível se determinar a tensão constante aplicada que seria necessária para se obter um único tempo para fratura, utilizando-se a Equação 2.33. Por exemplo, o valor de t_e obtido para cada tensão aplicada σ_f pode ser usado para se determinar a tensão σ_{fl} para um tempo de fratura de 1 s ($t_{el} = 1$ s). Uma curva de distribuição de Weibull para o tempo de vida de 1 s pode ser traçada a partir destes dados. As curvas para outros tempos de fratura podem ser obtidas utilizando-se novamente a Equação 2.33.

Um modelo de diagrama SPT está esquematizado na Figura 2.8, em que são plotados $\ln[\ln 1/(1 - P_f)]$ versus $\ln \sigma_A$, em que P_f é a probabilidade de falha e σ_A é a tensão aplicada para um determinado tempo de falha constante. Percebe-se que as curvas que indicam o tempo para a fratura são paralelas, pois se assume que o módulo de Weibull do material não se altera. O aumento de uma ordem de grandeza no tempo de vida corresponde a uma diminuição no valor de $1/n$ no logaritmo da tensão aplicada (σ_A). Assim, para uma mesma probabilidade de falha, P_f , quanto maior o tempo de vida requerido, menor é a tensão que se pode aplicar na cerâmica para que ela sobreviva no período desejado. A análise da expectativa de vida de um componente cerâmico, como uma restauração dentária, pelo diagrama SPT considera, portanto, a “qualidade” microestrutural do material (relacionada à distribuição de tamanhos de defeitos na microestrutura, dada pelo módulo de Weibull, m), a “estabilidade” química sob tensão do material frente a um meio agressivo, como o ambiente bucal (relacionado ao coeficiente de SCG, n) e a resistência mecânica, σ_f , determinada pela tenacidade à fratura, K_{Ic} , do material.

Figura 2.8 – Diagrama SPT esquemático para um espécime sob tensão constante, onde P_f é a probabilidade de falha e σ_A é a tensão aplicada (GREEN, 1998, modificado)

2.4 Cerâmicas odontológicas

Dentre as restaurações indiretas que visam a substituição de elementos dentais perdidos, talvez a mais tradicional e utilizada seja a metalocerâmica, em que uma infra-estrutura ou *coping* de liga metálica é recoberta por camadas de porcelanas. Porém, a limitação estética destas restaurações impulsiona o desenvolvimento de novos materiais e sistemas de infra-estrutura totalmente cerâmicos, que podem ser utilizados tanto para restaurações unitárias como para próteses fixas de pequena extensão.

Atualmente, muitos sistemas para a confecção de restaurações totalmente cerâmicas estão disponíveis no mercado. A grande maioria desses sistemas oferece uma estética superior, já que estas restaurações permitem a transmissão de luz de uma maneira semelhante à das estruturas dentais, como o esmalte e a dentina. Esta diferença na translucidez da restauração constitui uma característica importante na mimetização dos dentes naturais (MYERS et al., 1994b).

Entretanto, as restaurações totalmente cerâmicas têm tido uma expectativa de vida menor do que as restaurações metalocerâmicas em decorrência de sua natureza frágil. Porém, nos últimos anos, novos sistemas de restaurações totalmente cerâmicas com melhores propriedades mecânicas têm sido introduzidos no mercado (MYERS et al., 1994b).

A literatura mostra várias cerâmicas desenvolvidas para infra-estrutura, sendo alguns exemplos: compósito alumina-espinélio-vidro (Cerestore); compósito alumina, espinélio ou alumina tenacificada com zircônia infiltrada com vidro (In-Ceram); vitrocerâmica de dissilicato de lítio (Empress 2) e zircônia tetragonal estabilizada com ítria (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a; 2003b; KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996; KOUTAYAS, 1999; McLEAN, 1991; OH et al., 2000; QUALTROUGH; PIDDOCK, 1997; SCHERRER et al., 2001; TINSCHERT et al., 2000).

Existe também a opção de se utilizar algumas vitrocerâmicas em monobloco, sem infra-estrutura, para a construção de restaurações unitárias totalmente cerâmicas, como a vitrocerâmica reforçada com leucita (Empress) (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a; 2003b; KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996; KOUTAYAS, 1999; QUALTROUGH; PIDDOCK, 1997; TINSCHERT et al., 2000).

Os materiais de interesse deste trabalho, as porcelanas odontológicas, as vitrocerâmicas IPS Empress e IPS Empress 2 e o compósito In-Ceram Alumina, serão vistos a seguir com mais detalhes.

2.4.1 Porcelanas odontológicas

As porcelanas dentárias são materiais largamente utilizados para a confecção de restaurações e para o recobrimento de infra-estruturas (metálicas e cerâmicas). Com relação à microestrutura, esses materiais podem ser totalmente vítreos, ou constituídos de uma matriz vítrea com partículas cristalinas dispersas em seu interior (por exemplo, leucita, fluorapatita ou alumina). A porcelana feldspática é um material predominantemente vítreo com conteúdo cristalino variável. Sua estrutura é uma rede de sílica com óxido de potássio, óxido de sódio, ou ambos. Óxidos metálicos fundentes (CaO , K_2O , Na_2O) são também adicionados para reduzir a temperatura de amolecimento do vidro e aumentar a fluidez. A adição de alumina (entre 8 e 20%) atua no controle da viscosidade, diminuindo a fluidez da porcelana em altas temperaturas (DENRY, 1996; JONES, 1988; MACKERT JR., 1998).

O feldspato, mineral constituído por sílica, soda, potassa e alumina ($\text{Na}_2\text{O}/\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.6\text{SiO}_2$), é a principal matéria-prima usada na fabricação das porcelanas odontológicas (MACKERT JR., 1998). Durante o processo de obtenção da porcelana, o feldspato é misturado aos óxidos fundentes, aquecido a temperaturas entre 1150°C e 1530°C , quando sofre fusão incongruente, que resulta na formação de leucita cristalina e vidro. Após este processo, o vidro é resfriado rapidamente, fragmentando-se, formando fritas. A esse vidro são adicionados opacificadores (TiO_2 , ZrO_2) e pigmentos (CrO_2 , Fe_2O_3) (McLEAN, 1979). Desse modo, a microestrutura das porcelanas é caracterizada por apresentar cristais de leucita ($\text{K}_2\text{O}.\text{Al}_2\text{O}_3.4\text{SiO}_2$) envolvidos em uma matriz vítrea de silicato de alumínio (BAN et al., 1999; DENRY, 1996;).

A porcelana odontológica é apresentada na forma pó-líquido, sendo que o líquido pode ser água destilada, ou pode ser fornecido pelo fabricante que, neste caso, tem a função de auxiliar no controle das propriedades reológicas da suspensão e no controle da retração de sinterização. Depois de formada uma suspensão com o pó e o líquido, e da conformação da restauração, a mistura é levada a um forno para a realização de um ciclo de cocção, cuja finalidade é sinterizar (densificar) as partículas do pó para a obtenção de um corpo denso translúcido (JONES, 1988).

As fritas com leucita começaram a ser usadas em Odontologia no início da década de 1960 (JONES, 1988). A maior parte das porcelanas odontológicas foi desenvolvida para a confecção de restaurações metalocerâmicas (DENRY et al., 1996). A leucita foi primeiramente introduzida para que as porcelanas atingissem um coeficiente de expansão térmica (CET) mais próximo ao das ligas utilizadas nas infra-estruturas metálicas. Dessa

forma, metal e porcelana apresentam um comportamento térmico semelhante quando resfriados juntos ao final do processo de sinterização, evitando o surgimento de trincas na porcelana (McLEAN, 1991).

A leucita também continua sendo a principal partícula de segunda fase da maior parte das novas porcelanas para restaurações totalmente cerâmicas (PICHÉ et al., 1994). Porém, neste caso, a leucita passou a ser acrescentada como fase de reforço, para aumentar a resistência e a tenacidade à fratura do material (DENRY, 1996). Este cristal também apresenta propriedades ópticas bastante interessantes, já que a translucidez das porcelanas não é perdida, pois seu índice de refração é similar ao da matriz vítrea (LEE; KON; ASAOKA, 1997).

A leucita sofre uma transformação polimórfica na faixa de temperatura entre 584°C e 636°C, alterando sua estrutura cristalina de tetragonal para cúbica, no aquecimento, por meio de uma transformação displaciva ou martensítica (DENRY et al., 1996; LEE; KON; ASAOKA, 1997). Entretanto, alguns trabalhos demonstraram que, nas porcelanas feldspáticas, essa transformação começa a ocorrer em temperaturas menores, aproximadamente a 400°C, quando essas duas formas (tetragonal e cúbica) coexistem (MACKERT JR.; BUTTS; FAIRHURST, 1986).

Depois da sinterização, na etapa de resfriamento, surgem tensões residuais no material como resultado da diferença de retração entre a matriz vítrea e as partículas de leucita. A leucita apresenta uma significativa retração volumétrica de aproximadamente 4% devido à transformação martensítica de cúbica para tetragonal. A grande diferença entre os coeficientes de expansão térmica da matriz vítrea ($8,6.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e da leucita tetragonal ($22,3.10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) também é um fator que intensifica a geração dessas tensões (DENRY et al., 1996; LEE; KON; ASAOKA, 1997).

O teor de leucita de uma porcelana pode afetar diretamente as suas propriedades mecânicas. Kon et al. (1994) testaram algumas propriedades mecânicas de uma porcelana feldspática com vários teores de leucita (0, 20%, 30%, 40% e 50%). Foi observada uma diminuição significativa do valor de dureza Vickers da porcelana conforme a quantidade de leucita foi aumentada de zero até 50%. Com relação à resistência à flexão, observou-se que a porcelana com 20% de leucita alcançou resistência significativamente maior do que a do material com 0% de leucita. Contudo, a adição de maiores quantidades de leucita (30%, 40% e 50%) levou a uma diminuição significativa dos valores de resistência. Sugeriu-se que o aumento da resistência quando 20% de leucita foi acrescentado à matriz vítrea se deveu aos mecanismos de aumento de tenacidade produzidos pelo cristal disperso na matriz, quais

sejam: deflexão de trincas, geração de tensões tangenciais de compressão e aumento de tenacidade por microtrincas. Porém, quando o conteúdo de leucita foi aumentado até 50%, foi observado, por meio de microscopia eletrônica, um aumento considerável do tamanho das trincas geradas por causa das diferenças de comportamento térmico da leucita e da matriz. Provavelmente esses defeitos tenham sido responsáveis pela diminuição observada nos valores de resistência desses grupos experimentais. Lee, Kon e Asaoka (1997) demonstraram que porcelanas com 40% de leucita apresentaram valores de resistência significativamente menores quando comparados com valores obtidos com porcelanas contendo 0 ou 20% de leucita. Com relação à propagação de trincas, as porcelanas contendo leucita apresentam maiores valores de tenacidade à fratura quando comparadas com porcelanas totalmente vítreas (MORENA; LOCKWOOD; FAIRHURST, 1986a; YOSHIMURA et al., 2005). Sendo assim, podemos entender que a adição de leucita em uma porcelana dentária apresenta um efeito de reforço no material somente até um determinado conteúdo.

Além da quantidade, o tamanho e a distribuição das partículas de leucita também influenciam as propriedades mecânicas das porcelanas. Foi observado que porcelanas que não possuem distribuição uniforme dos cristais de leucita apresentam uma maior quantidade de microtrincas e menor resistência em comparação com materiais com cristais de menor tamanho e distribuição mais uniforme (SHAREEF et al., 1994).

Um dos principais mecanismos de tenacificação que atua nas porcelanas com leucita é o da deflexão das trincas durante a propagação da fratura (YOSHIMURA et al., 2005). A deflexão ocorre quando uma trinca muda de direção de propagação, por exemplo, ao encontrar uma partícula de segunda fase (FREIMAN, 1996). No caso das partículas de leucita, a deflexão das trincas provavelmente ocorre quando essas encontram as tensões tangenciais de compressão, sendo em seguida guiadas pelas tensões radiais de tração presentes na matriz ao redor das partículas, que são decorrentes da diferença entre os coeficientes de expansão térmica linear da matriz vítrea e da leucita tetragonal (LEE; KON; ASAOKA, 1997). Há evidências na literatura de que porcelanas com menor quantidade de tensão residual ao redor das partículas de leucita (por exemplo, quando modificadas por polucita, $[(Cs,Na)_2Al_2Si_4O_{12}]$ apresentam menor quantidade de trincas (geradas por indentação) com deflexão (DENRY et al., 1996).

A porosidade nas porcelanas odontológicas precisa ser minimizada para que se obtenha um material com boas propriedades estéticas, já que os poros são capazes de espalhar a luz, diminuindo sua translucidez. Além disso, a presença de poros pode diminuir a resistência mecânica das porcelanas, pois eles diminuem a seção transversal sobre a qual a

carga é aplicada e podem agir como iniciadores de trincas, pois a tensão desenvolvida no material se concentra ao seu redor.

A literatura reporta valores entre 2,4 e 4,5% para a fração volumétrica de poros em diversas porcelanas odontológicas misturadas com água destilada ou líquido de mistura (CHEUNG; DARVELL, 2002; PALIN; FLEMING; MARQUIS, 2001; ZHANG; GRIGGS; BENHAM, 2004). Nos estudos supracitados, além da porosidade, foi feita avaliação da densidade aparente pelo método de Arquimedes, encontrando-se valores entre 2,04 e 2,67 g/cm³. Os resultados sugerem que a densidade e a porosidade de porcelanas odontológicas são sensíveis à proporção pó/líquido de mistura, e que existem proporções específicas para cada material para que se consiga atingir um valor máximo de densidade e um mínimo de porosidade. A consistência da mistura pó/líquido (mais fluida ou mais seca) também parece ter influência sobre estas propriedades. Uma quantidade de líquido insuficiente, caracterizando uma mistura mais seca, não é efetiva para que se forme um filme rígido entre as partículas de pó (GILL, 1932). Neste tipo de mistura (mais consistente), a mobilidade das partículas de pó diminui e a probabilidade de formação de poros e vazios aumenta durante a condensação.

Sabe-se que a densidade e a fração volumétrica de poros nas porcelanas odontológicas podem afetar suas propriedades mecânicas. Os resultados de Fleming, Shaini e Marquis (2000) mostraram que um aumento na confiabilidade dos dados obtidos no ensaio de resistência à flexão biaxial pode ser atribuído a uma diminuição na porosidade aparente e a um aumento na densidade aparente dos espécimes ensaiados.

Algumas técnicas, como a condensação-vibração (manual ou mecânica) e a remoção do excesso de água ou líquido de mistura utilizados no preparo da porcelana, podem ser usadas para se reduzir a fração volumétrica de poros nestes materiais. Entretanto, o efeito da técnica de vibração na redução de poros parece ser limitado, uma vez que a vibração tende a fazer com que a forma e os detalhes anatômicos da restauração se percam, por causa da movimentação das partículas de pó (EVANS et al., 1990; GILL, 1932). A maior parte da redução de poros acontece durante a sinterização viscosa que, no caso das porcelanas odontológicas, é favorecida pela aplicação de vácuo, fazendo com que os poros adquiram um formato esférico e retraiam em volume (CHEUNG; DARVELL, 2002).

As propriedades mecânicas das porcelanas feldspáticas estão bem documentadas na literatura odontológica e estão resumidas na Tabela 2.1. Pode-se observar na Tabela 2.1 que, com relação aos valores de resistência à flexão, a literatura reporta uma variação muito grande de valores para as porcelanas, entre 44 e 124 MPa, mas a mesma tendência se observa para os

outros materiais. A grande variação de resultados decorre do número significativamente grande de porcelanas odontológicas existentes no mercado, com diferentes funções, composições químicas e microestruturas, além do gradativo avanço que tem resultado em novas porcelanas com maiores valores de resistência mecânica. As condições de ensaio também afetam significativamente os valores de resistência à flexão, como: i) as dimensões do espécime e a geometria de carregamento, que definem a área ou o volume efetivamente tensionado; ii) modo de solicitação (uniaxial ou biaxial); e iii) taxa de carregamento, umidade e temperatura do ambiente, parâmetros associados com o crescimento de trinca subcrítico. As características do espécime também afetam a resistência à flexão, como: i) inclusões e poros; ii) qualidade da superfície, como polida ou desbastada; e iv) microestrutura do espécime, como heterogeneidade de dispersão dos cristais e alinhamento de partículas (textura). Todos estes fatores também se refletem na grande variação encontrada entre os valores reportados para o módulo de Weibull, entre 4 e 14.

Pode-se observar pelos valores descritos na Tabela 2.1, que as porcelanas, em comparação com os outros materiais (Empress, Empress 2 e In-Ceram Alumina), apresentam os menores valores de resistência à flexão, módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, tenacidade à fratura e dureza Vickers.

Tabela 2.1 – Valores reportados em literatura para resistência à flexão (σ_f), módulo de Weibull (m), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e dureza Vickers (HV) para os cinco materiais de interesse deste trabalho

Material	Propriedades						Ref
	σ_f (MPa)	m	E (GPa)	ν	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	HV (GPa)	
Porcelanas	44 – 124	4,4 – 14,2	63 – 83	0,16 – 0,22	0,67 – 1,26	5,3 – 8,9	A
Empress	84 – 177	3,6 – 8,6	65 – 86	0,23 – 0,27	1,03 – 1,74	5,9 – 7,0	B
Empress 2	266 – 407	8,5	96 – 105	0,24 – 0,26	2,5 – 3,4	5,3 – 6,3	C
In-Ceram (Alumina)	236 – 600	1,6 – 10,5	250 – 290	0,23 – 0,26	2,7 – 4,8	11 – 12,3	D

^A Anusavice; Shen; Lee, 1992; Ban; Anusavice, 1990; Cattell; Clarke; Lynch, 1997a; 1997b; Cesar, 2002; Cesar et al., 2005; Cesar et al., 2006; Cesar et al., 2007; Denry et al., 1993; Drummond et al., 2000; Drummond; Thompson; Super, 2005; Fischer; Dautzenberg; Marx, 2001; Giordano II et al., 1995; Guazzato et al., 2004b; Jin; Takahashi; Iwasaki, 2004; Kon et al., 2001; Morena; Lockwood; Fairhurst, 1986a; Morena et al., 1986a; Quinn; Sundar; Lloyd, 2003; Rizkalla; Jones, 2004a; Seghi; Crispin; Mito, 1990; Sinmazisik; Öveçoglu, 2006; Suansuwan; Swain, 2001; Tinschert et al., 2000; White; Seghi, 1992; Yoshimura et al., 2005.

^B Albakry; Guazzato; Swain, 2003a; Albakry; Guazzato; Swain, 2003b; Albakry; Guazzato; Swain, 2004b; Albakry; Guazzato; Swain, 2004a; Bona; Anusavice; Dehoff, 2003; Bona; Mecholsky; Anusavice, 2004; Cattell; Clarke; Lynch, 1997a; 1997b; Cattell et al., 1999; Cattell et al., 2001; Dong et al., 1992; Drummond et al., 2000; Drummond; Thompson; Super, 2005; Esquivel-Upshaw et al., 2001; Fischer; Dautzenberg; Marx, 2001; Fischer; Marx, 2002; Guazzato et al., 2004a; Gorman; Mcdevitt; Hill, 2000; Höland et al., 2000; Pröbster et al., 1997; Quinn; Sundar; Lloyd, 2003; Rizkalla; Jones, 2004b; Tinschert et al., 2000; Wagner; Chu, 1996; Yamamoto; Nishimura, 2006; Wen et al., 1999; Zeng; Odén; Rowcliffe, 1996.

^C Albakry; Guazzato; Swain, 2003a; Albakry; Guazzato; Swain, 2003b; Albakry; Guazzato; Swain, 2004a; Albakry; Bona; Anusavice; Dehoff, 2003; Bona; Mecholsky; Anusavice, 2004; Cattell et al., 2002; Drummond; Thompson; Super, 2005; Fischer; Dautzenberg; Marx, 2001; Fischer; Marx, 2002; Guazzato; Swain, 2004b; Guazzato et al., 2004a; Höland et al., 2000; Jin; Takahashi; Iwasaki, 2004; Oh et al., 2000; Quinn; Sundar; Lloyd, 2003.

^D Apholt et al., 2001; Chong et al., 2002; Esquivel-Upshaw et al., 2001; Fischer; Dautzenberg; Marx, 2001; Giordano II et al., 1995; Guazzato et al., 2002; 2004a; 2004b; Jung et al., 1999a; 1999b; Quinn; Sundar; Lloyd, 2003; Rizkalla; Jones, 2004b; Tan et al., 2001; Tinschert et al., 2000; Wagner; Chu, 1996; Wen et al., 1999; Zeng; Odén; Rowcliffe, 1996.

2.4.2 Vitrocerâmicas (sistema Empress)

2.4.2.1 Vitrocerâmica à base de leucita (IPS Empress)

O Empress é uma vitrocerâmica reforçada por leucita, introduzida no mercado no início da década de 1990, sendo indicada para restaurações unitárias, incluindo facetas, *inlays*, *onlays* e coroas (GUAZZATO et al., 2004a). O processo de preparação das vitrocerâmicas Empress e Empress 2 é conhecido como técnica de prensagem a quente (*heat pressing*). Este processo não deve ser confundido com o *hot pressing*, utilizado na indústria. Para evitar duplicidade, o processo de conformação utilizado por este sistema cerâmico será chamado de injeção. Neste caso, um lingote (pastilha) de vitrocerâmica pré-ceramizada é injetado a alta temperatura (1075°C para o Empress e 920°C para o Empress 2) fazendo com que o material escoe para dentro de um molde refratário previamente preparado pela técnica de cera perdida. O forno apresenta um punção vertical que aplica pressão de até 5 kPa (TINSCHERT et al., 2001) e a injeção é realizada sob vácuo (KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996; KOUTAYAS, 1999; OH et al., 2000; QUALTROUGH; PIDDOCK, 1997).

As vantagens dessas cerâmicas confeccionadas pela técnica da injeção em comparação com os métodos mais tradicionais de sinterização são diminuição da porosidade, aumento no módulo de Weibull, aumento na resistência à flexão e a melhor adaptação marginal (GORMAN; McDEVITT; HILL, 2000; ROMÃO JR. et al., 2004). Além disso, o sistema oferece a possibilidade de condicionamento da superfície interna da restauração com ácido fluorídrico e da cimentação com técnicas adesivas e cimentos resinosos. O ataque com ácido fluorídrico proporciona a formação de microporosidades na restauração, aumentando a retenção da cerâmica ao cimento (SJÖGREN et al., 1999).

Existem duas técnicas diferentes para a confecção de restaurações de Empress: a técnica da maquiagem e a técnica da estratificação. Na técnica da maquiagem, um padrão de cera com a forma final da restauração é confeccionado e injetado utilizando-se um lingote (pastilha) de cor neutra. Em seguida, a restauração recebe uma pigmentação superficial até que a cor e a caracterização desejadas sejam obtidas. Na técnica da estratificação, é confeccionado um padrão de cera em formato da infra-estrutura (por exemplo, um *coping* para coroa total). Após a injeção, esta infra-estrutura é então recoberta por uma vitrocerâmica (sistema pó-líquido) utilizando-se a técnica da estratificação (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a).

Com relação à composição, o Empress é uma vitrocerâmica reforçada por leucita, contendo aproximadamente 63% (em peso) de SiO_2 , 17,7% de Al_2O_3 , 11,2% de K_2O , 4,6% de Na_2O , 0,6% de B_2O_3 , 1,6% de CaO , 0,2% de TiO_2 , 0,7% de BaO , 0,4% de CeO_2 e pigmentos (DONG et al., 1992).

A microestrutura deste material revela cristais de leucita tetragonal, com diâmetro médio de 1,7 μm , dispersos em uma matriz vítrea. Microtrincas são frequentemente encontradas na matriz e nos cristais, mas com menos intensidade nestes últimos. Uma outra observação freqüente é a maclação (*twinning*) dos cristais de leucita. A propagação de trincas acontece tanto na matriz vítrea, contornando os cristais, quanto no meio do cristal de leucita (GUAZZATO et al., 2004a; HÖLAND et al., 2000). O conteúdo cristalino de leucita presente no material reportado na literatura varia entre valores de 36 a 40% em volume, medidos por determinação de fração em pontos e difração de Raios X (GUAZZATO et al., 2004a; HÖLAND et al., 2000; ONG; FARLEY; NORLING, 2000).

Alguns trabalhos investigaram a microestrutura do Empress antes e depois da injeção. As micrografias das pastilhas mostram os cristais de leucita formando aglomerados e ocupando grandes áreas da matriz. Já o material injetado apresenta uma melhor dispersão e distribuição dos cristais, o que indica que a injeção não é apenas um método para a obtenção da forma desejada para o material, mas também uma maneira de alterar sua resistência mecânica e sua microestrutura final (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2004a; DONG et al., 1992). Entretanto, Gorman, McDevitt e Hill (2000) reportam que os resultados de análise de difração de Raios X indicaram que a quantidade de leucita não aumentou com a injeção e que não foi encontrada diferença na microestrutura antes e depois da injeção, concluindo que este material atinge seu máximo de cristalinidade antes do processo de injeção.

Com relação à porosidade, os dados de literatura não são claros. Cattell et al. (1999) observaram poros esféricos com diâmetros de até cerca de 60 μm nas superfícies de fratura da Empress. Albakry, Guazzato e Swain (2004a), por sua vez, observaram que o processo de injeção diminuiu os tamanhos de poros presentes nas pastilhas das vitrocerâmicas. Na pastilha da Empress observaram poros variando entre 20 a 86 μm que diminuiram para a faixa de 10 a 35 μm no espécime injetado. Em um outro estudo, Guazzato et al. (2004a) reportaram um alto valor de fração volumétrica de poros de 9% para o Empress.

Com relação às propriedades mecânicas da vitrocerâmica Empress, elas encontram-se resumidas na Tabela 2.1. Os valores de resistência à flexão reportados quando ensaiada ao ar estão entre 84 e 177 MPa, estando em uma faixa de valores próximos à das porcelanas

feldspáticas. Quando ensaiados em água, estes valores de resistência à flexão variam entre 78 e 85 MPa (BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003; BONA; MECHOLSKY; ANUSAVICE, 2004; DRUMMOND et al., 2000; MYERS et al., 1994b). Os resultados de Drummond et al. (2000) indicaram uma diminuição de ~16% na resistência à flexão quando a vitrocerâmica Empress foi ensaiada em água em comparação com o ensaio realizado ao ar. Com relação aos valores de módulo de elasticidade, a vitrocerâmica Empress apresentou valores bastante próximos aos reportados para as porcelanas feldspáticas, mas inferiores aos encontrados para a vitrocerâmica Empress 2 e para o compósito In-Ceram Alumina. Os valores de dureza Vickers, entre 6 e 7 GPa, ficaram um pouco acima dos reportados para as porcelanas e para o Empress 2, e abaixo daqueles encontrados para o compósito In-Ceram. Os valores de tenacidade à fratura estão entre 1,03 e 1,74 MPa.m^{1/2}, quando este material foi ensaiado ao ar, ficando próximo aos reportados para as porcelanas e abaixo dos descritos para os dois materiais de infra-estrutura. Quando ensaiado em água (método do *chevron-notch*), foi determinado um valor de 1,41 MPa.m^{1/2} (DRUMMOND et al., 2000). Este resultado indicou uma diminuição de ~5,4% na tenacidade quando a vitrocerâmica Empress foi ensaiada em água em comparação com o valor obtido ao ar.

Os principais fatores que resultam em tenacificação na Empress são a uniforme distribuição dos cristais de leucita e a formação de microtrincas em decorrência da diferença de coeficiente de expansão térmico entre a fase vítrea e a cristalina (CATTELL et al., 1999; DONG et al., 1992; GUAZZATO et al., 2004a; HÖLAND et al., 2000). As microtrincas nas porcelanas e vitrocerâmicas podem influenciar suas propriedades mecânicas de diferentes formas. Um dos efeitos dessas trincas é a ocorrência da deflexão de uma trinca que está se propagando no material, com conseqüente redistribuição da sua energia elástica, resultando em aumento da resistência e da tenacidade à fratura. Entretanto, a geração de microtrincas ao redor da trinca principal também pode reduzir o fator de intensidade de tensão na ponta do defeito, pois a energia total do sistema é distribuída entre a trinca principal e as trincas menores (GREEN, 1998). Quando aglomerados de cristais estão presentes, as microtrincas tendem a coalescer formando uma trinca longa que contorna o aglomerado como se fosse uma partícula única. Essa trinca maior acaba por fazer o papel de um defeito iniciador da fratura do material e conseqüentemente a resistência é diminuída (CESAR et al., 2006; MACKERT; WILLIAMS, 1996). No caso da Empress, a injeção resulta em uma distribuição mais homogênea dos cristais de leucita, o que diminui a formação desses aglomerados e trincas circulares. Entretanto, este mecanismo proposto parece ser pouco efetivo, uma vez que o

Empress não é significativamente mais resistente e tenaz do que outras porcelanas feldspáticas (CATTELL; CLARKE; LYNCH, 1997a).

Com relação ao comportamento de curva R, a literatura mostra que a vitrocerâmica Empress apresenta este comportamento, que, como descrito anteriormente, é caracterizado por um aumento da tenacidade conforme o tamanho da trinca é aumentado (FISCHER; RENTZSCH; MARX, 2002).

A literatura tem mostrado preocupação com relação às modificações no conteúdo cristalino e nas propriedades mecânicas sofridas pelo Empress após os tratamentos térmicos subseqüentes, como os que acontecem durante as etapas de processamento final da peça (sinterização da vitrocerâmica de recobrimento e glazeamento). Dong et al. (1992) mostraram os efeitos da injeção e do tratamento térmico na vitrocerâmica Empress, afirmando que a injeção aumentou significativamente a resistência à flexão (de 74 para 126 MPa). Quando foram simulados os ciclos térmicos de sinterização da porcelana e a aplicação do glaze, os valores de resistência à flexão atingiram 182 MPa. De maneira semelhante, Mackert e Russell (1996) estudaram como o processamento deste material pode aumentar seu conteúdo cristalino. Eles mostraram que a quantidade de leucita aumentou ao serem realizadas os ciclos de sinterização dos pigmentos utilizados para a caracterização das peças.

2.4.2.2 Vitrocerâmica à base de dissilicato de lítio (IPS Empress 2)

O Empress 2, comercializado a partir de 1998, não pode ser considerado apenas como uma evolução do Empress original (com cristais de leucita). Apesar de terem o mesmo nome comercial, os dois materiais são bastante diferentes. De acordo com as informações do fabricante, o Empress 2 foi desenvolvido para permitir a construção de infra-estruturas (*copings*) para coroas unitárias e para prótese parciais fixas de 3 elementos até a região de segundo pré-molar. Quanto à composição, o Empress 2 é uma vitrocerâmica reforçada por cristais de dissilicato de lítio, contendo aproximadamente (% em peso) 57 a 80% de SiO_2 , 11 a 19% de Li_2O , 0 a 13% de K_2O , 0 a 11% de P_2O_5 , 0 a 8% de ZnO , 0 a 5% de MgO , 0,1 a 6% de La_2O_3 , 0 a 5% de Al_2O_3 e 0 a 8% de outros componentes e pigmentos (HÖLAND, 1998).

A microestrutura deste material mostra alta fração de cristais alongados de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), com comprimento de até 6 μm e diâmetro de até 1 μm , e uma fase cristalina secundária de ortofosfato de lítio (Li_3PO_4), em forma de partículas com dimensões

de 0,1 a 0,3 μm . O conteúdo cristalino é bastante elevado, atingindo entre 60% e 70% em volume (GUAZZATO et al., 2004a; HÖLAND et al., 2000; OH et al., 2000).

Os trabalhos que investigaram a microestrutura do Empress 2 antes e depois da injeção mostraram que as microestruturas das pastilhas e dos espécimes injetados foram similares, mas mostraram algumas diferenças com relação ao tamanho e à orientação dos cristais. No espécime injetado, foi observada uma microestrutura mais homogênea, produzida pela passagem “forçada” do lingote em estado viscoso por um canal de alimentação (*sprue*) de pequeno diâmetro (OH et al., 2000).

A microestrutura também parece ser afetada pela forma do espécime injetado. No caso de espécimes em forma de disco, os cristais alongados de dissilicato de lítio parecem estar homogeneamente distribuídos na matriz em um arranjo aleatório e multidirecional. Este mesmo arranjo está presente nas pastilhas antes do processo de injeção. Já nos espécimes em forma de barra e nos canais de alimentação, assumem um arranjo alinhado em uma direção paralela ao sentido da injeção e ao longo eixo da barra, como mostra a Figura 2.9 (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a; 2004b).

Figura 2.9 – Esquema da influência da injeção em espécimes em forma de barras (a) e de disco (b) nos cristais de dissilicato de lítio na vitrocerâmica Empress 2 (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a)

Assim como para o Empress, os dados de literatura não são claros quanto à fração volumétrica de poros. Albakry, Guazzato e Swain (2004a) observaram que o processo de injeção diminuiu os tamanhos de poros presentes nas pastilhas. Os poros na faixa de 5 a 12 μm na pastilha retraíram totalmente no espécime injetado. Por outro lado, Guazzato et al. (2004a) reportaram valor de fração volumétrica de poros de 1% na vitrocerâmica Empress 2.

A Tabela 2.1 resume os valores referentes às propriedades mecânicas reportados na literatura para a vitrocerâmica Empress 2. Para a resistência à flexão realizada ao ar, os valores encontram-se entre 266 e 407 MPa. Quando ensaiada em água, esta vitrocerâmica apresentou um valor de 215 MPa (BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003). Comparando-se os resultados dos trabalhos que ensaiaram tanto a Empress como a Empress 2, observou-se que a Empress 2 apresentou valores de resistência à flexão variando de 133 a 257% maior do

que a Empress quando ensaiadas ao ar. Esses valores mais altos de resistência à flexão reportados na literatura para a Empress 2 podem ser explicados pelo seu alto conteúdo cristalino – mais de 60% em volume (HÖLAND, 1998), pela sua microestrutura densamente interconectada (*interlocked*) de cristais alongados de dissilicato de lítio e pelo aumento no tamanho dos cristais depois do processo de injeção (OH et al., 2000).

Com relação aos valores de módulo de elasticidade, a vitrocerâmica Empress 2 apresentou valores maiores do que os encontrados para as porcelanas feldspáticas e para a vitrocerâmica com leucita, mas inferiores aos encontrados para o compósito In-Ceram Alumina. Os valores de dureza Vickers da Empress 2 encontrados na literatura variam entre 5,3 a 6,3 GPa, sendo comparáveis aos encontrados para as porcelanas feldspáticas e menores que os observados para a vitrocerâmica Empress e para o In-Ceram Alumina.

Os valores de tenacidade à fratura são relativamente elevados, só ficando abaixo dos reportados para o compósito In-Ceram. Albakry, Guazzato e Swain (2003b, 2004a) determinaram a tenacidade à fratura pelo método de fratura por indentação (IF) e perceberam uma diferença significativa entre os comprimentos das duas trincas radiais geradas nos vértices da indentação. Esta diferença foi atribuída a uma tendência de alinhamento das partículas de dissilicato de lítio, que depende da forma do espécime, provavelmente, deve ser uma variável que influencia na tenacidade à fratura do Empress 2. Estes autores determinaram valores de tenacidade de 1,16 e 1,50 para as trincas longas e 1,53 e 1,94 MPa.m^{1/2} para trincas curtas geradas pela indentação (Figura 2.10). Os autores argumentaram que os valores relativamente baixos de K_{Ic} determinados pelo método IF foram decorrente de crescimento de trinca subcrítico durante os 25 s entre a indentação e a medição, indicando que a vitrocerâmica Empress 2 apresenta uma elevada susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico.

Dois mecanismos de tenacificação foram observados nas vitrocerâmicas reforçadas por dissilicato de lítio: microtrincamento e a deflexão de trincas (THOMPSON et al., 1995). A formação de microtrincas foi sugerida como um possível mecanismo de tenacificação em cerâmicas contendo cristais de pequeno tamanho (menores que 20 µm), o que acontece no Empress 2. A deflexão das trincas ocorre pelo desvio da ponta da trinca ao encontrar partículas alongadas de dissilicato de lítio, diminuindo o valor de K_I na ponta da trinca e aumentando o caminho percorrido pela trinca.

Figura 2.10 – Esquema das trincas longas e curtas geradas nos vértices de uma indentação Vickers em um espécime em forma de barra na vitrocerâmica Empress 2 (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a)

A vitrocerâmica Empress 2 apresenta um comportamento de curva R bastante pronunciado. Este efeito pode ser explicado pela microestrutura deste material, em que uma alta fração volumétrica de cristais alongados de dissilicato de lítio encontram-se dispersos e interconectados na matriz vítrea (FISCHER; RENTZSCH; MARX, 2002).

Como visto anteriormente, o Empress apresentou mudanças no seu conteúdo cristalino e nas suas propriedades mecânicas quando submetido à injeção e a simulações de queimas e aplicação de *glaze* (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2004a; DONG et al., 1992). Oh et al. (2000) fizeram uma investigação semelhante para o Empress 2, mostrando que a pastilha desta vitrocerâmica já apresenta uma elevada resistência à flexão e que suas propriedades mecânicas melhoram em aproximadamente 24% após processo de injeção, mas parecem não ser influenciadas pelos subseqüentes tratamentos térmicos de sinterização e “glazeamento” da vitrocerâmica de recobrimento, apresentando, nesta condição, valores de resistência à flexão semelhantes aos da pastilha.

2.4.3 Sistema In-Ceram

Em 1990, próteses parciais fixas de três elementos com infra-estrutura de alumina (Al_2O_3) infiltrada por vidro (Sistema In-Ceram Alumina, Vita) foram introduzidas para uso em dentes anteriores (PRÖBSTER; DIEHL, 1992). Nos anos subseqüentes, também foi lançado no mercado o In-Ceram Spinell, com uma infra-estrutura de espinélio (MgAl_2O_4) infiltrado por vidro, com propriedades mecânicas um pouco inferiores, porém apresentando maior translucidez, sendo também indicado para a confecção de coroas e próteses fixas anteriores. Porém, o uso de sistemas totalmente cerâmicos para a confecção de próteses parciais fixas pequenas em região posterior só veio a ser possível quando, em 2000, foi desenvolvido o In-Ceram Zirconia, em que a adição de 33% de óxido de zircônio (ZrO_2),

parcialmente estabilizado por óxido de cério, à alumina resultou em um compósito com melhores propriedades mecânicas (GUAZZATO et al., 2002).

Para este trabalho, apenas será utilizado o In-Ceram Alumina, que será visto em mais detalhes na seção seguinte.

2.4.3.1 In-Ceram Alumina

O processo de preparação do compósito In-Ceram é conhecido também como técnica de colagem (*slip casting*) e envolve basicamente as seguintes etapas: i) colagem de uma suspensão de alumina utilizando um molde de gesso especial; ii) sinterização parcial do corpo-verde de alumina a 1100°C por 2 horas com baixa taxa de aquecimento (a sinterização é realizada para formar os pescoços entre as partículas de alumina, sem que haja retração do corpo); e iii) infiltração de um vidro de silicato de alumínio e lantânio a 1100°C, que é aplicado sobre o corpo poroso (esqueleto) de alumina na forma de pó (a infiltração espontânea ocorre por meio de forças capilares). Durante o processo de sinterização parcial (etapa ii), a retração da alumina é mínima (0,2%), garantindo uma boa adaptação marginal (KELLY; NISHIMURA; CAMPBELL, 1996; KOUTAYAS, 1999; McLEAN, 1991; QUALTROUGH; PIDDOCK, 1997).

O compósito obtido apresenta cerca de 68% de alumina, 27% de vidro e 5% de porosidade (GUAZZATO et al., 2004a). Entretanto, outros autores afirmam que o conteúdo cristalino no material infiltrado chega a 85% de alumina (QUALTROUGH; PIDDOCK, 1997). A microestrutura do material mostra que três diferentes tamanhos de partículas de alumina podem ser encontradas: grãos alongados grandes, com 10-12 µm de comprimento e 2,5-4 µm de largura; partículas facetadas com diâmetro de 1-4 µm; e grãos esféricos pequenos com diâmetro menor que 1 µm (GIORDANO II et al., 1995; GUAZZATO et al., 2004a). Para este material, a microestrutura também parece ser afetada pela forma do espécime. No caso de espécimes em forma de barra, os grãos alongados de alumina parecem estar orientados com o seu maior eixo paralelo ao longo eixo do espécime. O comprimento e a trajetória das trincas geradas a partir de indentações Vickers encontradas no material também são bastante influenciados por esta orientação dos grãos alongados de alumina. As trincas são maiores e apresentam um padrão intergranular quando sua direção é paralela ao grão, enquanto que as

trincas com direção perpendicular aos grãos são curtas e apresentam um padrão transgranular (GUAZZATO et al., 2004a).

Comparando-se com os outros materiais estudados, as propriedades mecânicas do compósito In-Ceram Alumina são mais elevadas, estando a resistência à flexão e a tenacidade à fratura aproximadamente entre 236 a 600 MPa e 2,7 a 4,8 MPa.m^{1/2}, dependendo do método utilizado. O módulo de Weibull reportado para este material ficou entre 1,61 e 10,5, indicando que o processamento do material altera consideravelmente sua resistência mecânica. Os valores de módulo de elasticidade e de dureza Vickers reportados são bastante altos, entre 250 a 290 GPa e aproximadamente 12 GPa, respectivamente, sendo praticamente o dobro dos encontrados para a vitrocerâmica Empress 2, o outro material neste estudo utilizado para a confecção de infra-estruturas.

O principal mecanismo de tenacificação reportado para o In-Ceram Alumina é o de deflexão da trinca, semelhante ao descrito para o Empress 2 (GUAZZATO et al., 2004b). Além disso, o mecanismo de tenacificação pela formação de microtrincas também está presente neste material (GUAZZATO et al., 2004a; 2004b). Também é digno de nota que o In-Ceram Alumina apresenta um comportamento de curva R bastante pronunciado, efeito que também pode ser explicado por sua microestrutura, que apresenta uma alta fração volumétrica de grãos de alumina (FISCHER; RENTZSCH; MARX, 2002).

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos deste trabalho foram:

1. Avançar na compreensão do fenômeno do crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas com diferentes microestruturas e tenacidade à fratura em meio de saliva artificial a 37°C.
2. Correlacionar as características microestruturais de cinco cerâmicas odontológicas com as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade à fratura.
3. Comparar três metodologias de determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico: fadiga dinâmica, fadiga estática e indentação Vickers.
4. Correlacionar os resultados de crescimento de trinca subcrítico com a análise microestrutural dos materiais.
5. Realizar análise de tempo de vida para cada material, envolvendo os parâmetros relativos à análise de Weibull e ao crescimento de trinca subcrítico.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Materiais utilizados

As cerâmicas estudadas foram: porcelana vítrea (VM7, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha), porcelana feldspática com leucita (d.Sign, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), vitrocerâmica com leucita (IPS Empress, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), vitrocerâmica com dissilicato com lítio (IPS Empress 2, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) e compósito de alumina e vidro (In-Ceram Alumina, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha). Estes materiais foram escolhidos por apresentarem microestruturas muito distintas e variados conteúdos (frações) cristalinos (de 0 a 70%), conforme indicação da literatura (Capítulo 2, item 2.4).

4.2 Confeção dos corpos-de-prova

4.2.1 Porcelanas

Os espécimes foram confeccionados em forma de disco utilizando-se uma matriz de WC (carbeto de tungstênio) com dimensões de 14,9 mm de diâmetro e 2,9 mm de profundidade (Figura 4.1). Essas medidas foram adotadas considerando-se um sobrematerial para a usinagem e uma retração linear de aproximadamente 16% durante a cocção (sinterização). O corpo verde foi confeccionado misturando-se o pó de porcelana à água destilada em um béquer de vidro. Em seguida, realizou-se o preenchimento da matriz de aço em duas camadas, vertendo-se a suspensão no seu interior com vibração. O excesso de água da camada final foi removido com um papel absorvente e o excesso da pasta foi removido com uma lâmina de vidro. O corpo verde, depois de extraído da matriz, foi colocado sobre uma base refratária e inserido no forno Keramat I (Knebel, Porto Alegre, RS, Brasil), onde foi realizada a sinterização (Figura 4.2). Três espécimes foram sinterizados simultaneamente de acordo com os ciclos indicados pelos fabricantes (Tabela 4.1).

Figura 4.1. – (a) e (b) Matriz de WC utilizada para confecção do corpo verde; (c) suspensão de porcelana sendo aplicada na cavidade do molde com vibração

Figura 4.2 – (a) Forno para porcelanas Keramat I; (b) corpo verde posicionado sobre o refratário; (c) espécime após sinterização

Tabela 4.1 – Ciclos de sinterização das porcelanas d.Sign e VM7 de acordo com as orientações dos fabricantes

Porcelana	d.Sign	VM7
Tempo de secagem 1 (min)	0	0
Tempo de secagem 2 (min)	6	6
Vácuo (mmHg)	29	29
Temperatura inicial (°C)	403	500
Temperatura máxima (°C)	870	910
Temperatura de desligamento do vácuo (°C)	869	910
Taxa de aquecimento (°C/min)	60	55
Tempo patamar com vácuo (min)	0	0
Tempo patamar sem vácuo (min)	1	1
Tempo de resfriamento 1 (min)	3	3
Tempo de resfriamento 2 (min)	3	3

Após a sinterização, os corpos-de-prova foram colados sobre uma placa de aço e usinados em uma retificadora plana (MSG-600, Mitutoyo, São Paulo, SP, Brasil) com rebolos diamantados, seguindo as recomendações da norma ASTM C 1161 (2002). A usinagem foi realizada em três etapas: a primeira com rebolo grosso (K-plus 1313 nyb; 5540533/01; D151075, Winter) e avanço vertical de 0,020 mm por passe; a segunda com rebolo médio (K-plus 1313 nyb; 5540464/01; D46075, Winter) e avanço vertical de 0,010 mm por passe; e a terceira com rebolo fino (K-plus 888 nyb; 5540534/01; D15c C75, Winter) e avanço vertical de 0,002 mm por passe, sendo que o desbaste mínimo realizado em cada rebolo foi de 0,060 mm por face. As duas superfícies planas dos discos foram usinadas seguindo este procedimento. Esses cuidados tiveram como objetivo minimizar a geração de defeitos e tensões residuais superficiais nos espécimes. A usinagem foi realizada objetivando espessura de 1,3 mm. Após a usinagem, uma das faces planas foi polida em uma politriz semi-automática (Buehler, Ecomet 3, Lake Buff, IL, USA), com a sequência de polimento indicada na Tabela 4.2, até a espessura aproximada de $1,10 \pm 0,10$ mm. Durante as etapas de polimento, as amostras foram periodicamente inspecionadas em microscópio óptico (DMRXE, Leica, Alemanha) para verificar a qualidade de polimento.

Tabela 4.2 – Etapas sequenciais de polimento dos espécimes

Etapa	Pano de polimento	Granulometria da suspensão de diamante² (μm)	Rotação do prato de polimento (rpm)	Carga (lbs)	Tempo (min)	Sentido de rotação do porta-amostra em relação ao prato de polimento
1	Diamantado de 15 μm ¹	-	120	10	3	Contra
2	Ultra-pad ¹	15	130	30	6	Metade contra / metade a favor
3	Chemomet ¹	15	120	30	40	Metade contra / metade a favor
4	Texmet Perforated ¹	6	120	30	6	Metade contra / metade a favor

¹ Buehler, Lake Buff, IL, USA.

² Metadi (Buehler, Lake Buff, IL, USA) e/ou Exttec (Exttec Corp., Enfield, CT, USA).

4.2.2 Vitrocerâmicas (Empress e Empress 2)

O sistema Empress de vitrocerâmicas injetadas (ou prensadas) utiliza a técnica da cera perdida. Para a confecção dos padrões de cera em forma de disco, foi utilizada uma matriz de silicone com cavidades vazadas para preenchimento com a cera. Um silicone de adição (Elite Double 8, Zhermack, Rovigo, Itália) foi dosado e um frasco graduado com a mesma quantidade de líquido branco (A – ativador) e do rosa (B – base). A mistura foi realizada durante 10 s, até a obtenção de uma cor homogênea e vertida sobre uma réplica metálica dos discos (12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura). Após 30 min, o molde foi removido manualmente com o auxílio de uma espátula romba.

Uma cera especial para a técnica de prensagem (Pro-mod VKS, Al Dente, Alemanha) foi usada para a confecção dos padrões de cera em forma de disco. A cera foi aquecida com uma lamparina a álcool e vertida sobre as cavidades do molde de silicone previamente confeccionado (Figura 4.3 (a)). Depois de resfriada a cera, os excessos foram removidos com uma espátula LeCron e os discos de cera finalizados foram então conectados radialmente a canais de alimentação de cera (*sprues*) (Figura 4.3 (b)).

O molde (revestimento) para injeção da vitrocerâmica foi preparado com materiais fornecidos pelo fabricante do sistema Empress (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein). Inicialmente, os espécimes encerados foram fixados em uma base plástica de forma cilíndrica, formadora do conduto de alimentação padronizado para a acomodação das pastilhas e do punção. Em cada anel grande (200 g de revestimento) foram colocados 4 discos com seus *sprues* (Figura 4.3 (c)). Uma lâmina de papel, própria do sistema, foi adaptada à base plástica, de maneira a formar um cilindro estabilizado na parte inferior pela base plástica e na parte superior por um anel plástico próprio para este fim. Nesta etapa, foram colocados pontos de cera na face interna do papel para servirem de orientação na fase de desinclusão. O complexo base/papel/anel plástico foi preenchido pelo revestimento até sua totalidade (Figura 4.3 (d)).

O revestimento fosfatado (Speed 2, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) foi proporcionado com uma relação pó/líquido de 200 g para 35 mL de líquido de revestimento e 23 mL de água destilada para o Empress e de 200 g para 32 mL de líquido de revestimento e 22 mL de água destilada para o Empress 2. O revestimento foi espatulado mecanicamente a vácuo por 60 s, sendo que a inclusão foi realizada manualmente, sob vibração mecânica.

Figura 4.3 – Etapas de preparação dos espécimes das vitrocerâmicas do sistema Empress: (a) molde de silicone com as cavidades para a confecção dos discos de cera; (b) discos de cera conectados a canais de alimentação; (c) união dos discos ao ressalto cilíndrico da base plástica; (d) preenchimento do molde com revestimento; (e) cilindro colocado no forno para volatilização da cera e expansão do revestimento; (f) colocação das pastilhas de vitrocerâmica na cavidade do cilindro; (g) colocação do cilindro com as pastilhas e o punção em posição no forno para ciclo de prensagem a quente; (h) desinclusão dos espécimes após ciclo de prensagem e (i) disco de vitrocerâmica depois de desincluído do revestimento

Após a presa (endurecimento) do revestimento (entre 0,5 e 1 h), a base plástica formadora do conduto, o papel e o anel plástico superior foram removidos do cilindro, para que este fosse levado ao forno para eliminação da cera (Figura 4.3 (e)). Em um forno de anel (Mastercasting, Dental Pioneira, São Paulo, SP, Brasil), a cera foi volatilizada e o revestimento termicamente expandido até 850°C por 1 h. Para o Empress, junto com o

cilindro de revestimento, foram pré-aquecidas pastilhas de vitrocerâmica de 2,10 g cada (11,4 mm de diâmetro e 8,4 mm de espessura) e um êmbolo (punção) de alumina. As pastilhas de Empress 2 não foram pré-aquecidas, seguindo-se as recomendações do fabricante.

O conjunto composto de cilindro de revestimento, pastilhas de vitrocerâmica e êmbolo de alumina foi introduzido no forno próprio do sistema para a realização da injeção (EP600, Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) (Figura 4.3 (f)). Os ciclos utilizados encontram-se na Tabela 4.3. Ao atingir a temperatura de 1075°C para o Empress e 920°C para o Empress 2, as pastilhas foram prensadas lentamente pelo êmbolo, em um processo de escoamento viscoso, deslocando-se para dentro do molde, em um processo com duração aproximada de 40 min (Figura 4.3 (g)).

Após o resfriamento do molde até a temperatura ambiente, realizou-se a desinclusão dos espécimes. O primeiro passo da desinclusão foi a marcação do punção de alumina para ele ser separado do resto do conjunto, ser limpo e utilizado novamente para as prensagens seguintes. Com um disco de carbeto de silício (SiC) montado em um motor elétrico, o cilindro foi cortado respeitando-se os pontos de orientação previamente executados e removendo-se os pedaços de revestimento com a ajuda de uma tesoura de ouro (Figura 4.3 (h)). A remoção do revestimento restante na porção mais próxima dos espécimes foi realizada com uma ponta diamantada em alta rotação (#740, Vortex, São Paulo, Brasil). Os canais de alimentação preenchidos com vitrocerâmica que ficaram conectados aos espécimes (Figura 4.3 (i)) também foram removidos com a ponta diamantada. Os espécimes na forma de disco foram, então, submetidos às etapas de usinagem e polimento, como descrito anteriormente para as porcelanas.

Tabela 4.3 – Ciclos térmicos recomendados pelo fabricante para as vitrocerâmicas do sistema Empress

Vitrocerâmica	Ti (°C)	Va (°C/min)	Tf (°C)	Tempo em Tf (min)	Vp (µm/min)
Empress	700	60	1075	20	150
Empress 2	700	60	920	20	300

Nota: Ti – temperatura inicial do forno; Va – taxa de aquecimento; Tf – temperatura de injeção; Vp – velocidade mínima de descida do êmbolo para interrupção de injeção.

4.2.3 Compósito de alumina e vidro (Sistema In-Ceram)

O processo de obtenção do compósito de alumina e vidro (In-Ceram) envolve duas etapas: a sinterização parcial de um corpo verde de alumina e a posterior infiltração de um vidro de baixa temperatura de fusão na estrutura porosa de alumina. O corpo verde foi preparado por meio da técnica de colagem (*slip casting*) de uma suspensão (barbotina) de alumina aplicada sobre uma base de gesso, responsável pela absorção da água da suspensão. Sobre a base de gesso foi colocada uma matriz de silicone (Elite Double 8, Zhermack, Rovigo, Itália) com cavidades em forma de disco vazadas, preparada com réplicas metálicas dos espécimes na forma de disco (Figura 4.4 (a)).

A manipulação do gesso especial Vita In-Ceram Alumina Special Plaster (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) foi realizada proporcionando-se 20 g de pó de gesso para 4,6 mL de água destilada. O gesso foi espatulado manualmente e vazado dentro de um recipiente retangular desmontável de vidro com o auxílio de vibração mecânica. Após a presa final, a base de gesso foi removida.

Para o preparo da barbotina de alumina proporcionou-se 38 g de pó de alumina (Vita In-Ceram Alumina Powder) para 5 mL de líquido de mistura (Vita In-Ceram Alumina Mixing Liquid, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) e uma gota de aditivo dispersante (Vita In-Ceram Additiv, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha). Em um béquer, adicionou-se o líquido, a gota de dispersante e 1/3 do pó de alumina. A dispersão das partículas de alumina foi realizada por meio de agitação ultra-sônica com o béquer imerso em água e gelo dentro de uma cuba de um aparelho de ultra-som (Vita In-Ceram Ultrasonic II, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha), durante 3 min. Em seguida, colocou-se outro 1/3 do pó de alumina na suspensão e deixou-se durante 3 min, para depois ser adicionado o último 1/3 do pó, deixando-se a suspensão no ultra-som por 7 min (Figura 4.4 (b)). O gelo foi adicionado para manutenção da temperatura constante em zero grau, para evitar alterações reológicas da suspensão.

A aplicação da suspensão de alumina foi feita com o auxílio de um pincel fino dentro das cavidades do molde de silicone colocado sobre a base de gesso. Após a absorção da água da suspensão pelo gesso, o corpo verde foi facilmente removido do molde (Figura 4.4 (c)). Utilizou-se o forno próprio do sistema (Inceramat III, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) para a sinterização do corpo verde de alumina (Figura 4.4 (d)). O ciclo de sinterização empregado está descrito na Tabela 4.4. A sinterização foi realizada a baixa

temperatura (1120°C) para se obter um corpo poroso enrijecido por ligações (“pescoços”) entre as partículas de alumina e mínima retração.

Figura 4.4 – Etapas de preparação dos espécimes de compósito de alumina infiltrada com vidro do sistema In-Ceram: (a) molde de silicone com as cavidades vazadas apoiado sobre base de gesso; (b) mistura da barbotina de alumina em um aparelho de ultra-som a 0°C; (c) preenchimento do molde de silicone com a barbotina de alumina e discos de alumina antes da fase de acabamento; (d) forno para sinterização parcial da alumina e infiltração do vidro; (e) vidro aplicado sobre o disco de alumina e (f) disco depois do ciclo de infiltração do vidro e finalizado, depois da remoção dos excessos

Para a etapa de infiltração, a mistura de pó de vidro (AL 2 In-Ceram Alumina Glass Powder, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) e água destilada foi aplicada com um pincel na face superior das pré-formas de alumina parcialmente sinterizadas, deixando-se a face lateral e inferior do disco como “respiro” para a saída do ar, permitindo a infiltração do vidro nas pré-formas por meio de forças capilares (Figura 4.4 (e)). Outras formas de aplicação do vidro foram testadas (como camada de pó de vidro concentrada na borda da superfície superior do espécime), mas a forma adotada foi a melhor para a ocorrência de infiltração ao longo de toda a seção, evitando o aprisionamento de ar e o conseqüente aumento da pressão interna dos gases, que impediu total infiltração nas demais formas de aplicação testadas. Os corpos-de-prova foram então colocados sobre uma folha de Pt-Au (95%-5%), com a função

de evitar que o vidro da infiltração penetrasse na base refratária, e levados novamente ao forno para que fosse realizado o ciclo de infiltração de vidro, como descrito na Tabela 4.4.

Após a infiltração do vidro, realizou-se a remoção dos excessos com o auxílio de pedras abrasivas (pedra Misi) montadas em um motor elétrico (motor torre, EDG, São Paulo, SP, Brasil). Ao final deste processo, os espécimes foram, então, submetidos às etapas de usinagem e polimento, como descrito anteriormente para as porcelanas (Figura 4.4 (f)).

Tabela 4.4 – Ciclos térmicos recomendados pelo fabricante para as etapas de sinterização da pré-forma de alumina e de infiltração do vidro no sistema In-Ceram Alumina

Etapas	Tempo para T1 (min)	T1 (°C)	Va (°C/min)	T2 (°C)	Tempo em T2 (min)
Sinterização	360	120	8,3	1120	120
Infiltração	-	200	30,3	1110	360

Nota: Va – taxa de aquecimento entre as temperaturas T1 e T2.

4.3 Ensaios de caracterização dos materiais

4.3.1 Densidade

A densidade dos espécimes usinados foi determinada por meio do método de Arquimedes. Foram medidas, em uma balança analítica (H35AR, Mettler, Zurique, Suíça), as massas dos espécimes secos e imersos em um béquer com água destilada. A densidade do espécime (ρ) foi calculada de acordo com a seguinte fórmula:

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \cdot \rho_{\acute{a}gua} \quad (4.1)$$

onde m_{ar} e $m_{\acute{a}gua}$ são as massas do espécime medidas no ar e imerso em água, respectivamente, e $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade da água na temperatura em que as medidas foram realizadas (essa temperatura foi aferida com um termômetro).

4.3.2 Determinação das constantes elásticas

O módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (ν) foram determinados pelo método do pulso-eco ultra-sônico, seguindo as recomendações da norma ASTM E 494-95 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2001a), que se baseia na determinação da velocidade de propagação de uma onda ultra-sônica no interior do material a partir da medição do tempo de vôo do pulso e da espessura do espécime. Para a obtenção desses valores, utilizou-se um aparelho emissor-receptor de pulso ultra-sônico (*pulser-receiver* 5900 PR, Panametrics, Waltham, MA, USA) de 200 MHz capaz de emitir e captar pulsos ultra-sônicos com o auxílio de dois transdutores de onda, um longitudinal (modelo V208-RM, Panametrics, Waltham, MA, USA) e outro transversal (modelo V222-RM, Panametrics, Waltham, MA, USA), ambos de 20 MHz. A determinação do tempo de vôo do pulso ultra-sônico foi realizada com um osciloscópio (Tektronix, Beaverton, OR, USA). A espessura do espécime foi medida com um micrômetro digital (156-101, Mitutoyo, Japão).

As velocidades foram calculadas pela razão entre o dobro da espessura e o tempo de vôo. O coeficiente de Poisson (ν) e os módulos de elasticidade (E), de cisalhamento (G_m) e volumétrico (K_v) foram calculados por meio das equações propostas na norma ASTM E 494-95:

$$E = \rho \left(\frac{3V_l^2 V_t^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \right) \quad (4.2)$$

$$\nu = 0,5 \left(\frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \right) \quad (4.3)$$

$$G_m = \rho V_t^2 \quad (4.4)$$

$$K_v = \frac{\rho}{3} (3V_l^2 - 4V_t^4) \quad (4.5)$$

onde ρ é a densidade e V_l e V_t são, respectivamente, as velocidades da onda longitudinal e da onda transversal. Usualmente os módulos de cisalhamento (G_m) e volumétrico (K_v) são representados apenas pelas letras G e K , entretanto, neste trabalho estas representações receberam índices para evitar duplicidade com a taxa de liberação de energia e com o fator de intensidade de tensão, respectivamente.

4.3.3 Dureza Vickers e tenacidade à fratura pelo método da fratura por indentação (IF)

Nos ensaios de dureza e tenacidade à fratura pelo método de fratura por indentação, foram realizadas dez indentações sobre três espécimes com superfícies polidas. As indentações foram realizadas com um indentador de diamante Vickers (carga de 2 kgf e tempo de penetração de 20 s) em um microdurômetro (MVK-H-3, Mitutoyo, Japão). Imediatamente após as indentações, foram medidas no próprio microdurômetro as diagonais da marcação e a extensão das trincas radiais superficiais. Entretanto, para o compósito IC, as indentações feitas com 2 kgf não geraram trincas radiais nos vértices da indentação, ou geraram trincas muito pequenas. Dessa forma, foram realizadas indentações com a carga de 5 kgf para a determinação da tenacidade à fratura, também com tempo de penetração de 20 s.

A dureza Vickers (HV) foi calculada pela seguinte equação:

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2} \quad (4.6)$$

onde P é a carga e d é a média das medidas das diagonais da indentação.

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da fratura por indentação (IF) utilizando-se a equação de ANSTIS et al., (1981):

$$K_{Ic} = 0,016(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2}) \quad (4.7)$$

onde P é a carga, c é a medida da trinca radial, E é o módulo de elasticidade e H é a dureza do espécime.

4.3.4 Tenacidade à fratura pelo método *indentation strength* (IS)

A tenacidade à fratura também foi determinada pelo método IS. Para este ensaio foram utilizados espécimes em forma de disco com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura, e em forma de barra, com dimensões de $3 \times 4 \times 20$ mm. As barras foram preparadas de forma similar aos discos, sendo que, no caso das vitrocerâmicas Empress e Empress 2, o *sprue* foi conectado em uma das extremidades da barra. Para cada material foram ensaiados 5 discos e 5 barras. Por este método, trincas radiais foram geradas com uma indentação Vickers e a tensão de fratura do espécime indentado foi determinada em testes de flexão. O alinhamento das indentações dos espécimes em forma de barra e a seleção da carga de indentação foram feitos de acordo com o trabalho de Chantikul et al. (1981), que propuseram que a carga de

indentação seja suficiente para produzir um defeito maior do que os preexistentes (“naturais”) no material e que a trinca gerada tenha um tamanho menor do que 1/10 da espessura do espécime. Sendo assim, para as porcelanas VM7 e d.Sign foi usada uma carga de 1 kgf; para as vitrocerâmicas Empress e Empress 2, 2 kgf; e para o compósito In-Ceram Alumina, 5 kgf. As indentações foram realizadas com os espécimes ao ar, com temperatura ambiente entre 23 e 25°C e umidade relativa do ar entre 51 e 54%. Imediatamente após a realização da indentação na superfície polida dos espécimes, uma gota de óleo de silicone (densidade #450, R/C Pilot, São Paulo, SP, Brasil) foi colocada sobre a região indentada para minimizar os efeitos do crescimento subcrítico de trincas, impedindo o acesso de umidade na ponta da trinca. O espécime indentado foi então centralizado em um suporte de flexão em três pontos com distância entre apoios de 16 mm e, no caso dos discos, em um suporte para flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas, sendo as esferas separadas 120° formando um círculo de 8 mm de diâmetro, e pistão de aplicação de carga com um diâmetro de 1,7 mm (Figura 4.5).

Figura 4.5 – (a) Base mostrando as três esferas formando um círculo de 8 mm de diâmetro separadas 120° e o pistão com diâmetro de 1,7 mm; (b) dispositivo de flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas; (c) vista do espécime posicionado para ensaio no dispositivo

Nos dois casos, o lado indentado foi solicitado em tração. O ensaio foi realizado em um equipamento de ensaios mecânicos (Sintech 5G, MTS Sistemas do Brasil Ltda., São Paulo, SP, Brasil) com velocidade de avanço da travessa de 0,5 mm/min. O valor da tenacidade à fratura, K_{Ic} , foi calculado por meio da equação proposta por CHANTIKUL et al. (1981):

$$K_{Ic} = \eta(E/H)^{1/8}(\sigma_f P^{1/3})^{3/4} \quad (4.8)$$

onde η é uma constante geométrica, E é o módulo de elasticidade, H é a dureza, σ_f é a tensão de fratura e P é a carga da indentação.

4.3.5 Análise microestrutural

4.3.5.1 Microscopia e espectroscopia por dispersão de energia (EDS)

As análises foram feitas nas superfícies polidas dos espécimes das cerâmicas em estudo. Porém, para revelar a microestrutura, diferentes tipos de condicionamentos (ataques químicos) foram realizados. Para a porcelana vítrea VM7 foi realizado condicionamento com ácido fluorídrico HF 2% por 75 s. Já para a porcelana feldspática d.Sign e para a vitrocerâmica Empress (ambas com leucita como fase cristalina) foi utilizado ácido fluorídrico HF 2% por 15 s. Para a vitrocerâmica Empress 2 (com dissilicato de lítio como partícula de segunda fase) foi utilizado HF 10% por tempos variando entre 30 segundos e 20 minutos. Para o compósito In-Ceram não foi necessário realizar nenhum condicionamento para que suas fases pudessem ser visualizadas. Os espécimes foram analisados em microscópio óptico, MO (DMRXE, Leica, Alemanha), e em microscópio eletrônico de varredura, MEV (JSM 6300, Jeol, Peabody, MA, USA), acoplado com um espectrômetro por dispersão de energia (EDS Noran Instruments, Middletown, WI, USA) para realização de análise química dos microconstituintes. A análise de EDS foi feita com baixo aumento (300x), para análise de uma região geral dos materiais, e com maiores aumentos, para análise das fases individuais.

O tamanho e a fração volumétrica de poros foram aferidos para todos os materiais através de dez imagens obtidas no MO de diferentes áreas das superfícies polidas. Para a determinação do tamanho e da fração volumétrica das segundas fases cristalinas (conteúdo cristalino) da porcelana d.Sign, da vitrocerâmica Empress e do compósito In-Ceram, foram obtidas dez imagens no MEV de diferentes áreas das superfícies condicionadas. Inicialmente, os poros ou as partículas de segunda fase foram delimitados manualmente em um programa para tratamento de imagens (Photoshop 7.0, Adobe, USA). Em seguida, as imagens replicadas foram levadas a um programa analisador de imagem (Leica QWin, Alemanha) para quantificação da fração volumétrica, tamanho e distribuição dos microconstituintes (poros e

partículas de segunda fase)⁹. Essa análise não foi realizada para a porcelana VM7, pois esta não apresentou partículas de segunda fase. Para se determinar a fração volumétrica de cristais da vitrocerâmica E2, foram usadas imagens de elétrons retro-espalhados, pois as duas fases (matriz vítrea e cristais de dissilicato de lítio) foram mais claramente evidenciadas, em relação ao condicionamento ácido.

4.3.5.2 Difractometria de Raios X e espectroscopia por fluorescência de Raios X

A análise por difração de Raios X (DRX) foi realizada em um difratômetro (Rigaku Rint 2000, Japão) utilizando radiação $K\alpha$ do cobre e velocidade de varredura de 1 grau de 2θ /min. As análises foram realizadas tanto nos pós de partida e pastilhas fornecidos pelos fabricantes, como nos pós dos materiais depois de sinterizados ou injetados, triturados em um moinho Shatterbox (Spex Industries, Metuchen, NJ, USA). Com o intuito de se verificar a ocorrência de alinhamento (textura) das partículas cristalinas, também foram realizadas análises por DRX na superfície polida dos espécimes.

A análise química semi-quantitativa de partes dos materiais de partida utilizadas para a confecção das cerâmicas foi realizada por espectroscopia por fluorescência de Raios X (Shimadzu XRF1500, Japão). Neste método, elementos leves, com número atômico menor que o do oxigênio, como o lítio, não são detectados na análise. O mesmo vale para as análises de EDS, uma vez que se baseia no mesmo princípio (emissão de fluorescência de Raios X).

4.4 Ensaios de crescimento de trinca subcrítico

4.4.1 Ensaio de fadiga dinâmica

O ensaio de fadiga dinâmica foi realizado por meio de ensaio de ensaio de flexão biaxial com o mesmo dispositivo descrito anteriormente (Figura 4.5). Os ensaios foram realizados colocando-se o dispositivo de flexão dentro de um recipiente de vidro ($8 \times 20 \times 20$ cm) contendo saliva artificial com pH 7,0 (Figura 4.6), cuja composição está descrita na

⁹ No ensaio foi determinada a fração em área, que pode ser assumida como a fração em volume no caso de materiais isotrópicos (ASTM E 1245-95).

Tabela 4.5. O aquecimento da saliva foi realizado por meio de uma resistência (1500 W/220 V) e o controle da temperatura com um termostato, que manteve a temperatura em 37°C, temperatura média do ambiente bucal.

Tabela 4.5 – Composição da saliva artificial

KH₂PO₄ (25 mM)	Na₂HPO₄ (24 mM)	KHCO₃ (150 mM)	NaCl (100 mM)	MgCl₂ (1,5 mM)	CaCl₂ (15 mM)	Ácido cítrico (25 mM)
100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	6 mL

(a)

(b)

Figura 4.6 – (a) Vista do dispositivo de flexão e recipiente de vidro acoplado à máquina de ensaios mecânicos para ensaio de fadiga dinâmica; (b) detalhe mostrando a resistência e o espécime imersos em saliva artificial

Os ensaios foram realizados em cinco taxas de tensão: 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 , 10^1 e 10^2 MPa/s. Um programa de controle de velocidade de carregamento (TestWorks 4 Advanced Rate Control Option, MTS) foi utilizado para manter as taxas de tensão constantes durante o ensaio. Foram ensaiados 10 espécimes em cada taxa, com exceção da taxa da 1 MPa/s, em que foram ensaiados 30 espécimes para análise estatística de Weibull. Também foram ensaiados 10 discos em condição inerte, com alta taxa de tensão (10^2 MPa/s) e com a superfície submetida em tração recoberta com uma camada de óleo de silicone, para minimizar os efeitos do crescimento de trinca subcrítico. A resistência à fratura foi calculada pela fórmula apresentada na norma ASTM F 394-78:

$$\sigma_f = -0,2387 F(X - Y)/w^2 \quad (4.9)$$

onde σ_f é a resistência à flexão biaxial, F é a carga no momento da fratura, w é a espessura do espécime e X e Y foram determinados pelas seguintes equações:

$$X = (1 + \nu) \ln(B/C)^2 + [(1 - \nu)/2](B/C)^2 \quad (4.10)$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(A/C)^2] + (1 - \nu)(A/C)^2 \quad (4.11)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson, A é o raio do círculo formado pela esferas de apoio (4 mm), B é o raio da ponta do pistão (1,7 mm) e C é o raio do espécime (~6 mm).

Na menor taxa de carregamento, 10^{-2} MPa/s, devido aos longos tempos de ensaio, foi aplicada uma pré-carga com valor aproximado de 50% da carga de fratura. Este valor foi calculado baseando-se em uma análise de regressão feita a partir dos resultados obtidos nas outras taxas de carregamento. Na prática, para todos os materiais, os valores de pré-carga variaram entre 41 e 56% da carga obtida no momento da fratura. A norma ASTM C 1368-00 indica que uma pré-carga de até 80% da carga de fratura pouco afeta os resultados do ensaio de fadiga dinâmica, pois o crescimento significativo da trinca só ocorre em cargas próximas à da fratura.

Os parâmetros de fadiga dinâmica (n e σ_{f0}) e seus respectivos desvios-padrão foram calculados de acordo com as equações propostas na norma ASTM C 1368-00 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS, 2001b), que foram baseadas na Equação 2.22. A partir destes dois parâmetros e da resistência inerte, foram calculados os parâmetros A e B pelas Equações 2.20 e 2.21.

Com base nos resultados obtidos através do ensaio de fadiga dinâmica e da análise estatística de Weibull, foram construídos diagrama tensão-probabilidade-tempo, SPT, de acordo com as Equações 2.32 e 2.33, para tempos de falha entre 10^0 e 10^9 segundos.

4.4.2 Ensaio de fadiga estática

O ensaio de fadiga estática foi realizado apenas com a porcelana feldspática com leucita (d.Sign). Foram aplicadas quatro tensões constantes de 28, 33, 38 e 42 MPa, que corresponderam a uma faixa de ~30 e 45% da resistência inerte, S_i , para medição do tempo de fratura. Em cada tensão foram ensaiados dez espécimes. Na tensão de ~45% de S_i , o ensaio foi realizado no equipamento de ensaios mecânicos, com taxa de carregamento de 1 mm/min, sendo a tensão mantida constante por meio de um programa de controle de velocidade de carregamento. Para a realização do ensaio em tensões menores, foram construídos quatro

dispositivos de carregamento de tensão biaxial constante, similares ao utilizado no ensaio de fadiga dinâmica, sendo que, neste caso, um recipiente com esferas de aço com massa ajustável, como “peso morto”, foi aplicado sobre a haste do pistão de aplicação de força, unido a um sistema de cronometragem do tempo de fratura (Figura 4.7). Os tempos de fratura variaram entre 10 s e 4,6 meses. Para este ensaio, os parâmetros de crescimento subcrítico (n e σ_{f0}) foram calculados através da Equação 2.25.

Figura 4.7 – (a) Foto do dispositivo para realização do ensaio de fadiga estática; (b) detalhe do peso morto sobre o punção e da chave de interrupção do cronômetro; (c) cronômetro utilizado para registrar o tempo até a fratura do espécime

4.4.3 Ensaio de fadiga pelo método da indentação

Este método consiste na determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico, n , pela medição direta do tamanho da trinca radial da indentação Vickers, c , em função do tempo, t , sendo n obtido pela Equação 2.29.

Para este ensaio foram utilizados fragmentos de espécimes rompidos no ensaio de fadiga dinâmica. As superfícies polidas dos espécimes foram indentadas com um indentador Vickers com carga de 2 kgf (19,6 N) para todos os materiais, com exceção do In-Ceram, em que foi utilizada carga de 5 kgf (49 N). Para cada cerâmica foram realizadas quatro indentações em cada um dos três espécimes testados. Logo após a realização das indentações, o espécime foi imerso em saliva artificial mantida a 37°C. O espécime só foi retirado da saliva

para a medição dos comprimentos das trincas radiais, que foi realizada no microscópio óptico em diferentes tempos após as indentações: 0,1; 0,3; 1; 3; 10; 30 e 100 h.

A partir dos dados do ensaio de fadiga por indentação Vickers, foram calculados os limites de fadiga (K_{10}) para os cinco materiais estudados, utilizando-se o método descrito no Capítulo 2 por Wan, Lathabai e Lawn (1990). Por este método, a velocidade de propagação das trincas foi calculada com base na variação do tamanho da trinca no intervalo de tempo entre as medições, e K_I médio foi calculado pela Equação 2.26, sendo o valor da constante χ determinado pela Equação 2.28, considerando os valores médios de E e H , módulo de elasticidade e dureza, respectivamente.

4.4.4 Análise de Weibull e análise fractográfica

Os resultados de resistência à fratura para a taxa de tensão de 1 MPa/s foram analisados por meio da estatística de Weibull para determinação dos dois parâmetros de distribuição: o módulo de Weibull, m , e a resistência característica, σ_0 , descritos pela Equação 2.10. A probabilidade de fratura de uma dada tensão de fratura, P_f , foi calculada por:

$$P_f = \frac{i + 0,5}{N} \quad (4.12)$$

onde i é o número de ordem da tensão de fratura (classificada em ordem crescente) e N é o número total de valores de tensão de fratura (número de espécimes ensaiados em flexão).

O módulo de Weibull, m , e a resistência característica, σ_0 , foram estimados pelo método de probabilidade máxima (*maximum likelihood*) (ASTM C 1239-00 e DD ENV 843-5, 1997). A função probabilidade é dada por:

$$\mathcal{L} = \prod_{i=1}^N \left(\frac{m}{\sigma_0} \right) \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^{m-1} \exp \left[- \left(\frac{\sigma_i}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (4.13)$$

onde N é o número de dados de fratura.

Esta função é maximizada pela diferencial do log da função probabilidade ($\ln(\mathcal{L})$) em relação a m e σ_0 e igualando estas funções a zero, que levam, respectivamente, às estimativas de $\hat{m}$ e $\hat{\sigma}_0$, para m e σ_0 :

$$\frac{\sum_{i=1}^N \sigma_f^{\hat{m}} \ln \sigma_f}{\sum_{i=1}^N \sigma_f^{\hat{m}}} - \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \ln \sigma_f - \frac{1}{\hat{m}} = 0 \quad (4.14)$$

e

$$\hat{\sigma}_0 = \left[\left(\sum_{i=1}^N \sigma_f^{\hat{m}} \right) \frac{1}{N} \right]^{1/\hat{m}} \quad (4.15)$$

A Equação 4.14 é resolvida por cálculo numérico para obter uma solução para $\hat{m}$, que é então usado para resolver $\hat{\sigma}_0$ através da Equação 4.15. Para isto foi realizado um programa em linguagem Pascal para determinar o mínimo de $\ln(\mathcal{L})$ e, portanto, as estimativas de probabilidade máxima de m , $\hat{m}$ e de σ_0 , $\hat{\sigma}_0$. O fator de interação usado nos cálculos foi de 0,001.

A estimativa de $\hat{m}$ por este método tem um desvio (*bias*) que resulta em um valor superestimado do verdadeiro módulo de Weibull, m . Assim, é necessário corrigi-lo usando um fator de correção b (*unbiasing factor*) que pode ser aproximado por:

$$b = 1 - 1,593145N^{-1,046958} \quad (4.16)$$

para $5 \leq N \leq 120$, com uma exatidão $> 0,01$. O valor corrigido $\hat{m}_{\text{cor}}$ é dado por:

$$\hat{m}_{\text{cor}} = \hat{m} \cdot b \quad (4.17)$$

O desvio (*bias*) em $\hat{\sigma}_0$ é mínimo comparado com o de $\hat{m}$ e não necessita de correção.

Os valores superior e inferior de $\hat{\sigma}_0$, que correspondem aos limites superior e inferior do intervalo de confiança, são dados por:

$$\hat{\sigma}_{0,\text{superior}} = \hat{\sigma}_0 \exp\left(-\frac{t_u}{\hat{m}}\right) \quad (4.18)$$

$$\hat{\sigma}_{0,\text{inferior}} = \hat{\sigma}_0 \exp\left(-\frac{t_l}{\hat{m}}\right) \quad (4.19)$$

e os valores superior e inferior de $\hat{m}$ são dados por:

$$\hat{m}_{\text{superior}} = \hat{m} / l_u \quad (4.20)$$

$$\hat{m}_{\text{inferior}} = \hat{m} / l_l \quad (4.21)$$

onde os valores t_u , t_l , l_u e l_l são obtidos de valores tabelados na referências ASTM C 1239-00, e DD ENV 843-5, 1997. Utilizou-se um intervalo de confiança de 95% para os cálculos dos valores superiores e inferiores de m e de σ_0 .

A análise fractográfica foi iniciada pela análise a olho nu dos espécimes rompidos nos ensaios de flexão biaxial para observação do padrão macroscópico da fratura, quando, então, contou-se a quantidade de partes fraturadas de cada espécime. As superfícies de fratura foram analisadas no MO para determinação da origem da fratura. Esta análise foi iniciada em baixos aumentos (20 a 50x) na região submetida à máxima tensão de tração durante o ensaio de flexão biaxial, i.e., na região central do espécime na forma de disco. Durante a análise da parte fraturada, o espécime foi inclinado para se obter melhor contraste das asperezas superficiais, ora, também, utilizando uma fonte de luz adicional externa ao MO, lateralmente à superfície. A identificação do defeito iniciador da fratura foi, então, realizada em maiores aumentos (100 a 500 vezes), quando foram determinadas as dimensões do defeito com uma escala graduada acoplada à ocular do MO. A identificação da origem da fratura foi confirmada analisando-se a superfície de fratura oposta (negativo) no pedaço adjacente do espécime fraturado. Quando necessário, toda a superfície de fratura do espécime foi analisada para se confirmar a origem da fratura. As superfícies de alguns espécimes foram analisadas no MEV para se observar detalhes relacionados à origem e propagação da fratura.

A característica básica da fratura frágil é a presença de regiões de propagação de trinca, como indicada na Figura 4.8. Essas regiões são concêntricas e com um formato semi-elíptico. No centro dessas semi-elipses encontra-se o defeito iniciador da fratura.

A região de *mirror* caracteriza-se por ser uma região mais plana, sem muita mudança no plano de propagação da trinca. Esta região corresponde à aceleração da frente da trinca, passando do repouso à velocidades próximas à velocidade do som. A região *mist* corresponde a uma região estreita de transição entre a região *mirror* e *hackle*. Esta última corresponde a uma região de aspecto mais rugoso, com maior ocorrência de mudança no plano de propagação da fratura. Esta região, visualizada em baixos aumentos, auxilia na identificação da região de *mirror* e a indicação do possível defeito iniciador da fratura. O tamanho crítico do defeito foi determinado através das medições de a e c , respectivamente, a profundidade do defeito e a metade do maior eixo da semi-elipse (Figura 4.8).

Figura 4.8 – Esquema da superfície de fratura mostrando o defeito inicial, a origem da fratura e as regiões de *mirror*, *mist* e *hackle* (adaptado de MECHOLSKY, 1995)

4.5 Análise dos resultados

Os resultados dos ensaios foram feitos por meio de análise de variância e teste de Tukey com nível global de significância de 5%.

5 RESULTADOS

Na primeira parte deste capítulo, são apresentados os resultados referentes à caracterização e análise microestrutural dos cinco materiais, envolvendo densidade, constantes elásticas, dureza Vickers, tenacidade à fratura (métodos IF e IS), microscopia óptica e eletrônica de varredura, microanálise por dispersão de energia (EDS), difração de Raios X (DRX), fração volumétrica de poros e de partículas de segunda fase e análise química por fluorescência de Raios X (FRX). Na segunda parte do capítulo, são apresentados resultados dos ensaios de crescimento de trinca subcrítico. A partir deste capítulo, a porcelana d.Sign será chamada de porcelana D, as vitrocerâmicas Empress e Empress 2 serão, respectivamente, E1 e E2, e o compósito In-Ceram Alumina será designado por IC.

5.1 Caracterização e análise microestrutural

5.1.1 Composição química

A Tabela 5.1 apresenta a análise química semi-quantitativa dos materiais estudados. Para as porcelanas VM7 e D, utilizaram-se os pós de partida, para o IC, analisaram-se o pó de alumina e o pó de vidro para a infiltração, para as vitrocerâmicas E1 e E2, foram analisadas as pastilhas moídas, antes de passarem pelo processo de injeção. Além dos óxidos apresentados na Tabela 5.1, foram detectados traços ($\leq 0,1\%$ em massa) dos óxidos de Mg, Ni, Sr, Sn, Cr, Hf, Pb, Ga e S.

As porcelanas VM7 e D e a vitrocerâmica E1 apresentaram como principais componentes o SiO_2 , seguido de Al_2O_3 e K_2O (a soma dos teores destes três óxidos foi ~93, 82 e 95%, respectivamente) (Tabela 5.1). Diferenças entre elas, entretanto, foram observadas. A porcelana VM7 apresentou como principais componentes secundários o Na_2O , CaO e ZrO_2 , sendo sua composição química aproximada dada por 67% SiO_2 – 16% Al_2O_3 – 10% K_2O – 3% Na_2O – 3% CaO – 1% ZrO_2 (% em massa)¹⁰. Já a porcelana D apresentou diferença em relação à porcelana VM7 por conter significativos teores de ZnO , BaO , P_2O_5 e TiO_2 , que foram compensados pela diminuição do teor de SiO_2 . A sua composição aproximada pode ser dada por 58% SiO_2 – 13% Al_2O_3 – 11% K_2O – 4% Na_2O – 4% ZnO – 3% CaO – 3% BaO –

¹⁰ Os teores dos óxidos neste trabalho são apresentados em % em massa.

2% ZrO_2 – 1% P_2O_5 – 1% TiO_2 (Tabela 5.1). A vitrocerâmica E1 apresentou composição química com menos componentes do que a porcelana D, tendo apresentado teores próximos de SiO_2 e CaO , maiores teores de Al_2O_3 , K_2O e Y_2O_3 e menores teores de BaO , ZnO , ZrO_2 , P_2O_5 e TiO_2 . A composição da vitrocerâmica E1 foi de 59% SiO_2 – 19% Al_2O_3 – 16% K_2O – 3% CaO – 1% BaO – 1% Y_2O_3 . Esta composição é próxima da reportada por DONG et al. (1992), exceto principalmente pelo maior teor de K_2O (16,0% contra 11,2%) e pela ausência de Na_2O (contra 4,6%) nos resultados deste trabalho.

Tabela 5.1 – Análise química semi-quantitativa (% em massa) por fluorescência de Raios X das matérias-primas utilizadas para a preparação das cinco cerâmicas estudadas

	Material					
	VM7	D	E1	E2	IC alumina	IC vidro
SiO_2	66,8	58,2	58,9	70,1	0,04	15,4
Al_2O_3	15,6	13,1	18,5	1,4	99,8	15,3
K_2O	10,5	10,9	16,0	7,9	nd	< 0,1
Na_2O	3,2	4,4	nd	nd	< 0,1	nd
CaO	2,7	3,0	3,1	0,2	< 0,1	3,7
ZrO_2	0,8	2,4	0,3	1,1	nd	nd
BaO	nd	2,6	1,3	nd	nd	nd
ZnO	nd	3,5	0,2	12,3	nd	nd
P_2O_5	nd	0,9	0,1	5,2	nd	nd
La_2O_3	nd	nd	nd	0,6	nd	54,7
TiO_2	< 0,1	0,7	< 0,1	< 0,1	nd	7,5
CeO_2	nd	nd	nd	1,0	nd	2,6
Y_2O_3	0,2	0,2	0,7	nd	nd	nd
Rb_2O	0,1	nd	0,3	nd	nd	nd
MnO	nd	nd	nd	nd	nd	0,4
Fe_2O_3	< 0,1	< 0,1	0,2	< 0,1	< 0,1	0,3

Nota: nd – não detectado.

Os resultados da vitrocerâmica E2 correspondem aos teores normalizados dos óxidos sem considerar um dos principais componente deste material, Li_2O , que não foi detectado na análise de FRX, como já esperado, devido à limitação desta técnica em se detectar elementos

de pequeno número atômico. Os resultados desta vitrocerâmica, portanto, devem ser entendidos como sendo as frações da parte remanescente do material sem Li_2O , cujo teor está na faixa de 11 a 19% (HÖLAND, 1998). Os resultados indicam que o maior teor, após Li_2O , foi o SiO_2 , como esperado por ser um material de dissilicato de lítio. A vitrocerâmica E2 apresentou também teores significativos de ZnO , K_2O e P_2O_5 e baixos teores, principalmente de Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 e La_2O_3 (Tabela 5.1). A sua composição, portanto, pode ser descrita basicamente pelo sistema $\text{SiO}_2 - \text{Li}_2\text{O} - \text{ZnO} - \text{K}_2\text{O} - \text{P}_2\text{O}_5$. O pó de alumina do compósito IC apresentou pureza relativamente alta (99,8% de Al_2O_3) e traços ($< 0,1\%$ em massa) de impurezas de Na_2O , SiO_2 , CaO , Fe_2O_3 , NiO e Ga_2O_3 (Tabela 5.1). O vidro do compósito IC apresentou como principal componente o óxido de lantânio, sendo sua composição aproximada dada por 55% $\text{La}_2\text{O}_3 - 15\% \text{SiO}_2 - 15\% \text{Al}_2\text{O}_3 - 8\% \text{TiO}_2 - 4\% \text{CaO} - 3\% \text{CeO}_2$.

5.1.2 Microestrutura da porcelana VM7

A Figura 5.1 apresenta os padrões de DRX do pó de partida, do pó do espécime sinterizado e da superfície polida de um disco da porcelana VM7. Nota-se que as três curvas são semelhantes, e observa-se principalmente uma larga banda indicando que este material é composto majoritariamente por fase amorfa. Alguns picos de difração com baixas intensidades também foram observados, mas não foi possível identificá-los.

Figura 5.1 – Padrão de DRX do pó de partida, do pó de espécime sinterizado e da superfície polida de um disco da porcelana VM7. Os padrões foram sucessivamente deslocados para cima para facilitar a visualização dos picos de difração

A Figura 5.2 (a) apresenta a microestrutura da porcelana VM7. O condicionamento dessa porcelana não revelou a presença de partículas de segunda fase ou de trincas, entretanto foi possível notar regiões com diferenças de relevo, apresentando tamanho variado e formato irregular e que, provavelmente, são porções da matriz vítrea mais resistentes ao condicionamento ácido. Este condicionamento seletivo também pode indicar que este material é composto por uma mistura de diferentes tipos de fritas. A imagem de elétrons retro-espalhados desta porcelana, entretanto, não apresentou contraste de composição química entre as diferentes regiões de relevo (Figura 5.2 (b)), o que enfraquece esta hipótese.

Figura 5.2 – Micrografias (MEV) da superfície polida da porcelana VM7 condicionada com HF 2% por 75 s: (a) imagem de elétrons secundários (SEI) e (b) imagem de elétrons retro-espalhados (BEI). As regiões escuras em (b) correspondem a regiões de depressão na superfície condicionada

A análise por EDS não mostrou diferenças significativas de composição entre as diferentes regiões (Figura 5.3), confirmando que o material é quimicamente homogêneo. Os principais elementos detectados foram Si, Al e O e em menores quantidades, Na, K e Ca. Estes resultados foram coerentes com os resultados da análise química por FRX (Tabela 5.1). Dessa forma, a microestrutura da porcelana VM7 caracteriza-se por apresentar uma fase predominantemente vítrea e quimicamente homogênea de silicato rico em Al_2O_3 e K_2O .

Figura 5.3 – Espectro de EDS da porcelana VM7 de uma região geral do espécime

5.1.3 Microestrutura da porcelana D

A Figura 5.4 apresenta os padrões de DRX do pó de partida, do pó de espécime sinterizado e da superfície polida de um disco da porcelana D. Percebe-se que os padrões são semelhantes entre si, e observa-se uma larga banda indicando fase amorfa e picos de difração correspondente à fase cristalina leucita tetragonal (KAlSi_2O_6), com intensidades relativas próximas às do cartão JCPDS 38-1423.

Figura 5.4 – Padrões de DRX do pó de partida, do pó do espécime sinterizado e da superfície polida de um disco da porcelana D. Os picos de difração correspondem à fase cristalina leucita tetragonal (KAlSi_2O_6)

Para a porcelana D, o condicionamento realizado com HF 2% por 15 segundos revelou partículas de segunda fase (Figuras 5.5 (a) a (d)). Conforme resultados da análise de difração de Raios X (Figura 5.4), essas partículas são cristais de leucita. Esses cristais apresentaram-se dispersos heterogeneamente formando aglomerados de até cerca de 50 μm (Figuras 5.5 (a)). Em alguns casos, foram observadas partículas com morfologias típicas de dendritas, estrutura típica de solidificação com morfologia que lembra uma árvore e que geralmente é de um tronco (eixo) principal com ramificações laterais secundárias (Figura 5.5 (a)). Também foi notada a presença de finas partículas submicrométricas dispersas em algumas regiões da matriz vítrea, muitas vezes próximas às regiões com agrupamentos de leucita (Figuras 5.5 (b)). Estas partículas tinham morfologia acicular e comprimento variando de 1 a 4 μm . Provavelmente estes cristais são de fluorapatita ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), já que a análise por EDS (Figura 5.6 (d)) em uma região rica destes cristais indicou a presença de Ca e F, e a presença de P foi mostrada pela análise química (Tabela 5.1). Esta fase não foi detectada na análise de DRX em função da baixa fração e do tamanho pequeno dos cristais.

Microtrincas foram encontradas na matriz vítrea, ao redor de alguns cristais de leucita e, principalmente, contornando os aglomerados (Figura 5.5 (c)), entretanto, esta observação não foi freqüente. Estas microtrincas foram formadas pelo ataque químico e revelaram campos de tensão de tração residual das partículas e aglomerados de leucita (CESAR et al., 2005). A imagem de elétrons retro-espalhados (Figura 5.5 (d)) mostra contraste entre a fase vítrea e a cristalina, o que indica uma diferença de composição dessas fases.

Para esta porcelana, os resultados das análises por EDS em baixo aumento e da matriz vítrea foram próximos (Figuras 5.6 (a) e (b), respectivamente). Os principais elementos encontrados foram O, Si, Al e Na e em menores quantidades, K e Ca. Estes resultados foram, em geral, coerentes com a análise química (Tabela 5.1). A Figura 5.6 (c) mostra o espectro de um aglomerado de cristais de leucita. Os principais elementos presentes foram O, Si, Al e K e em menor quantidade, Na, como esperado para esta fase cristalina (KAlSi_2O_6). Como a fase cristalina é rica em K e Al (Figura 5.6 (c)), a matriz vítrea (Figura 5.6 (b)) apresenta uma diminuição destes elementos e aumento principalmente de Na, cujas pequenas diferenças podem ser notadas comparando-se as intensidades relativas dos picos de energia da análise média do material (Figura 5.8 (a)). A análise por EDS de uma região rica de partículas finas submicrométricas (Figura 5.5 (b)) apresentou os elementos O, Si, Al, Na e K, além de F e Ca em pequenas quantidades (Figura 5.6 (d)). A microestrutura da porcelana D (d.Sign) é constituída de matriz vítrea de silicato rico em Al_2O_3 , K_2O e Na_2O , contendo dispersão heterogênea de partículas cristalinas de leucita, formando aglomerados com tamanhos de até

cerca de 50 μm , com pequenas frações de cristais submicrométricos de fluorapatita na forma acicular.

Figura 5.5 – Micrografias (MEV) da superfície polida da porcelana D condicionada com HF 2% por 15 s: (a) evidencia aglomerado de cristais de leucita com morfologia dendrítica, (b) evidencia os cristais aciculares de fluorapatita, (c) evidencia microtrincas na matriz vítrea, ao redor dos cristais de leucita e dos aglomerados ((a) a (c) SEI) e (d) imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) mostrando contraste de composição entre os cristais de leucita e a matriz vítrea. Nesta imagem (d), as regiões escuras alongadas são trincas formadas pelo condicionamento

Figura 5.6 – Espectros de EDS da porcelana D: (a) em baixo aumento, (b) da matriz vítrea, (c) de um aglomerado de leucita e (d) de uma região rica em partículas finas

5.1.4 Microestrutura da vitrocerâmica E1

A Figura 5.7 apresenta os padrões de DRX do pó da pastilha, do pó do material injetado, da superfície polida de uma barra e da superfície polida de um disco da vitrocerâmica E1. Os padrões apresentam uma larga banda indicando fase amorfa e picos de difração correspondente à fase cristalina leucita tetragonal (KAlSi_2O_6), com intensidades relativas próximas às do cartão JCPDS 38-1423. Não foram observadas diferenças significativas entre os padrões, o que mostra que a injeção não causou alinhamento cristalográfico da fase leucita.

Figura 5.7 – Padrões de DRX do pó da pastilha, do pó do material injetado, da superfície polida de uma barra utilizada para o ensaio de IS e da superfície polida de um disco da vitrocerâmica E1. Os picos de difração correspondem à fase cristalina leucita tetragonal (KAlSi_2O_6)

Para esta vitrocerâmica, o condicionamento realizado com HF 2% por 15 s revelou partículas de segunda fase (Figura 5.8 (a) a (d)) que, conforme resultados da análise de difração de Raios X (Figura 5.7), são cristais de leucita. Eles apresentaram-se na forma de cristais isolados homogeneamente dispersos na matriz vítrea (Figuras 5.8 (a) a (c)). As partículas apresentaram formato arredondado, algumas tendendo à forma equiaxial e outras à forma alongada (Figuras 5.8 (a) e (b)). Em alguns desses cristais de leucita foi possível observar contornos de macla (Figura 5.8 (c)). Os contornos de macla são defeitos de superfície que apresentam, em geral, alto ângulo de desorientação entre as duas regiões adjacentes ao contorno e baixa energia. Observou-se também que muitas partículas de leucita estavam em contato umas com as outras e algumas apresentavam sinais de coalescimento, indicado com setas, formando cristais maiores (Figura 5.8 (b)). Para esta vitrocerâmica, microtrincas foram encontradas principalmente nos cristais de leucita (Figuras 5.8 (a) a (c)). Assim como para a porcelana com leucita (D), a imagem de elétrons retro-espalhados (Figura 5.8 (d)) desta vitrocerâmica mostra contraste entre a fase vítrea e a cristalina.

Figura 5.8 – Micrografias (MEV) da superfície polida da vitrocerâmica E1 condicionada com HF 2% por 15 s: (a) cristais de leucita dispersos na matriz vítrea, (b) microtrincas nos cristais de leucita e partículas com indícios de coalescimento (indicadas com setas), (c) contornos de macla em um cristal de leucita no cristal de leucita, indicado pela seta ((a) a (c) SEI) e (d) imagem de elétrons retro-espalhados (BEI)

Para a vitrocerâmica E1, as análises por EDS em baixo aumento e da matriz vítrea foram semelhantes (Figura 5.9 (a)), sendo que os principais elementos encontrados foram O, Si, Al e Na e em menores quantidades, K e Ca. O espectro de um dos cristais de leucita está representado na Figura 5.9 (b), em que os principais elementos encontrados foram O, Si, Al e K e em menor quantidade, Na, similar ao que foi encontrado para um aglomerado de leucita da porcelana D (Figura 5.6 (c)). Como pode ser observado pela Figura 5.11 (a), a análise por EDS mostrou presença de Na nesta vitrocerâmica, entretanto, a análise química por FRX não

detectou Na_2O neste material. Porém, analisando-se a composição química desta vitrocerâmica descrita na literatura, nota-se a presença de 4,6% de Na_2O (DONG et al., 1992).

Não foi possível identificar a origem desta discrepância, mas há uma coincidência na análise química deste trabalho, que indicou 16,0% de K_2O , aproximadamente a soma de teores de K_2O e Na_2O (15,8%) da análise de Dong et al., (1992). Dessa forma, a microestrutura deste material é composta por matriz vítrea de silicato rico em Al_2O_3 e K_2O e dispersão homogênea de partículas arredondadas de leucita.

Figura 5.9 – Espectros de EDS da vitrocerâmica E1 de: (a) da matriz vítrea e (b) cristal de leucita

5.1.5 Microestrutura da vitrocerâmica E2

A Figura 5.10 apresenta os padrões de DRX do pó da pastilha, do pó do material injetado, da superfície polida de uma barra e da superfície polida de um disco da vitrocerâmica E2. Os padrões apresentam uma larga banda indicando fase amorfa, porém em menor intensidade quando comparada à vitrocerâmica E1 (Figura 5.7; a apresentação em escala linear da intensidade dos picos dificulta a visualização da banda amorfa, mas ela foi claramente observada em escala logarítmica). Também foram observados picos de difração correspondentes a duas fases cristalinas distintas: dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), com intensidades relativas próximas às do cartão JCPDS 40-0376 e ortofosfato de lítio (Li_3PO_4), com intensidades relativas próximas às do cartão JCPDS 25-1030 nos pós da pastilha e do espécime injetado.

Não se observaram diferenças significativas entre os padrões do pó das pastilhas e do pó do espécime injetado, mostrando que o ciclo da técnica de injeção pouco afetou nas características gerais das fases. Os padrões das superfícies polidas dos espécimes na forma de disco e barra foram similares entre si, porém, as intensidades relativas de diversos picos foram alteradas em relação aos padrões das amostras na forma de pó. Para os padrões do pó da pastilha e do pó do material injetado, os picos de maior intensidade foram os correspondentes aos ângulos de difração $24,9^\circ$, $23,8^\circ$ e $24,4^\circ$, em ordem decrescente, que correspondem, respectivamente, aos planos cristalográficos (111), (130) e (040) da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Figura 5.10). Já para os padrões das superfícies polidas de barra e disco, os picos de maior intensidade foram os mesmos, porém a ordem decrescente das intensidades relativas dos planos mudou para: (130), (040) e (111). Para a superfície polida do disco, observaram-se as maiores intensidades relativas de alguns picos, principalmente o relacionado ao plano cristalográfico (170) da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ (Figura 5.10). Estes resultados mostraram que tanto no disco como na barra ocorreu um alinhamento de planos cristalinos do dissilicato de lítio. Não foi possível verificar se a fase Li_3PO_4 também apresenta tendência de alinhamento de planos cristalinos, devido à sua baixa fração no material (Figura 5.10).

Figura 5.10 – Padrões de DRX do pó da pastilha, do pó do material injetado, da superfície polida de uma barra utilizada para o ensaio de IS e da superfície polida de um disco da vitrocerâmica E2

A Figura 5.11 apresenta as curvas de difração da superfície de fratura de uma barra e de um disco da vitrocerâmica E2. Observaram-se diferenças entre os padrões, com relação a alguns picos. Para o padrão da superfície de fratura do disco mostra que os picos de maior intensidade foram os correspondentes aos planos cristalográficos (111), (040) e (130) da fase cristalina $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, próximo do padrão da superfície polida do disco (Figura 5.10). Já para o padrão da superfície de fratura de um espécime em forma de barra, o pico correspondente ao plano cristalográfico (111) apresentou uma intensidade muito maior do que os picos dos planos (130) e (040). Também nota-se que, para a superfície de fratura das barras, o pico correspondente ao plano cristalográfico (002) também apresentou uma grande intensidade, indicando uma forte tendência de alinhamento cristalino no espécime em forma de barra. A superfície de fratura de disco não apresentou textura como a superfície de fratura da barra (Figura 5.11), mas apresentou alinhamento de cristais similar ao observado na superfície plana do disco (Figura 5.10).

Figura 5.11 – Padrões de DRX da superfície de fratura de uma barra utilizada para o ensaio de IS e da superfície de fratura de um disco da vitrocerâmica E2

Para a vitrocerâmica E2, foi realizado o condicionamento com HF 10% por um tempo que variou entre 30 s e 20 min (Figuras 5.12 (a) a (c)). A microestrutura revelou partículas de segunda fase alongadas que, conforme resultados da análise de difração de Raios X (Figura

5.10), são cristais de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$). Percebeu-se que, com o aumento do tempo de condicionamento, a matriz vítrea que envolvia os cristais de dissilicato de lítio foi dissolvida, mas não permitiu a identificação de seus contornos. Com longos tempos de condicionamento, observou-se que, além da dissolução da matriz vítrea, as porções terminais dos cristais também se tornavam afiladas, indicando que a fase cristalina também estava sendo dissolvida (Figuras 5.12 (c)).

Figura 5.12 – Micrografias (MEV) da superfície polida da vitrocerâmica E2 condicionada com HF 10% por: (a) 1 min, (b) 2 min, (c) 10 min ((a) a (c) SEI) e (d) imagem de elétrons retro-espalhados (BEI) da superfície polida sem condicionamento

A análise em MEV de elétrons retro-espalhados (Figuras 5.12 (d)) mostrou melhor a morfologia das partículas que apresentavam forma de plaquetas alongadas. Estas plaquetas apresentavam uma tendência de orientação preferencial do maior eixo dos cristais de dissilicato de lítio. O grau de alinhamento das partículas alongadas, entretanto, não foi elevado e várias plaquetas não orientadas foram observadas entre as orientadas, em concordância com o alinhamento de planos cristalinos observados no padrão de DRX (Figuras 5.10 e 5.11). Este resultado não era esperado, pois a literatura indica que não ocorre

alinhamento de plaquetas alongadas de dissilicato de lítio em espécimes injetados na forma de disco (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a). A difração de Raios X também indicou a presença de uma fase cristalina secundária de ortofosfato de lítio (Li_3PO_4) (Figura 5.10). Contudo, esta fase não foi vista nas micrografias, pois ela possivelmente foi dissolvida com o condicionamento ácido (HÖLAND et al., 2000). A imagem de elétrons retro-espalhados (Figura 5.12 (d)) mostra contraste entre a fase cristalina e a vítrea, sendo a primeira representada como a fase escura e a última, como a clara.

Para a vitrocerâmica E2, as análises de EDS foram feitas em baixo aumento (Figura 5.13 (a)) com a superfície polida, sem nenhum tipo de condicionamento, e de uma região com cristais de dissilicato de lítio, com a superfície condicionada (Figura 5.13 (b)). Os dois espectros foram semelhantes, sendo que os principais elementos encontrados foram Si e O, com menores quantidades de Zn, Al, P e K. Nota-se que o lítio, presente nos cristais, não aparece identificado nos espectros, apesar do alto conteúdo cristalino, devido à limitação da técnica de FRX em se detectar elementos de pequeno número atômico, como o lítio. Pelo exposto, verifica-se que a microestrutura deste material é composta de elevada fração de partículas alongadas de dissilicato de lítio dispersas com tendência de alinhamento na matriz vítrea a base de dissilicato de lítio.

Figura 5.13 – Espectro de microanálise por EDS da vitrocerâmica E2: (a) em baixo aumento, com a superfície polida e (b) cristais de dissilicato de lítio, com superfície condicionada

5.1.6 Microestrutura do compósito IC

A Figura 5.14 apresenta os padrões de DRX do pó de alumina, do pó de vidro usado para a infiltração, do pó do compósito, da superfície polida de uma barra e da superfície polida de um disco do IC. O padrão do pó de alumina apresenta somente picos de difração correspondentes à fase alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), com intensidades relativas próximas às do cartão JCPDS 42-1468. Somente para esta amostra, em que a alumina ainda não havia sofrido nenhum tratamento térmico, um pequeno pico foi observado correspondente ao ângulo de difração $7,9^\circ$, indicando a presença de um hidróxido, possivelmente bohemita ($\text{AlO}(\text{OH})$, Figura 5.16). O padrão de DRX do pó de vidro para infiltração apresentou uma larga banda ao redor dos ângulos de difração $28,6^\circ$ e $43,6^\circ$, indicando ser constituído unicamente por fase amorfa (visível em escala logarítmica de intensidade). Os padrões para o pó de compósito, superfície polida da barra e superfície polida do disco apresentam uma discreta banda larga, indicando fase amorfa e picos de difração correspondentes à alumina. Não se observaram diferenças significativas entre estas curvas, exceto pelo pico um pouco menos intenso do plano (113), referente ao ângulo de difração $43,3^\circ$, na superfície polida do disco.

Figura 5.14 – Padrões de DRX do pó de alumina, do pó de vidro para a infiltração, do pó do compósito, da superfície polida de uma barra utilizada para o ensaio de IS e da superfície polida de um disco do material IC. Os picos de difração observados referem-se a alumina alfa ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$)

Para o compósito IC, a microestrutura foi observada no espécime polido e não houve necessidade de nenhum condicionamento. Foram observados cristais de alumina,

identificados através de análise de difração de Raios X (Figura 5.14), com diferentes morfologias, a saber, plaquetas alongadas com superfícies facetadas, com largura maior do que as plaquetas observadas na vitrocerâmica E2 (Figura 5.12), e partículas com forma tendendo a isométrica. Observou-se que os cristais apresentavam larga distribuição de tamanhos. Como as partículas de alumina são apenas parcialmente sinterizadas, observam-se poucos grãos interconectados no plano da análise (superfície polida). O espaço entre os grãos de alumina foi preenchido (infiltrado) por vidro (Figuras 5.15 (a) e (b)). A imagem de elétrons retro-espalhados (Figura 5.15 (b)) mostra uma clara distinção entre a fase cristalina e a vítrea, sendo a primeira representada como a fase escura e a última, como a clara.

Para o compósito IC, a análise de EDS de um cristal de alumina está representada na Figura 5.16 (a), em que apenas foram identificados os elementos Al e O. A Figura 5.16 (b) mostra o espectro da fase vítrea infiltrada, indicando como principais elementos O, Al e Si, além da presença, em menor quantidade, de La e Ca. A elevada fração de Al no espectro de EDS da matriz vítrea (Figura 5.16 (b)) pode ter sido decorrente da excitação dos cristais de alumina em função da diminuta área das regiões isentas de cristais. A possibilidade que tenha ocorrido dissolução de uma pequena fração dos cristais na fase vítrea durante a etapa de infiltração, entretanto, pode ser descartada. Dessa forma, nota-se que a microestrutura deste material é composta de não elevada fração de cristais de alumina com forma alongada ou isométrica com larga distribuição de tamanhos, dispersos em uma matriz vítrea a base de silicato de lantânio, resultando em um compósito de fases interpenetradas ou co-continuas.

Figura 5.15 – (a) Microestrutura (MEV – SEI) do compósito IC, mostrando os cristais de alumina (fase escura) parcialmente sinterizados infiltrados por vidro (fase clara) e (b) imagem de elétrons retro-espalhados (BEI)

Figura 5.16 – Espectros de EDS do compósito IC: (a) de um cristal de alumina e (b) da fase vítrea infiltrada

5.1.7 Porosidade e conteúdo cristalino

Todas as cerâmicas investigadas apresentaram poros dispersos de forma relativamente homogênea no material (Figuras 5.17 e 5.18). Em geral, os poros apresentaram forma tendendo a esférica, exceto no compósito IC, em que alguns poros apresentaram forma irregular ou alongada (Figura 5.17 (e)). Estes poros podem ter sido decorrentes de regiões entre as partículas de alumina parcialmente sinterizadas não infiltradas por vidro ou, ainda, decorrentes da retração local do vidro durante a solidificação, uma vez que o esqueleto rígido de alumina impediu a retração macroscópica (volumétrica) do corpo. Embora estes poros irregulares possam parecer grãos arrancados da superfície, a observação de poros grandes e alongados na superfície de fratura deste material mostrou que poros irregulares com dimensões de até cerca de 80 μm estavam presentes no compósito IC (Figura 5.17 (e)). Em termos dos maiores tamanhos de poros, as porcelanas D e VM7 apresentaram poros de até $\sim 20 \mu\text{m}$ (Figuras 5.17 (a) e (c)), enquanto que as vitrocerâmicas E1 e E2 apresentaram poros de até $\sim 40 \mu\text{m}$ (Figuras 5.18 (a) e (c)), sendo que a vitrocerâmica E1 apresentou uma fração significativamente maior de poros do que a vitrocerâmica E2.

Os resultados da análise quantitativa da fração volumétrica e tamanho médio dos poros realizadas com imagens replicadas (Figuras 5.17 (b), (d), (f) e 5.18 (b), (d)) encontram-se na Tabela 5.2. Nota-se que existem diferenças significativas entre as frações volumétricas de poros, sendo que a porcelana D e o compósito IC apresentaram médias significativamente maiores do que as médias dos outros materiais. As vitrocerâmicas E1 e E2 apresentaram

frações volumétricas de poros estatisticamente semelhantes, porém significativamente menores que a da porcelana VM7. O tamanho médio de poros foi significativamente maior para as porcelanas D e VM7, seguido pelas vitrocerâmicas E2 e E1, sendo que o compósito IC apresentou tamanho médio estatisticamente inferior aos dos outros materiais.

Figura 5.17 – Micrografias ópticas (a, c, e,) e respectivas imagens de poros replicados das micrografias (b, d, f) utilizadas nas análises quantitativas das porcelanas VM7 e D e do compósito IC. Na imagem (f), as setas indicam poros com forma irregular

Figura 5.18 – Micrografias ópticas (a, c) e respectivas imagens de poros replicados das micrografias (b, d,) utilizadas nas análises quantitativas das vitrocerâmicas E1 e E2

Tabela 5.2 – Médias de fração volumétrica e tamanho de poros com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados (para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$)

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
Fração vol. (%)	$2,0 \pm 0,2$ (10%) b	$2,7 \pm 0,6$ (24%) a	$0,7 \pm 0,3$ (53%) c	$0,3 \pm 0,1$ (28%) c	$2,9 \pm 0,6$ (22%) a
Tamanho médio (µm)	$5,8 \pm 4,2$ (72%) a	$5,9 \pm 5,8$ (98%) a	$4,4 \pm 6,4$ (146%) b	$4,6 \pm 3,5$ (77%) b	$2,0 \pm 1,7$ (82%) c

A Figura 5.19 apresenta as curvas de distribuição dos tamanhos dos poros para todos os materiais estudados. A linha pontilhada indica o D90, i.e., o valor do tamanho de poro referente a 90% na curva acumulada, sendo iguais a 11,2; 13,2; 6,5; 8,8 e 4,1 µm respectivamente para as porcelanas VM7 e D, vitrocerâmicas E1 e E2 e compósito IC.

Figura 5.19 – Curvas de distribuição acumulada dos tamanhos dos poros para as cinco cerâmicas estudadas. A linha pontilhada indica o D90

Os resultados da análise quantitativa da fração volumétrica e do tamanho médio dos cristais encontram-se na Tabela 5.3. A porcelana VM7, por ser composta predominantemente por fase amorfa, como comprovado pelos resultados de difração de Raios X (Figura 5.1), foi excluída desta análise. Devido ao elevado fator de forma das partículas alongadas na vitrocerâmica E2 (Figura 5.12) e no compósito IC (Figura 5.15), não foi determinado o tamanho médio dos cristais destes materiais. Nota-se que existem diferenças significativas entre as frações volumétricas de cristais, sendo que o compósito IC apresentou a maior média, seguido pelas vitrocerâmicas E2 e E1 e pela porcelana D.

Tabela 5.3 – Médias de fração volumétrica e tamanho dos cristais com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados (para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$)

	Material			
	D	E1	E2	IC
Cristal	leucita	leucita	dissilicato de lítio	alumina
Fração vol. (%)	16,2 ± 4,6 (28%) d	29,4 ± 2,6 (9%) c	58,0* ± 1,0 (2%) b	65,4 ± 5,7 (9%) a
Tamanho médio (μm)	0,7 ± 0,6 (67%) b	1,1 ± 0,7 (65%) a	nd	nd

* determinado através de imagens de elétrons retro-espalhados; nd – não determinado.

O tamanho dos cristais de leucita foi pequeno ($\sim 1 \mu\text{m}$) tanto na porcelana D como na vitrocerâmica E1, tendo a primeira apresentado tamanho médio estatisticamente menor. Em ambos os materiais, as maiores partículas de leucita alcançaram tamanhos de até $5 \mu\text{m}$ (Figuras 5.5 e 5.8). As partículas alongadas de dissilicato de lítio na vitrocerâmica E2 apresentaram comprimento de até $\sim 10 \mu\text{m}$ e largura de até $\sim 1 \mu\text{m}$ (Figura 5.12). Já as partículas grandes no compósito IC apresentaram dimensões de até $\sim 20 \mu\text{m}$ (Figura 5.15).

O fator de forma das partículas alongadas destes dois materiais foi estimado tomando-se aleatoriamente vinte partículas e medindo-se o comprimento e a largura de cada partícula diretamente nas micrografias de MEV. O fator de forma, razão entre estas dimensões, estimado foi 7,2 e 4,6 para a vitrocerâmica E2 e o compósito IC, respectivamente. A Figura 5.20 apresenta o gráfico da fração acumulada do tamanho dos cristais para a porcelana e vitrocerâmica com leucita. A linha pontilhada indica o D90 que, para estes dois materiais foi, respectivamente, igual a 1,3 e $2,0 \mu\text{m}$.

Figura 5.20 – Curvas de distribuição acumulada dos tamanhos dos cristais de leucita para a porcelana D e a vitrocerâmica E1. A linha pontilhada indica o D90

5.1.8 Propriedades mecânicas

Os resultados de densidade, constantes elásticas e dureza Vickers encontram-se na Tabela 5.4. Para a densidade, nota-se que existem diferenças significativas entre os valores de densidade de todos os materiais, sendo que o compósito IC apresentou a maior média, seguido

em ordem decrescente pela porcelana D, vitrocerâmicas E1 e E2 e porcelana VM7. Para todas as constantes elásticas [módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), módulo de cisalhamento (G) e módulo volumétrico (K)], o compósito IC apresentou médias estatisticamente maiores, seguido pela vitrocerâmica E2. As duas porcelanas e a vitrocerâmica E1 apresentaram médias estatisticamente semelhantes. Já para a dureza Vickers, o compósito IC apresentou média estatisticamente maior do que as dos outros materiais. As duas porcelanas e a vitrocerâmica E1 apresentaram valores estatisticamente semelhantes entre si, sendo que a porcelana VM7 apresentou, numericamente, o maior valor, seguido pela porcelana D e pela vitrocerâmica E1. A vitrocerâmica E2 apresentou média estatisticamente menor do que as dos outros materiais.

Tabela 5.4 – Densidade (ρ), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), módulo de cisalhamento (G_m), módulo volumétrico (K_v) e dureza Vickers (HV) das cerâmicas em estudo. Valores dispostos em média $\pm$ desvio-padrão (coeficiente de variação). Para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes, $p > 0,05$

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
ρ (g/cm ³)	2,290 $\pm 0,007$ e	2,466 $\pm 0,012$ b	2,402 $\pm 0,005$ d	2,433 $\pm 0,008$ c	3,804 $\pm 0,023$ a
E (GPa)	66,0 $\pm$ 0,9 (1%) c	67,1 $\pm$ 0,6 (1%) c	66,1 $\pm$ 1,1 (2%) c	99,3 $\pm$ 2,5 (3%) b	276,0 $\pm$ 6,5 (2%) a
ν	0,215 $\pm$ 0,006 (3%) c	0,217 $\pm$ 0,003 (1%) c	0,210 $\pm$ 0,007 (3%) c	0,225 $\pm$ 0,012 (5%) b	0,239 $\pm$ 0,008 (3%) a
G_m (GPa)	27,1 $\pm$ 0,4 (1%) c	27,6 $\pm$ 0,3 (1%) c	27,3 $\pm$ 0,4 (1%) c	40,5 $\pm$ 1,4 (3%) b	111,4 $\pm$ 3,3 (3%) a
K_v (GPa)	38,6 $\pm$ 1,1 (3%) c	39,5 $\pm$ 0,5 (1%) c	38,0 $\pm$ 1,3 (4%) c	60,3 $\pm$ 1,8 (3%) b	176,3 $\pm$ 3,1 (2%) a
HV (GPa)	8,2 $\pm$ 0,5 (6%) b	8,0 $\pm$ 0,6 (8%) b	7,9 $\pm$ 0,4 (5%) b	5,8 $\pm$ 0,4 (7%) c	11,2 $\pm$ 1,0 (8%) a

Com relação à tenacidade à fratura, a Tabela 5.5 mostra os valores médios para o método de fratura por indentação (IF), $K_{Ic} - IF$, e para o método de *indentation strength* (IS), $K_{Ic} - IS$, para espécimes em forma de disco e de barra. Para o ensaio IF, o compósito IC apresentou média de K_{Ic} significativamente maior do que as dos outros materiais. As vitrocerâmicas E1 e E2 apresentaram médias estatisticamente diferentes entre si (sendo o valor de E2 maior do que o de E1) e maiores do que as das duas porcelanas, as quais apresentaram médias semelhantes. Para a vitrocerâmica E2, durante os ensaios de IF, observou-se uma diferença significativa entre os tamanhos das duas trincas radiais (c_1 e c_2) geradas na indentação, sendo a relação c_2/c_1 de $\sim 1,35$. Sendo assim, foram calculados valores

de tenacidade à fratura para as trincas curtas (c_1) e trincas longas (c_2) de, respectivamente, 1,99 e 1,27 MPa.m^{1/2}.

Para o ensaio de tenacidade à fratura pelo método IS com espécimes em forma de disco, o compósito IC apresentou média significativamente maior do que as dos outros materiais, seguido pela vitrocerâmica E2. A porcelana D apresentou média estatisticamente semelhante à da vitrocerâmica E1 e à da porcelana VM7, entretanto, estas duas últimas apresentaram valores médios estatisticamente diferentes entre si. Para as barras, o compósito IC também apresentou média significativamente maior do que as dos outros materiais, seguido pela vitrocerâmica E2. A porcelana VM7 apresentou média estatisticamente semelhante à da vitrocerâmica E1 e à da porcelana D, entretanto, estas duas últimas apresentaram valores médios estatisticamente diferentes entre si.

Tabela 5.5 – Médias, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação, de tenacidade à fratura para os cinco materiais estudados. Para o método IF, K_{Ic-IF} , a carga utilizada foi de 2 kgf, exceto para IC no qual foi utilizada carga de 5 kgf. Para o método IS, K_{Ic-IS} , os resultados são apresentados para espécimes em forma de disco e barra. Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
K_{Ic-IF} (MPa.m^{1/2})	0,66 ± 0,05 (8%) i	0,72 ± 0,07 (10%) i	1,21 ± 0,05 (4%) f	1,57 ± 0,07 (5%) e	3,21 ± 0,18 (6%) b
K_{Ic-IS} – disco (MPa.m^{1/2})	0,67 ± 0,08 (11%) i	0,84 ± 0,07 (8%) hi	0,96 ± 0,03 (4%) gh	1,81 ± 0,18 (10%) d	2,91 ± 0,20 (7%) c
K_{Ic-IS} – barra (MPa.m^{1/2})	0,92 ± 0,07 (8%) gh	0,88 ± 0,05 (6%) h	1,16 ± 0,03 (3%) g	2,81 ± 0,20 (7%) c	3,87 ± 0,33 (9%) a

Ao se realizarem comparações entre o mesmo material para os valores de IS, pode-se perceber que a porcelana D e a vitrocerâmica E1 foram as únicas que apresentaram valores semelhantes de tenacidade à fratura tanto para discos como para barras. As maiores diferenças foram observadas para a vitrocerâmica E2 (aproximadamente 55%), para a porcelana VM7 (36,5%) e para o compósito IC (aproximadamente 33%). Comparando-se espécimes em forma de disco, para os ensaios de IS e IF, as cerâmicas VM7, D e E2 obtiveram maiores valores de tenacidade com o ensaio IS, por outro lado, as cerâmicas E1 e IC obtiveram maiores médias de tenacidade no ensaio IF. A porcelana VM7 apresentou a menor diferença entre os dois ensaios realizados com discos (2,7%), enquanto que a vitrocerâmica E1 apresentou a maior diferença (25,4%). Na Figura 5.21 estão plotados os valores de tenacidade à fratura para os cinco materiais, utilizando-se os diferentes formatos de espécimes e métodos de ensaio.

A Tabela 5.6 apresenta os resultados da relação entre o tamanho da trinca e o tamanho da indentação (relação c/a) e tamanho de trinca ($2c$) obtidos para o ensaio IF. A relação c/a encontrada foi maior e estatisticamente semelhante para as porcelanas VM7 e D, ao redor de 3,6, enquanto que a menor relação foi obtida para a vitrocerâmica E2, com um valor médio de 2,2. E1 e IC apresentaram valores intermediários e estatisticamente semelhantes entre si. Com respeito aos valores de tamanho de trinca radial, $2c$, o maior valor encontrado foi para a porcelana VM7, seguido pelo compósito IC (devido à maior carga de indentação) e pela porcelana D, sendo essas médias estatisticamente diferentes entre si. As vitrocerâmicas E1 e E2 apresentaram valores de $2c$ semelhantes e estatisticamente menores do que as dos outros materiais.

Tabela 5.6 – Médias de relação c/a e tamanho de trinca ($2c$) obtidos no ensaio IF, com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados (para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$). A carga utilizada para todos os materiais foi de 2 kgf, com exceção do IC, em que foi utilizada carga de 5 kgf

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
Relação c/a	3,7 a	3,5 a	2,4 bc	2,2 c	2,5 b
$2c$ (mm)	0,246 a	0,233 b	0,165 c	0,176 c	0,235 b

Figura 5.21 – Médias de tenacidade à fratura para os diferentes materiais em função do método de ensaio (IF ou IS) e da forma do espécime (disco ou barra). As barras verticais representam o intervalo média ± 1 desvio-padrão

5.2 Ensaios de crescimento de trinca subcrítico

5.2.1 Fadiga dinâmica

A Tabela 5.7 mostra os valores médios de tensão de fratura para os materiais estudados em função da taxa de carregamento. Nota-se que os valores de resistência sofreram um aumento gradativo conforme a velocidade de carregamento foi aumentada de 0,01 até 100 MPa/s (independentemente do material). Os valores de resistência do compósito IC foram os mais elevados, seguidos pelas vitrocerâmicas E2 e E1, e pelas porcelanas VM7 e D, respectivamente, para todas as taxas de carregamento, entretanto essas diferenças nem sempre foram estatisticamente significativas. Os valores de resistência obtidos em saliva artificial na taxa de 100 MPa/s foram entre 9 e 36% menores do que os obtidos em condição inerte (em óleo de silicone com taxa de carregamento de 100 MPa/s), sendo os extremos representados pelo compósito IC e porcelana D, respectivamente.

Tabela 5.7 – Médias de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de carregamento com respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação para os materiais estudados. Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$. A última linha, identificada por $d\sigma$, representa a fração de diminuição da resistência obtida na taxa de 100 MPa/s, em saliva artificial, em relação à resistência inerte (S_i)

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
0,01 MPa/s	63 ± 11 (18%) klm	41 ± 3 (8%) m	88 ± 11 (13%) ijk	151 ± 13 (8%) fgh	324 ± 40 (12%) d
0,1 MPa/s	66 ± 12 (18%) klm	42 ± 3 (7%) m	96 ± 9 (9%) ijk	160 ± 14 (9%) fg	373 ± 43 (11%) c
1 MPa/s	71 ± 15 (21%) kl	47 ± 5 (10%) m	99 ± 12 (12%) ij	181 ± 20 (11%) f	386 ± 32 (8%) c
10 MPa/s	79 ± 11 (14%) jk	58 ± 4 (7%) klm	115 ± 16 (14%) hij	216 ± 23 (11%) e	420 ± 46 (11%) b
100 MPa/s	89 ± 20 (22%) ijk	60 ± 7 (11%) klm	118 ± 16 (14%) hi	246 ± 30 (12%) e	437 ± 44 (10%) b
Inerte (S_i)	123 ± 22 (17%) ghi	94 ± 9 (10%) ijk	167 ± 22 (13%) f	307 ± 38 (12%) d	480 ± 40 (8%) a
$d\sigma$ (%)	28	36	29	20	9

A Figura 5.22 apresenta os valores médios da resistência à flexão biaxial em função da taxa de tensão. Os parâmetros de SCG da região I, n e σ_{f0} , foram obtidos ajustando-se uma curva de potência, conforme a Equação 2.22. A Tabela 5.8 apresenta os valores calculados

para os parâmetros de fadiga dinâmica e seus respectivos desvios-padrão, quando aplicáveis. Os valores de n (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico) obtidos ficaram entre 17,2 e 31,1 (Figura 5.23). A vitrocerâmica E2 apresentou o menor valor, seguido pelas porcelanas D (20,4) e VM7 (26,3). A vitrocerâmica E1 e o compósito IC obtiveram os valores mais elevados, (30,1 e 31,1, respectivamente). Esse resultado pode ser visualizado na Figura 5.22 (correlação entre resistência e taxa de carregamento), já que a inclinação das retas é dada pelo valor de n (quanto maior o valor, menor a inclinação). Com relação ao parâmetro escalar σ_{f0} , a Tabela 5.8 mostra que seus valores variaram entre 48 e 384 MPa. Este parâmetro escalar representa a resistência do material. Os menores valores de σ_{f0} foram obtidos para as porcelanas D e VM7, seguidos em ordem crescente pelas vitrocerâmicas E1 e E2 e pelo compósito IC.

Figura 5.22 – Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores médios de resistência à flexão e a taxa de carregamento para os cinco materiais estudados. Os pontos vazados representam os valores obtidos em saliva artificial e os pontos cheios, a resistência inerte, obtida a 100 MPa/s, em óleo de silicone

Tabela 5.8 – Parâmetros de SCG obtido no ensaio de fadiga dinâmica: n e σ_{f0} , com seus respectivos desvios-padrão, calculados segundo a norma ASTM C 1368

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
n	$26,3 \pm 6,5$	$20,4 \pm 2,0$	$30,1 \pm 5,2$	$17,2 \pm 1,5$	$31,1 \pm 4,4$
σ_{f0} (MPa)	$70,55 \pm 0,03$	$47,99 \pm 0,01$	$100,45 \pm 0,02$	$184,71 \pm 0,01$	$384,22 \pm 0,01$

Figura 5.23 – Resultados dos parâmetros n e σ_{f0} obtidos pelo ensaio de fadiga dinâmica para os cinco materiais estudados

A Figura 5.24 apresenta as curvas de tempo de vida (*lifetime curves*) obtidas para as cinco cerâmicas. Essa curva apresenta a correlação entre o logaritmo do tempo até fratura e o logaritmo da tensão de fratura dos espécimes ensaiados no teste de fadiga dinâmica. A curva obtida a partir da regressão foi estendida até tempos acima de 10 anos para que se possa prever a carga de fratura do material após longos tempos de vida. Para uma melhor visualização, foram plotados os valores médios para cada taxa de carregamento, mas a curva de regressão foi calculada baseando-se, não na média, mas na distribuição de todos os pontos individuais. Observam-se diferenças significativas nas inclinações das curvas da Figura 5.24. A porcelana D e a vitrocerâmica E2 apresentaram as maiores inclinações, enquanto que E1 e IC apresentaram as menores inclinações. É importante notar que existe uma correlação entre a inclinação dessas curvas e os valores de n , de maneira que quanto menor o valor de n , maior a inclinação, indicando uma maior degradação da resistência com o tempo.

A Tabela 5.9 indica os valores de resistência necessários para a fratura em tempos de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) para os cinco materiais estudados. Para todos os tempos,

a porcelana D apresentou os menores valores de resistência, seguida em ordem crescente pela porcelana VM7, vitrocerâmicas E1 e E2 e compósito IC. Tendo-se como base a tensão necessária para a fratura em 1 dia, o valor de resistência para fratura em 10 anos decresceu de 25 a 45%, sendo o a menor e a maior queda registradas respectivamente para IC e D.

Figura 5.24 – Curva de tempo de vida (*lifetime curve*) obtida para os cinco materiais estudados, através da correlação entre log do tempo de fratura e log da tensão de fratura

Tabela 5.9 – Valores de resistência inerte e de tensão de ruptura, em MPa, necessários para fratura dos cinco materiais em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) e diferença, em %, entre os valores de σ_{1d} e σ_{10a}

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
S_i	123	94	167	307	480
σ_{1d}	50	29	74	122	319
σ_{1a}	37	19	55	80	259
σ_{10a}	32	16	49	68	238
Diferença entre σ_{1d} e σ_{10a} (%)	36	45	34	44	25

Para a taxa de carregamento de 1 MPa/s foram ensaiados 30 espécimes de cada material para análise estatística de Weibull. Foram calculados os parâmetros σ_0 (resistência característica, correspondente à probabilidade de falha de 63,2%) e m (módulo de Weibull). A Figura 5.25 apresenta um gráfico $\ln[\ln 1/(1 - P_f)]$ versus $\ln \sigma_f$, em que P_f é a probabilidade de falha e σ_f é a tensão de fratura. O módulo de Weibull, m , está relacionado à inclinação das curvas (quanto maior a inclinação, maior o módulo). A Tabela 5.10 e a Figura 5.26 mostram os valores dos parâmetros de Weibull, σ_0 e m . O módulo de Weibull da porcelana VM7 foi o menor entre todos os materiais, como pode ser evidenciado pela inclinação da curva da Figura 5.25. As vitrocerâmicas E1 e E2 apresentaram valores de m similares, respectivamente, 9,4 e 9,5. Os maiores valores de m foram obtidos para o compósito IC e para a porcelana D, respectivamente 11,2 e 11,7. Com relação à resistência característica, σ_0 , a porcelana D apresentou o menor valor, seguida em ordem crescente pela porcelana VM7, pelas vitrocerâmicas E1 e E2 e pelo compósito IC.

Figura 5.25 – Gráfico de Weibull mostrando os resultados de resistência à flexão biaxial em saliva artificial a 37°C, para a taxa de carregamento de 1 MPa/s. Os valores de m para cada material estão colocados ao lado das curvas

Figura 5.26 – Gráfico mostrando os parâmetros de Weibull, m e σ_0 , para os cinco materiais estudados

Tabela 5.10 – Valores dos parâmetros de Weibull, σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull) com seus respectivos intervalos de confiança de 95%

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
σ_0 (MPa)	76,7 (70,8 – 82,9)	48,8 (47,1 – 50,5)	104,1 (99,6 – 108,6)	189,5 (197,7 – 181,3)	401,4 (386,8 – 416,1)
m	5,2 (3,8 – 7,0)	11,7 (8,6 – 15,8)	9,4 (6,9 – 12,7)	9,5 (6,9 – 12,8)	11,2 (8,2 – 15,1)

A introdução da estatística de Weibull na dependência do tempo e da resistência torna possível a construção do diagrama tensão-probabilidade-tempo, SPT, em que o tempo de vida sob tensão constante para diferentes níveis de probabilidade de falha pode ser estimado a partir dos resultados de ensaio de fadiga dinâmica. As Figuras 5.27 e 5.28 mostram este diagrama para os cinco materiais estudados, em que são plotados $\ln[\ln 1/(1 - P_f)]$ versus $\ln \sigma_A$, em que P_f é a probabilidade de falha e σ_A é a tensão aplicada equivalente para um determinado tempo de falha constante. Como esperado, as curvas de distribuição de Weibull, que indicam o tempo para a fratura são paralelas, pois assumiu-se que o módulo de Weibull não se alterou com o SCG. Para os diagramas abaixo, as linhas representam tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. Os dois últimos tempos equivalem, respectivamente, a aproximadamente 12 dias e a 32 anos.

Figura 5.27 – Diagrama SPT de VM7, D e E1. As linhas representam tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A probabilidade de falha de 63,2% está indicada por linhas pontilhadas

Figura 5.28 – Diagrama SPT de E2 e IC, em que as linhas representam tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A probabilidade de falha de 63,2% está indicada por linhas pontilhadas

5.2.2 Fadiga estática

A Tabela 5.11 mostra os valores médios de tempo para a fratura para as tensões constantes aplicadas para a porcelana D. Para este ensaio foram usadas quatro tensões entre 28 e 42 MPa, equivalentes a 30 e 44% da resistência inerte. Como esperado, percebe-se que os valores de tempo para fratura sofreram um aumento gradativo conforme a tensão aplicada foi diminuída. O que chama a atenção são os valores de tempo bastante elevados de desvio-padrão e coeficientes de variação encontrados para todas as tensões. Para se ter uma idéia da

variação dos tempos para fratura encontrados em cada tensão aplicada, o menor e o maior valor de tempo de falha foram também incluídos na Tabela 5.11. Os valores extremos para tempo de fratura foram: 10,2 s e $11,8 \times 10^6$ s, para a maior e a menor tensão aplicada, respectivamente.

A Figura 5.29 mostra um gráfico que correlaciona tensão aplicada com tempo de fratura. No eixo de tempo, devido aos altos valores, foram representados tempos equivalentes a 1 dia, 1 mês e 3 meses, para que se consiga uma melhor visualização dos tempos de falha. Foi feita uma análise de regressão, sendo uma curva de potência ajustada sobre os valores (conforme a Equação 2.25). A equação da curva ajustada é apontada na Figura 5.29, sendo que o expoente equivale a $-1/n$. Dessa forma, calculou-se o valor de n igual a 31,4. O parâmetro escalar σ_{f0} é dado pelo valor do intercepto da regressão (em tempo de fratura de 1 s), sendo igual a 47 MPa.

Figura 5.29 – Resultados de fadiga estática, correlacionando os valores de tensão aplicada e o tempo para a fratura para a porcelana D. Sobre os pontos foi ajustada uma curva de potência, usada para o cálculo de n

Tabela 5.11 – Tempo para a fratura para as tensões constantes aplicadas. Na primeira linha, valores dispostos em média $\pm$ desvio-padrão (coeficiente de variação). Na última linha, a razão entre a tensão aplicada e a resistência inerte

	Tensão aplicada (MPa)			
	42	38	33	28
t_f (s)	110 $\pm$ 206 (188%)	3.921 $\pm$ 7.841 (200%)	130.140 $\pm$ 245.414 (189%)	5.219.190 $\pm$ 3.583.856 (69%)
Menor t_f (s)	10	216	2.160	1.693.800 (~19,6 dias)
Maior t_f (s)	706	26.640 (~7,4 horas)	683.640 (~7,9 dias)	11.829.240 (~4,5 meses)
σ_A/S_i (%)	44	41	36	30

5.2.3 Fadiga por indentação Vickers (IF)

A Tabela 5.12 apresenta as médias dos tamanhos de trinca ($2c$) para os materiais estudados em função do tempo (0,1 a 100 h). Nota-se que, para todos os materiais, o crescimento da trinca é mais pronunciado nas primeiras horas (até ~10 h). Depois desse

Tabela 5.12 – Tamanhos de trincas (μm) em função do tempo (h) para os materiais estudados. Valores dispostos em média $\pm$ desvio-padrão (coeficiente de variação). A última linha representa a diferença entre os tamanhos finais e iniciais das trincas

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
0,1 h	210 $\pm$ 10 (5%)	245 $\pm$ 15 (6%)	160 $\pm$ 3 (2%)	195 $\pm$ 4 (2%)	234 $\pm$ 6 (2%)
0,3 h	223 $\pm$ 9 (4%)	254 $\pm$ 13 (5%)	167 $\pm$ 3 (2%)	201 $\pm$ 4 (2%)	238 $\pm$ 5 (2%)
1 h	233 $\pm$ 9 (4%)	262 $\pm$ 15 (6%)	172 $\pm$ 2 (1%)	205 $\pm$ 4 (2%)	240 $\pm$ 6 (2%)
3 h	241 $\pm$ 9 (4%)	268 $\pm$ 17 (6%)	175 $\pm$ 3 (1%)	207 $\pm$ 4 (2%)	243 $\pm$ 5 (2%)
10 h	244 $\pm$ 9 (4%)	276 $\pm$ 16 (6%)	176 $\pm$ 1 (1%)	208 $\pm$ 4 (2%)	246 $\pm$ 5 (2%)
30 h	245 $\pm$ 9 (4%)	278 $\pm$ 17 (6%)	177 $\pm$ 2 (1%)	208 $\pm$ 3 (2%)	246 $\pm$ 5 (2%)
100 h	246 $\pm$ 9 (4%)	278 $\pm$ 18 (6%)	178 $\pm$ 2 (1%)	209 $\pm$ 2 (2%)	247 $\pm$ 5 (2%)
d(2c) (%)	17	14	11	7	5

tempo, o tamanho da trinca aumentou em proporções menores. A Tabela 5.12 também indica a porcentagem de crescimento da trinca quando são comparadas as médias de tamanho iniciais e finais. Nota-se que a porcelana VM7 apresentou a maior porcentagem de crescimento da trinca (17%), já a porcelana D e a vitrocerâmica E1 apresentaram um percentual de crescimento intermediário, entre 11 e 14%, e E2 (7%) e IC (5%) apresentaram os menores valores percentuais.

A Figura 5.30 apresenta os resultados típicos obtidos para o ensaio de fadiga por IF, em que são plotados o tamanho da trinca ($2c$) versus tempo. Para todos os materiais, a velocidade de crescimento das trincas diminuiu significativamente em tempo superiores a aproximadamente 10 horas. O ajuste da curva de potência para a determinação de n foi assim realizado considerando o crescimento da trinca até tempos de 10 h para as porcelanas e para o compósito IC. Para as vitrocerâmicas E1 e E2, entretanto, o melhor ajuste se deu para tempos de 3 h, uma vez que a taxa de crescimento das trincas para estes dois materiais variou continuamente. Os valores calculados de n e os valores do coeficiente de correlação (R^2) dos ajustes estão apresentados na Tabela 5.13. Os valores de n determinados variaram entre 20,1 e 66,0. Independente do tempo considerado, o compósito IC apresentou os maiores valores de n , seguido em ordem decrescente pelas vitrocerâmicas E2 e E1 e pelas porcelanas D e VM7, respectivamente. Para a vitrocerâmica E2 também foram calculados os valores de n para as trincas curtas e longas geradas pela indentação Vickers, sendo determinados valores próximos para estas duas condições.

VM7

D

E1

E2

IC

Figura 5.30 – Tamanho médio da trinca radial ($2c$) em função do tempo após a indentação, com curvas de potência ajustadas sobre os resultados médios. As barras de erro correspondem a $\pm$ um desvio-padrão

Tabela 5.13 – Valores determinados do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico, n , pelo método da indentação Vickers e coeficientes de correlação (R^2) das curvas de potência da Figura 5.30

Material		
	n	R^2
VM7	20,1	0,9433
D	25,6	0,9900
E1	25,2	0,9222
E2 (média)	40,2	0,8855
E2 (trincas curtas)	42,0	0,8640
E2 (trincas longas)	39,2	0,8974
IC	66,0	0,9879

Como o crescimento das trincas tendeu a cessar com o passar do tempo, conforme a ponta da trinca ia se afastando da zona de deformação produzida pela indentação, foi possível calcular o limite de fadiga estática (K_{I0}) para os cinco materiais estudados. A Tabela 5.14 mostra os valores de limite de fadiga obtidos, assim como a razão entre o limite de fadiga e a tenacidade à fratura calculada pelo método IF, K_{I0}/K_{Ic} . Para o limite de fadiga, o compósito IC apresentou média estatisticamente maior do que as dos outros materiais, seguido pelas trincas curtas da vitrocerâmica E2 e pelas médias das trincas de E2. As trincas longas de E2 e a vitrocerâmica E1 apresentaram valores estatisticamente semelhantes entre si, sendo o valor obtido para a vitrocerâmica E1 numericamente maior. As porcelanas apresentaram as menores médias, estatisticamente diferentes entre si, sendo a média da porcelana VM7 maior que a da porcelana D. A razão K_{I0}/K_{Ic} ficou entre 0,67 e 0,89, respectivamente, para a porcelana D e para o compósito IC. A Figura 5.31 apresenta curvas de velocidade da trinca em função do fator de intensidade de tensão para os cinco materiais estudados, indicando o limite de fadiga (K_{I0}) e a região I.

Figura 5.31 – Curvas de velocidade da trinca em função do fator de intensidade de tensão, v - K , para os cinco materiais estudados, indicando o limite de fadiga (K_{I0}) e a região I. Os diferentes símbolos representam os resultados obtidos para diferentes indentações

Tabela 5.14 – Valores do limite de fadiga, K_{10} , determinados pelo método da indentação Vickers. Resultados dispostos na forma de média $\pm$ desvio-padrão (coeficiente de variação). Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes – $p > 0,05$. A última linha representa a razão entre o limite de fadiga e a tenacidade à fratura calculada pelo método IF

	Material						
	VM7	D	E1	E2 (médias)	E2 (curtas)	E2 (longas)	IC
K_{10}	0,58 $\pm$ 0,03 (6%) e	0,48 $\pm$ 0,04 (8%) f	0,94 $\pm$ 0,01 (2%) d	1,11 $\pm$ 0,02 (2%) c	1,38 $\pm$ 0,04 (3%) b	0,91 $\pm$ 0,03 (3%) d	2,87 $\pm$ 0,08 (3%) a
K_{10}/K_{Ic}	0,88	0,67	0,78	0,71	0,69	0,72	0,89

5.2.4 Análise fractográfica

A Figura 5.32 apresenta imagens dos padrões macroscópicos das trincas observadas nos espécimes utilizados no ensaio de fadiga dinâmica. Nota-se que todos os materiais, com exceção da vitrocerâmica E2, apresentaram um padrão de fratura similar, com a formação de um ângulo vivo entre as trincas. Porém, para a E2, observou-se um padrão de fratura diferente, com característica semicircular.

Também se observou uma correlação positiva entre o aumento da tensão de fratura e o aumento de número de pedaços fraturados nos espécimes para todos os materiais (Figura 5.33). A vitrocerâmica E2, entretanto, fraturou no mínimo número de pedaços (dois) até a taxa de tensão de 10 MPa/s, mostrando um comportamento atípico em relação às demais cerâmicas investigadas.

Figura 5.32 – Imagens dos padrões macroscópicos de trincas para espécimes fraturados no ensaio de fadiga dinâmica dos cinco materiais estudados

Figura 5.33 – Correlação entre a tensão média de fratura com a média de número de pedaços fraturados dos espécimes para cada taxa de tensão utilizada no ensaio de fadiga dinâmica

A Figura 5.34 apresenta micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da porcelana VM7, utilizados no ensaio de fadiga dinâmica. Em (a), as setas indicam o defeito iniciador da fratura, com formato semi-elíptico. Nota-se que, para esta porcelana, a superfície de fratura apresentou-se relativamente lisa, como já era esperado pelo fato deste material ser constituído majoritariamente por fase vítrea. Entretanto, alguns aspectos fractográficos chamam a atenção nesta superfície. Na lateral do defeito iniciador, tanto para a direita como para a esquerda, percebem-se linhas de *hackle* (indicadas pela letra H), que correm na direção de propagação do defeito, apontando para a origem da fratura, separando regiões paralelas, mas não co-planares da superfície da trinca. Também é possível perceber a presença de marcas de esteira (*wake hackles*, indicadas por WH), que são linhas de *hackle* que se iniciam a partir de singularidades como, por exemplo, poros ou cristais, localizados na frente de propagação das trincas. Uma vez que estas linhas indicam a direção de propagação dos defeitos, elas são de grande valia na indicação do local de origem da falha. Pode-se também verificar a presença de linhas de Wallner (*Wallner lines*, indicadas na Figura por WL), que são representadas por marcas com contornos semelhantes ao de ondas, causadas pela mudança temporária de plano da frente de propagação da trinca, em função de uma perturbação local no campo de tensões ou da presença de inclusões e descontinuidades (FRÉCHETTE, 1990).

Durante o crescimento subcrítico de trincas, o defeito inicial se propaga de maneira lenta e estável até atingir o tamanho crítico para a fratura. Sendo assim, é possível se encontrar, durante a análise fractográfica, uma zona de transição entre a região de propagação lenta da trinca (SCG) e de propagação rápida (fratura), representada pela linha pontilhada na Figura 5.34 (b). Para este material, esta região é melhor visualizada em menores aumentos, em virtude da falta de contraste entre estas regiões. O mesmo aconteceu com a região do defeito inicial que, para estes espécimes, pode ser identificado pela formação de uma microtrinca, gerada pela concentração de poros na superfície (Figura 5.34 (c)). Como esta porcelana não apresenta partículas de segunda fase, as trincas geradas por uma indentação Vickers também se propagam praticamente retas, sem sofrerem deflexões ou mudanças de direção de propagação. Esta observação está de acordo com as características fractográficas encontradas nas superfícies de fratura que, pelo descrito acima, apresenta-se bastante lisa.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.34 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da porcelana VM7: (a) defeito iniciador da fratura; (b) zona de transição entre região de propagação lenta e rápida e (c) região do defeito inicial

A Figura 5.35 mostra imagens de MEV da superfície de fratura de espécimes da porcelana com leucita D utilizados no ensaio de fadiga dinâmica. Em (a), as setas indicam o defeito iniciador da fratura, com formato semi-elíptico, sendo indicado pela presença de linhas de *hackle* (H). Neste material, percebe-se que a superfície de fratura apresentou-se mais irregular e rugosa, quando comparada à da porcelana VM7 (Figura 5.34 (a)). Este fato também já era esperado, uma vez que a presença de partículas de segunda fase traz um efeito de reforço para o material, causando deflexão e mudança de direção de propagação da trinca,

diminuindo o fator de intensidade de tensão na sua ponta. Sinais de deflexão de trincas também foram encontrados nas trincas radiais geradas por uma indentação Vickers, como mostra a Figura 5.35 (f). Nesta imagem, a seta indica uma trinca se defletindo ao encontrar um aglomerado de cristais de leucita.

Figura 5.35 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da porcelana D: (a) defeito iniciador da fratura identificado por setas; (b) zona de transição entre região de propagação lenta e rápida; (c) região lenta; (d) região rápida; (e) defeito inicial identificado por setas e (f) padrão de propagação das trincas geradas a partir de uma indentação Vickers, em que a seta indica deflexão de trinca

Para facilitar a visualização das fases vítrea e cristalina, algumas superfícies de fratura foram condicionadas com HF 2% por 15 s, para revelar a microestrutura. Na Figura 5.35 (b) é possível perceber a heterogeneidade microestrutural característica desta porcelana, com a presença de grandes áreas de matriz vítrea, circundando aglomerados de partículas de leucita. Esta imagem evidencia a zona de transição entre a região de propagação lenta e rápida da trinca, representada pela linha pontilhada. As Figuras 5.35 (c) e (d) mostram, respectivamente, as regiões de propagação lenta e rápida da trinca, indicando que não houve diferença no padrão de propagação entre estas duas regiões. Em ambas as imagens também se observam marcas de esteira (*wake hackles*, WH), indicando a direção de propagação do defeito. Na Figura 5.35 (e), apesar da presença de contaminação próxima ao local de origem, pode-se identificar o defeito inicial, antes do crescimento de trinca subcrítico, evidenciado por setas. Neste caso, a falha parece ter ocorrido a partir de um aglomerado de cristais de leucita, com grandes regiões de matriz vítrea a sua volta.

A Figura 5.36 mostra imagens de MEV da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E1. Em (a), as setas indicam o defeito iniciador da fratura, com formato semi-elíptico e marca de esteira saindo de um poro (WH) indica aproximadamente a origem da fratura. Assim como para a porcelana D, percebe-se também aqui que a superfície de fratura apresentou maior grau de rugosidade, pela presença de partículas de segunda fase, embora esta superfície tenha se apresentado menos rugosa do que a da porcelana D (Figura 5.35 (a)). Também para a vitrocerâmica E1, a presença de leucita promoveu o fenômeno de deflexão das trincas, evidenciado pela irregularidade da superfície de fratura e, em menor grau, pelo padrão de propagação das trincas radiais geradas por uma indentação Vickers (Figura 5.36 (f)).

Para revelar a microestrutura, algumas superfícies de fratura foram condicionadas com HF 2% por 15 s. Na Figura 5.36 (b) é possível perceber a distribuição mais homogênea de cristais de leucita em comparação com a porcelana D, além de evidenciar a zona de transição entre a região de propagação lenta e rápida da trinca, representada pela linha pontilhada. Nota-se que, mais uma vez, não houve diferença no padrão de propagação entre estas duas regiões, estando apenas a região lenta registrada em maior aumento na Figura 5.36 (c), em que se observam muitas marcas de esteira (*wake hackles*, WH) a partir de cristais de leucita, indicando a direção de propagação do defeito. Em (d), pode-se identificar o defeito inicial, circundado por setas. Apesar de o material ser caracterizado por apresentar uma dispersão mais homogênea das partículas de leucita, a falha parece ter ocorrido a partir de uma região em que ocorreu um maior adensamento destas partículas, deixando regiões com

predominância de matriz vítrea a sua volta. Outras áreas similares, com maior predominância de fase amorfa, podem ser encontradas nos arredores do defeito inicial, indicadas por setas na Figura 5.36 (e).

Figura 5.36 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E1: (a) defeito iniciador da fratura identificado por setas; (b) zona de transição entre região de propagação lenta e rápida; (c) região lenta; (d) defeito inicial identificado por setas; (e) região próxima ao defeito inicial, em que as setas indicam áreas com maior presença de fase vítrea e (f) padrão de propagação das trincas geradas a partir de uma indentação Vickers

Com relação à análise fractográfica da vitrocerâmica E2, a Figura 5.37 mostra micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E2. Em (a), as setas indicam a origem da fratura, com formato semi-elíptico. A superfície de fratura apresentou-se bastante irregular, com diferentes níveis de superfície, indicando uma possível mudança de plano de propagação da trinca. Esta evidência aparece também na imagem (b), em que se observam linhas de *twist hackle* (TH). Estas linhas mostram porções separadas da superfície da trinca, indicando a ocorrência de um movimento de rotação em relação ao plano de propagação, ocasionada por uma mudança em relação ao principal campo de tensão.

O padrão de propagação da trinca radial gerada por uma indentação Vickers (Figuras 5.38 (b) e (c)) mostra que a trinca se propaga preferencialmente pela matriz vítrea e pela interface matriz-cristal, evidenciando que, neste material, a interface entre as fases é relativamente fraca. Esta característica, neste caso, foi favorável, já que permitiu a deflexão da trinca, identificada como o principal mecanismo de tenacificação nesta vitrocerâmica. A ocorrência de deflexão de trinca também foi confirmada pela grande irregularidade da superfície de fratura e pelo predomínio de um padrão de fratura intergranular (Figuras 5.37 (a), (b) e (f)). Entretanto, em cristais de maior tamanho, também foram observadas evidências de fratura transgranular (Figuras 5.35 (e) e 5.38 (a)).

Além da deflexão, outro mecanismo de tenacificação parece estar presente neste material, o ponteamto de trinca (*crack bridging*), indicado pela seta na Figura 5.38 (c). Neste mecanismo, a fase cristalina (neste caso, os cristais alongados de dissilicato de lítio) faz a união entre as duas superfícies da trinca, suportando parcialmente a carga aplicada, reduzindo a intensidade da tensão na ponta da trinca.

Apesar de o defeito inicial ter sido localizado, não foi possível identificar pelas imagens o motivo pelo qual a trinca teria se propagado a partir dali (Figuras 5.37 (b) e (c)). Em (c), também é mostrada a zona de transição entre a região de propagação lenta e rápida da trinca, representada pela linha pontilhada. Em menor aumento, parece não haver diferença entre as duas regiões de propagação da trinca, entretanto, em maiores aumentos, percebe-se que, na região lenta (Figura 5.37 (d)), as partículas alongadas de dissilicato de lítio aparentaram ter menor tamanho, indicando, possivelmente, que a trinca tenha se propagado em um plano diferente daquele observado para a fratura rápida (Figura 5.37 (e)), quando os cristais parecem ter maior comprimento. A Figura 5.37 (f), também referente à região rápida de propagação da trinca, mostra, além de linhas de *twist hackle*, indicando mudança de plano durante a propagação da trinca, alguma tendência de alinhamento dos cristais de dissilicato de

lítio na espessura do espécime. Em (g), observa-se em detalhe um dos cristais de dissilicato de lítio envolvidos por matriz vítrea. Eles apresentam-se como partículas alongadas e facetadas, entretanto, como esta imagem foi obtida na superfície de fratura, não é possível afirmar se esta é uma característica do próprio cristal ou se é um plano de clivagem, obtido durante a propagação da trinca.

Figura 5.37 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes da vitrocerâmica E2: (a) defeito iniciador da fratura identificado por setas; (b) região próxima ao defeito inicial; (c) zona de transição entre região de propagação lenta e rápida; (d) região lenta; (e) e (f) região rápida

Figura 5.38 – Micrografias eletrônicas de varredura da vitrocerâmica E2: (a) detalhe de um cristal de dissilicato de lítio na superfície de fratura; (b) e (c) padrão de propagação das trincas geradas a partir de uma indentação Vickers, em que a seta indica ponteamento de trinca

A Figura 5.39 mostra micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes do compósito IC. Em (a), as setas indicam a origem da fratura, com formato semi-elíptico. Na região acima da origem, a imagem também mostra a presença de defeitos de processamento (indicados pela sigla Def), neste caso, provavelmente, resultantes de falha na infiltração do vidro. A superfície de fratura apresentou-se bastante irregular, assim como observado para a vitrocerâmica E2 (Figura 5.37 (a)), indicando que o mecanismo de tenacificação por deflexão de trinca também está presente neste material, como mostram as imagens do padrão de propagação das trincas radiais geradas por uma indentação Vickers (Figura 5.40 (a) e (b)). Porém, em (b), nota-se que, apesar da trinca se defletir e mudar de direção contornando alguns grãos de alumina, em muitos casos, a trinca passa pelo meio do cristal. Tal evidência sugere que, na superfície de fratura, seria freqüente a ocorrência de um padrão de fratura transgranular de grãos de alumina (indicada por TG), como confirmado nas Figuras 5.36 (b) a (f). Assim como na vitrocerâmica E2, o compósito IC também apresentou evidências de ponteamento de trincas, indicado pela seta nas Figura 5.40 (b). Apesar de o

defeito inicial ter sido localizado, devido à presença de contaminação na região, não foi possível identificar o motivo pelo qual a trinca teria iniciado sua propagação. Não se observou diferença entre os padrões de propagação lenta e rápida, sendo a região rápida mostrada em (c).

Figura 5.39 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes do compósito IC: (a) defeito iniciador da fratura identificado por setas e defeitos de processamento, indicados por Def; (b) região próxima ao defeito inicial, em que as setas indicam padrão de fratura transgranular; (c) região de fratura rápida; (d) detalhe de um grão de alumina com fratura transgranular; (e) e (f) imagens de elétrons secundários e retro-espalhados de um detalhe da região rápida

Figura 5.40 – Micrografias eletrônicas de varredura do padrão de propagação das trincas geradas a partir de uma indentação Vickers do compósito IC: (a) em menor aumento, mostrando padrão de fratura predominantemente transgranular e (b) detalhe indicando deflexão das trincas ao redor de grãos de alumina e ponteamto de trinca, indicado pela seta

A superfície de fratura revelou a microestrutura da seção transversal do compósito IC, em que se observa uma tendência das partículas alongadas estarem paralelas à superfície plana do disco (Figura 5.39 (c) e (d)). A imagem de MEV de elétrons retro-espalhados (Figura 5.39 (f)) indicou elevada fração de fase vítrea na superfície de fratura, mais do que a observada na superfície polida (Figura 5.15), indicando que a fratura se propagou preferencialmente por esta fase. Esta observação reforça a interpretação de que a deflexão de trincas é um dos principais mecanismos de tenacificação que atuam no compósito IC.

A Figura 5.41 apresenta imagens de detalhes da superfície de fratura do compósito IC. Foram feitas análises por EDS nas regiões numeradas em (a). Os elementos encontrados na região 1 indicam que esta área é composta apenas por vidro, sendo o espectro obtido próximo do apresentado na Figura 5.16 (b), entretanto, deve-se notar que o espectro apresentado nesta Figura também indicou a presença de sódio, que não havia sido identificado anteriormente. Nas regiões 2 e 3 foram encontrados apenas Al e O, indicando serem grãos de alumina. Observando-se a região 4 na imagem (b), de elétrons retro-espalhados, tem-se a impressão de que esta é uma área constituída apenas por fase vítrea. Contudo, o resultado da análise por EDS mostra que, possivelmente, abaixo do vidro, encontra-se um grão de alumina. Isso indica que, neste local, a trinca se propagou pela fase vítrea e não pela interface entre vidro e cristal. Este fato, somado às evidências de fratura transgranular, tanto nas trincas geradas por indentação Vickers como na superfície de fratura, indicam a existência de uma boa união na interface entre as fases vítrea e cristalina.

Figura 5.41 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes do compósito IC, mostrando detalhes da região rápida: (a) e (b) imagens de elétrons secundários e retro-espalhados, em que os números indicam as regiões em que foi realizada análise de EDS

As Figuras 5.42 (a) e (b) mostram a presença de grandes defeitos volumétricos encontrados na superfície de fratura do compósito IC, na região rápida, longe do local de origem. Estes defeitos maiores parecem ser resultado do arrancamento ou do destacamento de partículas grandes de alumina durante a fratura. Além disso, nestas duas imagens, nota-se a presença de muitos defeitos de menor tamanho devidos, possivelmente, a falhas na infiltração de vidro. As Figuras (c) e (d) mostram a formação de microtrincas, principalmente ao redor de partículas de alumina. Provavelmente, essas microtrincas se formaram durante o resfriamento, depois do ciclo de infiltração do vidro, pela diferença de coeficiente de expansão térmica

entre as fases vítrea e cristalina. É importante ressaltar que, apesar da presença de alta fração de defeitos, este compósito apresentou boas propriedades mecânicas, sendo determinados neste estudo, elevados valores de resistência à flexão biaxial (480 MPa, Tabela 5.7) e tenacidade à fratura (2,91 e 3,87 MPa.m^{1/2} para discos e barras, respectivamente, Tabela 5.5).

Figura 5.42 – Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de espécimes do compósito IC: (a) e (b) defeitos de processamento; (c) e (d) imagens de elétrons secundários e retro-espalhados evidenciando microtrincas ao redor de partículas de alumina

A Figura 5.43 mostra gráficos correlacionando tensão de fratura com o inverso da raiz quadrada do tamanho do defeito (a , profundidade da semi-elipse) encontrado na análise fractográfica. Para cada material, foram analisadas 20 superfícies de fratura em microscópio óptico, sendo 3 espécimes de cada taxa de carregamento, incluindo os espécimes de resistência inerte, e 5 espécimes para a taxa de carregamento de 1 MPa/s. Como era de se esperar, com o aumento do tamanho de defeito, principalmente nas taxas de carregamento mais lentas, houve uma diminuição na tensão de fratura. Para as duas porcelanas, foram encontrados os maiores tamanhos de defeitos, com médias de 263 e 358 µm para VM7 e D, respectivamente. Para as vitrocerâmicas, os defeitos tinham um tamanho médio de 180 e 111

μm , respectivamente, para E1 e E2. O compósito IC apresentou o menor tamanho de defeito em pequena faixa de variação de tamanho, apresentando uma média de 65 μm .

Figura 5.43 – Gráficos correlacionando tensão de fratura, em MPa, com o inverso da raiz da profundidade do defeito, a , em μm .

A análise fractográfica também foi realizada para os espécimes ensaiados em fadiga estática. Doze superfícies de fratura foram analisadas, sendo três para cada tensão aplicada. Os defeitos foram todos superficiais e com formato semi-elíptico, assim como os apresentados na Figura 5.35 (a). Os tamanhos médios de defeitos críticos encontrados para as quatro tensões aplicadas (42, 38, 33 e 28 MPa, respectivamente) foram: 207, 240, 267 e 300 μm .

6 DISCUSSÃO

6.1 Microestrutura e propriedades mecânicas

6.1.1 Efeito do módulo de elasticidade (E) nas propriedades mecânicas

Os resultados de módulo de elasticidade e dureza obtidos neste estudo para as cinco cerâmicas encontram-se próximos aos descritos na literatura, como pode ser observado na Tabela 2.1. Contudo, não se observou correlação entre estas duas propriedades, indicando que o aumento no módulo de elasticidade não levou a um aumento na dureza Vickers, como mostrado na Figura 6.1 (a). Entretanto, chama a atenção o valor de dureza relativamente baixo (5,8 GPa) obtido para a vitrocerâmica E2. Esperava-se dureza maior de um material utilizado para a confecção de infra-estruturas para coroas e próteses fixas de pequena extensão até a região de pré-molar. Uma das possíveis explicações para este fato seria a de que o próprio cristal de dissilicato de lítio teria uma baixa dureza e, uma vez que o material apresenta um conteúdo cristalino relativamente alto (60% em volume), essa baixa dureza do cristal se refletiria na vitrocerâmica como um todo, pois durante o ensaio o indentador Vickers deforma parte da matriz vítrea e muitos cristais conjuntamente. Por outro lado, entre todos os materiais estudados, o E2 é o que apresenta o valor de dureza mais próximo ao do esmalte, 4,9 GPa (MAHONEY et al., 2000). Por ser um material de infra-estrutura, não deveria se esperar que ocorresse contato direto deste material com o esmalte dental, mas em regiões posteriores ou em conectores, onde uma maior resistência é necessária, pode-se optar por não se utilizar uma porcelana de recobrimento, fazendo com que o material de infra-estrutura fique exposto, em contato com os dentes antagonistas (ESQUIVEL-UPSHAW et al., 2006).

Os valores de dureza mais altos apresentados por materiais que ficam em contato direto com o esmalte, como as porcelanas e a vitrocerâmica E1 (ao redor de 8,0 GPa), são um indicativo de que estes materiais causam um desgaste do esmalte antagonista, fato este já comprovado por outros estudos (ELMARIA et al., 2006; OH; DELONG; ANUSAVICE, 2002). Dessa forma, quando esses materiais são utilizados, o desgaste do dente antagonista pode ser minimizado fazendo-se um bom polimento da peça protética. Superfícies rugosas, como as deixadas por pontas diamantadas durante as etapas de prova, em um material com alta dureza, podem levar a um maior desgaste do esmalte em dentes antagonistas (OH; DELONG; ANUSAVICE, 2002).

O efeito do módulo de elasticidade (E) na tenacidade à fratura (K_{Ic}) pode ser observado quando são comparadas as Equações 2.6 e 2.7. Substituindo o termo γ_f , energia de superfície de fratura, que considera todos os meios de dissipação de energia (WACHTMAN, 1996), incluindo os mecanismos de tenacificação (Equação 2.8), no lugar de γ_s (energia de superfície) na Equação 2.6, a dependência de K_{Ic} e E é dada na condição de deformação plana por:

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{2E\gamma_f}{(1-\nu^2)}} \quad (6.1)$$

onde ν é o coeficiente de Poisson. Para os dados obtidos neste trabalho, observou-se uma correlação positiva entre estas variáveis, K_{Ic} e $E^{1/2}$ (Figura 6.1 (b)), conforme previsto pela Equação 6.1. A partir desta equação, foi calculada a energia de superfície de fratura (γ_f) para cada material, com base nos resultados de K_{Ic} e E determinados experimentalmente. É importante ressaltar que as correlações e os cálculos realizados neste capítulo são feitos, sempre que necessário, utilizando os valores de K_{Ic} determinados para espécimes em forma de disco no ensaio IS. Os valores de γ_f encontrados foram 3,2 e 5,0 J/m² para as porcelanas VM7 e D, 6,7 e 15,7 J/m² para as vitrocerâmicas E1 e E2 e 14,5 J/m² para o compósito IC. Tentou-se fazer correlações entre γ_f e diversas propriedades, entretanto, somente a correlação com a fração volumétrica de cristais apresentou bom ajuste (Figura 6.1 (c)).

A tenacidade à fratura, como mostrado pela Equação 6.1, é função do módulo de elasticidade (E) e da energia de superfície de fratura (γ_f). Em uma tentativa de se verificar qual destes dois parâmetros apresenta maior influência na determinação do valor de K_{Ic} , foi plotado um gráfico, correlacionando γ_f/E com K_{Ic} (Figura 6.1 (d)). Nota-se que, para a vitrocerâmica E2, γ_f teve grande influência na determinação de K_{Ic} . Por outro lado, para o compósito IC, que apresentou valor de γ_f próximo da vitrocerâmica E2, este parâmetro não teve tanta influência, estando sua relação γ_f/E próximo do valor encontrado para a porcelana vítrea VM7. Isto mostra que, para o IC, o módulo de elasticidade foi o fator principal que definiu K_{Ic} .

A partir dos valores determinados de E e γ_f , pode-se dizer que, para a porcelana D e a vitrocerâmica E1 com leucita, os valores relativamente baixos de tenacidade à fratura (0,84 e 0,96 MPa.m^{1/2}, respectivamente) podem estar relacionados aos baixos valores de E e γ_f . Já a vitrocerâmica E2 apresenta um valor intermediário de K_{Ic} (1,81 MPa.m^{1/2}) devido ao valor relativamente baixo de E e alto valor de γ_f . O compósito alumina-vidro IC apresenta um valor de K_{Ic} relativamente alto (2,81 MPa.m^{1/2}) em função dos altos valores de E e γ_f .

Figura 6.1 – Gráficos de correlação para as cinco cerâmicas estudadas entre: (a) dureza Vickers, HV , e módulo de elasticidade, E , (b) tenacidade à fratura, K_{Ic} , e módulo de elasticidade, E , (c) energia de superfície de fratura, γ_f , e fração volumétrica de cristais e (d) γ_f/E e K_{Ic}

6.1.2 Efeito da microestrutura na tenacidade à fratura (K_{Ic})

Neste trabalho, um dos testes escolhidos para determinar a tenacidade à fratura, K_{Ic} , foi o teste de fratura por indentação (IF). Este método apresenta algumas vantagens sobre outros ensaios como, por exemplo, a utilização de pequena quantidade de material para a construção dos espécimes e a necessidade de um número reduzido de espécimes para a obtenção de resultados (SCHERRER; DENRY; WISKOTT, 1998; FISCHER; MARX, 2002). Porém, entre as desvantagens deste ensaio, pode-se citar a ocorrência do crescimento de trinca subcrítico, o que pode resultar em valores de tenacidade à fratura menores do que os reais, uma vez que as trincas podem crescer no tempo decorrido entre a realização da indentação e a medição das trincas (SCHERRER; DENRY; WISKOTT, 1998; ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a). O ensaio de IS para a determinação da tenacidade à fratura apresenta a vantagem de não necessitar da medição do tamanho das trincas geradas pela indentação Vickers, entretanto, em alguns casos, muitas cargas de indentação precisam ser testadas

(SCHERRER; DENRY; WISKOTT, 1998). Este ensaio foi escolhido pela possibilidade de se ensaiar barras e discos, em flexão de três pontos e biaxial, respectivamente, permitindo-se comparar o valor obtido em discos com o determinado pelo ensaio IF e verificar diferenças com relação à forma do espécime.

Quando os valores de K_{Ic} obtidos pelos dois ensaios (IF e IS) são comparados, é possível notar que as porcelanas VM7, D e a vitrocerâmica E2 apresentaram valores numericamente menores de K_{Ic} pelo método IF, quando comparados com os valores obtidos para espécimes em forma de disco pelo método IS, entretanto, essa diferença só foi estatisticamente significativa para a E2. Como sugerido por Albakry, Guazzato e Swain (2003b, 2004b), este resultado é uma indicação que a E2 pode apresentar uma maior susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico. Estes autores também verificaram que, para este material, os valores de K_{Ic} determinados por IF eram cerca de 45% menores do que os determinados por IS, fato atribuído à ocorrência de crescimento de trinca subcrítico.

A Figura 6.2 mostra as correlações encontradas com relação à tenacidade à fratura. Em (a), nota-se que a tenacidade à fratura tendeu a aumentar com o aumento da fração volumétrica de cristais. Esta relação já havia sido observada para porcelanas com diferentes conteúdos de leucita (QUINN; SUNDAR; LLOYD, 2003; YOSHIMURA et al., 2005; CESAR et al., 2006), mas, no presente estudo, ela também se confirmou para uma gama maior de materiais cerâmicos, incluindo vitrocerâmicas e compósito cerâmica-vidro. As análises da superfície de fratura para todas as cerâmicas estudadas, com exceção da porcelana VM7, mostraram-se rugosas e irregulares (Figuras 5.35 a 5.37 e 5.39), indicando que este mecanismo de tenacificação por deflexão das trincas está presente nestes materiais. Sinais de deflexão também foram vistos nos padrões de propagação das trincas geradas por indentação Vickers (Figuras 5.35 (f), 5.36 (f), 5.38 (b) e (c) e 5.40 (b)). Isto mostra que a presença de partículas cristalinas efetivamente confere um efeito de reforço para o material. Assim, os resultados de caracterização microestrutural (fração volumétrica de cristais), associados às evidências fractográficas, apontam a deflexão de trincas como um dos importantes mecanismos de tenacificação para estes materiais que apresentam como característica comum uma fração volumétrica de fase vítrea maior que cerca de 30%.

Figura 6.2 – Correlações entre: (a) K_{Ic} e fração volumétrica de cristais e (b) resistência inerte, S_i , e K_{Ic}

A tenacidade à fratura também parece ser influenciada pelo tamanho médio de partículas, já que, pelo mecanismo de deflexão de trincas, é esperado que maiores tamanhos de partículas levem a maiores valores de tenacidade à fratura (RICE, 2000). Neste estudo, as partículas alongadas de dissilicato de lítio na vitrocerâmica E2 apresentaram comprimento de até $\sim 10 \mu\text{m}$ (Figura 5.14) e as partículas grandes no compósito IC apresentaram dimensões de até $\sim 20 \mu\text{m}$ (Figura 5.17), maiores do que o tamanho médio dos cristais de leucita da porcelana D e da vitrocerâmica E1, respectivamente $0,7$ e $1,1 \mu\text{m}$ (Tabela 5.3). Dessa forma, a maior tenacidade à fratura determinada para E2 e IC ($1,81$ e $2,91 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente), em comparação com a vitrocerâmica E1 e a porcelana D ($0,96$ e $0,84 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente), pode ser atribuída não só à maior fração volumétrica de cristais, mas também ao maior tamanho de partículas. O mesmo raciocínio pode ser usado para o fator de forma da partícula. Os altos valores de K_{Ic} determinados para a vitrocerâmica E2 e para o compósito IC podem, mais uma vez, ser função não apenas da alta fração cristalina, mas também serem resultado da presença de partículas com alto fator de forma (respectivamente, $7,2$ e $4,6$). Rice (2000) mostra que para uma mesma fração volumétrica de partículas, a tenacidade à fratura tende a aumentar quando estão presentes partículas com maior fator de forma, de maneira que maiores valores de K_{Ic} são obtidos para partículas alongadas (*rods*) e plaquetas, em comparação com partículas esféricas.

Para os dois materiais de maior fração de cristais, a vitrocerâmica E2 e o compósito IC, também se observou um outro mecanismo de tenacificação, o ponteamto (*bridging*) de trincas (Figuras 5.38 (c) e 5.40 (b)). Neste mecanismo, o aumento de K_{Ic} resulta geralmente da presença de uma fase adicional no material (neste caso, cristais alongados de dissilicato de lítio na vitrocerâmica E2 e plaquetas de alumina no compósito IC) que faz a união entre as

duas superfícies da trinca. Esses ligamentos presentes na trinca suportam parcialmente a carga aplicada, reduzindo a intensidade da tensão na ponta da trinca (ANDERSON, 1991). Este mecanismo tenacificador de ponteamto de trinca já havia sido descrito para o compósito IC (GUAZZATO et al., 2002), mas não para a vitrocerâmica E2.

Como pode ser observado na Figura 6.2 (a), comparando-se a vitrocerâmica E2 com o compósito IC, um pequeno aumento na fração volumétrica de cristais levou a um grande aumento na tenacidade à fratura. Como estes dois materiais apresentaram valores de energia de superfície de fratura próximos, este aumento de K_{Ic} para o IC pode estar relacionado ao fato da alumina parcialmente sinterizada formar um corpo rígido (com módulo de elasticidade relativamente alto, igual a 276 GPa), reforçando muito este compósito. Em contrapartida, na vitrocerâmica E2, as partículas de dissilicato de lítio, mesmo em fração elevada, encontram-se soltas, dispersas na matriz vítrea, não conferindo, portanto, o mesmo grau de reforço obtido com os cristais de alumina no compósito IC. Na Figura 6.2 (b), que mostra a correlação entre tenacidade à fratura e resistência inerte, percebe-se que a resistência inerte aumentou com o aumento da tenacidade à fratura do material. Este tipo de correlação linear entre estas duas propriedades mecânicas já havia sido descrito na literatura para materiais frágeis, como as cerâmicas (MUNRO; FREIMAN, 1999; CESAR et al., 2006).

6.1.3 Efeito da anisotropia microestrutural na tenacidade à fratura (K_{Ic})

À vista dos resultados de tenacidade à fratura apresentados na Tabela 5.5, nota-se que a porcelana D e a vitrocerâmica E1 apresentaram valores de K_{Ic} próximos para discos, pelos métodos IF e IS, e para barras, indicando que estas duas cerâmicas são isotrópicas. Para a vitrocerâmica E2, durante a realização do ensaio IF em discos, observou-se que as duas trincas radiais geradas a partir dos vértices de uma mesma indentação Vickers apresentavam comprimentos diferentes, apresentando uma relação c_2/c_1 de 1,35. A literatura já indicava esta possibilidade para espécimes em forma de barra, quando ocorre o alinhamento preferencial do maior eixo dos cristais alongados de dissilicato de lítio paralelamente ao maior eixo da barra (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003b; ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2004b).

Com relação a espécimes na forma de disco, a literatura não é clara quanto à ocorrência de alguma forma de orientação preferencial dos cristais na vitrocerâmica E2. Albakry, Guazzato e Swain (2003b) foram os primeiros a reportar as diferenças em relação às propriedades mecânicas e microestruturais para este material, em função da forma do

espécime. Neste trabalho, os autores utilizaram três metodologias para a determinação da tenacidade à fratura deste material: IF (espécimes em forma de barra) e IS (com espécimes em forma de disco e de barras). Para o IF, os autores determinaram valores de K_{Ic} de 1,16 e 1,53 MPa.m^{1/2}, respectivamente para as trincas longas e curtas obtidas em barras, o que representa uma diferença de aproximadamente 31% nos valores de K_{Ic} . Para o ensaio de IS, a diferença de valores de K_{Ic} entre discos e barras foi de cerca de 26%, sendo maior para as barras. Estes resultados indicam claramente que, para este material, a forma do espécime a ser ensaiado tem influência nos resultados obtidos. Para explicar essas diferenças, os autores realizaram análises de difração de Raios X (DRX) nas superfícies de fratura de discos, barras, na pastilha fornecida pelo fabricante e nos *sprues* recuperados depois de processo de injeção. Para *sprues* e barras, os padrões de difração foram muito semelhantes, sendo os picos dominantes relativos aos planos cristalinos (111) e (002) do dissilicato de lítio. Os padrões de difração para as pastilhas antes da prensagem e as superfícies de fratura de discos também foram semelhantes entre si, e indicavam não haver uma orientação preferencial para os cristais de dissilicato de lítio. Os mesmos autores, em um trabalho subsequente (ALBAKRY, GUZZATO; SWAIN, 2004b), em que foi determinada a tenacidade à fratura pelo método IF em discos e barras, verificaram que os discos também apresentavam alguma forma de alinhamento dos cristais, mas que eles pareciam estar “menos organizados” e distribuíam-se em direções ligeiramente diferentes do que aquelas observadas nas barras. Por isso, o alinhamento em discos foi considerado como sendo mais complexo do que o observado em barras. Os autores sugeriram que, ao deixar a região do *sprue*, os cristais que viriam alinhados encontravam uma cavidade de diâmetro muito maior e de espessura limitada, fazendo com que eles se espalhassem radialmente para ocupar a cavidade do molde de forma circular.

A observação direta da tendência de alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio em MEV mostrou-se um tanto difícil, devido à pequena espessura das partículas (até ~1 µm) e ao grau de alinhamento não ser elevado (Figura 5.12). Sendo assim, no presente estudo, para se verificar se as diferenças entre os tamanhos das trincas foram devidas a algum tipo de alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio, um espécime em forma de disco, em que a localização do canal de alimentação foi marcada como referência do sentido da injeção, foi indentado sequencialmente, seguindo-se direções paralelas e perpendiculares ao sentido da injeção. A localização das indentações e do canal de alimentação está esquematizada na Figura 6.3 (a). A partir da observação do tamanho e da orientação das trincas geradas em todo o espécime, foi possível se determinar um alinhamento preferencial dos cristais de dissilicato de lítio.

Figura 6.3 – Desenho esquemático mostrando: (a) o sentido da injeção, indicado pela seta, e a localização das indentações realizadas em um disco; (b) o possível alinhamento preferencial dos cristais de dissilicato de lítio

Nas indentações realizadas no centro do espécime (1 a 4), paralelas ao sentido de prensagem, observou-se que as trincas geradas não apresentavam inclinações, i.e., eram ortogonais, sendo que as trincas perpendiculares ao sentido da prensagem eram mais longas do que as trincas em direção paralela (Figura 6.4 (a) e (b), que representam as indentações 1 e 2). Isso indica que, nesta região central, paralela ao sentido de prensagem, os cristais de dissilicato de lítio estão com seu maior eixo orientado perpendicularmente ao sentido de prensagem. Com relação às indentações localizadas perpendicularmente ao sentido de prensagem (5 a 8), observou-se que as trincas apresentavam-se mais inclinadas, quanto mais afastadas se encontravam do centro do espécime (Figura 6.4 (c) e (d), que representam as indentações 7 e 5). A partir das observações feitas, pode-se inferir que o alinhamento preferencial dos cristais nesta vitrocerâmica é como o esquematizado na Figura 6.3 (b).

Esse tipo de alinhamento (Figura 6.3 (b)) pode ser explicado pela pressão exercida pelo êmbolo durante o processo de injeção. Em um espécime em forma de disco, quando os cristais de dissilicato de lítio saem do *sprue* e encontram uma cavidade com diâmetro muito maior que o do canal de alimentação, pode ocorrer, em um momento inicial, um regime turbulento no fluxo da cerâmica que, a alta temperatura, encontra-se em um processo de escoamento viscoso para dentro da cavidade do molde. Nesse regime pode ocorrer a aleatorização do sentido preferencial de orientação dos cristais, adquirido durante a passagem forçada pelo canal de alimentação. Com os cristais orientados aleatoriamente, a pressão contínua exercida pelo êmbolo tende a fazer com que o maior eixo dos cristais alinhe-se perpendicularmente à pressão de compactação exercida, sendo que a redistribuição da pressão, a partir do ponto de injeção, leva a uma variação angular da direção de compactação, do centro para as laterais do disco (Figura 6.3 (b)). Este mecanismo explicaria o padrão de

alinhamento semicircular dos cristais alongados de dissilicato de lítio, como indicado na Figura 6.3 (b).

Figura 6.4 – Micrografias ópticas das indentações 1, 2, 7 e 5, respectivamente (a), (b), (c) e (d), realizadas em um espécime em forma de disco da vitrocerâmica E2, nas posições indicadas na Figura 6.3 (a)

Neste trabalho, também em uma tentativa de confirmar este resultado, foi realizada difração de Raios X nas superfícies de fratura de discos e de barras (Figura 5.11). Os padrões de difração foram diferentes para as duas formas de espécimes, uma vez que na superfície de fratura dos discos, o feixe de Raios X incide na lateral dos cristais alongados, enquanto que nas barras, ele incide nos cristais de topo. Estes padrões foram muito semelhantes àqueles obtidas por Albakry, Guazzato e Swain (2003b, 2004b). Estes autores sugeriram que a diferença devia-se ao alinhamento encontrado nas barras e à aleatorização esperada nos discos, que não ocorreu neste trabalho (Figura 5.10), pois se observou alteração nas intensidades relativas de alguns planos cristalinos. Pelos resultados do presente estudo, a diferença entre os padrões indica diferentes formas de alinhamento para os diferentes formatos de espécimes.

A análise da superfície de fratura da vitrocerâmica E2 mostrou a presença de linhas de *twist hakle*, indicando mudança de plano de propagação de trinca para planos paralelos de alinhamento semicircular das partículas alongadas de dissilicato de lítio. A textura mostrada pelo padrão de difração de Raios X (Figura 5.11) na superfície de fratura dos discos indica que a fratura se propagou de maneira preferencial paralelamente às superfícies laterais dos cristais alongados, i.e., na direção considerada mais fraca em um material com partículas alinhadas.

As diferentes formas de alinhamento são também a explicação para os valores de tenacidade à fratura obtidos no ensaio IS serem 55% maiores para espécimes em forma de barra, quando comparados com discos. Isso porque, nas barras, a forma de alinhamento é muito favorável, pois os cristais alinhados transversalmente à solicitação atuam como um reforço, fazendo com que as propriedades mecânicas para este formato de espécime sejam sempre mais elevadas. Já nos discos, o alinhamento encontrado neste estudo mostrou-se desfavorável, pois resultou em um caminho preferencial para a propagação das trincas em uma condição de solicitação biaxial. Isso pode ser comprovado pelo padrão de fratura observado nos discos utilizados nos ensaios de flexão biaxial, tanto no IS, quanto na fadiga dinâmica, independentemente da taxa de carregamento. Até a taxa de tensão de 10 MPa/s, os espécimes sempre quebravam em dois pedaços (Figuras 5.33), sempre seguindo um padrão de fratura semicircular característico (Figura 5.32 E2), de acordo o alinhamento descrito anteriormente.

Como visto acima, para a vitrocerâmica E2, o padrão de alinhamento encontrado em discos é desfavorável para a tenacidade à fratura, fazendo com que os valores de K_{Ic} obtidos em discos sejam menores do que os determinados para barras. O mesmo acontece para o valor de resistência inerte determinado neste estudo, com espécimes em forma de discos (307 MPa). Ao se comparar este valor de resistência com os reportados na literatura, entre 266 e 407 MPa (Tabela 2.1), verifica-se que ele está próximo do limite inferior da faixa esperada para este material. A maioria dos valores reportados na literatura foi obtida com ensaios de flexão uniaxial (3 ou 4 pontos), com espécimes em forma de barra. O fato de ter-se utilizado discos no presente estudo, cujo padrão de alinhamento dos cristais não é favorável, pode ter levado à determinação de um valor de resistência não tão alto quanto o reportado na literatura. A explicação para tal fato parece estar realmente no alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio, uma vez que para materiais isotrópicos, como a vitrocerâmica E1, o valor de resistência inerte determinado nas mesmas condições de ensaio e carregamento foi de 167 MPa, sendo

próximo do limite superior da faixa de resistência esperada para este material (entre 84 e 177 MPa).

Toda essa problemática sobre as diferenças microestruturais da vitrocerâmica E2 e sua influência nas propriedades mecânicas têm relevância para a prática clínica. Para próteses parciais fixas, o conector é a parte mais susceptível à fratura, uma vez que ele apresenta uma secção transversal menor do que a do pântico, além de sua forma favorecer a concentração de tensões (SORENSEN et al., 1999). Dessa forma, o ideal seria que, nesta região, se conseguisse um alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio de uma forma que fosse favorecesse o reforço para esta estrutura. Já para coroas totais bilaminadas, os estudos de análise fractográfica indicam que a origem das falhas está relacionada à presença de tensões “circulares” (*hoop stresses*), principalmente nas margens do material de infra-estrutura (QUINN et al., 2005). Também nessa região, o alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio, perpendicularmente, às tensões circulares, poderia garantir melhores propriedades mecânicas, diminuindo o índice de falhas do material e aumentando sua longevidade clínica.

Outros dois materiais também apresentaram diferenças significativas de K_{Ic} para discos e barras no ensaio IS, como o compósito IC e a porcelana VM7. Para o compósito IC, a diferença também parece estar na microestrutura. Como pode ser observado nas micrografias eletrônicas de varredura do IC (Figura 5.15), percebe-se que três diferentes tamanhos de partículas de alumina podem ser encontradas: plaquetas alongadas grandes (*platelets*), partículas facetadas equiaxiais e grãos esféricos pequenos (GIORDANO II et al., 1995; GUAZZATO et al., 2004a). No caso de espécimes em forma de barra, Guazzato et al. (2004a) sugeriram que os grãos alongados de alumina deveriam estar orientados com o seu maior eixo paralelo ao longo eixo do espécime. Apesar de os autores não fornecerem uma explicação para tal fato, pode-se inferir que este alinhamento tenha ocorrido durante a etapa de colagem da barbotina (suspensão). No presente estudo, ao se aplicar a barbotina dentro de um molde de silicone com as cavidades vazadas apoiado sobre uma base de gesso, o excesso de água foi absorvido pelo gesso, fazendo com que as partículas que se encontravam em suspensão se movimentassem e se acomodassem. Em um espécime em forma de barra, durante essa acomodação, os grãos alongados tendem a alinhar o seu maior eixo paralelamente ao maior eixo da barra. Com relação à porcelana VM7, um material composto majoritariamente por fase amorfa, como determinado pela análise por DRX (Figura 5.1), não era de se esperar que a forma do espécime afetasse suas propriedades mecânicas. Entretanto, o valor de K_{Ic} para barras foi aproximadamente 36% maior do que o encontrado para discos. Dentro das

limitações deste trabalho, não foi possível encontrar, com base na microestrutura, uma explicação para tal fato.

Estes resultados mostram que, em materiais cerâmicos, o processamento (método de conformação, como colagem ou injeção) e a geometria do espécime afetam significativamente a distribuição das partículas de reforço, como o alinhamento dos cristais alongados. Como a tenacidade à fratura é uma propriedade sensível à microestrutura, seu valor pode variar consideravelmente com o método de ensaio e a geometria do espécime. Isto resulta em uma dificuldade adicional à compreensão do processo de fratura e da resistência do material, pois dificulta definir o valor de K_{Ic} a uma análise fractográfica baseada no critério de Griffith (Equação 2.2). No caso de uma restauração indireta cerâmica, a distribuição das partículas pode variar consideravelmente em diferentes regiões da peça, causando variação no valor de K_{Ic} . No caso da microestrutura com partículas alongadas e alinhadas, como mostrado para a vitrocerâmica E2 e para o compósito IC, é de se esperar que o valor de K_{Ic} seja máximo para solicitações transversais ao alinhamento e mínimo para solicitações paralelas ao alinhamento, sendo também esperado que no caso de uma distribuição aleatória de partículas, o valor de tenacidade à fratura seja intermediário entre estes. O valor de K_{Ic} destes materiais pode, portanto, variar com o grau de alinhamento das partículas e a direção de solicitação, que são difíceis de serem determinados em uma análise de falha de uma restauração dentária.

A correlação entre o tamanho de defeito crítico e a resistência à fratura deve ser realizada por meio do valor de K_{Ic} da região em que se iniciou a propagação da fratura. Neste sentido, os métodos envolvendo indentação (IF e IS) são mais sensíveis às variações locais da microestrutura do que métodos que envolvem trincas longas, como o SEVNB (*single edge V notched beam*) e SEPB (*single edge precracked beam*). No caso da vitrocerâmica E2, o método IF foi sensível às variações microestruturais e mostrou a tendência de alinhamento das partículas no disco (Figura 6.3 e 6.4), confirmando a existência de locais preferenciais para a propagação da trinca. No método IS, utilizando espécimes deste material em forma de disco, a fratura deve ter sido determinada pela maior trinca radial da indentação Vickers, i.e., próxima da condição mais fraca da microestrutura (solicitação paralela ao alinhamento das partículas). Possivelmente, este valor é próximo do valor mínimo de K_{Ic} que a vitrocerâmica E2 apresenta em função do grau de alinhamento. Pensando-se em uma situação clínica, o valor mínimo de K_{Ic} deve ser considerado por questão de segurança, uma vez que não há informação sobre a microestrutura e a possibilidade de alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio em diferentes formas de peças protéticas como, onlays, coroas e próteses fixas de pequena extensão. Entretanto, uma limitação do valor de K_{Ic} determinado pelo método IS é o fato dele

ser calculado com a constante η , determinada para materiais isotrópicos (Equação 4.8). Ainda assim, dentre os valores de K_{Ic} determinados neste estudo, aqueles obtidos pelo método IS com espécimes na forma de disco são mais adequados para a análise fractográfica dos espécimes rompidos no ensaio de flexão biaxial, devido à similaridade do espécime, carregamento e forma do defeito crítico.

6.2 Crescimento de trinca subcrítico (SCG)

6.2.1 Efeito do material (microestrutura) nos parâmetros de SCG

O crescimento de trinca subcrítico que ocorre principalmente em ambientes com a presença de umidade está relacionado com a magnitude e a duração das tensões desenvolvidas no material. No caso do ensaio de fadiga dinâmica, este fenômeno está relacionado com a taxa de carregamento utilizada. Pela Tabela 5.9, percebe-se que os valores de resistência diminuem com a diminuição na taxa de carregamento para todos os materiais estudados. Este comportamento era esperado, uma vez que, nas menores taxas de carregamento, o defeito iniciador da fratura tem mais tempo para crescer e se propagar até atingir tamanhos maiores. Pela Equação 2.7, pode-se demonstrar que, como K_{Ic} e Y são considerados constantes, quanto maior o tamanho do defeito crítico para a fratura, menor é a resistência. Na menor taxa de tensão, 0,01 MPa/s, os tempos para a fratura observados neste trabalho variaram entre 70 e 532 minutos (aproximadamente 1 e 9 horas) enquanto que os tempos para a fratura na maior taxa de tensão (100 MPa/s em meio a saliva artificial) variaram entre 0,5 e 4,5 segundos.

A resistência inerte, obtida em óleo de silicone com uma alta taxa de tensão, pode ser considerada como uma referência inicial dos valores de resistência, uma vez que ela caracteriza a distribuição inicial dos defeitos preexistentes em um determinado material, na ausência de crescimento de trinca subcrítico. Entretanto, em uma situação clínica, este valor de resistência não poderia ser alcançado, por causa da presença de umidade em contato com o material desde os momentos iniciais da instalação da peça protética. Neste estudo, os valores de resistência inerte foram sempre mais elevados do que os obtidos na mesma taxa de tensão em saliva artificial. Em comparação à resistência inerte, os valores obtidos em meio de saliva artificial podem ser considerados como uma medida relativa da degradação da resistência devido à corrosão sob tensão. Um fator independente da aplicação de tensão, como troca iônica ou ataque superficial, entretanto, também pode ter atuado em conjunto. O parâmetro

escalar σ_{f0} é o fator que relaciona a degradação da resistência com seu valor de referência inerte, como mostra a Equação 2.20.

Os resultados do presente estudo mostraram que, para as cerâmicas odontológicas, a susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico (determinado pelo valor do coeficiente n) depende do material estudado. A análise dos valores de n deve ser feita em conjunto com a comparação dos respectivos parâmetros escalares (σ_{f0}), os quais são indicativos da resistência média do material nos tempos iniciais em um ambiente corrosivo (FAIRHURST et al., 1993). O ideal seria que estes dois parâmetros apresentassem valores elevados, pois isso indicaria um material com alta resistência mecânica e baixa susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico.

Para as porcelanas e vitrocerâmicas com leucita, a literatura já reportava valores de n e σ_{f0} relativamente baixos, variando de 15 a 28 e de 49,1 a 91,3 MPa, respectivamente (FAIRHURST et al., 1993; LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002; MORENA et al., 1986b; MYERS et al., 1994a; MYERS et al., 1994b; TEIXEIRA et al., 2007). Neste trabalho, os valores determinados de n e σ_{f0} para as duas porcelanas, VM7 e D, e para a vitrocerâmica E1 ficaram entre ~20 e 30 e entre ~50 e 100 MPa, respectivamente, próximos das faixas apresentadas acima. As diferenças encontradas com relação ao parâmetro escalar σ_{f0} para estes três materiais (Tabela 5.10), pode ser resultado do fato da vitrocerâmica E1 apresentar defeitos microestruturais (poros) menores e em menor quantidade do que os encontrados na porcelana VM7 que, por sua vez, também apresentou menor fração volumétrica de poros que a porcelana D, como pode ser visto na Tabela 5.2.

Outro fator que pode ter contribuído para a diferença nos valores de n e de σ_{f0} destes três materiais a base de silicato de alumínio e potássio são as diferenças nas composições químicas de suas fases vítreas. O cálculo da composição da matriz das porcelanas D e de E1 foi realizado considerando-se a composição estequiométrica da leucita (KAlSi_2O_6), o valor medido de fração volumétrica de cristal (%v) e os resultados de análise química (Tabela 5.1). Para vidros, a literatura reporta que foi observada uma relação entre o aumento na quantidade de elementos alcalino-terrosos na composição e o aumento na susceptibilidade ao fenômeno do SCG (SGLAVO; BERTOLDI, 2003). Neste trabalho, para os materiais com alta fração volumétrica de fase vítrea, a base de silicato de alumínio e potássio (porcelanas VM7 e D e vitrocerâmica E1), também se observou uma tendência de diminuição do valor de n com o aumento da relação molar entre os óxidos alcalino-terrosos e a alumina $[(\% \text{K}_2\text{O} + \% \text{Na}_2\text{O})/\% \text{Al}_2\text{O}_3]$ na matriz vítrea (Figura 6.5).

Figura 6.5 – Correlação entre o coeficiente de susceptibilidade ao SCG (n) e relação molar entre os óxidos alcalino-terrosos e a alumina $[(\%K_2O + \%Na_2O)/\%Al_2O_3]$ na matriz vítrea das porcelanas D e VM7 e da vitrocerâmica E1

O maior valor de n obtido para a vitrocerâmica E1 (30,1) em relação à porcelana D (20,4) pode estar relacionado também com a homogênea dispersão e distribuição dos cristais de leucita na matriz vítrea. Dessa forma, sempre que uma trinca se propaga, independente da direção, ela pode encontrar um cristal de leucita, fazendo com que seu crescimento pare ou que ela tenha que se defletir, mudando de direção e dissipando sua energia (DONG et al., 1992). Como as trincas tendem a se propagar por grandes áreas de matriz vítrea, esta parece ser a fase limitante, podendo ser a responsável pela diferença entre os valores de n para estes três materiais. Este fato indica um outro caminho para a melhoria e o desenvolvimento de novos materiais cerâmicos restauradores, em que, não apenas a fase cristalina (tipo e fração volumétrica de cristais) é importante para a determinação das propriedades mecânicas e crescimento de trinca subcrítico. Modificações na composição da matriz vítrea podem resultar em uma fase com melhores propriedades mecânicas e maior resistência à propagação de trincas, aumentando a longevidade das peças confeccionadas com estes novos materiais.

A vitrocerâmica E2 apresentou o menor valor de n entre todos os materiais estudados. O estudo de Albakry, Guazzato e Swain (2003b, 2004b) já havia indicado que, apesar das boas propriedades mecânicas, este material apresentava alta susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico. Contudo, este resultado não havia sido confirmado experimentalmente através da determinação dos parâmetros de SCG. A única referência a um valor de n para esta vitrocerâmica foi encontrada em um trabalho em que os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico foram determinados através de análise de elementos finitos e uso do software CARES/LIFE, sendo $n = 18$ (FISCHER; WEBER; MARX, 2003). O valor de n relativamente

baixo determinado para E2 pode ter explicação na microestrutura deste material. Como descrito na seção anterior, o alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio encontrado neste trabalho para os espécimes em forma de disco mostrou-se desfavorável também para o SCG, pois as trincas encontram um caminho preferencial para se propagarem.

O compósito IC apresentou o maior valor de n neste estudo (31,1), entretanto, seu valor não foi muito superior ao encontrado para a vitrocerâmica E1 (30,1). Avaliando os parâmetros de crescimento subcrítico para um compósito alumina-vidro, similar ao In-Ceram, Zhu et al. (2003) verificaram que neste tipo de material, o crescimento de trinca subcrítico é determinado principalmente pela fase vítrea presente no compósito, já que os valores de n para o vidro de infiltração e para o compósito foram similares, respectivamente, 18,7 e 22,1. Este valor de 22,1 é muito inferior aos valores reportados em literatura para alumina de alta pureza densamente sinterizada, que se encontram entre 60 e 95 (BARINOV et al., 1998; EBRAHIMI; CHEVALIER; FANTOZZI, 2000; ZENG; BREDER; ROWCLIFFE, 1993). A hipótese de que o vidro de infiltração é a fase determinante para o crescimento de trinca subcrítico encontra respaldo na literatura, pois pequenas quantidades de vidro podem diminuir significativamente a resistência ao crescimento subcrítico em alumina. Barinov et al. (1998) determinaram um valor de n de 60,1 para alumina de alta pureza (99,5% em peso de alumina, 0,4% de MgO e 0,1% de sílica e óxidos alcalinos), entretanto, quando 5% em peso de vidro foi acrescentado à cerâmica, o valor de n diminuiu para aproximadamente 32,3. Este comportamento pode ser explicado pelo fato de que a fase vítrea localizada nos contornos de grão é mais vulnerável ao ataque corrosivo das moléculas de água do que a alumina, fazendo com que as trincas se propaguem preferencialmente pelos contornos de grão. No compósito IC, como o vidro de infiltração deve apresentar maior susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico do que a alumina, as trincas devem se propagar preferencialmente por esta fase, resultando em um valor menor de n . A maior fração de fase vítrea observada nas superfícies de fratura (Figura 5.39 (f) e 5.41 (b)) corrobora esta assertiva.

A Figura 6.6 apresenta um gráfico com os resultados do ensaio de fadiga dinâmica para os cinco materiais estudados, em que o valor médio de resistência em cada taxa de tensão foi normalizado pela média de resistência inerte para cada material. Percebe-se que o compósito IC apresentou uma menor degradação da resistência normalizada pelo valor inerte em função da taxa de tensão, mantendo-se em um nível mais alto e afastando-se das outras curvas. A vitrocerâmica E2, embora tenha apresentado um alto valor de resistência normalizada pelo valor inerte para maiores taxas de tensão, teve esse valor bastante diminuído, aproximando-se, na menor taxa de tensão, da vitrocerâmica E1 e da porcelana VM7,

indicando maior degradação da resistência. Já a porcelana D, para todas as taxas de tensão, apresentou os menores valores de resistência normalizada pelo valor inerte em função da taxa de tensão.

Figura 6.6 – Gráfico de fadiga dinâmica para os cinco materiais estudados, em que o valor médio de resistência em cada taxa de tensão foi normalizado pela média de resistência inerte para cada material

A Figura 6.7 mostra as correlações encontradas entre os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico e algumas propriedades mecânicas e microestruturais. Em (a) nota-se que o parâmetro escalar σ_{f0} tendeu a aumentar com o aumento da fração volumétrica de cristais. Também foi observada uma correlação positiva entre o parâmetro escalar σ_{f0} e a tenacidade à fratura, seguindo a mesma tendência já descrita para a resistência inerte (Figura 6.2 (b)). Esta correlação mostra a grande influência da tenacidade à fratura na determinação do parâmetro de crescimento de trinca subcrítico σ_{f0} . Como descrito anteriormente, esta relação entre tenacidade à fratura e resistência (determinada em ambiente inerte) era esperada, entretanto, ao se determinar a resistência do material em um meio corrosivo, como a saliva artificial, as diferentes susceptibilidades dos materiais estudados ao fenômeno do crescimento de trinca subcrítico (n) poderiam alterar esta tendência, o que não ocorreu no presente estudo. Apenas para os materiais isotrópicos e a base de silicato de Al e K, como as porcelanas VM7 e D e a vitrocerâmica com leucita (E1), foi encontrada uma correlação entre o coeficiente de

susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (n) e o parâmetro escalar σ_{f0} (Figura 6.7 (c)), indicando que o aumento na resistência está associado a uma menor susceptibilidade ao SCG. Entretanto, para a vitrocerâmica E2 e para o compósito IC, o mesmo não foi observado. Para o E2, tanto o valor de σ_{f0} como o de n foram relativamente baixos. A explicação para tal fato está na microestrutura e no alinhamento desfavorável obtido nos espécimes em forma de disco. Entretanto, também não se pode desconsiderar a influência da composição química da fase vítrea no baixo valor de n determinado para este material. O IC apresentou um valor de n muito próximo de E1, porém, seu valor para parâmetro σ_{f0} foi o mais elevado determinado por este estudo. Outras correlações, como n em função da fração volumétrica de cristais e n em função de K_{Ic} , também foram tentadas, entretanto não se encontrou um bom ajuste. Como não se observou correlação de n com os parâmetros microestruturais estudados, nem com as propriedades mecânicas determinadas neste estudo, reforça-se a idéia de que o coeficiente n parece ser influenciado pela composição química das fases vítreas dos materiais, como verificado para as porcelanas VM7 e D e vitrocerâmica E1.

Figura 6.7 – Correlações entre: (a) parâmetro σ_{f0} e fração volumétrica de cristais; (b) parâmetro σ_{f0} e tenacidade à fratura, K_{Ic} e (c) parâmetro n parâmetro σ_{f0}

6.2.2 Estimativa do tempo de vida

As curvas de tempo de vida apresentadas na Figura 5.24 ajudam a compreender melhor as diferenças observadas nos parâmetros de fadiga dos materiais estudados (MYERS et al., 1994a). A inclinação dessas curvas (obtidas por meio da análise de regressão) está diretamente relacionada ao valor de n do material sendo que quanto maior o valor, menor a inclinação e conseqüentemente menor a degradação da resistência com o passar do tempo (TWIGGS et al., 1995). Assim, a porcelana D e a vitrocerâmica E2 apresentaram as maiores inclinações, enquanto que E1 e IC apresentaram as menores inclinações. A Tabela 5.9 indica os valores calculados de resistência necessários para a fratura em tempos de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) para os cinco materiais estudados. Nota-se que, para longos tempos, i.e., 10 anos, todas as cerâmicas, com exceção do IC, apresentaram valores de resistência bastante baixos, principalmente o determinado para a porcelana D, que fraturaria com uma tensão de 16 MPa. É importante ter em mente que esta é apenas uma estimativa, pois, na realidade, uma restauração feita com estes materiais poderia falhar a qualquer momento, uma vez que o tamanho crítico do defeito para uma determinada tensão pode ser alcançado em qualquer período de tempo, dependendo das condições de tensão a que a restauração for submetida. Contudo, no ambiente bucal, como as tensões desenvolvidas geralmente são complexas, torna-se difícil saber ao certo a condição de tensão a que o material foi submetido.

A estimativa de tempo de vida mostrada anteriormente foi feita com base nos valores médios de tensão. Porém, o uso da distribuição de Weibull permite uma abordagem diferente, levando-se em conta a probabilidade de fratura em função da tensão desenvolvida no espécime, o valor do módulo de Weibull (m). Para as cerâmicas odontológicas, a literatura reporta valores de m entre 5 e 15 (ALBAKRY; GUAZZATO; SWAIN, 2003a; BAN; ANUSAVICE, 1990; CATTELL; CLARKE; LYNCH, 1997a; 1997b; CATTELL et al., 2001; CESAR et al., 2006; GUAZZATO et al., 2004b; TINSCHERT et al., 2000; WAGNER; CHU, 1996; WEN et al., 1999), sendo que os valores encontrados no presente estudo enquadram-se nesta faixa, situando-se entre 5,2 e 11,7. Entretanto, chama a atenção o fato de as duas porcelanas, VM7 e D, apresentarem, respectivamente o menor e o maior m . Este fato mostra que, apesar de a porcelana D apresentar o menor valor de resistência característica, sua confiabilidade estrutural é bastante alta. Essas informações são relevantes, uma vez que, em algumas situações clínicas, especialmente para a utilização em restaurações em regiões de baixa solicitação mecânica, poderia se optar por utilizar um material com menor resistência característica e maior módulo de Weibull. Outra consideração importante é a de que a

resistência característica é definida como o valor de resistência no qual a probabilidade de ocorrer fratura é de 63,2%. Porém, para o uso em Odontologia, os limites para a resistência são recomendados para uma probabilidade de falha de 5% (TEIXEIRA et al., 2007). Sendo assim, para esta probabilidade de falha, as tensões de fratura calculadas para os cinco materiais foram: 41,5 MPa para VM7; 36,3 MPa para D; 74,1 MPa para E1; 141,1 MPa para E2 e 318,6 MPa para IC. Nota-se que para as porcelanas VM7 e D, os valores de tensão de fratura para $P_f = 5\%$ são bastante próximos, em comparação com os valores de resistência característica, como evidenciado pela Figura 5.26. Isso pode ser explicado pela diferença entre os módulos de Weibull. Como a porcelana VM7 apresentou um valor de m baixo em relação à porcelana D, percebe-se que quanto menor a probabilidade de falha, mais próximos serão os valores de tensão de fratura.

Para os tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) utilizados na curva de tempo de vida (Figura 5.24), foram plotados gráficos de Weibull, utilizando, para o cálculo dos valores de tensão para um dado tempo, o mesmo princípio usado nos diagramas SPT (Figura 6.8). Baseando-se nos requisitos clínicos de uma probabilidade de falha de 5%, foram calculadas, com base nos gráficos da Figura 6.8, as tensões aplicadas necessárias para tempos de vida iguais a 1 dia, 1 ano e 10 anos (Tabela 6.1). Como o princípio do SPT assume que o módulo de Weibull não se altera com o tempo, nota-se que, as diferenças entre os valores de n (coeficiente de susceptibilidade ao SCG) alteram as posições relativas das curvas com o aumento do tempo de vida (Figura 6.8). Para as porcelanas D e VM7, o menor valor de n de D (20,4), afasta ligeiramente a curva desta porcelana em relação à da VM7 com o aumento de tempo. O baixo valor de n da vitrocerâmica E2 (17,2) faz com que, para tempos longos, a curva da E2 aproxime-se muito da curva da vitrocerâmica E1 e afaste-se da curva do compósito IC. Já para a porcelana VM7 e para a vitrocerâmica E1, que apresentam valores próximos de n , respectivamente 26,3 e 30,1, as curvas praticamente se deslocam na mesma proporção.

Comparando-se os valores da Tabela 6.1 com os apresentados na Tabela 5.9, percebe-se que os valores calculados para a probabilidade de falha de 5% são sempre menores, indicando que, para um mesmo tempo de vida, menores tensões seriam necessárias para a fratura. Estas duas ferramentas, as curvas de tempo de vida e os diagramas SPT, representam diferentes formas de se estimar o tempo de vida de um material cerâmico em função da tensão a que ele é submetido. Entretanto, o diagrama SPT, por levar em conta não apenas o valor médio de resistência, mas também o módulo de Weibull, permite a determinação dos tempos de vida para diferentes probabilidades de falha.

Figura 6.8 – Gráficos de Weibull para tempos de: (a) 1 dia; (b) 1 ano e (c) 10 anos

Tabela 6.1 – Valores tensão, em MPa, necessários para fratura dos cinco materiais em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) para uma probabilidade de falha de 5%, obtidos através dos gráficos da Figura 6.8

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
σ_{1d}	27	22	55	81	245
σ_{1a}	22	16	45	60	200
σ_{10a}	20	15	40	49	181

Quando da extrapolação destes dados para a prática clínica, deve-se levar em conta que condições de carregamento estáticas não acontecem com frequência no ambiente bucal. Entretanto, poderia se tentar calcular a tensão aplicada média em um elemento dental, tendo-

se como base valores de referência da literatura, que reportam as forças mastigatórias como sendo da ordem de 220 N na região de molares, e assumindo-se uma área de contato entre 7 e 8 mm² para um dente molar. Dessa forma, estima-se que a tensão média aplicada a cada ciclo mastigatório nesta região está entre 27 e 31 MPa (LOHBAUER et al., 2007).

Para uma longevidade clínica de 10 anos de uma restauração cerâmica, a permanência de um indivíduo em oclusão aproximadamente entre 1 e 4% deste tempo, equivale a um período de aplicação de tensão constante entre 38 e 152 dias. Esta faixa de tempo está compreendida entre os valores de resistência para tempos de fratura entre 1 dia e 1 ano, apresentados na Tabela 6.1. Assumindo-se a faixa de tensão a cada ciclo mastigatório entre 27 e 31 MPa, os valores de tensão aplicada determinados para as duas porcelanas encontram-se abaixo destes valores (Tabela 6.1). Considerando as variáveis citadas (1 a 4% de tempo em oclusão em 10 anos e tensão constante entre 27 e 31 MPa), a probabilidade de falha para a porcelana D foi estimada entre 94% e 100%, utilizando os gráficos da Figura 6.8. Já para a porcelana VM7, a probabilidade de falha estimada variou entre 9 e 20%.

Estas estimativas, no entanto, devem ser vistas com cautela, pois a magnitude, a duração e o desenvolvimento de tensões no ambiente bucal são bastante complexos. Ainda deve-se prever que o regime cíclico do processo mastigatório inclui longos períodos sem a aplicação de tensões, o que poderia levar à ocorrência de sutura (*crack healing*) ou aumento do raio de curvatura da ponta das trincas (*crack blunting*) (FAIRHURST et al., 1993).

Outros fatores como espessura e forma da restauração, defeitos inseridos durante a confecção e ajuste da peça na boca e a presença de tensões residuais também podem influenciar na longevidade clínica de uma peça protética, tornando mais difícil uma correlação direta entre os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico e uma estimativa do tempo de vida previsto para uma restauração cerâmica. Porém, apesar desta dificuldade, a caracterização dos parâmetros de SCG pode fornecer uma indicação da susceptibilidade relativa de um determinado material ao fenômeno da corrosão sob tensão, além de permitir a comparação entre diferentes materiais com relação às suas resistências ao SCG (ZHU et al., 2003). Além disso, conhecer estes parâmetros pode auxiliar no entendimento de como a microestrutura pode ser modificada para aumentar o tempo de vida de um material cerâmico.

6.2.3 Efeito do método de ensaio nos parâmetros de SCG

Com relação ao método de fadiga dinâmica, Sudreau, Olagnon e Fantozzi (1994) indicaram que os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico podem não ser estimados corretamente através deste método, uma vez que seria determinado o n de uma “curva média” que representaria as três regiões da curva v - K e não apenas a região I, principalmente quando usadas altas taxas de tensão. Para a mulita ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_5$), estes autores verificaram, uma mudança na inclinação da curva para taxas maiores que 1 MPa/s. Considerando todas as taxas de tensão da fadiga dinâmica, foi determinado um valor de n igual a 19, enquanto que, apenas para a região I, o n determinado pelo método de torsão dupla foi igual a 41.

Salem e Jenkins (2002) encontraram resultado semelhante para alumina ensaiada ao ar. Para taxas de tensão menores que 0,3 MPa/s, foi determinado um n de 47,3, ao passo que, para maiores taxas de tensão, n foi igual a 15,1. Entretanto, se os ensaios forem conduzidos de modo a minimizar ou eliminar a região II da curva v - K (Figura 2.4), a região I se estenderia em direção à região III e os erros introduzidos pela determinação dos parâmetros de SCG em uma “curva média” seriam minimizados, fazendo com que os valores de n ficassem mais próximos. Salem e Jenkins (2002) indicam que, quando os ensaios são realizados em água, a taxa de difusão aumenta, minimizando a região II e diminuindo a possibilidade de erro na determinação dos parâmetros de SCG em altas taxas de tensão. Isso pode ser observado nos resultados reportados por Sudreau, Olagnon e Fantozzi (1994), que determinaram para a mulita em um ensaio dinâmico com altas taxas de tensão, em água, $n = 36$, ao passo que, pelo ensaio de torsão dupla, para a região I, em ar e em água, foram encontrados valores de n respectivamente iguais a 41 e 43, sendo que os resultados de fadiga dinâmica em água mostraram-se mais próximos dos parâmetros da região I determinados pelo método da torsão dupla. O valor de n igual a 19, obtido na mulita ao ar com altas taxas de tensão, indica que, nesta condição, a influência da região II foi significativa, levando imprecisões na determinação do valor de n . Salem e Jenkins (2002), para alumina ensaiada pelo método dinâmico em água, determinaram um valor de n igual a 40,1, muito mais próximo do obtido ao ar para baixas taxas de tensão (47,3), em comparação com o valor de 15,1 obtido ao ar para altas taxas de tensão. Contudo, o valor de n obtido em água pelo ensaio de fadiga dinâmica determinado por Sudreau, Olagnon e Fantozzi (1994) foi aproximadamente 16% menor do que o observado para região I em água.

No presente estudo, como os ensaios foram realizados em meio de saliva artificial a 37°C, pode-se assumir que a região II não teve influência nos valores de n determinados por

este método, validando-os. É também importante lembrar que poucos trabalhos foram realizados visando compreender o fenômeno de crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas (FAIRHURST et al., 1993; LOHBAUER; PETSCHLT; GREIL, 2002; MORENA et al., 1986b; MYERS et al., 1994a; MYERS et al., 1994b; TEIXEIRA et al., 2007), determinando seus parâmetros. Estes estudos também utilizam métodos indiretos para o cálculo de n , não havendo, portanto, valores de referência para o coeficiente de susceptibilidade ao SCG da região I determinado por métodos diretos para os materiais utilizados neste estudo.

No ensaio de fadiga estática, tensões constantes são aplicadas sobre os espécimes em um ensaio de resistência à flexão, sendo determinados os tempos decorridos até a fratura. Como este ensaio previa a utilização de baixas cargas e, conseqüentemente, longos tempos para a fratura, ele foi realizado apenas para a porcelana D, em uma tentativa de se verificar sua aplicabilidade e reprodutibilidade. Os valores médios de tempo para a fratura para as tensões constantes aplicadas estão descritos na Tabela 5.11. Observa-se que os valores de tempo para fratura sofreram um aumento gradativo conforme a tensão aplicada foi diminuída. Este comportamento era esperado, uma vez que, pela Equação 2.7, pode-se demonstrar que, como K_{Ic} e Y são considerados constantes, quanto menor a tensão aplicada, maior o tamanho do defeito crítico para a fratura. Considerando-se a velocidade de propagação das trincas e o tamanho do defeito inicial constantes, maiores tempos são necessários para que a trinca cresça do tamanho inicial até o tamanho crítico em menores tensões aplicadas.

O que chama a atenção são os valores bastante elevados de desvio-padrão e coeficientes de variação encontrados para todas as tensões, chegando a 200% para a tensão aplicada de 38 MPa. Apesar desses grandes desvios e coeficientes de variação, o valor de R^2 foi relativamente alto, sendo igual a 0,8783. Essa grande dispersão dos valores de tempo para a fratura parece estar relacionada ao método de ensaio, pois a literatura relata, para diversos materiais, valores de dispersão semelhantes. Fett e Munz (1990) determinaram os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico para alumina em uma solução salina concentrada a 70°C e encontraram tempos para fratura para uma determinada tensão aplicada variando entre 1 e 300 horas. Em um trabalho sobre a degradação da resistência com o tempo em aluminas de alta pureza, Yokobori Jr.; Adachi e Yokobori (1991) encontraram, para uma tensão aplicada de aproximadamente 280 MPa, tempos para a fratura entre 10^0 e 10^6 segundos (cerca de 11,5 dias). Os autores ainda reportam que, depois deste tempo, considerado muito longo, o ensaio foi interrompido quando os espécimes não se rompiam. Para a cerâmica de carbeto de silício a alta temperatura (1.300°C), a dispersão dos dados parece ter sido ainda maior, já que foram

encontrados tempos para fratura para a menor tensão aplicada (300 MPa) variando 7 ordens de grandeza. A partir dos dados publicados nestes trabalhos, chegou-se a coeficientes de variação de 133 a 424%, dependendo da tensão aplicada. Como foram ensaiados 20 espécimes para cada faixa de tensão, os autores calcularam o módulo de Weibull relativo às distribuições dos tempos para fratura, encontrado valores bastante baixos, entre 0,34 e 0,70 (CHOI; SALEM; NEMETH, 1998; CHOI, NEMETH, GYEKENYESI, 2005b).

Os resultados supracitados indicam que o método de fadiga estática apresenta uma baixa confiabilidade e uma baixa reprodutibilidade. Porém, a possibilidade de se utilizar baixas cargas e os longos tempos de ensaio faz com que este método seja de interesse para o estudo de cerâmicas odontológicas, aproximando-se mais das condições de uso clínico do que outros métodos como, por exemplo, o ensaio de fadiga dinâmica.

O valor de n calculado a partir dos dados obtidos no ensaio de fadiga estática foi de 31,4, um valor 53,9% maior do que o determinado através do ensaio de fadiga dinâmica. Com relação ao parâmetro escalar σ_{f0} , o valor de 47 MPa obtido no ensaio estático foi muito próximo ao encontrado no método dinâmico (48 MPa). Poucos trabalhos foram encontrados na literatura comparando os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico determinados nas mesmas condições utilizando diferentes métodos. Lin, Jenkins e Ferber (1993) determinaram os parâmetros de SCG para cerâmicas de nitreto de silício em diferentes temperaturas através de ensaios estáticos e dinâmicos. Para a temperatura em que as falhas foram atribuídas ao crescimento de trinca subcrítico, foram determinados valores de n iguais a 22 e 98, respectivamente para fadiga estática e dinâmica. Os autores atribuíram a diferença entre os n a variabilidades estatísticas entre os métodos. Choi, Salem e Nemeth (1998) determinaram para carbetos de silício a altas temperaturas valores de n de 28,0 e 15,9, respectivamente, para os ensaios de fadiga dinâmica e fadiga estática. Entretanto, os autores não justificaram esta diferença, uma vez que o objetivo do trabalho era comparar o n estimado por diferentes métodos de cálculo: dados individuais, mediana de Weibull, média aritmética e CARES/LIFE *median deviation*. Segundo os autores, para a média aritmética foram encontrados os valores de n mais próximos, sendo 28,6 para dinâmico e 31,8 para estático.

No presente trabalho, a diferença encontrada entre os valores de n no ensaio dinâmico e estático pode ser evidenciada plotando-se os dados de fadiga dinâmica na forma de tensão de ruptura em função do tempo de ensaio (calculado em função da taxa de tensão utilizada no carregamento) em um mesmo gráfico com os dados de fadiga estática (Figura 6.9 (a)). Os pontos cheios indicam os dados dinâmicos e os vazados, os estáticos. Observa-se uma mudança na inclinação das retas, dependendo da faixa de tensão. Para menores valores de

tensão (considerando-se apenas os dois conjuntos de pontos relativos aos maiores tempos para a fratura dinâmicos, respectivamente 43 e 45% da resistência inerte), as duas curvas apresentam inclinações semelhantes, mas para maiores valores de tensão, há uma maior inclinação da curva do dinâmico, indicando que, dependendo da faixa de tensão, o comportamento da propagação de trincas pode variar. Como menores valores de n indicam maior susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico, pode-se inferir que o n obtido no ensaio dinâmico (altas faixas de tensão) é mais conservador em relação ao estático, pois prevê uma maior degradação da resistência em função do tempo. Ao se juntar os resultados de fadiga estática e dinâmica, percebe-se uma boa adaptação entre os dois conjuntos de dados,

(a)

(b)

Figura 6.9 – Dados de fadiga dinâmica e estática da porcelana D plotados em um gráfico de log tensão (MPa) em função do log tempo para a fratura (s): (a) valores de n indicados ao lado das curvas de regressão individuais para dados estáticos e dinâmicos e (b) valor de n de 21,7 indicado ao lado da regressão feita sobre os dados de fadiga dinâmica e estática em conjunto

notando-se similaridade entre o comportamento observado no ensaio estático e dinâmico, sendo possível determinar um valor de n de 21,7 (Figura 6.9 (b)), muito próximo do valor de 20,4 obtido no ensaio dinâmico. A Figura 6.9 (b) também abre caminho para tentativas de se determinar os parâmetros de SCG através de um método que envolva a combinação dos dois ensaios, de maneira que os menores tempos para fratura, menos precisos no método estático, seriam determinados através de taxas de tensão (ensaio dinâmico), e os maiores tempos para falha, utilizando menores tensões aplicadas, seriam realizados de maneira estática.

Para os dados obtidos no ensaio de fadiga estática, através da Equação 2.30, foram calculadas as tensões aplicadas equivalentes para um tempo de fratura de 1 segundo. Esses pontos foram plotados sobre o diagrama SPT (Figura 5.28) obtido através do ensaio de fadiga dinâmica, como se pode observar na Figura 6.10. Idealmente, estes pontos deveriam ter se ajustado exatamente sobre a curva de tempo de falha de 1 segundo, entretanto, observa-se que eles ficaram localizados à direita, mas próximos à curva. Nota-se também que os pontos com menores probabilidades de falha para cada tensão aplicada tenderam a afastar-se mais da curva base. Este resultado, assim como o apresentado na Figura 6.8, mostra que as diferenças entre os valores de n obtidos no ensaio estático e dinâmico podem ser atribuídas a diferenças

Figura 6.10 – Diagrama SPT da porcelana D, em que as curvas representam tempos para fratura obtidos através dos dados de fadiga dinâmica. Os pontos cheios representam os dados de fadiga estática normalizados para um tempo de fratura de 1 s

entre os métodos, e a uma maior imprecisão do valor determinado pelo método de fadiga estática (altos valores de desvio-padrão e coeficiente de variação), uma vez que as condições de ensaio foram iguais em ambos os casos.

Os ensaios de fadiga dinâmica e estática estão entre os métodos indiretos mais utilizados para a determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico, entretanto, ambos os métodos apresentam desvantagens como, por exemplo, o grande número de espécimes necessários e os longos tempos de ensaio (ALI, 1993). O método de fadiga por indentação Vickers aparece como um método alternativo, podendo também ser utilizado para a determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico (GUPTA; JUBB, 1981; SGLAVO; BERTOLDI, 2004). Por este método, o comprimento das trincas em função do tempo é medido e utilizado para a determinação do n . Como várias indentações podem ser realizadas em um mesmo espécime e não há restrições quanto a suas dimensões, um pequeno volume de material é necessário para a realização deste ensaio (ALI, 1993). Porém, atenção deve ser dada ao polimento da superfície em que a indentação é feita, uma vez que a determinação precisa do comprimento das trincas é de fundamental importância para uma correta estimativa de n . Em função disto, no presente estudo, o polimento dos materiais foi bastante criterioso, tendo sido feito, a cada etapa, o acompanhamento da evolução do polimento em um microscópio óptico até que fosse conseguida lisura da superfície dos espécimes. Para os cinco materiais estudados, não se considerou que tenha havido dificuldade na determinação do local exato da ponta da trinca gerada a partir da indentação.

A desaceleração do crescimento da trinca acima de ~ 10 h indica que a influência da tensão residual da indentação diminui significativamente a partir de um determinado comprimento da trinca, conforme a ponta da trinca se afasta da zona de deformação elasto-plástica da indentação. Apesar da relativa facilidade, poucos trabalhos na literatura reportam a determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico para cerâmicas odontológicas por este método. Ali (1993) determinou os valores de n para duas porcelanas com diferentes frações volumétricas de leucita, resfriadas em diferentes condições depois da sinterização, quando ensaiadas em água ou ao ar. O crescimento das trincas foi acompanhado por um período de 5 meses, tendo sido determinados valores de n entre 39 e 114 quando os materiais foram ensaiados ao ar e entre 30 e 65 quando em água. Contudo, o autor deste trabalho não faz referência à estabilização do crescimento das trincas para longos tempos, tendo sido possivelmente seus valores de n calculados levando-se em conta todo o período de avaliação.

Os resultados obtidos por Ali (1993), assim como os obtidos neste trabalho para alguns materiais (E2 e IC), pelo método de fadiga por IF, são relativamente altos quando comparados aos resultados de n determinados pelo método dinâmico. O mesmo comportamento foi já descrito por Choi e Salem (1992). Estes autores compararam valores de n determinados em um vidro de silicato de soda-cal em diversos ambientes (ar, água destilada, acetona e álcool) através de ensaios de fadiga dinâmica e por IF. Para o ensaio dinâmico, os autores encontraram valores de n entre 20,2 e 26,1. Já para o ensaio de fadiga por IF, os valores foram mais elevados, independentemente do meio, variando entre 38,6 e 123,0. Isso mostra que, dependendo do meio, o valor obtido para o ensaio de IF foi entre 47,9 e 410,9% maior do que o valor estimado pelo ensaio dinâmico, sendo que a menor diferença foi encontrada para as amostras ensaiadas em água.

No presente estudo, os valores de n determinados através do ensaio IF foram maiores para todos os materiais, com exceção da porcelana VM7 (-23,6%) e da vitrocerâmica E1 (-16,3%). Para a porcelana D, a vitrocerâmica E2 (valor médio) e o compósito IC, os valores de n obtidos neste ensaio foram, respectivamente, 25,5, 134,9 e 112,2% maiores do que os n dinâmicos. A Figura 6.11 mostra um gráfico comparando os valores do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico determinados por estes dois métodos para os cinco materiais estudados. Como descrito anteriormente, a vitrocerâmica E1 foi a que apresentou valores de n mais próximos nos dois ensaios, entretanto, observando-se a Figura 6.11, nota-se que os pontos referentes às duas porcelanas também se encontram próximos à linha traçada, que representa a igualdade de valores de n para os dois métodos. Este resultado indica que, nas condições de ensaio do presente estudo, as cerâmicas que apresentaram maior volume de fase vítrea ($> \sim 60\%$), i.e., as duas porcelanas e a vitrocerâmica com leucita, apresentaram valores de n similares para os métodos de fadiga dinâmica e fadiga por IF. Já os materiais com maior conteúdo cristalino (fase vítrea menor que $\sim 40\%$ em volume), apresentaram maiores discrepâncias entre os valores de n calculados por estes dois métodos.

Segundo Choi e Salem (1992), a explicação para a grande diferença encontrada nos valores de n determinados por estes dois ensaios ainda não está clara. Estes autores reportam que o método IF nem sempre representa uma alternativa conveniente e simples para a determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico, como sugeriram Gupta e Jubb (1981), indicando que o comportamento de fadiga relacionado à indentação Vickers é singular, dificultando as comparações como outros métodos de ensaio.

Figura 6.11 – Gráfico comparando os valores de n obtidos pelos ensaios de fadiga dinâmica e de fadiga por IF para os cinco materiais estudados. A linha indica valores de n iguais os dois ensaios.

Assim como no ensaio de fadiga estática, os resultados de comprimento de trinca em função do tempo também apresentaram uma grande dispersão, como pode ser observado nos gráficos da Figura 5.30. Percebeu-se que esse comportamento não era devido a diferenças entre os espécimes ensaiados, mas que, em um mesmo espécime, houve trincas que cresceram mais rápido do que outras. Para exemplificar este fato, o comprimento de cinco trincas obtidas em um mesmo espécime da porcelana D e da vitrocerâmica E1 foi plotado em função do tempo (Figura 6.12). Com relação a este aspecto, Dwivedi e Green (1995) reportaram dificuldades na reprodutibilidade dos resultados de velocidades de trincas com o mesmo tamanho inicial e mesma carga de indentação, além de observarem que as duas trincas radiais geradas a partir da indentação Vickers não se propagavam com a mesma velocidade. Essa diferença de comportamento entre as trincas, aliada à grande dispersão de valores ao redor da média, contribui para diminuir a confiabilidade dos resultados obtidos por este ensaio (BARRETT et al., 2007).

Figura 6.12 – Gráfico do tamanho das trincas em função do tempo para cinco trincas obtidas em um mesmo espécime da porcelana D e da vitrocerâmica E1

6.2.4 Aspectos fractográficos

Para todos os materiais estudados, com exceção da vitrocerâmica E2, o padrão macroscópico de propagação das trincas, mostrado na Figura 5.32, foi muito similar, tendo-se a fratura iniciado no centro do disco e com a formação de um ângulo agudo entre as superfícies da trinca. Este tipo de fratura é característico de materiais frágeis, tendo sido observado em outros trabalhos (JEONG; PARK; LEE, 2002). Porém, para a E2, observou-se uma morfologia de fratura diferente, com característica semicircular. Esta diferença, mais uma vez, é devida ao padrão de alinhamento dos cristais de dissilicato de lítio em espécimes na forma de disco, como descrito no item 6.1.3. A contagem do número de pedaços fraturados dos espécimes depois do ensaio de flexão biaxial mostrou correlação com a tensão de fratura, como mostrado na Figura 5.33. Uma possível explicação para este fato é que, quanto maior a tensão a que o espécime é submetido, maior é a energia elástica armazenada durante o carregamento, sendo dissipada pelo espécime através criação de novas superfícies.

Depois de realizada a análise macroscópica da morfologia da fratura, vinte espécimes de cada material tiveram suas superfícies de fratura analisadas em microscópio óptico para localização e determinação do tamanho do defeito iniciador da fratura. Dentre estes espécimes, alguns foram escolhidos para serem analisados em microscopia eletrônica de varredura, em uma tentativa de se determinar o defeito inicial e a origem da falha. Na porcelana VM7, foi observada uma grande concentração de poros na superfície (Figura 5.34

(c)), indicando que, nesta região, pode ter ocorrido a formação de uma microtrinca. Para este material, composto majoritariamente por fase vítrea, a causa das falhas parece estar relacionada à presença de defeitos de superfície, que poderiam levar a concentração de tensão e iniciar a fratura.

A presença de aglomerados de partículas de leucita parece ter sido a causa da falha nos espécimes observados da porcelana D e da vitrocerâmica E1. Este fato já era esperado para a porcelana D, cuja característica principal da microestrutura é heterogeneidade na distribuição dos cristais de leucita na matriz vítrea, levando à formação de aglomerados, que podem atuar como concentradores de tensões (Figura 5.35 (e)). Para a vitrocerâmica E1, a falha também parece ter ocorrido a partir da formação de um aglomerado de leucitas, deixando, ao seu redor, áreas com maiores quantidades de matriz vítrea. Como observado nas micrografias das Figuras 5.10 (a) e (b) e 5.36 (b) a (e), esta vitrocerâmica é caracterizada por apresentar uma dispersão mais homogênea da fase cristalina, entretanto, as evidências fractográficas mostram que adensamentos locais podem acontecer, iniciando a propagação de uma trinca.

Para a vitrocerâmica E2 e para o compósito IC, o defeito inicial foi localizado nos espécimes observados, mas não foi possível identificar, com base na microestrutura da região, o que teria causado o início da propagação do defeito (Figuras 5.37 (b) e (c) e 5.39 (b)). Possivelmente, a realização de uma análise fractográfica mais detalhada destes materiais, com um maior número de espécimes, leve a maiores esclarecimentos sobre a origem da falha.

A observação das superfícies de fratura das porcelanas VM7 e D e da vitrocerâmica E1 (Figuras 5.34 a 5.36) mostrou características microestruturais semelhantes às da superfície polida dos discos (Figuras 5.2 (a), 5.5 (a) a (c) e 5.8 (a) e (b)), indicando que estes materiais são isotrópicos. Já a vitrocerâmica E2 e o compósito IC apresentaram características similares na seção transversal do espécime (Figuras 5.37 (f) e 5.39 (b) e (c)), com tendência de alinhamento das partículas alongadas com seu maior eixo paralelo à superfície. Entretanto, na superfície do plano, o compósito IC não apresentou alinhamento significativo das partículas de alumina, confirmado pelos tamanhos similares das trincas radiais geradas pela indentação Vickers.

Além da determinação da origem da falha e do defeito inicial, a fractografia também poderia auxiliar mostrando diferenças entre os padrões de propagação da trinca na região do crescimento de trinca subcrítico e na região de fratura rápida. Porém, para todos os materiais, com exceção da vitrocerâmica E2, não se observou diferença no padrão de propagação entre estas duas regiões, indicando que a trinca se propagou de maneira similar, tanto em baixa como em alta velocidade. Para a vitrocerâmica E2, notou-se diferença com relação ao

tamanho dos cristais na região lenta (tamanho menor) e na região rápida (tamanho maior), como pode ser observado nas Figuras 5.37 (d) e (e), respectivamente. Esta diferença pode, possivelmente, indicar que a trinca tenha se propagado em um plano diferente nestas duas regiões. Porém, somente a realização de uma análise fractográfica mais detalhada confirmará estas diferenças e suas implicações.

A partir da mensuração das dimensões do tamanho de defeito crítico, a e c , respectivamente a profundidade do defeito e a metade do maior eixo da semi-elipse esquematizada na Figura 4.8, foi possível se determinar a relação c/a média para cada material e se esta razão variava com o tamanho do defeito. A Figura 6.13 mostra os gráficos correlacionando a relação c/a com a profundidade do defeito crítico, a , para as cinco cerâmicas estudadas. Percebe-se que, para todos os materiais, não houve mudança na relação c/a com o aumento do tamanho do defeito, tendo esta relação se mantido entre 1,3 e 1,5. A relação c/a define a constante geométrica Y , utilizada na equação geral da tenacidade à fratura (Equação 2.7), daí sua importância. Uma vez que a relação c/a se manteve constante, pode-se assumir um valor constante de Y para cada material, independente do tamanho do defeito encontrado.

O valor da constante geométrica Y pode ser calculado de através de uma série de equações empíricas propostas por Newman e Raju (1981), reportadas na norma ASTM C 1421 (1999). Segundo estes autores, o fator Y é determinado segundo a equação:

$$Y = \frac{(\sqrt{\pi}MH_2)}{\sqrt{Q}} \quad (6.2)$$

onde Q é um parâmetro calculado a partir das dimensões do defeito crítico, c e a , M e H são parâmetros obtidos com base em c e a , e na espessura do espécime. Por esta Equação, utilizando-se os valores de c e a determinados na análise fractográfica, foram calculados valores de Y entre 1,34 e 1,41 (Tabela 6.2). Estes valores foram, para todos os materiais, próximos do valor de referência para defeitos semi-elípticos de 1,24 (MECHOLSKY, 1995).

Figura 6.13 – Gráficos mostrando que a relação c/a (c , metade do maior eixo da semi-elipse e a , profundidade do defeito) se manteve constante para todos os materiais com o aumento de a

Pelas Equações 2.20 e 2.21, outros dois parâmetros de crescimento de trinca subcrítico, B e A (Tabela 6.2), podem ser calculados, sendo dependentes dos valores de n , σ_{f0} , da resistência inerte, da tenacidade à fratura do material e da constante geométrica Y . Como a realização da análise fractográfica permitiu a determinação deste fator geométrico, estes parâmetros também puderam ser calculados. É importante notar que este parâmetro A é o mesmo utilizado na Equação 2.16, permitindo a construção de curvas v - K para as cinco cerâmicas estudadas.

Tabela 6.2 – Constante geométrica Y e parâmetros de SCG B e A .

	Material				
	VM7	D	E1	E2	IC
Y	1,40	1,41	1,37	1,34	1,36
B (MPa ² .s)	0,021	0,016	0,021	147,17	2752,19
A (m/s)	1,58	1,89	3,41	$1,53 \times 10^{-3}$	$1,79 \times 10^{-4}$

Dessa forma, utilizando a Equação 2.16, a partir dos valores determinados de A e n , parâmetros de crescimento de trinca subcrítico, foram levantadas as curvas v - K para os cinco materiais (Figura 6.14). Neste gráfico, as inclinações das curvas são dadas pelo n , coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, que, como visto nos resultados de fadiga dinâmica, foi menor para a vitrocerâmica E2 e maior para o compósito IC.

Figura 6.14 – Curvas v - K (log da velocidade de propagação das trincas em função do fator de intensidade de tensão, normalizado pela tenacidade à fratura) para os cinco materiais estudados

6.2.5 Limite de fadiga (K_{I0})

Como o crescimento das trincas geradas pela indentação Vickers no ensaio de fadiga por IF tendeu a cessar com o passar do tempo, foi possível calcular o limite de fadiga (K_{I0}) para os cinco materiais estudados (Tabela 5.14). Este método apresenta algumas vantagens

para a determinação deste parâmetro, uma vez que o crescimento de trinca subcrítico acontece no volume do sólido, eliminando a possibilidade deste fenômeno ser afetado por interações na superfície, como pode ocorrer com configurações de ensaio do tipo *double cantilever beam*. Além disso, para este método, a taxa de crescimento das trincas geradas pela indentação diminui com o crescimento da trinca, favorecendo a obtenção de resultado em regiões de baixa velocidade de propagação, muito próximas ao limite de fadiga. Outra característica interessante deste tipo de ensaio está relacionada com a trajetória das trincas. Trincas geradas por uma indentação geralmente se propagam por uma região previsível e bem definida, pois elas ficam restritas a apenas uma pequena parte da amostra (KOCER; COLLINS, 2001).

O limite de fadiga representa o valor de K_I abaixo do qual não ocorre crescimento de trinca subcrítico. Para cerâmicas odontológicas, este limite indica uma faixa segura de uso clínico, de maneira que quanto mais elevado for o valor de K_{I0} , maior a confiabilidade e o tempo de vida da restauração. Dessa forma, as cerâmicas odontológicas com as melhores características seriam aquelas com os maiores valores de tenacidade à fratura, uma vez que a fratura rápida, levando à falha catastrófica da peça, somente aconteceria quando este valor de K_{Ic} fosse atingido, e com valores de K_{I0} os mais próximos possíveis de K_{Ic} , aumentando a faixa de tensão a que o material poderia ser submetido sem que se iniciasse o crescimento de trinca subcrítico (MARX; JUNGWIRTH; WALTER, 2004).

No presente estudo, os valores de limite de fadiga determinados foram relativamente altos, variando entre 0,48 e 2,89 MPa.m^{1/2}. Apesar da sua importância, poucos trabalhos fizeram a determinação dos valores de limite de fadiga para cerâmicas odontológicas. Marx, Jungwirth e Walter (2004) determinaram os valores de K_{I0} ao ar pelo método COD (*crack opening displacement*) de diversas cerâmicas e encontraram valores entre ~0,6 a 0,8 MPa.m^{1/2} para porcelanas (CergoGold, Cerec Mark II e VMK 95), ~0,6 a 1,0 MPa.m^{1/2} para vitrocerâmicas (Dicor, Empress e Empress 2), e ~2,3 MPa.m^{1/2} para zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Lava e Cercon). Comparando-se os resultados de porcelanas e vitrocerâmicas ensaiadas em saliva artificial a 37°C (presente estudo) e os valores obtidos por Marx; Jungwirth e Walter (2004), nota-se que os valores encontram-se próximos, apesar de terem sido obtidos por ensaios e em meios diferentes. Entretanto, o valor de K_{I0} para o compósito IC foi alto, principalmente quando comparado ao valor de K_{I0} para alumina pura, determinado como sendo 2,5 MPa.m^{1/2} (DE AZA et al., 2002), o que representa uma diferença de aproximadamente 15,6%. Neste estudo, a razão K_{I0}/K_{Ic} encontrada foi alta, entre 0,67 e 0,89, respectivamente para a porcelana D e para o compósito IC. Entretanto, Marx; Jungwirth e Walter (2004) encontraram valores entre ~35 e 75% para esta razão. Esta

diferença pode ser explicada pelos diferentes valores de K_{Ic} determinados nos dois estudos, principalmente para as porcelanas e para a vitrocerâmica E2. Estes autores determinaram valores de tenacidade à fratura para as três porcelanas maiores que $1,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$, aproximadamente 42,8% maiores do que os determinados no presente estudo. O mesmo acontece com a vitrocerâmica E2, que apresentou um K_{Ic} igual a $2,48 \text{ MPa.m}^{1/2}$, cerca de 58% maior do que o determinado neste trabalho. Os referidos autores não especificam a forma do espécime utilizado por eles, mas pode-se inferir que eles tenham utilizado espécimes em forma de barra, ao passo que este trabalho utilizou discos, o que, como discutido anteriormente para a vitrocerâmica E2, poderia ser a causa de tal diferença de valores.

Foi encontrada uma correlação positiva entre os valores de limite de fadiga e de tenacidade à fratura, como mostrado no gráfico da Figura 6.15, indicando que quanto maior o valor de K_{Ic} , maior o valor de K_{I0} . Este resultado evidencia que as diferenças microestruturais que influenciam a fratura rápida como, por exemplo, fração volumétrica de partículas de segunda fase e composição química, também influenciam o início do crescimento de trinca subcrítico.

Figura 6.15 – Gráfico de correlação entre limite de fadiga e tenacidade à fratura (método IF) para os cinco materiais estudados

6.3 Considerações finais

Cerâmicas odontológicas com maior resistência mecânica (resistência à flexão e tenacidade à fratura) têm sido desenvolvidas, porém atenção suficiente não tem sido dada à

ocorrência do fenômeno do crescimento de trinca subcrítico (SCG) nestes materiais. Neste trabalho, verificou-se que o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico, n , não pode ser prevista por propriedades mecânicas como resistência à flexão e tenacidade à fratura. Dessa forma, estudos complementares aos de determinação dos parâmetros de SCG que possibilitem identificar as causas que afetam o n precisam ser realizados.

Enquanto não forem estabelecidos critérios de susceptibilidade ao fenômeno do SCG, o desenvolvimento das cerâmicas odontológicas será guiado pela busca de maiores valores de resistência mecânica, pois isto, de certa forma, compensa a degradação desta propriedade no meio bucal com o tempo de uso. Aparentemente, neste trabalho, determinou-se pela primeira vez os parâmetros de SCG, n e σ_{f0} , da vitrocerâmica E2, que é um exemplo de caso em que o aumento da resistência mecânica não é suficiente para assegurar um bom desempenho frente ao fenômeno do SCG.

A utilização dos resultados do presente estudo com finalidade de prever o comportamento clínico das cerâmicas testadas deve ser feita com cautela porque o ambiente bucal apresenta diferenças importantes em relação ao ambiente de ensaio utilizado neste estudo. Enquanto neste estudo foram utilizadas soluções de saliva artificial mantidas à temperatura constante de 37°C e com pH = 7,0, na cavidade bucal a temperatura e o pH sofrem freqüentes variações, dependendo dos alimentos ingeridos e de acordo com a produção de ácidos pela placa bacteriana. Além disso, outras características da cavidade bucal não foram consideradas, como, por exemplo, aplicação de cargas cíclicas, agitação da saliva, higienização das superfícies e presença de biofilme.

É importante considerar também que os resultados deste estudo são válidos para as situações clínicas em que os defeitos iniciadores da fratura nas cerâmicas encontram-se em contato com a saliva, como no caso de conectores de prótese parcial fixa. Para as restaurações de porcelana tipo inlay, onlay e facetas, os resultados podem não ser totalmente válidos, pois estudos clínicos têm demonstrado que a fratura neste caso se inicia freqüentemente a partir de defeitos presentes na face de cimentação da peça (THOMPSON; ANUSAVICE; MORRIS, 1994). Neste caso, a situação ambiental é diferente daquela avaliada neste estudo, pois os defeitos na superfície da porcelana irão crescer em função das variações de umidade, de temperatura e de pH do cimento resinoso ao longo do tempo.

7 CONCLUSÕES

Cinco cerâmicas odontológicas foram utilizadas na investigação do fenômeno de crescimento de trinca subcrítico, SCG, em meio de saliva artificial a 37°C, apresentando as seguintes características:

a. VM7: porcelana composta somente por fase vítrea de silicato de alumínio e potássio.

b. D (d.Sign): porcelana feldspática composta por matriz vítrea de silicato de alumínio e potássio, com 16% em volume de partículas de leucita (KAlSi_2O_6) com tamanho médio de 0,7 μm e dispersão heterogênea de partículas formando aglomerados de cerca de 50 μm . Esta porcelana também apresentou fase secundária de fluorapatita, com morfologia acicular, em pequena quantidade.

c. E1 (Empress): vitrocerâmica composta por matriz vítrea de silicato de alumínio e potássio, com 29% em volume de partículas de leucita (KAlSi_2O_6) com tamanho médio de 1,1 μm e dispersão homogênea na matriz.

d. E2 (Empress 2): vitrocerâmica composta por matriz vítrea de silicato de lítio, com 58% em volume de partículas alongadas de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), com fator de forma de 7,2, espessura de até ~1 μm e maior eixo alinhado aproximadamente perpendicular à direção de carregamento (paralelo ao plano do disco).

e. IC (In-Ceram Alumina): compósito formado por partículas alongadas de alumina (fração em volume de 65%), com fator de forma de 4,6 e largura de até ~2 μm , com seu maior eixo alinhado perpendicularmente à direção de carregamento, entremeadas por partículas isométricas de alumina com tamanho de cerca de 2 μm e fase vítrea de silicato de lantânio e alumínio.

Com relação à microestrutura e propriedades mecânicas das cerâmicas estudadas, foi possível concluir que:

f. A deflexão de trincas foi o mecanismo tenacificador predominante dos materiais com partículas cristalinas, sendo definida pela fração volumétrica, tamanho, fator de forma e orientação das partículas. A energia de superfície de fratura (γ_f), determinada pelo fenômeno de deflexão de trincas, aumentou linearmente com a fração volumétrica de cristais.

g. A resistência mecânica dos materiais estudados foi definida pela tenacidade à fratura (K_{Ic}), sendo esta função do módulo de elasticidade (E) e da energia de superfície de fratura.

h. Para a vitrocerâmica E2, verificou-se tendência de alinhamento dos cristais alongados de dissilicato de lítio em espécimes com a forma de disco, com o maior eixo das partículas alinhado perpendicularmente à direção de compactação, que variou angularmente a partir do ponto de injeção (realizada pelo sentido do diâmetro), o que formou um padrão semicircular de alinhamento dos cristais alongados.

i. No carregamento biaxial, este padrão levou à formação de caminhos preferenciais para a propagação de trincas, principalmente pela matriz vítrea e pela interface matriz-cristal, e afetou negativamente as propriedades mecânicas (tenacidade à fratura e resistência à flexão), assim como também alterou o padrão de fratura macroscópico dos espécimes.

j. Nos materiais anisotrópicos E2 e IC, confirmou-se que a microestrutura é influenciada pela forma geométrica do espécime (disco ou barra). Nos materiais em que ocorre alinhamento de partículas de reforço no plano do disco, o ensaio de flexão biaxial é sensível para induzir a fratura onde o mecanismo de tenacificação por deflexão de trincas é pouco efetivo.

Em relação aos métodos de determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico e à comparação entre os parâmetros de SCG determinados em saliva artificial a 37°C e as características microestruturais dos cinco materiais, foi possível concluir que:

k. No ensaio de fadiga dinâmica, a susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico, determinado pelo valor de n e σ_{f0} , dependeu do material estudado, segundo:

	VM7	D	E1	E2	IC
n	26,3	20,4	30,1	17,2	31,1
σ_{f0} (MPa)	71	48	100	185	384

l. O parâmetro σ_{f0} , assim como a resistência inerte, apresentou correlação com a tenacidade à fratura e com a microestrutura, tendendo a aumentar com o aumento da fração volumétrica de cristais.

m. O coeficiente n não apresentou correlação com os parâmetros microestruturais avaliados, nem com as propriedades mecânicas determinadas. Para materiais a base de silicato de alumínio e potássio (porcelanas VM7 e D e vitrocerâmica E1), observou-se tendência de diminuição do valor de n com o aumento da relação molar entre os óxidos alcalino-terrosos e a alumina $[(\%K_2O + \%Na_2O)/\%Al_2O_3]$ na matriz vítrea.

n. A vantagem do método de fadiga estática é investigar o fenômeno do crescimento de trinca subcrítico em baixas tensões aplicadas, neste trabalho, entre 30 e 44% da resistência

inerte. Entretanto, os resultados de tempo de falha obtidos neste ensaio apresentaram valores bastante elevados de desvios-padrão e coeficientes de variação, da ordem de duas ordens de grandeza.

o. A porcelana D apresentou valores de n e σ_{f0} respectivamente iguais a 31,4 e 46,6 MPa, determinados pelo ensaio de fadiga estática. Os valores de n determinados pelos métodos dinâmico e estático, apesar das médias numericamente diferentes, foram semelhantes.

p. Um método envolvendo os dois ensaios de fadiga estática e fadiga dinâmica pode ser usado para se obter um resultado mais confiável dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico em baixas tensões.

q. Em relação ao método de fadiga por indentação Vickers, as cerâmicas com alta fração de fase vítrea (VM7, D e E1) apresentaram valores de n similares aos obtidos pela fadiga dinâmica. Entretanto, para os materiais com alta fração volumétrica de cristais (E2 e IC), os valores de n foram superestimados.

r. O ensaio de fadiga por indentação Vickers possibilitou a determinação dos valores de limite de fadiga (K_{f0}), encontrando-se valores de 0,58, 0,48, 0,94, 1,11 e 2,89 MPa.m^{1/2}, respectivamente para as porcelanas VM7 e D, para as vitrocerâmicas E1 e E2 e para o compósito IC. O limite de fadiga apresentou correlação linear com a tenacidade à fratura.

s. A análise do tempo de vida pelo diagrama SPT (tensão-probabilidade-tempo) mostrou que, o baixo valor do módulo de Weibull, m , da porcelana VM7 (5,2) tendeu a diminuir a diferença de resistência em relação à porcelana D ($m = 11,7$) em baixas probabilidades de falha, enquanto que o menor valor de n da porcelana D tendeu a aumentar gradativamente a diferença com tempo.

t. Para materiais com módulos de Weibull próximos, caso das vitrocerâmicas E1 e E2 e do compósito IC ($m \approx 10$), o baixo valor de n de E2 tendeu, com o tempo, a aproximar seu valor de tensão de fratura de E1, afastando-se de IC, para qualquer probabilidade de falha.

REFERÊNCIAS¹

- Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. *J Prosthet Dent* 2003a;89(4):374-380.
- Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. *J Dent* 2003b;31(3):181-188.
- Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Effect of sandblasting, grinding, polishing and glazing on the flexure strength of two pressable all-ceramic dental materials. *J Dent* 2004a;32:91-99.
- Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Influence of hot pressing on the microstructure and fracture toughness of two pressable dental glass-ceramics. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2004b;71B:99-107.
- Ali SMA. Prediction of the service life of dental porcelains by the measurements of post-indentation slow crack growth. *Dent Mater J* 1993;12(1):45-53.
- Anderson TL. *Fracture mechanics - Fundamentals and Applications*. Boston: CRC Press; 1991.
- Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A critical of indentation techniques for measuring fracture toughness: I direct crack measurements. *J Am Cerm Soc* 1981;64:533-8.
- Anusavice KJ, Lee RB. Effect of firing temperature and water exposure and crack propagation in unglazed porcelain. *J Dent Res* 1989;68(6):1075-81.
- Anusavice KJ, Shen C, Lee RR. Strengthening of feldspathic porcelain by ion exchange, *J Dent Res* 1992;71(5):1134-1138.
- American Society for Testing and Materials, F 394-78. Standard method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates. *Annual Book of ASTM*; 1996.
- American Society for Testing and Materials, C 1421-99. Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature. *Annual Book of ASTM*; 1999.
- American Society for Testing and Materials, C 1239. Reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics. *Annual Book of ASTM*; 2000.
- American Society for Testing and Materials, E 494-95. Standard practice for measuring ultrasonic velocity in materials. *Annual Book of ASTM*; 2001a.

¹ De acordo com o Estilo Vancouver. Abreviatura de periódicos segundo a base de dados MEDLINE.

American Society for Testing and Materials, C 1368-00 Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature. Annual Book of ASTM. 2001b.

American Society for Testing and Materials, C 1161-02 Flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature. Annual Book of ASTM. 2002.

Apholt W, Bindl A, Lüthy H, Mörmann WH. Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed InCeram Alumina and InCeram Zirconia bars. Dent Mater 2001;17:260-7.

Ban S, Anusavice KJ. Influence of test method on failure stress of brittle dental materials. J Dent Res 1990;69:1791-99.

Ban S, Matsuo K, Iwase H, Kaikawa K, Hasegawa J. Lattice parameter changes of leucite by incorporation of various cations substituted for potassium. Dent Mater J 1999;18(4):385-94.

Barinov SM, Ivanov NV, Orlov SV, Shevchenko VJ. Influence of environment on delayed failure of alumina ceramics. J Eur Ceram Soc 1998;18:2057-63.

Barrett A, Shen C, Levy A, Anusavice KJ. Inter-observer and intra-observer indentation crack measurement reliability [abstract 1282]. J Dent Res 2007;86-SI.

Barsoum MW. Fundamental of ceramics. Singapore: McGraw Hill; 1997.

Bona AD, Anusavice KJ, Dehoff PH. Weibull analysis and flexural strength fo hot-pressed core and veneered ceramic structures. Dent Mater 2003;19:602-9.

Bona AD, Mecholsky Jr JJ, Anusavice KJ. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics. Dent Mater 2004;20:956-62.

Braga RR, Ballester RY, Daronch M. Influence of time and adhesive system on the extrusion shear strength between feldspathic porcelain and bovine dentin. Dent Mater 2000;16:303-10.

Burke FJT, Watts DC. Fracture resistance of teeth restored with dentin-bonded crowns. Quint Int 1994;25(5):335-40.

Cattell MJ, Clarke RL, Lynch EJ. The transverse strength, reliability and microstructural features of four dental ceramics--Part I. J Dent 1997a;25(5):399-407.

Cattell MJ, Clarke RL, Lynch EJ. The biaxial flexural strength and reliability of four dental ceramics--Part II. J Dent 1997b;25(5):409-14.

Cattell MJ, Knowles JC, Clarke RL, Lynch E. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. J Dent 1999;27:183-96.

Cattell MJ, Chadwick TC, Knowles JC, Clarke RL, Lynch E. Flexural strength optimization of a leucite reinforced glass ceramic. Dent Mater 2001;17:21-33.

Cattell MJ, Palumbo RP, Knowles JC, Clarke RL, Samarawickrama DYD. The effect of veneering and heat treatment on the flexural strength of Empress 2 ceramics. *J Dent* 2002;30:161-9.

Cesar PF. Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo; 2002.

Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Jr WG, Okada CY. Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains. *J Dent* 2005;33(9):721-9.

Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Jr WG, Miazaki CL, Muta LM. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2006;78B:265-73.

Cesar PF, Gonzaga CC, Miranda Jr WG, Yoshimura HN. Effect of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental porcelains. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2007 (no prelo).

Chadwick RG. Strength-probability-time (SPT) diagram – an adjunct to the assessment of dental materials? *J Dent* 1994;22(6):364-9.

Chantikul P, Anstis GR, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method. *J Am Ceram Soc* 1981;64(9):539-43.

Charles RJ. Static fatigue of glass I. *J Appl Physics* 1958a;29(11):1549-53.

Charles RJ. Static fatigue of glass II. *J Appl Physics* 1958b;29(11):1554-60.

Cheung KC, Darvell BW. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. *Dent Mater* 2002;18:163-73.

Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G, Cales B. Subcritical crack growth and thresholds in a 3Y-TZP ceramic under static and cyclic loading conditions. *Ceram Int* 1997;23:263-6.

Chevalier J, Olagnon C, Fantozzi G. Subcritical crack propagation in 3Y-TZP ceramics: static and cyclic fatigue. *J Am Ceram Soc* 1999;82(11):3129-38.

Choi SR, Salem JA. Slow crack growth of indent cracks in glass with and without applied stress. *Mater Sci Eng* 1992;A149:259-64.

Choi SR, Salem JA, Nemeth NN. High-temperature slow crack growth of silicon carbide determined by constant-stress-rate and constant-stress testing. *J Mater Sci* 1998;33:1325-32.

Choi SR, Nemeth N, Gyekenyesi, JP. Exponential slow crack growth of glass and advanced ceramics – dynamic fatigue. *Fatigue Fract Engng Mater Struct* 2005a;28:489-97.

Choi SR, Nemeth N, Gyekenyesi, JP. Slow crack growth of brittle materials with exponential crack-velocity formulation – static fatigue. *J Mater Sci* 2005b;40:1647-54.

Chong KH, Chai J, Takahashi Y, Wozniak W. Flexural strength of InCeram alumina and InCeram Zirconia core materials. *Int J Prosthodont* 2002;15(2):183-8.

Davidge RW, McLaren JR, Tappin G. Strength-probability-time (SPT) relationships in ceramics. *J Mater Sci* 1973;8(12):1699-705.

DD ENV 843-5. Advanced technical ceramics – Monolithic ceramics – Mechanical tests at room temperature: Part 5. Statistical analysis. British Standards Institution, 1997

De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials* 2002;23:937-45.

De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G. Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods. *J Am Ceram Soc* 2003;86(1):115-120.

Denry IL, Rosenstiel JA, Holloway JA, Niemiec MS. Enhanced chemical strengthening of feldspathic porcelain. *J Dent Res* 1993;72(10):1429-33.

Denry IL, Mackert JR, Holloway JA, Rosenstiel SF. Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. *J Dent Res* 1996;75(12):1928-35.

Denry IL. Recent advances in ceramics for dentistry. *Crit Rev Oral Biol Med* 1996;7(2):134-43.

Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Scharer P. Heat-pressed ceramics: technology and strength. *Int J Prosthodont* 1992;5(1):9-16.

Drummond JL, King TJ, Bapna MS, Koperski RD. Mechanical property evaluation of pressable restorative ceramics. *Dent Mater* 2000;16:226-33.

Drummond JL, Thompson M, Super BJ. Fracture surface examination of dental ceramics using fractal analysis. *Dent Mater* 2005;21:586-9.

Dwivedi PJ, Green DJ. Determination of subcritical crack growth parameters by in situ observation of indentation cracks. *J Am Ceram Soc* 1995;78(8):2122-8.

Ebrahimi ME, Chevalier J, Fantozzi G. Slow crack growth behavior of alumina ceramics. *J Mater Res* 2000;15:142-7.

Elmaria A, Goldstein G, Vijayaraghayan T, Legeros RZ, Hittelman EL. An evaluation of wear when enamel is opposed by various ceramic materials and gold. *J Prosthet Dent* 2006;96(5):345-53.

Esquivel-Upshaw JF, Chai J, Sansano S, Shonberg D. Resistance to staining, flexural strength, and chemical solubility of core porcelains for all-ceramic crowns. *Int J Prosthodont* 2001;14(3):284-8.

Esquivel-Upshaw JF, Anusavice KJ, Young H, Jones J, Gibbs C. Clinical performance of a lithia disilicate-based core ceramic for three-unit posterior FPDs. *Int J Prosthodont* 2004;17(4):469-75.

Esquivel-Upshaw JF, Young H, Jones J, Yang M, Anusavice KJ. In vivo wear of enamel by a lithia disilicate-based core ceramic used for posterior fixed partial dentures: first-year results. *Int J Prosthodont* 2006;19(4):391-6.

Evans AG, Wiederhorn SM. Proof testing of ceramic materials-an analytical basis for failure prediction. *Int J Fract* 1974;10(3):379-92.

Evans DB, Barghi N, Malloy CM, Windler AS. The influence of condensation method on porosity and shade of body porcelain. *J Prosthet Dent* 1990;63(4):380-9.

Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twigg SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1993;9:269-73.

Fett T, Munz D. Evaluation of subcritical crack extension under constant loading. *J Eur Ceram Soc* 1990;6:67-72.

Fischer H, Dautzenberg G, Marx R. Nondestructive estimation of the strength of dental ceramic materials. *Dent Mater* 2001;17:289-95.

Fischer H, Marx R. Fracture toughness of dental ceramics: comparison of bending and indentation method. *Dent Mater* 2002;18:12-9.

Fischer H, Rentzsch W, Marx R. R-curve behavior of dental ceramic materials. *J Dent Res* 2002;81(18):547-51.

Fischer H, Weber M, Marx R. Life prediction of all-ceramic bridges by computational methods. *J Dent Res* 2003;82(3):238-42.

Fleming GJ, Shaini FJ, Marquis PM. An assessment of the influence of mixing induced variability on the biaxial flexure strength of dentine porcelain discs and the implications for the laboratory testing of porcelain specimens. *Dent Mater* 2000;16:114-9.

Fradeani M, Aquilano A. Clinical experience with Empress crowns. *Int J Prosthodont* 1997;10(3):241-7.

Fréchet VD. Failure analysis of brittle materials. *Advances in Ceramics*, v. 28. Westerville: The American Ceramic Society; 1990.

Freiman SW. Science of whitewares. Westerville: The American Ceramic Society; 1996.

Fujii T, Nose T. Evaluation of fracture toughness for ceramic materials. *Ijis International* 1989; 29(9):717-25.

Gehrker E, Ullner C, Hähnert M. Fatigue limit and crack arrest in alkali-containing silicate glasses. *J Mater Sci* 1991;26(20):5445-55.

Gemalmaz D, Ergin S. Clinical evaluation of all-ceramic crowns. *J Prosthet Dent* 2002; 87(2):189-96.

Gill JR. Methods and results in the condensation of dental porcelain. *J Am Dent Assoc* 1932;19:1147-54.

Giordano II R, Pelletier L, Campbell S, Poher R. Flexural strength of an infused ceramics, glass ceramic and feldspathic porcelain. *J Prosth Dent* 1995;13(5):411-8.

Gorman CM, McDevitt WE, Hill RG. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. *Dent Mater* 2000;16:389-95.

Green DJ. An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge: Cambridge University Press; 1998.

Guazzato M, Albakry M, Swain MV, Ironside J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. *Int J Prosthodont* 2002;15(4):339-46.

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater* 2004a;20:441-8.

Guazzato M, Proos K, Sara G, Swain MV. Strength, reliability, and mode of fracture of bilayered porcelain/core ceramics. *Int J Prosthodont* 2004b;17(2):142-9.

Guin JP, Wiederhorn SM. Crack growth threshold in soda lime silicate glass: role of hold-time. *J Non-Crystalline Solids* 2003;316:12-20.

Gupta PK, Jubb NJ. Post-indentation slow growth of radial cracks in glasses. *J Am Ceram Soc* 1981;64:C112-4.

Gy R. Stress corrosion of silicate glass: a review. *Journal Non-Crystalline Solids* 2003;316:1-11.

Hillig, WB. The C-H delayed failure mechanism revisited. *Int J Fract* 2006;139:197-211.

Höland W. Materials science fundamentals of the IPS Empress 2 glass-ceramics. Ivoclar-Vivadent Rep 1998;12:3-10.

Höland W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress 2 and the IPS Empress glass-ceramic. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2000;53:297-303.

Isidor F, Brondum K. A clinical evaluation of porcelain inlays. *J Prosthet Dent* 1995;74(2):140-4.

Jeong SM, Park SE, Lee HL. Fracture behavior of alumina ceramics by biaxial ball-on-3-ball test. *J Eur Ceram Soc* 2002;22:1129-35.

Jin J, Takahashi H, Iwasaki N. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J* 2004;23(4):490-6.

- Jones DW. Desenvolvimento da cerâmica odontológica: uma perspectiva histórica. In: Cerâmicas. 1ª ed. São Paulo: Roca, 1988. cap. 1, p. 1-26.
- Jung YG, Peterson IM, Pajares A, Lawn BR. Contact damage resistance and strength degradation of glass-infiltrated alumina and spinel ceramics. *J Dent Res* 1999a;78(3):804-4.
- Jung YG, Wuttiaphan S, Peterson IM, Lawn BR. Damage mode in dental layer structures. *J Dent Res* 1999b;78(4):887-97.
- Kelly JR, Tesk JA, Sorensen JA. Failure of all-ceramic fixed partial dentures in vitro and in vivo: analysis and modeling. *J Dent Res* 1995;74(6):1253-58.
- Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent* 1996;75(3):18-32.
- Kocer C, Collins RE. Measurement of very slow crack growth in glass. *J Am Ceram Soc* 2001;84:2585-93.
- Kon M, Kavano F, Asaoka K, Matsumoto N. Effect of leucite crystal on the strength of glassy porcelain. *Dent Mater J* 1994;13(2):138-47.
- Kon M, O'Brien WJ, Rasmussen ST, Asaoka K. Mechanical properties of glass-only porcelains prepared by the use of two feldspathic frits with different thermal properties. *J Dent Res* 2001;80(8):1758-63.
- Koutayas SO. All-ceramic posts and cores: the state of the art. *Quintessence Int* 1999;30:383-92.
- Krell A, Pippel E, Woltersdorf J, Burger W. Subcritical crack growth in Al_2O_3 with submicron grain size. *J Eur Ceram Soc* 2003;23:81-9.
- Kruzic JJ, Cannon RM, Ritchie RO. Effect of moisture on grain-boundary strength, fracture, and fatigue properties of alumina. *J Am Ceram Soc* 2005;88(8):2236-45.
- Lee HH, Kon M, Asaoka K. Influence of modification of Na_2O in a glass matrix on the strength of leucite-containing porcelains. *Dent Mater J* 1997;16(2):134-43.
- Lin CKJ, Jenkins MG, Ferber MK. Tensile dynamic and static fatigue relations for HIPed silicon nitride at elevated temperatures. *J Eur Ceram Soc* 1993;12:3-13.
- Lohbauer U, Petschelt A, Greil P. Lifetime predictions of CAD/CAM dental ceramics. *J Biomed Mater Res (Appl Biomater)* 2002;63:780-5.
- Lohbauer U, Krämer N, Petschelt A, Frankenberger R. Correlation of in vivo fatigue data and in vivo clinical performance of a glass-ceramic material. *Dent Mater* 2007 (no prelo).
- Mackert Jr JR. Cerâmicas odontológicas. In: Anusavice KJ. Ciência dos materiais dentários. 10ª ed. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan; 1998. cap. 22, p. 345-66.
- Mackert Jr JR, Butts MB, Fairhurst CW. The effect of the leucite transformation on dental porcelain expansion. *Dent Mater* 1986;2(1):32-6.

- Mackert Jr JR, Russel CM. Leucite crystallization during processing of a heat-pressed dental ceramic. *Int J Prosthodont* 1996;9(3):261-5.
- Mackert Jr JR, Williams AL. Microcracks in dental porcelain and their behavior during multiple firing. *J Dent Res* 1996;75:1484-90.
- Mahoney E, Holt A, Swain MV, Kilpatrick N. The hardness and modulus of elasticity of primary molar teeth: an ultra-microindentation study. *J Dent* 2000;28:589-94.
- Marx R, Jungwirth F, Walter PO. Threshold intensity factors as lower boundaries for crack propagation in ceramics. *Biomedical Engineering Online* 2004;3(41):1-9.
- McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater* 1986; 2(4):139-42.
- McClean JW. The science and art of dental ceramics. *Oper Dent* 1991;16:149-56.
- McClean JW. The science and art of dental ceramics. The nature of dental ceramics and their clinical use. Chicago: Quintessence; 1979. v.1, p. 23-51.
- Mecholsky JJ. Fractography: determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater* 1995;11:113-6.
- Michalske TA. The stress corrosion limit: its measurement and implications. *Fracture Mechanics of Ceramics. Surface flaws, statistics and microcracking*. Bradd: Pennsylvania, 1977, v.5, p. 277-89.
- Michalske TA, Freiman SW. A molecular mechanism for stress corrosion in vitreous silica. *J Am Ceram Soc* 1983;66(4):284-8.
- Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater* 1986a;2(2):58-62.
- Morena R, Breudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. *J Dent Res*. 1986b;65(7):993-7.
- Mould RE. Strength and static fatigue of abraded glass under controlled ambient conditions IV. Effect of surrounding medium. *J Am Ceram Soc* 1961;44(10):481-91.
- Munro RG, Freiman SW. Correlation of fracture toughness and strength. *J Am Ceram Soc* 1999;82(8):2246-48.
- Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue characteristics of a high-strength porcelain. *Int J Prosthodont* 1994a;7(3):253-7.
- Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain. *Int J Prost* 1994b;7(6):549-53.

- Nejma R, Lang KH, Lohe D. Influence of the temperature on the strength and the subcritical crack growth rate of alumina. *Mat Sci Engng* 2004; A389:832-6.
- Newman JC, Raju IS. An empirical stress-intensity factor equation for the surface crack. *Eng Fract Mech* 1981;15:185-92.
- Oh SC, Dong JK, Luthy H, Scharer P. Strength and microstructure of IPS Empress 2 glass-ceramic after different treatments. *Int J Prosthodont* 2000;13(6):468-72.
- Oh WS, DeLong R, Anusavice KJ. Factors affecting enamel and ceramic wear: a literature review. *J Prosthet Dent* 2002;87(4):451-9.
- Olagnon C, Chevalier J, Pauchard, V. Global description of crack propagation in ceramics. *J Eur Ceram Soc* 2006;26(15):3051-59.
- Olsson KG, Furst B, Andersson B, Carlsson GE. A long-term retrospective and clinical follow-up study of In-Ceram Alumina FPDs. *Int J Prosthodont* 2003;16(2):150-6.
- Ong JL, Farley DW, Norling BK. Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction. *Dent Mater* 2000;16:20-5.
- Palin WM, Fleming GJ, Marquis PM. An evaluation of the technique sensitivity of a hydrithermal low-fusing dental ceramic. *J Dent* 2001;29:443-9.
- Piché PW, O'Brien WJ, Groh CL, Boenke KM. Leucite content of dental selected dental porcelains. *J Biomed Mater Res* 1994;28(5):603-9.
- Pröbster L, Diehl J. Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. *Quintessence Int* 1992;23(1):25-31.
- Pröbster L, Geis-Gerstorfer J, Kirchner E, Kanjantra P. In vitro evaluation of a glass-ceramic restorative material. *J Oral Rehabil* 1997;24:636-45.
- Qualtrough AJE, Wilson NHF. A 3-year clinical evaluation of a porcelain system. *J Dent* 1996;24:317-23.
- Qualtrough AJE, Piddock V. Ceramics update. *J Dent* 1997;25(2):91-5.
- Quinn JB, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dent Mater* 2003;19:603-11.
- Quinn JB, Quinn GD, Kelly JR, Scherrer SS. Fractographic analyses of three ceramic whole crown restoration failures. *Dent Mater* 2005;21(10):920-9.
- Rice RW. Mechanical properties of ceramics and composites. Macel Dekker, Inc: New York, 2000.
- Ritter JE. Critique of test methods for lifetime predictions. *Dent Mater* 1995a;11(2):147-51.

Ritter JE. Predicting life times of materials and material structures. *Dent Mater* 1995b;11(2):142-46.

Rizkalla AS, Jones DW. Indentation fracture toughness and dynamic elastic moduli for commercial feldspathic dental porcelain materials. *Dent Mater* 2004a; 20:198-206.

Rizkalla AS, Jones DW. Mechanical properties fo commercial high strength ceramic core materials. *Dent Mater* 2004b; 20:207-12.

Romão Jr. W, Miranda Jr. WG, Cesar, PF, Braga RR. Correlation between microleakage and cement thickness in three Class II inlay ceramic systems. *Oper Dent* 2004;29(2):212-8.

Salem JA, Jenkins MG. The Effect of stress rate on slow crack growth parameter estimates. Fracture resistance testing of monolithic and composite brittle materials. ASTM STP 149, American Society for testing and Materials, West Conshohocken, PA, 2002.

Scherrer SS, Denry IL, Wiskott HWA. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. *Dent Mater* 1998;14:246-55.

Scherrer SS, De Rijk WG, Wiskott HWA, Belser UC. Incidence of fractures and lifetime predictions of all-ceramic crown systems using censored data. *Am J Dent* 2001;14(2):72-80.

Seghi RR, Crispin BC, Mito W. The effect of ion exchange on the flexural strength of feldspathic porcelains. *Int J Prosthodont* 1990;3(2):130-134.

Seghi RR, Denry I, Brajevit F. Effects of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental ceramics. *Int J Prosthodont* 1992;5(4):309-14.

Seghi RR, Denry IL, Rosenstiel SF. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. *J Prosthet Dent* 1995;74(2):145-50.

Sglavo VM, Green DJ. Threshold stress intensity factor in soda-lime silicate glass by interrupted static fatigue test. *J Eur Ceram Soc* 1996;16:645-51.

Sglavo VM, Bertoldi M. Vickers indentation: a powerful tool for the analysis of fatigue behavior on glass. In: *Indentation techniques in ceramic material characterization*. Solomah AG (ed). The American Ceramic Society: Wesrerville; 2004, p. 13-21.

Sharref MY, Vannoort R, Messer PF, Piddock V. The effect of microstructural features on the biaxial flexural strength of leucite reinforced glass ceramics. *J Mater Sci* 1994;5(2):113-8.

Sinmazisik, Öveçoglu ML. Physical properties and microstructural characterization of dental porcelians mixed with distilled water and modeling liquid. *Dent Mater* 2006;22:735-45.

Sjögren G, Lantto R, Granberg A, Sundström B, Tillberg A. Clinical examination of leucite-reinforced glass-ceramic crows (Empress) in general practice: a retrospective study. *Int J Prosthodont* 1999;12(2):122-8.

Sorensen JA, Kang SK, Torres TJ, Knode H. In-Ceram fixed partial dentures: three-year clinical trial results. *J Calif Dent Assoc* 1998;26(3):207-14.

Sorensen JA, Cruz M, Mito WT, Raffener O, Meredith HR, Foser HP. A clinical investigation on three-unit fixed partial dentures fabricated with a lithium disilicate glass-ceramic. *Pract Periodontics Aesthet Dent* 1999;11(1):95-106; quiz 108.

Suansuwan N, Swain MV. Determination of elastic properties of metal alloys and dental porcelains. *J Oral Rehab* 2001;28:133-9.

Sudreau F, Olagnon C, Fantozzi G. Lifetime prediction of ceramics: importance of the test method. *Ceramics International* 1994;20:125-35.

Tan SC, Chai J, Wozniak WT, Takahashi Y. Flexural strength of a glass-infiltrated alumina dental ceramic incorporated with silicon carbide whiskers. *Int J Prosthodont* 2001;14(4):350-4.

Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic materials. *J Mater Sci: Mater Med* 2007;18(6):1219-24.

Thompson GA. Determining the slow crack growth parameter and Weibull two-parameter estimates of bilaminate disks by constant displacement-rate flexural testing. *Dent Mater* 2004;20(1):51-62.

Thompson JY, Anusavice KJ, Morris HF. Fracture surface characterization of clinically failed all-ceramic crowns. *J Dent Res* 1994;73(12):1824-32.

Thompson JY, Anusavice KJ, Balasubramaniam B, Mecholsky JJ. Effect of microcracking on the fracture toughness and fracture surface fractal dimension of lithia-based glass-ceramics. *J Am Ceram Soc* 1995;78:3045-9.

Tinschert J, Zwez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent* 2000;28(7):529-35.

Tinschert J, Natt G, Mautsch W, Augthun M, Spiekermann H. Fracture resistance of lithium disilicate-, alumina-, and zirconia-based three-unit fixed partial dentures: a laboratory study. *Int J Prosthodont* 2001;14(3):231-8.

Twiggs SW, Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD. Cyclic fatigue of a model feldspathic porcelain. *Dent Mater* 1995;11(4):273-6.

Wachtman JB. Highlights of progress in the science of fracture of ceramics and glass. *J Am Ceram Soc* 1974;57(12):509-19.

Wachtman JB. *Mechanical properties of ceramics*. New York: John Wiley & Sons; 1996.

Wagner WC, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. *J Prost Dent* 1996;76(2):140-4.

Wan KT, Lathabai S, Lawn BR. Crack velocity functions and thresholds in brittle solids. *J Eur Ceram Soc* 1990;6:259-68.

Wen MY, Mueller HJ, Chai J, Wozniak WT. Comparative mechanical property characterization of 3 all-ceramic core materials. *Int J Prosthodont* 1999;12(6):534-41.

White SN, Seghi RR. The effect of ion strengthening time/temperature kinetics on the flexural strength of feldspathic porcelains. *Dent Mater* 1992;8:320-3.

Wiederhorn SM. Influence of water vapor on crack propagation in soda-lime glass. *J Am Ceram Soc* 1967;50(8):407-14.

Wiederhorn SM. Moisture assisted crack growth in ceramics. *Int J Fract Mec* 1968;4(2):171-7.

Wiederhorn SM, Bolz LH. Stress corrosion and static fatigue of glass. *J Am Ceram Soc* 1970;53(10):543-8.

Wiederhorn SM. A chemical interpretation of static fatigue. *J Am Ceram Soc* 1972;55:81-5.

Wiederhorn SM. Subcritical crack growth in ceramics. *Fracture Mechanics of Ceramics. Microstructure, Materials and Applications*. Pennsylvania, Bradt et al., 1973, v.2, p. 613-46.

Wiederhorn SM, Johnson H. Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. *J Am Ceram Soc* 1973;56(2):192-7.

Wiederhorn SM. Subcritical crack growth in ceramics: *Fracture mechanics of ceramics*. New York: Plenum Press; 1974. v.2, p.613-46.

Wiederhorn SM, Johnson H, Diness AM, Heuer AH. Fracture of glass in vacuum. *J Am Ceram Soc* 1974;57(8):336-41.

Wiederhorn SM. Crack growth as an interpretation of static fatigue. *J Non-Cryst Sol* 1975;19:169-81.

Wiederhorn SM, Fuller Jr ER. Structural reliability of ceramic materials. *Mater Sci Eng* 1985;71:169-86.

Wiederhorn SM, Dretzke A, Rodel J. Crack growth in soda-lime-silicate glass near the static fatigue limit. *J Am Ceram Soc* 2002;85(9):2287-92.

Wiederhorn SM, Dretzke A, Rodel J. Near the static fatigue limit in glass. *Int J Fract* 2003;121:1-7.

Yamamoto T, Nishimura R. Marginal toughness of bonded dental ceramics evaluated by determination of the crack length. *J Dent* 2006;34:146-54.

Yokobori Jr. AT, Adachi T, Yokobori T. Time-dependent mechanical behavior of alumina ceramics. *Eng Fract Mec* 1991;40(4/5):863-70.

Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda Jr WG, Gonzaga CC, Okada CY, Goldenstein H. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF, and SEPB methods. *J Am Ceram Soc* 2005;88(6):1680-3.

Zeng K, Breder K, Rowcliffe D. Comparison of slow crack growth behavior in alumina and SiC-whisker-reinforced alumina. *J Am Ceram Soc* 1993;76:1673-80.

Zeng K, Odén A, Rowcliffe D. Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont* 1996;9(5):434-9.

Zhang Y, Griggis JA, Benham A. W. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. *J Prosthet Dent* 2004;91:128-35.

Zhu Q, With G, Dortmans LJMG, Feenstra F. Subcritical crack growth behavior of Al₂O₃-glass dental composites. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater* 2003;65B:233-8.