BÁRBARA PICK ORNAGHI

Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga

São Paulo

2010

BÁRBARA PICK ORNAGHI

Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga

Tese apresentada à 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. Roberto Ruggiero Braga

São Paulo

2010

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, para fins de estudo e pesquisa, desde que citada a fonte.

Catalogação da Publicação
Serviço de Documentação Odontológica
Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo

Ornaghi, Bárbara Pick
Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga / Bárbara Pick Ornaghi; orientador Roberto Ruggiero Braga. -- São Paulo, 2010.
123p. : fig., tab.; 30 cm.

Tese (Doutorado) -- Programa de Pós-Graduação em Odontologia. Área de Concentração: Materiais Dentários. -- Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo.

1. Materiais compósitos – Partícula de carga – Fadiga. 2. Materiais Dentários. I. Braga, Roberto Ruggiero. II. Título.

FOLHA DE APROVAÇÃO

Ornaghi BP. Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga. Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Odontologia.

Aprovado em: / /2010

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a)._____Instituição: _____
Julgamento: _____Assinatura:

Prof(a). Dr(a)._____Instituição: _____
Julgamento: _____Assinatura:

Prof(a). Dr(a)._____Instituição: _____
Julgamento: _____Assinatura:

Prof(a). Dr(a)._____Instituição: _____
Julgamento: _____Assinatura:

Prof(a). Dr(a)._____Instituição: _____
Julgamento: _____Assinatura:

DEDICATÓRIA

Esta tese é o resultado da influência dos valores, perseverança e caráter que os meus pais me ensinaram e da coragem, segurança e cumplicidade que o meu esposo me proporcionou. Por isso, eu dedico esta obra a minha mãe, Maria Luiza, ao meu pai, Lauri, e ao meu esposo que amo tanto, Enan. Sem vocês, eu não teria chegado até aqui...

AGRADECIMENTOS

À Deus por iluminar o meu caminho.

Ao meu orientador Dr. Roberto Ruggiero Braga, pessoa incrível, sempre presente e compartilhando entusiasmos, dúvidas e frustrações. Trabalhar com você foi uma experiência única, é incrível como você conseguiu me ensinar a desenvolver um raciocínio e a organizar as minhas ideias. Obrigada por facilitar o alcance dos meus objetivos!

Ao meu querido "mano sam" Rafael Pick, meu irmão que amo tanto e ama tanto a vida. Vou sentir falta das risadas no caminho do aeroporto... Obrigada por sempre atender um pedido meu!

À minha querida vó Frida, vó Denir e vô Frizon, que sempre entenderam a minha ausência e me apoiaram. Vocês são exemplos de superação, cada qual com suas dificuldades, enfrentando-as com serenidade e sabedoria.

À Vanessa, minha tia, amiga, irmã... que sempre vê o lado bom das coisas. Obrigada por estar sempre presente!

Aos meus amigos queridos, Paula e Píndaro, que sempre me fortaleceram e me animaram. Obrigada pelo apoio, presença e sinceridade!

Aos meus amigos Carina Strano Castellan e Vinícius Rosa, que me abandonaram por um ano, mas já estão perdoados... A alegria e a companhia de vocês fizeram muita falta... Nunca me esquecerei dos bons e maus momentos que passamos juntos. Vocês são pessoas especiais! Obrigada por tudo!

À Carla Castiglia Gonzaga por me ajudar a entender conceitos incompreensíveis! Além disso, nas encruzilhadas da minha pós-graduação você sempre esteve presente... Quando você me deu todos aqueles livros sobre fadiga,

você nem sabia o alívio que estava me proporcionando. A partir daquele dia a minha tese fluiu facilmente. Conte sempre comigo!

Ao Dr. Marlus Drulla e a toda equipe da Clínica Espaço Sorriso, que na minha ausência, me apoiaram. Vou trabalhar para retribuir esta ajuda. Serei sempre grata a vocês!

Aos professores Antonio Muench, Fernando Neves Nogueira, Igor Medeiros Studart, Josete Cruz Meira, Paulo Francisco César e Walter Gomes Miranda pelo companheirismo e amizade.

To Dr. Ulrich Lohbauer and his team at Friedrich-Alexander-University of Erlangen-Nürnberg for the attention and friendship during my stay in Germany. Dank schön!

Ao professor Humberto Yoshimura por suas correções e considerações em relação ao conteúdo desta tese.

Aos meus colegas e amigos da Pós-graduação: Adriana de Fátima Vasconcelos Pereira, Andrea Mello de Andrade, André Guaraci De Vito de Moraes, Breno Mont'Alverne Haddade Silva, Carmen Silvia Costa Pfeifer, Caroline Lumi Miyazaki ,Cristina Yuri Okada, Fábio Zovico, Fernanda Calbró Calheiros, Fernanda Sadek, Flavia Gonçalves, Flávia Pires, Helena Burlamaqui Pinheiro, Karen Akemi Fukushima, Isis Andréa Poiate, José Roberto Bauer, Leticia Cristina Cidreira Boaro, Maico Dutra de Araujo, Marcelo Mendes Pinto, Márcia Borba, Maria Tereza Moura de Oliveira, Maurício Neves Gomes, Nívea Regina de Godoy Fróes Salgado, Ricardo Sgura, Soraia de Fátima Carvalho Souza e Tathy Aparecida Xavier por compartilhar momentos de alegria e de dificuldades.

Aos professores Carlos Eduardo Francci, Larissa Driemeier, Leonardo Elloy Rodrigues, Paulo Eduardo Capel Cardoso, Rafael Yagüe Ballester, Rosa Helena Miranda Grande e Yoshio Kawano pelos ensinamentos.

A Rosa Cristina, Mirtes, Antônio Carlos, Silvio e Elidamar pela ajuda e convívio.

A Dra. Márcia Margarete Méier e ao Rodrigo Brandão da empresa FGM Produtos Odontológicos pela confecção dos compósitos resinosos experimentais e por toda a assessoria e atenção dispensada.

À agência de fomento CAPES pelo suporte financeiro que permitiu a realização desta pesquisa.

Ao Serviço de Documentação Odontológica pela revisão e formatação do texto.

À Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, por realizar meu sonho.

"Aprender é arriscar-se a fazer dos sonhos textos possíveis".

Alicia Fernández

RESUMO

Ornaghi BP. Tenacidade à fratura, crescimento subcrítico de trinca e limite de fadiga de compósitos resinosos experimentais com diferentes tamanhos de partículas de carga. [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

O objetivo desta pesquisa foi verificar a influência de diferentes tamanhos de partículas de carga na tenacidade à fratura (K_{Ic}), nos parâmetros do crescimento subcrítico de trinca (*n* e σ_{f0}) e de Weibull (m e σ_0), na longevidade estimada pelo diagrama tensão-probabilidade-tempo (SPT) e no limite de fadiga cíclica (LFC) de compósitos resinosos experimentais. Quatro compósitos foram preparados contendo 78% em massa (59% em volume) de conteúdo inorgânico, constituído por 67% de pó de vidro com diferentes tamanhos de partículas (d_{50} = 0,5; 0,9; 1,2 e 1,9 µm) e 11% de sílica pirogênica. Dados de K_{Ic} obtidos pelo método "single-edge notched beam" (25x5x2,8 mm; n=15) foram submetidos a ANOVA/teste de Tukey ($p < 0,05$). *n* e σ_{f0} foram determinados através do ensaio de fadiga dinâmica (10^{-2} a 10^{2} MPa/s) utilizando um dispositivo de flexão biaxial (12x1,2 mm; n=10). Para determinar m e σ_0, mais 20 espécimes de cada compósito foram testados na taxa de 10^{0} MPa/s. Os diagramas SPT foram obtidos a partir dos dados da fadiga dinâmica e análise de Weibull. No ensaio de fadiga cíclica, um dispositivo de flexão biaxial (12x1,2 mm) foi utilizado para se obter a resistência à flexão inicial (RFI; n=14) e o LFC (n=20). LFC foi obtido pelo método escada após 10^{5} ciclos. Para todos os testes, os espécimes foram armazenados em água destilada a 37°C por 24h. Foi realizada a fractografia dos espécimes fraturados nas taxas 10^{-2} e 10^{-1} MPa/s da fadiga dinâmica e nos ensaios para determinação da RFI e LFC. Houve relação direta entre d_{50} e K_{Ic} (C0,5: $1,2\pm0,1^{b}$; C0,9: $1,3\pm0,1^{ab}$; C1,2: $1,3\pm0,1^{ab}$; C1,9: $1,4\pm0,2^{a}$, em $MPa.m^{0,5}$). C0,5 ($31,2\pm6,2^{a}$) e C1,9 ($34,7\pm7,4^{a}$) apresentaram valores de *n* superiores a C0,9 ($20,3\pm3,0^{b}$) e C1,2 ($17,3\pm1,8^{b}$). C1,2 ($166,42\pm0,01^{a}$) apresentou o maior valor de σ_{f0} (em MPa), seguido pelo C1,9 ($159,82\pm0,02^{b}$), C0,9 ($159,59\pm0,02^{c}$) e C0,5 ($158,40\pm0,02^{d}$). Não houve diferença estatística entre os valores de m (6,6 a 10,6) e σ_0 (170,6 a 176,4 MPa) dos compósitos. As reduções na tensão de fratura para uma probabilidade de falha de 5% após 10 anos estimadas pelo diagramas SPT foram de

aproximadamente 22% para C0,5 e C1,9 e 36% para C0,9 e C1,2. Não houve diferença estatística entre as médias de RFI (155,4 a 170,7 MPa). C0,5 (93,0±18,6[a]) apresentou o maior LFC (em MPa), seguido pelo C1,2 (91,8±11,1[ab]), C1,9 (87,2±3,0[b]) e C0,9 (82,5±8,0[c]). Defeitos sub-superficiais e superficiais foram as principais origens de fratura. A trinca se propagou pela matriz polimérica ao redor das partículas (deflexão de trinca) e todas as superfícies apresentaram características de fratura frágil. Como conclusão, compósitos com partículas maiores apresentaram maior $K_{IC,}$ enquanto que partículas menores contribuíram para um maior LFC. Compósitos com distribuição granulométrica mais ampla, independentemente do d_{50}, apresentaram maior resistência ao SCG. Nos demais parâmetros e propriedades avaliados (m, σ_0 e RFI) não houve influência do tamanho das partículas.

Palavras-chave: Compósitos resinosos. Partícula de carga. Tenacidade à fratura. Crescimento subcrítico de trinca. Fadiga.

ABSTRACT

Ornaghi BP. Fracture toughness, subcritical crack growth and fatigue limit of experimental resin composites with different filler sizes. [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2010.

The aim of this study was to verify the influence of different filler sizes in the fracture toughness (K_{Ic}), subcritical crack growth (*n* e σ_{f0}) and Weibull (m e σ_0) parameters, longevity estimated by the strength-probability-time (SPT) diagram and cyclic fatigue limit (CFL) of experimental resin composites. Four composites were prepared, each one containing 78 w% (59 vol%) of inorganic content, in which 67 w% were glass powder with different filler sizes (d_{50} = 0.5; 0.9; 1.2 e 1.9 µm) and 11 w% were pyrogenic silica. K_{Ic} data was obtained by the single-edge notched beam test and submitted to ANOVA/Tukey tests ($p < 0.05$). *n* and σ_{f0} were determined by the dynamic fatigue test (10^{-2} a 10^{2} MPa/s) using a biaxial flexural device (12x1.2 mm; n=10). 20 specimens of each composite were tested at 10^{0} MPa/s to determine Weibull parameters. SPT diagrams were constructed using the dynamic fatigue and Weibull data. For the cyclic fatigue test, a biaxial flexural device (12x1.2 mm) was used to obtain the initial flexural strength (IFS; n=14) and CFL (n=20). CFL was determined by staircase method after 10^{5} cycles. For all tests, the specimens were stored in distilled water at 37°C for 24h. It was done the fractography of the fractured specimens that was subjected to the 10^{-2} e 10^{-1} MPa/s rates of the dynamic fatigue and to the IFS and CFL tests. There was a direct relation between d_{50} e K_{Ic} (C0.5: 1.2 ± 0.1^{b}; C0.9: 1.3 ± 0.1^{ab}; C1.2: 1.3 ± 0.1^{ab}; C1.9: $1.4\pm0,2^{a}$, in $MPa.m^{0,5}$). C0.5 (31.2 ± 6.2^{a}) and C1.9 (34.7 ± 7.4^{a}) presented higher *n* values than C0.9 (20.3 ± 3.0^{b}) and C1.2 (17.3 ± 1.8^{b}). C1.2 (166.42 ± 0.01^{a}) showed the highest σ_{f0} value (in MPa), followed by C1.9 (159.82 ± 0.02^{b}), C0.9 (159.59 ± 0.02^{c}) and C0.5 (158.40 ± 0.02^{d}). There were no statistical differences among the m (6.6 to 10.6) and σ_0 (170.6 to 176.4 MPa) values of the composites. The reductions in fracture stress at 5% failure probability for a lifetime of 10 years estimated by the SPT diagrams were approximately 22% for C0.5 and C1.9 and 36% for C0.9 and C1.2. There were no statistical differences among the IFS means (155.4 to 170.7 MPa). C0.5 (93.0 ± 18.6^{a}) showed the highest CFL (in MPa), followed by C1.2 (91.8 ± 11.1^{ab}), C1.9 (87.2 ± 3.0^{b})

and C0.9 (82.5±8.0^{c}). Near-surface and surface flaws were the main fracture origins. The crack propagated by the polymeric matrix around the fillers (crack deflection) and all the fracture surfaces showed brittle fracture features. As conclusion, composites with large fillers presented the highest $K_{IC,}$ while the small fillers contributed to increase the CFL. Composites with broader granulometric size distribution, regardless of d_{50}, showed higher resistance to SCG. There was no influence of the composites' filler sizes in the others parameters and properties evaluated (m, σ_0 and IFS).

Keywords: Resin composites; Filler; Fracture toughness; Subcritical crack growth; Fatigue.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO 14
2 REVISÃO DE LITERATURA 17
2.1 Mecânica da fratura 17
2.2 Crescimento subcrítico de trincas 24
2.3 Métodos para determinação dos parâmetros de SCG 26
2.4 Fadiga 30
2.5 Efeito do tamanho das partículas de carga nas propriedades mecânicas de compósitos resinosos 34
3 PROPOSIÇÃO 46
4 MATERIAL E MÉTODOS 47
4.1 Formulação dos compósitos resinosos experimentais 47
4.2 Caracterização dos pós de vidro 48
4.3 Grau de conversão da matriz polimérica 49
4.4 Análise microestrutural 50
4.5 Tenacidade à fratura 50
4.6 Fadiga dinâmica 53
4.7 Análise de Weibull e diagramas tensão-probabilidade-tempo (SPT) 58
4.8 Fadiga cíclica 60
4.9 Análise fractográfica 62
5 RESULTADOS 64
5.1 Caracterização dos pós de vidro 64
5.2 Grau de conversão da matriz polimérica 66
5.3 Microestrutura dos compósitos 66
5.4 Tenacidade à fratura 70
5.5 Fadiga dinâmica 71

5.6 Análise de Weibull e diagramas SPT 78
5.7 Fadiga cíclica 82
5.8 Análise fractográfica 84
6 DISCUSSÃO 97
6.1 Microestrutura dos compósitos 97
6.2 Tenacidade à fratura 97
6.3 Fadiga dinâmica 100
6.4 Análise de Weibull 104
6.5 Diagrama SPT 106
6.6 Fadiga cíclica 107
6.7 Análise Fractográfica 109
6.8 Considerações finais 111
7 CONCLUSÕES 113
REFERÊNCIAS 114

1 INTRODUÇÃO

Propriedades mecânicas compreendem a resposta dos materiais a cargas externas, manifestadas pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis e irreversíveis, e resistirem à fratura. Compósitos resinosos são freqüentemente avaliados com relação à sua resistência à fratura, o que se justifica pelo fato de estudos clínicos apontarem ser esta uma das principais causas de falha de restaurações confeccionadas com este material. [1-5] No entanto, ensaios de resistência à fratura não são suficientes para compreender o comportamento mecânico de um material, sendo úteis apenas para comparações entre materiais ou entre diferentes tratamentos. [6, 7] Além dos ensaios de resistência, o estudo do mecanismo de fratura de um material requer informações provenientes de outras metodologias, dentre elas ensaios de tenacidade à fratura e fadiga, métodos para determinação dos parâmetros do crescimento subcrítico de trincas ("subcritical crack growth", SCG), análises fractográficas e de Weibull. [6, 8-13]

Na cavidade oral, a aplicação de cargas mecânicas repetidas, mesmo em níveis considerados fisiológicos, pode contribuir para a diminuição da longevidade da restauração devido ao SCG originado em defeitos presentes no material, que podem eventualmente resultar na sua falha catastrófica. [14] As condições críticas para a propagação catastrófica de uma trinca são avaliadas utilizando-se os conceitos da Mecânica da Fratura, como o fator de intensidade de tensão crítico ou tenacidade à fratura (K_c) e a taxa de liberação de energia elástica crítica (G_c). Estes fatores prevêem o último evento do processo de falha de um material, mas não caracterizam os primeiros estágios do SCG. [15]

Compósitos resinosos apresentam um aumento do fator de intensidade de tensão com o tamanho da trinca, o que caracteriza o comportamento de curva R. [9, 11, 16, 17] Isto ocorre devido a mecanismos de tenacificação que reduzem a tensão na ponta da trinca durante o seu crescimento. [11, 18] Alguns destes mecanismos relacionados com características da fase dispersa dos compósitos resinosos foram recentemente identificados e incluem a deflexão, o ponteamento e a ramificação da trinca. [6, 10, 11]

A susceptibilidade de um material a apresentar SCG, expresso pelo parâmetro *n*, e a resistência do material nos estágios iniciais da solicitação mecânica

(σ_{f0}) podem ser determinados por métodos diretos ou indiretos. [19] Os métodos diretos geralmente são complexos, empregam espécimes de grandes dimensões e utilizam trincas longas, o que não necessariamente corresponde ao comportamento das trincas pequenas presentes nas restaurações dentárias. [20] Por este motivo, métodos indiretos, como a fadiga dinâmica, permitem obter estes parâmetros através de relações matemáticas estabelecidas entre valores de resistência à fratura obtidos sob diferentes taxas de tensão. [20-25]

A análise de Weibull permite associar a probabilidade de falha (P_f) de um material com valores de tensão (σ_f), oferecendo uma abordagem que leva em consideração a população de defeitos presente no espécime. [26] A associação da estatística de Weibull com os resultados de uma análise de falha tempo-dependente, como a fadiga dinâmica, permite estimar a probabilidade de falha ao longo do tempo de vida de um material para um determinado nível de tensão. [20] Esta informação é representada em diagramas tensão-probabilidade-tempo ("strength-probability-time", SPT). [27]

Cargas mastigatórias cíclicas desencadeiam um processo de falha por fadiga. Fadiga é a redução gradual da resistência do material como conseqüência da propagação lenta de trincas que se formam no seu interior. [15] Desta forma, ensaios de fadiga cíclica realizados em ambientes úmidos também constituem uma ferramenta de importante na avaliação da expectativa de vida útil do material sob uma determinada tensão, estimada em condições de carregamento clinicamente relevantes. [28]

O comportamento mecânico de compósitos resinosos é determinado pelo grau de conversão da matriz polimérica, pelas características da fração inorgânica e pela adesão das partículas de carga à matriz polimérica. [22, 29-32] De forma geral, estudos mostram que quanto maior o conteúdo inorgânico, maior a resistência à fratura. [32-35] Com relação ao tamanho das partículas de carga, os poucos estudos com compósitos experimentais indicam haver uma relação inversa entre resistência à fratura e tamanho médio de partícula. [31, 36-38] No entanto, tais estudos não avaliaram objetivamente os possíveis mecanismos responsáveis pelo efeito observado. Assim, o presente estudo foi delineado com o objetivo de avaliar a influência do tamanho de partícula sobre o crescimento subcrítico de trincas, a tenacidade à fratura e o limite de fadiga cíclica de compósitos resinosos experimentais. Tais informações poderão contribuir para o entendimento de fraturas

encontradas na prática clínica, bem como para o desenvolvimento de novas formulações.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Mecânica da fratura

Mecânica da Fratura é o campo da Mecânica que utiliza métodos analíticos para descrever o comportamento de sólidos e estruturas com descontinuidades geométricas frente a solicitações mecânicas. Os princípios e soluções analíticas associados à Mecânica da Fratura permitem determinar o risco de defeitos provocarem fratura catastrófica sob cargas estáticas. Ainda é possível estimar o grau de segurança efetivo de um material trincado ou com defeitos, ou seja, prever o seu "tempo de vida" quando sujeito a ciclos de carga repetidos. A resistência de um sólido é inversamente relacionada ao tamanho dos defeitos presentes em sua estrutura. A fratura catastrófica ocorre quando o defeito atinge um tamanho critico. Portanto, a estrutura precisa ser dimensionada ou o material precisa ser formulado de modo que as tensões a que estão submetidos não promoverão crescimento das trincas (defeitos) existentes. [21, 39]

A Mecânica da Fratura pode ser dividida em Mecânica da Fratura Linear-elástica (MFLE) e Mecânica da Fratura Elasto-plástica (MFEP). A MFLE prevê o comportamento dos materiais frágeis quanto à presença de descontinuidades internas e/ou superficiais. Para haver crescimento de uma trinca, é necessário que a abertura na ponta da trinca atinja um valor crítico, que é dependente do material, da temperatura, da taxa de deformação e do estado de tensões na ponta da trinca. A MFLE é empregada em situações onde há possibilidade de ocorrer fratura sem ser precedida de deformação plástica extensa, o que pode ser decorrência das propriedades do material ou de fatores geométricos, como uma baixa espessura. [39]

No entanto, muitos materiais apresentam plasticidade nas extremidades dos defeitos eventualmente existentes. A presença de uma zona plástica na ponta de uma trinca permite que as duas superfícies se separem sem haver crescimento da trinca. A MFEP surgiu em função das limitações da MFLE quando aplicada a materiais dúcteis, onde o processo de fratura é controlado pela existência de uma zona plástica de tamanho significativo em relação à espessura do objeto, o que invalida o pressuposto de tensões elásticas na ponta da trinca. [39]

Apesar da matriz polimérica de compósitos resinosos dentários apresentar propriedades viscoelásticas, análises fractográficas da superfície de fratura revelam características de fratura frágil, como o crescimento subcrítico de trinca. [7, 15, 40-42] Este fato dá aval para a aplicação dos princípios de MFLE para estudar o comportamento deste material, uma vez que estes princípios podem ser empregados com segurança em casos nos quais a zona plástica seja pequena em relação ao tamanho da trinca e às dimensões do objeto. [39] Deformação plástica ocorre tanto na fratura frágil como na fratura dúctil. No entanto, a trinca na fratura frágil necessita de mínima deformação plástica para se propagar, enquanto que na fratura dúctil essa deformação é necessariamente maior. [43]

Três fatores determinam a resistência mecânica de um material: a energia de fratura, as propriedades elásticas deste material e o tamanho do defeito que inicia a propagação da trinca. [44] A partir de uma análise do comportamento da fratura em peças trincadas foi estabelecida uma relação entre tensão de fratura e tamanho da trinca. O balanço energético de Griffith determina que, quando uma trinca é introduzida em um material idealmente frágil sob tensão, deve existir um balanço entre o decréscimo na energia potencial (relacionada 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. Assim, foi determinada, a partir de uma análise de tensões de uma chapa plana com um entalhe elíptico, a equação de Griffith: [24, 25, 39, 45, 46]

$$\sigma = \sqrt{\frac{2E\gamma}{\pi\alpha}} \qquad (1)$$

onde σ é a tensão de fratura, E é o módulo de elasticidade, γ é a energia de superfície por unidade de área e α é a metade do comprimento do maior eixo do entalhe. No entanto, a equação de Griffith foi modificada para levar em consideração a energia de deformação elástica no processo de fratura e incluiu o parâmetro G, que representa a variação de energia elástica por unidade de aumento do comprimento da trinca: [24, 25, 39, 45, 46]

$$\sigma = \sqrt{\frac{EG}{\pi\alpha}} \qquad (2)$$

Assim, a fratura irá ocorrer quando a taxa de liberação de energia elástica, G, atingir um valor crítico, G_{Ic}. Portanto, neste tipo de análise, a análise da propagação

da trinca leva em consideração o parâmetro de energia G. Uma alternativa é analisar os campos de tensão que circundam a ponta de uma trinca. [25] Estes campos podem ser divididos em três modos principais de carregamento, que envolvem deslocamentos diferentes das superfícies da trinca (Figura 2.1):

- modo de carregamento I: abertura da ponta da trinca;
- modo de carregamento II: cisalhamento puro;
- modo de carregamento III: rasgamento ou cisalhamento fora do plano. [25, 39, 47]

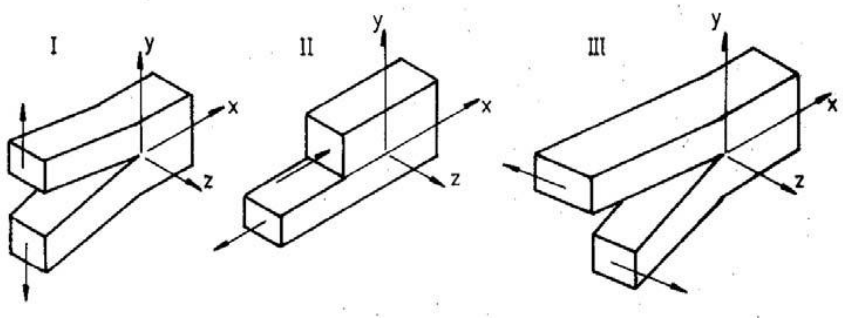

Figura 2.1 – Modos de carregamento básicos de uma trinca

Cada um desses modos está associado a um tipo de campo de tensões na região vizinha à ponta da trinca e este campo de tensões pode ser caracterizado em termos de um fator intensidade de tensão (K). É importante ressaltar que para um determinado modo de carregamento, no regime linear-elástico a distribuição de tensões em torno de qualquer trinca presente em uma estrutura é semelhante, sendo descrita pelo fator de intensidade de tensão “K”. Isto é, a diferença da magnitude de tensões alcançada entre objetos trincados depende apenas do K, parâmetro governado pela configuração geométrica do objeto trincado e pelo nível e modo do carregamento imposto. [39]

Cada modo de carregamento 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. O modo I é o mais importante, pois corresponde ao modo de fratura da maioria dos materiais frágeis. [24, 45, 48] Além disso, a confecção de espécimes e a aplicação de carga em um ensaio mecânico com modo I de carregamento é relativamente simples. [15] K_I é definido pelo produto da tensão aplicada, σ, do fator de forma de intensidade de tensão (“stress

intensity shape factor"), Y, e da raiz quadrada do tamanho do defeito presente no material, a, na seguinte equação: [49]

$$K_I = \sigma Y \sqrt{a} \quad (3)$$

Y é uma constante adimensional que depende do modo de solicitação, da forma e das dimensões do material, e da geometria e comprimento da trinca. [24, 45] Se o fator de intensidade de tensão de uma determinada estrutura é conhecido, então é possível determinar o fator de intensidade de tensão máximo suportado até o momento da falha. Esse valor crítico, K_{Ic}, é descrito como a tenacidade à fratura do material. A fratura do material ocorre quando o fator de intensidade na ponta da trinca, K_I, atinge um valor crítico, K_{Ic}. Portanto, a tenacidade à fratura do material, K_{Ic}, é diretamente proporcional ao produto da tensão de fratura, σ_f, e ao comprimento da trinca à partir da qual a fratura se propaga, a. A unidade de medida do S.I. (Sistema Internacional de Unidades) para o fator de intensidade de tensão e tenacidade à fratura é $MPa \cdot m^{0,5}$, sendo que 1 $MPa \cdot m^{0,5}$ equivale a 31,62 $N \cdot mm^{-1,5}$. [25]

Uma analogia interessante pode ser feita entre tensão/resistência, e fator de intensidade de tensão/tenacidade à fratura. Um material pode ser submetido a muitos níveis de tensão. Porém, existe um determinado valor de tensão que causa a sua fratura, que é a resistência à fratura. Da mesma forma, o fator de intensidade de tensão na ponta de uma trinca pode variar com o nível de carregamento aplicado e com o comprimento da trinca. Porém, existe um determinado valor de intensidade de tensão que causa a fratura, que é o fator de intensidade de tensão crítico, definido como tenacidade à fratura. Portanto, a tensão está para a resistência mecânica assim como o fator de intensidade de tensão está para a tenacidade à fratura. [25, 49, 50]

Experimentalmente, a tenacidade à fratura de um material pode ser determinada obtendo-se tensão de fratura em uma condição experimental na qual se conhece Y e α. Os métodos mais utilizados para a determinação de K_{Ic} são o SENB ("single-edge notched beam test"), fratura por endentação ("indentation fracture – IF"), SEPB ("single-edge precracked beam test"), SCF ("surface crack in flexure"), teste do entalhe "chevron" ("chevron notch test"- CN), teste da fratura de espécime endentado ("indentation strength" - IS), teste de torção dupla ("double torsion test" - DT), DCB ("double cantilever beam"), teste de tração compacto ("compact tension

test”), teste com bastão curto (“short rod test”) e pela abordagem fractográfica (“fractography approach” – FA).

Para compósitos resinosos, o SENB é um dos métodos mais empregados devido a sua simplicidade e confiabilidade. [13, 18, 51-53] Originalmente, ele é descrito na norma E-399 da ASTM (“American Society for Testing and Materials”), referente a materiais metálicos. O corpo-de-prova é uma barra com secção transversal retangular na qual é confeccionado um entalhe estreito (com perfil reto e passante através da seção) com extremidade aguda. O corpo-de-prova é fraturado em um ensaio de flexão em três ou quatro pontos, com o entalhe posicionado no lado solicitado em tração. O entalhe simula um defeito natural agudo no interior de um material. [51] Em qualquer um dos ensaios disponíveis para obtenção de K_{Ic}, uma das dificuldades em se obter valores confiáveis é a necessidade de uma trinca aguda, que seja maior do que os defeitos internos do material e com uma extensão possível de ser medida. [49, 51, 54] No teste SENB, a ponta do entalhe deve possuir um raio, no máximo, duas vezes maior do que o tamanho da partícula do material. [18]

A teoria da MFLE está baseada nas dimensões e geometria do espécime. Portanto, a espessura do corpo-de-prova é um aspecto importante em qualquer teste para a determinação de K_{Ic}. A principal preocupação está no escoamento do material ao redor da ponta da trinca. A espessura do espécime para ser utilizado em um teste para a determinação de K_{Ic} deve ser maior ou igual a $2,5 \times (K_{Ic}/\sigma_y)^2$, onde σ_y é o limite de proporcionalidade (“0.2% offset yield strength”). Caso contrário, a região onde ocorreu o escoamento plástico terá aproximadamente as mesmas dimensões da espessura do espécime. Desta forma, o material não estará mais em estado de deformação plana, no qual a tensão no eixo y é igual a zero, pressuposto para aplicar os conceitos da MFLE para o modo I de carregamento e, consequentemente, o fator de intensidade de tensão calculado não representará verdadeiramente o campo de tensão na ponta da trinca. [51, 52]

No método FA, a análise fractográfica é associada aos princípios da Mecânica de Fratura e fornece informações quantitativas relevantes, como o tamanho do defeito que originou a fratura, a tensão durante a fratura e a tenacidade à fratura do material. [45] Os métodos FA e SENB fornecem valores de K_{Ic} estatisticamente semelhantes para resinas compostas comerciais. No entanto, os coeficientes de variação dos dados obtidos pelo método FA (25 a 31%) são significativamente mais altos do que os obtidos pelo método SENB (2 a 15%),

provavelmente porque o método FA apresenta certo grau de subjetividade e sua reprodutibilidade depende da experiência do pesquisador. [13]

No caso de materiais idealmente frágeis, K_{Ic} independe da extensão da trinca, Δa. Assim, a curva de resistência (K versus $\Delta\alpha$) será plana, pois $K_I = K_{Ic} = K_{I0}$, onde K_{I0} é o valor no início do crescimento da trinca. No entanto, em diversos materiais cerâmicos usados em Odontologia, dentina natural e resinas compostas, a resistência à propagação da trinca aumenta com a extensão da trinca, isto é, o fator de intensidade de tensão, K_I, aumenta a partir do valor inicial K_{I0}, o que caracteriza o chamado "comportamento de curva R". [9, 11, 16, 17] Desta forma, a propagação da trinca não é mais descrita por um único valor de K_{Ic} e sim é caracterizada pela curva K_I-Δa ou curva R. O comportamento de curva R é uma propriedade básica do material, ou seja, não depende da geometria do espécime, do tamanho da trinca ou da carga. [25]

O comportamento de curva R está associado a mecanismos de tenacificação que são desenvolvidos durante o crescimento da trinca, reduzindo a tensão na sua extremidade. [11, 18] Os principais mecanismos de tenacificação são (Figura 2.2): deflexão da trinca ("crack deflection"), ponteamento de trinca ("crack bridging"), transformação de fases ("transformation toughening") e ramificação da trinca ("crack branching"). [9, 11, 24, 45] A deflexão ocorre quando a trinca encontra algum obstáculo, como uma segunda fase, que pode estar na forma de partículas, fibras ou *whiskers.* No mecanismo de ponteamento da trinca, o aumento da tenacidade do material resulta geralmente de uma fase adicional no material que faz união entre as duas superfícies da trinca. Estas uniões presentes na trinca suportam parcialmente a carga aplicada, reduzindo a tensão na ponta da trinca. [9, 11, 24] Tenacificação por transformação de fase ocorre, por exemplo, quando há uma expansão volumétrica dos grãos de zircônia tetragonal presentes em cerâmicas, como resultado da transformação martensítica. Ao redor da ponta da trinca se forma uma região de compressão, dificultando a propagação da mesma. E, finalmente, o último mecanismo é aquele em que há a ramificação da trinca principal, que aumenta a área da superfície da trinca e a energia de fratura. [24, 32, 44, 45, 55, 56] Encontram-se na literatura outros mecanismos de tenacificação, como: geração de microtrincas ("microcraking"), reforço com partículas do tipo "whiskers" ("second phase whisker reinforcement") e reforço com fibras contínuas ("continuous fiber reinforcement"), que também podem ser visualizados na Figura 2.2. [45]

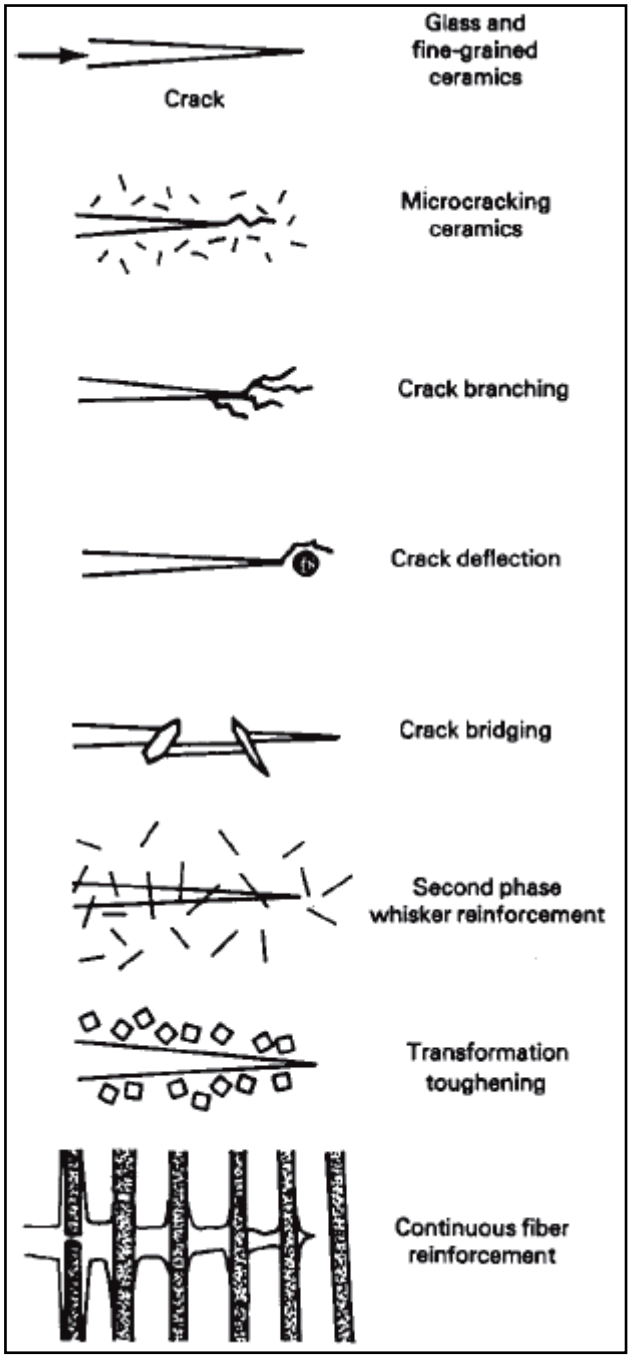

Figura 2.2 - Interação da trinca ("crack") com a microestrutura (mecanismos de tenacificação). Fonte: Quinn [45] Fractography of ceramics and glasses. Washington: U.S. Government Printing Office; 2007, p. 7-21

2.2 Crescimento subcrítico de trincas

Quando o material se encontra sob a ação de uma carga que gera uma tensão com valor menor que a tensão de fratura, trincas ou outros defeitos podem crescer de maneira estável e lenta até atingirem um tamanho crítico que proporciona seu crescimento instável e resulta na fratura 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. A Figura 2.3 apresenta a curva da velocidade de propagação da trinca, v, em função do fator de intensidade de tensão, K_I, conhecida como curva v-K, que representa esquematicamente o comportamento de propagação de trincas, constituído por três regiões distintas, identificadas como regiões I, II e III. [21, 25, 49]

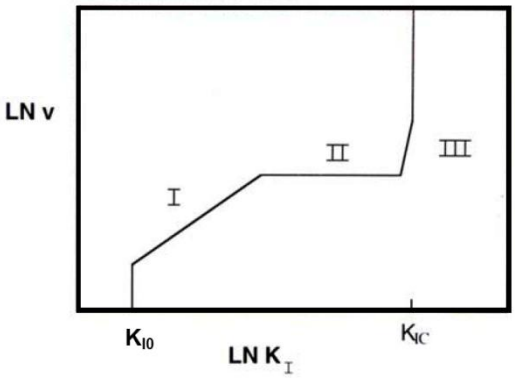

Figura 2.3 - Curva v-K, que representa a velocidade de propagação da trinca, v, em função do fator de intensidade de tensão, K_I, em escala logarítmica. Na região I, a velocidade de propagação da trinca (v) aumenta exponencialmente com o fator de intensidade de tensão (K_I); na região II, v não se altera com o aumento de K_I; na região III, v aumenta exponencialmente com K_I, atinge velocidades ultra-sônicas e finaliza na fratura do material

Geralmente, existe um valor limite de fator de intensidade de tensão, K_{I0}, abaixo do qual o crescimento da trinca não ocorre. Acima deste valor, a velocidade de crescimento da trinca se torna exponencialmente dependente da tensão aplicada, conforme representado na Figura 2.3 pela região I. Para maiores valores de K_I, na região II, ocorre a formação de um platô, na qual a velocidade da trinca não se altera independentemente do aumento de K_I. Para materiais cerâmicos, o transporte de vapor de água para a ponta da trinca é considerado um fator que limita a velocidade

de propagação da trinca. Para valores de K_I ainda maiores, na região III, a propagação da trinca alcança velocidades ultra-sônicas, sendo esta região associada à fratura rápida. Nesta região, a velocidade volta a ser exponencialmente dependente de K_I, no entanto, a inclinação da curva é muito maior do que na região I. Maior ênfase deve ser dada ao K_{I0} e ao comportamento da região I, pois os componentes estruturais passam a maior parte de seu "tempo de vida" em serviço nestas regiões. [21, 24, 25]

Uma equação exponencial empírica é usada para descrever o fenômeno que ocorre na região I da curva v-K:

$$v = \frac{da}{dt} = A\left(\frac{K_I}{K_{Ic}}\right)^n \qquad (4)$$

onde, a e t são respectivamente o tamanho da trinca e o tempo, A e *n* são os parâmetros do crescimento subcrítico de trinca (SCG), que indicam a susceptibilidade do material a este fenômeno e dependem do material, da temperatura e do ambiente. [20, 22, 24, 25] Para muitos materiais frágeis e sensíveis ao meio, a resistência é tempo-dependente, isto é, a resistência é diminuída devido ao SCG na presença de água, por exemplo. Estes materiais apresentam baixa resistência quando são testados em meios reativos, como em ambientes com alta umidade, e apresentam um aumento na resistência com o aumento da taxa de carregamento. Esta resistência tempo-dependente é exponencialmente dependente do parâmetro *n*. [57]

O coeficiente de susceptibilidade ao SCG (*n*) é adimensional e indica a susceptibilidade do material ao fenômeno do crescimento subcrítico dos seus defeitos (abaixo de K_{Ic}). Como $K_I/K_{Ic} \leq 1$ na Equação 4, quanto maior o valor de *n*, menor é velocidade de propagação da trinca, isto é, menor é a susceptibilidade ao fenômeno de SCG. Altos valores de *n* (> 100) indicam significativa resistência contra o SCG e valores baixos (por exemplo, 5 a 30) indicam alta susceptibilidade a este fenômeno. [20, 45] Na literatura, encontram-se valores de *n* variando de 7 a 34 para resinas compostas, de 15 a 28 para porcelanas e vitrocerâmicas com leucita e de 60 a 95 para alumina de alta pureza densamente sinterizada. [22, 58-66] Em ambientes inertes, como óleo motor e óleo de silicone, os valores de *n* determinados para um vidro de silicato de soda-cal chegaram a 341 e 637, respectivamente. [67] É esperado que o material com maior *n* tenha uma maior vida útil no uso clínico.

2.3 Métodos para determinação dos parâmetros de SCG

Parâmetros de SCG podem ser obtidos por métodos diretos ou indiretos. Nos métodos diretos, os parâmetros de SCG são calculados a partir dos dados da curva v-K. 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. Isto é, uma trinca com tamanho conhecido é introduzida no espécime e uma carga com valor conhecido é aplicada, o que resultará no crescimento da trinca. A extensão do crescimento da trinca (Δa) é medida opticamente e o tempo necessário para esta propagação (Δt) é obtido, a partir disto a velocidade da trinca é calculado ($v=\Delta a/\Delta t$). [49] Os métodos diretos mais comuns são os ensaios de torção dupla ("double-torsion"), o DCB ("double-cantilever-beam") e os testes de flexão com espécimes com entalhe. No entanto, são ensaios complexos, que utilizam espécimes grandes com trincas macroscópicas introduzidas artificialmente. [21, 24, 25] O ensaio de torção dupla pode ser realizado com carregamento constante ("incremental method") ou cíclico ("load-relaxation method"). [25, 68]

Os métodos indiretos utilizam relações matemáticas para descrever o crescimento subcrítico de trinca. Por motivos práticos, as três regiões da curva v-K são analisadas como uma única curva que leva em consideração a duração do teste (Figura 2.4). Os parâmetros do crescimento subcrítico podem ser calculados através de relações matemáticas estabelecidas entre a resistência à fratura e a taxa de carregamento nos testes de fadiga dinâmica, entre resistência à fratura e o número de ciclos até a fratura nos testes de fadiga cíclica, entre o tempo para a fratura e a tensão aplicada nos testes de fadiga estática ou entre número de ciclos térmicos e variação de temperatura em testes de fadiga térmica. A vantagem destes métodos indiretos está na maior facilidade na confecção dos espécimes e dos procedimentos experimentais, pois empregam os ensaios de flexão convencionais, uniaxial (em três ou quatro pontos) ou biaxial, e a fratura dos espécimes ocorre a partir de defeitos naturais presentes no material. [21-23]

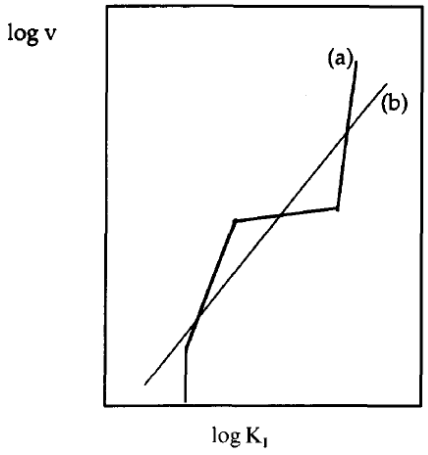

Figura 2.4 - Diagrama esquemático da velocidade de propagação de trinca, v, versus fator de intensidade de tensão, K_I, para (a) uma típica curva de três regiões e (b) uma curva linear, que é a média da primeira curva, utilizada nas relações matemáticas dos métodos indiretos para a determinação dos parâmetros de SCG. Fonte: Sudreau *et al* [21] Lifetime prediction of ceramics - importance of the test method. Ceramics International. 1994; 20(2): 125-35

A fadiga dinâmica é um dos métodos mais utilizado para a determinação dos parâmetros de SCG, principalmente em materiais cerâmicos. [67, 69-71] Neste método, os corpos-de-prova são submetidos a diferentes velocidades de carregamento, que correspondem a taxas de tensão específicas. A determinação dos parâmetros de SCG se baseia na Equação 4, que descreve o fenômeno que ocorre na região I. Ao substituir K_I, dado pela Equação 3, na Equação 4, obtém-se: [72]

$$\int_{a_i}^{a_c} \frac{da}{a^{n/2}} = AY^n \int_0^{t_f} \sigma(t)^n \, dt \qquad (5)$$

onde a_i e a_c são os tamanhos inicial e crítico do defeito, t_f é o tempo para a fratura e σ(t) é a tensão desenvolvida no material em um tempo, t, em uma taxa de tensão constante, $\dot{\sigma}$, portanto σ(t) é definida por: [72]

$$\sigma(t) = \dot{\sigma} t \qquad (6)$$

Ao substituir σ(t) na Equação 5, obtém-se: [72]

$$\sigma_f = \sigma_{f0} \cdot \left(\dot{\sigma} \right)^{\frac{1}{n+1}} \qquad (7)$$

onde σ_f é a tensão de fratura correspondente a taxa de tensão ($\dot{\sigma}$) e σ_{f0} é um parâmetro de SCG, expresso por: [72]

$$\sigma_{f0} = \left[B(n+1)S_i^{n-2}\right]^{\frac{1}{n+1}} \quad (8)$$

onde S_i é a resistência inerte, que é a resistência do material na ausência de SCG, ou seja, a máxima resistência que um material pode alcançar com uma microestrutura e população de defeitos constantes; e B é também um parâmetro de SCG dado por: [72]

$$B = 2K_{Ic}^2 / \left[AY^2(n-2)\right] \quad (9)$$

Portanto, os parâmetros de SCG (n, σ_{f0}, A e B) no método de fadiga dinâmica podem ser obtidos a partir da determinação da resistência do material em diferentes taxas de tensão constante ($\dot{\sigma}$) conforme a seguinte equação, que é resultado da união das Equações 7 e 8: [23, 72]

$$\log\sigma_f = \frac{1}{n+1}\left\{\log\left[B(n+1)S_i^{n-2}\right] + \log\dot{\sigma}\right\} \quad (10)$$

O parâmetro n também pode ser obtido através de uma análise do gráfico tensão versus taxa de carregamento em escala logarítmica, sendo a inclinação da curva igual a $1/(n + 1)$ e o intercepto equivale a $\log \sigma_{f0}$. [24] σ_{f0} indica a resistência do material nos primeiros estágios do SCG e é denominado “parâmetro escalar”. [19, 23]

Na literatura, encontram-se divergência entre valores de n de um mesmo material obtidos por métodos diretos e indiretos ou entre métodos indiretos. [21, 22, 73, 74] O coeficiente n de uma cerâmica (mulita, $Al_6Si_2O_5$) obtido pelo método da fadiga dinâmica foi igual a 19, enquanto que para a região I da curva v-K determinado pelo ensaio de torção dupla foi igual a 41. Em ambas as situações, a mulita foi ensaiada em ar. No entanto, quando este material cerâmico foi ensaiado em água os valores de n obtidos pela fadiga dinâmica e torção dupla foram relativamente semelhantes: 36 e 43, respectivamente. Portanto, parece haver uma relação entre o meio em que é realizado o ensaio e a confiabilidade do valor de n obtido pelo ensaio de fadiga dinâmica. O valor de n no ensaio de fadiga dinâmica, como mencionado anteriormente, é obtido de uma “curva média” que representa as três regiões da curva v-K (Figura 2.4) e não apenas a região I. Se o ensaio for conduzido de modo a minimizar ou eliminar a região II da curva v-K, 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 diminuídos. Portanto, baseado nos resultados desta pesquisa, quando os ensaios foram realizados em água, a taxa de difusão do meio para o material aumentou, o que minimizou a região II. O valor de *n* igual a 19 para a mulita ensaiada em ar indica que, nesta condição, a influência da região II foi significativa, o que levou a imprecisões na determinação do valor de *n*. [21]

Também há relatos de que os valores de *n* obtidos pelos ensaios de fadiga dinâmica e estática foram diferentes para um mesmo material em condições experimentais semelhantes. [73] O coeficiente *n* de uma cerâmica de nitreto de silício foi igual a 98 quando obtida pelo ensaio de fadiga dinâmica e 22 pela fadiga estática. Os autores atribuíram esta diferença a variabilidades estatísticas entre os métodos. [73] Em outra pesquisa, o valor de *n* para o carbeto de silício obtido pelo ensaio de fadiga dinâmica foi igual a 28 e para a fadiga estática foi igual a 16. Entretanto, os autores não justificaram esta diferença. [74]

O parâmetro *n* de compósitos experimentais com partículas silanizadas e não-silanizadas, armazenados a seco ou em solução de 1:1 de água e etanol por 3 meses, foi obtido através dos ensaios de fadiga dinâmica e cíclica. Os maiores valores de *n* foram determinados pelo ensaio de fadiga dinâmica e variaram entre 12,3 e 33,5, enquanto que os valores de *n* obtidos no ensaio de fadiga cíclica variaram de 7,4 a 12,7. No entanto, o ordenamento dos materiais foi semelhante para ambos os ensaios. Baseado nos parâmetros de *n*, foi possível prever a tensão de fratura após 5 anos para os compósitos. Os valores de tensão obtidos a partir dos dados de ensaio de fadiga cíclica também foram mais baixos, variaram de 2,6 a 28,9 MPa, enquanto que os valores de tensão de fratura após 5 anos estimados a partir dos resultados da fadiga dinâmica variaram de 6,9 a 64,5 MPa. O que mostra uma maior degradação da resistência e uma menor estimativa de tempo de vida quando aplicado o ensaio de fadiga cíclica. Os autores explicaram que apesar de haver relatos para materiais frágeis monofásicos de que os parâmetros de SCG obtidos por métodos diferentes foram semelhantes, em materiais com segunda fase, tais como estes compósitos resinosos, a possibilidade de haver deflexão de trinca ou manutenção da abertura da ponta da trinca durante a tensão reversa de um ciclo de fadiga, podem causar diferenças nos valores de *n* obtidos entre a fadiga dinâmica e cíclica. [22]

2.4 Fadiga

Fadiga mecânica é a degradação estrutural localizada e progressiva de um material sob carregamento cíclico não-crítico que eventualmente resulta em falha do material. [15] Não se devem confundir o ensaio de fadiga dinâmica com o ensaio de fadiga cíclica. [49] O objetivo do primeiro ensaio é a determinação dos parâmetros do SCG; enquanto que o segundo, além dos parâmetros de SCG, irá fornecer a resistência à fadiga, o tempo de vida em fadiga ("fatigue life") e o limite de fadiga do material.

Em um teste típico de fadiga, o corpo-de-prova é submetido a tensões alternadas com uma determinada frequência e amplitude. A amplitude de tensão cíclica (σ_{amp}) é definida por:

$$\sigma_{amp} = \frac{\sigma_{máx} - \sigma_{mín}}{2} \tag{11}$$

e a razão de tensão (R) é dado por:

$$R = \frac{\sigma_{mín}}{\sigma_{máx}} \tag{12}$$

onde $\sigma_{mín}$ e $\sigma_{máx}$ são, respectivamente, a tensão mínima e máxima em que um corpo-de-prova é submetido. [49] A fadiga pode ser causada por qualquer carregamento que varie com o tempo. Os carregamentos de fadiga podem ter amplitude constante ou variável. O parâmetro R indica o tipo de carregamento ao qual o elemento está sujeito. Se o ciclo varia de carga nula para carga de tração, a solicitação é repetida e R = 0. Caso ocorra a completa inversão de tração para compressão, a tensão média ($\sigma_m = (\sigma_{mín} + \sigma_{máx}) / 2$) é nula, R = -1 e o carregamento é denominado totalmente reverso. Se houver somente carga de tração, a solicitação é flutuante e R > 0 (Figura 2.5).

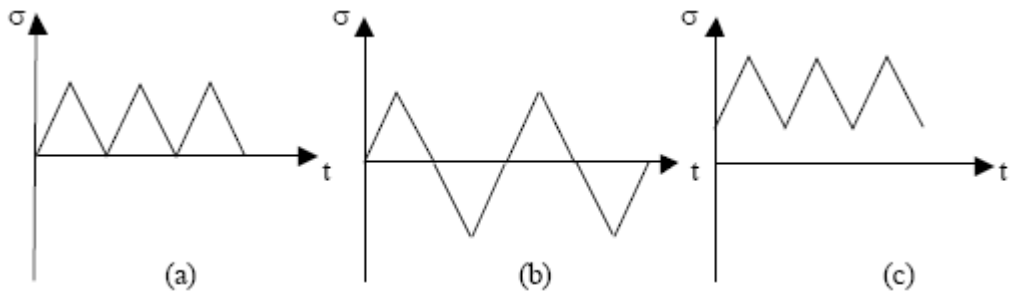

Figura 2.5 - Tipos de carregamento: (a) Repetido, (b) Totalmente reverso, (c) Flutuante

Dois tipos de espécimes podem ser usados nos ensaios de fadiga cíclica: sem entalhe ("crack-free specimens") ou com entalhes introduzidos artificialmente. Para espécimes sem entalhes, o ensaio mecânico é conduzido até a fratura do mesmo. Neste caso, o comportamento de um material sob fadiga é descrito pela curva S-N ou curva de Wöhler, que correlaciona amplitude de tensão ($S = \sigma_{amp}$) ou tensão máxima ($S = \sigma_{máx}$) com número de ciclos associado à falha (N) em escala logarítmica (Figura 2.6). Se a frequência for mantida constante durante o ensaio, o número de ciclos para a fratura equivalerá ao tempo para a fratura. [10, 49]

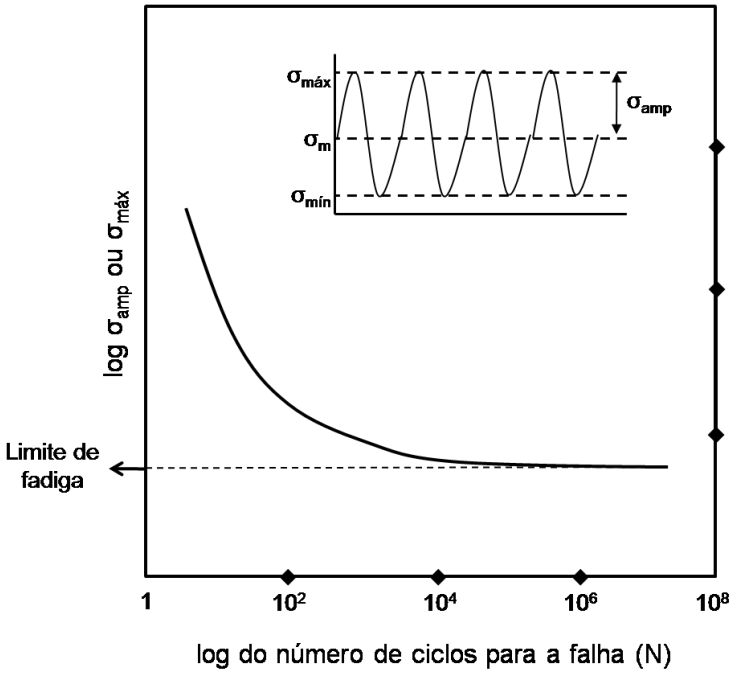

Figura 2.6 - Curva S-N ou curva de Wöhler: amplitude de tensão (σ_{amp}) ou tensão máxima ($\sigma_{máx}$) versus número de ciclos para a falha (N) em escala logarítmica. O detalhe define amplitude de tensão

Resistência à fadiga é o valor de tensão no qual ocorre a falha após determinado número de ciclos. Tempo de vida em fadiga é o número de ciclos que um espécime suporta antes da falha. Limite de fadiga é a tensão máxima que um material pode suportar durante um número infinito de ciclos (Figura 2.6). [75] O limite de fadiga pode ser entendido como o ponto de equilíbrio em que a trinca não sofre sutura e nem propagação, ou seja, a velocidade média da ponta da trinca é zero. [24]

Uma modificação do método que utiliza curva S-N é o método escada ("staircase method" ou "up and down method"). Neste método, a tensão máxima de cada ciclo do primeiro espécime de cada grupo corresponde a 50% de probabilidade de falha, isto é, 50% da tensão de fratura obtida no estudo piloto sob as mesmas condições experimentais. Por este motivo, há uma redução no número de espécimes por grupo para se determinar o limite de fadiga (no mínimo 15 espécimes). Os testes são conduzidos sequencialmente com a tensão máxima aplicada em cada teste sendo aumentada ou diminuída em um incremento de tensão fixo, dependendo se o teste anterior resultou em falha ou sobrevivência do espécime a um determinado número de ciclos. Além disso, com este método é possível calcular o desvio-padrão do limite de fadiga. [48, 76]

Para espécimes com entalhes, a abordagem do ensaio é diferente: se correlaciona a velocidade de propagação da trinca (da/dN) com a variação do fator de intensidade (ΔK_I), que é dado por:

$$\Delta K_I = \xi(\sigma_{máx} - \sigma_{mín})\sqrt{\pi a} \qquad (13)$$

onde ξ é uma constante geométrica. [49] Neste caso, o crescimento de trinca no material é representado esquematicamente por um gráfico log ΔK_I versus log da/dN (Figura 2.7). O resultado geralmente é uma curva sigmóide e pode ser dividida em três regiões distintas: I, II e III. Cada região corresponde, respectivamente, a uma etapa do processo de fadiga: nucleação, propagação e falha. Este método pode ser referido como método de tolerância ao defeito ("damage tolerant method"). [10, 49]

Abaixo do limite de fadiga ("threshold stress intensity", K_{th}), a trinca não irá crescer com o carregamento cíclico (região I). Nesta etapa, a nucleação ocorre devido à tensão máxima principal de cisalhamento estar a 45° com a tensão máxima principal de tração aplicada e as trincas de fadiga, a partir disto, se nucleiam em descontinuidades, que podem estar na superfície ou no interior do material e podem

ser estruturais (tais como inclusões ou partículas de segunda fase) ou geométricas (tais como riscos). O segundo estágio compreende a propagação de uma trinca, na direção ortogonal à tensão de tração (região II). A velocidade de propagação na região II é descrita pela lei de Paris:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K_I)^q \qquad (14)$$

onde C e q são constantes específicas do meio e do material. A inclinação da curva na região II corresponde ao valor de q, que para metais varia entre 2 e 4 e para materiais frágeis podem atingir valores superiores a 100. Momentos antes à fratura rápida, o crescimento da trinca é acelerado e a resistência diminui o suficiente para que não se suporte mais um ciclo de carga e rompa por sobrecarga (região III). [10, 49, 77]

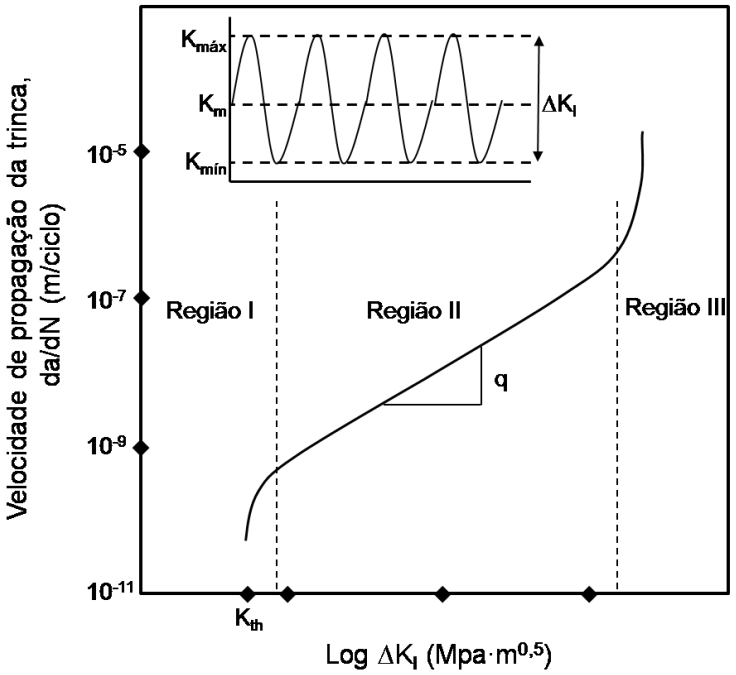

Figura 2.7 - Curva log da/dN versus log ΔKI, mostrando as regiões distintas (I, II e III) que correspondem, respectivamente, com as três etapas do processo de fadiga: nucleação, propagação e falha. A inclinação da curva na região II é dada pelo valor de q da lei de Paris. No detalhe, a definição de ΔKI é dada

Portanto, materiais com um alto valor de K_{th} são considerados mais resistentes a fraturas por fadiga. Em materiais com um alto valor de q, a propagação da trinca tende a acelerar com um pequeno aumento de ΔK_I. Desta forma, do ponto

de vista de resistência à fadiga cíclica, é preferível um material com alto valor de K_{th} e baixo valor de q. [77] Comparativamente, o valor de q equivale ao coeficiente de susceptibilidade ao SCG (*n*). [22]

2.5 Efeito do tamanho das partículas de carga nas propriedades mecânicas de compósitos resinosos

Grandes variações no tamanho, formato, conteúdo e composição das partículas inorgânicas podem ser observadas em compósitos resinosos comerciais. A partir da premissa de que a fratura pode ter origem em poros, aglomerados, inclusões, partículas grandes, trincas ou asperezas de superfície, tais diferenças na constituição de resinas compostas possivelmente irão influenciar a população de defeitos iniciadores da fratura presentes nestes materiais. A distribuição de Weibull, que é uma alternativa à distribuição normal, permite a descrição de fenômenos ou propriedades de materiais representados por um conjunto de dados simétricos ou assimétricos. [26] Inevitavelmente os defeitos presentes no material podem diminuir seu valor de resistência à fratura. Esta variação comportamental do material pode ser racionalizada aplicando-se o modelo estatístico de Weibull que relaciona a probabilidade de falha (P_f) com resistência à fratura (σ): [27]

$$P_f = 1 - \exp\left[-V\left(\frac{\sigma - \sigma_u}{\sigma_0} \right)^m \right] \qquad (15)$$

onde σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull) são constantes do material. V é o volume do espécime sob tensão e σ_u é o valor de tensão quando a probabilidade de falha se aproxima de zero. [78] σ_0 é definido como o valor de resistência, em MPa, no qual a probabilidade de ocorrer fratura no espécime é de 63,2%. O parâmetro m indica a confiabilidade do valor de resistência característica obtida pelo material. Quanto maior o valor de m, menor é a dispersão dos dados, devido a uma maior distribuição de tamanho de defeitos. [12, 27] Na maioria dos casos é preferível optar por um material com uma resistência característica ligeiramente baixa e um módulo de Weibull alto. [26]

Nenhuma pesquisa sistemática avaliou o efeito da distribuição granulométrica de partículas de compósitos resinosos nos parâmetros de Weibull. Entretanto, em

um estudo envolvendo compósitos comerciais, não foi detectada diferença estatística entre os módulos de Weibull de um compósito microhíbrido (0,19 a 3,3 µm e 60% em vol) e um nanoparticulado (0,6 a 1,4 µm e 59,5% em vol), o que reflete uma distribuição de tamanho de defeitos similar. [13] De fato, foi possível observar através da fractografia que ambos os compósitos apresentaram tamanho médio do defeito iniciador da fratura semelhante (68 ± 34 µm para o microhíbrido e 76 ± 38 µm para o nanoparticulado). [13]

A influência do tamanho da partícula de carga na resistência à fratura de compósitos resinosos ainda não está clara, uma vez que os resultados da literatura são bastante controversos. [35, 79] Comparações entre compósitos comerciais híbridos e nanoparticulados, mostraram valores estatisticamente semelhantes de resistência à flexão e à compressão para ambas as categorias. [30, 79] Em contrapartida, em outra pesquisa, ao investigar a influência da absorção de água na resistência à flexão biaxial de um compósito comercial microhíbrido e um nanoparticulado, verificou-se que após 12 meses de armazenamento o nanoparticulado apresentou uma maior redução na resistência, possivelmente devido à alta razão entre área de superfície e volume de partículas dos nanoparticulados, o que favorece a degradação hidrolítica do silano presente na interface partícula/matriz. [80] No entanto, um fato é unânime nos estudos que compararam diversos tipos de resinas compostas comerciais que compósitos microparticulados sempre apresentam as piores propriedades mecânicas. [30, 79] Provavelmente, devido à grande área superficial das partículas que limita significativamente o conteúdo volumétrico passível de ser incorporado à matriz e ao fato de que os compósitos microparticulados normalmente contém partículas de resina pré-polimerizadas que apresentam pobre adesão à matriz polimérica, o que aumenta a probabilidade de descolamento das mesmas. [22, 30, 81, 82]

Uma forma efetiva de esclarecer os resultados controversos encontrados em estudos envolvendo materiais comerciais é realizar pesquisas sistemáticas com compósitos experimentais nos quais a constituição da fração inorgânica é conhecida. Com este objetivo, foi realizado ensaio de flexão em três pontos em compósitos experimentais com diferentes tamanhos de partículas (3,3; 4,3; 7,9 e 15,5 µm) e mesmo conteúdo inorgânico (53,8 % em volume). Não houve diferença significativa em relação ao módulo de elasticidade dos materiais testados, porém a resistência à flexão foi inversamente proporcional ao tamanho das partículas. [31]

Em outro estudo, foi obtida a resistência à compressão e à tração diametral de 54 compósitos resinosos experimentais híbridos (70% em massa de conteúdo inorgânico), sendo que 20 compósitos eram resultados da combinação de partículas irregulares de 1,7; 5,4; 10,0 e 21,5 µm e esféricas de 0,46; 1,38; 5,9; 10,5 e 31,2 µm, 10 compósitos eram resultados da combinação de dois diferentes tamanhos de partículas irregulares, 15 compósitos foram formulados a partir da combinação de dois diferentes tamanhos de partículas esféricas, todos na proporção 1:1, e nove compósitos foram formulados utilizando-se 70% em massa de partículas irregulares ou esféricas com 30% em massa de micropartículas de 0,04 µm. Independentemente do formato das partículas e da combinação entre elas, as propriedades avaliadas aumentaram com a diminuição do tamanho das partículas. [36] Neste estudo, os autores não se basearam nas teorias de propagação de trinca e mecanismos de tenacificação para explicar os seus resultados. Segundo eles, a fratura do corpo-de-prova submetido a uma carga compressiva ocorre principalmente por deslizamento de planos no interior de um material. No plano de fratura de um compósito resinoso, o aumento do número de partículas, devido a diminuição do tamanho, aumenta a fricção entre os planos, o que eleva a resistência do compósito. [83] Baseado nisto e com relação ao formato das partículas, a fricção será maior nos compósitos com partículas irregulares do que compósitos com partículas esféricas. [36] Da mesma forma, outros estudos mostraram que a resistência à compressão e à tração diametral de compósitos experimentais com conteúdo de carga similares e diferentes tamanhos de partículas foram mais altas para os compósitos com partículas menores, independentemente do formato. Em ambas as pesquisas, os autores não explicaram estes resultados. [37, 38]

Apesar de uma única sobrecarga mecânica poder ocasionar uma falha catastrófica de uma restauração, cargas mastigatórias cíclicas fisiológicas podem causar crescimento subcrítico de trinca no compósito e isto afetará negativamente a longevidade da restauração. [10] De fato, tensões repetitivas geradas pela mastigação tornam a fadiga uma das principais causas de fraturas de restaurações em compósito. [28] Os limites de fadiga de compósitos resinosos comerciais odontológicos nanoparticulados (57 a 71 % de carga em volume) obtidos pelo método escada foram similares ou menores do que o limite de fadiga de um compósito comercial microparticulado (46 % de carga em volume) sob carregamento cíclico. Os autores não conseguiram explicar se estas diferenças foram ocasionadas pelos diferentes

tamanhos de partículas ou por diferenças na composição da fase orgânica destes materiais. [82] Em outra pesquisa, ao comparar dois compósitos comerciais com conteúdos de carga semelhantes (85 % em massa) em um ensaio de fadiga cíclica, foi observado que o limite de fadiga foi maior para o compósito com partículas maiores (4 a 50 µm) do que o com partículas menores (0,01 a 3,5 µm). Na análise fractográfica foi detectado que a trinca contornou as partículas grandes, sugerindo a presença dos mecanismos de tenacificação denominados deflexão e ponteamento de trinca, que contribuíram para o aumento da resistência à fadiga. [77]

No entanto, em compósitos para uso automotivo com baixo conteúdo de carga (10 a 30 % em volume) e tamanho médio das partículas de SiC de 5, 6 e 23 µm, foi verificado que a resistência à fadiga cíclica aumentou quando a distância entre partículas diminuiu como consequência da diminuição do seu tamanho médio. Compósitos com partículas grandes apresentaram maiores regiões de matriz polimérica sem carga, o que diminui o módulo de elasticidade do material, e, desta forma, grande parte da carga aplicada é absorvida pela matriz e não pelas partículas inorgânicas, mais rígidas. [84] Compósitos com baixa resistência à fadiga também apresentaram baixa resistência ao desgaste, sugerindo que a propagação de microtrincas abaixo da superfície de restaurações causada por cargas oclusais repetitivas seria um fator predisponente ao desgaste. [85, 86]

Ao comparar compósitos resinosos comerciais com diferentes tamanhos, conteúdos e formatos de partículas, verificou-se que o ordenamento quanto à resistência à flexão e à fadiga cíclica não foi o mesmo, isto é, os materiais que apresentaram maior resistência a uma carga estática não apresentaram necessariamente o maior limite de fadiga. [87, 88] Os autores sugerem que o mecanismo de fratura das resinas compostas sob fadiga cíclica pode ter sido influenciado pelo SCG, pelo escoamento viscoelástico ou uma combinação de ambos. [88]

As resinas compostas apresentam comportamento viscoelástico e, desta forma, a taxa de deformação irá ditar a resposta do material, se elástica ou com parcela significativa de deformação plástica. [10, 89] Em ensaios laboratoriais conduzidos em velocidades lentas, o comportamento viscoso do compósito será predominante uma vez que o material terá tempo para escoar. Por outro lado, sob carregamentos rápidos o comportamento elástico prevalecerá, o que poderá resultar em um aumento no módulo de elasticidade do material. Portanto, a forma como é

obtido o módulo de elasticidade de um material viscoelástico poderá influenciar os resultados. [89] Por exemplo, anteriormente foi apresentada uma pesquisa que não detectou diferença significativa entre os módulos de elasticidade obtidos por um método estático (flexão em três pontos) de compósitos com diferentes tamanhos de partículas de carga. [31] No entanto, quando o módulo de elasticidade foi aferido por uma análise mecânica dinâmica, verificou-se uma relação inversa entre módulo e tamanho de partícula. [89]

A taxa de liberação de energia elástica crítica (G_{Ic}) de uma resina epóxica variando-se o conteúdo volumétrico (3 a 43%) e o tamanho das partículas (1, 8 e 12 µm) foi avaliada. [44] A análise fractográfica apontou dois tipos de superfície de fratura. Os compósitos com maior distância entre partículas (resultado do menor conteúdo de carga) apresentaram a superfície de fratura com desníveis, resultado da mudança de direção da trinca na presença de heterogeneidades, como poros e partículas. Compósitos com menor distância entre partículas (resultado do maior conteúdo de carga) apresentaram superfícies de fratura semelhantes a de materiais policristalinos, isto é, a resina epóxica e as partículas de alumina eram indistinguíveis. Para os compósitos que apresentaram a energia de fratura máxima, uma combinação dos dois tipos de superfície de fratura foi observada. [44] Para os compósitos que apresentaram os desníveis nas superfícies de fratura houve uma relação direta entre tamanho de partícula e energia de fratura. Estes desníveis indicaram que a que a trinca mudou de direção entre as partículas. Esta mudança de direção ocorreu devido à sobreposição dos campos de tensão ao redor das partículas. Uma vez que o tamanho destes campos de tensão é inversamente proporcional a raiz quadrada da distância até a ponta da trinca, o tamanho da partícula também influenciou na mudança da direção da trinca durante o seu crescimento subcrítico. No entanto, conforme foi aumentando o conteúdo volumétrico de carga, as partículas ficaram tão próxima umas das outras, que a interação entre as partículas e a ponta da trinca foi inexistente. [44] De certa forma, estes resultados estão de acordo com a explicação sobre o deslizamento de planos no interior de um material submetido a cargas compressivas que foi relatada anteriormente, na qual a resistência do compósito com o aumento da fricção entre as partículas. [36, 83]

Com já foi mencionado anteriormente, a tenacidade à fratura (K_{Ic}), que é a medida da habilidade de um material absorver energia de deformação elástica, está

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 catastrófica se inicie. [90] Assim, a fratura frágil vai ocorrer quando o produto da tensão aplicada pela raiz quadrada do tamanho da trinca for igual ou maior que o valor de K_{Ic} do material. [24, 25] O K_{Ic} de dois compósitos, um microhíbrido (78,5 % em massa de carga) e um nanoparticulado (73,2 % em massa de carga), foi determinada utilizando-se os métodos FA e SENB. [13] Os resultados mostraram que não houve diferença estatística entre os valores de K_{Ic} dos compósitos, provavelmente devido ao alto conteúdo inorgânico dos mesmos, e nem entre os métodos. [13] Vários estudos já comprovaram a relação direta entre K_{Ic} e conteúdo inorgânico, possivelmente devido aos mecanismos de tenacificação que este aumento de carga promove e à maior constrição da matriz por partículas não-deformáveis que aumenta a energia de fratura, uma vez que a propagação da trinca ocorre pela matriz ao redor das partículas quando se tem uma boa adesão entre elas. [11, 32, 51, 56, 91]

Recentemente, foram obtidas as curvas de resistência de dois compósitos comerciais, um microhíbrido e um nanoparticulado, utilizando espécimes de tração compactos com pré-trinca ("pré-cracked compact-tension specimens"). Além disso, para a compreensão dos mecanismos de fratura dos compósitos foram realizados testes de resistência à flexão em quatro pontos com espécimes sem entalhe e com dois entalhes. [11] A Figura 2.8 mostra o comportamento de curva R dos dois compósitos. É possível verificar que o compósito microhíbrido atingiu um maior valor de K_I e de forma mais rápida do que o nanoparticulado, o que é indicativo de propriedades mecânicas superiores. Os resultados de resistência à flexão com espécimes sem entalhe refletiram este comportamento, pois a média de resistência do compósito microhíbrido foi maior do que a do nanoparticulado. Nos corpos-de-prova com dois entalhes, a fratura necessariamente ocorreu em somente um dos entalhes, enquanto que no outro entalhe foi possível verificar qual o padrão de interação da trinca com a microestrutura do compósito. Com base nesta análise, foi possível identificar dois mecanismos de tenaficicação responsáveis pelo comportamento de curva R: deflexão de trinca (Figura 2.9) e ponteamento de trinca (Figura 2.10). [11] Apesar do fabricante destes compósitos afirmar que ambos possuíam o mesmo conteúdo inorgânico, uma pesquisa prévia revelou maior conteúdo para o compósito microhíbrido. [13] Portanto, as diferenças encontradas

entre os compósitos não podem ser simplesmente consideradas reflexos das diferenças na distribuição granulométrica da fração inorgânica. No entanto, as maiores regiões entre as trincas após o mecanismo de ponteamento foram ditadas pelas maiores partículas da distribuição granulométrica de cada compósito e não pelo tamanho médio de partícula. [11]

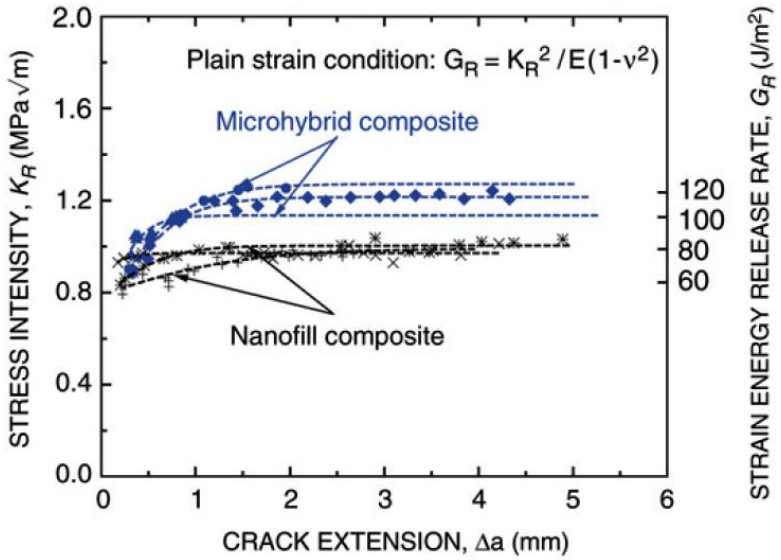

Figura 2.8 - Curva de resistência, fator de intensidade de tensão (K_R) versus extensão da trinca (Δa), de uma compósito comercial microhíbrido (na cor azul) e um nanoparticulado (na cor preta). No eixo secundário, está estimada a taxa de liberação de energia de deformação (G_R) conforme a equação descrita no gráfico. Fonte: Shah *et al* [11] R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. J Mech Behav Biomed Mater. 2009;2(5):502-11

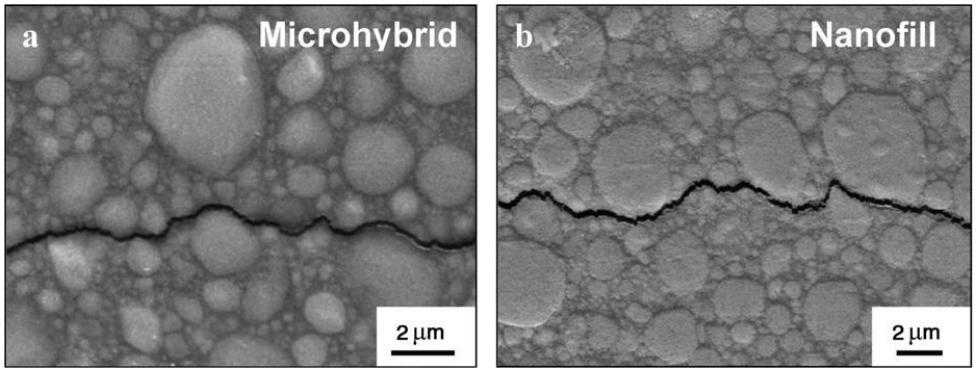

Figura 2.9 - Micrografias eletrônica de varredura de um compósito comercial microhíbrido (a) e um nanoparticulado (b) que mostram a interação da ponta da trinca com a microestrutura dos compósitos. A propagação da trinca ocorreu entre as partículas que promoveu a deflexão da mesma. A direção do crescimento subcrítico da trinca foi da esquerda para a direita. Fonte: Shah *et al* [11] R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. J Mech Behav Biomed Mater. 2009;2(5):502-11

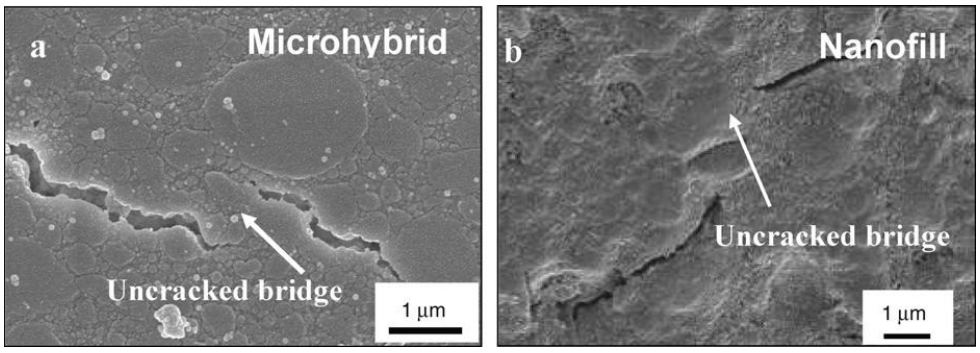

Figura 2.10 - Micrografias eletrônica de varredura que mostra a formação de regiões intactas atrás da ponta da trinca em um compósito comercial microhíbrido (a) e um nanoparticulado (b). Estas “pontes” sem trinca garantem um aumento na tenacidade, pois suportam parcialmente a carga aplicada, reduzindo a tensão na ponta da trinca. A direção do crescimento subcrítico da trinca foi da esquerda para a direita. Fonte: Shah *et al* [11] R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. J Mech Behav Biomed Mater. 2009;2(5):502-11

Outro fator que se deve levar em consideração é a adesão entre as partículas e a matriz, pois se sabe que a uma boa adesão favorece a tenacidade e a resistência à fratura. [11] No mesmo ano, os autores da pesquisa anterior realizaram os mesmos ensaios laboratoriais com os mesmos compósitos após 60 dias de armazenamento em água. [9] Foi verificado que a sorção de água diminuiu a resistência dos dois compósitos devido à plastificação da matriz e à degradação hidrolítica. No entanto, especificamente o compósito nanoparticulado apresentou

degradação da interface matriz/partículas que resultou num maior declínio da resistência e do K_{Ic}. Novamente, a maior razão entre área superficial por volume e a superfície mais irregular e porosa dos nano-aglomerados comparado com as partículas sólidas do compósito microhíbrido, contribuíram para a degradação do silano dos nanoparticulados, comprometendo o seu comportamento de curva R. [9] Portanto, o comportamento de curva R é uma característica desejável, pois o aumento da tenacidade decorrente do crescimento sub-crítico da trinca contribui para o aumento da resistência à fratura do material e lhe confere uma maior tolerância frente a defeitos.[11, 17]

Em outro estudo, realizado pela mesma equipe de pesquisadores, as curvas de velocidade de propagação da trinca (curva da/dN-ΔK_I) dos mesmos compósitos comerciais foram obtidas a partir de um ensaio de fadiga cíclica após 60 dias de armazenamento em água. Os dois compósitos apresentaram a curva da/dN-ΔK_I com formato sigmóide e as três regiões foram identificadas. O compósito microhíbrido apresentou um maior limite de fadiga (“threshold stress intensity”, K_{th}). Com relação à região II, no compósito nanoparticulado a velocidade da trinca não se alterou com variação de K_I (houve um platô na curva da/dN-ΔK_I entre 10^{-8} e 10^{-7} m/ciclo), o que impossibilitou o cálculo da constante q. O valor intermediário de q (5,2 ± 1,0) obtido pelo compósito microhíbrido sugere que a presença de mecanismos de fadiga frágil e dúctil neste material. Na região III, na qual a velocidade da trinca é acelerada até $K_{máx}$ se aproximar do valor de tenacidade à fratura, houve uma sobreposição do resultado destes compósitos. De forma geral, quando a velocidade da trinca sob fadiga não se altera com o aumento do fator de intensidade de tensão, como demonstrada na região II da curva, é porque a velocidade da trinca é influenciada por algum outro processo além da carga mecânica, por exemplo, a transferência de massa ou reações químicas com o meio. [10] Na fractografia, os mecanismos de deflexão e o ponteamento de trinca foram identificados em ambos os compósitos. No entanto, somente no nanoparticulado foi verificado o descolamento de partículas decorrente da degradação hidrolítica do silano. Os autores atribuíram o baixo limite de fadiga e o platô na curva dα/dN-ΔK do compósito nanoparticulado à sua alta susceptibilidade à hidrólise interfacial. [10]

Outros estudos que avaliaram a velocidade de propagação da trinca em compósitos resinosos obtiveram relações lineares, [41, 77, 92] provavelmente devido a diferentes condições de teste e materiais testados. [10] A curva da/dN-ΔK_I de três

compósitos resinosos comerciais e um compósito sem carga foi obtida após até 3 meses de armazenamento em água e à seco. [77] Após o armazenamento em água, a diminuição dos valores de K_{th} dos compósitos comerciais foi 1,8 vezes maior do que a observada para o material sem carga, devido à degradação hidrolítica da interface matriz/partícula. Contraditoriamente, ao comparar os compósitos após armazenamento em água e a seco, verificou-se que os limites de fadiga (K_{th}) e os valores de q foram maiores após o armazenamento em água. [77] O que indica que as trincas estão menos propensas a se propagarem sob um ambiente úmido, mas uma vez iniciada a propagação, esta ocorre rapidamente. O retardo no início da propagação está relacionado a um mecanismo de tenacificação denominado arredondamento da ponta da trinca ("crack blunting"). A água absorvida pelo compósito plastifica a matriz polimérica causando o arredondamento da ponta da trinca e diminuindo a concentração de tensões, além de aliviar as tensões residuais resultantes da polimerização e gerar tensões de compressão na ponta da trinca. [41, 77] No entanto, os autores advertem que a longo prazo este mecanismo de tenacificação pode ocorrer concomitantemente à hidrólise da matriz e esta poderá se sobressair, diminuindo a resistência à fadiga do compósito. [77]

Curvas v-K de compósitos resinosos obtidas através do teste de dupla torção indicam que, de forma geral, as propriedades da matriz, das partículas e o conteúdo volumétrico de carga determinam a resistência à fratura do material em altas velocidades de propagação da trinca. Porém, em baixas velocidades a estabilidade da interface matriz/partícula seria o fator controlador desta resistência. [41]

Apesar de fatores como o módulo de elasticidade do compósito e a interação entre a ponta da trinca e as partículas de carga apresentar um impacto significativo na mecânica de fratura de compósitos, o efeito da perda de energia de fratura e um atraso no restabelecimento desta energia (como ocorre no escoamento viscoso) pode reduzir ou retardar processos de falha clinicamente relevantes, como fratura, desgaste e descolamento da restauração. [42] O comportamento viscoelástico de três resinas compostas comerciais com distribuições granulométricas distintas (2 a 5 µm, 0,6 a 1 µm e 0,04 a 0,06 µm) foi avaliado utilizando-se um analisador mecânico dinâmico ("Dynamic Mechanical Analyser" – DMA). Este comportamento combina o escoamento viscoso, quando há deformação plástica e elástica, com a recuperação elástica quando as tensões são eliminadas. Apesar de utilizarem compósitos comerciais com diferentes conteúdos inorgânicos, foi possível observar que o

compósito com partículas menores apresentou os maiores valores de deformação elástica e plástica e de recuperação elástica, isto é, apresentou a maior complacência, enquanto que o compósito com partículas maiores apresentou os menores valores. Além disso, o aumento do conteúdo de carga inorgânica, além de aumentar a resistência do material, diminuiu a complacência do material devido a um aumento da sua friabilidade. Portanto, a complacência das resinas compostas testadas apresentou uma relação inversa com o tamanho e conteúdo de partículas. [42]

Conforme descrito, características da fração inorgânica condicionam as propriedades mecânicas de um compósito resinoso, tais como, tamanho, conteúdo e geometria de partículas. No entanto, nenhuma das pesquisas mencionada nesta revisão de literatura abordou de forma objetiva sobre a questão da distribuição granulométrica. A distribuição de diferentes tamanhos de partículas irá influenciar a densidade de empacotamento e a quantidade de poros do compósito. De forma geral, busca-se um material com máxima densidade e mínima porosidade. [93]

Quando todas as partículas apresentam o mesmo tamanho (monotamanho), o volume intersticial mínimo é 26% do volume total e é independente do tamanho das partículas. Porém, os pós reais não se apresentam espontaneamente assim, mas antes nas mais variadas formas e segundo uma distribuição tendencialmente infinita de tamanhos de partículas, sem qualquer imposição de regularidade. Sendo assim, partículas de menor tamanho podem ocupar os interstícios deixados livres pelo empacotamento de partículas de tamanho superior, o que eleva a densidade do material. A não-esfericidade perturba o empacotamento, isto é, quanto menos esféricas forem as partículas, menor será a densidade de empacotamento da distribuição. E, quanto menor for o tamanho das partículas de forma irregular, maior será a diminuição da densidade de empacotamento. Aumentando a quantidade das partículas não esféricas, diminui a densidade e são afetadas todas as propriedades que com ela se relacionam. [93]

Com base no exposto, um estudo avaliando o efeito de diferentes distribuições granulométricas no K_{Ic}, nos parâmetros do SCG e da estatística de Weibull e no limite de fadiga traria informações importantes sobre os mecanismos de fratura e comportamento de compósitos resinosos. Sendo assim, na presente pesquisa foi realizado o ensaio de fadiga dinâmica para se obter os parâmetros de

SCG dos compósitos resinosos e o ensaio de fadiga cíclica pelo método escada para se obter o limite de fadiga destes materiais.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo desta pesquisa foi verificar a influência de diferentes tamanhos de partículas de carga na tenacidade à fratura, nos parâmetros de crescimento subcrítico de trinca e da estatística de Weibull, na longevidade estimada pelo diagrama tensão-probabilidade-tempo (SPT) e no limite de fadiga cíclica de compósitos resinosos experimentais. A hipótese nula testada foi que o tamanho das partículas não tem influência sobre as propriedades e parâmetros avaliados.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Formulação dos compósitos resinosos experimentais

Quatro compósitos resinosos experimentais contendo diferentes distribuições granulométricas de pó de vidro foram formulados (Tabela 4.1). Todos os compósitos apresentavam 22,3 % em massa (41,3 % em volume) de matriz orgânica e 77,7 % em massa (58,7 % em volume) de conteúdo inorgânico. A fase inorgânica foi constituída por 66,7% em massa (48,5% em volume) de pó de vidro e 11,0% em massa (10,2% em volume) de sílica pirogênica (Aerosil OX-50, Degussa Corporation, New Jersey, EUA). A silanização das partículas de pó de vidro e da sílica pirogênica foi realizada adicionando-as uma solução contendo gama-3-metacriloxipropil-trimetoxisilano hidrolisado (Dynasylan Memo, Degussa Coporation, New Jersey, EUA) A suspensão formada foi mantida por uma hora em moinho de bolas e, em seguida, seca a 50 ^{o}C. A massa resultante foi desagregada por moagem durante uma hora.[*]

A matriz orgânica foi composta por 59,0% em massa de BisGMA (dimetacrilato glicidílico do bisfenol A, Degussa Coporation, New Jersey, EUA), 39,4% em massa de TEGDMA (dimetacrilato de trietilenoglicol, Degussa Coporation, New Jersey, EUA), 0,5% em massa de canforoquinona (Sigma Aldrich, St. Louis, EUA), 1,0% em massa do co-iniciador etil *N,N*-dimetil-4-aminobenzoato (EDMAB, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA) e 0,1% em massa do estabilizante (inibidor) butil-hidroxitolueno (BHT, Sigma Aldrich, St. Louis, EUA).

[*] As partículas de carga foram silanizadas na empresa FGM Produtos Odontológicos, Joinville, SC, Brasil; detalhes do processo não foram fornecidos por se tratar de segredo industrial.

Tabela 4.1 - Descrição dos pós de vidro utilizados na preparação dos compósitos

Grupo experimental	Densidade (g/cm^3)*	Composição	Fabricante	Referência
C0,5	2,80	SiO_2 (55 wt%) BaO (25 wt%) B_2O_3 (10 wt%) Al_2O_3 (10 wt%)	Schott Electronic Packaging, Southbridge, MA, EUA.	GM27884
C0,9	2,80	SiO_2 (55 wt%) BaO (25 wt%) B_2O_3 (10 wt%) Al_2O_3 (10 wt%)	Schott Electronic Packaging, Southbridge, MA, EUA.	GM27884
C1,2	3,03	Não informado.	Ferro Corporate Headquarters, Cleveland, OH, EUA.	EGO 2810 SRRG
C1,9	2,89	BaO (25-35wt%) Os demais componentes não foram informados.	Specialty Glass Products, Willow Grove , PA, EUA.	SP345

* Os valores de densidade foram informados pelo fabricante.

4.2 Caracterização dos pós de vidro

A análise granulométrica dos pós de vidro foi realizada em um analisador de tamanho de partícula (Sald-7001, Shimadzu Scientific Instruments, Columbia, EUA). A área de superfície específica das partículas de vidro e da sílica coloidal, ambas silanizadas, foi aferida por um analisador de área superficial (modelo NOVAe 1200, Quantachrome Instruments, Boynton Beach, EUA) sob atmosfera de nitrogênio. O funcionamento deste aparelho se baseia na teoria de Brunauer, Emmett and Teller (B.E.T.), a qual estima a área superficial da partícula pelo produto entre o número de

moléculas de gás necessário para recobrir a superfície da partícula e a área transversal destas moléculas.

4.3 Grau de conversão da matriz polimérica

O grau de conversão (GC, n = 5) dos compósitos experimentais foi obtido por espectroscopia no infra-vermelho próximo com transformada de Fourier (FTIR, Vertex 70, Bruker Optik GmbH, Alemanha). O espectrômetro possuía um divisor de feixe de KBr estendido e um detector de fonte InGaAs. O intervalo de comprimento de onda varrido foi de 3999,9 cm^{-1} a 9841,4 cm^{-1}.

Para cada corpo-de-prova foi confeccionada uma matriz de silicone de condensação (Coltène Rapid, Coltène/Whaledent, Altstätten, Suíça). O silicone foi prensado entre duas lâminas de vidro até atingir uma espessura de 0,8 mm. Um orifício com 7 mm de diâmetro foi confeccionado no centro do silicone polimerizado, no qual o compósito foi inserido e prensado entre as lâminas de vidro, que foram mantidas fixas por meio de clipes metálicos. O conjunto foi posicionado no suporte de amostra de forma que o feixe localizador de laser e o feixe da fonte de IR passassem pelo centro do corpo-de-prova. Após a obtenção do espectro do compósito não-polimerizado, o conjunto foi removido do suporte e cada face do corpo-de-prova foi fotoativada por 15 s (Radii-cal, SDI, Victoria, Austrália), com irradiância de 1200 mW/cm^2. Após o armazenamento do conjunto a 37^oC por 24h, foi obtido o espectro do compósito polimerizado. Cada espectro foi obtido a partir de quatro leituras (“scans”) e a sua resolução foi de 6 cm^{-1}. Com o software Opus v.6 (Bruker Optics), foi calculada a área sob o pico de absorção do primeiro harmônico da ligação =C-H do grupo metacrilato localizado em 6165 cm^{-1}. O GC foi calculado dividindo-se a área calculada do espectro do compósito polimerizado pela área calculada do espectro do compósito não-polimerizado, segundo a fórmula:

$$GC = 100 \times \left(1 - \frac{a_{polimerizado}}{a_{não-polimerizado}}\right) \qquad (16)$$

Os dados de GC foram submetidos à análise de variância de um fator e ao teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com nível de significância global de 5% (α = 0,05).

4.4 Análise microestrutural

Um disco (2,0 ± 0,2 mm de espessura e 5,0 mm de diâmetro) de cada compósito foi confeccionado e fotoativado por 40 s por um aparelho com radiação proveniente de diodos emissores de luz (LED, Radii-cal, SDI, Victoria, Austrália) com irradiância de 1200 mW/cm^2. Imediatamente após a fotoativação, uma das superfícies do disco foi selecionada para a análise, a qual foi polida com uma lixa d'água de granulação 400. Metade desta superfície foi condicionada por solução de ácido fluorídrico a 5% (Vita Ceramics Etch, VITA Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) por 15 s. As superfícies condicionadas e não-condicionadas dos discos foram recobertas com ouro (modelo SCD 050, Bal-tec Coating System, Balzers, Leichtenstein) e analisadas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Leitz ISI SR 50, Akashi, Japão) com aumento de até 5000 x.

4.5 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{Ic}) dos compósitos foi determinada pelo método "single-edge notched beam". [51, 53, 94] Uma matriz bipartida de aço inoxidável (25,0 mm de comprimento, 5,0 mm de largura e 2,8 mm de espessura) foi utilizada para confeccionar os corpos-de-prova (n = 15). Um fragmento de lâmina de barbear com 2,8 mm de largura e 0,5 mm de espessura foi posicionada no centro da matriz para produzir um entalhe de 2,3 mm de profundidade em cada corpo-de-prova (Figura 4.1). Cada face do corpo-de-prova foi fotoativada por 40 s, sendo quatro exposições de 10 s ao longo de cada face (Radii-cal, SDI, Victoria, Austrália) (Figura 4.2). Tiras de poliéster foram utilizadas sobre as superfícies do compósito durante a fotoativação. Uma lixa d'água de granulação 600 foi utilizada para o acabamento das faces dos corpos-de-prova, que foram armazenados em água destilada a 37°C por 24 horas.

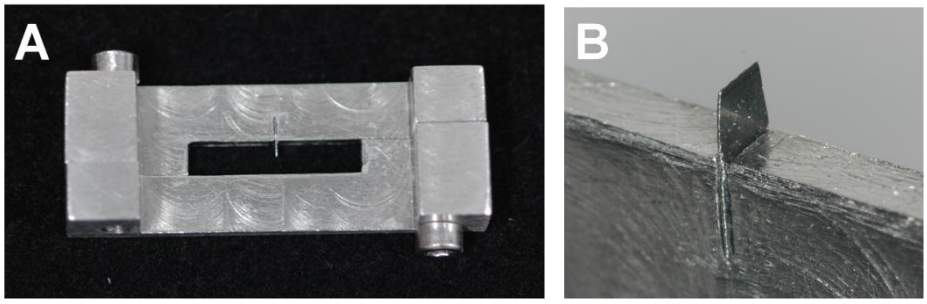

Figura 4.1 - Matriz bipartida de aço inoxidável utilizada na confecção dos corpos-de-prova para o ensaio de tenacidade à fratura. A: matriz fechada; B: detalhe da lâmina de barbear para produzir um entalhe de 2,3 mm de profundidade

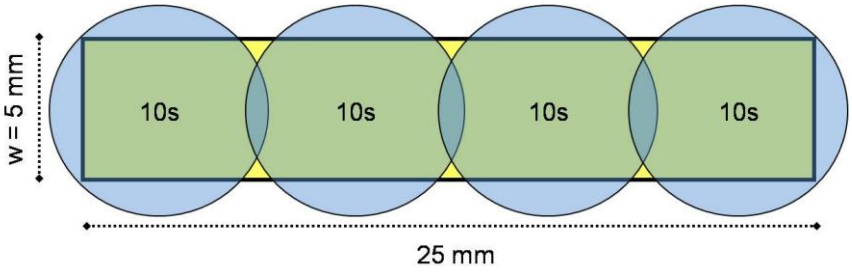

Figura 4.2 - Desenho esquemático da fotoativação dos corpos-de-prova para o ensaio de tenacidade à fratura, no qual os círculos azuis representam a ponta do aparelho de fotoativação e o retângulo amarelo representa o corpo-de-prova

Um dispositivo utilizado para o ensaio de flexão em três pontos com 20 mm de distância entre apoios foi acoplado à máquina de teste universal (modelo 5565, Instron Corp., Canton, EUA). Os corpos-de-prova foram posicionados de forma que o entalhe ficasse oposto à aplicação da carga (Figura 4.3). A velocidade de carregamento aplicada foi de 0,13 mm/min. [51, 91, 94, 95] As superfícies de fratura foram observadas em estereomicroscópio com uma câmera CCD acoplada (modelo SZ61, Olympus, Tókio, Japão) em um aumento de 90x. A profundidade do entalhe (a), a largura (w) e a espessura (b) de cada corpo-de-prova foram medidos com o auxílio do software Image J (National Institute of Health, Bethesda, EUA). A média aritmética de seis medidas da profundidade do entalhe, sendo três em cada superfície de fratura, foi considerada o valor de “a” (Figura 4.4). Somente os corpos-de-prova com razão a/w entre 0,45 e 0,50 foram utilizados. K_{Ic}, em $MPa \cdot m^{0,5}$, foi calculado de acordo com a seguinte equação: [53]

$$K_{Ic} = \left[(P \times S)/\left(b \times w^{1,5}\right)\right] \times f(a/w) \qquad (17)$$

onde, P é a carga máxima de fratura (em N) e S é a distância entre apoios. Os valores de b e w foram convertidos e utilizados em metro. f(a/w) foi calculado de acordo com a seguinte equação: [53]

$$f(a/w) = 3\sqrt{(a/w)}\left(\frac{1{,}99 - (a/w)\times[1-(a/w)]\times[2{,}15 - 3{,}93(a/w) + 2{,}7(a/w)^2]}{2\times[1+2(a/w)]\times[1-(a/w)]^{3/2}}\right) \quad (18)$$

Os dados de K_{Ic} foram submetidos à análise de variância de um fator e ao teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com nível de significância global de 5% (α = 0,05).

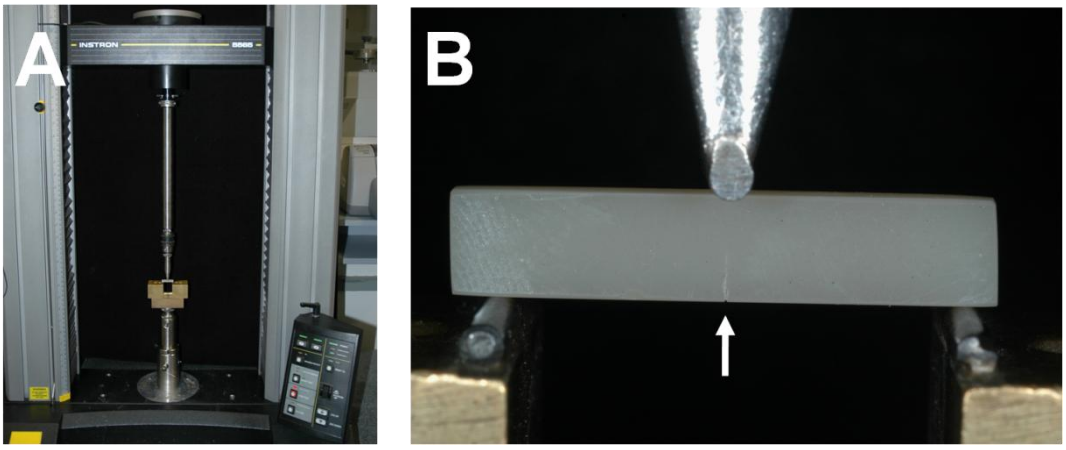

Figura 4.3 - A: dispositivo para o ensaio de flexão em três pontos posicionado na máquina de teste universal; B: seta indica o entalhe que está oposto à aplicação da carga

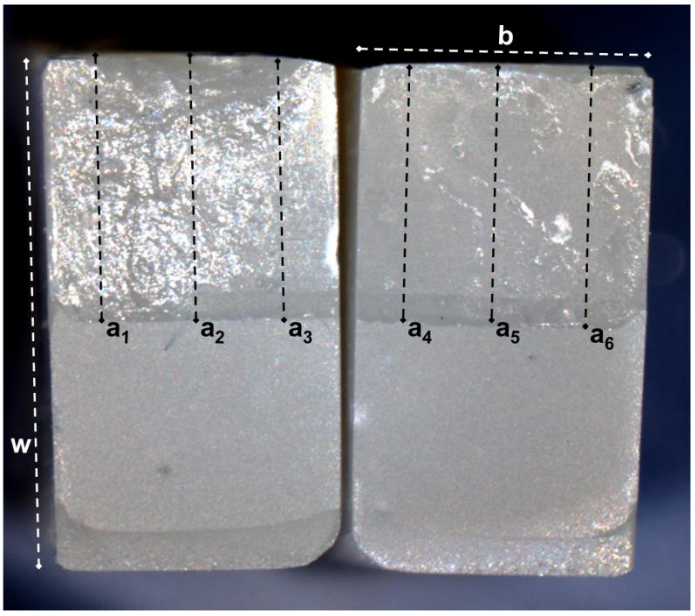

Figura 4.4 - Imagem obtida pelo estereromicroscópio das superfícies de fratura de um corpo-de-prova após o ensaio de tenacidade à fratura. As linhas tracejadas brancas indicam a localização para as medições da largura (w = 5,0 mm) e espessura (b = 2,8 mm) do corpo-de-prova e as pretas indicam a localização das seis medições utilizadas para se calcular o valor da profundidade do entalhe (a)

4.6 Fadiga dinâmica

Discos com 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura foram construídos com o auxílio de uma matriz bipartida de aço inoxidável (Figura 4.5). Cada face do disco foi fotoativada por 40 s, 10 s em cada quadrante (Radii-cal, SDI, Victoria, Austrália), com irradiância de 1200 mW/cm^2 (Figura 4.6 - A). Lâminas de poliéster foram utilizadas sobre as superfícies do compósito durante a fotoativação (Figura 4.6 - B). Uma lixa d'água de granulação 600 foi utilizada para o acabamento das bordas dos discos, que foram armazenados em água destilada a 37 ^{o}C por 24 horas.

Figura 4.5 - Matriz bipartida de aço inoxidável aberta para confecção dos discos para os ensaios de fadiga cíclica e dinâmica

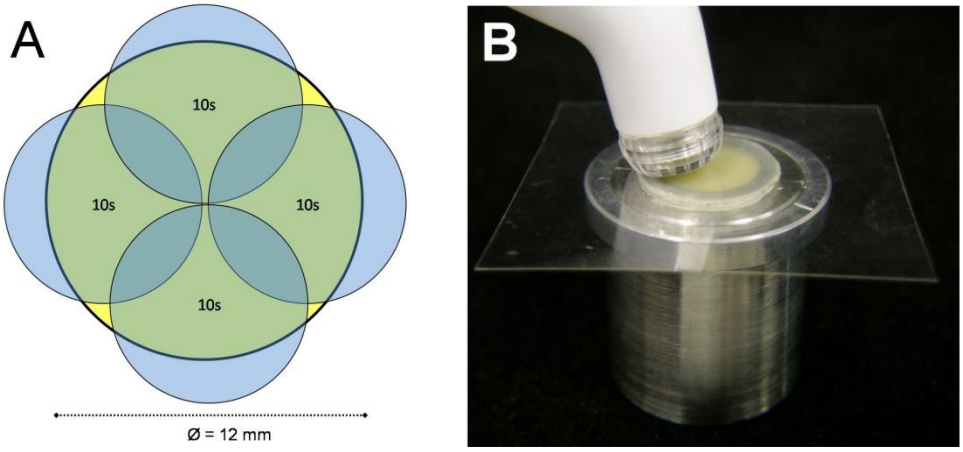

Figura 4.6 - A: Desenho esquemático da fotoativação dos discos para os ensaios de fadiga cíclica e dinâmica, no qual os círculos azuis representam a ponta do aparelho de fotoativação e o amarelo representa o corpo-de-prova. B: ponta do aparelho de fotoativação em um quadrante da superfície do compósito que está recoberta por uma lâmina de poliéster

Foi utilizado um dispositivo para flexão biaxial do tipo “pistão sobre três bolas”, no qual esferas de aço de 2,5 mm de diâmetro foram dispostas em um círculo de 10,0 mm de diâmetro a 120º uma da outra. A ponta do pistão de aplicação da carga era plana e possuía 1,2 mm de diâmetro (Figura 4.7). O dispositivo foi colocado dentro de um recipiente de vidro (8 x 20 x 20 cm) contendo água destilada. O aquecimento da água destilada foi realizado por meio de uma resistência (1500 W/220 V) e um termostato manteve a temperatura em 37 ^{o}C. O recipiente de vidro com o dispositivo foi posicionado na máquina de teste universal (modelo 5565, Instron Corp., Canton, EUA). Cada disco foi centralizado sobre as três esferas com a

face que foi inicialmente irradiada voltada para a aplicação da carga (Figura 4.8). A resistência à flexão biaxial (σ_{BI}), em MPa, foi calculada utilizando-se as seguintes fórmulas: [96]

$$\sigma_{BI} = -0{,}2387P(X - Y)/b^2 \quad (19)$$

$$X = (1+\upsilon)\ln(r_2/r_3)^2 + [(1-\upsilon)/2](r_2/r_3)^2 \quad (20)$$

$$Y = (1+\upsilon)[1+\ln(r_1/r_3)^2] + (1-\upsilon)(r_1/r_3)^2 \quad (21)$$

onde P é a carga máxima de fratura (em N); b é a espessura do disco (em mm); υ é o coeficiente de Poisson; r_1 é o raio do círculo em que estão posicionadas as esferas de aço (5,0 mm); r_2 é o raio da ponta do pistão ou da área de aplicação da carga (0,6 mm); r_3 é o raio do disco (em mm). O coeficiente de Poisson adotado foi de 0,30 para todos os compósitos. [97]

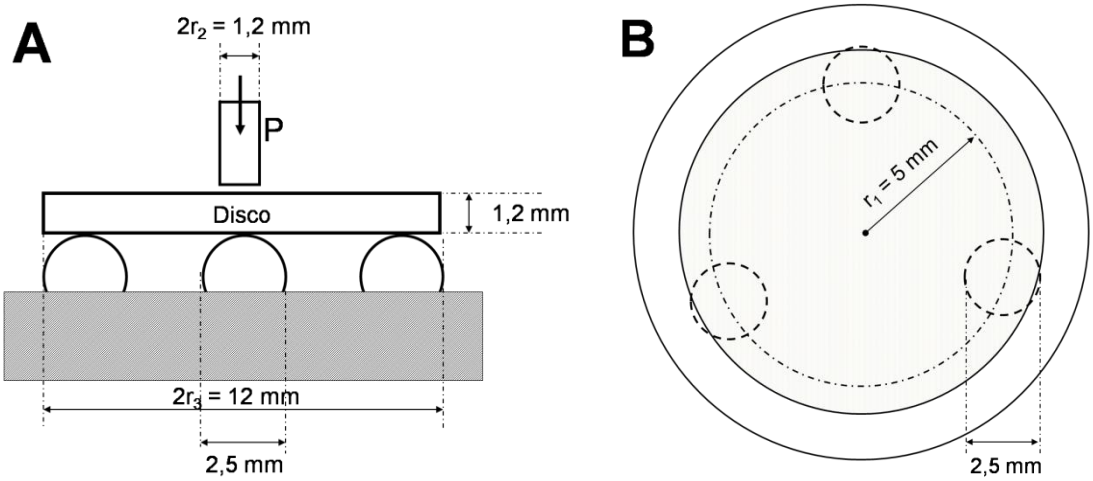

Figura 4.7 - Desenho esquemático do dispositivo do teste de flexão biaxial do tipo “pistão sobre três bolas” utilizado no ensaio de fadiga dinâmica. A: visão frontal; B: visão superior

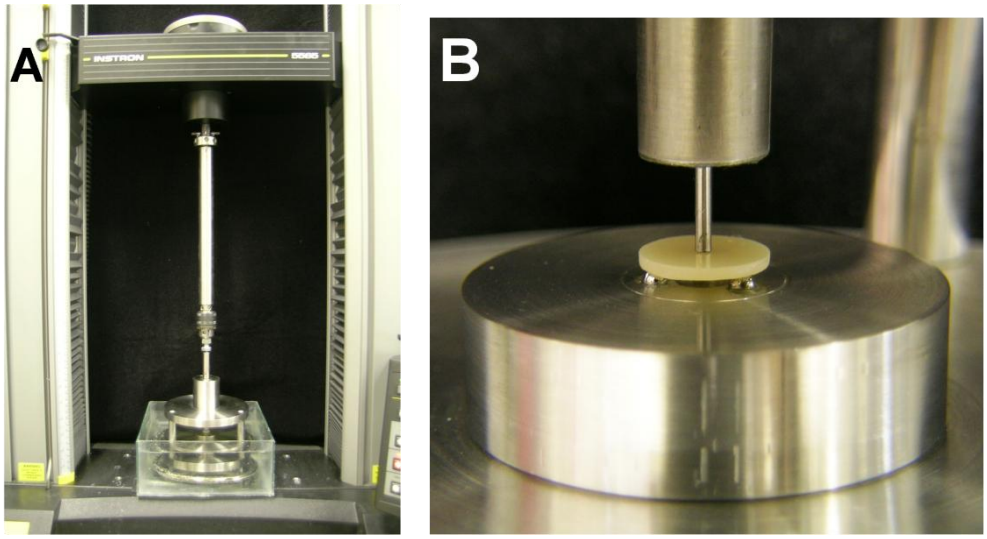

Figura 4.8 - A: máquina de ensaio universal com o dispositivo do teste de flexão biaxial do tipo "pistão sobre três bolas" utilizado para o ensaio de fadiga dinâmica, dentro de um recipiente com água destilada a 37 ^{o}C; B: disco posicionado no dispositivo

Os ensaios foram realizados em cinco taxas de carregamento: 10^{-2}, 10^{-1}, 10^{0}, 10^{1} e 10^{2} MPa/s. [72] Foram testados 10 discos em cada taxa, com exceção da taxa 10^{0} MPa/s, em que foram ensaiados 30 discos, número necessário para a análise estatística de Weibull. A resistência à flexão biaxial (σ_{BI}), em MPa, foi calculada utilizando-se as Equações 19, 20 e 21 descritas anteriormente.

Na menor taxa de carregamento, 10^{-2} MPa/s, devido ao longo tempo de ensaio, foi aplicada uma pré-carga correspondente a 40% da carga de fratura prevista. A pré-carga foi calculada com base em uma análise de regressão feita a partir dos resultados obtidos nas outras taxas de carregamento. [72] Na prática, os valores de pré-carga variaram entre 33 e 57% da carga obtida no momento da fratura.

Os valores de resistência à flexão biaxial dos compósitos avaliados em função da taxa de carregamento foram submetidos à análise de variância de dois fatores e ao teste de comparação múltipla de Tukey, ambos com nível de significância global de 5%.

A partir dos dados obtidos no ensaio de fadiga dinâmica, o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca (*n*) de cada compósito foi calculado de acordo com a seguinte equação:[72]

$$n = \frac{1}{\alpha} - 1 \tag{22}$$

onde α foi calculado da seguinte forma:

$$\alpha = \frac{K\sum_{j=1}^{K}\left(log\dot{\sigma}_j log\sigma_j\right) - \left(\sum_{j=1}^{K} log\dot{\sigma}_j \sum_{j=1}^{K} log\sigma_j\right)}{K\sum_{j=1}^{K}\left(log\dot{\sigma}_j\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^{K} log\dot{\sigma}_j\right)^2} \tag{23}$$

sendo *K* o número total de discos testados para a fadiga dinâmica (*K* = 50), σ é a tensão de fratura (em MPa) e $\dot{\sigma}$ é a taxa de carregamento (em MPa/s).

O parâmetro escalar (σ_{f0}), que representa a resistência inicial do material, foi calculado da seguinte forma:[72]

$$\sigma_{f0} = 10^{\beta} \tag{24}$$

onde β foi obtido por:

$$\beta = \frac{\left(\sum_{j=1}^{K} log\sigma_j\right)\sum_{j=1}^{K}\left(log\dot{\sigma}_j\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^{K} log\dot{\sigma}_j log\sigma_j\right)\left(\sum_{j=1}^{K} log\dot{\sigma}_j\right)}{K\sum_{j=1}^{K}\left(log\dot{\sigma}_j\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^{K} log\dot{\sigma}_j\right)^2} \tag{25}$$

Os desvios-padrão de *n* (DP_n) e σ_{f0} ($DP_{\sigma f0}$) foram calculados utilizando-se as seguintes equações:

$$DP_n = \frac{DP_\alpha}{\alpha^2} \tag{26}$$

$$DP_{\sigma f0} = 2{,}3026\left(DP_\beta\right)\left(10^{\beta}\right) \tag{27}$$

onde,

$$DP_\alpha = \sqrt{\frac{K}{K-2}\;\frac{\sum_{j=1}^{K}\left(\alpha \log\dot{\sigma}_j + \beta - \log\sigma_j\right)^2}{K\sum_{j=1}^{K}\left(\log\dot{\sigma}_j\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^{K}\log\dot{\sigma}_j\right)^2}} \tag{28}$$

e

$$DP_{\beta} = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^{K}\left(\alpha \log\dot{\sigma}_j + \beta - \log\sigma_j\right)^2 \sum_{j=1}^{K}\left(\log\dot{\sigma}_j\right)^2}{(K-2)\left[K\sum_{j=1}^{K}\left(\log\dot{\sigma}_j\right)^2 - \left(\sum_{j=1}^{K}\log\dot{\sigma}_j\right)^2\right]}} \qquad (29)$$

A análise dos valores de *n* dos compósitos 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. [58] O ideal seria que estes dois parâmetros apresentassem valores elevados, pois isso indicaria um material com alta resistência mecânica e baixa susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca.

Foram obtidas curvas log-log de tempo de vida (*lifetime curve*), isto é, a correlação entre o logaritmo do tempo até fratura e o logaritmo da tensão de fratura dos quatro compósitos testados. A linha de tendência obtida a partir da análise de regressão dos dados do ensaio de fadiga dinâmica foi estendida até tempos acima de 10 anos para que se possa predizer a carga de fratura do material após longos tempos de vida.

4.7 Análise de Weibull e diagramas tensão-probabilidade-tempo (SPT)

Os resultados de resistência à fratura para a taxa de carregamento de 10^0 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). A partir da transformação logarítmica dos valores de probabilidade de falha (P_f) e resistência à fratura (σ), obteve-se a equação de cada reta correspondente a cada uma das condições experimentais avaliadas, onde o coeficiente angular é o valor de m de cada grupo. Os limites superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% da σ_0 foram calculados de acordo com as Equações 30 e 31, e os limites superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% de m foram calculados de acordo com as Equações 32 e 33, onde os valores de t_s, t_i, l_s e l_i são obtidos a partir de valores tabelados. [72]

$$\sigma_{0\,superior} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t_s}{m}\right) \tag{30}$$

$$\sigma_{0\,inferior} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t_i}{m}\right) \tag{31}$$

$$m_{superior} = \frac{m}{l_s} \tag{32}$$

$$m_{inferior} = \frac{m}{l_i} \tag{33}$$

Com base nos resultados obtidos no ensaio de fadiga dinâmica e na análise estatística de Weibull, foram construídos diagramas tensão-probabilidade-tempo (SPT) dos compósitos testados para os tempos de falha de 1 dia, 1 ano e 10 anos. Muitos materiais frágeis que se encontram por tempo prolongado sob uma tensão insuficiente para induzir uma fratura rápida falham devido à ação do crescimento subcrítico de trinca e defeitos pré-existentes após longos períodos. [21, 27, 59] Dessa forma, para uma tensão aplicada constante (σ_A) o tempo para a fratura (t) é dado por: [27, 98]

$$t = \frac{2K_I^{2-n}}{\sigma_A^2 Y^2 A(n-2)} \tag{34}$$

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 o parâmetro de SCG. Para uma dada amostra contento *N* corpos-de-prova, o defeito iniciador da fratura terá tamanhos variando entre a_1 e a_N. Se $K_I = \sigma Y \sqrt{a}$ e considerando-se um determinado corpo-de-prova j ($1 \leq j \leq N$) com um defeito de tamanho a_j, o tempo para a fratura será obtido por:

$$t = \frac{2Y^{2-n}\sigma_A a_j^{(2-n)/2}}{\sigma_A^2 Y^2 A(n-2)} = \frac{k a_j^{(2-n)/2}}{\sigma_A^n} \tag{35}$$

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

$$t\sigma_A^n = k_2 \tag{36}$$

onde k_2 é uma constante. Como o produto entre o tempo para a fratura e uma dada tensão aplicada é constante, um corpo-de-prova submetido a uma tensão σ_j e

com um tempo para a fratura t_j é equivalente a um outro corpo-de-prova submetido a uma tensão σ_0, em um tempo de referência t_0, de acordo com:

$$\left(\frac{\sigma_0}{\sigma_j}\right)^n = \left(\frac{t_j}{t_0}\right) \tag{37}$$

O tempo para a fratura de um espécime submetido a uma tensão de fratura σ, que é obtida durante um ensaio dinâmico, é denominado tempo equivalente estático (t_e), que é calculado por:

$$t_e = \frac{t_d}{n+1} \tag{38}$$

onde t_d é o tempo para a fratura de um corpo-de-prova submetido a σ em um ensaio dinâmico.

Através da tensão de fratura no ensaio dinâmico e do tempo equivalente estático para a fratura nesta tensão, é possível determinar a tensão constante aplicada que seria necessária para se obter um único tempo para fratura, utilizando-se a Equação 37. Por exemplo, o valor de t_e obtido para cada tensão aplicada σ pode ser usado para se determinar a tensão de fratura σ_1 para um tempo de fratura de 1 s (t_{e1} = 1 s). Uma curva de distribuição de Weibull para um 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 35.

Portanto, em um diagrama SPT correlaciona-se $\ln\{\ln[1/(1 - P_f)]\}$ versus $\ln\sigma_A$, em que P_f é a probabilidade de falha e σ_A á a tensão aplicada para um determinado tempo de falha constante. As curvas que indicam o tempo para a fratura no diagrama serão sempre paralelas, pois se assume que o módulo de Weibull para o material não se altera. O aumento de uma ordem de grandeza no tempo de vida corresponde uma diminuição no valor de $1/n$ no logaritmo de σ_A. Assim, para uma mesma P_f, quanto maior o tempo de vida requerido menor é a tensão que se pode aplicar no material para que ele sobreviva no período desejado.

4.8 Fadiga cíclica

Os discos para este ensaio foram confeccionados conforme descrito para o ensaio de fadiga dinâmica. O ensaio de fadiga cíclica também foi realizado por meio

do ensaio de flexão biaxial do tipo “pistão sobre três bolas”, porém com um dispositivo no qual as esferas de aço utilizadas apresentavam 3,2 mm de diâmetro e foram dispostas em um círculo com 9,0 mm de diâmetro. [96] No restante, o dispositivo foi idêntico ao utilizado no ensaio de fadiga dinâmica. Cada disco foi centralizado sobre as três esferas com a face que foi inicialmente irradiada voltada para a aplicação da carga. Os ensaios foram realizados em água destilada a 37°C, temperatura mantida por um aparelho com dois compartimentos interligados por dois tubos (Huber, Offenburg, Alemanha; Figura 4.9). A água durante o ensaio circulava pelos compartimentos, isto é, ela foi aquecida a 39 ^{o}C em um compartimento e no outro, onde se realizava o ensaio, a água chegava a 37°C. A resistência à flexão inicial (RFI), em MPa, foi obtida sob uma velocidade de carregamento de 0,75 mm/min (n=14) e calculada com as Equações 19, 20 e 21. [96]

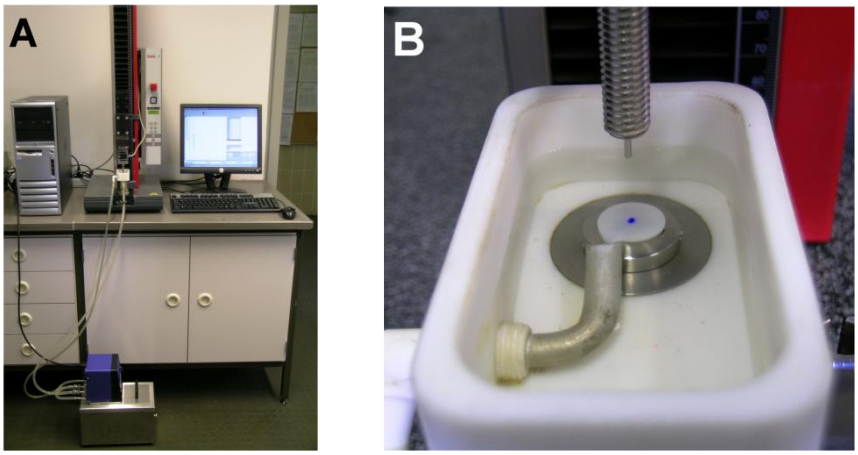

Figura 4.9 - A: máquina de ensaio universal com o dispositivo do teste de flexão biaxial do tipo “pistão sobre três bolas” utilizado para determinar a resistência à flexão inicial e o limite de fadiga cíclica dos compósitos resinosos experimentais e o aparelho utilizado para manter a água destilada a 37 ^{o}C durante os ensaios; B: disco posicionado no dispositivo dentro do recipiente com água destilada

Os limites de fadiga cíclica (LFC) de corpos-de-prova submetidos ao ensaio de resistência à flexão biaxial foram determinados pelo método escada. [88] Para cada compósito, 20 discos foram submetidos a 10^5 ciclos em uma freqüência de 0,3 Hz. Em cada ciclo, a tensão sobre o disco variava entre a tensão máxima e uma tensão de 1 MPa, com uma velocidade de carregamento de 10 mm/min. Para cada compósito, a tensão máxima do primeiro espécime correspondia a 50% do valor médio da RFI. Se após completados 10^5 ciclos o corpo-de-prova não fraturasse, a

tensão máxima no próximo ciclo com outro corpo-de-prova era acrescida de 4 MPa. Se ocorresse fratura, o mesmo valor de tensão era subtraído. O valor de 4 MPa foi determinado em testes preliminares e utilizado para todos os compósitos. O LFC e o desvio-padrão (DP) de cada compósito foram calculados da seguinte forma: [88]

$$LFC = X_0 + d\left(\frac{\sum in_i}{\sum n_i} \pm 0{,}5\right) \tag{39}$$

$$DP = 1{,}62d\left(\frac{\sum n_i \sum i^2 n_i - \left(\sum in_i\right)^2}{\left(\sum n_i\right)^2} + 0{,}029\right) \tag{40}$$

onde, X_o é o valor de tensão máxima mais baixo utilizado no teste, d é o valor de tensão subtraído ou adicionado em cada ciclo (4 MPa) e n é o número de falhas ou sobrevivências em cada nível de tensão. O nível de tensão mais baixo na análise foi considerado como i = 0, o próximo nível como i = 1 e assim por diante. A análise se baseou no evento de menor freqüência (falha versus sobrevivência). Por exemplo, se a ocorrência de fratura do disco foi menos freqüente, na Equação 39 foi utilizado o sinal negativo e o n correspondeu ao número de corpos-de-prova que fraturaram em cada nível.

Os dados de RFI e LFC foram submetidos à análise de variância de um fator e ao teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com nível de significância de 5% (α = 0,05).

4.9 Análise fractográfica

A análise fractográfica foi dividida em duas etapas. O objetivo de primeira etapa foi identificar defeitos grandes (com tamanho aproximadamente de 1/3 da espessura do corpo-de-prova). Os corpos-de-prova que apresentavam tais defeitos foram descartados e novos espécimes foram confeccionados. Para esta etapa, todas as superfícies de fratura dos discos utilizados para a determinação da RFI e LFC foram analisadas em um estereomicroscópico (STEMI SV11, Carl Zeiss MicroImaging, Thornwood, EUA), sob um aumento de 6,6 x. Com relação aos corpos-de-prova testados no ensaio de fadiga dinâmica, apenas aqueles submetidos a taxas de carregamento de 10^{-2} e 10^{-1} MPa/s foram analisados em um

estereomicroscópio (modelo SZ61, Olympus, Tokyo, Japão) em um aumento de 90 x. Isto porque os discos fraturados nas taxas de carregamento de 10^0, 10^1 e 10^2 MPa/s apresentaram alta fragmentação, o que dificultaria as análises. Além disso, as informações obtidas não seriam muito diferentes das obtidas na análise dos discos utilizados para a determinação da RFI.

Na segunda etapa, os três discos com superfícies de fratura mais representativas em cada ensaio foram selecionados para a análise fractográfica em MEV. As superfícies de análise dos discos da fadiga cíclica foram recobertas por ouro (modelo SCD 050, Bal-tec Coating System, Balzers, Leichtenstein) e analisadas sob um aumento de até 2000 x (Leitz ISI SR 50, Akashi, Japão). Enquanto que as superfícies de fratura dos discos da fadiga dinâmica foram recobertas por platina (modelo MED 020, Bal-tec Coating System, Balzers, Leichtenstein) e analisadas sob um aumento de até 5000 x (Stereoscan 400, Cambridge, Reino Unido).

5 RESULTADOS

5.1 Caracterização dos pós de vidro

Os valores de d_{25}, d_{50}, d_{90}, o tamanho mínimo e máximo e a área de superfície específica dos pós de vidro utilizado nas formulações dos compósitos resinosos experimentais estão dispostos na Tabela 5.1. A denominação de cada compósito foi dada com base nos valores de d_{50}. Este parâmetro, largamente empregado na caracterização de pós, indica que 50% das partículas possuem tamanho menor do que este valor. As partículas de vidro utilizadas no compósito C0,5 apresentaram a maior área superficial, seguida pelas partículas do compósito C0,9. Não houve grande diferença entre as áreas de superfície específica das partículas de vidro utilizadas nos compósitos C1,2 e C1,9. A Figura 5.1 mostra as curvas de distribuição granulométrica dos pós de vidro de cada compósito e a Figura 5.2 mostra um gráfico que correlaciona porcentagem acumulada de partículas e tamanho de partículas.

Tabela 5.1 - Descrição dos pós de vidro utilizados na preparação dos compósitos

Grupo experimental	**d_{25} (µm)**	**d_{50} (µm)**	**d_{90} (µm)**	**Tamanho (µm)**		**Área superficial (m^2/g)**
				mínimo	**máximo**	
C0,5	0,321	0,446	0,883	0,148	6,183	9,888
C0,9	0,587	0,884	1,667	0,106	3,367	5,489
C1,2	0,681	1,148	2,614	0,183	5,088	2,876
C1,9	1,054	1,908	4,481	0,080	9,319	2,064

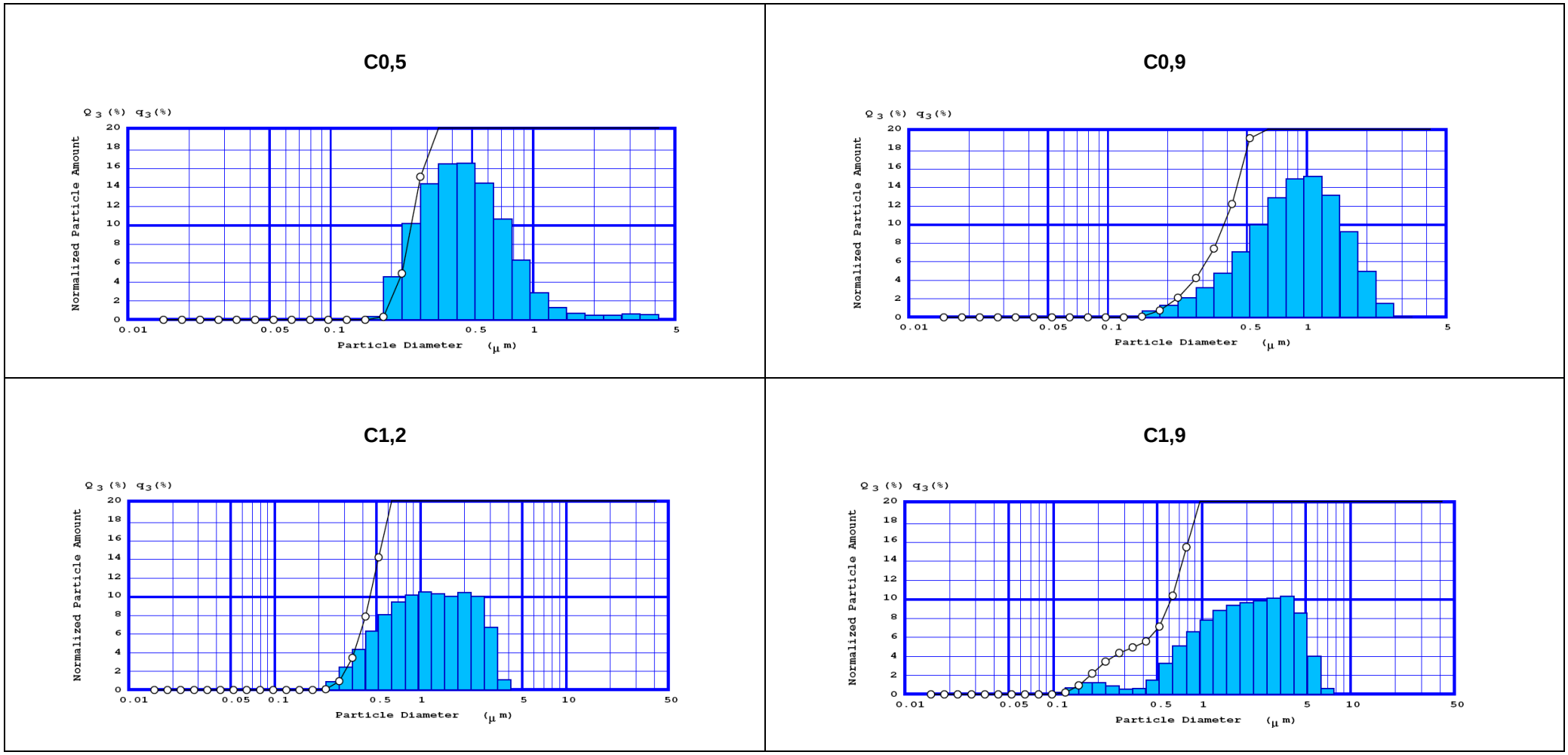

Figura 5.1 - Curvas de distribuição granulométrica dos pós de vidro utilizados nos compósitos resinosos experimentais testados

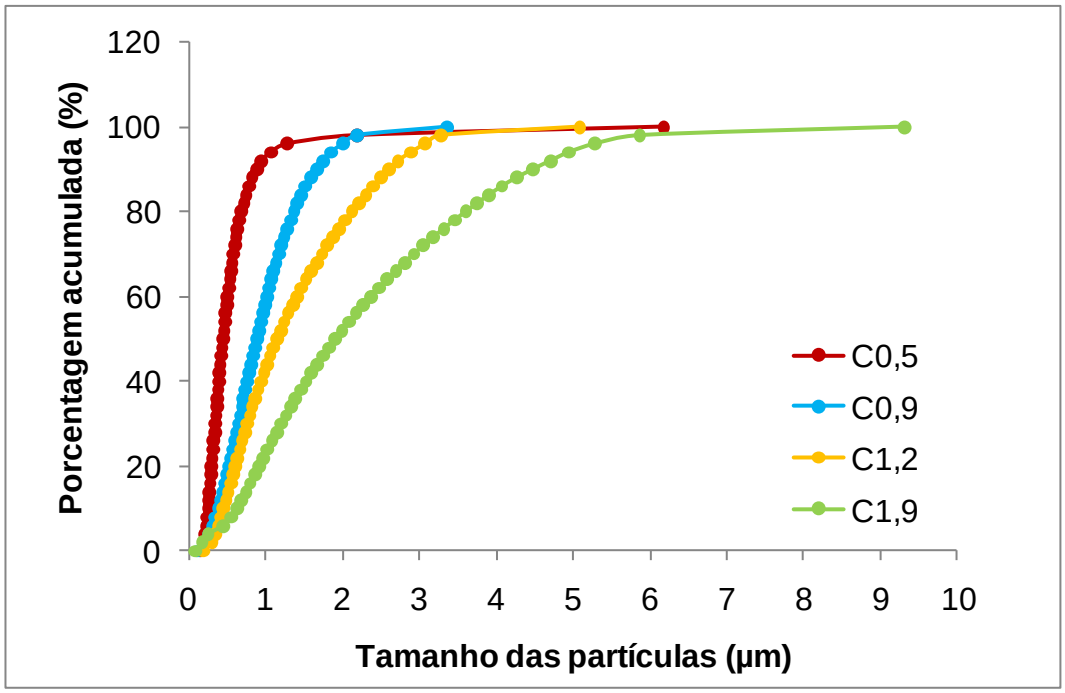

Figura 5.2 - Porcentagem acumulada de carga versus tamanho de partícula (nm) de cada compósito resinoso experimental testado

5.2 Grau de conversão da matriz polimérica

A análise de variância não detectou diferença estatística entre as médias de GC dos compósitos experimentais testados (p = 0,301). A média de GC e o desvio-padrão do compósito C0,5 foi 78,3 ± 0,4 %, do C0,9 foi 79,3 ± 1,9 %, do C1,2 foi 82,0 ± 1,7 % e do compósito C1,9 foi 81,1 ± 6,0 %.

5.3 Microestrutura dos compósitos

Nas micrografias da superfície não-condicionada do compósito C0,5, não é possível visualizar as partículas inorgânicas. Verificam-se apenas pequenos orifícios que são provavelmente provenientes do descolamento das partículas maiores durante o processo de polimento. O condicionamento ácido deste compósito removeu as partículas inorgânicas superficiais, que resultou em uma superfície de matriz polimérica com orifícios de formato e tamanho correspondentes aos das

partículas inorgânicas pré-existentes. Nas micrografias das superfícies condicionadas, com 2000 e 5000 x, é possível observar defeitos com tamanho superior ao dos orifícios deixados pelas partículas inorgânicas (Figura 5.3).

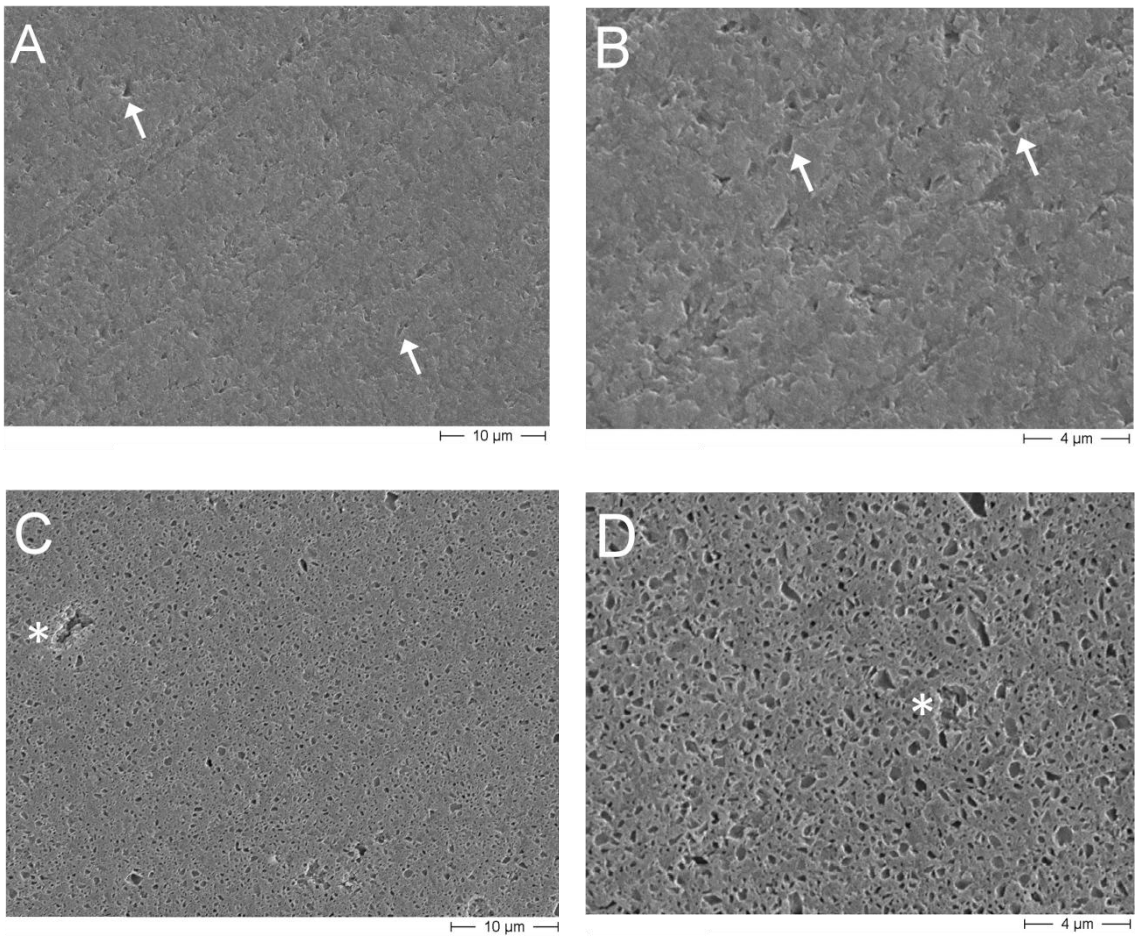

Figura 5.3 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície não-condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (A) e 5000 x (B) e da condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (C) e 5000 x (D) do compósito C0,5. As setas sólidas indicam os orifícios deixados pelas partículas que foram removidas durante o polimento e à direita dos asteriscos estão localizados defeitos com tamanho superior ao dos orifícios deixados pelas partículas inorgânicas

Nas micrografias da superfície não-condicionada do compósito C0,9 é predominante a presença de partículas inorgânicas recobertas pela matriz resinosa, além de orifícios deixados pelas partículas que foram removidas durante o polimento e partículas não-recobertas pela matriz polimérica que provavelmente foram desgastadas durante o polimento. Em comparação com o compósito C0,5, os orifícios deixados pelo condicionamento ácido são consideravelmente maiores,

porém com o mesmo formato irregular. Algumas partículas do compósito C0,9 não foram removidas pelo ácido fluorídrico (Figura 5.4).

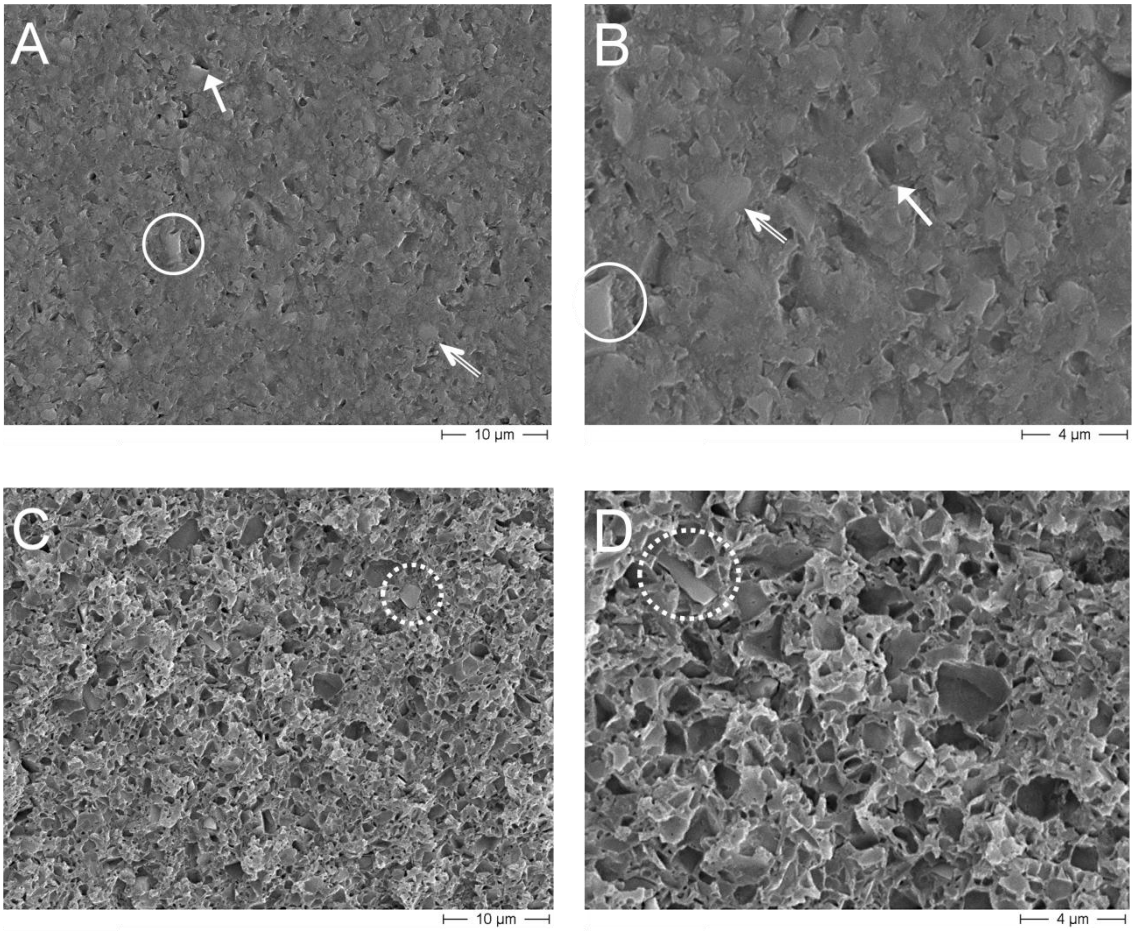

Figura 5.4 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície não-condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (A) e 5000 x (B) e da condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (C) e 5000 x (D) do compósito C0,9. As setas sólidas indicam os orifícios deixados pelas partículas que foram removidas durante o polimento, as setas com traço duplo indicam partículas inorgânicas recobertas pela matriz resinosa, os círculos sólidos indicam as partículas não-recobertas pela matriz polimérica expostas durante o polimento e os círculos pontilhados indicam as partículas não removidas pelo ácido fluorídrico

O polimento da superfície do compósito C1,2 descolou somente algumas partículas pequenas. As partículas grandes ficaram recobertas pela matriz polimérica ou foram expostas pelo polimento. Não se observa poros na superfície não-condicionada em ambos os aumentos. Os orifícios na superfície condicionada são maiores do que os orifícios do compósito C0,9. Notam-se também partículas que não foram removidas pelo ácido fluorídrico (Figura 5.5).

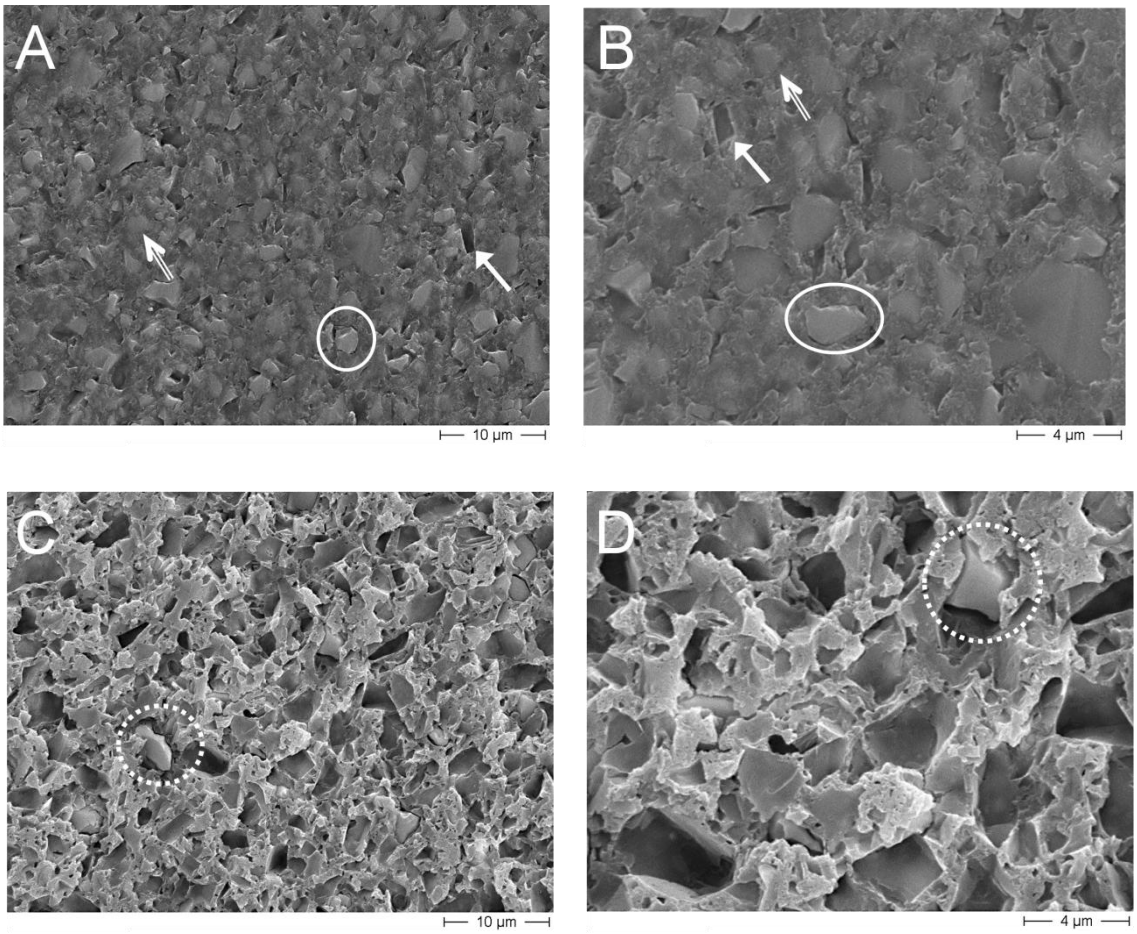

Figura 5.5 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície não-condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (A) e 5000 x (B) e da condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (C) e 5000 x (D) do compósito C1,2. As setas sólidas indicam os orifícios deixados pelas partículas que foram removidas durante o polimento, as setas com traço duplo indicam partículas inorgânicas recobertas pela matriz resinosa, os círculos sólidos indicam as partículas não-recobertas pela matriz polimérica expostas durante o polimento e os círculos pontilhados indicam as partículas não removidas pelo ácido fluorídrico

Da mesma forma que no compósito C1,2, na micrografia da superfície não-condicionada do compósito C1,9 somente as partículas pequenas foram removidas durante o polimento. As demais partículas ficaram recobertas pela matriz polimérica ou foram expostas. Nas micrografias da superfície condicionada do compósito C1,9 observa-se maior quantidade de partículas expostas do que nos outros compósitos (Figura 5.6).

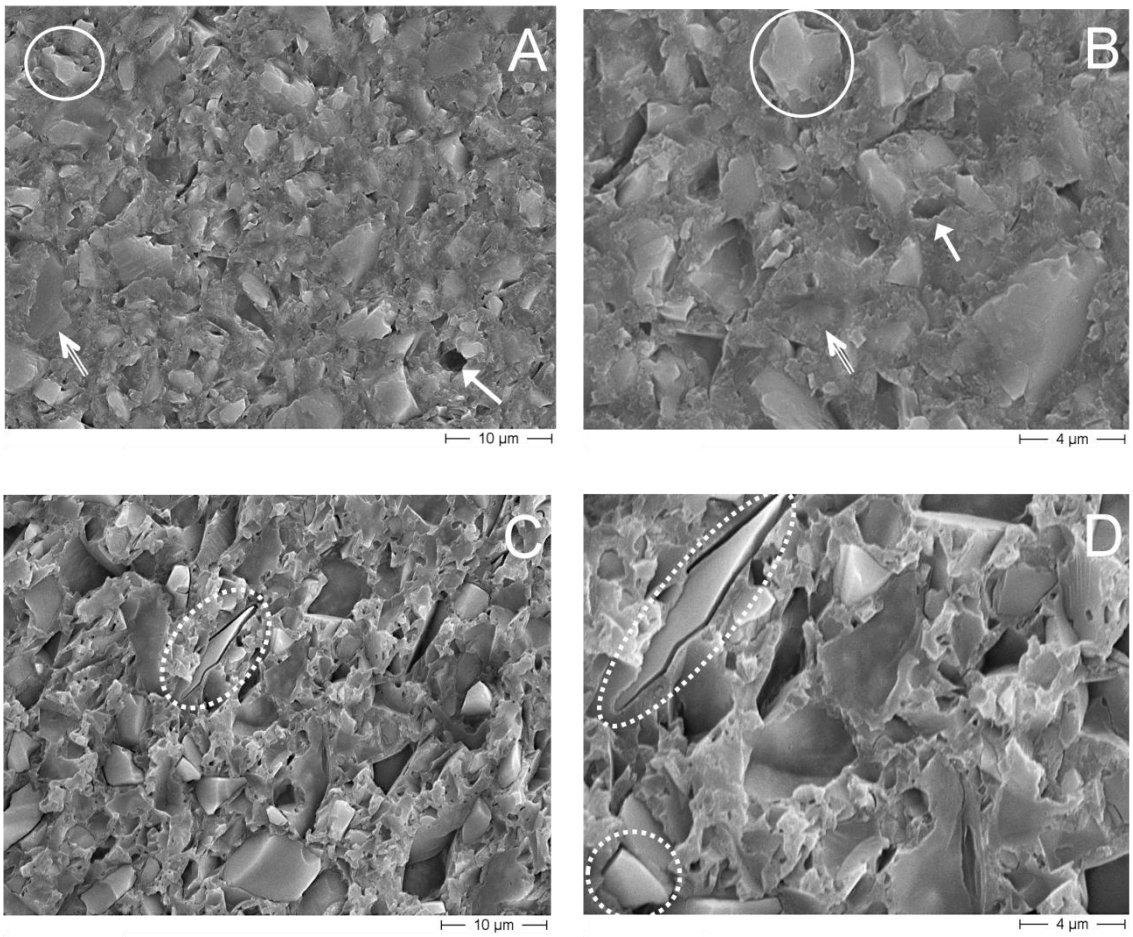

Figura 5.6 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície não-condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (A) e 5000 x (B) e da condicionada por ácido fluorídrico com aumento de 2000 x (C) e 5000 x (D) do compósito C1,9. As setas sólidas indicam os orifícios deixados pelas partículas que foram removidas durante o polimento, as setas com traço duplo indicam partículas inorgânicas recobertas pela matriz resinosa, os círculos sólidos indicam as partículas não-recobertas pela matriz polimérica expostas durante o polimento e os círculos pontilhados indicam as partículas não removidas pelo ácido fluorídrico

5.4 Tenacidade à fratura

Em geral, K_{Ic}, em $MPa \cdot m^{0,5}$, aumentou com o aumento do tamanho da partícula. Diferença estatisticamente significante foi observada apenas entre os extremos, ou seja, C0,5 ($1,24 \pm 0,10^{b}$) e C1,9 ($1,41 \pm 0,17^{a}$). Os compósitos C0,9 ($1,34 \pm 0,11^{ab}$) e C1,2 ($1,32 \pm 0,10^{ab}$) foram estatisticamente semelhantes entre si e aos demais materiais ($p < 0,01$). A Figura 5.7 mostra a forte correlação linear positiva entre d_{50} e K_{Ic} ($R^2 = 0,891$).

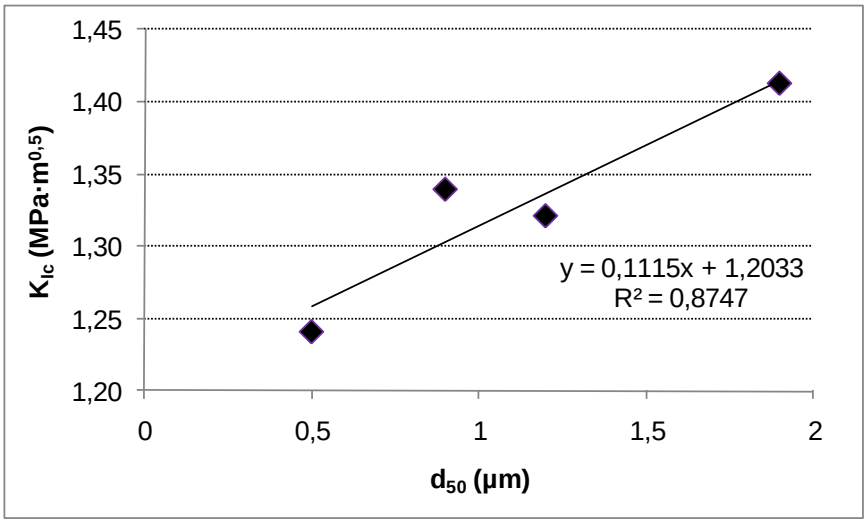

Figura 5.7 - Correlação entre os valores de d_{50}, em µm, e tenacidade à fratura (K_{Ic}), em MPa·m^{0,5}, dos compósitos resinosos experimentais testados

5.5 Fadiga dinâmica

A análise de variância dos valores médios de tensão de fratura dos compósitos testados em função da taxa de carregamento mostrou existir interação significante entre os fatores “compósito” e “taxa de carregamento” ($p < 0,001$, Tabela 5.2). Para as taxas 10^{-2} a 10^{0} MPa/s, não houve diferença estatística entre os compósitos. Na taxa 10^{1} MPa/s, o compósito C1,2 apresentou resistência estatisticamente superior ao C0,9 e C1,9, e semelhante ao C0,5. E, na taxa 10^{2} MPa/s, os compósitos C0,5, C0,9 e C1,2 apresentaram médias semelhantes entre si, sendo que os dois últimos foram estatisticamente superiores ao C1,9.

Tabela 5.2 - Médias e desvios-padrão de tensão de fratura (σ, em MPa) em função da taxa de carregamento dos compósitos resinosos experimentais testados. Letras iguais indicam que são estatisticamente semelhantes ($p < 0,05$)

Taxa de carregamento (MPa/s)	**C0,5**	**C0,9**	**C1,2**	**C1,9**
10^{-2}	138,5 ± 24,0 ^{ef}	124,8 ± 14,7 ^{f}	124,1 ± 15,9 ^{f}	124,9 ± 12,7 ^{f}
10^{-1}	145,2 ± 16,6 ^{def}	156,0 ± 18,8 ^{cdef}	159,1 ± 20,2 ^{cde}	165,9 ± 16,1 ^{cde}
10^{0}	160,8 ± 22,6 ^{cde}	161,4 ± 27,8 ^{cde}	166,2 ± 20,2 ^{cd}	168,1 ± 20,0 ^{bcd}
10^{1}	179,6 ± 13,4 ^{abc}	165,4 ± 14,6 ^{cde}	195,1 ± 19,6 ^{ab}	161,7 ± 21,0 ^{cde}
10^{2}	177,3 ± 26,9 ^{abcd}	208,9 ± 31,2 ^{a}	209,3 ± 21,3 ^{a}	174,8 ± 16,6 ^{bcd}

De modo geral, valores médios de tensão de fratura aumentaram com a taxa de carregamento para todos os compósitos e as poucas inversões observadas não foram estatisticamente significantes. Esta tendência pode ser observada nas Figuras 5.8 a 5.11, que apresentam os valores de resistência à flexão biaxial em função da taxa de carregamento em escala logarítmica de cada compósito avaliado. A inclinação da reta nestes gráficos apresenta uma relação inversa o valor de *n*, pois o valor de α equivale ao valor do expoente da equação da reta.

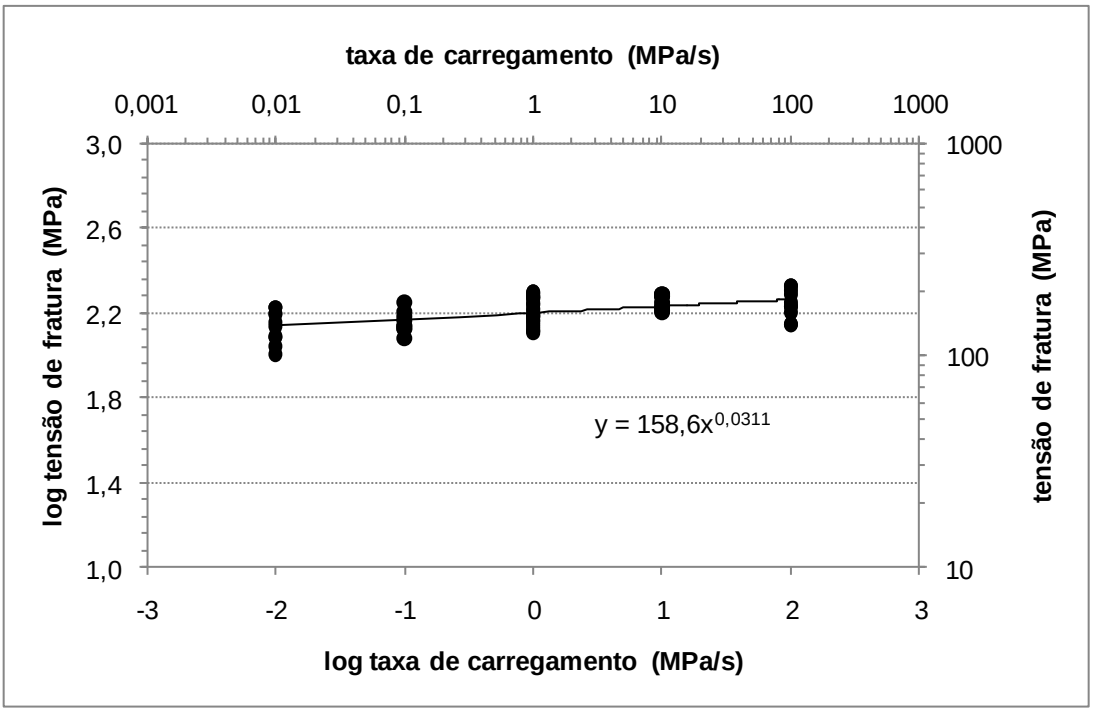

Figura 5.8 - Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de resistência à flexão biaxial e a taxa de carregamento para o compósito C0,5

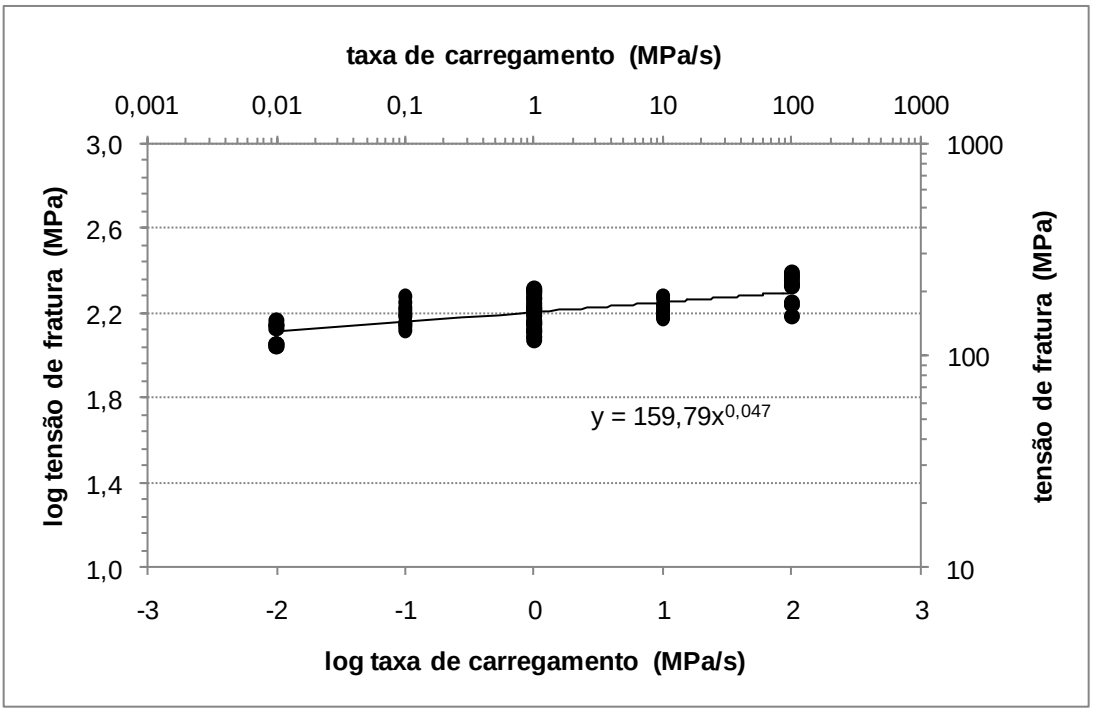

Figura 5.9 - Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de resistência à flexão biaxial e a taxa de carregamento para o compósito C0,9

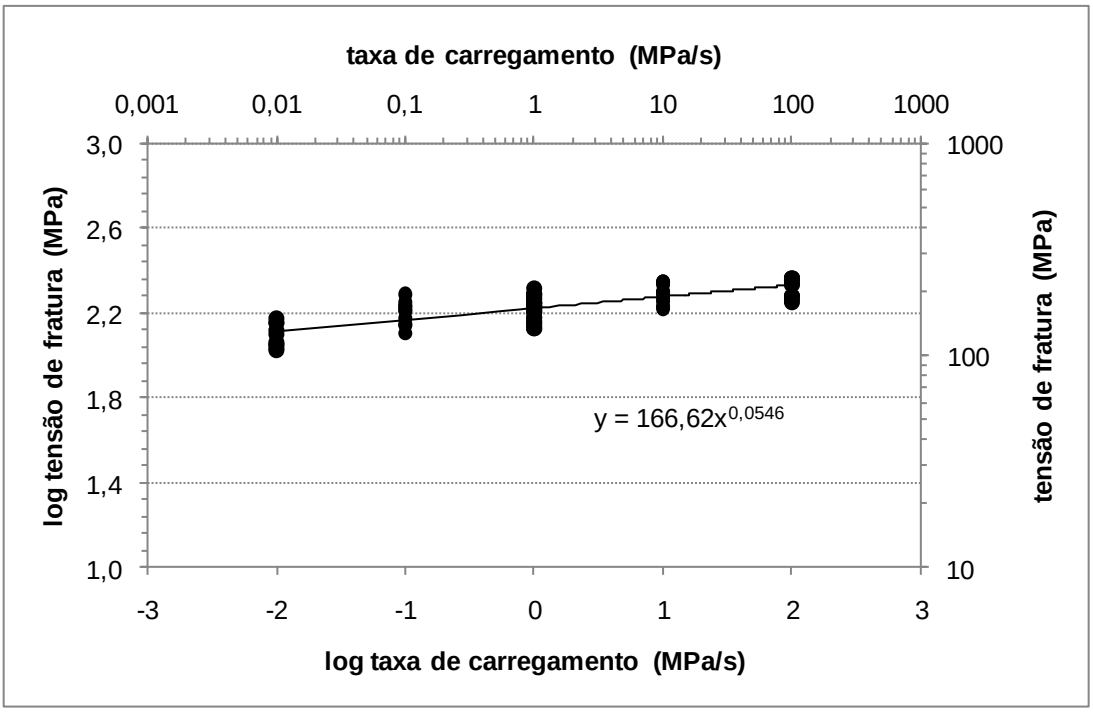

Figura 5.10 - Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de resistência à flexão biaxial e a taxa de carregamento para o compósito C1,2

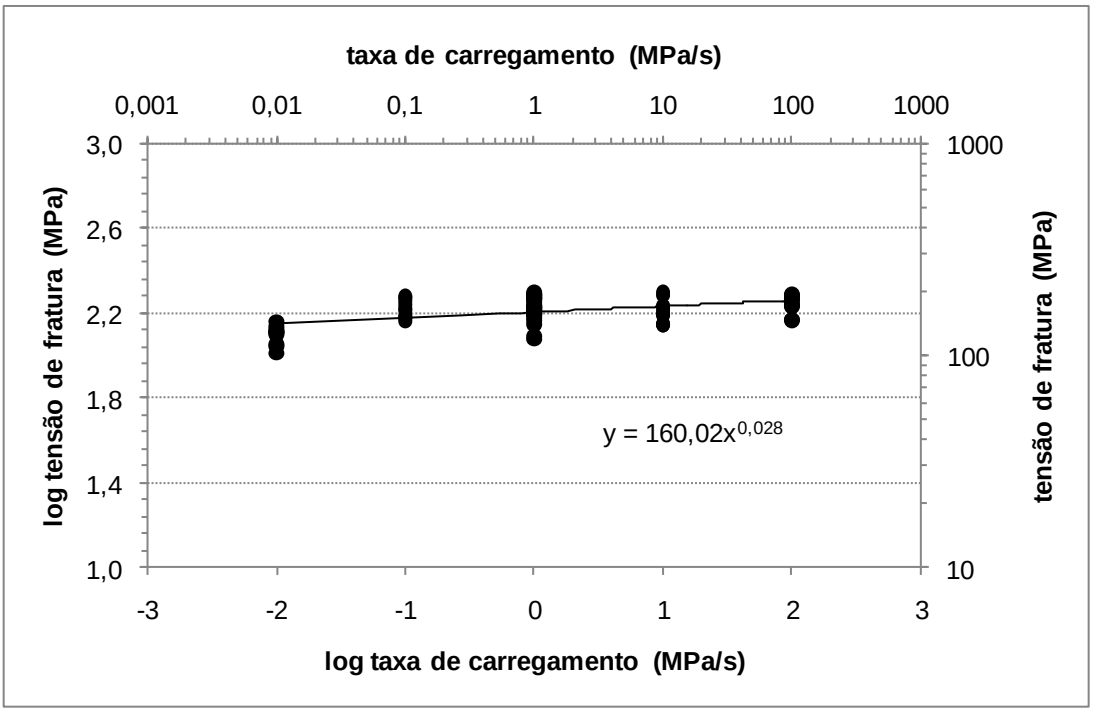

Figura 5.11 – Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de resistência à flexão biaxial e a taxa de carregamento para o compósito C1,9

A Tabela 5.3 apresenta os valores dos parâmetros de SCG calculados (*n* e σ_{f0}) com os respectivos desvios-padrão. Os compósitos C1,2 e C0,9 apresentaram os menores coeficientes de susceptibilidade ao SCG (*n*), portanto, maior susceptibilidade ao crescimento subcrítico, e não foram diferentes entre si, enquanto que os compósitos C0,5 e C1,9 apresentaram os maiores valores de *n* e também não foram diferentes entre si. De acordo com os desvios-padrão dos valores de σ_{f0}, todos os compósitos apresentaram diferença entre si.

Tabela 5.3 - Parâmetros de SCG obtidos no ensaio de fadiga dinâmica: *n* (coeficiente de susceptibilidade ao SCG) e σ_{f0} (parâmetro escalar), com seus respectivos desvios-padrão, calculados de acordo com a norma ASTM C 1368-01. Letras minúsculas iguais indicam que os valores de *n* são estatisticamente semelhantes e letras maiúsculas iguais indicam que os valores de σ_{f0} são estatisticamente semelhantes, conforme os desvios-padrão calculados

	C0,5	**C0,9**	**C1,2**	**C1,9**
n	31,2 ± 6,2 [a]	20,3 ± 3,0 [b]	17,3 ± 1,8 [b]	34,7 ± 7,4 [a]
σ_{f0}	158,40 ± 0,02 [D]	159,59 ± 0,02 [C]	166,42 ± 0,01 [A]	159,82 ± 0,02 [B]

As Figuras 5.12 a 5.15 apresentam as curvas de tempo de vida dos quatro compósitos testados. É possível notar que quanto maior o valor de *n* (apresentado na Tabela 5.3), menor a inclinação da curva, o que indica uma menor susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca e, consequentemente, uma menor degradação da resistência com o tempo. [61, 62, 99] A Tabela 5.4 indica os valores de tensão necessários para a fratura em tempos de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) para os compósitos testados. Os compósitos C0,9 e C1,2 apresentaram as menores resistências, em decorrência da maior inclinação de suas curvas (ou seja, do menor valor de n).

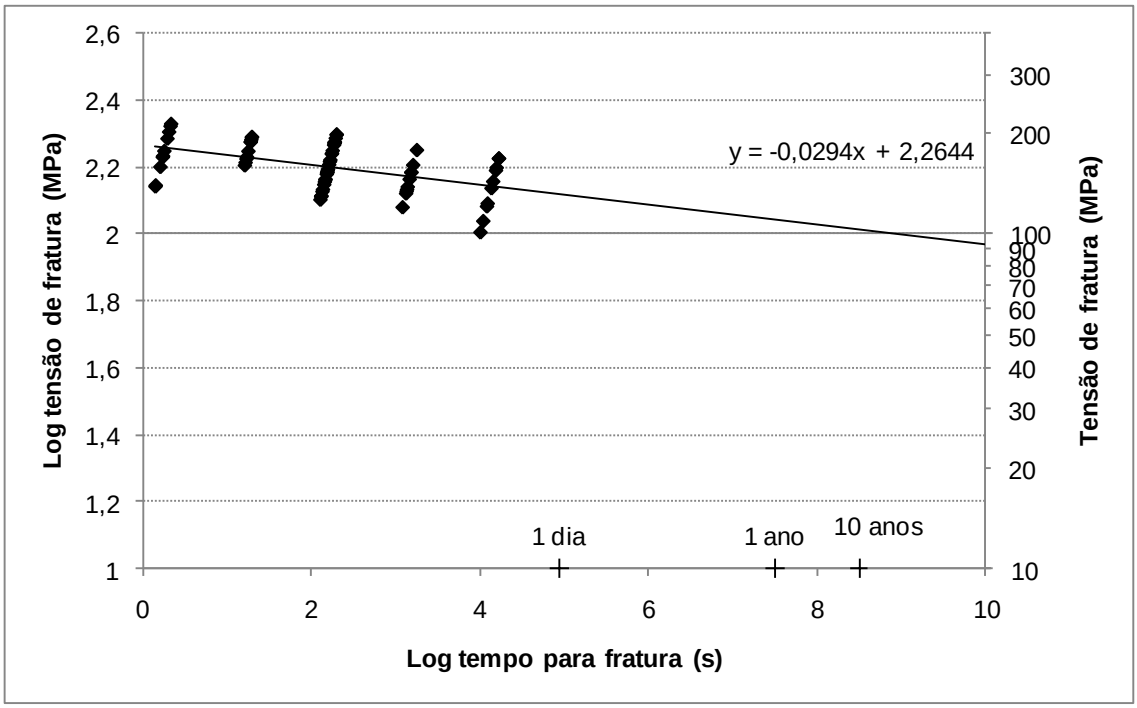

Figura 5.12 - Curva do tempo de vida obtida para o compósito C0,5, através da correlação do log do tempo até fratura e log da tensão de fratura

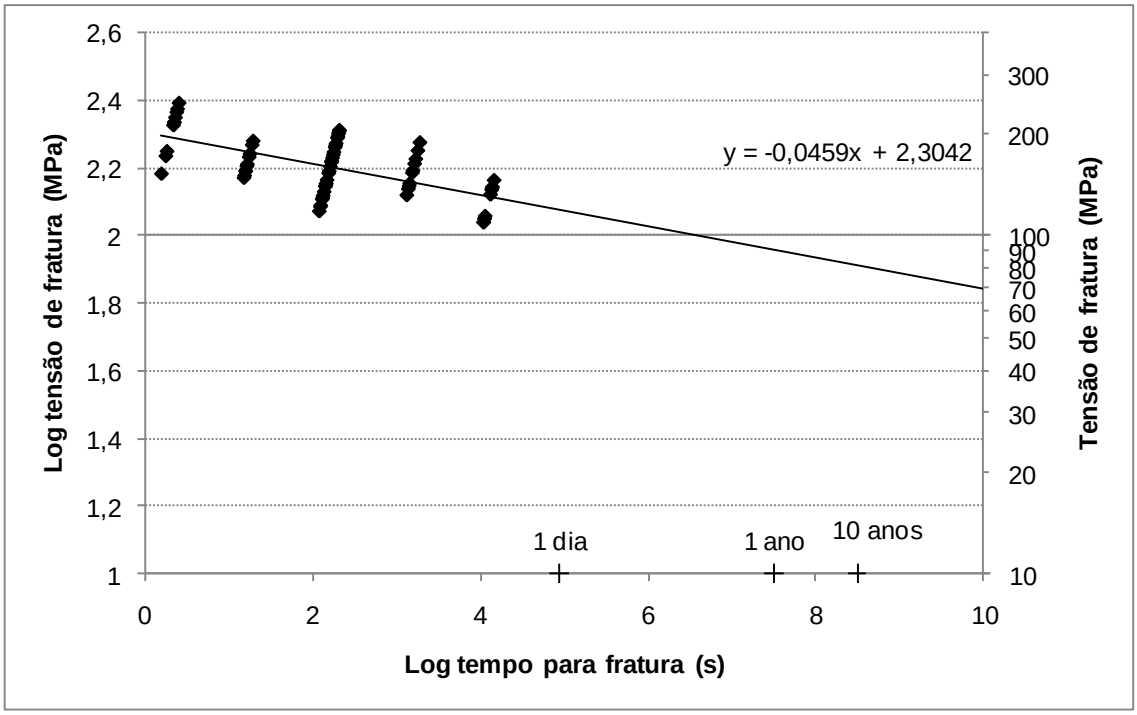

Figura 5.13 - Curva do tempo de vida obtida para o compósito C0,9, através da correlação do log do tempo até fratura e log da tensão de fratura

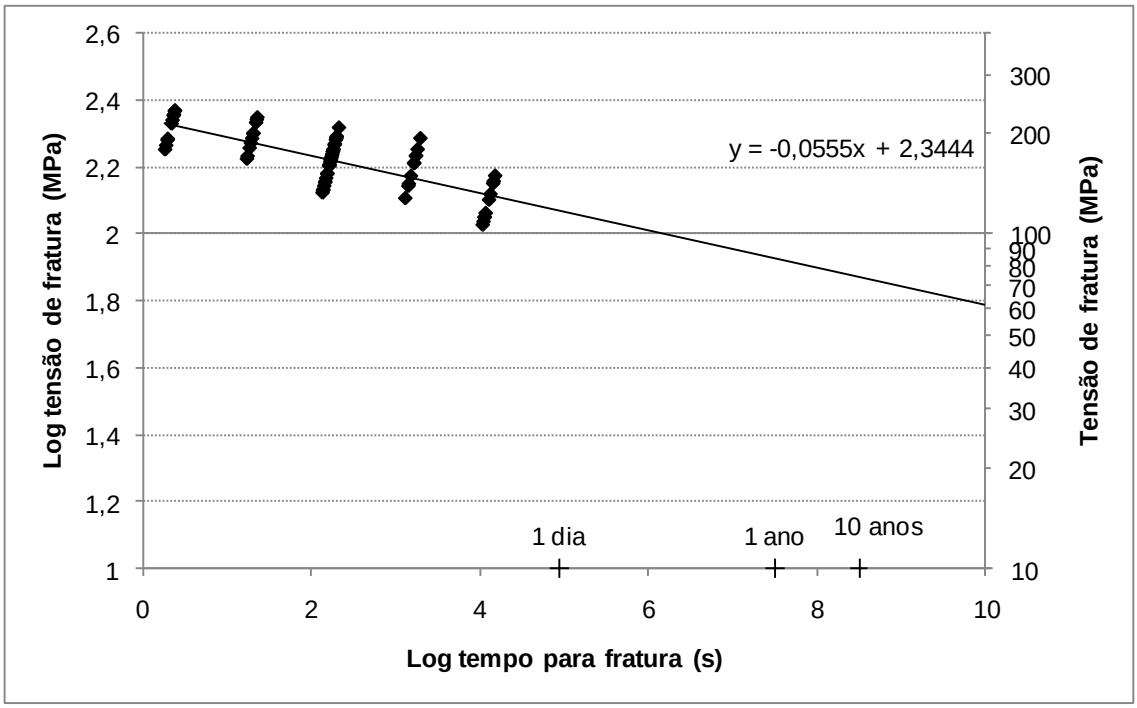

Figura 5.14 - Curva do tempo de vida obtida para o compósito C1,2, através da correlação do log do tempo até fratura e log da tensão de fratura

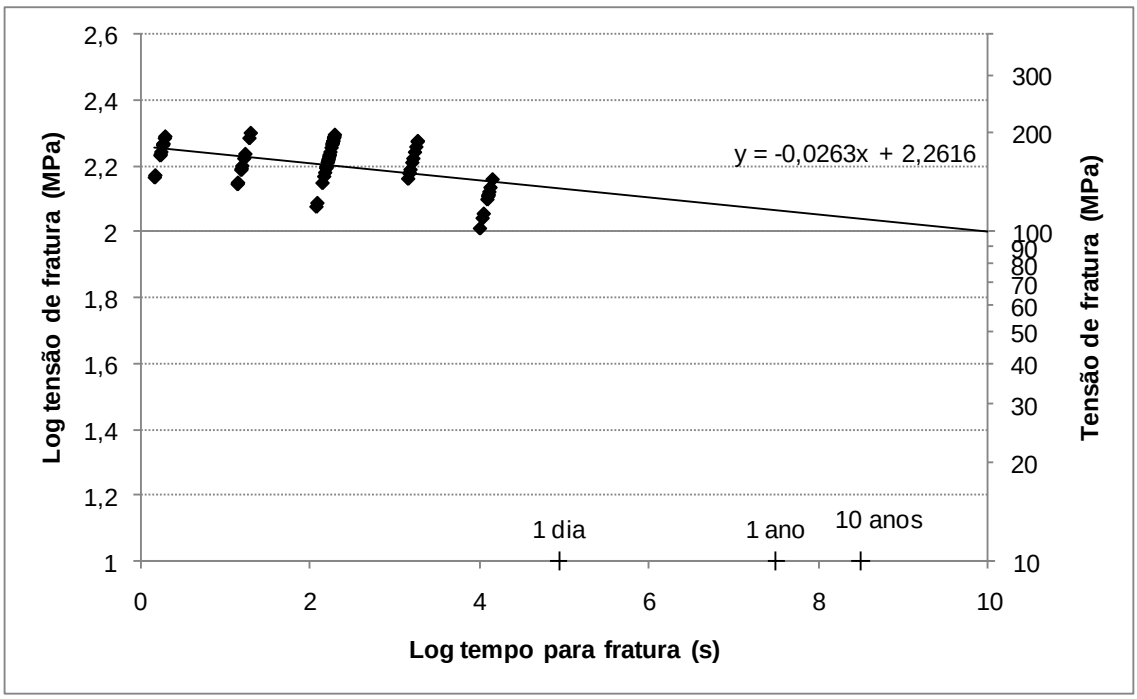

Figura 5.15 - Curva do tempo de vida obtida para o compósito C1,9, através da correlação do log do tempo até fratura e log da tensão de fratura

Tabela 5.4 - Valores de tensão de fratura, em MPa, dos quatro compósitos experimentais 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_{f0} (parâmetro de SCG) e σ_{10a}

	C0,5	**C0,9**	**C1,2**	**C1,9**
σ_{1d}	132	120	118	135
σ_{1a}	111	92	85	116
σ_{10a}	103	81	75	109
Diferença entre σ_{f0} e σ_{10a} (%)	35	49	55	32

5.6 Análise de Weibull e diagramas SPT

A Tabela 5.5 apresenta os valores de m (módulo de Weibull) e σ_0 (resistência característica, correspondente a probabilidade de falha de 63,2%) para os materiais testados. A sobreposição dos intervalos de confiança destes parâmetros indica que não houve diferença entre os compósitos. A Figura 5.16 representa o gráfico ln[ln1(1 - P_f) versus lnσ para os compósitos testados. O módulo de Weibull (m) está relacionado à inclinação das curvas (quanto maior a inclinação, maior o módulo).

Tabela 5.5 - Valores dos parâmetros da análise de Weibull: m (módulo de Weibull) e σ_0 (resistência característica), com seus respectivos intervalos de confiança de 95% entre parênteses. Letras minúsculas iguais indicam que os valores de m são estatisticamente semelhantes e letras maiúsculas iguais indicam que os valores de σ_0 são estatisticamente semelhantes, conforme os intervalos de confiança

	C0,5	**C0,9**	**C1,2**	**C1,9**
m	8,04 (5,61 – 10,33) ^{a}	6,63 (4,63 – 8,52) ^{a}	9,27 (6,47 – 11,92) ^{a}	10,62 (7,41 – 13,65) ^{a}
σ_0	170,6 (161,6 – 179,8) ^{A}	173,1 (162,1 – 184,5) ^{A}	175,0 (167,0 – 183,2) ^{A}	176,4 (169,4 – 183,6) ^{A}

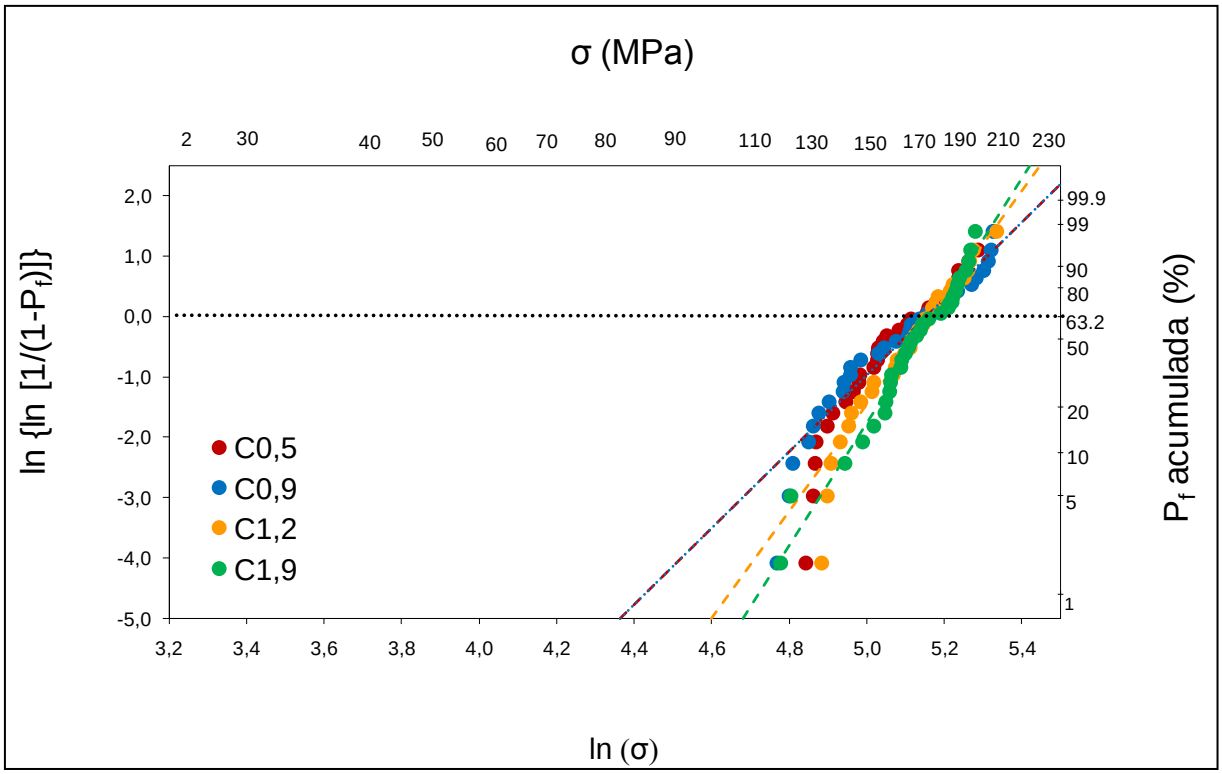

Figura 5.16 - Gráfico de Weibull mostrando os resultados de resistência á flexão biaxial para a taxa de carregamento de 100 MPa/s. A probabilidade de falha de 63,2 % está indicada pela linha pontilhada

Os diagramas tensão-probabilidade-tempo (SPT) dos compósitos testados obtidos a partir dos dados da fadiga dinâmica e análise de Weibull em diferentes tempos de vida estão apresentados nas Figuras 5.17 a 5.20. Como esperado, para uma mesma probabilidade de falha, a tensão necessária para provocar a fratura do material é menor para períodos de observação mais longos. É possível verificar que as linhas correspondentes aos tempos estão mais espaçadas entre si para os compósitos C0,9 e C1,2, o que significa que a resistência destes diminui mais com o tempo do que os compósitos C0,5 e C1,9. Baseado nesta análise, a tensão necessária para fraturar 5% dos corpos-de-prova após 1 dia, 1 ano e 10 anos para cada compósito experimental está apresentada na Tabela 5.6. Após 10 anos, a tensão de fratura para uma probabilidade de falha de 5% será diminuída em aproximadamente 46%, 61%, 68% e 43% para os compósitos C0,5, C0,9, C1,2 e C1,9, respectivamente.

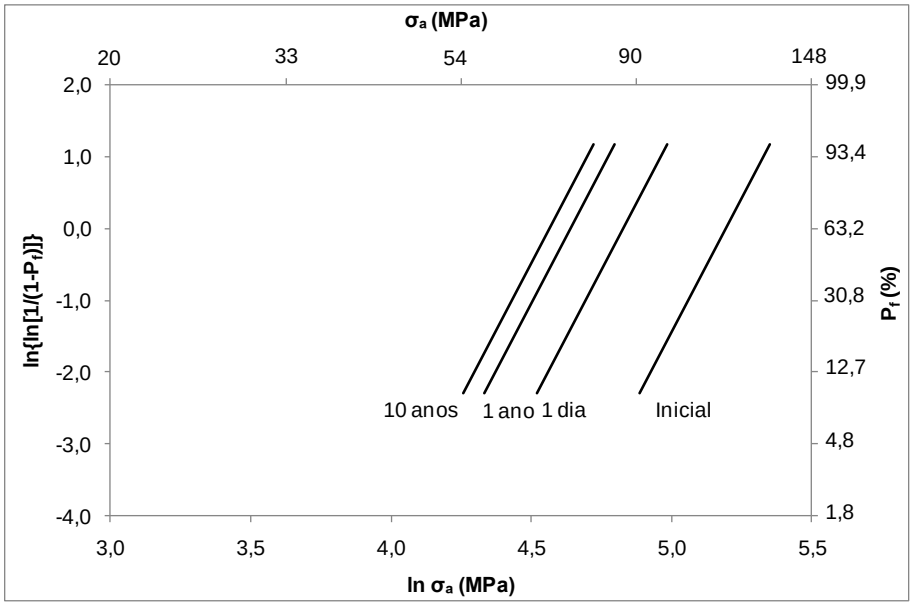

Figura 5.17 - Diagrama SPT do compósito C0,5. As linhas representam os tempos de fratura inicial, 1 dia, 1 ano e 10 anos

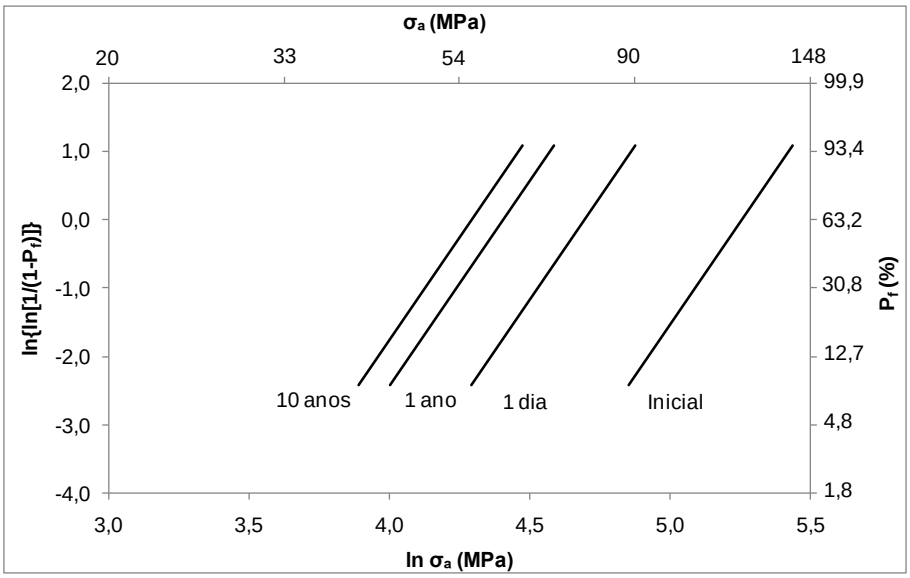

Figura 5.18 - Diagrama SPT do compósito C0,9. As linhas representam os tempos de fratura inicial, 1 dia, 1 ano e 10 anos

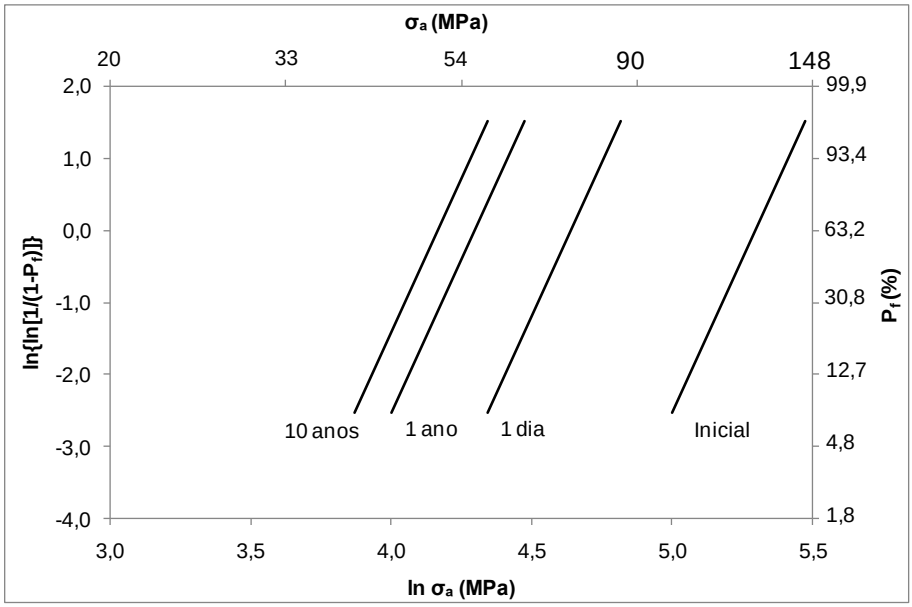

Figura 5.19 - Diagrama SPT do compósito C1,2. As linhas representam os tempos de fratura inicial, 1 dia, 1 ano e 10 anos

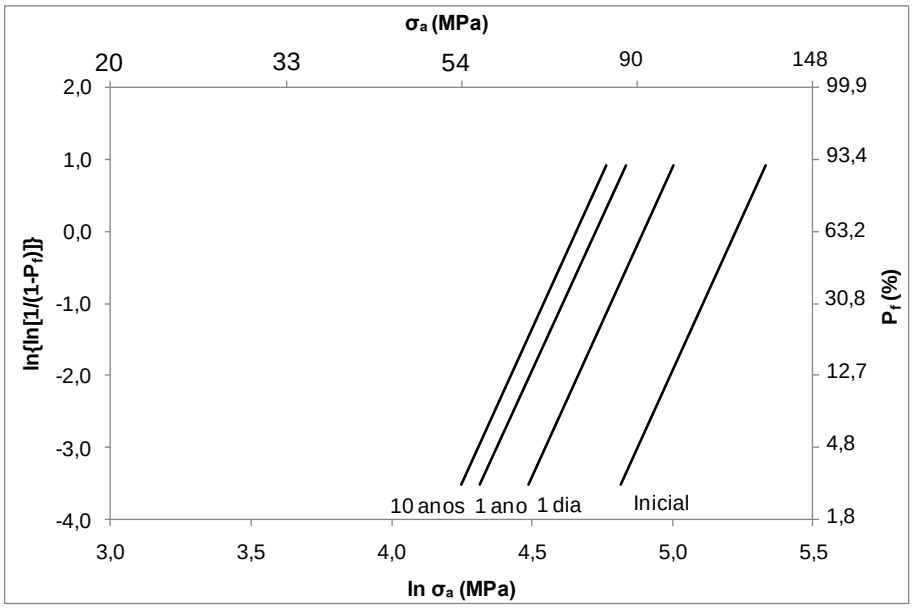

Figura 5.20 - Diagrama SPT do compósito C1,9. As linhas representam os tempos de fratura inicial, 1 dia, 1 ano e 10 anos

Tabela 5.6 - Valores de tensão de fratura, em MPa, para 5% de probabilidade de falha em diferentes tempos de vida: inicial (1 segundo, σ_i), 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) e a diferença, em %, entre os valores de σ_i e σ_{10a} dos quatro compósitos experimentais

	C0,5	**C0,9**	**C1,2**	**C1,9**
σ_i	121	117	141	131
σ_{1d}	84	67	73	95
σ_{1a}	70	50	52	80
σ_{10a}	65	45	45	75
Diferença entre σ_i e σ_{10a} (%)	46	61	68	43

5.7 Fadiga cíclica

A análise de variância não detectou diferença estatística entre as médias de RFI dos compósitos (p = 0,190, Tabela 5.7). A análise de variância dos dados de LFC detectou diferença estatística significante entre os compósitos experimentais testados (p < 0,001, Tabela 5.7). A Figura 5.21 apresenta os discos de cada compósito que sobreviveram e falharam no ensaio de fadiga dinâmica e a linha preta indica o limite de fadiga cíclica. O compósito C0,5 apresentou o maior LFC (93,0 ± 18,6^{a} MPa) e o compósito C0,9 o menor (82,5 ± 8,0^{c} MPa). Não houve diferença estatística entre os LFC dos compósitos C0,5 e C1,2 (91,8 ± 11,1^{ab} MPa), e entre o C1,2 e C1,9 (87,2 ± 3,0^{b} MPa). Não houve correlação entre d_{50} e LFC (R^2 = 0,0799).

Tabela 5.7 - Médias e desvios-padrão de resistência à flexão inicial (RFI, em MPa) e limite de fadiga cíclica (LFC, em MPa) dos compósitos resinosos experimentais testados. Letras iguais indicam que são estatisticamente semelhantes para cada coluna ($p < 0,05$)

Grupo experimental	Resistência à flexão inicial (MPa)	Limite de fadiga cíclica (MPa)
C0,5	165,9 ± 17,1 [a]	93,0 ± 18,6 [a]
C0,9	155,4 ± 18,8 [a]	82,5 ± 8,0 [c]
C1,2	170,7 ± 23,1 [a]	91,8 ± 11,1 [ab]
C1,9	164,3 ± 14,3 [a]	87,2 ± 3,0 [b]

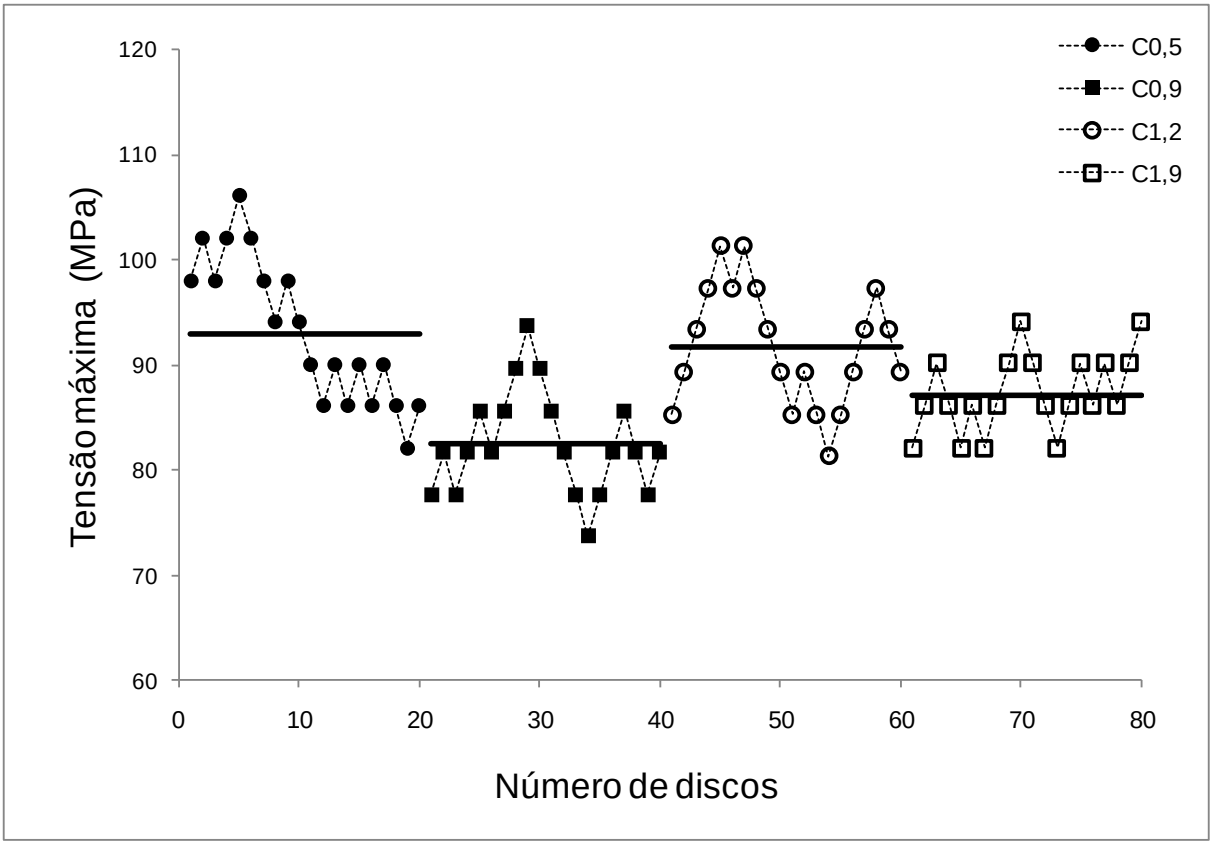

Figura 5.21 - Limites de fadiga cíclica dos compósitos resinosos experimentais testados de acordo com o método escada

5.8 Análise fractográfica

Todos os discos utilizados no ensaio de fadiga dinâmica nas taxas de carregamento de 10^{-2} e 10^{-1} MPa/s apresentaram um padrão de fratura similar, com a formação de um ângulo vivo entre as trincas. A Tabela 5.8 relaciona o número de discos e o número de fragmentos dos discos utilizados na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s para cada compósito experimental testado. O compósito que apresentou maior fragmentação foi o C0,5, com média ponderada igual a 3,1. Não houve diferença entre as médias de fragmentos dos demais compósitos. Como não houve muita variação em relação ao número de fragmentos, não houve correlação deste com a tensão de fratura.

Tabela 5.8 - Relação entre o número de discos, utilizados na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s do ensaio de fadiga dinâmica, e o número de fragmentos para cada compósito experimental testado. A última coluna indica a média ponderada de fragmentos para cada compósito

	Número de fragmentos			**Média de fragmentos**
	2	**3**	**4**	
C0,5	1	7	2	3,1
C0,9	9	1	0	2,1
C1,2	9	1	0	2,1
C1,9	9	1	0	2,1

A Tabela 5.9 relaciona, para cada compósito experimental testado, o número de discos e o número de fragmentos dos discos utilizados na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s. O compósito C0,5 apresentou o maior número de fragmentos (3,8), seguido pelo C0,9 (3,0), C1,2 (2,9) e C1,9 (2,7).

Tabela 5.9 - Relação entre o número de discos, utilizados na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s do ensaio de fadiga dinâmica, e o número de fragmentos para cada compósito experimental testado. A última coluna indica a média ponderada de fragmentos para cada compósito

	Número de fragmentos				**Média de fragmentos**
	2	**3**	**4**	**5**	
C0,5	1	2	5	2	3,8
C0,9	1	8	1	0	3,0
C1,2	2	7	1	0	2,9
C1,9	3	7	0	0	2,7

Todos os discos utilizados para a determinação da RFI e LFC apresentaram o mesmo padrão de fratura que os discos da fadiga dinâmica. A Tabela 5.10 relaciona o número de discos e o número de fragmentos dos discos utilizados na determinação da RFI para cada compósito experimental testado. O compósito que apresentou maior fragmentação foi o C0,5, com média ponderada igual a 3,8, e o compósito que apresentou o menor número de fragmentos foi o C1,9 (2,9). Não houve correlação entre o número de fragmentos e a tensão de fratura.

Tabela 5.10 - Relação entre o número de discos, utilizados na determinação da resistência à flexão inicial (RFI), e o número de fragmentos para cada compósito experimental testado. A última coluna indica a média ponderada de fragmentos para cada compósito

	Número de fragmentos				**Média de fragmentos**
	2	**3**	**4**	**5**	
C0,5	0	5	7	2	3,8
C0,9	4	6	4	0	3,0
C1,2	0	10	4	0	3,3
C1,9	1	13	0	0	2,9

A Tabela 5.11 relaciona, para cada compósito experimental testado, o número de discos que falharam durante o ensaio de fadiga cíclica para a determinação LFC e o número de fragmentos. Não houve diferença entre as médias ponderadas de número de fragmentos dos compósitos C0,9, C1,2 e C1,9. O compósito C0,5 apresentou o maior número de fragmentos (2,3). Não houve correlação entre o número de fragmentos e a tensão máxima aplicada ou número de ciclos até a fratura.

Tabela 5.11 - Relação entre o número de discos que falharam durante o ensaio de fadiga cíclica e o número de fragmentos para cada compósito experimental testado. A última coluna indica a média ponderada de fragmentos para cada compósito

	Número de fragmentos			**Média de fragmentos**
	2	**3**	**4**	
C0,5	9	1	1	2,3
C0,9	10	0	0	2,0
C1,2	10	0	0	2,0
C1,9	8	0	0	2,0

As origens de fratura identificadas nos discos fraturados com a taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica foram defeitos próximos à superfície, como inclusões e poros (Figuras 5.22 e 5.23). Apesar da superfície de fratura apresentar características de fratura frágil, estas estavam mais tênues, com poucos *hackles*. A deformação plástica do compósito próximo à face de compressão, decorrente da carga do pistão, auxiliou na identificação da origem da fratura.

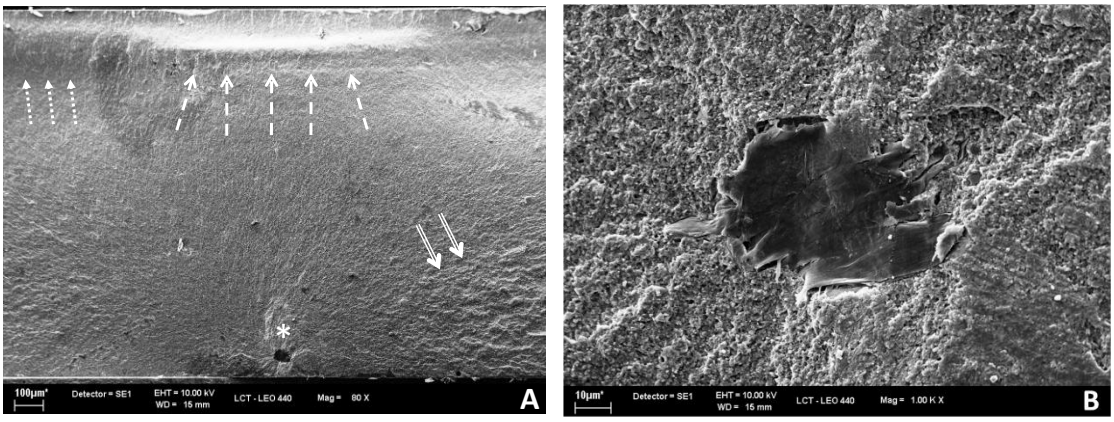

Figura 5.22 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C0,9 fraturado na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica. Abaixo do asterisco está a origem da fratura. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão, as tracejadas indicam a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão e as de traço duplo incidam os “hackles”. B: detalhe da inclusão que originou a fratura

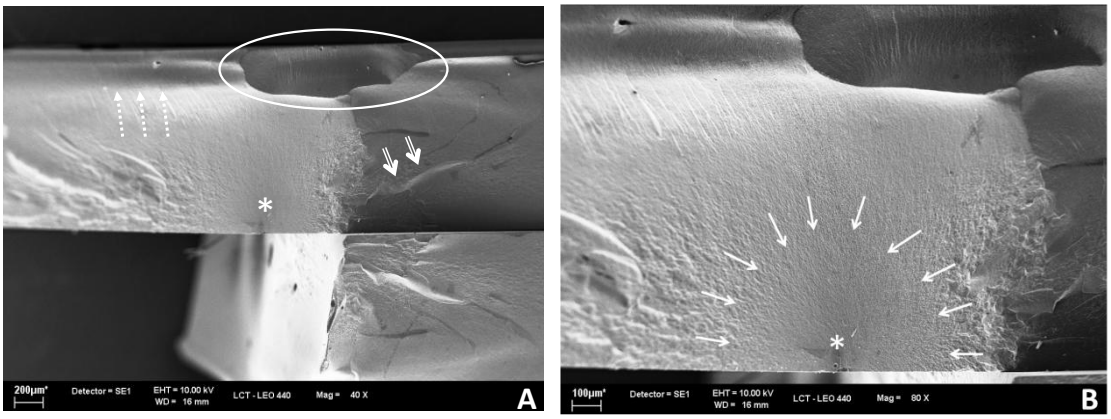

Figura 5.23 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C0,5 que fraturou em 3 fragmentos na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica. Abaixo do asterisco está a origem da fratura. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão e as de traço duplo incidam os "hackles". O círculo branco indica um "chipping", que é o deslocamento de uma parte do material devido a alta concentração de tensão. B: detalhe do poro que originou a fratura (abaixo do asterisco). As setas sólidas indicam a zona "mirror", que sob estas está a zona "mist"

Nas micrografias com aumento de 5000x dos discos fraturados na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s de todos os compósitos avaliados também se verificou deflexão de trinca, a qual percorreu pela matriz polimérica ao redor das partículas. Em todos os compósitos foram observados orifícios decorrentes do descolamento das partículas durante a propagação da trinca. Algumas partículas expostas, isto é, sem o recobrimento da matriz polimérica, foram detectadas nas superfícies de fratura do compósito C1,9 (Figura 5.24).

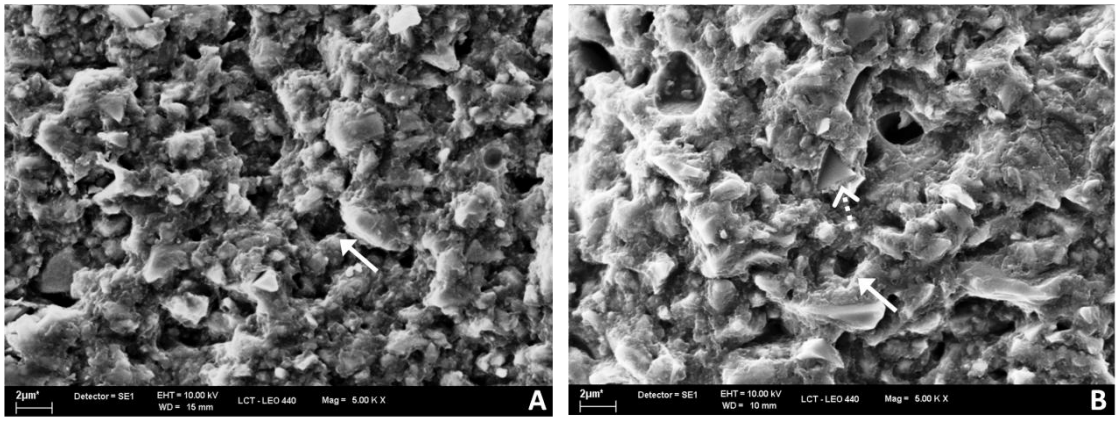

Figura 5.24 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura dos discos dos compósitos experimentais C1,2 (A) e C1,9 (B) fraturados na taxa de carregamento de 10^{-2} MPa/s na ensaio de fadiga dinâmica. As setas sólidas indicam orifícios decorrentes do descolamento de partículas durante a fratura e a seta pontilhada indica uma partícula exposta, isto é, sem o recobrimento da matriz polimérica

Aglomerados, poros e inclusões sub-superficiais foram as origens de fraturas identificadas nos discos que foram fraturados na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica, independentemente do compósito testado (Figuras 5.25 e 5.26). As superfícies de fratura apresentaram características de fratura frágil e não apresentaram a deformação plástica decorrente da aplicação da carga do pistão.

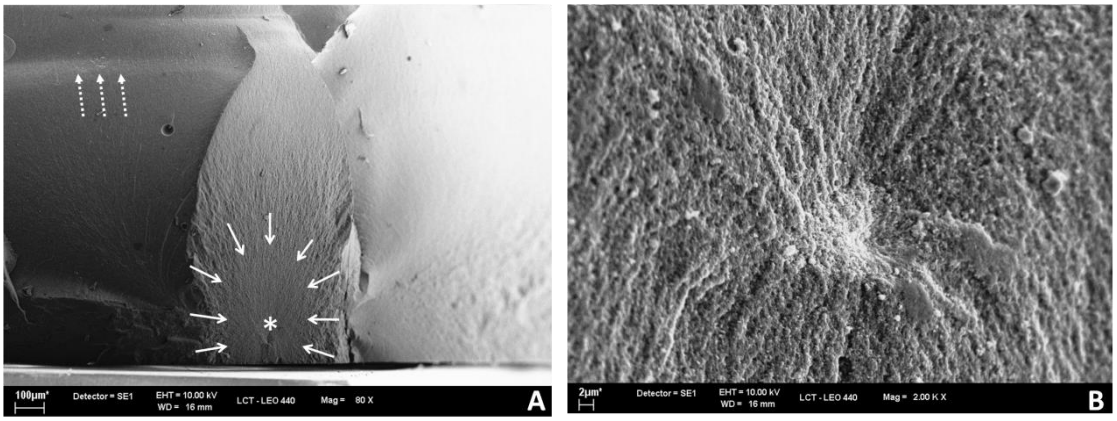

Figura 5.25 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C0,5 que fraturou em 5 fragmentos na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica. Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é um aglomerado. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão e as sólidas indicam a zona “mirror”, que sob estas está a zona “mist”. B: detalhe do aglomerado que originou a fratura

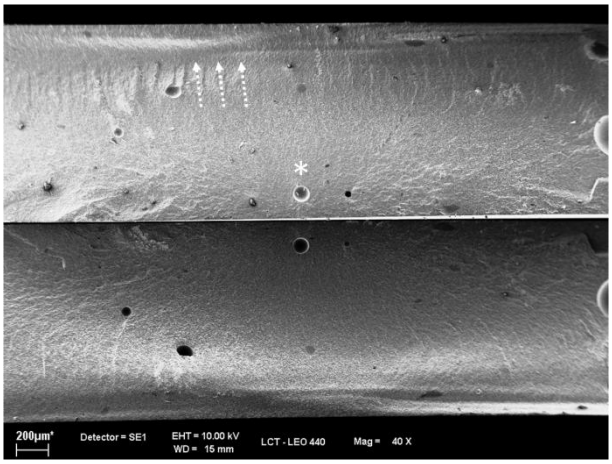

Figura 5.26 - Micrografia eletrônica de varredura das superfícies de fratura de um disco do compósito C0,5 que fraturou em 2 fragmentos na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica. Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é um poro. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão

Como as superfícies de fratura dos discos ensaiados na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s estavam menos lisas e planas, não foi possível obter micrografias com 5000x de aumento com boa qualidade. Nas micrografias de 2000x de aumento foi possível verificar que a propagação da trinca também ocorreu pela matriz polimérica ao redor das partículas inorgânicas. Orifícios decorrentes do descolamento de partículas em todos os compósitos e partículas não-recobertas pela matriz também foram identificados no compósito C1,9 (Figura 5.27).

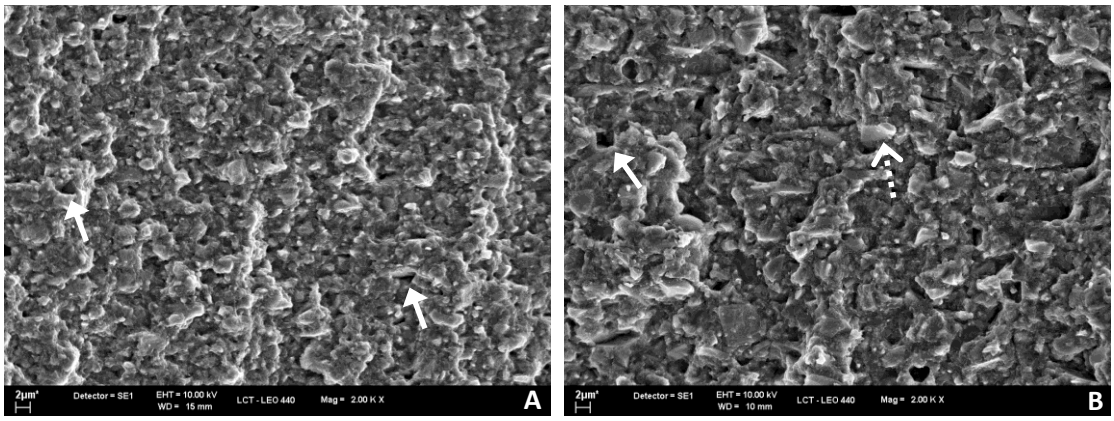

Figura 5.27 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura dos discos dos compósitos experimentais C1,2 (A) e C1,9 (B) fraturados na taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s na ensaio de fadiga dinâmica. As setas sólidas indicam orifícios decorrentes do descolamento de partículas durante a fratura e a seta pontilhada indica uma partícula não-recoberta pela matriz polimérica

Inclusões e aglomerados sub-superficiais foram as origens de fratura mais comumente identificadas nos discos utilizados para a determinação da RFI, independentemente do compósito (Figuras 5.28 e 5.29). Poros superficiais também foram identificados (Figura 5.30). As micrografias das superfícies de fratura destes discos revelaram características de fratura frágil (Figura 5.31), como a zona *mirror* (relativamente lisa e plana que circunda a origem da fratura), a zona *mist* (subseqüente à *mirror* e com textura fibrosa), os *hackles* (linhas cujos prolongamentos apontam a origem da fratura) e a curva de compressão (curva devido à mudança de plano e perpendicular à face de tração do espécime).

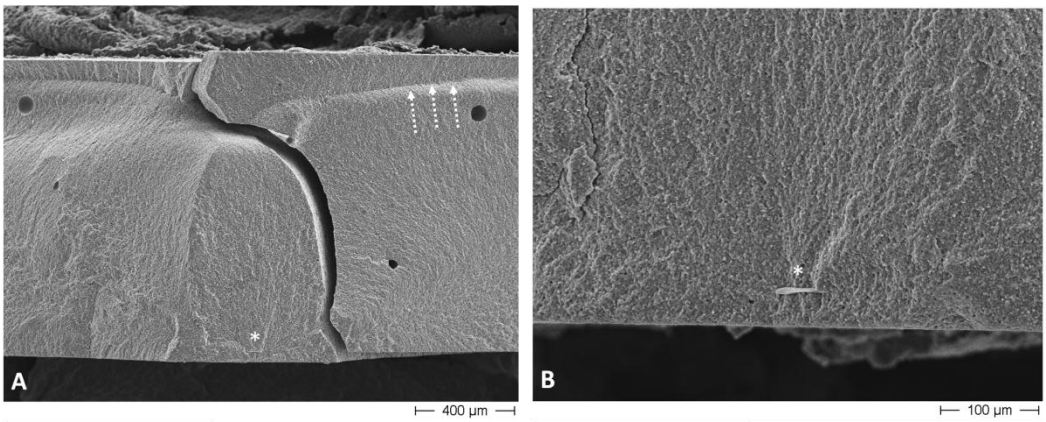

Figura 5.28 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C1,2 utilizado para a determinação da resistência à flexão inicial (RFI). Abaixo do asterisco está a origem da fratura. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão. B: detalhe da inclusão que originou a fratura

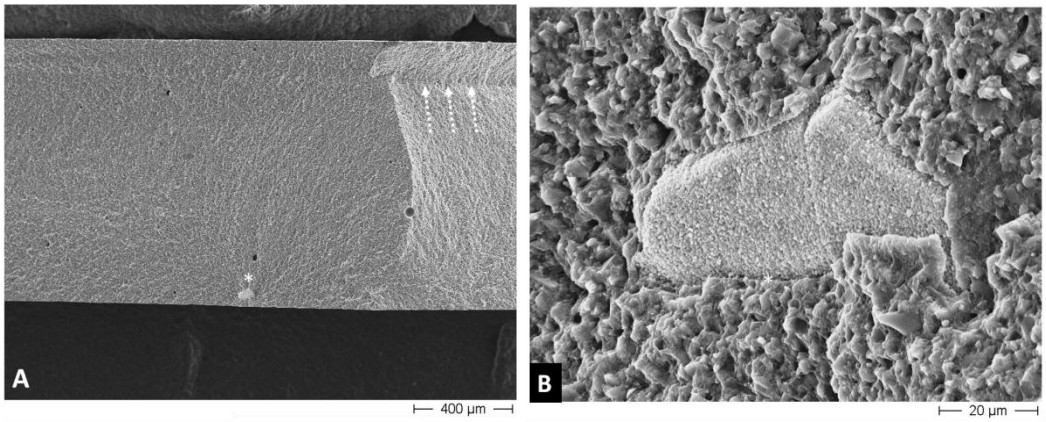

Figura 5.29 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C1,9 utilizado para a determinação da resistência à flexão inicial (RFI). Abaixo do asterisco está a origem da fratura. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão. B: detalhe do aglomerado que originou a fratura

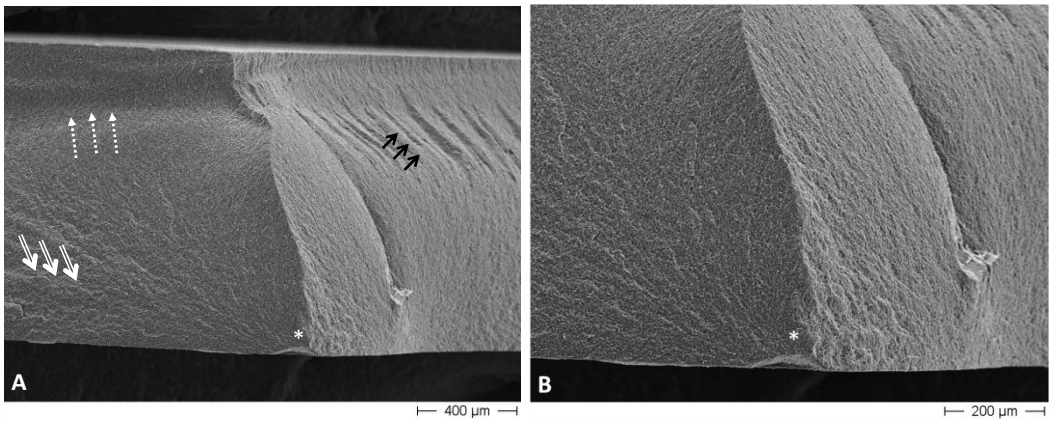

Figura 5.30 - A: micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C1,2 utilizado para a determinação da resistência à flexão inicial (RFI). Abaixo do asterisco está a origem da fratura. As setas pontilhadas indicam a curva de compressão, as setas com traço duplo indicam um “hackle” e as setas pretas indicam um twist hackle. B: detalhe do poro superficial que originou a fratura

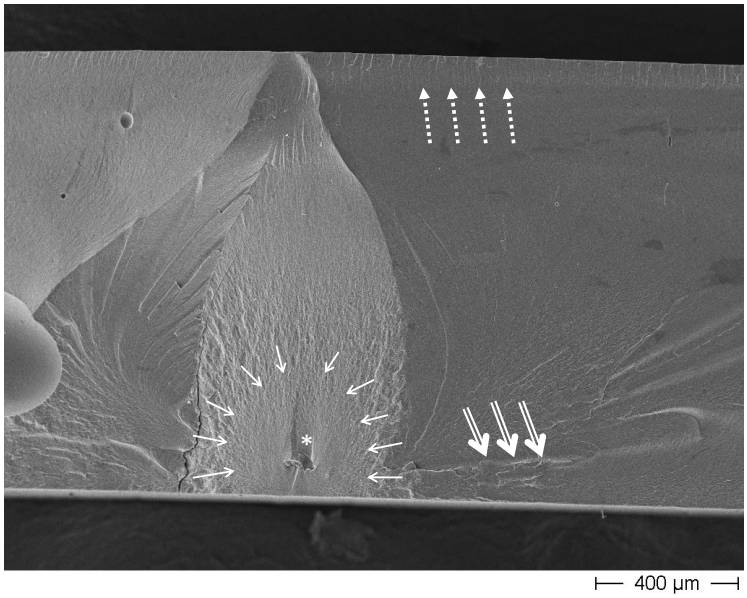

Figura 5.31 - Micrografia eletrônica de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito experimental C0,5 utilizado para a determinação da resistência à flexão inicial (RFI). Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é uma inclusão. As setas sólidas indicam a zona “mirror”, sob estas setas está a zona mist, as setas com traço duplo indicam um “hackle” e as setas pontilhadas indicam a curva de compressão

Nas micrografias com aumento de 2000x dos discos utilizados na determinação da RFI, para todos os compósitos avaliados pôde-se observar que a trajetória da trinca foi pela matriz polimérica ao redor das partículas, indicativo do

mecanismo de tenacificação de deflexão de trinca. Não se observou partículas expostas ou fraturadas. Alguns orifícios foram observados, provavelmente decorrente do descolamento das partículas durante a propagação da trinca (Figura 5.32).

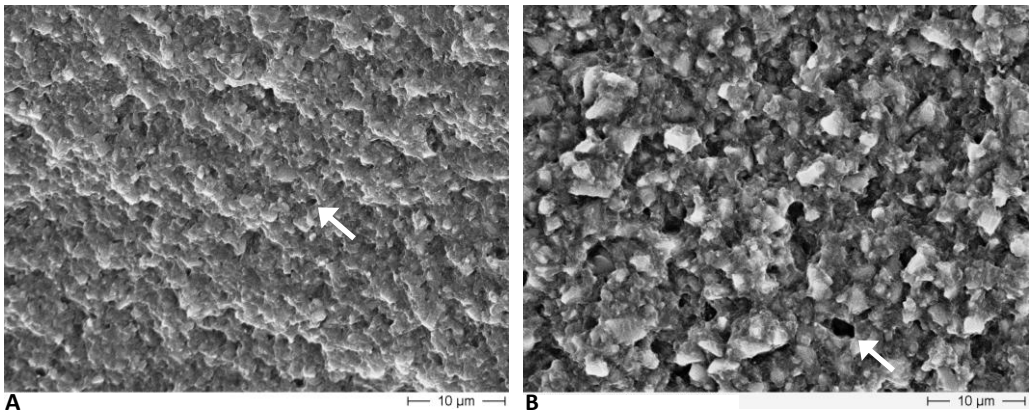

Figura 5.32 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura dos discos dos compósitos experimentais C0,9 (A) e C1,2 (B) utilizado para a determinação da resistência à flexão inicial (RFI). As setas indicam orifícios decorrentes do descolamento de partículas durante a fratura

Na análise fractográfica dos discos utilizados no ensaio de fadiga cíclica dois tipos de superfícies de fratura foram identificadas. No primeiro tipo, a identificação da origem da fratura foi mais difícil, pois a superfície de fratura se apresentava mais homogênea. Nestes casos, a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão na face de compressão do disco serviu como referência para a identificação da origem da fratura (Figura 5.33). O segundo tipo de superfície de fratura apresentava características de fratura frágil que auxiliaram na localização da origem da fratura (Figura 5.34). Todos os discos do compósito C0,5 e um disco do compósito C0,9 analisados no MEV apresentaram características de fratura frágil, enquanto que os demais discos apresentavam a superfície de fratura com aspecto mais liso. Não houve correlação entre o número de ciclos e a presença de características de fratura frágil na superfície analisada. Uma vez localizada a origem, poros superficiais e poros e inclusões sub-superficiais foram os principais tipos defeitos identificados (Figuras 5.35 e 5.36).

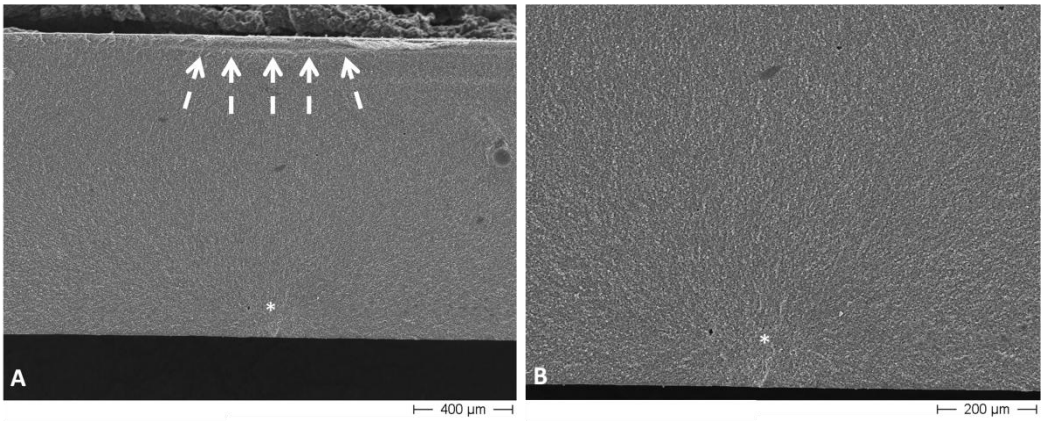

Figura 5.33 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C1,2 que falhou durante o ensaio de fadiga cíclica após 1866 ciclos, em menor (A) e maior aumento (B). Abaixo do asterisco está a origem da fratura e as setas tracejadas indicam a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão

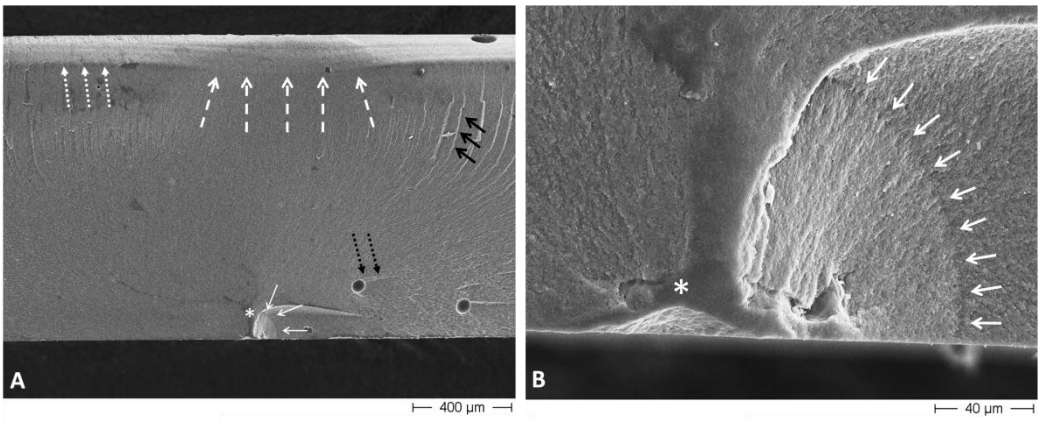

Figura 5.34 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C0,5 que falhou durante o ensaio de fadiga cíclica após 1318 ciclos, em menor (A) e maior aumento (B). Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é um poro superficial. As setas sólidas brancas indicam a zona “mirror”, as setas pontilhadas pretas indicam um “wake hackle” (linhas com origem em um poro ou descontinuidade, resultantes da passagem da trinca e distantes da origem da fratura, cujos prolongamentos apontam a origem da fratura), as pontilhadas brancas indicam a curva de compressão, as tracejadas brancas indicam a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão e as setas sólidas pretas indicam um “twist hackle” (linhas que separam porções da superfície de fratura devido a uma mudança de direção no eixo principal de tensão)

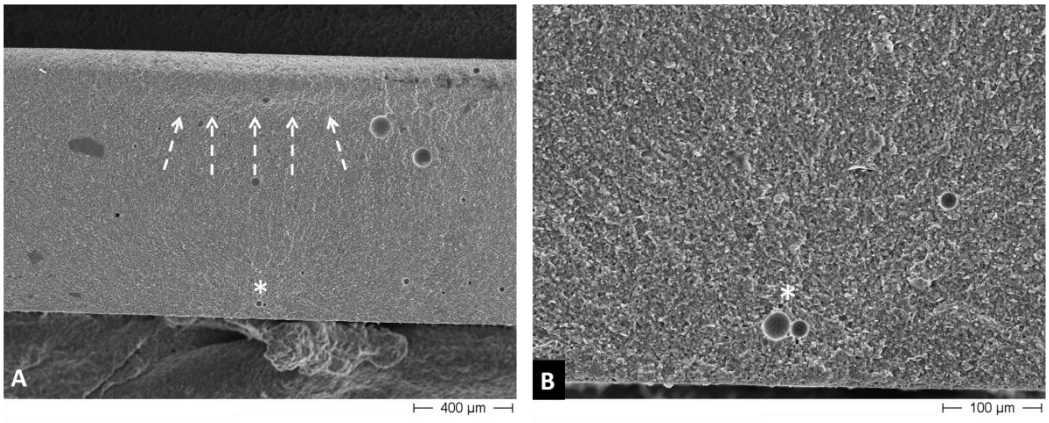

Figura 5.35 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C1,9 que falhou durante o ensaio de fadiga cíclica após 7133 ciclos, em menor (A) e maior aumento (B). Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é um poro. As setas tracejadas indicam a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão

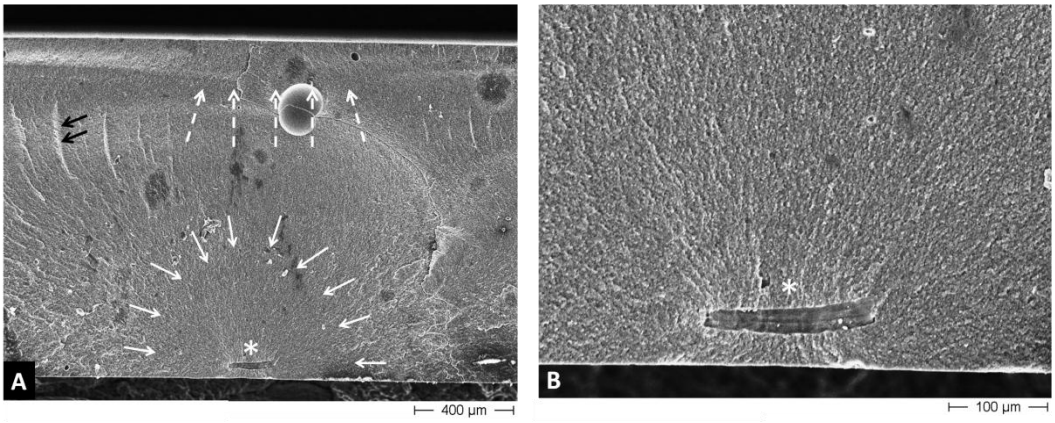

Figura 5.36 - Micrografias eletrônicas de varredura da superfície de fratura de um disco do compósito C0,9 que falhou durante o ensaio de fadiga cíclica após 8789 ciclos, em menor (A) e maior aumento (B). Abaixo do asterisco está a origem da fratura, que é uma inclusão. As setas sólidas indicam a zona “mirror”, sob estas setas está a zona “mist”, e as tracejadas indicam a deformação plástica causada pela carga aplicada pelo pistão

Nas micrografias dos discos que falharam durante o ensaio de fadiga cíclica com aumento de 2000x, observou-se que a trajetória da trinca foi pela matriz polimérica ao redor das partículas, independentemente do compósito analisado. Não se observou partículas expostas ou fraturadas. Em comparação com as micrografias dos discos utilizados na determinação da RFI, houve menos orifícios decorrentes do descolamento das partículas durante a propagação da trinca (Figura 5.37).

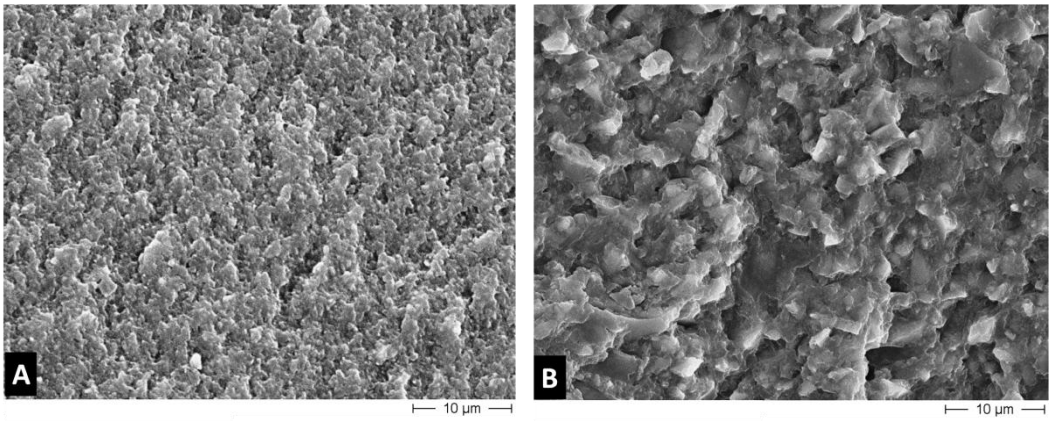

Figura 5.37 - Micrografias eletrônicas de varredura das superfícies de fratura dos discos dos compósitos experimentais C0,5 (A) e C1,9 (B) que falharam durante o ensaio de fadiga cíclica

6 DISCUSSÃO

Todos os compósitos avaliados na presente pesquisa apresentavam a mesma composição orgânica e o mesmo conteúdo inorgânico em massa e volume. O grau de conversão da matriz polimérica dos mesmos variou de 78 a 82 %, sendo que não houve diferença estatística entre os compósitos testados. Portanto, as propriedades e demais parâmetros mensurados refletiram o efeito das distribuições granulométricas presentes nas formulações.

6.1 Microestrutura dos compósitos

Os compósitos resinosos formulados para esta pesquisa foram denominados conforme os valores de d_{50} obtidos nas análises das distribuições granulométricas dos pós de vidro. Ao observar os resultados desta análise, é possível dividir os compósitos em dois grupos: com distribuição granulométrica ampla e estreita. Compreende-se distribuição granulométrica, neste caso, como sendo a diferença entre o tamanho máximo e mínimo de partícula. Desta forma, os compósitos C1,9 e C0,5 apresentaram distribuições granulométricas mais amplas, de 9,2 µm e 6,0 µm, respectivamente. Os compósitos C1,2 e C0,9 apresentaram distribuições granulométricas mais estreitas, de 4,9 µm e 3,3 µm, respectivamente. Com relação às áreas de superfície específicas, observou-se uma relação inversa com os valores de d_{50}, o que mostra uma coerência entre os resultados obtidos pela análise de área de superfície específica e análise de distribuição granulométrica, ou seja, quanto menor o valor de d_{50} maior a área de superfície das partículas.

6.2 Tenacidade à fratura

O estudo da propagação da trinca pode ser realizado com base nas tensões ao redor da sua extremidade utilizando-se como parâmetro o fator de intensidade de

tensão (K_I), ou com base na energia de deformação elástica liberada utilizando-se a taxa de liberação de energia elástica (G_I). Os valores críticos destes parâmetros (K_{Ic} e G_{Ic}) correspondem ao momento final da propagação estável da trinca, ou seja, são valores-limite atingidos imediatamente antes da sua propagação catastrófica sob a ação de uma carga externa. [15, 100, 101] Para um estado de deformação plana, onde o material é deformado elasticamente ao longo de um eixo na presença de tensões distribuídas em três eixos, estes parâmetros se correlacionam conforme a seguinte equação:

$$K_{Ic} = \sqrt{\frac{G_{Ic}E}{(1-\upsilon^2)}} \qquad (41)$$

onde E é o módulo de elasticidade e υ é o coeficiente de Poisson. [25, 100, 102] Na presente pesquisa, a resistência dos compósitos à propagação da trinca foi avaliado em função do valor de K_{Ic}. Foi verificado que K_{Ic} aumentou com o aumento do d_{50}. Assim, a hipótese nula da pesquisa para os valores de K_{Ic} foi rejeitada.

Considerando-se que K_{Ic} é diretamente proporcional a G_{Ic}, estes resultados estão de acordo com uma pesquisa prévia que avaliou G_{Ic} de compósitos à base de resina epóxica com diferentes conteúdos inorgânicos (3 a 43% em volume) e tamanhos de partículas (1, 8 e 12 µm). [44] As distâncias entre partículas (d) destes compósitos foram calculadas com base na seguinte equação:

$$d = \frac{2D(1-V)}{3V} \qquad (42)$$

onde D é o tamanho médio de partícula e V é o conteúdo volumétrico. A partir disto, os autores verificaram que, para a mesma distância entre partículas, o compósito com partículas maiores apresentou maior G_{Ic} (Figura 6.1), ou seja, as partículas pequenas foram menos efetivas para desviar a trinca e evitar a fratura do material do que as partículas grandes. [44]

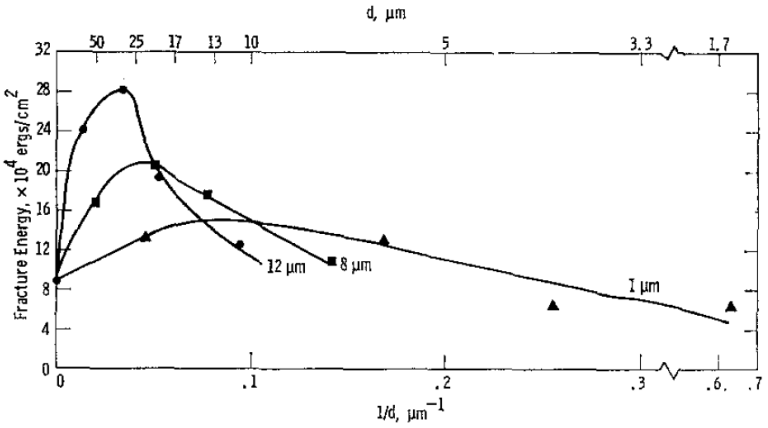

Figura 6.1– Relação entre energia de fratura e distância entre partículas para compósitos com diferentes tamanhos médios de partículas (1, 8 e 12 µm). Fonte: Lange e Radford [44] Fracture energy of an epoxy composite system. J Mater Sci. 1971; 6:1197-203

Esta relação direta entre K_{Ic}, obtida pelo método SENB, e tamanho de partícula também foi observada em dois estudos que avaliaram diferentes compósitos resinosos comerciais. Em ambos os estudos, ao selecionar somente os compósitos com conteúdo de carga variando de 55 a 61 % em volume, verificou-se que o compósito com partículas maiores (3 a 6 µm) apresentou a maior média de K_{Ic} (1,14 MPa·m$^{-0,5}$), enquanto que os compósitos com partículas que variaram de 0,5 a 3 µm apresentaram as menores médias (de 0,75 a 1,08 MPa·m$^{-0,5}$). [32, 100]

Da mesma forma, recentemente, o K_{Ic} de dois compósitos comerciais com mesmo conteúdo de carga (60 % em volume), um microhíbrido (partículas variando de 0,01 a 3,5 µm, com tamanho médio de 0,6 µm) e um nanoparticulado (partículas de 20 nm e aglomerados de sílica de 0,6 a 1,4 µm) foi obtida. Apesar de não apresentarem diferenças estatísticas entre os valores de K_{Ic}, houve uma tendência do compósito com maiores partículas apresentar o maior K_{Ic} (microhíbrido: 1,5 MPa·m^{0,5} e nanoparticulado: 1,3 MPa·m^{0,5}). [13]

Em outro estudo, foi verificado que o maior valor de K_{Ic} foi obtido por um compósito resinoso comercial contendo microfilamentos de fibra de vidro de 60 a 80 µm (Alert/Jeneric-Pentron: 2,3 MPa·m^{0,5}) quando comparado com diferentes compósitos particulados. No entanto, foi demonstrado que além do tamanho as características das partículas da fase dispersa também influenciaram a resistência à propagação da trinca. Isto porque o compósito resinoso com partículas grandes (Solitaire/Heraeus Kulzer: 2 a 20 µm), porém porosas, apresentou o menor K_{Ic} (1,4

MPa·m^{0,5}). Neste caso, a trinca atravessou estas partículas, sem ocorrer a sua deflexão. [101]

6.3 Fadiga dinâmica

O crescimento subcrítico de trinca se refere ao crescimento lento de um defeito quando submetido a tensões em um ambiente corrosivo. [49] Portanto, para que ocorra o SCG, a água deve ter acesso ao defeito iniciador da fratura. Estes defeitos podem ser classificados quanto a sua localização em volumétricos, superficiais, sub-superficiais e localizados nas bordas dos corpos-de-prova (Figura 6.2). Os defeitos sub-superficiais são aqueles em que a distância entre a superfície do corpo-de-prova e a posição do defeito é menor do que o maior diâmetro deste defeito (Figura 6.3). Assim, defeitos superficiais e localizados nas bordas do corpo-de-prova são mais susceptíveis ao SCG do que defeitos sub-superficiais, e estes, por sua vez, são mais susceptíveis ao SCG do que defeitos volumétricos.

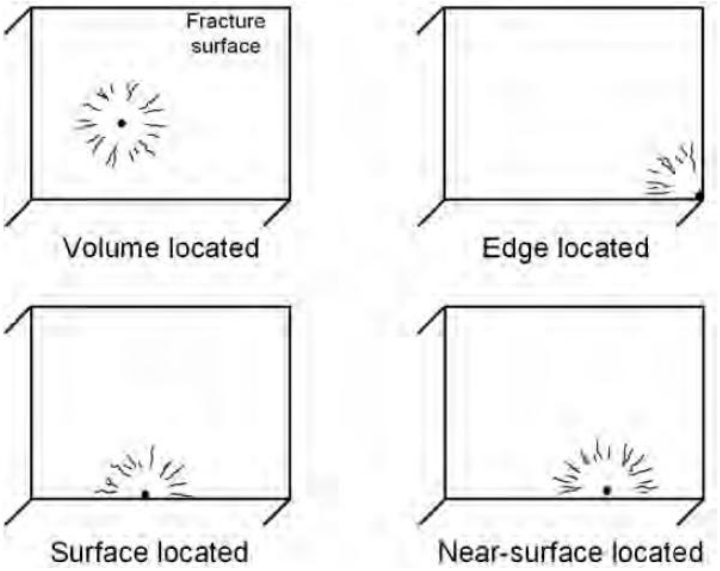

Figura 6.2 - Desenhos esquemáticos dos defeitos iniciadores de fratura classificados quanto à sua localização: volumétrico ("volume located"), localizado nas bordas do corpo-de-prova ("edge located"), superficial ("surface located") e sub-superficial ("near-surface located"). Fonte: Quinn [45] Fractography of ceramics and glasses. Washington: U.S. Government Printing Office; 2007

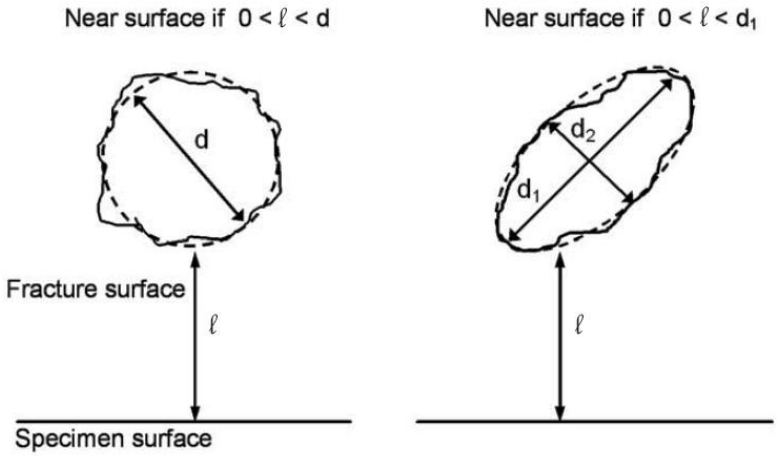

Figura 6.3 - Desenhos esquemáticos de defeitos sub-superficiais, nos quais a distância entre a superfície do corpo-de-prova e a posição do defeito (ℓ) é menor do que o maior diâmetro deste defeito (d ou d_1). Fonte: Quinn [45] Fractography of ceramics and glasses. Washington: U.S. Government Printing Office; 2007

Na presente investigação, a análise fractográfica não incluiu a identificação e classificação dos defeitos iniciadores de fratura, uma vez que este aspecto foi

abordado em um estudo preliminar. No referido estudo, a observação em estereomicroscópio de corpos-de-prova idênticos aos utilizados no presente trabalho verificou que a fratura se iniciou em defeitos superficiais em 13% dos casos e em defeitos sub-superficiais presentes no centro do espécime em 80% dos casos. [7] A literatura reporta que a quantidade de água absorvida nas primeiras 24 horas por compósitos resinosos equivale a aproximadamente 50% do que foi absorvido após 180 dias de armazenamento. [103] Portanto, com base no fato de que a sorção de água em compósitos resinosos é rápida, o tempo de armazenamento em que os espécimes desta pesquisa foram submetidos foi o suficiente para que a água atingisse os defeitos sub-superficiais. Assim, é possível afirmar que os resultados do ensaio de fadiga dinâmica refletem a ocorrência de SCG.

Como mencionado anteriormente, o SCG está relacionado à magnitude das tensões desenvolvidas no material, que são determinadas pelas taxas de carregamento no ensaio de fadiga dinâmica. Na Tabela 5.2, nota-se que a tensão de fratura se mostrou diretamente relacionada à taxa de carregamento para todos os compósitos. Este comportamento era esperado, uma vez que nas menores taxas de carregamento a tensão na ponta da trinca é menor e a trinca atinge um tamanho maior antes de se propagar de maneira instável.

Com relação aos parâmetros de SCG obtidos por meio do ensaio de fadiga dinâmica, a hipótese da pesquisa também foi rejeitada, ou seja, houve diferença estatística entre os valores de n e σ_{f0} entre os compósitos. Com relação aos valores de n, não foi observada nenhuma relação com o d_{50} dos compósitos. No entanto, ao analisar as distribuições granulométricas dos pós de vidro, os compósitos com distribuição mais ampla (C1,9 e C0,5) apresentaram os maiores valores de n (34,7 e 31,2, respectivamente) e os compósitos com distribuição mais estreita (C1,2 e C0,9) apresentaram os menores valores de n (17,3 e 20,3, respectivamente). Os valores de σ_{f0} variaram de 158,4 a 166,4 MPa entre os compósitos e não houve relação entre estes valores e o d_{50} ou com a distribuição granulométrica.

Idealmente, espera-se que um material que apresente SCG possua valores elevados para os parâmetros σ_{f0} e n, pois significa uma alta resistência à fratura nos períodos iniciais do SCG e uma baixa degradação desta resistência ao longo do tempo, respectivamente. Nenhum dos compósitos avaliados apresentou simultaneamente os maiores valores de n e σ_{f0}. Enquanto o compósito C1,9 apresentou o maior valor de n e um valor intermediário de σ_{f0} (159,8 MPa), o

compósito C1,2 apresentou o menor valor de *n* (17,3) e o maior valor de σ_{f0}, (166,4 MPa). Isto significa que apesar do compósito C1,9 apresentar uma resistência inicial mais baixa do que o compósito C1,2, a diminuição desta resistência ao longo do tempo para este compósito será menor. Assim, após um determinado período de tempo a tensão de fratura será maior para o compósito C1,9 do que para o compósito C1,2. Isto pode ser comprovado ao comparar os valores de σ_{f0} e σ_{10a} destes compósitos, que mostraram que para o compósito C1,9 a degradação estimada da resistência após 10 anos sob tensão foi de 32% (de 159,8 MPa para 109 MPa), enquanto que para o compósito C1,2 esta degradação foi de 55% (de 166,2 MPa para 75 MPa). Esta menor redução na resistência ao longo do tempo do compósito C1,9 provavelmente está relacionado com a distribuição granulométrica mais ampla, pois pressupõe-se que partículas de menor tamanho ocupariam os interstícios deixados livres pelas partículas maiores, aumentando a densidade de empacotamento e dificultando a propagação da trinca.

Isto também é válido para o compósito C0,5 que apresentou uma distribuição granulométrica ampla e, consequentemente, um alto valor de *n*. Embora os valores de σ_{f0} dos compósitos apresentarem diferença estatística significante, os valores foram muito próximos devido a baixa variabilidade dos resultados. Assim, apesar do compósito C0,5 apresentar o menor valor de σ_{f0}, o seu alto valor de *n* lhe garantiu um bom desempenho quanto a durabilidade, pois a degradação estimada da resistência após 10 anos em uso (comparação entre os valores de σ_{f0} e σ_{10a}) para este compósito foi de 35%, cujo valor é muito próximo ao obtido pelo compósito C1,9. Estudos prévios com cimentos ionômero de vidro também verificaram melhores propriedades mecânicas para materiais com pós de vidro com distribuição granulométrica mais ampla. [93, 104]

6.4 Análise de Weibull

A resistência de um material é limitada pelo tamanho e distribuição da população de seus defeitos. [70, 105] Sob ação de uma carga, a trinca se inicia a partir de um defeito com tamanho crítico, cresce lentamente e depois acelera até culminar na falha do material. [70] Vários métodos são usados para determinar a influência do defeito na resistência do material. [105] Para trincas agudas, descritas por Griffith ($Y = (\pi)^{0,5}$), a tensão de fratura (σ_f) de um material apresenta uma relação inversa com a raiz quadrada do tamanho do defeito iniciador da fratura (a_c): [23]

$$\sigma_f = \frac{K_{Ic}}{(\pi a_c)^{0,5}} \qquad (43)$$

Analiticamente, as variações na resistência geralmente observadas entre corpos-de-prova testados sob as mesmas condições refletem os diferentes tamanhos de defeitos iniciadores da fratura presentes no material. [102] Esta variação no comportamento é descrita pela análise estatística de Weibull, que fornece o valor de resistência característica (σ_0), no qual a probabilidade de falha ocorrer é de 63,2%, e expressa a confiabilidade do material com base na distribuição dos defeitos (módulo de Weibull, m). [27, 70]

Defeitos podem ser trincas, poros, aglomerados, inclusões ou mesmo partículas inorgânicas grandes. A partir dos valores de σ_0 e K_{Ic} obtidos nesta pesquisa e da Equação 43, foi possível estimar o tamanho do defeito crítico que iniciou a fratura dos compósitos analisados. Para o compósito C0,5, um defeito com pelo menos 16,8 µm teria o tamanho necessário para iniciar a fratura e para os compósitos C0,9, C1,2 e C1,9 os defeitos iniciadores apresentariam tamanhos mínimos de 19,1, 18,1 e 20,3 µm, respectivamente. Estes a_c estimados são muito menores do que os defeitos iniciadores medidos em um compósito comercial microhíbrido (68 ± 34 µm) e um nanoparticulado (76 ± 38 µm), que foram previamente submetidos a um ensaio de flexão em 4 pontos. [13] Esta diferença pode estar relacionada às diferentes configurações de ensaio mecânico, uma vez que defeitos de borda são maiores e mais comumente identificados em corpos-de-prova submetidos a ensaios uniaxiais. [7] Segundo os autores, a semelhança do tamanho dos defeitos justificou a ausência de diferença estatística entre os módulos de Weibull, indicando que a população de defeitos dos compósitos era semelhante. [13]

Na presente pesquisa, a ausência de diferença estatística entre os módulos de Weibull é indicativo de populações de defeitos semelhantes, sugerindo que as diferenças entre os valores de a_c estimados não são significativas. A homogeneidade na população de defeitos dos espécimes pode estar associada à configuração do dispositivo utilizado para obter os valores de resistência à fratura. No ensaio de flexão biaxial com o dispositivo “pistão-sobre-três-bolas”, a tensão máxima principal ocorre no centro da face oposta à aplicação da carga e, consequentemente, defeitos de borda dos espécimes não influenciam os resultados. Além disso, o volume efetivo sob tensão no espécime é muito menor do que um ensaio de flexão uniaxial (3 ou 4 pontos), o que restringe ainda mais a população de defeitos. [7]

Como foi mencionado anteriormente, variações na distribuição de defeitos têm reflexo nas variações observadas na resistência do material. Portanto, esta semelhança nas populações de defeitos dos compósitos resinosos justificaria a ausência de diferença estatística dos valores de σ_0 entre os compósitos. Isto não está de acordo com a literatura, que indica haver uma relação inversa entre resistência à fratura e tamanho médio de partícula. [31, 36-38] Provavelmente, esta relação foi encontrada porque os tamanhos médios das partículas dos compósitos avaliados eram muito distintos, isto é, compósitos com tamanho médio de partículas igual a 31,2 µm foram comparados a compósitos com tamanho médio de partículas de apenas 0,46 µm. [36] Ao contrário do que aconteceu nesta pesquisa, houve uma preocupação em utilizar partículas com tamanhos compatíveis aos utilizados atualmente em compósitos comerciais. Assim, nenhum compósito apresentou partículas maiores que 10 µm e a diferença entre os valores de d_{50} dos grupos foi em torno de 0,5 µm. Desta forma, como não houve diferença estatística entre os parâmetros de Weibull (m e σ_0), a hipótese nula da presente pesquisa não foi rejeitada para estes valores.

6.5 Diagrama SPT

O diagrama SPT consiste em uma série de linhas que representam tempos para a fratura equivalentes para diferentes tensões. [27] Estas linhas estão mais espaçadas para os compósitos C0,9 e C1,2, sugerindo uma maior degradação da resistência ao longo do tempo. Desta forma, a tensão necessária para fraturar 5% dos espécimes após 10 anos em serviço diminuirá em 33 e 38% para os compósitos C0,9 e C1,2, respectivamente. Enquanto que para os compósitos C0,5 e C1,9 esta diminuição será de 23 e 21%, respectivamente. Estes resultados eram esperados, uma vez que os diagramas SPT são construídos a partir dos resultados da fadiga dinâmica e da estatística de Weibull. Como não houve diferença estatística entre os módulos de Weibull dos compósitos, estas diferenças na estimativa da tensão de fratura entre os compósitos refletem as diferenças encontradas nos valores dos coeficientes de susceptibilidade ao SCG. Portanto, para uma determinada probabilidade de falha e período de tempo, a tensão de fratura prevista será maior para os compósitos com distribuição granulométrica mais ampla, indicando que esta característica contribui para a sua longevidade.

É importante considerar que o diagrama SPT é construído com base em carregamentos estáticos. Desta forma, estes resultados não podem ser diretamente correlacionados com situações de carregamento cíclico, como a mastigação. No entanto, é possível, para um determinado tempo no regime de carga cíclica, estimar o tempo de carga estática somando os períodos de carga da mastigação efetiva. Por exemplo, em um período de 10 anos, estima-se que uma restauração permaneça sob tensão durante cerca de 1 a 4% deste tempo, o que corresponde um período de 38 a 152 dias. [19] Além disso, a tensão média desenvolvida na região dos dentes molares durante o ciclo mastigatório é estimada entre 27 e 31 MPa, com base em valores da literatura que reportam que a carga mastigatória de 220 N e a área de contato em um molar de 7 a 8 mm^2. [105] Ao correlacionar estas informações com as tensões de fratura estimadas pelos diagramas SPT para uma probabilidade de falha de 5% para os períodos de 1 dia e 1 ano, que compreendem o período de 38 a 152 dias, é possível verificar que a tensão necessária para fraturar o espécime varia entre 50 e 73 MPa para os compósitos C0,9 e C1,2 e entre 70 e 95 MPa para os compósitos C0,5 e C1,9. Portanto, extrapolando-se os resultados do presente

estudo para a situação clínica, após 10 anos em função seria necessária uma tensão aproximadamente duas vezes maior do que o fisiologicamente esperado para fraturar os compósitos com distribuição mais estreita (C0,9 e C1,2) e três vezes maior para fraturar os compósitos com distribuição granulométrica mais ampla (C0,5 e C1,9).

Com base nestes parâmetros clínicos (1 a 4 % do tempo em oclusão em 10 anos e tensão constante de 31 MPa), foi possível calcular a probabilidade de falha dos compósitos para 152 dias em função. As probabilidades de falha calculadas foram baixíssimas: 0,001% para o compósito C1,9, 0,010% para C0,5, 0,042% para C1,2 e 0,221% para o compósito C0,9. Teoricamente, isto significa que se qualquer um destes compósitos for submetido a cargas fisiológicas durante 10 anos, a chance de ocorrer fratura é praticamente nula. Obviamente, tal extrapolação considera que os materiais seriam submetidos a condições de carregamento idênticas àquelas utilizadas no presente estudo. Além disso, a degradação destes materiais que ocorre no meio bucal em virtude da presença de unidade, alterações de pH e temperatura não foi levada em consideração. Portanto, devido à complexidade das tensões durante a mastigação e das condições do meio bucal, estas estimativas devem ser analisadas criteriosamente.

6.6 Fadiga cíclica

Para verificar a degradação da resistência à fratura devido ao crescimento subcrítico de trincas, os compósitos foram submetidos a 10^5 ciclos em uma freqüência de 0,3 Hz, pois freqüências altas poderiam gerar calor no interior do material, que eventualmente provocaria respostas viscoelásticas. [15] É comum encontrar na literatura estudos avaliando o número de ciclos até a falha catastrófica do material. [76, 106, 107] Este tipo de avaliação pode ser oneroso devido aos longos períodos de tempo e à grande variação no número de ciclos até a fratura, mesmo em condições experimentais similares. [15] Por isso optou-se pelo método escada (“staircase method”) para avaliação do limite de fadiga dos compósitos experimentais.

Neste método, a tensão máxima de cada ciclo do primeiro espécime correspondia à metade da média de RFI. Os valores médios de RFI variaram de 155,4 a 170,7 MPa e não houve diferença estatística entre os compósitos, o que está de acordo com o fato de não haver diferença estatística entre os módulos de Weibull dos compósitos. Na fractografia dos discos utilizados para se calcular RFI, defeitos volumétricos, como inclusões e aglomerados, e poros superficiais foram as origens de fratura mais comumente identificadas, independentemente do compósito avaliado. Em nenhum espécime uma partícula de carga foi identificada como a origem da fratura. Isto está de acordo com os valores de a_c calculados, pois nenhum compósito apresentou partículas maiores que 9,3 µm e, teoricamente, a fratura se iniciou a partir de defeitos com tamanho mínimo de 16,8 µm.

O ordenamento dos compósitos com base nas médias de RFI foi diferente do ordenamento utilizando-se os valores de LFC, em concordância com achado de um estudo anterior. [88] De fato, as superfícies de fratura dos espécimes submetidos a estes ensaios indicam haver mecanismos de falha diferentes para cada tipo de carregamento (constante e cíclico), provavelmente devido ao comportamento viscoelástico destes materiais. Este assunto será abordado no próximo item deste capítulo.

Não houve correlação entre os valores de RFI ou LFC e d_{50} ou distribuições granulométricas. Após 10^5 ciclos, o melhor desempenho foi do compósito C0,5 que apresentou o maior LFC (93,0 MPa), que não apresentou diferença estatística com o C1,2 (91,8 MPa). Também não houve diferença estatística entre os valores LFC entre este último compósito e o C1,9 (87,2 MPa). O compósito C0,9 apresentou o menor LFC (82,5 MPa). Todos os materiais apresentaram reduções em relação à RFI semelhantes após 10^5 ciclos (em torno de 45%). Baseado nestas reduções, os compósitos testados nesta pesquisa apresentaram um bom desempenho, pois a literatura relata reduções de até 67% para compósitos resinosos comerciais. [88]

O bom desempenho do compósito C0,5 no ensaio de fadiga cíclica e na fadiga dinâmica (um elevado coeficiente *n*) pode ser explicado a partir dos resultados de uma pesquisa que avaliou o comportamento viscoelástico de compósitos resinosos com diferentes tamanhos de partículas. [42] Compósitos com partículas pequenas (0,04 a 0,06 µm) apresentaram maior complacência durante a aplicação e remoção da carga (maiores deformações elástica e plástica e maior recuperação elástica) do que compósitos com partículas grandes (2 a 5 µm). [42] Visto

que a fadiga de um material é um processo tempo-dependente, provavelmente, as cargas repetitivas durante o ensaio de fadiga cíclica permitiram para o compósito C0,5 uma maior perda de energia de fratura e um atraso no restabelecimento desta energia, devido esta maior complacência, retardando o processo de fratura por fadiga. Este fato também explica o menor valor de K_{Ic} apresentado por este material na presente pesquisa, uma vez que o fator de intensidade de tensão é diretamente proporcional a taxa de liberação de energia elástica.

6.7 Análise Fractográfica

A partir do número de fragmentos resultantes da fratura do espécime, é possível estimar de forma comparativa o nível de tensão que provocou a fratura. De modo geral, baixas tensões/energias de fratura, a trinca sofre pouca ramificação e, consequentemente, o número de fragmentos é pequeno. Por outro lado, altas tensões de fratura causam uma grande fragmentação do espécime. Normalmente, a trinca em um espécime submetido a um ensaio de flexão biaxial do tipo “pistão-sobre-três-bolas” se propaga entre os apoios, resultando em três fragmentos. [45] Mas, como mencionado, se a energia de fratura for baixa esta fragmentação será menor. De fato, esta correlação entre energia de fratura e fragmentação foi observada entre os diferentes carregamentos dos ensaios de fadiga dinâmica e cíclica. Quando submetidos à taxa de carregamento de 10^{-1} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica ou à velocidade de carregamento de 0,75 min/mm para a determinação da RFI no ensaio de fadiga cíclica (maior energia) a grande maioria dos corpos-de-prova se fraturaram em três, enquanto que quando submetidos à taxa de 10^{-2} MPa/s no ensaio de fadiga dinâmica ou ao carregamento cíclico no ensaio de fadiga cíclica (menor energia) o número de fragmentos foi igual a dois.

Como já foi mencionado na revisão da literatura, os compósitos resinosos apresentam comportamento viscoelástico. Assim, quando a carga é aplicada lentamente, como no ensaio de fadiga cíclica, o comportamento viscoso do compósito será predominante, uma vez que o material terá tempo para escoar. Por outro lado, sob carregamentos rápidos o comportamento elástico prevalecerá. De fato, nas micrografias dos discos que falharam durante a fadiga cíclica pode ser

observada a maior homogeneidade das superfícies de fratura, bem como presença de deformação plástica causada pela carga do pistão na face de compressão do disco. Nas micrografias dos discos submetidos aos demais ensaios, que ficaram menos tempo sob tensão, as superfícies de fratura apresentaram características de fratura frágil e uma topografia irregular. Portanto, em ensaios que requerem longo período de tempo com a aplicação de cargas não-críticas o processo de fratura parece sofrer influência do escoamento viscoso do material. [88]

A topografia irregular das superfícies de fratura dos discos fraturados nos ensaios de resistência à flexão biaxial com velocidades e taxas constantes (0,75 mm/min para a determinação de RFI e 10^{-1} e 10^{-2} MPa/s na fadiga dinâmica) indica haver um aumento da superfície de fratura devido ao mecanismo de deflexão de trinca. [6] Este desvio da trinca pela presença das partículas requer energia e, por isso, é considerado um mecanismo de tenacificação. [51] Em compósitos resinosos, a aplicação de uma carga de tração em uma matriz que contém partículas cria uma concentração de tensões na interface devido a diferenças no módulo de elasticidade, fenômeno este descrito pela teoria de fratura baseada na heterogeneidade elástica. [108, 109] Duas situações ocorrem dependendo da adesão entre a matriz e a partícula: na ausência de adesão, a concentração de tensões ocorre no equador das partículas e a trinca se propaga pela interface; por outro lado, quando a adesão é perfeita, a propagação da trinca ocorre pela matriz polimérica, radialmente pelos pólos das partículas, onde ocorre maior concentração de tensões (Figura 6.4). [46] Na análise fractográfica, de forma geral, os espécimes apresentaram as partículas recobertas pela matriz, indicando que a trinca percorreu pela matriz ao redor das partículas, em concordância com os achados na literatura. [9, 10]

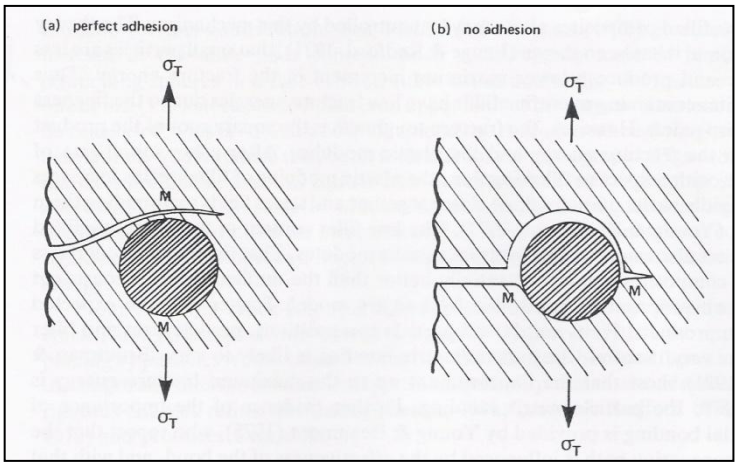

Figura 6.4 – Propagação da trinca em compósitos resinosos com perfeita adesão entre partícula de carga e matriz resinosa (a) e sem esta adesão (b), sendo que σ_T representa uma carga de tração e M indica a matriz polimérica. Fonte: Lloyd e Mitchell [46] The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. J Oral Rehabil. 1984; 11(3):257-72

6.8 Considerações finais

De forma geral, os resultados da presente pesquisa indicaram que as partículas grandes do compósito C1,9 foram mais efetivas em promover a deflexão da trinca, o que elevou o fator de intensidade de tensão (K_I), resultando em um material mais tenaz (K_{Ic}). No entanto, quando comparado com os valores de K_{Ic} do esmalte (1,8 a 2,4 MPa·m^{0,5}) e da dentina (2,3 MPa·m^{0,5}), os valores de K_{Ic} dos compósitos resinosos experimentais foram inferiores (1,2 a 1,4 MPa·m^{0,5}), o que enfatiza a necessidade de mais pesquisas para o desenvolvimento de materiais com valores de K_{Ic} similares às das estruturas dentais. [110, 111]

Com relação à suscetibilidade dos compósitos ao SCG, com base nos valores de *n* foi possível verificar que as distribuições granulométricas mais amplas dos compósitos C0,5 e C1,9 proporcionaram uma menor degradação da resistência e, consequentemente, maior longevidade, devido ao maior empacotamento da fase dispersa. As partículas pequenas do compósito C0,5 favoreceram a resistência frente ao carregamento cíclico, provavelmente devido ao seu comportamento viscoelástico que proporcionou uma maior perda de energia de fratura e um atraso no restabelecimento desta energia, retardando a fratura.

Em vista dos resultados, fica evidente que a formulação da fase dispersa de compósitos resinosos é algo complexo. Parece consenso na literatura que distribuições amplas são desejáveis, o que concorda com os achados deste estudo. Além disso, dentre os materiais avaliados, a presença de partículas com d_{50} = 1,9 µm é interessante como mecanismo de tenacificação. Por outro lado, compósitos com d_{50} = 0,5 µm proporcionaram um maior limite de fadiga. Assim, torna-se intuitivo considerar que fases dispersas com distribuições multi-modais poderiam apresentar vantagens sob o ponto de vista mecânico e, portanto, deveriam ser empregadas em novas formulações.

7 CONCLUSÕES

Os diferentes tamanhos de partículas de carga influenciaram a tenacidade à fratura, os parâmetros de crescimento subcrítico de trinca, a longevidade estimada pelo diagrama SPT e o limite de fadiga cíclica dos compósitos resinosos experimentais testados. Portanto, a hipótese nula foi rejeita para estas propriedades e parâmetros. Por outro lado, a hipótese nula foi aceita para os parâmetros de Weibull e as resistências à flexão inicial (RFI), pois os diferentes tamanhos de partículas não promoveram diferenças significativas nestes valores.

REFERÊNCIAS [1]

1 Brunthaler A, Konig F, Lucas T, Sperr W, Schedle A. Longevity of direct resin composite restorations in posterior teeth. Clin Oral Investig. 2003 Jun;7(2):63-70.

2 van Dijken JW. Direct resin composite inlays/onlays: an 11 year follow-up. J Dent. 2000 Jul;28(5):299-306.

3 Van Nieuwenhuysen JP, D'Hoore W, Carvalho J, Qvist V. Long-term evaluation of extensive restorations in permanent teeth. J Dent. 2003 Aug;31(6):395-405.

4 Collins CJ, Bryant RW, Hodge KL. A clinical evaluation of posterior composite resin restorations: 8-year findings. J Dent. 1998 May;26(4):311-7.

5 Opdam NJ, Loomans BA, Roeters FJ, Bronkhorst EM. Five-year clinical performance of posterior resin composite restorations placed by dental students. J Dent. 2004 Jul;32(5):379-83.

6 Baudin C, Osorio R, Toledano M, de Aza S. Work of fracture of a composite resin: fracture-toughening mechanisms. J Biomed Mater Res A. 2009 Jun;89(3):751-8.

7 Pick B, Meira JB, Driemeier L, Braga RR. A critical view on biaxial and short-beam uniaxial flexural strength tests applied to resin composites using Weibull, fractographic and finite element analyses. Dent Mater. 2010 Jan;26(1):83-90.

8 Rodrigues SA, Jr., Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. Dent Mater. 2008 Mar;24(3):426-31.

9 Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and toughening mechanisms of resin-based dental composites: effects of hydration and post-cure heat treatment. Dent Mater. 2009 Jun;25(6):760-70.

10 Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. Mechanistic aspects of fatigue crack growth behavior in resin based dental restorative composites. Dent Mater. 2009 Jul;25(7):909-16.

[1] De acordo com o Estilo Vancouver.

11 Shah MB, Ferracane JL, Kruzic JJ. R-curve behavior and micromechanisms of fracture in resin based dental restorative composites. J Mech Behav Biomed Mater. 2009 Oct;2(5):502-11.

12 Baran GR, McCool JI, Paul D, Boberick K, Wunder S. Weibull models of fracture strengths and fatigue behavior of dental resins in flexure and shear. J Biomed Mater Res. 1998 Fall;43(3):226-33.

13 Rodrigues SA, Jr., Scherrer SS, Ferracane JL, Della Bona A. Microstructural characterization and fracture behavior of a microhybrid and a nanofill composite. Dent Mater. 2008 Sep;24(9):1281-8.

14 Drummond JL. Degradation, fatigue, and failure of resin dental composite materials. J Dent Res. 2008 Aug;87(8):710-9.

15 Loughran GM, Versluis A, Douglas WH. Evaluation of sub-critical fatigue crack propagation in a restorative composite. Dent Mater. 2005 Mar;21(3):252-61.

16 Fischer H, Rentzsch W, Marx R. R-curve behavior of dental ceramic materials. J Dent Res. 2002 Aug;81(8):547-51.

17 Kruzic JJ, Nalla RK, Kinney JH, Ritchie RO. Crack blunting, crack bridging and resistance-curve fracture mechanics in dentin: effect of hydration. Biomater. 2003 Dec;24(28):5209-21.

18 Scherrer SS, Denry IL, Wiskott HW. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. Dent Mater. 1998 Jul;14(4):246-55.

19 Rosa V, Yoshimura HN, Pinto MM, Fredericci C, Cesar PF. Effect of ion exchange on strength and slow crack growth of a dental porcelain. Dent Mater. 2009 Jun;25(6):736-43.

20 Yoshimura HN, Pinto MM, Gonzaga CC, Cesar PF. Efeitos do acondicionamento de uma porcelana dentária em meio de saliva artificial na resistência mecânica e previsão do tempo de vida. Cerâmica. 2009;55(334):190-8.

21 Sudreau F, Olagnon C, Fantozzi G. Lifetime prediction of ceramics - importance of the test tethod. Ceram Int. 1994;20(2):125-35.

22 McCool JI, Boberick KG, Baran GR. Lifetime predictions for resin-based composites using cyclic and dynamic fatigue. J Biomed Mater Res. 2001 May 1;58(3):247-53.

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

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

25 Munz D, Fett T. Ceramics: mechanical properties, failure behaviour, materials selection. 1 ed. Berlin: Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1999.

26 McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. Dent Mater. 1986 Aug;2(4):139-42.

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

28 Braem M, Lambrechts P, Vanherle G. Clinical relevance of laboratory fatigue studies. J Dent. 1994 Apr;22(2):97-102.

29 Ferracane JL, Greener EH. The effect of resin formulation on the degree of conversion and mechanical properties of dental restorative resins. J Biomed Mater Res. 1986 Jan;20(1):121-31.

30 Ilie N, Hickel R. Investigations on mechanical behaviour of dental composites. Clin Oral Investig. 2009 Dec;13(4):427-38.

31 Tanimoto Y, Kitagawa T, Aida M, Nishiyama N. Experimental and computational approach for evaluating the mechanical characteristics of dental composite resins with various filler sizes. Acta Biomater. 2006 Nov;2(6):633-9.

32 Kim KH, Ong JL, Okuno O. The effect of filler loading and morphology on the mechanical properties of contemporary composites. J Prosthet Dent. 2002 Jun;87(6):642-9.

33 Rodrigues Junior SA, Zanchi CH, Carvalho RV, Demarco FF. Flexural strength and modulus of elasticity of different types of resin-based composites. Braz Oral Res. 2007 Jan-Mar;21(1):16-21.

34 Braem M, Finger W, Van Doren VE, Lambrechts P, Vanherle G. Mechanical properties and filler fraction of dental composites. Dent Mater. 1989 Sep;5(5):346-8.

35 Li Y, Swartz ML, Phillips RW, Moore BK, Roberts TA. Effect of filler content and size on properties of composites. J Dent Res. 1985 Dec;64(12):1396-401.

36 Miyasaka T. Effect of shape and size of silanated fillers on mechanical properties of experimental photo cure composite resins. Dent Mater J. 1996 Dec;15(2):98-110.

37 Kalliyana Krishnan V, Yamuna V. Effect of initiator concentration, exposure time and particle size of the filler upon the mechanical properties of a light-curing radiopaque dental composite. J Oral Rehabil. 1998 Oct;25(10):747-51.

38 Suzuki S, Leinfelder KF, Kawai K, Tsuchitani Y. Effect of particle variation on wear rates of posterior composites. Am J Dent. 1995 Aug;8(4):173-8.

39 Janssen M, Zuidema J, Wanhill R. Fracture mechanics. 2ed. New York: Spon Press; 2004.

40 Scherrer SS, Wiskott AH, Coto-Hunziker V, Belser UC. Monotonic flexure and fatigue strength of composites for provisional and definitive restorations. J Prosthet Dent. 2003 Jun;89(6):579-88.

41 Montes GG, Draughn RA. Slow crack propagation in composite restorative materials. J Biomed Mater Res. 1987 May;21(5):629-42.

42 Vaidyanathan J, Vaidyanathan TK. Flexural creep deformation and recovery in dental composites. J Dent. 2001 Nov;29(8):545-51.

43 Araújo RP, Sartori R, Ribeiro ALR, Vaz LG. Estudo da fratura em implantes/componentes metálicos de titânio. Revista de Odontologia da UNESP. 2005 34(3):154.

44 Lange FF, Radford KC. Fracture Energy of an Epoxy Composite System. J Mater Sci. 1971 6:1197-203.

45 Quinn GD. Fractography of ceramics and glasses. Washington: U.S. Government Printing Office; 2007.

46 Lloyd CH, Mitchell L. The fracture toughness of tooth coloured restorative materials. J Oral Rehabil. 1984 May;11(3):257-72.

47 Mecholsky JJ, Jr. Fracture mechanics principles. Dent Mater. 1995 Mar;11(2):111-2.

48 Braem MJ, Davidson CL, Lambrechts P, Vanherle G. In vitro flexural fatigue limits of dental composites. J Biomed Mater Res. 1994 Dec;28(12):1397-402.

49 Barsoum MW. Fundamental of ceramics. Singapure: McGraw Hill; 1997.

50 Wachtman JB, Capps W, Mandel J. Biaxial flexure tests of ceramic substrates. J Mater. 1972;7(2):188-94.

51 Ferracane JL, Antonio RC, Matsumoto H. Variables affecting the fracture toughness of dental composites. J Dent Res. 1987 Jun;66(6):1140-5.

52 Fujishima A, Ferracane JL. Comparison of four modes of fracture toughness testing for dental composites. Dent Mater. 1996 Jan;12(1):38-43.

53 ASTM E 399-09. Standard test method for linear-elastic plane-strain fracture toughness K_{Ic} of metallic materials. 2009.

54 Kvam K, Hero H, Oilo G. Fracture toughness measurements of some dental core ceramics: a methodologic study. Scand J Dent Res. 1991 Dec;99(6):527-32.

55 Sigl LS. Microcrack toughening in brittle materials containing weak and strong interfaces. Acta Materialia. 1996 Sep;44(9):3599-609.

56 Kim KH, Park JH, Imai Y, Kishi T. Microfracture mechanisms of dental resin composites containing spherically-shaped filler particles. J Dent Res. 1994 Feb;73(2):499-504.

57 Kelly JR. Perspectives on strength. Dent Mater. 1995 Mar;11(2):103-10.

58 Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. Dent Mater. 1993 Jul;9(4):269-73.

59 Lohbauer U, Petschelt A, Greil P. Lifetime prediction of CAD/CAM dental ceramics. J Biomed Mater Res. 2002;63(6):780-5.

60 Morena R, Beaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. J Dent Res. 1986 Jul;65(7):993-7.

61 Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue characteristics of a high-strength porcelain. Int J Prosthodont. 1994 May-Jun;7(3):253-7.

62 Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain. Int J Prosthodont. 1994 Nov-Dec;7(6):549-53.

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

64 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.

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

66 Zeng K, Breder K, Rowcliffe D. Comparison of slow crack growth behaviour in alumina and SiC-whisker-reinforced alumina. J Am Ceram Soc. 1993;76:1673-80.

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

68 Benzaid R, Chevalier J, Saadaoui M, Fantozzi G, Nawa M, Diaz LA, et al. Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications. Biomater. 2008 Sep;29(27):3636-41.

69 Taskonak B, Griggs JA, Mecholsky JJ, Jr., Yan JH. Analysis of subcritical crack growth in dental ceramics using fracture mechanics and fractography. Dent Mater. 2008 May;24(5):700-7.

70 Mitov G, Lohbauer U, Rabbo MA, Petschelt A, Pospiech P. Investigations of subcritical crack propagation of the Empress 2 all-ceramic system. Dent Mater. 2008 Feb;24(2):267-73.

71 Choi SR, Nemeth NN, Gyekenyesi JP. Exponential slow crack growth of glass and advanced ceramics - dynamic fatigue. Fatigue Fract Eng Mater Struct 2005;28:489-97.

72 ASTM C 1368-01 Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature. 2001 15:1-9.

73 Lin CKJ, Jenkins MG, Ferber MK. Tensile dynamic and static fatigue relations for HIPed silicon nitrite at elevated temperatures. J Eur Ceram Soc. 1993;12:3-13.

74 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.

75 Stephens RI, Fuchs HO. Metal fatigue in engineering 2ed. Nova York: John Wiley & Sons; 2001.

76 Draughn RA. Compressive fatigue limits of composite restorative materials. J Dent Res. 1979 Mar;58(3):1093-6.

77 Takeshige F, Kawakami Y, Hayashi M, Ebisu S. Fatigue behavior of resin composites in aqueous environments. Dent Mater. 2007 Jul;23(7):893-9.

78 Weibull W. A statistical distribution function of wide applicability. J Appl Mech. 1951;18:293-7.

79 Beun S, Glorieux T, Devaux J, Vreven J, Leloup G. Characterization of nanofilled compared to universal and microfilled composites. Dent Mater. 2007 Jan;23(1):51-9.

80 Curtis AR, Shortall AC, Marquis PM, Palin WM. Water uptake and strength characteristics of a nanofilled resin-based composite. J Dent. 2008 Mar;36(3):186-93.

81 Mitra SB, Wu D, Holmes BN. An application of nanotechnology in advanced dental materials. J Am Dent Assoc. 2003 Oct;134(10):1382-90.

82 Turssi CP, Ferracane JL, Ferracane LL. Wear and fatigue behavior of nano-structured dental resin composites. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006 Jul;78(1):196-203.

83 Soderholm KJ. Relationship between compressive yield strength and filler fractions of PMMA composites. Acta Odontol Scand. 1982;40(3):145-50.

84 Chawla N, Andres C, Jones JW, Allison JE. Effect of SiC volume fraction and particle size on the fatigue resistance of a 2080 Al/SiCp composite. Metal Mater Transact a-Physic Metal Mater Sci. 1998 Nov;29(11):2843-54.

85 Truong VT, Cock DJ, Padmanathan N. Fatigue crack-propagation in posterior dental composites and prediction of clinical wear. J Appl Biomater. 1990 Spr;1(1):21-30.

86 Truong VT, Tyas MJ. Prediction of in vivo wear in posterior composite resins: a fracture mechanics approach. Dent Mater. 1988 Dec;4(6):318-27.

87 Lohbauer U, Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A. Strength and fatigue performance versus filler fraction of different types of direct dental restoratives. J Biomed Mater Res B Appl Biomater. 2006 Jan;76(1):114-20.

88 Lohbauer U, von der Horst T, Frankenberger R, Kramer N, Petschelt A. Flexural fatigue behavior of resin composite dental restoratives. Dent Mater. 2003 Jul;19(5):435-40.

89 Sideridou ID, Karabela MM, Spyroudi CS. Dynamic mechanical analysis of a hybrid and a nanohybrid light-cured dental resin composite. J Biomater Sci Polym Ed. 2009 20(12):1797-808.

90 Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. Dent Mater. 1986 Apr;2(2):58-62.

91 Ferracane JL, Berge HX, Condon JR. In vitro aging of dental composites in water--effect of degree of conversion, filler volume, and filler/matrix coupling. J Biomed Mater Res. 1998 Dec 5;42(3):465-72.

92 Kawakami Y, Takeshige F, Hayashi M, Ebisu S. Fatigue of tooth-colored restoratives in aqueous environment. Dent Mater J. 2007 Jan;26(1):1-6.

93 Silva AP, Segadães AM, Devezas TC. Aplicação de métodos estatísticos na otimização da densidade de empacotamento de distribuições de pós de alumina. Cerâmica. 2004 50:345-54.

94 Bonilla ED, Mardirossian G, Caputo AA. Fracture toughness of posterior resin composites. Quintessence Int. 2001 Mar;32(3):206-10.

95 Ferracane JL, Berge HX. Fracture toughness of experimental dental composites aged in ethanol. J Dent Res. 1995 Jul;74(7):1418-23.

96 ISO 6872: Dentistry - dental ceramics. International Organization for Standards. 1999.

97 Chung SM, Yap AU, Koh WK, Tsai KT, Lim CT. Measurement of Poisson's ratio of dental composite restorative materials. Biomater. 2004 Jun;25(13):2455-60.

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

99 Twiggs SW, Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD. Cyclic fatigue of a model feldspathic porcelain. Dent Mater. 1995 Jul;11(4):273-6.

100 Kim KH, Okuno O. Microfracture behaviour of composite resins containing irregular-shaped fillers. J Oral Rehabil. 2002 Dec;29(12):1153-9.

101 Manhart J, Kunzelmann KH, Chen HY, Hickel R. Mechanical properties of new composite restorative materials. J Biomed Mater Res. 2000;53(4):353-61.

102 Lloyd CH, Iannetta RV. The fracture toughness of dental composites. I. The development of strength and fracture toughness. J Oral Rehabil. 1982 Jan;9(1):55-66.

103 Ortengren U, Wellendorf H, Karlsson S, Ruyter IE. Water sorption and solubility of dental composites and identification of monomers released in an aqueous environment. J Oral Rehabil. 2001 Dec;28(12):1106-15.

104 Gu YW, Yap AU, Cheang P, Kumar R. Spheroidization of glass powders for glass ionomer cements. Biomater. 2004 Aug;25(18):4029-35.

105 Lohbauer U, Kramer N, Petschelt A, Frankenberger R. Correlation of in vitro fatigue data and in vivo clinical performance of a glassceramic material. Dent Mater. 2008 Jan;24(1):39-44.

106 Drummond JL. Cyclic fatigue of composite restorative materials. J Oral Rehabil. 1989 Sep;16(5):509-20.

107 McCabe JF, Carrick TE, Chadwick RG, Walls AW. Alternative approaches to evaluating the fatigue characteristics of materials. Dent Mater. 1990 Jan;6(1):24-8.

108 Broutman LJ, Sahu S. The effect of interfacial bonding on the toughness of glass filled polymers. Mater Sci Eng. 1971;8:98-107.

109 Mallick PK, Broutman LJ. Mechanical and fracture behavior of glass bead filled epoxy composites. Mater Sci Eng. 1975;18(1):63-73.

110 Bajaj D, Arola DD. On the R-curve behavior of human tooth enamel. Biomater. 2009 Aug;30(23-24):4037-46.

111 Yan J, Taskonak B, Mecholsky JJ, Jr. Fractography and fracture toughness of human dentin. J Mech Behav Biomed Mater. 2009 Oct;2(5):478-84.