



Universidade Federal do ABC



**DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS CERÂMICOS INFILTRADOS  
POR VIDRO PARA APLICAÇÃO EM RESTAURAÇÃO DENTÁRIA**

**AFONSO CHIMANSKI**

**DISSERTAÇÃO APRESENTADA COMO PARTE DOS  
REQUISITOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE  
MESTRE EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS**

**Linha de Pesquisa: Materiais Funcionais**

**ORIENTADOR:**

**HUMBERTO NAUYUKI YOSHIMURA**

**SANTO ANDRÉ**

**2013**

*Aos meus pais, Isidio e Zelia Chimanski;  
à minha noiva, Gabriela D'Avila Brönstrup;  
e ao meu irmão, Emanuel Vicente Chimanski;  
meus melhores amigos, minha família, meus incentivadores.*

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente a Deus, por toda Sua providência durante esse trabalho, possibilitando o seu término.

A todos que participaram de alguma forma neste trabalho, tornando possível sua conclusão, registro aqui meu muito obrigado!

Ao Prof. Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura, que dedicou horas de seu tempo para me orientar e ensinar diversas coisas e, ainda com paciência, ensinar novamente o que eu já havia esquecido. Obrigado pelo exemplo de profissionalismo, dedicação e competência.

Ao Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar da Faculdade de Odontologia da USP, bem como aos seus alunos Karen Akemi Fukushima, Erick de Lima e Stephanie Favero, e à colega Mariana Fatobene Ando pelo auxílio no desenvolvimento de parte do trabalho.

Aos técnicos dos laboratórios da UFABC, em especial Wilson Sousa, Lilian Cristina Soares Silva, Rogério Ramos de Sousa Júnior e Arnaldo Soares Filho, que mesmo nos tempos de greve, abriram as portas do laboratório para que a pesquisa não fosse interrompida. E ao técnico Alisson da Central Experimental Multiusuários, por sempre solucionar os problemas de equipamentos tornando as medidas possíveis.

Aos alunos de iniciação científica Denis Takahashi, Roberto Silva de Andrade, Amanda Martins Jordão, Thaif Augusto Gomes Ferreira e Giselaíne Alves, que me auxiliaram diretamente no desenvolvimento desse trabalho.

Aos colegas da pós-graduação, em especial Cícero Inácio da Silva Filho e Vinicius Augusto Dal Bello Lindo com os quais dediquei horas de estudos nas disciplinas da pós-graduação.

À FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelas bolsas e pelos financiamentos para a realização desta pesquisa.

A toda a minha família e amigos que me incentivaram e encorajaram durante esse trabalho.

# **DESENVOLVIMENTO DE BIOCOMPÓSITOS CERÂMICOS INFILTRADOS POR VIDRO PARA APLICAÇÃO EM RESTAURAÇÃO DENTÁRIA**

**Afonso Chimanski**

## **RESUMO**

O objetivo deste trabalho foi desenvolver biocompósitos cerâmicos infiltrados com vidro com elevadas transmissão óptica, para aplicação em próteses dentárias, por meio da compatibilização das características ópticas das fases presentes na microestrutura, para minimização do espalhamento da luz, empregando uma estratégia sistematizada para o desenvolvimento dos vidros por meio do emprego de um software simulador de propriedades. Para tal, foi empregado o software SciGlass para estimar o efeito de vários óxidos na viscosidade e no índice de refração de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Com base nas simulações, foram confeccionados vidros deste sistema com adições de diferentes teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CeO}_2$ , por meio de fusão de óxidos entre 1500 e 1600°C. Foram realizados estudos de infiltração dos vidros em pré-formas porosas de alumina em temperaturas de até 1200°C, para preparação dos compósitos. Os materiais preparados foram caracterizados empregando-se técnicas de DRX, MEV-EDS, refratômetro, espectrofotômetro e ensaio de flexão em quatro pontos. Os vidros preparados apresentaram elevados índices de refração variando entre 1,69 e 1,78, próximos ao da alumina. As adições de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{CeO}_2$  favoreceram o processo de infiltração do vidro na pré-forma. No vidro remanescente da infiltração ocorreu devitrificação, mas o vidro infiltrado na pré-forma permaneceu amorfo. Os compósitos preparados com vidros com altos teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , contendo ou não  $\text{CaO}$ , apresentaram elevadas transmitâncias. A adição de  $\text{CeO}_2$  diminuiu significativamente a translucidez. Estes resultados foram interpretados por meio dos coeficientes de absorção e espalhamento determinados pela teoria de Kubelka-Munk. Os valores de resistência à flexão dos compósitos foram de cerca de 330 MPa. A abordagem proposta possibilitou desenvolver vidros de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-(CaO)}$  que resultaram em compósitos com translucidez significativamente maior do que a do compósito similar comercial.

# **DEVELOPMENT OF CERAMIC BIOCOMPOSITES INFILTRATED BY GLASS FOR APPLICATION IN DENTAL RESTORATION**

**Afonso Chimanski**

## **ABSTRACT**

The aim of this study was to develop ceramic biocomposites infiltrated with glass with high optical transmission for use in dental prostheses, through the matching of the optical characteristics of the phases present in the microstructure to minimize the light scattering by employing a systematic strategy for the development of glasses using a software of property predictions. To this end, the SciGlass software was used to calculate the effects of various oxides on the viscosity and the refractive index of glasses of the system  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Based on the predictions, the glasses of this system with additions of different amounts of  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{CeO}_2$  were prepared through the melting of oxides between 1500 and 1600°C. Studies of glass infiltration into porous alumina preforms at temperatures up to 1200°C were conducted to prepare the composites. The materials were characterized using the techniques of XRD, SEM-EDS, refractometer, spectrophotometer and four-point bending test. The prepared glasses had high refractive indices ranging between 1.69 and 1.78, close to the alumina. The additions of  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  and  $\text{CeO}_2$  enhanced the infiltration of the glass in the preform. Devitrification occurred in the remaining glass of infiltration, but the glass infiltrated in the preform remained amorphous. The composites prepared with glasses with high  $\text{B}_2\text{O}_3$  contents, with or without  $\text{CaO}$ , presented high transmittances. The addition of  $\text{CeO}_2$  decreased significantly the translucency. These results were interpreted using the absorption and scattering coefficients determined by the Kubelka-Munk theory. The values of flexural strength of the composites were about 330 MPa. The proposed approach allowed to develop glasses of  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2\text{-(CaO)}$  which resulted in composites having translucency significantly higher than the similar commercial composite.

## SUMÁRIO

	Página
<b>1 INTRODUÇÃO</b>	8
<b>2 OBJETIVOS</b>	12
<b>3 REVISÃO DA LITERATURA</b>	13
3.1. BIOMATERIAIS	13
3.2 PORCELANAS	14
3.2 VITROCERÂMICAS PRENSADAS A QUENTE	15
3.3 CERÂMICAS POLICRISTALINAS	17
3.3.1 Alumina	17
3.3.2 Zircônia	18
3.4 COMPÓSITOS INFILTRADOS POR VIDRO	19
3.5 PRÉ-FORMA CERÂMICA POROSA	20
3.6 VIDROS	21
3.7 INFILTRAÇÃO	27
3.8 MOLHABILIDADE	30
3.9 OUTROS FATORES QUE INFLUENCIAM A INFILTRAÇÃO	33
3.10 RETRAÇÃO EM COMPÓSITOS	34
3.11 PROPRIEDADES MECÂNICAS	36
3.12 PROPRIEDADES ÓPTICAS	41
<b>4 ESTUDO PRÉVIO COM DADOS DA LITERATURA</b>	47
4.1 SOFTWARE SciGLASS	47
4.2 SIMULAÇÕES DE PROPRIEDADES DE VIDROS	48
<b>5 MATERIAIS E MÉTODOS</b>	54
5.1 DESIGN DAS COMPOSIÇÕES DOS VIDROS	54
5.2 CONFECÇÃO DOS VIDROS	60
5.3 PREPARAÇÃO DOS COMPÓSITOS	61
5.3.1 PROCESSO DE INFILTRAÇÃO	62
5.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZAÇÃO	63
<b>6 RESULTADOS E DISCUSSÃO</b>	66
6.1 CARACTERÍSTICAS DOS VIDROS	66

6.2	PROCESSO DE INFILTRAÇÃO DOS COMPÓSITOS .....	74
6.3	DEVITRIFICAÇÃO DO VIDRO DURANTE A INFILTRAÇÃO .....	80
6.4	MICROESTRUTURA DOS COMPÓSITOS .....	84
6.5	CARACTERIZAÇÃO ÓPTICA DOS COMPÓSITOS.....	90
6.6	CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DOS COMPÓSITOS .....	102
<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>106</b>
	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>109</b>

## 1 INTRODUÇÃO

A preocupação com a aparência sempre foi pertinente à população e mais recentemente a busca por um sorriso harmonioso tem impulsionado a odontologia na busca por procedimentos que melhorem a estética das restaurações e próteses utilizadas (Guerra et al., 2007; Henriques et al., 2008).

Existem diversos tipos de materiais e sistemas totalmente cerâmicos para confecção de próteses, mas nenhum deles é aplicável a toda e qualquer situação clínica (Conrad et al., 2007). As cerâmicas odontológicas podem ser divididas em três principais grupos: materiais predominantemente vítreos; compósitos; e cerâmicas policristalinas. Usualmente, os materiais predominantemente vítreos são os que apresentam as melhores características estéticas, enquanto que as cerâmicas policristalinas apresentam as maiores resistências mecânicas (Kelly, 2004).

As restaurações e próteses dentárias totalmente cerâmicas, as quais podem ser compostas por uma infraestrutura cerâmica resistente recoberta por porcelana (arranjo em duas camadas), como ilustrado na FIG. 1.1, apresentam-se como principais alternativas para reconstrução dentária e seu uso tem crescido muito recentemente, pois, além de apresentarem boa resistência mecânica, em geral, elas mimetizam melhor o dente natural, quando comparadas às tradicionais restaurações metalocerâmicas (com infraestrutura metálica recoberta com porcelana), tornando-a de elevada qualidade estética (Henriques et al., 2008; Gonzaga, 2007).

Apesar das cerâmicas serem conhecidas já a milhares de anos, somente em 1774 foi desenvolvida a primeira prótese de cerâmica (porcelana), pois até então estas eram feitas de marfim (Gomes et al., 2008). Desde então, diversos sistemas foram desenvolvidos, como coroas ocas de porcelana sobre lâminas de platina, próteses parciais fixas em cerâmicas, que foram denominadas coroas de jaquetas, coroas totais e próteses parciais fixas. Para a confecção destes sistemas também foram desenvolvidos diversos materiais, como



porcelanas feldspáticas, porcelana com leucita, alumina, vidros e cerâmicas infiltradas por vidros, também conhecidas como compósitos (Henriques et al., 2008; Gomes et al., 2008).

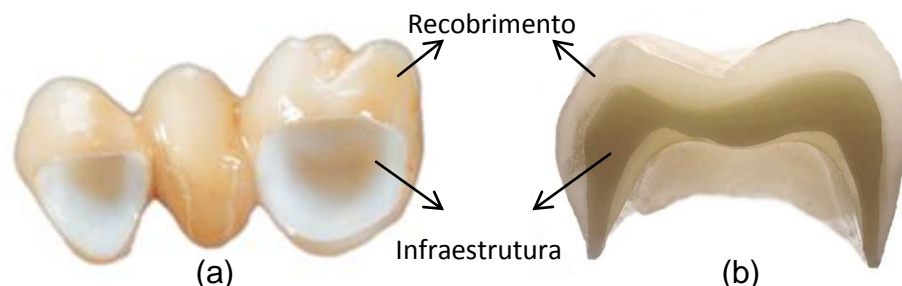


FIGURA 1.1 – Prótese parcial fixa em duas camadas (a) de três elementos<sup>1</sup>; (b) seção transversal<sup>2</sup>.

A alumina vem sendo utilizada como material de infraestrutura em coroas unitárias anteriores e posteriores (FIG. 1.2) para restauração de dentes naturais e sobre implantes e próteses. Através da infiltração de vidro em uma pré-forma porosa de alumina parcialmente sinterizada, obtém-se um compósito cerâmica-vidro, que apresenta boas propriedades ópticas e mecânicas e possibilita substituir, em algumas situações clínicas, as próteses metalocerâmicas e, ainda, resulta em boa adaptação marginal, similar à das coroas em liga de ouro. De início, foi utilizada em próteses sem metal e posteriormente em *inlays* (que não recobrem as cúspides, ou pontas do dente) e *onlays* (que recobrem as cúspides) (FIG. 1.2). Nos compósitos infiltrados por vidro existem duas fases que são entrelaçadas e contínuas, as quais dificultam a formação e propagação de trincas; o vidro, além de reduzir a porosidade, diminui as irregularidades superficiais. Além da alumina, são empregadas pré-formas de espinélio ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ) e alumina tenacificada com zircônia para confecção de compósitos de cerâmica infiltrada com vidro. O sistema comercial mais conhecido que utiliza esses compósitos é chamado de In-Ceram<sup>®</sup> da empresa Vita Zahnfabrik (Guerra, 2007; Henriques, 2008; Gonzaga, 2007; Gomes, 2008).

<sup>1</sup> Imagem extraída de <[http://www.dentsply.com.br/hotsite/cercon/vantagens\\_livredemetal.html](http://www.dentsply.com.br/hotsite/cercon/vantagens_livredemetal.html)> acessada em: 2 dez. 2012.

<sup>2</sup> Imagem extraída de <<http://www.dentalproductsreport.com/dental/article/promote-your-material-choice>> acessada em: 23 ago. 2013.



FIGURA 1.2 - Alcance de próteses dos tipos *inlay*, *onlay* e coroa<sup>3</sup>.

Apesar das boas características, os compósitos cerâmicos infiltrados com vidro ainda apresentam limitações quanto às propriedades ópticas e mecânicas em decorrência das dificuldades de compatibilidade entre as fases envolvidas e do processo de infiltração do vidro na pré-forma cerâmica. Uma das principais dificuldades de desenvolvimento de cerâmicas para infraestruturas é obter materiais que apresentem simultaneamente elevada resistência mecânica e alta translucidez. Nos compósitos, a dificuldade de se alcançar elevada translucidez está relacionada com o espalhamento da luz nas interfaces entre as diferentes fases (Pinto, 2009). O desenvolvimento de vidros que apresentem índices de refração próximos aos das cerâmicas empregadas nas pré-formas pode possibilitar a obtenção de compósitos mais translúcidos.

Usualmente, os compósitos de cerâmica-vidro são processados por meio de infiltração espontânea do vidro, mas uma desvantagem deste processo é a dificuldade em se conseguir infiltração completa do vidro na pré-forma, o que resulta em uma porosidade remanescente relativamente alta no compósito, em torno de 5% (Gonzaga, 2007). Poros usualmente são indesejáveis, pois tendem a diminuir a resistência mecânica do material, agindo como concentradores de tensões, o que causa a fratura pela propagação de trincas (Gonzaga, 2007). Além disso, eles são as principais heterogeneidades ópticas que causam forte espalhamento da luz, reduzindo a transmitância de luz no material (Yoshimura et al., 2009).

Para obtenção dos compósitos são utilizados vidros de boro-aluminossilicato com óxido de lantânio (Wang et al., 2007; Lee et al., 1997; Wolf, 1993). A faixa de composição do vidro comercial para infiltração em pré-forma de

<sup>3</sup> Imagem extraída de <[http://odontologiacomcarinho.blogspot.com.br/2011\\_11\\_01\\_archive.html](http://odontologiacomcarinho.blogspot.com.br/2011_11_01_archive.html)>, acessada em: 23 ago. 2013.

alumina (sistema Vita In-Ceram<sup>®</sup>) é descrita como sendo: 14 a 17% SiO<sub>2</sub>, 12 a 15% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 14 a 17% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 39 a 48% de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 3 a 5% de TiO<sub>2</sub>, 2 a 4% de CaO e 2 a 5% de CeO<sub>2</sub> (% em massa) (Duarte, 2009). Neste sistema complexo multicomponente aparentemente não existem relatos sobre a influência de cada óxido na composição química do vidro, nas propriedades do próprio vidro, como índice de refração e viscosidade, ou do compósito obtido.

Os efeitos de alguns óxidos na composição descrita acima podem ser inferidos por trabalhos reportados na literatura de vidros com composições próximas, que mostraram que a adição de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e/ou TiO<sub>2</sub> em composições de aluminossilicatos, sem adições de óxidos alcalinos ou alcalinos terrosos, possibilitam obter vidros com altos valores de índice de refração e módulo de elasticidade (Makishima et al., 1978). A obtenção de vidros com elevados índices de refração é importante para diminuir as diferenças com os índices de refração das cerâmicas das pré-formas. Entretanto os efeitos dos outros óxidos (como, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, CaO e CeO<sub>2</sub>) não estão claros.

O desconhecimento sobre as funções dos óxidos nos vidros dificultam o desenvolvimento de compósitos com propriedades otimizadas. Além disso, notou-se na literatura intensa investigação do comportamento mecânico de compósitos de cerâmica infiltrada com vidro, enquanto que o comportamento óptico não foi muito investigado.

Neste trabalho foi dado enfoque em compósitos cerâmicos infiltrados com vidro, pois têm potencial de apresentarem boas propriedades mecânicas, além de melhor mimetização do dente natural e maior adaptação marginal (ajuste interno), o que é devido à baixa retração durante o processo de infiltração do vidro na pré-forma, resultando em um material com baixas distorções dimensionais (Koutayas, 1999; Qualtrough et al., 1997; Lim et al., 2012; Lee et al., 1997).

## 2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi desenvolver compósitos cerâmicos infiltrados com vidro com elevadas transmissão óptica para aplicação em próteses dentárias, por meio da compatibilização das características ópticas das fases presentes na microestrutura para minimização do espalhamento da luz, empregando uma estratégia sistematizada para o desenvolvimento dos vidros por meio do emprego de um software simulador de propriedades.

Os objetivos específicos foram:

- a) projetar as composições dos vidros com base na previsão da viscosidade e índice de refração com o software SciGlass, visando obter vidros com elevados índices de refração e baixas temperaturas na viscosidade de infiltração;
- b) desenvolver vidros a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  por meio de fusão, com índices de refração compatíveis com as fases cerâmicas de reforço dos compósitos, que possibilitem preparar biocompósitos cerâmicos infiltrados com elevadas transmissão óptica para aplicação em próteses dentárias, além de apresentarem características adequadas para os processos de infiltração e propriedades mecânicas;
- c) desenvolver compósitos cerâmicos infiltrados com vidro espontaneamente;
- d) caracterizar a microestrutura e as propriedades ópticas e mecânicas dos compósitos; e
- e) estudar e compreender os fenômenos ópticos de espalhamento da luz dos novos compósitos desenvolvidos por meio do modelo de Kubelka-Munk.

### **3 REVISÃO DA LITERATURA**

Neste capítulo são abordados temas referentes a alguns tipos de materiais utilizados em próteses dentárias, características de compósitos e do processo de infiltração e, por fim, propriedades mecânicas e ópticas.

#### **3.1. Biomateriais**

O desenvolvimento de biomateriais tem levado em conta a obtenção de uma combinação satisfatória de propriedades físicas próximas àquelas do tecido substituído, visando sempre resultar num material de baixa resposta tóxica para o hospedeiro (Oréfice et al., 2006). Segundo Willians (1987), biomateriais são toda substância ou combinação de substâncias naturais ou sintéticas, exceto fármacos, que podem ser usados durante qualquer período de tempo, como parte ou como sistemas que tratem, aumentem ou substituam quaisquer tecidos, órgãos ou funções do corpo.

A habilidade de um biomaterial exercer sua função com uma resposta apropriada no hospedeiro em uma aplicação em específica é definida como biocompatibilidade (Willians, 1987). Infelizmente, não existe uma definição precisa ou uma medida exata de biocompatibilidade (Ratner et al., 2004). O conceito de biocompatibilidade passou por diversas mudanças. Inicialmente, um biomaterial era considerado biocompatível se fosse totalmente inerte ao corpo humano, de forma que o organismo não apresentasse resposta alguma ao implante. Esse conceito foi deixado de lado, pois se percebeu que qualquer tipo de material sempre ocasiona uma resposta do tecido vizinho (Oréfice et al., 2006).

A biocompatibilidade de um material deve ser unicamente definida para cada tipo de aplicação e situação clínica (Ratner et al., 2004), pois um mesmo material pode se mostrar biocompatível para uma aplicação ou um paciente e incompatível para outras situações, como, por exemplo, diferentes faixas etárias, sexo e estado de saúde. Assim, a biocompatibilidade de um material só pode ser definida por um entendimento total sobre as várias formas de interação com o

organismo com o material, dando maior atenção à interface tecido-material (Oréfice et al., 2006).

Segundo Hench (1991), as biocerâmicas podem ser classificadas em quatro tipos, conforme o tipo de ligação do implante com o tecido ósseo: 1) cerâmicas densas e inertes; 2) cerâmicas porosas e inertes; 3) cerâmicas, vitrocerâmicas e vidros densos com superfícies reativas; e 4) cerâmicas densas/porosas e reabsorvíveis. As biocerâmicas empregadas em restaurações dentárias podem ser consideradas do tipo 1, densas e inertes, conforme classificação acima.

### **3.2 Porcelanas**

A porcelana feldspática é preparada a partir de feldspatos potássicos e composta por uma matriz de fase vítrea e pode conter uma ou mais fases cristalinas, podendo esta ser, por exemplo, quartzo ou leucita ( $K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$ ). A leucita apresenta alto coeficiente de expansão térmica, o que confere à porcelana um coeficiente compatível com as ligas metálicas. Esta porcelana apresenta translucidez semelhante a do dente natural, garantido boa estética, alta estabilidade química e baixa condutividade térmica, mas é friável (frágil), além de apresentar maior dureza que o esmalte dental, o que pode provocar abrasão dos dentes opostos, e degradação mecânica por crescimento subcrítico de trinca (corrosão sob tensão) ao longo do tempo. Foi a primeira cerâmica a ser utilizada e ainda apresenta grande aceitação clínica (Guerra et al., 2007; Henriques et al., 2008; Gomes et al., 2008). A limitação das propriedades mecânicas da porcelana, entretanto, torna necessário o emprego de uma infraestrutura de material mais tenaz (metal ou cerâmica) em restaurações dentárias aplicadas em regiões de alta solicitação mecânica.

Para obtenção da porcelana odontológica, o feldspato é misturado a óxidos metálicos fundentes ( $CaO$ ,  $K_2O$ ,  $Na_2O$ ) e aquecidos a temperaturas de 1150 e 1530°C e resfriado rapidamente em água, ocasionando choque térmico no vidro causando sua fragmentação. Estes óxidos têm função de reduzir a temperatura de amolecimento do vidro e os fragmentos resultantes recebem o nome de frita (Gonzaga, 2007).

Durante o aquecimento o feldspato sofre uma fusão incongruente, que resulta em uma estrutura de cristais de leucita (silicato de potássio e alumínio)

envolvidos em uma matriz vítrea de aluminossilicato. A leucita apresenta alto coeficiente de expansão térmica linear comparado aos dos vidros feldspáticos, o que possibilita produzir porcelanas com altos coeficientes de expansão térmica, próximos aos das ligas usadas como base na construção de próteses metalocerâmicas, prevenindo a ocorrência de trincas durante o resfriamento da prótese no processo de cocção (Cesar, 2002).

A porcelana utilizada na confecção de prótese é empregada na forma de pó, o qual é misturado com água para formar uma suspensão. Esta é colocada sobre um molde refratário que, então, é levado ao forno para tratamento térmico a temperaturas entre 750 a 1100°C (Fredericci et al., 2011). Quando a temperatura de sinterização é atingida, ocorre um processo chamado sinterização por fluxo viscoso, no qual os poros do material são preenchidos pelo escoamento do vidro, que permeia o material pela ação de forças capilares (Araújo, 2011).

Na sinterização por fluxo viscoso tem-se a densificação do material, a qual pode ocorrer quando um aglomerado de pó de vidro é aquecido. Essa densificação ocorre pela eliminação dos poros com consequente retração do material, a uma taxa determinada pelo tamanho inicial das partículas, do valor da energia de superfície e da viscosidade do material. No início, onde há contato entre as partículas, ocorre o crescimento de um pescoço através de um fluxo viscoso do material em direção à região de contato das partículas. Ao término desse processo, obtém-se uma matriz contínua com poros fechados (Chiang et al., 1997).

Em 1945, Frenkel criou um modelo que descreve a cinética de sinterização por fluxo viscoso. Nesse modelo, um aumento na energia superficial do sistema, dado por aumento de temperatura, faz com que ocorra união das partículas no sistema gerando menor área de superfície, minimizando a energia e atingindo o equilíbrio. A energia liberada é responsável pelo escoamento viscoso (Araújo, 2011).

### **3.2 Vitrocerâmicas prensadas a quente**

As vitrocerâmicas são materiais de microestrutura vítrea, contendo partículas cristalinas dispersas no seu interior, usualmente em alta fração volumétrica, obtidas em processo de precipitação controlada. Um dos principais métodos de processamento destes materiais para confecção de restaurações

dentárias utiliza a técnica de cera perdida para preparação de um molde cerâmico no qual a vitrocerâmica é injetada sob pressão, que é conhecida como cerâmica prensada a quente (*heat pressed*). O sistema comercial mais conhecido que emprega este método é chamado de Empress da empresa Ivoclar Vivadent. Uma das vantagens deste método é que possibilita a preparação de próteses de vitrocerâmicas com baixas frações de poros residuais (Henriques, 2008; Gonzaga, 2007). O primeiro sistema Empress surgiu no início da década de 1990. Em 1998, começou a ser comercializado o sistema Empress 2, que apesar de ter nome similar, resulta em um material bastante diferente (Gonzaga, 2007; Andrade, 2003).

As vitrocerâmicas são geralmente utilizadas para confecção ou recobrimento de infraestruturas (Henriques, 2008), que permitem a obtenção de restaurações em termos da forma e estética desejadas. O sucesso desses materiais é dependente da prevenção de falhas mecânicas da porcelana que reveste a prótese, um dos problemas mais comuns em restaurações totalmente cerâmicas (Conrad et al., 2007).

A vitrocerâmica Empress apresenta composição química baseada num sistema  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--K}_2\text{O}$  com cristais de leucita (35 a 55%), cuja estrutura cristalina é tetragonal e possui diâmetro médio ao redor de 1,7  $\mu\text{m}$ . Já a vitrocerâmica Empress 2 apresenta composição química baseada no sistema  $\text{SiO}_2\text{--Li}_2\text{O--K}_2\text{O--P}_2\text{O}_5\text{--ZnO}$  com cristais alongados de dissilicato de lítio (60 a 65%), cujos comprimento e diâmetro podem atingir até 6  $\mu\text{m}$  e 1  $\mu\text{m}$ , respectivamente (Gonzaga, 2007; Araújo, 2011).

O método de confecção destas próteses baseia-se na injeção de cerâmica sob pressão e temperatura num molde de revestimento (Gomes et al., 2008). As vitrocerâmicas utilizadas para injeção são obtidas no formato de lingotes e a injeção é realizada de forma tal que o material escoar para dentro de um molde refratário (*inlay*, *onlay*, coroa e ponte) preparado previamente utilizando a técnica da cera perdida. A injeção é realizada sob vácuo a temperatura de 1080°C para o Empress e 920°C para o Empress 2 (Höland et al., 2000).

A resistência à flexão para o Empress varia entre 97 e 180 MPa e para o Empress 2 de 300 a 400 MPa, podendo ser utilizado para confecção de coroas de cerâmicas unitárias, anterior e posterior, *inlays*, *onlays* e facetas. Mais recentemente, o sistema Empress 2 também passou a ser utilizado para



confeção de próteses parciais fixas (PPF) de três elementos, para dente anterior até o segundo pré-molar (Gomes et al., 2008).

Estas cerâmicas confeccionadas por injeção apresentam vantagens se comparadas às confeccionadas pelos métodos tradicionais (sinterização), tais como diminuição da porosidade, aumento no módulo de Weibull, aumento na resistência à flexão e melhor adaptação marginal, conferindo maior biofuncionalidade ao material (Gonzaga, 2007).

### **3.3 Cerâmicas policristalinas**

As próteses de cerâmicas policristalinas, as quais não contêm fases vítreas, geralmente são muito mais resistentes que as vitrocerâmicas. Todos os átomos estão densamente empacotados em um arranjo regular no qual a propagação de trincas é mais difícil que em estruturas não regulares, como as estruturas vítreas. Porém, essas são mais difíceis de processar em formatos mais complexos e usualmente são mais opacas que as vitrocerâmicas. O uso destas cerâmicas é mais indicado para infraestruturas, pois transmitem alguma luz, uma vez que os metais não (Kelly, 2004).

#### **3.3.1 Alumina**

Um dos mais importantes materiais cerâmicos é a alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), empregada em diversas aplicações. A alumina policristalina apresenta módulo elástico (de Young) de 390 GPa, dureza Vickers entre 19 e 26 GPa e tenacidade à fratura entre 2 e 6  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  (Barsoum, 1997), um material mais resistente que as porcelanas, que apresentam entre 0,6 e 0,9  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  de tenacidade à fratura (Gonzaga, 2007). A alumina possui alta temperatura de fusão ( $2054^\circ\text{C}$ ), é quimicamente estável e não reativa, podendo ser usada em altas temperaturas. Além das boas propriedades mecânicas da alumina, as quais estão entre as maiores das cerâmicas, ela apresenta alta resistência elétrica e, quando monocristalina, excelente transparência óptica (Doremus, 2008).

O minério utilizado como fonte de alumina é a bauxita, a qual contém gibbsita,  $\gamma\text{-Al}(\text{OH})_3$ . A síntese da alumina pelo processo Bayer envolve dissolução dos hidróxidos de alumínio em solução de hidróxido de sódio em elevada temperatura e pressão, separação das impurezas da bauxita por filtração e precipitação controlada de hidróxido de alumínio. Em seguida é realizado o

processo de calcinação, que transforma o hidróxido em óxido, seguido de moagem para obtenção de pó cerâmico, que passa por classificação granulométrica (Reed, 1995). A alumina apresenta 6 fases das quais apenas uma é estável, a  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Essa fase é também conhecida por corundum, com estrutura cristalina composta por íons de oxigênios formando uma estrutura hexagonal compacta, com os íons de alumínio ocupando dois terços dos sítios octaédricos (Doremus, 2008).

### 3.3.2 Zircônia

A zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) apresenta fases bem definidas, monoclinica, estável até  $1170^\circ\text{C}$ , quando se transforma em tetragonal, fase na qual é estável até  $2370^\circ\text{C}$ , quando se transforma em cúbica, que é estável até a temperatura de fusão,  $2680^\circ\text{C}$ . A fabricação de componentes de zircônia pura usualmente não é possível devido a uma falha espontânea no processo de resfriamento a partir da temperatura de sinterização. Essa falha ocorre devido a uma mudança no volume de 3 a 5% em decorrência à transformação de fase martensítica, de tetragonal para monoclinica. Uma forma de contornar esse problema é adicionar um óxido na zircônia, como magnésia ou ítria, o que estabiliza o material ou na fase cúbica ou na tetragonal. Esse tipo de material é chamado de zircônia parcialmente estabilizada (Stevens, 1991).

Devido às fases tetragonal e cúbica da zircônia pura serem estáveis somente a temperaturas elevadas, e também à falha durante a transformação da fase tetragonal para monoclinica, a medida das propriedades mecânicas desse material sem aditivos é difícil (Graeve, 2008).

Dentre as cerâmicas disponíveis para confecção de infraestruturas para próteses odontológicas, a cerâmica zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) é a que apresenta as melhores propriedades mecânicas (resistência à flexão entre 700 e 1200 MPa e tenacidade à fratura de cerca de  $6,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ), em decorrência do mecanismo de tenacificação por transformação de fase, sendo a única indicada para a confecção de próteses parciais fixas (PPFs) de quatro elementos na região posterior (Luthy et al., 2005; Borba et al., 2011). A cerâmica Y-TZP, entretanto, é susceptível ao fenômeno de envelhecimento a baixas temperaturas em meio úmido, que causa a degradação

das propriedades mecânicas por meio da desestabilização da fase zircônia tetragonal para monoclinica na superfície do material, o que tem levantado dúvidas sobre a aplicabilidade desta cerâmica como biomaterial (Chevalier, 2006). Além disso, apresenta baixa translucidez. Apesar destas restrições, o consumo de cerâmica Y-TZP tem crescido mais de 12% ao ano na área odontológica (Chevalier, 2006), mostrando o vigor do mercado de biocerâmicas para próteses dentárias.

Em decorrência de suas excelentes propriedades mecânicas, a zircônia também tem sido empregada como reforço para tenacificar outras cerâmicas. Por exemplo, no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , as partículas de zircônia são adicionadas ao pó de alumina, misturado e sinterizado ou prensado a quente. O resultado é um considerável aumento na resistência à tração e na tenacidade à fratura da cerâmica (Stevens, 1991).

### **3.4 Compósitos infiltrados por vidro**

Materiais compósitos podem ser definidos como uma combinação de dois ou mais materiais distintos, que apresentem uma interface entre eles. Geralmente as diferentes fases no compósito não estão em equilíbrio termodinâmico. Podem ser considerados compósitos os materiais que contêm uma fase de reforço sustentado por uma matriz (Reinhart et al., 1993).

Os compósitos infiltrados por vidro são usualmente constituídos por uma fase de cerâmica interpenetrada com fase vítrea e apresentam resistências à flexão significativamente maiores que as cerâmicas predominantemente vítreas (porcelanas e vitrocerâmicas). Um dos compósitos infiltrados por vidro mais utilizados é o In-Ceram<sup>®</sup> (VITA – Zahnfabrik), o qual pode ser de três tipos: In-Ceram Alumina<sup>®</sup>, que utiliza pré-forma de alumina; o In-Ceram Spinell<sup>®</sup>, com pré-forma de espinélio; ou ainda o In-Ceram Zirconia<sup>®</sup>, com pré-forma de  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ , o qual é obtido pela adição de 33% em massa de óxido de zircônio à alumina, sendo o  $\text{ZrO}_2$  parcialmente estabilizado por óxido de cério.

O In-Ceram Alumina<sup>®</sup> foi o primeiro sistema totalmente cerâmico em duas camadas disponível para próteses parciais fixas de três unidades anteriores. Introduzido em 1989, este sistema emprega infraestrutura cerâmica de alta resistência mecânica, preparado pela técnica de colagem ou CAD/CAM seguida de infiltração. Na técnica de colagem, uma suspensão de alumina é preparada

contendo concentração entre 70% e 80%, a qual é aplicada sobre um molde para depois ser sinterizada a 1120°C por 10 h para preparação de uma pré-forma porosa (Conrad et al., 2007). Na técnica CAD/CAM (*Computer-aided design/Computer-aided manufacturing*), um bloco pré-sinterizado poroso é usinado na forma da prótese. Tal sistema consiste em fresagem a seco controlada por computador de blocos de porcelana pré-sinterizados fabricados industrialmente. O resultado é uma pré-forma que é uma réplica de um modelo virtual. Esse modelo é construído a partir de uma imagem real, obtida por câmera intra-oral com infravermelho, da superfície do preparo (Guerra et al., 2007).

Posteriormente a pré-forma é infiltrada por um vidro de boro-aluminossilicato com óxido de lantânio em um tratamento térmico a 1100°C por 4 h. A infiltração do vidro é realizada para reduzir a porosidade, aumentar a resistência mecânica e reduzir defeitos responsáveis pela propagação de trincas. Um dos mecanismos pelo qual ocorre o aumento da resistência mecânica é através da geração de tensões de compressão, que são geradas no resfriamento após infiltração, devido à diferença no coeficiente de expansão térmica do vidro em relação à alumina (Conrad et al., 2007).

Um sistema que é uma modificação do In-Ceram Alumina® é o In-Ceram Spinell®, o qual foi desenvolvido em 1994 e utiliza espinélio ( $MgAl_2O_4$ ). Nesse sistema há uma melhora na translucidez da infraestrutura, quando comparada ao In-Ceram Alumina®, porém seu uso se restringe a coroas anteriores devido à menor resistência à flexão. Outro sistema que segue essa linha é o In-Ceram Zirconia®, com adição de zircônia parcialmente estabilizada à alumina, que aumenta a resistência à flexão, mas diminui a translucidez do material. Assim sendo, seu uso é indicado para próteses parciais fixas posteriores (Conrad et al., 2007).

### 3.5 Pré-forma cerâmica porosa

Para confecção da pré-forma cerâmica, pode ser utilizada a técnica de colagem (*slip casting*), na qual uma suspensão cerâmica é depositada sobre um molde de gesso para remoção do líquido e para conformação do espécime; posteriormente este é parcialmente sinterizado para enrijecimento do corpo poroso (Henriques et al., 2008).

A sinterização de um material se dá através da união das partículas e eliminação de porosidades a temperatura abaixo da temperatura de fusão. Existem definições mais complexas de sinterização nas quais o processo é descrito por união e crescimento das partículas ao mesmo tempo, aumentando assim a densidade do material (Araújo, 2011).

As pré-formas cerâmicas são parcialmente sinterizadas para obtenção de um corpo poroso, com porosidade aberta, no qual é realizada a infiltração de um vidro. A porosidade do material também é influenciada pelo tamanho das partículas do pó cerâmico.

### 3.6 Vidros

A maioria dos materiais fundidos cristaliza durante o resfriamento ao atingir a temperatura de fusão durante o resfriamento. Essa transformação ocorre, em geral, por uma transformação de nucleação e seu subsequente crescimento, o que demanda tempo. Se a taxa de remoção de energia térmica é mais rápida que o tempo necessário para cristalização, esta não ocorre e um vidro é formado (Barsoun, 1997). A estrutura de um vidro pode ser considerada como a de um líquido super-resfriado, onde as unidades constituintes perdem a habilidade de modificar suas configurações abaixo da temperatura de transição vítrea. Dessa forma, vidro é um sólido obtido por resfriamento de um líquido sem cristalização (Araújo, 1997).

Para formação do vidro, é necessária uma baixa taxa de nucleação, alta viscosidade próxima do ponto de fusão e ausência de heterogeneidades que podem agir como agentes de nucleação. Assumindo que a taxa de nucleação em um dado momento  $t$  é  $I_v$ , para um dado volume total  $V$ , a fração cristalizada após um tempo  $t$  é dada por:

$$\frac{V_t}{V} = 1 - \exp\left(-\frac{\pi}{3} I_v u^3 t^4\right) \quad (1)$$

onde,  $V_t$  é o volume de cristais e  $u$  é a taxa de crescimento independente do tempo. Esta equação é conhecida como *Johnson-Mehl-Avrami* e é válida para casos onde: as taxas de nucleação e crescimento seguem a distribuição de

Boltzmann; a taxa de crescimento é isotrópica e linear; e a taxa de nucleação é randômica e contínua (Barsoun, 1997).

Se for assumida a dependência de  $I$  e  $u$  em função da temperatura ( $T$ ), variando o tempo  $t$  pode-se construir uma curva para uma dada fração de cristalização em tratamentos isotérmicos, a qual é chamada de diagrama TTT (temperatura-tempo-transformação), representado na FIG. 3.1. Geralmente é usado um valor de  $10^{-6}$  para a fração de cristalização inicial devido ao limite instrumental para a detecção de cristais (Varshneya, 2006).

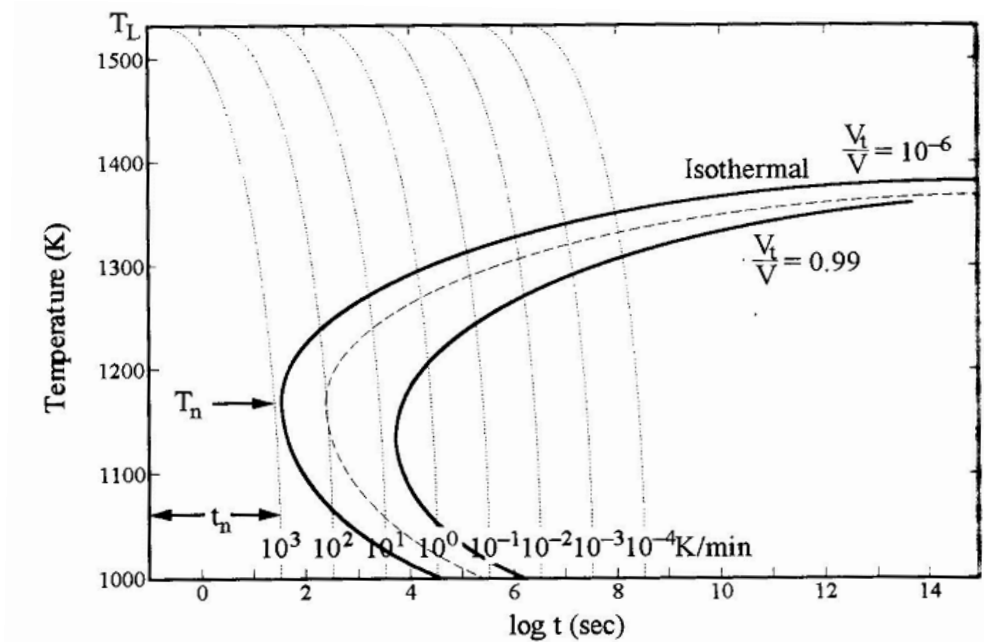


FIGURA 3.1 – Diagrama TTT (temperatura-tempo-transformação) esquemático de cristalização ou formação de vidro a partir do material fundido (Barsoun, 1997).

Em termos cinéticos, a formação de vidro ocorre quando se evita a cristalização do material, i.e., quando a taxa de resfriamento,  $dT/dt$ , é maior ou igual à taxa de resfriamento crítica (TRC),  $(dT/dt)_c$ , para início da cristalização, a qual é obtida através do diagrama TTT como sendo:

$$TRC = \left( \frac{dT}{dt} \right)_c \approx \frac{T_L - T_n}{t_n} \quad (2)$$

onde,  $T_L$  é a temperatura do material líquido e  $T_n$  é a temperatura para a qual  $t$  tem seu menor valor,  $t_n$  (Varshneya, 2006).

As propriedades dos vidros apresentam variações mais significativas em duas temperaturas: temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura de fusão ( $T_f$ ) (Varshneya, 2006). A temperatura de transição vítrea é a temperatura em que o líquido super-resfriado se transforma em sólido (não ocorrendo transformação de fase), i.e., quando cessam as movimentações moleculares apreciáveis. Esta temperatura não é bem definida, depende de vários fatores como taxa de resfriamento e pressão. Em geral ela é um intervalo de temperatura para o qual a viscosidade do vidro é  $\eta \sim 10^{13}$  dPa.s (Guedes, 2007).

Como é mostrado na FIG. 3.2, ao se resfriar um material, inicialmente no estado líquido, atinge-se a temperatura de fusão,  $T_f$ . A essa temperatura o material pode cristalizar-se ou passar para um estado super-resfriado, sem ocorrer descontinuidade da curva de volume em  $T_f$ . No caso do material não cristalizar, mantendo o resfriamento ocorre um aumento contínuo da viscosidade do líquido e na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) o material passa para o estado vítreo, sendo que abaixo da  $T_g$ , a taxa de retração do volume é menor do que acima desta temperatura. A  $T_g$  varia com a taxa de resfriamento, sendo que para resfriamentos rápidos,  $T_g$  apresenta valores mais elevados que para resfriamentos lentos (Araújo, 1997).

Uma característica importante na conformação e tratamento térmico de vidros é a variação da viscosidade com a temperatura, pois ela determina, por ex., o tempo de processamento, a devitrificação e a formação de bolhas no vidro (Zanotto, 1983). O comportamento da viscosidade em função da temperatura de um vidro boro-aluminossilicato contendo óxido de lantânio, que é utilizado para confecção de compósitos para fabricação de próteses dentárias, pode ser visto na FIG. 3.3 (vidro de composição 33,2%  $\text{SiO}_2$  - 23,3%  $\text{B}_2\text{O}_3$  - 17,5%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  - 13,2%  $\text{La}_2\text{O}_3$  - 7,4%  $\text{TiO}_2$  - 3,8%  $\text{CaO}$  - 1,6%  $\text{CeO}_2$ , % em mol) (Lee et al., 1997). A viscosidade é uma propriedade importante no desenvolvimento de compósitos, uma vez que ela determina a temperatura de infiltração do vidro na pré-forma cerâmica.

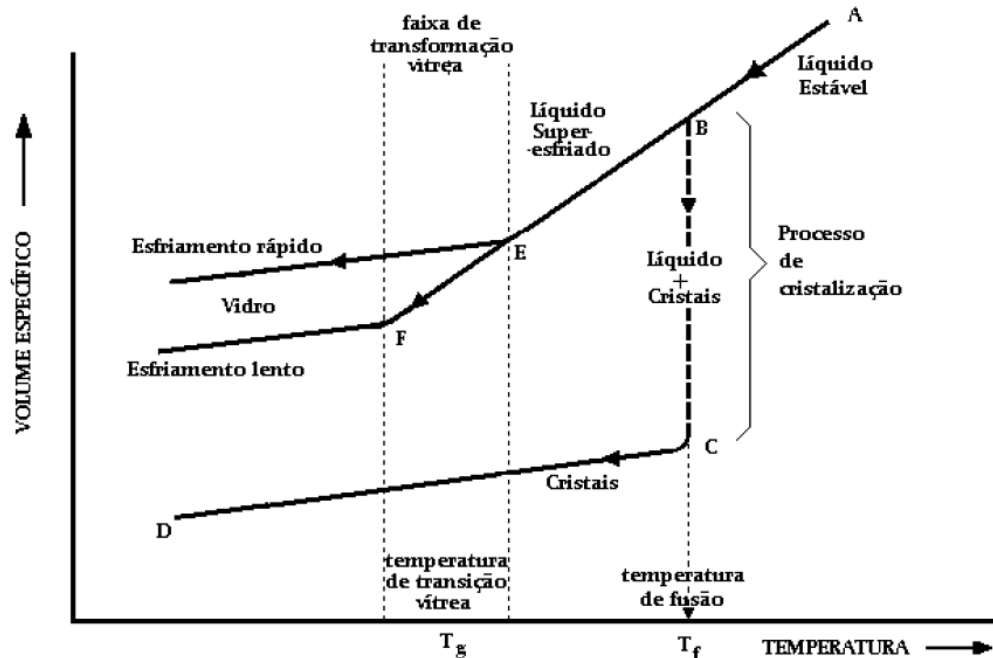


FIGURA 3.2 – Variação do volume específico de uma massa fixa em função da temperatura no processo de resfriamento (Akerman, 2000b).

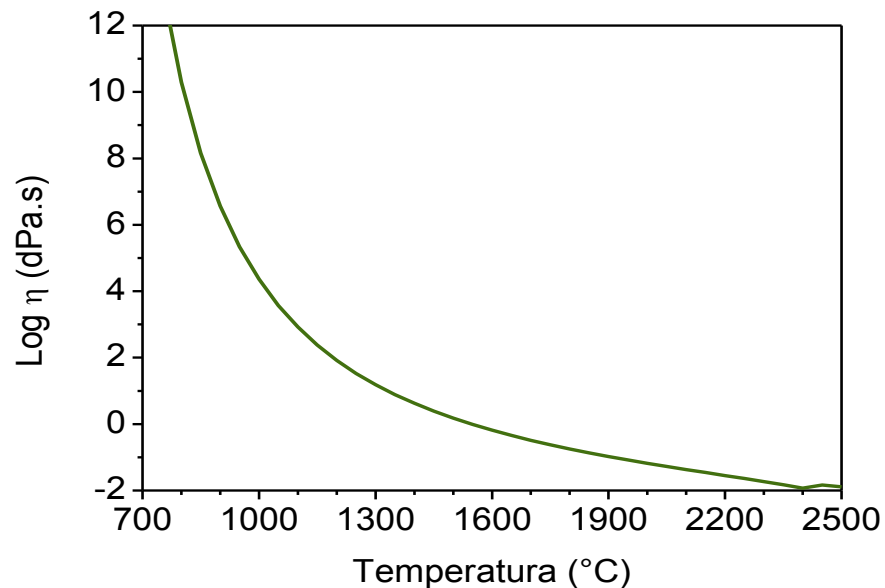


FIGURA 3.3 – Gráfico de viscosidade em função da temperatura calculado com o software SciGlass pelo autor deste trabalho a partir da composição de um vidro boro-aluminossilicato relatado por Lee et al. (1997).

Existem alguns pontos de viscosidade que são de importância para o processamento, mas existem divergências para alguns de seus valores: a viscosidade no ponto de fusão é tida como 10<sup>2</sup> dPa.s (Varshneya, 2006); o ponto de trabalho, no qual a viscosidade do vidro está em torno de 10<sup>4</sup> dPa.s



(Varshneya, 2006) ou  $10^6$  dPa.s (Barsoum, 1997); viscosidade na temperatura de amolecimento,  $10^{7,65}$  dPa.s (Varshneya, 2006) ou  $10^{9,6}$  dPa.s (Barsoum, 1997); ponto de recozimento,  $10^{13}$  dPa.s (Varshneya, 2006) ou  $10^{15}$  dPa.s (Barsoum, 1997); e viscosidade à temperatura ambiente,  $10^{14,5}$  dPa.s (Varshneya, 2006) ou  $10^{16,5}$  dPa.s (Barsoum, 1997).

Dentre os vidros existem várias classes às quais os vidros se classificam de acordo com sua composição, tais como: sílica vítrea ou alta sílica, silicatos alcalinos, silicato sodo-cálcico, silicato de chumbo, dentre outras (Varshneya, 2006).

Na TAB. 3.1 são apresentadas algumas matérias primas constituintes dos vidros. Estas podem ser classificadas como óxidos vitrificantes, óxidos modificadores de rede e óxidos intermediários. Os óxidos vitrificantes, ou formadores de rede, são os capazes de formar rede vítrea por si só. Os óxidos modificadores de rede quebram a continuidade da rede vítrea e podem atuar como: fundentes, diminuindo a temperatura de fusão dos óxidos vitrificantes, barateando o custo do vidro; estabilizantes, para aumentar a estabilidade química do vidro; afinantes, para eliminação de bolhas decorrentes do processo de fabricação do vidro; colorantes, que interferem na passagem da luz através do vidro. Já os óxidos intermediários não são capazes de formar vidros sozinhos, mas podem substituir um óxido formador na rede vítrea (Akerman, 2000a).

TABELA 3.1 – Óxidos componentes típicos de vidros (Guedes, 2007).

Formadores de vidro	Modificadores	Intermediários
$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$
$\text{GeO}_2$	$\text{Na}_2\text{O}$	$\text{PbO}$
$\text{B}_2\text{O}_3$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{ZnO}$
$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{CaO}$	$\text{CdO}$
$\text{As}_2\text{O}_3$	$\text{BaO}$	$\text{TiO}_2$
$\text{As}_2\text{O}_5$		
$\text{V}_2\text{O}_5$		

Outra propriedade do vidro relevante para este trabalho é o índice de refração, pois uma estratégia para melhorar a translucidez dos compósitos

envolve a utilização de fases com índices de refração próximos, o que diminui o espalhamento da luz no interior do compósito. A TAB. 3.2 apresenta índices de refração,  $n$ , de algumas fases cerâmicas e de alguns vidros, mostrando ser possível compatibilizar os índices destas fases, dependendo da composição tanto do cristal como do vidro. Nota-se que os vidros convencionais, como borossilicato e de soda-cal, apresentam baixos valores de  $n$  ( $\sim 1,5$ ), comparados com as fases cristalinas que podem atuar como reforços nos compósitos. Os vidros com adição de óxido de chumbo podem apresentar elevados valores de  $n$ , mas a utilização de compostos contendo chumbo, e outros metais pesados, não é recomendável para utilização em biomateriais, devido ao seu potencial de toxicidade. Em particular, os vidros aluminossilicatos contendo  $Y_2O_3$ ,  $La_2O_3$  e/ou  $TiO_2$  apresentam uma faixa de valores de  $n$  que pode ser utilizada para compatibilizar várias fases cerâmicas, desde mulita ( $Al_6Si_2O_{13}$ ) até YAG ( $Y_3Al_5O_{12}$ ). Logo, é possível desenvolver vidros com elevados índices de refração, compatíveis com as fases cerâmicas de reforço, para a produção de compósitos com elevada transmissão luminosa.

TABELA 3.2 – Valores de índice de refração,  $n$ , de algumas fases cerâmicas e de alguns vidros.

Cristal	$n$	Ref.	Vidro	$n$	Ref.
$Al_6Si_2O_{13}$	1,64	a	Sílica fundida	1,46	c
$MgAl_2O_4$	1,72	a	Borossilicato (Pyrex)	1,47	a
MgO	1,74	a	Silicato soda-cal	1,51	a
$Al_2O_3$	1,76	a	$SiO_2$ - $Na_2O$ - $TiO_2$ / $PbO$	1,52~1,69	d
$Al_{23}O_{27}N_5$	1,79	b	$60SiO_2.20Al_2O_3.20R_2O_3$ ,		
$Y_3Al_5O_{12}$	1,84	b	R=Pr,Nd,Sm,Eu,Gd,Tb,Dy,Er,Yb	1,67~1,70	e
$Y_2O_3$	1,92	a	Aluminossilicato com Y, La e/ou Ti	1,66~1,82	c
$ZrO_2$	2,19	a	Silicato ao chumbo	2,50	a

Ref.: a – (Barsoum, 1997); b – (Rhodes; Wei, 1991); c – (Makishima et al., 1978); d – (Colbert, 1978); e – (Shelby; Kohli, 1990).

Não foram encontrados na literatura, dados de viscosidade e índice de refração dos vidros de boro-aluminossilicato contendo óxido de lantânio, utilizados na confecção de compósitos para próteses dentárias.

### 3.7 Infiltração

A força predominante na penetração de um líquido em um meio poroso é a força capilar, que surge na presença de interfaces líquido-vapor curvadas nos poros (Dong, 2005). O processo de infiltração foi primeiramente modelado assumindo a média dos poros como sendo uma seção transversal constante capilar (Pan et al., 1999).

Para a análise do processo de infiltração, a equação de Hagen-Poiseuille pode ser usada, assumindo os poros do material como um feixe de tubos cilíndricos os quais são infiltrados. Apesar de facilitar a visualização do processo, isso pode introduzir erros devido às tortuosidades dos poros (Mortensen et al., 1992).

O processo de infiltração usualmente começa pelo espalhamento do líquido sobre a amostra, formando uma camada na superfície seguida de um escoamento para dentro da amostra. O espalhamento do líquido sobre toda a amostra deve ser evitado, pois isso pode causar o aprisionamento de gases, que pode vir a impedir a infiltração (Pan; Baptista, 1998).

O principal meio para estudo de infiltração é através do estudo da cinética do processo de infiltração. A equação de Washburn descreve a distância de infiltração  $x$  com uma dependência parabólica no tempo  $t$  e pode ser usada para capilares cuja seção transversal é constante, segundo:

$$\frac{x^2}{t} = \frac{\gamma_L \cos \theta}{2\eta} r \quad (3)$$

onde, o parâmetro  $\gamma_L$  é a tensão superficial na interface líquido-vapor,  $\theta$  o ângulo de contato,  $\eta$  a viscosidade do fluido e  $r$  o raio efetivo médio do canal do poro (Pan et al., 1999).

Para descrever a taxa de infiltração, Kuromitsu et al. (1997) e Siebold et al. (2000) utilizaram uma equação baseada na lei de Poiseuille, que é dada por:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{R_D^2 \Delta P}{8\eta x} \quad (4)$$

onde,  $R_D$  é o raio hidrodinâmico dos poros,  $\eta$  é a viscosidade do vidro,  $x$  a distância de infiltração e  $\Delta P$  a diferença de pressão, que pode ser expressa por:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos(\theta)}{R_S} - \rho g h \quad (5)$$

onde,  $\gamma_L$  e  $\rho$  são a tensão superficial e a densidade do líquido, respectivamente,  $g$  a aceleração da gravidade,  $\theta$  o ângulo de contato entre o líquido e o sólido e  $R_S$  o raio médio estático dos poros. Para valores de  $h \ll h_{eq}$  (onde,  $h$  e  $h_{eq}$  são a distância de balanceamento da pressão hidrostática no campo gravitacional e o valor de equilíbrio, respectivamente), a pressão hidrostática pode ser omitida; assim, integrando a EQ. 4 chega-se à equação de Washburn:

$$x = K t^{\frac{1}{2}}, \quad (6)$$

onde,  $r = R_D^2/R_S$  e  $K = \left(\frac{r\gamma \cos(\theta)}{2\eta}\right)^{1/2}$  é o coeficiente de penetração. Para estimar a distância máxima de infiltração,  $x_{eq}$  do líquido, deve-se calcular  $\frac{dx}{dt} = 0$ , que resulta em:

$$x_{eq} = \frac{2\gamma_L \cos \theta_{eq}}{\rho g R_S}, \quad (7)$$

com  $\theta_{eq}$  sendo o ângulo de contato de equilíbrio.

Segundo Pan e Baptista (1998), o processo de infiltração regido pela pressão capilar é dado pela equação de Laplace-Young:

$$P = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{r}, \quad (8)$$

e pode ser modelada pela lei de Darcy na seguinte forma:

$$x^2 = \frac{D\gamma_L \cos \theta (1 - \rho)^2}{15\eta\rho} t, \quad (9)$$

onde,  $\eta$  é a viscosidade do líquido,  $D$  o tamanho médio das partículas ( $\mu\text{m}$ ),  $x$  a distância de infiltração e  $t$  o tempo de infiltração.

A lei de Darcy descreve o fluxo do líquido através dos poros devido à pressão capilar e é dada pela seguinte equação:

$$x = \left( \frac{2KP}{\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (10)$$

onde,  $K$  é a permeabilidade dos poros e  $P$  é a pressão total ( $P = P_c + P_a - P_i$ , sendo  $P_c$  a pressão capilar,  $P_a$  a pressão aplicada e  $P_i$  a pressão do gás deslocado). Para os casos em que o corpo poroso contém ar, a lei de Fick para difusão pode ser usada para modelar a difusão do gás através do líquido, e pode ser dada por:

$$x_D = (2D_g\beta P_i)^{1/2} t^{1/2} \quad (11)$$

onde,  $\beta$  e  $D_g$  são a constante de Henry e o coeficiente de difusão, respectivamente (Pan et al., 1999).

A pré-forma cerâmica empregada na preparação de compósitos usualmente é composta por um arranjo de partículas que formam uma rede interconectada de poros, dando origem a capilares não cilíndricos. Para capilares não cilíndricos, uma boa aproximação é o raio hidráulico ( $r_h$ ), que para um compactado de partículas pode ser determinado por:

$$r_h = \frac{V_p d}{6\lambda(1 - V_p)} \quad (12)$$

onde,  $V_p$  é o volume fracional de poros,  $d$  o diâmetro médio das partículas e  $\lambda$  o fator de forma das partículas, sendo igual a 1 para partículas esféricas. Substituído  $r$  por  $r_h$  na equação de Laplace-Young (EQ. 8), obtém-se a pressão capilar crítica dada por (Trumble, 1998):

$$P_c = \frac{12\lambda(1 - V_P)\gamma_L \cos \theta}{V_P d}. \quad (13)$$

Existem sistemas de infiltração para os quais o processo de infiltração é bem descrito em termos das leis de Darcy e Fick, enquanto que para outros não. Isso indica que para diferentes sistemas de infiltração podem existir diferentes mecanismos (Pan et al., 1999).

Lee et al. (2003b) avaliaram a taxa de infiltração em compósitos vidro-alumina. A infiltração foi realizada durante 4 h a 1110°C, com taxa de aquecimento de 30°C/min. A distância de infiltração foi parabólica no tempo e a taxa de penetração aumentou com o aumento do tamanho de partículas da alumina, o que resultou em maiores valores para a tenacidade à fratura, porém em menores valores para a resistência.

Acredita-se que o tempo para atingir determinada profundidade de infiltração é diretamente proporcional ao raio dos poros, devido à capilaridade (Lee et al., 2003a). Lee et al. (2003b) observaram que a taxa de infiltração de vidro fundido em pré-forma de alumina aumentou com o aumento do tamanho das partículas de alumina. Com o aumento da quantidade de finas partículas de zircônia na pré-forma, a taxa de infiltração diminuiu significativamente, o que foi atribuído à diminuição no tamanho dos poros (Lee et al., 2003a).

### 3.8 Molhabilidade

Um parâmetro que deve ser considerado em infiltrações é a molhabilidade do sistema (Sang et al., 2010), que é a forma na qual um líquido se espalha na superfície de um substrato, podendo ser sólido ou outro líquido. Na produção de compósitos por infiltração de uma fase líquida numa pré-forma porosa, a baixa molhabilidade é uma força repulsiva exercida entre o líquido e a pré-forma, que pode ser justificada por um aumento da energia superficial devido à combinação das fases (Mortensen et al., 1992).

Para uma boa molhabilidade, a interface vapor-líquido dentro de um canal de poro apresenta uma curvatura côncava chamada menisco, a qual depende do ângulo de contato e do tamanho do poro. Através do menisco, a pressão de capilaridade, que é uma diferença de pressão, aumenta, levando o líquido para dentro do poro da pré-forma (Pan et al., 1999). Nos casos em que o

líquido não apresenta boa molhabilidade sobre o material, faz-se necessário a aplicação de uma força externa para realizar a infiltração, como pressão mecânica e pressão por gás. A aplicação de uma força externa pode superar a dificuldade de molhabilidade, mas apresenta inconvenientes. Alguma porosidade ainda pode permanecer, pois poros abaixo de um limite de tamanho podem não ser infiltrados por um material fundido de pouca molhabilidade. Também é necessário o uso de aparatos relativamente complexos e pode apresentar algumas limitações intrínsecas como ponto de fusão do material ou tamanho das amostras. Infiltrações a baixa pressão não apresentam esses problemas, mas necessitam de melhor molhabilidade do material fundido no substrato (Sang et al., 2010).

A molhabilidade de um material é caracterizada pelo ângulo de contato  $\theta_E$ , que é o ângulo entre as interfaces líquido-sólido e sólido-vapor, como ilustrado na FIG. 3.4. Para sistemas nos quais os capilares são cilindros circulares, a pressão capilar pode ser descrita pela equação de Laplace-Young:

$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos(\theta_E)}{r} = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{r} = \rho gh, \quad (14)$$

onde,  $\Delta P = P_v - P_l$ , sendo  $P_v$  e  $P_l$  as pressões de vapor e do líquido, respectivamente,  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$  são as tensões superficiais das interfaces líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente,  $r$  o raio capilar,  $\rho$  a densidade do líquido,  $g$  a aceleração da gravidade e  $h$  a distância correspondente ao balanceamento da pressão hidrostática no campo gravitacional (Trumble, 1998).

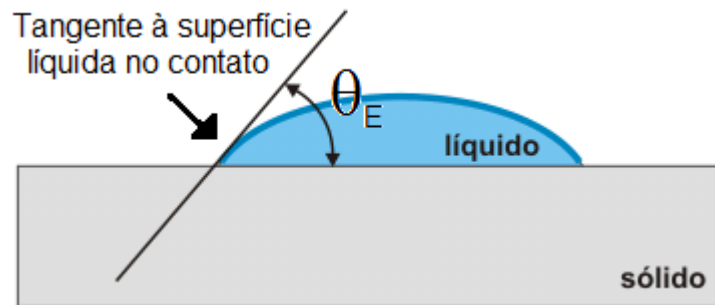


FIGURA 3.4 – Ângulo de molhabilidade para uma calota esférica de um líquido sobre um sólido.

A técnica da gota sésil, utilizada em estudos de molhabilidade em altas temperaturas, é interessante para o monitoramento da cinética de infiltração e molhabilidade, porém pode ser limitada para determinados sistemas devido à rugosidade superficial do sólido. Pode ocorrer a formação de gotas não simétricas devido a rugosidade e dessa forma medidas do volume infiltrado se tornam impossíveis (Eustathopoulos et al., 2010).

A molhabilidade também é uma medida do quanto o líquido espalha em uma superfície e é dada pelo parâmetro de espalhamento  $S$ . Este parâmetro mede a diferença entre a energia superficial do substrato seco e molhado, conforme:

$$S = [E]_{seco} - [E]_{molhado} \quad (15)$$

Se o fator de espalhamento é maior que zero, então o líquido espalha completamente sobre o substrato, buscando minimizar a energia superficial e o ângulo de contato entre a superfície e o líquido é zero,  $\theta_E = 0$ . Se o fator de espalhamento é menor que zero, o líquido forma uma calota esférica ao atingir o equilíbrio, com ângulo de contato  $\theta_E \neq 0$ . A essa situação é dado o nome de molhabilidade parcial (Gennes, 2004).

Para superar a dificuldade de molhabilidade na infiltração, o líquido pode ser forçado a infiltrar através da aplicação de uma pressão externa. A porcentagem da porosidade original preenchida pelo líquido é chamada de grau de infiltração e pode ser determinada pela equação:

$$f = \frac{\rho_s - \rho_p \rho_r}{\rho(1 - \rho_r)}, \quad (16)$$

onde,  $\rho_s$ ,  $\rho_p$ ,  $\rho_r$  e  $\rho$  são a densidade do compósito infiltrado, a densidade teórica do material da pré-forma, a densidade relativa da pré-forma e a densidade do líquido, respectivamente (Pan; Baptista, 1998).

Trumble (1998) verificou que quando se aplica pressão sobre o líquido ocorre um arqueamento do menisco para cima através do poro. Para infiltração em pré-forma composta por empacotamento de partículas esféricas distribuídas em múltiplas camadas, o líquido deve penetrar o suficiente para tocar as



partículas da camada seguinte, para que a pressão capilar atue. Nesse sistema existem dois tipos de poros: tetraédricos, os quais estão em contato com quatro poros tetraédricos; e octaédricos, os quais estão em contato com oito poros tetraédricos.

### **3.9 Outros fatores que influenciam a infiltração**

Existem outros fatores que podem influenciar a infiltração. Dong et al. (2005) constataram que a presença de gases aprisionados na pré-forma de alumina prejudicou a infiltração do vidro. Segundo os autores, para as pré-formas de alumina infiltradas ao ar, a presença de gases aprisionados impediram a infiltração do vidro em alguns poros. Já as pré-formas infiltradas em vácuo não apresentaram gases aprisionados e os poros foram preenchidos completamente. A infiltração nos poros da alumina realizada ao ar foi dificultada devido à pressão criada pelos gases no interior da mesma.

Pan e Baptista (1998) verificaram que, para infiltração de ligas de Co-Si em pré-forma de SiC, o ângulo de molhabilidade foi fortemente dependente da temperatura de infiltração e que variou significativamente com pequenas variações na temperatura. A concentração de Co também influenciou a infiltração, pois, para líquidos saturados em Co [CoSi(Co)], teve-se um leve aumento na molhabilidade, além de um aumento na tensão superficial do líquido, que é diretamente proporcional à distância de infiltração. Também foi infiltrada uma liga Co-Si contendo Ti [CoSi(Ti)] a qual apresentou melhor molhabilidade à temperatura mais baixa, reduzindo a temperatura de infiltração. Através das EQ. 8 e EQ. 9, a distância e o tempo de infiltração podem ser estimados, porém, verificou-se que os resultados não coincidiram como previsto pelos modelos, o que foi atribuído ao aprisionamento de gases no interior da amostra.

Em seu trabalho, Pan et al. (1999) analisaram o grau de infiltração, que é a porcentagem do volume de poros ocupados pelo líquido na infiltração, devido à dificuldade na distinção da frente de infiltração. Constataram que a taxa de infiltração aumentou com o aumento da temperatura ou com o aumento da porosidade da amostra para infiltrações a uma mesma temperatura. O processo de infiltração foi modelado pela lei de Darcy e o tempo estimado teoricamente apresentou valores de ordens de magnitude menores que o observado. O comportamento da cinética de infiltração não foi parabólico como previsto pelas

equações de Washburn e de Darcy, pois as cinéticas de infiltração foram lineares num primeiro estágio seguido por cinética não linear de infiltração. Isso foi atribuído ao fato do líquido estar recobrindo as partículas sólidas, confinando-as, deixando outros espaços vazios, sugerindo que no primeiro estágio o mecanismo de infiltração não é governado por forças capilares, mas por recobrimento das partículas e deposição sobre a superfície dos poros.

Taguchi et al. (2010) realizaram infiltração em pré-formas de SiC das seguintes misturas de pós:  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Y}_2\text{O}_3$  (AY),  $\text{Y}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  (NY),  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{RE}_2\text{O}_3$  (ARE),  $\text{RE}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  (NRE),  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Sm}_2\text{O}_3$  (AS) e  $\text{Sm}_2\text{O}_3/\text{AlN}$  (NS). Verificaram que as misturas contendo alumina apresentaram pequenas distâncias de infiltração e para AY a infiltração se deu mais rápida no início até o sistema atingir um equilíbrio. Através do aumento da temperatura, a distância de infiltração aumentou, indicando a influência da viscosidade do líquido. Para sistemas contendo AlN, a distância de infiltração foi menor para temperaturas acima do ponto de fusão do respectivo sistema. Próximo ao ponto de fusão dos materiais, a infiltração foi influenciada pela viscosidade e os sistemas contendo AlN infiltraram quase totalmente, com exceção do NS, que apresentou baixa infiltração. Para temperaturas acima da temperatura de fusão, a infiltração foi influenciada por reações no sistema, como evaporação e precipitação de alguns elementos, e ainda o fechamento de poros do SiC. As amostras que apresentaram baixa infiltração quebraram na interface entre a parte infiltrada e a não infiltrada, indicando uma possível diferença no coeficiente de expansão térmica entre as partes.

Siebold et al. (2000) utilizaram um líquido de molhabilidade total e compararam as curvas experimentais e teóricas, obtidas pela equação de Washburn, da distância de infiltração do líquido. As curvas teóricas divergiram das experimentais, dando indícios de que o ângulo de contato deve ser maior que o esperado e que depende da velocidade de infiltração.

### **3.10 Retração em compósitos**

Para aplicação de compósitos de vidro-alumina em eletrônica ou biomedicina, por exemplo, a tolerância para variações dimensionais é de menos

de 1% (Taguchi et al., 1993; Zhu et al., 2002; *apud* Zhu et al., 2005)<sup>4</sup>. Consta na literatura que o sistema In-Ceram<sup>®</sup> apresenta baixa retração linear total, atingindo 0,4%, sendo que 0,3% resultam da pré-sinterização. A baixa retração é o que permite controlar as dimensões do produto final, garantindo um ajuste mais preciso (Kim et al., 1999; Zhu et al., 2005; Lee et al., 1997).

Lee et al. (1997) utilizaram uma variação no método In-Ceram<sup>®</sup> adicionando alumínio à matriz de alumina, visando minimizar a retração da pré-forma por meio da oxidação do alumínio durante o processo de sinterização em atmosfera de ar. Após a infiltração do vidro, as amostras apresentaram uma microestrutura densa, com poucos poros. Com a realização do teste de flexão, foi observado comportamento de fratura intragranular (transgranular) e intergranular. Os corpos contendo alumínio apresentaram comportamento de fratura parecido ao do In-Ceram<sup>®</sup> e foi observada uma superfície de fratura intra-aglomerado do alumínio oxidado infiltrado por vidro. Quanto à microestrutura, quando a quantidade e o tamanho das partículas de alumínio aumentaram, a porosidade diminuiu e a resistência também. Na região dos aglomerados, a infiltração do vidro foi insuficiente, resultando em região porosa. O número de poros pode ser reduzido no corpo sinterizado utilizando partículas menores de alumínio, que reduziu os aglomerados de alumínio oxidado. Após a infiltração do vidro, a mudança dimensional total foi aproximadamente nula. Para as amostras preparadas pelo método In-Ceram<sup>®</sup>, uma retração de 7% foi medido para o produto final (Lee et al., 1997).

Para eliminar o problema de retração das próteses de alumina infiltrada por vidro, Kim et al. (1999) adicionaram gesso à composição, pois este dilata 0,4% durante a sinterização, o que pode equilibrar a retração de 0,1% do material polivinil siloxano e 0,3% da alumina na sinterização a 1120°C. No compósito com pré-forma de alumina preparada por colagem de fita, a retração foi determinada pela pressão de termo-compressão para formar a pré-forma e pela taxa de aquecimento na sinterização. A retração diminuiu assintoticamente com o

---

<sup>4</sup> TAGUCHI, Y.; MIYAUCHI, K.; EDA, K.; ISHIDA, T. Microwave characteristics of alumina-glass composite multilayer substrates with cofired copper conductors. **IEICE Trans. Electron.**, E76C, p. 912-918, 1993.

ZHU, Q.; WITH, G.; DORTMANS, L. J. M. G.; FEENSTRA, F. Mechanical properties of alumina-glass dental composites. **Key Eng. Mater.**, p. 1603-1606, 2002.

aumento da pressão de compressão até um limite de 0,39% para 15 MPa de pressão. A diminuição da retração foi devido ao aumento homogêneo do pó de alumina removendo os espaços vazios na fita (pré-forma). A distribuição do tamanho dos poros na fita prensada a quente antes da sinterização foi mais uniforme se comparada à que não foi prensada. Com a prensagem a quente, a retração do compósito durante a infiltração também foi reduzida (Kim et al., 1999).

Para reduzir a retração, Zhu et al. (2005) desenvolveram e testaram algumas composições de vidro visando diminuir a temperatura de infiltração, possível causador de retração. Dentre as composições propostas, a que apresentou os melhores resultados foi 21%SiO<sub>2</sub>–24%B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–35%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–15%Li<sub>2</sub>O–5%CaO (% em massa). Com este vidro a infiltração foi possível a 950°C, na qual a retração do corpo atingiu um valor de 0,08% contra 0,4% quando infiltrado com o vidro do In-Ceram<sup>®</sup>, mostrando que a retração pode ser mantida abaixo de 0,1%, como muitas aplicações exigem.

### 3.11 Propriedades mecânicas

Durante a produção de vidros e cerâmicas, ou quando estes estão exercendo suas funções, defeitos intrínsecos e extrínsecos podem ser formados, os quais fazem com que fraturem sob tensões menores que as previstas teoricamente. Isso se deve à concentração das tensões ao redor dos defeitos, o que causa a fratura pela propagação de trincas (Gonzaga, 2007).

Para determinar a tensão na ponta de uma trinca  $\sigma_A$  quando o corpo é submetido a uma tensão remota  $\sigma$ , pode-se considerar um entalhe elíptico como mostrado na FIG. 3.5, onde  $a$  é a metade do maior eixo do entalhe e  $\rho$  é o raio de curvatura da ponta do entalhe. A expressão para a tensão no ponto A é dada por (Gonzaga, 2007):

$$\sigma_A = \sigma \left( 1 + 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \right) \quad (17)$$

De acordo com a EQ. 17, para uma trinca na qual o raio de curvatura tende a zero, a tensão no ponto A tende ao infinito, indicando que a fratura

ocorreria sob uma tensão próxima de zero, o que não se verifica (Gonzaga, 2007).

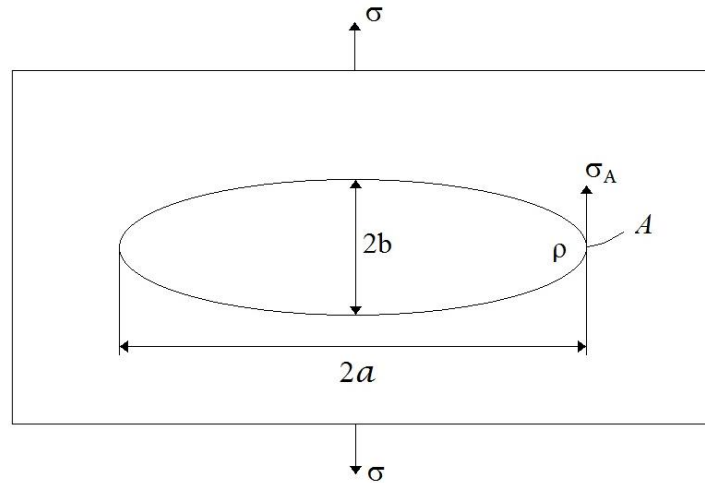


FIGURA 3.5 – Representação de solicitação mecânica em uma placa semi-infinita com furo passante na forma de entalhe elíptico (Callister, 1991).

O balanço energético de Griffith estabelece uma relação entre a tensão de fratura e tamanho de trinca. Para se verificar a condição de estabilidade ou instabilidade de uma trinca presente num material tensionado, deve-se analisar o balanço entre a liberação de energia elástica armazenada e a criação de energia de superfície (Gonzaga, 2007), que provém da formação de duas novas superfícies, nas quais existem ligações não satisfeitas num estado de maior energia (Callister, 1991). Para a configuração de trinca mostrada na FIG. 3.5, Griffith chegou à seguinte equação:

$$\sigma_f = \sqrt{\frac{2E\gamma_s}{\pi a}} \quad (18)$$

onde,  $\sigma_f$  é a tensão de fratura,  $E$  o módulo de elasticidade,  $\gamma_s$  a energia de superfície por unidade de área e  $a$  é a metade do comprimento do maior eixo da elipse (Gonzaga, 2007).

A medida da resistência à propagação da fratura em materiais cerâmicos a partir de uma trinca (defeito) é chamada de tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$  (Callister, 1991). Quando submetido a um carregamento de tração, o defeito no

material cerâmico é submetido a um valor de fator de intensidade de tensão,  $K_I$ . Na tensão de fratura,  $\sigma_f$ ,  $K_I$  atinge um valor crítico  $K_{Ic}$  e pode ser expresso por:

$$K_{Ic} = \sigma_f Y \sqrt{a}, \quad (19)$$

onde,  $Y$  é uma constante adimensional que depende do modo de sollicitação, da forma e dimensões do material, e da geometria e do comportamento da trinca (Gonzaga, 2007).

Quando as tensões nos materiais cerâmicos são estáticas, a fratura pode ocorrer pela propagação lenta da trinca. Sabe-se que este fenômeno é sensível às condições do ambiente, especialmente a umidade, que pode ocasionar corrosão sob tensão na ponta da trinca. Isso leva à ruptura das ligações iônicas no material, causando afilamento e aumento no comprimento da trinca até um tamanho crítico, a partir do qual esta se propaga de maneira rápida (Callister, 1991).

A velocidade de propagação da trinca no material pode ser expressa por:

$$v = A \left( \frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n, \quad (20)$$

onde,  $K_I$  e  $K_{Ic}$  são o fator de intensidade de tensão aplicado e a tenacidade à fratura, respectivamente,  $n$  é o expoente de crescimento subcrítico de trinca, SCG, e  $A$  uma constante para um ambiente em particular (Tandon et al., 2007).

Um método muito utilizado para avaliar a tenacidade à fratura de cerâmicas é através do método de fratura por endentação (IF), o qual, porém, não é incluído nas normas da ASTM devido à sua “baixa precisão”. Dois métodos para avaliação da tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$ , estão presentes na norma ASTM C1421<sup>5</sup>, os quais são trinca superficial em flexão (*surface crack in flexure* - SCF) e viga pré-trincada com entalhe único (*single edge pre-cracked beam* - SEPB). No método SCF, inicialmente uma endentação Knoop é introduzida na superfície, com uma carga suficiente para gerar uma trinca radial/mediana. Em seguida, a

---

<sup>5</sup> “Standard test methods for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature”. Annual Book of ASTM Standards, v. 15.01, 2002.

marca de endentação e a tensão residual associada à endentação são removidas por usinagem ou lixamento deixando um defeito (trinca) superficial semielíptico. Já no método SEPB é introduzido uma pré-trinca passante reta (*straight-through*) em uma amostra na forma de barra pela técnica de carregamento em ponte (*bridge-loading*). Em ambos os métodos, o valor de  $K_{Ic}$  pode ser determinado a partir das medidas da resistência à flexão do corpo com pré-trinca e das dimensões da pré-trinca (Yoshimura et al., 2005).

Yoshimura et al. (2005) avaliaram a tenacidade à fratura de seis porcelanas dentárias com diferentes microestruturas através dos métodos IF, SCF e SEPB. Das porcelanas preparadas, quatro continham diferentes proporções de partículas de leucita dispersas heterogeneamente na matriz vítrea, uma composta predominantemente por matriz vítrea com dispersão de uma pequena quantidade de partículas de cristobalita e uma porcelana composta apenas por uma matriz vítrea. Os três métodos utilizados indicaram que  $K_{Ic}$  tende a aumentar com o aumento da quantidade de leucita no material. Para as porcelanas sem leucita, os valores de  $K_{Ic}$  obtidos pelos três métodos foram estatisticamente similares. Já para as outras porcelanas, os valores obtidos pelo método SEPB apresentaram valores significativamente maiores do que dos outros métodos. Acredita-se que o mecanismo de tenacificação se deve a adição de leucita, pois através de endentações Vickers foi verificado que ocorre deflexão da trajetória da trinca próximo aos aglomerados de partículas de leucita, devido à tensão residual nessas regiões. Uma característica que distingue os métodos SCF e SEPB é o comprimento da pré-trinca. Os menores valores, em relação ao método SEPB, obtidos para  $K_{Ic}$  pelo método SCF sugerem que as partículas de leucita são menos efetivas na tenacificação em pré-trincas curtas. Isso se deve à presença de regiões sem leucita e de aglomerados cujos tamanhos excedem o tamanho das pré-trincas. Para projetos e análises de falha, o método SCF para determinação de  $K_{Ic}$  é preferível, pois as fraturas em restaurações dentárias geralmente tem início em pequenas trincas superficiais (Yoshimura et al., 2005).

Para compósitos In-Ceram<sup>®</sup> preparados pelo método de colagem de fita, Kim et al. (1999) verificaram que a resistência à fratura da alumina antes da infiltração foi de 81 MPa, a qual, após infiltração, aumentou aproximadamente 7 vezes, atingindo valores de até 508 MPa. O vidro de aluminossilicato de lantânio aumentou aproximadamente 3 vezes a resistência e a tenacidade com a adição

de 57% de partículas de alumina. O aumento da resistência pela infiltração do vidro ainda não é totalmente entendido, mas acredita-se ser proveniente da completa molhabilidade das partículas de alumina pelo vidro, distribuição homogênea de partículas de alumina, interface entre as partículas de alumina e o vidro e pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica do vidro e da alumina.

Wolf et al. (1993) confeccionaram compósitos pelo método In-Ceram<sup>®</sup>, onde a infiltração foi realizada colocando uma suspensão aquosa feita com pó de vidro sobre pré-formas de alumina; em seguida as amostras foram aquecidas a 1200°C, mantendo o patamar durante 1 h. Esse processo foi repetido três vezes até que ficasse visível a alteração de cor da alumina até sua base, mostrando que o vidro havia infiltrado por completo. A tenacidade à fratura obtida foi de aproximadamente 3,8 MPa.m<sup>1/2</sup> e relativamente independente da fração em volume de alumina no compósito para o intervalo utilizado. A microestrutura (especialmente o tamanho do grão) é o que mais influenciou na tenacidade à fratura para compósitos de alumina, as quais apresentaram valores entre 3,5 e 5,5 MPa.m<sup>1/2</sup>.

Lee et al. (2003a) adicionaram partículas de zircônia ao pó de alumina em quantidades de 0 a 20% em massa para melhorar a tenacidade à fratura. Os corpos verdes foram sinterizados por 2 h a 1120°C em ar. Um vidro de La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> foi preparado por meio de fusão de óxidos em um cadinho de platina a 1400°C para infiltração na pré-forma de alumina, e o vidro comercial Z-21 (VITA In-Ceram<sup>®</sup>) foi usado para pré-formas contendo zircônia. A pasta de pó de vidro e água foi depositada sobre as pré-formas de alumina/zircônia previamente sinterizadas e a infiltração foi realizada a 1100°C, com tempo de patamar de 4 h. Para avaliar a infiltração do vidro no compósito, a infiltração foi realizada no intervalo de tempo entre 0,1 e 2 h. As melhores propriedades mecânicas foram observadas para compósitos com 15% em massa de zircônia, com resistência à flexão de 525 ± 19 MPa e tenacidade à fratura de 5,45 ± 0,15 MPa.m<sup>1/2</sup>. As elevadas propriedades mecânicas foram atribuídas à combinação sinérgica da transformação de fase dos grãos de zircônia e da deflexão de trinca nos grãos de alumina. A transformação de fase da zircônia tetragonal para monoclinica ocorre na ponta da trinca devido à concentração de tensão nesta região; esta transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica, o que resulta em



um campo de tensão de compressão que funciona como uma blindagem para a trinca (Lee et al., 2003a).

### **3.12 Propriedades ópticas**

Restaurações totalmente cerâmicas podem apresentar adequada transmitância de luz, o que possibilitam obter restaurações com boas qualidades estéticas. Muitas vezes, elas necessitam de corantes para reproduzir a coloração do dente original, pois são muitos os fatores que afetam a reprodução da tonalidade exigida para cada aplicação, como, por exemplo, o tipo da porcelana e/ou da infraestrutura, fabricante e espessura do material (Douglas et al., 1999).

A estrutura do dente natural apresenta variação na tonalidade e translucidez em sua estrutura; dessa forma, a translucidez do material é tão importante quanto a tonalidade de cor. A translucidez de um determinado material pode ser determinada instrumentalmente através do sistema CIE-LAB com o parâmetro de translucidez (TP) ou com a razão de contraste (CR). A infraestrutura de próteses compostas, bem como a camada de porcelana de recobrimento, apresenta translucidez variável, o que afeta a estética destes, pois existe uma relação linear entre o parâmetro de translucidez e a espessura da infraestrutura e do recobrimento (Lim et al., 2010).

Na fabricação de uma restauração que apresente aparência natural, é necessário se atentar também aos dentes vizinhos, para se obter um sorriso mais harmonioso. Dessa forma, o comportamento óptico da restauração deve ser próximo do dente natural, apresentando a mesma profundidade de translucidez do dente natural, o que é controlado pela absorção, reflexão e transmissão da luz no material, além dos fenômenos de opalescência e fluorescência apresentada pelo dente natural sob certas condições de iluminação (Raptis et al., 2006).

A classificação da transmissão de luz em materiais cerâmicos translúcidos pode ser dada por: transmitância direta sem alteração de direção de propagação do feixe de luz, transmitância difusa com espalhamento da luz no interior do material e transmissão total, a qual inclui toda a luz que passa pelo material, tanto de forma direta quanto difusa (Pinto, 2009). A transmitância de um material, que é a fração de luz transmitida por ele, pode ser descrita pela equação de Beer-Lambert:

$$T = \frac{I}{I_0} = (1 - r_1)^2 \exp(-\alpha X), \quad (21)$$

onde,  $I$  e  $I_0$  são as intensidades dos feixes transmitido e incidente, respectivamente,  $r_1$  é a reflectância,  $\alpha$  é o coeficiente de absorção aparente e  $X$  é a espessura do material (Yoshimura, 2000).

No caso de transmitância de luz em alumina policristalina translúcida, o espalhamento devido aos poros residuais é de alta relevância. Para esse tipo de material, a transmitância direta pode ser expressa pela equação de Beer-Lambert-Budworth:

$$T = (1 - r_1)^2 \exp[-(a + S_p + S_b)X] \quad (22)$$

onde,  $a$  é o coeficiente de absorção intrínseco do material,  $S_p$  é o coeficiente de espalhamento devido às partículas de segunda fase e  $S_b$  é o coeficiente de espalhamento devido aos contornos de grão (Yoshimura et al., 2009).

A avaliação da propagação da luz em um meio turvo pode também ser realizada através do modelo de Kubelka-Munk, no qual é realizada uma abordagem de dois fluxos de luz (Yang et al, 2004). No modelo de Kubelka-Munk, um raio de luz incide verticalmente sobre a superfície de um material translúcido, onde o fluxo  $I$  na direção  $-z$  é uma representação média de todos os raios luminosos espalhados que atingem a interface inferior do material. Na direção oposta, há um fluxo  $J$ , o qual é uma representação média dos raios na direção  $+z$  que atingem a interface superior. Os coeficientes de espalhamento e a absorção,  $S$  e  $K$ , respectivamente, estão relacionados aos fluxos por:

$$dI = -(K + S)Idz + SJdz \quad (23)$$

$$dJ = (K + S)Jdz - SIdz \quad (24)$$

Os coeficientes  $S$  e  $K$  não apresentam significado físico diretamente por si só, mas representam a porção de luz, espalhada e absorvida, por unidade de comprimento vertical (Yang et al, 2004).

A reflectância  $R$  e a transmitância  $T$  de um material podem ser representadas por:

$$R = \frac{1 - R_g(a - b \coth bSX)}{a - R_g + b \coth bSX} \quad (25)$$

$$T = \frac{b}{a \sinh bSX + b \cosh bSX}, \quad (26)$$

onde,  $R_g$  é a reflectância do fundo,  $b = (a^2 - 1)^{1/2}$  e o parâmetro  $a$  é dado por:

$$a = \frac{1}{2} \left( R + \frac{R_0 - R + R_g}{R_0 R_g} \right), \quad (27)$$

onde,  $R_0$  é a reflectância do espécime sobre fundo preto (Kubelka, 1948).

Para determinação dos parâmetros  $K$  e  $S$ , pode ser medida a reflectância do material sobre um fundo branco e preto e utilizando a equação de  $a$ , tem-se:

$$a = \frac{1}{2} \left( R_b + \frac{R_0 - R_b + R_g}{R_0 R_g} \right), \quad (28)$$

onde,  $R_b$  é a reflectância da amostra sobre fundo branco.

Os coeficientes de espalhamento  $S$  e absorção  $K$  podem ser expressos por (Pinto, 2009):

$$S = \frac{1}{bX} \coth^{-1} \left( \frac{1 - aR_0}{bR_0} \right). \quad (29)$$

$$K = S(a - 1). \quad (30)$$

O modelo de Kubelka-Mulk não prevê reflexão superficial ocasionada pela mudança de índice de refração nas interfaces entre o meio e o material. Assim, é necessário corrigir os valores de reflectância medidos

experimentalmente em um espectrofotômetro. Segundo Yang et al (2004), a reflectância medida ( $R_{med}$ ) de um material, cuja superfície é lisa e apresenta reflexões na superfície frontal, pode ser expressa por:

$$R_{med} = r_1 + \frac{(1 - r_1)(1 - r_2)R}{1 - r_2R}, \quad (31)$$

onde,  $R$  é a reflectância sem considerar as perdas na superfície e  $r_1$  é a fração de luz incidente refletida ao entrar no material, que pode ser expressa pela equação de Fresnel em função do índice de refração,  $n$ , do material:

$$r_1 = \frac{(n - 1)^2}{(n + 1)^2}. \quad (32)$$

O termo  $r_2$  é a fração de luz refletida interna e difusamente ao deixar o material na superfície frontal. Para um fluxo de luz difuso que passa de um meio mais denso para um meio menos denso,  $r_2$  pode ser expresso por:

$$r_2 = 1 - \frac{1 - r_d}{n^2} \quad (33)$$

onde,  $r_d$  é a fração de luz refletida na interface durante a passagem da luz de um meio menos denso para um mais denso (Yang et al., 2004).

A parte mais translúcida do dente natural é o esmalte, o qual transmite até 70% de luz através de uma seção de 1 mm de espessura. O esmalte do dente humano é composto por aproximadamente 97% de material mineral, sendo em sua maior parte na forma de hidroxiapatita. Já a dentina, que consiste de 70% de hidroxiapatita, apresenta menor translucidez que o esmalte, transmitindo até 30% de luz através de uma seção de 1 mm. Ao incidir no dente, parte da luz é refletida na superfície do esmalte produzindo brilho e mostrando irregularidades. A parte da luz que entra no esmalte é parcialmente espalhada pelos pequenos cristais de hidroxiapatita e quando atinge a interface entre esmalte e dentina, o restante da luz é difundida ou refletida de volta. Assim, o dente é tido como translúcido e a dentina é a primeira fonte de cor, sendo que os raios de luz refletidos

internamente são emitidos através do esmalte e modificados pela sua espessura (Raptis et al., 2006).

O método mais utilizado para associar a cor do dente com uma dada tonalidade da porcelana é através da comparação visual da restauração com o dente natural ou com um guia referencial de tonalidades. Para superar as dificuldades de habilidade pessoal em selecionar a cor certa, uma técnica instrumental de colorimetria vem sendo utilizada. O processo de avaliação das diferenças de cores foi facilitado com a introdução do espaço tridimensional de cores CIE-LAB (FIG. 3.6), onde cada cor ocupa uma única localização (Douglas et al., 1999).

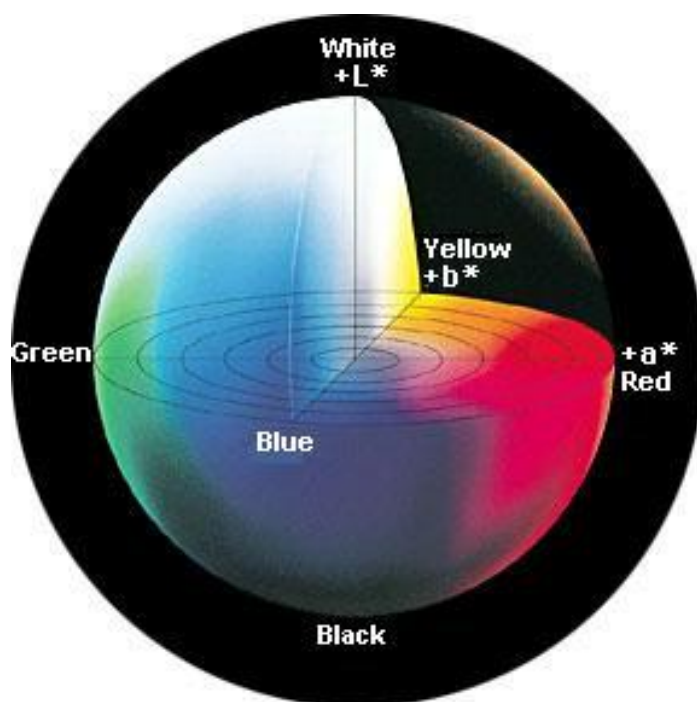


FIGURA 3.6 – Diagrama de cores do espaço CIE-LAB<sup>6</sup>.

Os instrumentos utilizados em fotometria e colorimetria são capazes de quantificar a cor, tanto do dente extraído quanto da porcelana, em três valores correspondentes às três coordenadas do CIE-LAB, as quais, como mostrado na FIG. 3.6, são  $L^*$ , correspondendo ao brilho,  $a^*$  que representa a coordenada cromática vermelho-verde (+a indicando vermelho e -a verde) e  $b^*$  representando coordenada cromática amarelo-azul (com +b indicando amarelo e -b azul). As

<sup>6</sup> Imagem extraída de: <http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/part1/07.html>. Acessada em 14 jan. 2013.

coordenadas nesse espaço CIE-LAB definem precisamente a cor de cada objeto e permitem encontrar a diferença de cor entre dois diferentes objetos através da comparação entre suas respectivas coordenadas (Douglas et al., 1999).

Uma técnica utilizada para avaliar a translucidez é a espectrofotometria (SP); entretanto, pode ocorrer espalhamento da luz nas arestas durante as medidas de refletância, ocasionando erros nas medidas. Pode-se ainda avaliar a translucidez do material evitando o espalhamento de luz nas arestas utilizando a espectrorradiometria (SR). O espalhamento de luz é evitado devido a não existência de aparatos entre a fonte de luz externa e o objeto, minimizando erros (Lim et al., 2010).

As medidas de translucidez podem ser realizadas pelo método da transmitância e refletância espectral. Em seu trabalho, Lim et al. (2010) utilizaram um método modificado da refletância espectral. De acordo com os resultados, os valores obtidos por SR para TP (parâmetro de translucidez) foram maiores que os obtidos por SP, o que pode ser devido à diferença na área iluminada, pois para medidas de SR tem-se maior quantidade de luz refletida no fundo (*background*). Também foi observado que, para materiais de alta translucidez, em geral, a diferença é maior entre valores de SR e de SP. Isso pode ser devido a maior refletância no *background* para medidas SR e também ao maior espalhamento nas arestas para medidas SP, intensificando essa diferença. Foi realizada a comparação entre os valores de TP obtidos por SR para sete infraestruturas cerâmicas de próteses dentárias. Os menores valores para TP foram obtidos para infraestruturas de compósitos infiltrados com vidro com pré-formas de alumina, alumina-zircônia e de espinélio. As infraestruturas que apresentaram maiores transmitâncias foram os da porcelana VM7 seguida pelo Empress 2.

## 4 ESTUDO PRÉVIO COM DADOS DA LITERATURA

Duas propriedades foram consideradas relevantes para o desenvolvimento dos vidros para infiltração: o índice de refração, cujo valor almejado foi igual ao da pré-forma cerâmica; e a viscosidade na temperatura de infiltração, para propiciar o uso de fornos comerciais empregados na confecção de compósitos do tipo In-Ceram<sup>®</sup>, usualmente limitados à temperatura máxima de operação de 1200°C. Como há poucos dados sobre estas propriedades reportados na literatura para vidros de silicatos contendo óxido de lantânio, utilizou-se um software para simulação destas propriedades.

### 4.1 Software SciGlass

As simulações foram realizadas com o software SciGlass<sup>®</sup> 7.7 (número de série 01-9901134, Glass Property Information System, Lhasa). Este software possibilita realizar simulações de diversas propriedades de vidros em função da composição química. A viscosidade é estimada pelo *software* com base no método de Priven (Priven, 2000) que, no caso de líquidos formadores de vidro do sistema binário de borato, utiliza a seguinte equação empírica:

$$\log \eta = -3,5 + [\beta / (\log T - \log \theta_0)]^{1/n} \quad (34)$$

onde, os parâmetros  $\beta$ ,  $\eta$  e  $\theta_0$  são dependentes da composição.

O SciGlass também foi empregado para estimar o índice de refração ( $n$ ), a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) dos vidros experimentais. Este software possibilita o cálculo de  $n$  por diferentes métodos, que resultam em diferentes valores. Neste trabalho escolheu-se o método de Demkina-89 (La-II) para estimar o valor de  $n$  dos vidros, pois foi o que melhor previu os valores experimentais de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-Y}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  (FIG. 4.1).

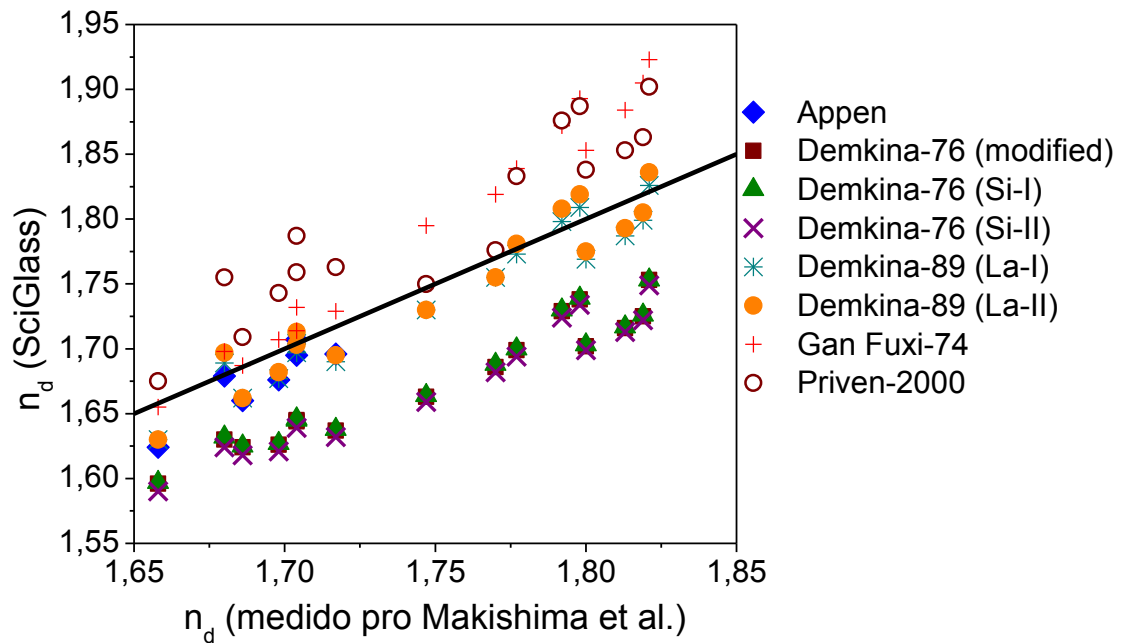


FIGURA 4.1 – Comparação entre os valores de índice de refração ( $n$ ) calculados pelos diferentes métodos do SciGlass 7.7 e os resultados experimentais de Makishima et al. (1978). A linha indica valores iguais dos dois eixos ( $x$  e  $y$ ).

#### 4.2 Simulações de propriedades de vidros

Para o design dos vidros experimentais, foi necessário inicialmente determinar a viscosidade adequada para infiltração dos vidros em pré-formas cerâmicas. A análise foi realizada utilizando composições de vidros relatadas na literatura para preparação de compósitos infiltrados com pré-formas de alumina (TAB. 4.1). Os vidros analisados foram do sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-CaO-TiO}_2$ . A FIG. 4.2 apresenta as curvas calculadas de viscosidade em função da temperatura destes vidros. As pequenas diferenças de composição entre os vidros V2 e V3 não resultaram em diferenças significativas nas suas curvas de viscosidade. Já a curva de viscosidade do vidro V1 foi significativamente diferente dos vidros V2 e V3, principalmente em baixas temperaturas, devido às diferenças na composição (TAB. 4.1). O vidro V1, contendo principalmente teores significativamente maiores de  $\text{SiO}_2$  e  $\text{CaO}$  e menores de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$ , apresentou valores de viscosidade menores em temperaturas abaixo de  $\sim 1100^\circ\text{C}$  e ligeiramente maiores acima desta temperatura.



TABELA 4.1 – Composições (% em mol) de vidros empregados na infiltração de compósitos com pré-forma de alumina relatadas na literatura: V1 (Wang et al., 2007); V2 (Lee et al., 1997); e V3 (Wolf, 1993).

Vidro	SiO <sub>2</sub>	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	CaO	CeO <sub>2</sub>	Outros
V1	39,3%	17,0%	16,4%	10,6%	4,9%	7,0%	0	4,8% <sup>a</sup>
V2	33,2%	23,3%	17,5%	13,2%	7,4%	3,8%	1,6%	0
V3	31,0%	23,0%	17,0%	13,0%	7,0%	5,0%	3,0%	1,0% <sup>b</sup>

Notas: <sup>a</sup> - ZrO<sub>2</sub>+Na<sub>2</sub>O+corante; <sup>b</sup> - Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

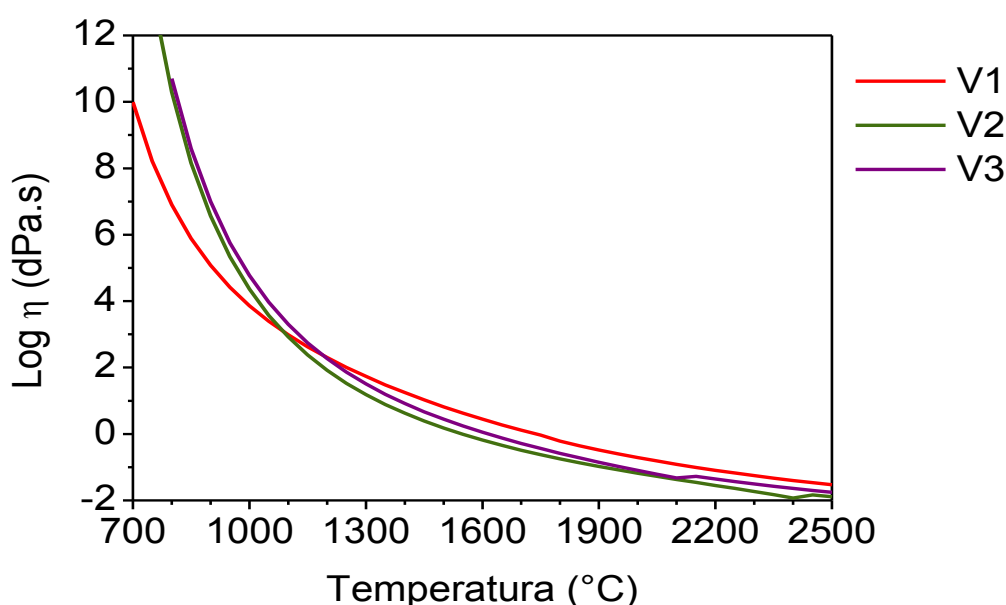


FIGURA 4.2– Curvas da viscosidade em função da temperatura para composições dos vidros da TAB. 4.1 calculadas com o software SciGlass.

Para o vidro (V1), as condições reportadas para infiltração da pré-forma foram temperatura de 1125°C e tempo de 6 h (Wang et al., 2007). Já para os demais vidros, a temperatura de infiltração reportada foi igual (1200°C), mas com tempos de 2 h para o vidro V2 (Lee et al., 1997) e 1 h para o vidro V3 (Wolf, 1993). Com as curvas de viscosidade (FIG. 4.2) foi possível determinar as viscosidades dos vidros nas respectivas temperaturas de infiltração (FIG. 4.3).

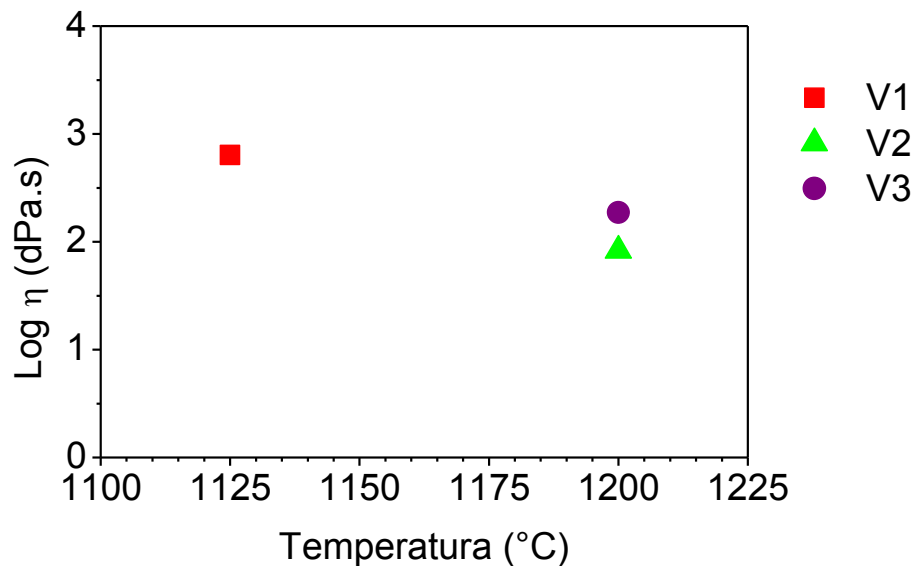


FIGURA 4.3 – Viscosidade estimada na temperatura de infiltração dos vidros da TAB. 4.1.

Sabendo que a viscosidade está diretamente ligada às forças capilares responsáveis pela infiltração, a diferença no tempo de infiltração pode ser devida à diferença na viscosidade durante a infiltração, pois enquanto que para os vidros infiltrados a 1200°C a viscosidade estimada foi em torno de  $10^2$  dPa.s (FIG. 4.3), o vidro infiltrado a 1125°C apresentou viscosidade estimada em  $10^3$  dPa.s. Assim, pode-se inferir que a infiltração dos vidros de boro-aluminossilicato com óxido de lantânio pode ser realizada em temperaturas nas quais a viscosidade varia entre  $10^2$  e  $10^3$  dPa.s. Para a comparação da viscosidade dos diferentes vidros na infiltração, utilizou-se neste trabalho a temperatura na qual a viscosidade é  $10^2$  dPa.s.

A segunda série de simulações realizada envolveu composições de vidros investigadas por Makishima et al. (1978), que apresentaram elevados índices de refração, próximo ao da alumina ( $\sim 1,76$ , TAB. 4.2). Na FIG. 4.4 pode ser visto que estes vidros podem apresentar boa viscosidade para infiltração em temperaturas entre  $\sim 1350$  e  $1550^\circ\text{C}$ , faixa na qual a viscosidade é de  $10^2$  dPa.s. Esta faixa de temperatura, entretanto, é elevada, considerando os fornos atuais de confecção de próteses dentárias de cerâmica, cuja temperatura máxima de operação é ao redor de  $1200^\circ\text{C}$ .

TABELA 4.2 – Composições (% em mol) e índice de refração ( $n_D$ ) de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{--Al}_2\text{O}_3\text{--Y}_2\text{O}_3\text{--La}_2\text{O}_3\text{--TiO}_2$  (Makishima et al., 1978).

Vidro	$\text{SiO}_2$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\text{Y}_2\text{O}_3$	$\text{TiO}_2$	$n_D$
GY1	58,0%	24,4%	0	17,6%	0	1,658
GY2	55,0%	22,7%	0	22,3%	0	1,686
GL1	58,0%	24,4%	17,6%	0	0	1,680
GL2	50,0%	30,0%	20,0%	0	0	1,704
GYL1	55,0%	22,7%	11,15%	11,15%	0	1,704
GYL2	50,0%	30,0%	10,0%	10,0%	0	1,698
GYL3	46,0%	32,0%	11,0%	11,0%	0	1,717
GYT1	43,2%	25,4%	0	18,4%	13,0%	1,747
GYT2	42,0%	22,7%	0	22,3%	13,0%	1,770
GLT1	43,2%	25,4%	18,4%	0	13,0%	1,777
GLT2	42,0%	22,7%	22,3%	0	13,0%	1,792
GLT3	40,0%	22,7%	22,3%	0	15,0%	1,798
GLT4	37,0%	22,7%	22,3%	0	18,0%	1,821
GYLT1	35,0%	30,0%	12,5%	12,5%	10,0%	1,800
GYLT2	32,0%	30,0%	12,5%	12,5%	13,0%	1,813
GYLT3	30,0%	30,0%	12,5%	12,5%	15,0%	1,819

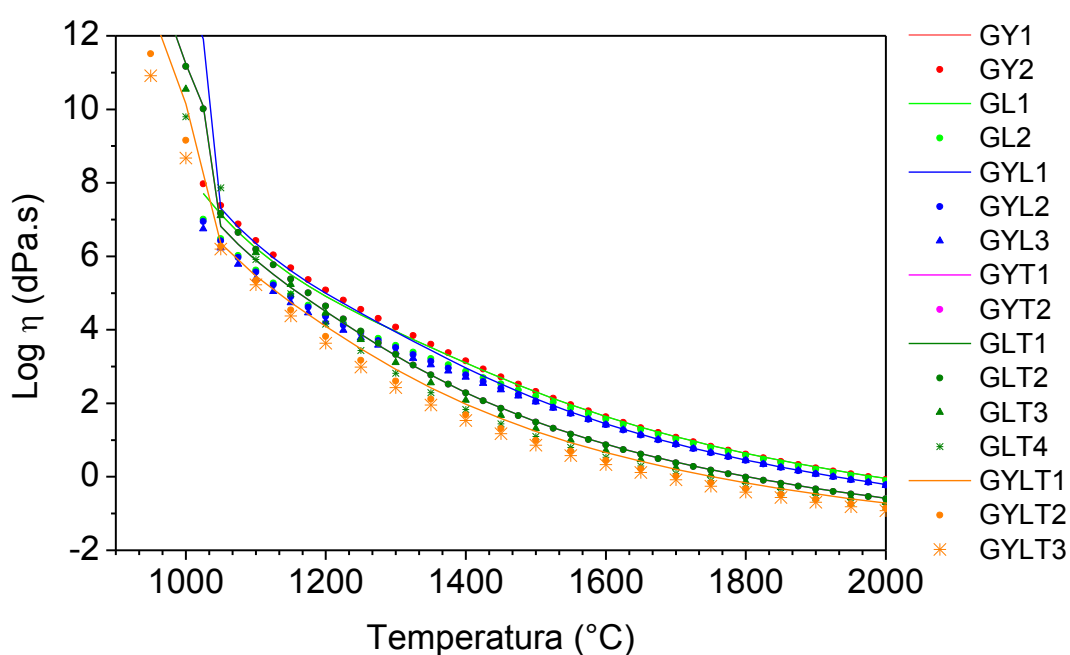


FIGURA 4.4 – Curvas de viscosidade em função da temperatura para composições dos vidros da TAB. 4.2 calculadas com o SciGlass.

As simulações com o software SciGlass possibilitam realizar previsões dos efeitos dos componentes dos vidros nas curvas de viscosidade em função da temperatura. Por exemplo, o efeito da adição de  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$  na viscosidade para os vidros dos sistemas  $SiO_2-Al_2O_3$  e  $SiO_2-Al_2O_3-TiO_2$  de Makishima et al. (1978) pode ser visto na FIG. 4.5. Os efeitos são similares quando a adição é efetuada individualmente, porém quando adicionados simultaneamente, estes óxidos causam o deslocamento da curva de viscosidade para temperaturas menores em relação às adições individuais, sugerindo um efeito sinérgico quando  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$  são adicionados conjuntamente.

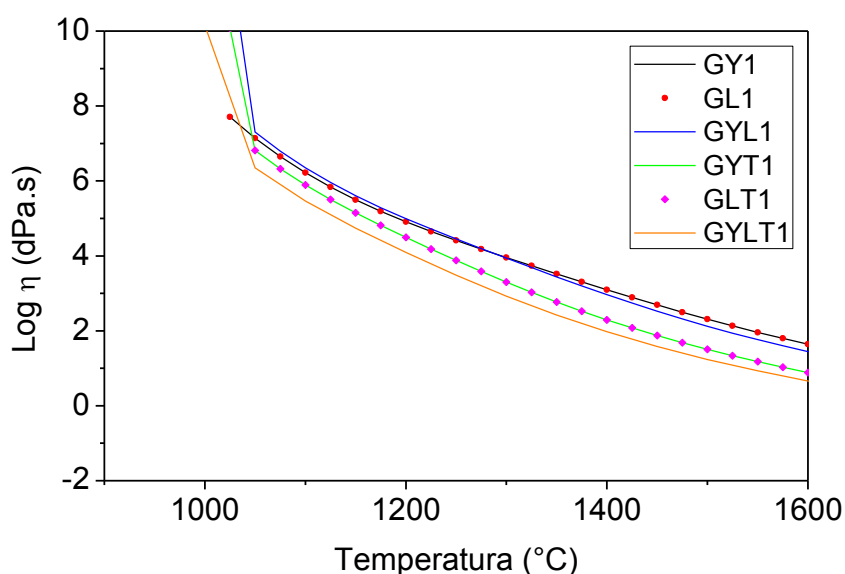


FIGURA 4.5 – Curvas de viscosidade de vidros (TAB. 4.2) em função da temperatura calculadas com o SciGlass mostrando o efeito da adição de  $Y_2O_3$  e  $La_2O_3$ .

Foi realizada uma análise da adição de outros óxidos às composições de Makishima et al. (1978), tais como  $B_2O_3$ ,  $CaO$  e  $Na_2O$ . Como pode ser observada nas FIG. 4.6a e 4.6b, a adição de  $B_2O_3$  tende a diminuir significativamente a viscosidade dos vidros, enquanto que com a adição de  $CaO$  (FIG. 4.6c e 4.6d) ou  $Na_2O$  (FIG. 4.6e e 4.6f) a viscosidade é pouco afetada ou tende a aumentar. Esses resultados auxiliaram na compreensão dos efeitos de parte dos componentes de vidros empregados na infiltração de compósitos com pré-forma de alumina relatados na literatura (TAB. 4.1).

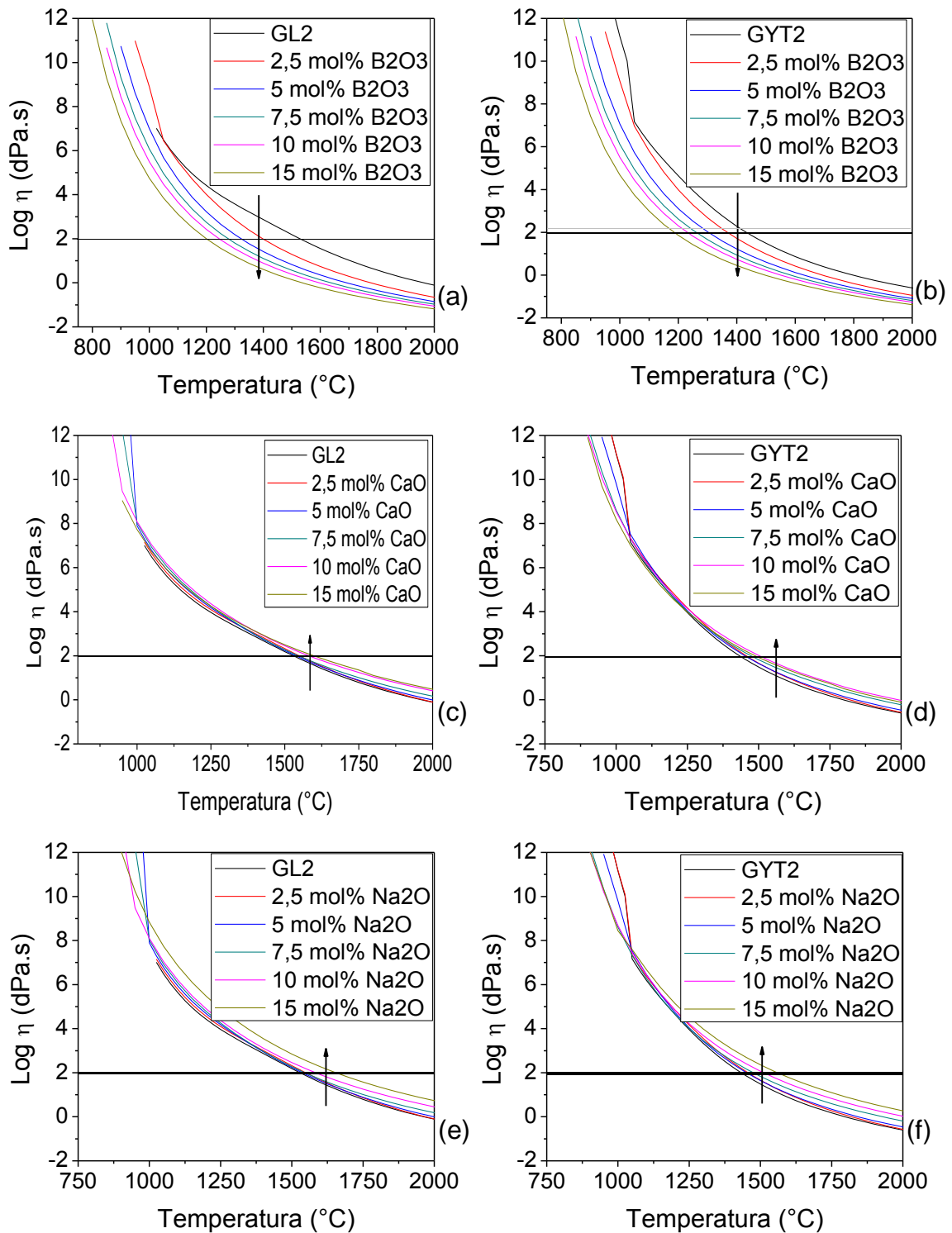


FIGURA 4.6 – Efeito da adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{Na}_2\text{O}$  na viscosidade das composições GL2 e GYT2 (TAB. 4.2) calculado com o SciGlass. A seta indica aumento do teor de óxido adicionado.

Conforme resultados de simulação das FIG. 4.6a e 4.6b, o óxido de boro parece ter forte efeito de redução na viscosidade de vidros do sistema  $\text{SiO}_2$ – $\text{Al}_2\text{O}_3$ – $\text{Y}_2\text{O}_3$ – $\text{La}_2\text{O}_3$ – $\text{TiO}_2$ .

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia empregada neste trabalho seguiu as seguintes etapas: 1) design das composições dos vidros; 2) preparação e caracterização dos vidros; 3) estudo dos processos de infiltração em pré-forma de alumina com os vidros confeccionados; e 4) preparação de amostras de compósitos para caracterização microestrutural e ensaios ópticos e mecânicos.

### 5.1 Design das composições dos vidros

Dentre os vidros investigados por Makishima et al. (1978) (TAB. 4.2), o vidro GLT1 (43,2%  $\text{SiO}_2$ , 25,4%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 18,4%  $\text{La}_2\text{O}_3$  e 13,0%  $\text{TiO}_2$ , % em mol) foi escolhido para dar direcionamento à primeira série de composições dos vidros, pois apresentou índice de refração de 1,777, próximo ao da alumina (~1,76). A composição base foi estabelecida em 45%  $\text{SiO}_2$ , 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 15%  $\text{La}_2\text{O}_3$  e 15%  $\text{TiO}_2$ , e nomeada como M10. Como a viscosidade deste vidro calculada pelo SciGlass foi elevada (1422°C na viscosidade de  $10^2$  dPa.s) para realização de infiltrações até 1200°C, foram realizadas simulações adicionando óxidos alcalinos e alcalinos terrosos na composição base, variando entre 5% e 25% em mol, substituindo o  $\text{SiO}_2$ .

Observou-se que a adição de todos os óxidos alcalinos ( $\text{Li}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Rb}_2\text{O}$  e  $\text{Cs}_2\text{O}$ ) na composição M10 (FIG. 5.1a e 5.1b) causou deslocamentos da curva de viscosidade para maiores temperaturas, aumentando assim a temperatura para viscosidade de  $10^2$  dPa.s. As simulações resultaram em curvas com valores de viscosidade muito próximos para todos os óxidos alcalinos até o teor de 25%.

A adição da maioria dos óxidos alcalinos terrosos ( $\text{MgO}$ ,  $\text{CaO}$ ,  $\text{SrO}$  e  $\text{BaO}$ ) à composição M10 (FIG. 5.1c) também causou o aumento da temperatura para viscosidade de  $10^2$  dPa.s. A exceção foi o óxido de berílio (FIG. 5.1d) que diminuiu gradativamente esta temperatura com o aumento do teor adicionado até

1319°C para 25% em mol de BeO, porém não reduziu o suficiente para a temperatura almejada (1200°C).

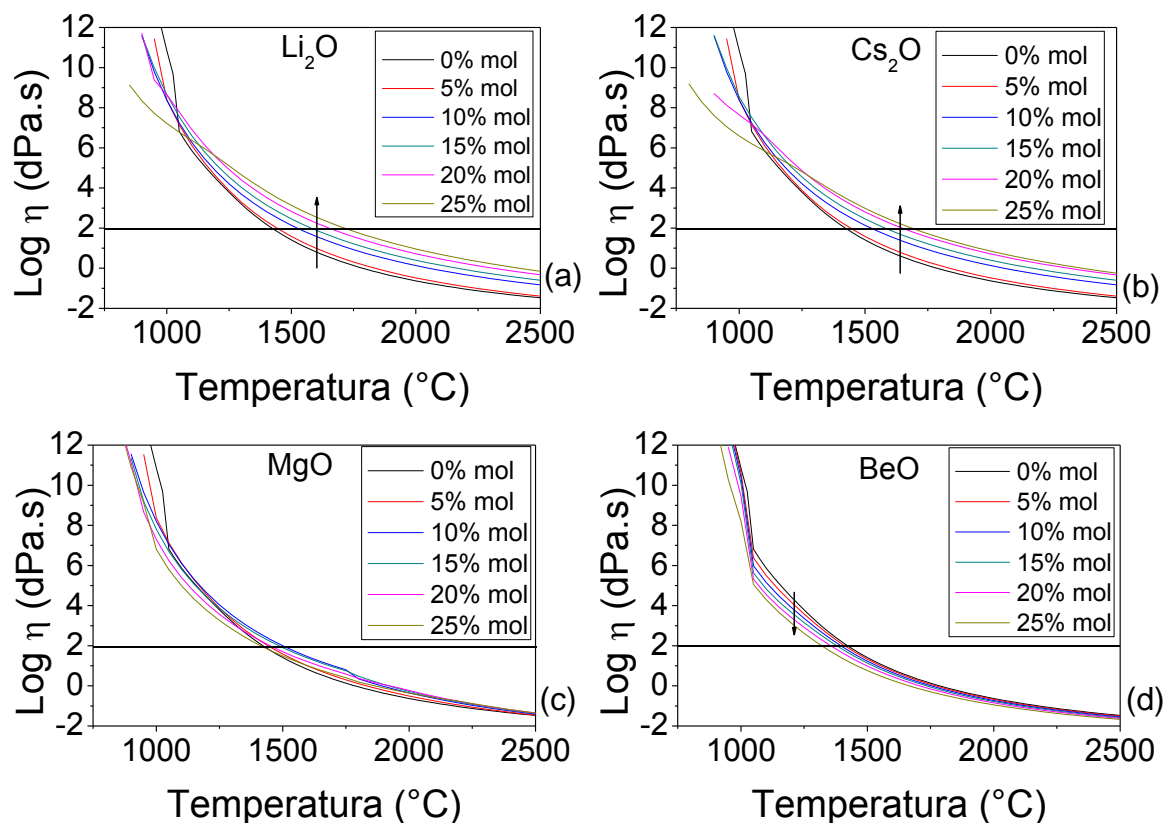


FIGURA 5.1 – Influência da adição de óxidos alcalinos (a,b) e alcalinos terrosos (c,d) na viscosidade do vidro M10 calculada com o SciGlass. Nota: os números 1 a 6 correspondem a incrementos de 5% em mol de óxido, variando de 0% (1) a 25% (6). A seta indica aumento do teor de óxido adicionado.

Como observado anteriormente (FIG. 4.6a e 4.6b), a adição de óxido de boro causou diminuição significativa da viscosidade na composição M10 (FIG. 5.2). Ainda que em baixa quantidade (5% em mol de  $B_2O_3$ ), a adição causou deslocamento acentuado da curva de viscosidade para menores temperaturas. Na medida em que a concentração de  $B_2O_3$  aumentou, a viscosidade diminuiu, porém, cada vez em menor intensidade, apesar dos intervalos de adição de  $B_2O_3$  serem os mesmos, indicando assim uma tendência de saturação do efeito, pois a viscosidade do vidro não sofreu mais alteração significativa no seu comportamento em adições acima de ~20% em mol de  $B_2O_3$ .

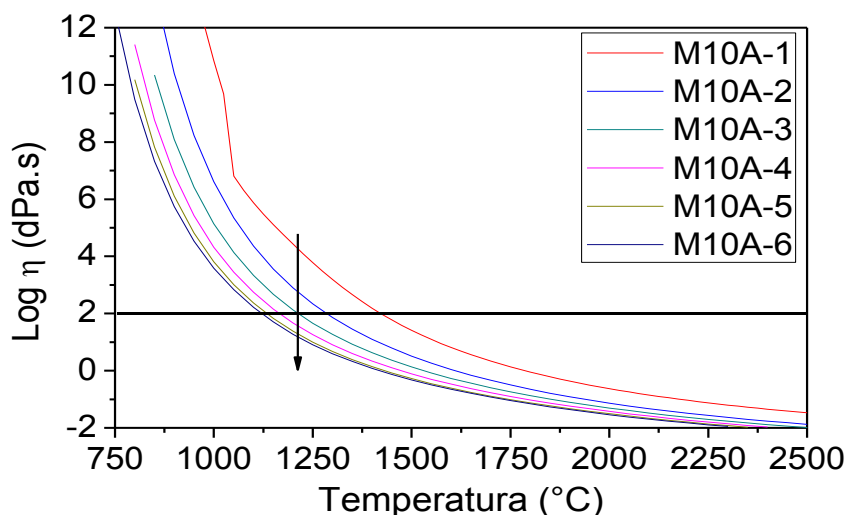


FIGURA 5.2 – Influência do óxido de boro na viscosidade do vidro M10 calculada com o SciGlass. Nota: os números 1 a 6 correspondem a incrementos de 5% em mol de  $\text{B}_2\text{O}_3$ , variando de 0% (1) a 25% (6).

A FIG. 5.3 mostra comparativamente os valores da temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s para os vidros M10 com adições de óxidos alcalinos e alcalinos terrosos e  $\text{B}_2\text{O}_3$ .

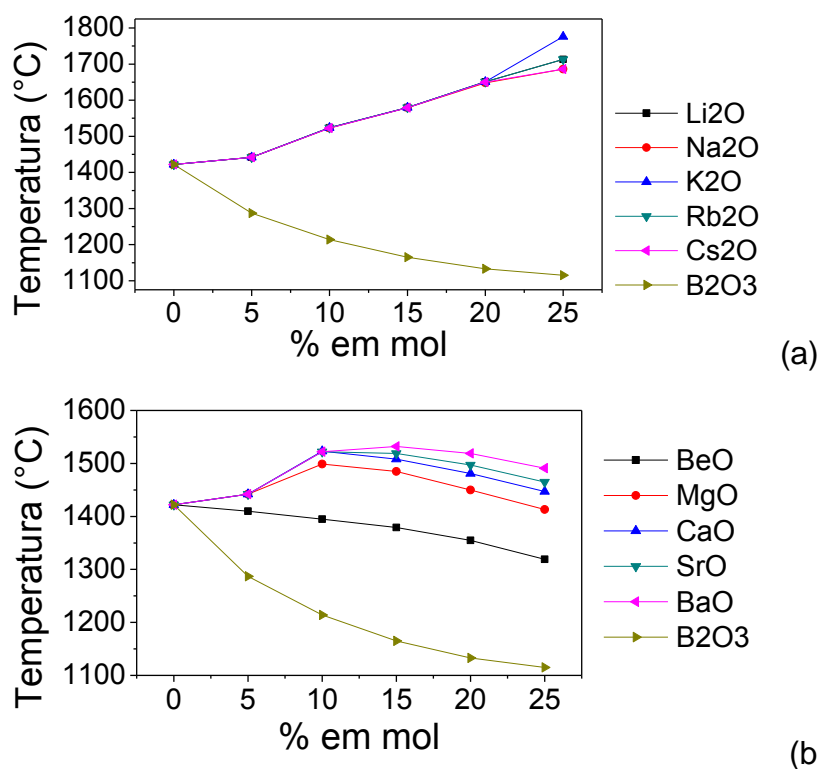


FIGURA 5.3 – Valores calculados da temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s para os vidros M10 com adições de óxidos alcalinos (a) e alcalinos terrosos (b), além de  $\text{B}_2\text{O}_3$ .



A escolha da primeira série de composições dos vidros deste trabalho (série M10A,  $(45-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$ ) baseou-se nos resultados da FIG. 5.2 e 5.3. As composições dos vidros experimentais são apresentadas na TAB. 5.1. Os vidros desta série foram elaborados para verificar o efeito da adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  e da viscosidade do vidro nos processos de infiltração e nas características dos compósitos.

TABELA 5.1 – Composições dos vidros da série M10A (% em mol).

Vidro	M10A-1	M10A-2	M10A-3	M10A-4	M10A-5	M10A-6
$\text{SiO}_2$	45	40	35	30	25	20
$\text{B}_2\text{O}_3$	0	5	10	15	20	25
$\text{Al}_2\text{O}_3$	25	25	25	25	25	25
$\text{La}_2\text{O}_3$	15	15	15	15	15	15
$\text{TiO}_2$	15	15	15	15	15	15

A temperatura estimada pelo SciGlass para viscosidade de  $10^2$  dPa.s variou de  $1422^\circ\text{C}$  para o vidro M10A-1 (sem  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) até  $1115^\circ\text{C}$  para adição de 25% de  $\text{B}_2\text{O}_3$  (vidro M10A-6) (TAB. 5.2). Também foram realizadas simulações para determinação das temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ), dos índices de refração ( $n_d$ ) e dos coeficientes de expansão térmica ( $\alpha$ ) das composições da série M10A (TAB. 5.2). As temperaturas de transição vítrea foram úteis para estabelecer as temperaturas de tratamento térmico de recozimento dos discos de vidro, pois este deve ser realizado acima da  $T_g$ . Os coeficientes de expansão térmica foram utilizados para análise das propriedades mecânicas do compósito. Os índices de refração foram estimados pelo SciGlass utilizando o modelo Demkina-89 (La-II) (FIG. 4.1). Para as composições da série M10A, houve variação de  $n_d$  na faixa de 1,770 e 1,764, valores considerados adequados, pois foram próximos ao índice de refração da alumina.

TABELA 5.2 – Temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), índice de refração ( $n_d$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) calculados com o SciGlass em função do teor de óxido de boro dos vidros da série M10A.

B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% mol)	0 M10A-1	5 M10A-2	10 M10A-3	15 M10A-4	20 M10A-5	25 M10A-6
$T_{\log\eta=2}$ (°C)	1422	1287	1214	1165	1133	1115
$T_g$ (°C)	955,4	851,6	802,6	773,2	753,2	740,0
$n_d$ (20°C)	1,770	1,769	1,767	1,766	1,765	1,764
$\alpha$ ( $10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) #	5,110	5,108	5,142	5,180	5,403	5,650

Nota: # - na faixa de temperatura de 0°C até a temperatura  $T_g$ .

Com o intuito de verificar os efeitos de CaO e CeO<sub>2</sub> usualmente adicionados nos vidros do sistema SiO<sub>2</sub>-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> reportados na literatura (TAB. 4.1), estes óxidos foram adicionados à composição M10A-5, cujo vidro apresentou boas características de infiltração. Foram adicionadas quantidades incrementais de 2,5% em mol de CaO e CeO<sub>2</sub> individualmente nesta composição, até um máximo de 7,5% para o CaO e 5,0% para o CeO<sub>2</sub>. As adições foram realizadas em substituição ao Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (TAB. 5.3). As séries de composições com substituição de CaO e CeO<sub>2</sub> foram denominadas de SAC e SAE, respectivamente.

TABELA 5.3 – Composições dos vidros das séries SAC e SAE (% em mol).

Vidro	M10A-5	SAC-1	SAC-2	SAC-3	SAE-1	SAE-2
SiO <sub>2</sub>	25	25	25	25	25	25
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	20	20	20	20	20	20
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25	22,5	20	17,5	22,5	20
TiO <sub>2</sub>	15	15	15	15	15	15
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15	15	15	15	15
CaO	0	2,5	5	7,5	0	0
CeO <sub>2</sub>	0	0	0	0	2,5	5

Ao adicionar estes óxidos em substituição da alumina, as simulações mostraram que o índice de refração aumentou, enquanto que a viscosidade não sofreu variação significativa para a adição de CeO<sub>2</sub> (FIG. 5.4b); já para a adição

de CaO a viscosidade tendeu a subir (FIG. 5.4a, TAB. 5.4). O coeficiente de expansão térmica sofreu aumento tanto para adição de CaO quanto para  $\text{CeO}_2$ , porém os resultados indicaram uma saturação para adição acima de 5% de CaO. Não foi possível realizar o cálculo de índice de refração com o modelo Demkina-89 (La-II) para composições de vidros contendo  $\text{CeO}_2$ , para as quais foi selecionado outro método (Gan Fuxi-74, FIG. 4.1), que possibilitou este cálculo. Aparentemente, a adição tanto de CaO como  $\text{CeO}_2$  não alterou significativamente o índice de refração.

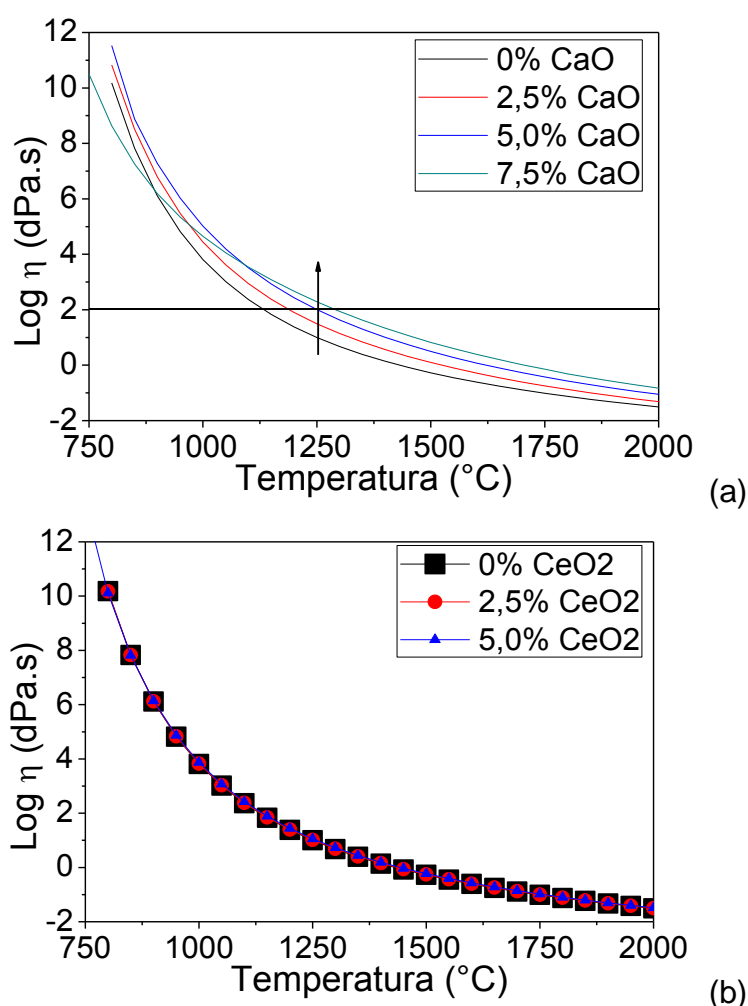


FIGURA 5.4 – Efeitos da adição do óxido de cálcio (a) e óxido de cério (b) na viscosidade do vidro M10-5 calculada com o SciGlass.

TABELA 5.4 – Temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s, temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), índice de refração ( $n_d$ ) e coeficiente de expansão térmica ( $\alpha$ ) calculados com o SciGlass para os vidros das séries SAC e SAE.

	M10A-5	SAC-1	SAC-2	SAC-3	SAE-1	SAE-2
$T_{\log\eta=2}$ (°C)	1133	1188	1249	1289	1132	1132
$T_g$ (°C)	753,2	760,4	769,5	746,8	752,1	751,0
$n_d^*$	1,765	1,771	1,776	1,782	-	-
$n_d^{\&}$	1,826	1,837	1,835	1,832	1,837	1,848
$\alpha$ ( $10^{-6} K^{-1}$ ) <sup>#</sup>	5,403	5,798	6,024	5,938	5,949	6,443

Notas: \* - calculado com o modelo Demkina-89 (La-II); & - calculado com o modelo Gan Fuxi 74; # - na faixa de temperatura de 0°C até a temperatura  $T_g$ .

## 5.2 Confeção dos vidros

Para a preparação dos vidros foram empregadas as seguintes matérias-primas particuladas: areia quartzosa (>99,5%  $SiO_2$ , Jundu); ácido bórico (>99,5%  $H_3BO_3$ , PA ACS, Vetec);  $Al_2O_3$  (99,9%, UA5105, Showa Denko);  $La_2O_3$  (99,9%, PA, Vetec);  $TiO_2$  (>99%, 1001, Kronos);  $CeO_2$  (Rhodia); e hidróxido de cálcio (>95,0%  $Ca(OH)_2$  e <3,0%  $CaCO_3$ , PA, Vetec).

Foi preparada uma mistura de 100 g de matérias-primas para cada composição de vidro, conforme TAB. 5.1 e 5.3 e considerando as perdas de água teóricas do ácido bórico e do hidróxido de cálcio. Os pós foram pesados em balança analítica (Shimadzu) e misturados manualmente em almofariz e em saco plástico insuflado com ar e girado manualmente por 15 min. A fusão da mistura foi realizada em forno elétrico (FE-1700, Fortelab) em duas corridas contendo 50 g de pó, em cadinho de Pt-5%Au de 100 mL, a 1600°C para o vidro M10A-1, 1550°C para os vidros M10A-2, SAC-1 a 3 e SAE-1 e 2, e 1500°C para os vidros M10A-3 a 6 com patamar de ~1 h. Entre as fusões de vidros com diferentes composições, o cadinho foi lavado em ácido fluorídrico (40%).

O vidro fundido foi vertido em água destilada para produção de fritas e em molde de grafita para preparação de discos de vidro ( $\Phi$  20 mm). As fritas foram moídas primeiramente em almofariz e pistilo de ágata e, posteriormente, em moinho de jarros com recipiente cilíndrico de plástico, esferas de alumina e

água destilada, em rotação de 120 rpm por cerca de 24 h, para a obtenção de um pó fino de vidro passante em peneira de 100 mesh (abertura de 150  $\mu\text{m}$ ).

Os discos de vidro foram recozidos em um forno mufla elétrico (modelo 1612, Jung), para alívio das tensões residuais oriundas do resfriamento não uniforme durante o processo de confecção. Os ciclos envolveram: taxa de aquecimento de 10°C/min até 500°C e 5°C/min de 500°C até a temperatura máxima ( $T_r$ ), a qual dependeu da composição; patamar de 1 h; e taxa de resfriamento de 0,5°C/min até 400°C seguido de resfriamento natural do forno. As temperaturas de recozimento ( $T_r$ ) foram estabelecidas baseando-se na temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) estimada pelo *software* SciGlass para cada uma das composições. As temperaturas  $T_r$  empregadas são apresentadas na TAB. 5.5:

TABELA 5.5 – Temperatura de recozimento dos discos de vidro.

M10A			SAC			SAE	
1	2	3 a 6	1	2	3	1	2
962	860	810	768	777	754	759	758

Após o processo de recozimento, os discos foram lixados em lixas de diferentes granulometrias: 80, 180, 320, 400 e 600. Após a etapa de lixamento foi realizado o polimento dos discos, utilizando pano de polimento e suspensão de alumina ( $\sim 0,5 \mu\text{m}$ ).

### 5.3 Preparação dos compósitos

A confecção de pré-formas cerâmicas para infiltração do vidro foi realizada por meio de corte de blocos cerâmicos porosos comerciais de alumina para sistema CAD/CAM (14 x 15 x 40 mm, In-Ceram Alumina<sup>®</sup> CA-40, Vita Zahnfabrik). Cada bloco foi seccionado em 24 pré-formas nas dimensões de 3 x 4 x 20 mm, utilizando uma cortadeira (Isomet 1000, Buehler) com disco de corte diamantado. Para análise das propriedades ópticas do compósito, foram utilizados blocos CA-12 (10,5 x 12,5 x 15 mm, In-Ceram Alumina<sup>®</sup>, Vita Zahnfabrik), os quais foram seccionados em pré-formas com dimensões de 10,5 x 12,5 x 1,5 mm. A densidade das pré-formas, determinada pelo método geométrico (medindo massa em balança analítica e dimensões com paquímetro), foi  $2,97 \pm 0,03 \text{ g/cm}^3$

(porosidade de 25,5%). Esse valor foi obtido em relação à densidade teórica da alumina ( $3,986 \text{ g/cm}^3$ ) (Yoshimura, 2000).

Os estudos dos processos de infiltração foram realizados com os vidros das séries M10A (TAB. 5.1), SAC e SAE (TAB. 5.3) e com um vidro comercial usado para infiltração de blocos de alumina (AL 2 In-Ceram Alumina Glass Powder<sup>®</sup>, Vita Zahnfabrik).

### 5.3.1 Processo de infiltração

Inicialmente foi preparada uma mistura contendo pó de vidro e água destilada, a qual foi depositada manualmente sobre a pré-forma (dimensões da pré-forma: 3 x 4 x 20 mm), como é realizado usualmente para a produção de próteses, mas neste procedimento não foi possível depositar uma quantidade de vidro superior a 0,2 g, não sendo suficiente para total infiltração na pré-forma. Esta dificuldade não foi encontrada no processo de infiltração das pré-formas com dimensões 10,5 x 12,5 x 1,5 mm, devido à sua maior área superficial.

Empregou-se, então, outro método para infiltração nas pré-formas de 3 x 4 x 20 mm, no qual foram confeccionadas barras de pó de vidro por prensagem uniaxial, utilizando uma mistura com 0,35 g de pó de vidro e 0,3 mL de água destilada. A prensagem foi realizada manualmente em prensa hidráulica (Sky) a 120 MPa, utilizando uma matriz de aço com cavidade de 4 x 20 mm. Depois de prensada, a barra foi apoiada sobre a pré-forma de alumina, e ambas sobre uma folha de platina.

Em seguida o conjunto foi transferido para o forno elétrico com base elevatória (Kerampress, Kota), onde foi realizado o ciclo térmico de infiltração espontânea envolvendo: pré-aquecimento do forno a 200°C; aquecimento a taxa de 60°C/min até a temperatura máxima (1150 a 1200°C); patamar de infiltração de 35 a 95 min. A infiltração foi realizada sob vácuo, o qual foi iniciado a partir de 500°C, para evitar aprisionamento de gases no interior da pré-forma os quais podem resultar em porosidade residual. Após o término do ciclo, ocorreu o desligamento e abertura do forno para resfriamento.

Para avaliação das propriedades ópticas dos compósitos, os vidros foram infiltrados em pré-formas de alumina com dimensões de 10,5 x 12,5 x 1,5 mm, utilizando o mesmo ciclo de infiltração, porém com temperatura máxima de 1200°C e tempo de patamar de 50 min. Posteriormente ambas as superfícies

planas dos espécimes dos compósitos foram lixadas e polidas com suspensões de diamante (45 a 3  $\mu\text{m}$ ) e com suspensão de sílica coloidal em politriz semiautomática (Automet, Buehler) até atingirem espessura de 1 mm.

Para avaliação das propriedades mecânicas dos compósitos, os vidros foram infiltrados em pré-formas de alumina com dimensões de 3 x 4 x 20 mm, utilizando o mesmo ciclo de infiltração, porém com temperatura máxima de 1200°C e tempo de patamar de 95 min. Posteriormente as amostras foram lixadas em lixas de diferentes granulometrias (80, 180, 320, 400 e 600) para remoção do vidro remanescente e para dar planicidade à superfície.

#### 5.4 Técnicas de caracterização

Para verificar possíveis devitrificações nos vidros durante resfriamento e tratamentos térmicos dos discos e do vidro infiltrado, foram realizadas análises de difração de raios X (DRX) dos discos, dos pós de vidro antes da infiltração e do vidro remanescente sobre a pré-forma de alumina no processo de infiltração. As medidas foram realizadas em um difratômetro (D8 Focus, Bruker) utilizando radiação  $\text{Cu-K}\alpha$  e varredura na faixa de ângulo de difração  $2\theta$  de 5° a 100°, com passo de 0,05° e contagem de 2 s por passo. Nesta técnica, a medida é realizada pela incidência de um feixe de raios X sobre a amostra, o qual é espalhado em ângulos específicos, determinados pelo conjunto de planos da rede cristalina do material. Quando o material apresenta estrutura cristalina, obtém-se um padrão com picos de intensidade bem definidos, ao passo que materiais amorfos resultam em bandas largas de intensidade de espalhamento. Também foram realizadas análises de DRX do compósito infiltrado para avaliar possíveis cristalizações na frente de infiltração do vidro.

Depois de realizadas as infiltrações, a avaliação da distância de infiltração foi feita com o auxílio de um microscópio óptico estéreo (SZ61, Olympus) com software de captura de imagens (Motic Images Plus 2.0).

As medidas dos índices de refração dos discos de vidro foram realizadas com um refratômetro (2010/M Prism Coupler, Metricon) à temperatura ambiente, utilizando lasers com comprimentos de onda de 632,8, 1305,4 e 1536 nm. Com este refratômetro é possível medir índices de refração de materiais sólidos densos (*bulks*), podendo realizar medidas do índice de refração em função da temperatura ( $dn/dT$ ) e ainda realizar medidas de índices de refração em uma

ampla faixa de comprimentos de onda, pois pode ser equipado com até cinco lasers de comprimentos de onda diferenciados. Para realização das medidas, a amostra foi presa contra um prisma, através do qual um feixe de luz foi incidido e refletido na interface prisma-amostra e, então, coletado em um detector. O ângulo de reflexão na interface foi medido e o índice de refração foi calculado a partir deste no próprio equipamento com incerteza de 0,0005 (FIG. 5.5). A densidade dos discos de vidro, que pode estar associada ao índice de refração (Ritland, 1955), foi determinada pelo método de Arquimedes, usando água como líquido de imersão.

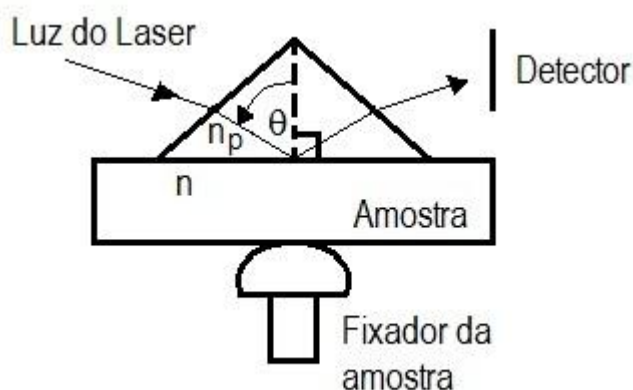


FIGURA 5.5 – Esquema de operação do refratômetro<sup>7</sup>.

Também foram realizadas análises microestruturais de amostras com superfícies polidas dos compósitos, para avaliação da infiltração do vidro e de possível cristalização na frente de infiltração. Foi utilizado um microscópio eletrônico de varredura (MEV, Quanta 600 FEG, FEI) equipado com um espectrômetro de fluorescência de raios X por dispersão de energia (EDS) com tecnologia SDD (Xflash Quanta 400, Bruker), o qual foi utilizado para realização de microanálises químicas no compósito por intermédio do software analisador Esprit (Bruker). Nessa técnica, as imagens são obtidas através da incidência de um feixe de elétrons na superfície do material, que é refletido e coletado por detectores de elétrons secundários ou retroespalhados. A colisão do feixe de elétrons na amostra pode causar a excitação de alguns átomos, que ao voltarem

<sup>7</sup> Imagem adaptada de <<http://www.metrocon.com/basic.html>> acessada em: 2 dez. 2012.



ao estado de menor energia emitem uma radiação eletromagnética característica, a qual é coletada pelo detector EDS.

Amostras de compósitos também foram submetidas ao ensaio de flexão em quatro pontos para determinação da resistência utilizando um dispositivo totalmente articulado com distâncias entre apoios de 6 e 12 mm. O ensaio foi realizado em uma máquina universal de ensaios mecânicos (modelo 3366, Instron) com velocidade da travessa de 0,5 mm/min. Foram ensaiados 5 espécimes por tipo de compósito. Após o ensaio de flexão, as superfícies de fratura das amostras foram analisadas em um MEV (JSM-6010LA, JEOL).

As propriedades ópticas dos compósitos foram avaliadas em um espectrofotômetro (CM-3700d, Konica Minolta, Japan) na região do visível por meio da medição de transmitância total e reflectância difusa, empregando fundos branco e preto para determinação da razão de contraste (RC) e dos coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) por meio do modelo de Kubelka-Munk. Para aquisição dos dados foi utilizado o software OnColor<sup>®</sup> QG (Cyberchrome, EUA), que foi configurado na faixa de comprimento de onda da luz visível (360 a 740 nm com intervalos de 10 nm) com observador de 2º e um iluminante CIE D65 (luz do dia – 6500 K). Além disso, foi utilizada uma máscara de diâmetro 8 mm (Target Mask CM-92), com o objetivo de diminuir a janela de medição da esfera integradora e para posicionar o centro das amostras com o centro do feixe incidente. Para cada espécime ensaiado em reflectância, utilizou-se um cartão padrão para dois fundos diferentes, preto e branco (AG-5330, BYK Gardner, EUA). Para minimizar os efeitos causados pela presença de ar entre a amostra e o fundo, foi utilizado um líquido acoplante (glicerol ( $C_3H_8O_3$ )) com índice de refração (n) de 1,48, para minimizar o efeito de espalhamento de luz (PINTO, 2009).

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A seguir são apresentados e discutidos os resultados de: caracterização dos vidros das séries M10A, SAC e SAE; estudo de infiltração dos vidros na pré-forma de alumina; e caracterização de compósitos cerâmicos infiltrados com vidro.

### 6.1 Características dos vidros

Os pós de vidro apresentaram coloração esbranquiçada (FIG. 6.1a). Já os discos de vidro da série M10A,  $(45-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$  (TAB. 5.1), apresentaram coloração levemente amarelada e não foram observadas diferenças visuais significativas de cor e transparência entre os diferentes vidros (FIG. 6.1b).

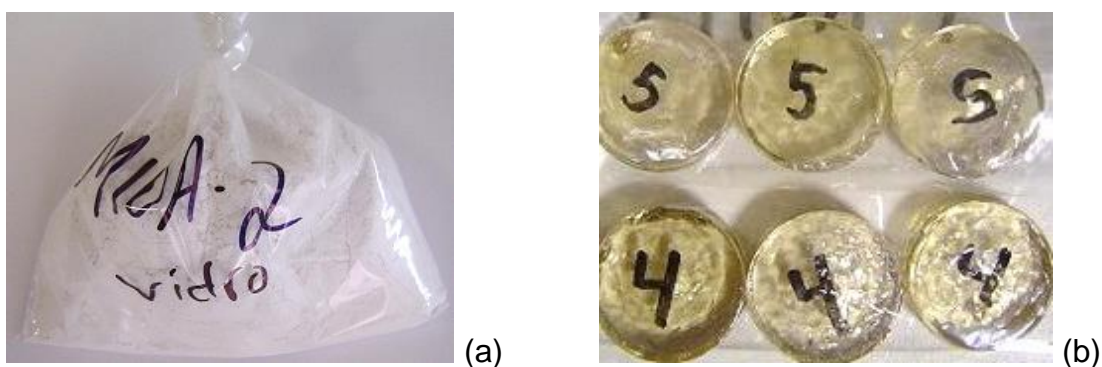


FIGURA 6.1 – Imagens de (a) pó de vidro M10A-2; (b) discos de vidro M10A-4 e M10A-5 como solidificados (antes do recozimento).

Após o tratamento térmico de recozimento (TAB. 5.5), realizado para aliviar as tensões internas, os discos apresentaram escurecimento, ficando com cor marrom avermelhada, sendo que o disco M10A-1 (0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) ficou com aspecto turvo e mais opaco que os demais. Os discos do vidro M10A-3 (10%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) foram os que menos sofreram alterações e os discos do vidro M10A-6 (25%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) foram os que mais escureceram (FIG. 6.2).



FIGURA 6.2 – Imagens dos discos dos vidros da série M10A após recozimento.

Os discos das séries SAC e SAE também apresentaram o mesmo fenômeno de escurecimento (FIG. 6.3). Para estas séries, tentou-se realizar o polimento das amostras sem realizar o recozimento, para avaliar os efeitos do recozimento no índice de refração do vidro. Porém, as amostras não recozidas apresentaram dificuldades para serem polidas, pois fraturavam facilmente, devido às tensões internas (FIG. 6.3).

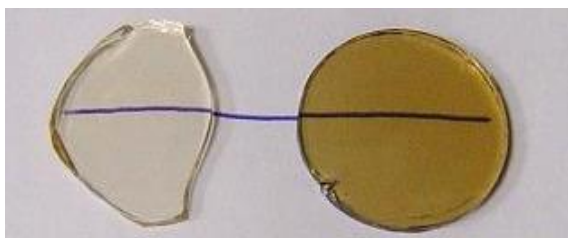


FIGURA 6.3 – Imagens dos discos polidos do vidro SAC-1 antes (esquerda) e após (direita) tratamento de recozimento.

Com as análises de difração de raios X (FIG. 6.4), foi possível constatar a transformação de fase dos óxidos cristalinos na mistura de matérias-primas (FIG. 6.4a) para o vidro amorfo devido ao processo de fusão e resfriamento. Como pode ser verificado na FIG. 6.4b, os difratogramas dos pós de vidro apresentaram apenas duas bandas largas ao redor dos ângulos de  $29^\circ$  e  $43^\circ$  em  $2\theta$ , não indicando presença de qualquer fase cristalina. Acredita-se que o escurecimento da cor dos discos de vidro (FIG. 6.2 e 6.3) não está associado à uma possível devitrificação (cristalização) durante o tratamento térmico de recozimento, uma vez que não foram observadas mudanças nos difratogramas (FIG. 6.4c). Não foi possível determinar o motivo deste escurecimento.

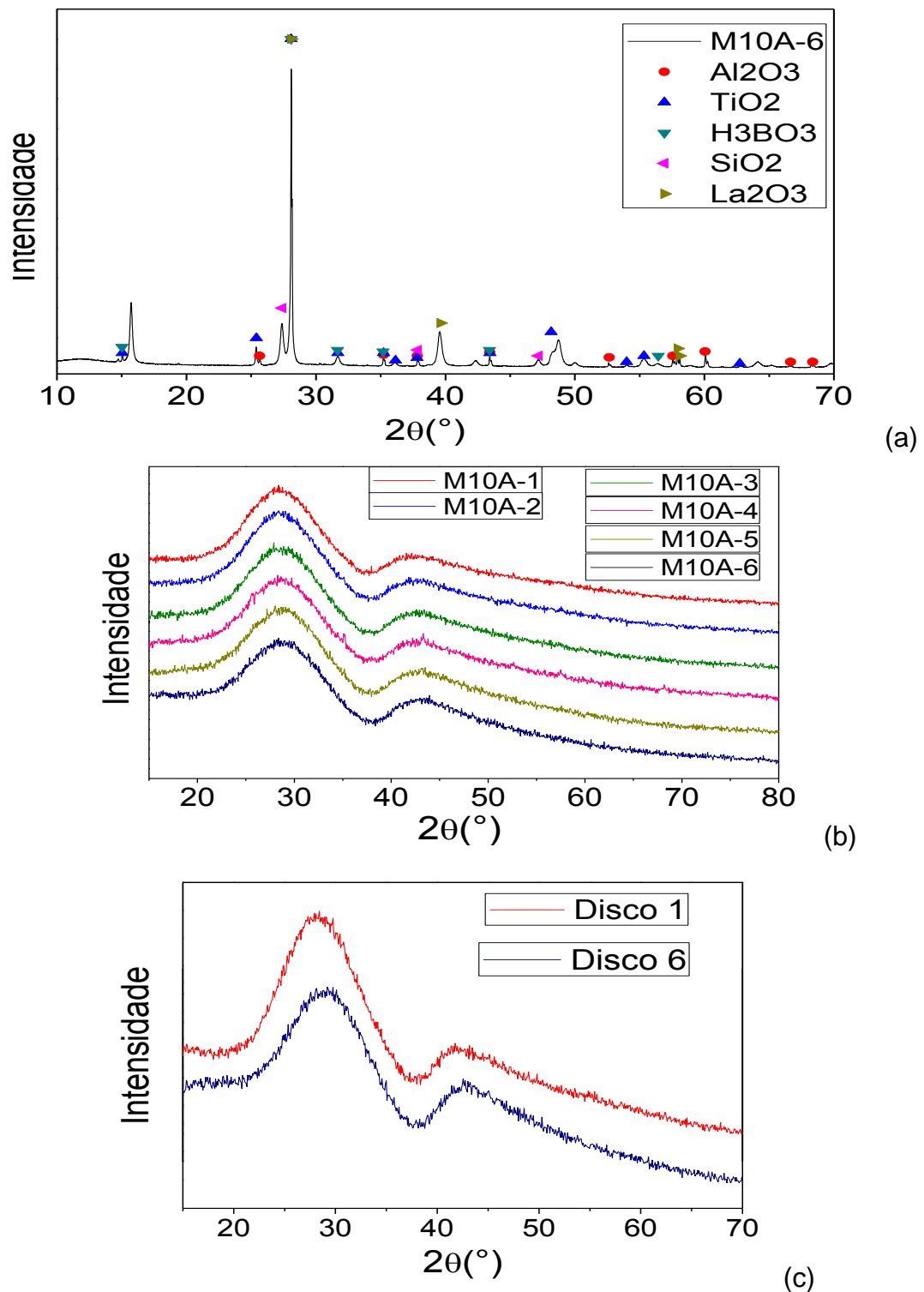


FIGURA 6.4 – Resultados da análise de DRX de: (a) mistura das matérias-primas; (b) pós de vidro da série M10A; e (c) discos de vidro recozidos (M10A-1 e 6). Em (b) e (c), as curvas dos diferentes vidros foram deslocadas na escala de intensidade para facilitar a visualização.

A TAB. 6.1 apresenta os valores de índice de refração,  $n$ , dos vidros da série M10A medidos em refratômetro nos comprimentos de onda de 633, 1305 e

1536 nm e, também, os calculados com o modelo Demkina-89 (La-II) do SciGlass (FIG. 4.1) em 589 nm. Os valores de  $n$  calculados pelo SciGlass para os vidros da série M10A indicaram que o aumento do teor de  $B_2O_3$  em substituição ao  $SiO_2$  não resultariam em significativa influência no índice de refração. Porém, os valores medidos de  $n$  tenderam a aumentar para maiores concentrações de  $B_2O_3$  para todos os comprimentos de onda,  $\lambda$ , analisados (FIG. 6.5).

TABELA 6.1 – Valores de índice de refração dos vidros da série M10A calculados com o SciGlass (modelo Demkina-89 La-II) em comprimento de onda de 589 nm e medidos em refratômetro em 633, 1305 e 1536 nm.

$\lambda$ (nm)	M10A-1 0% $B_2O_3$	M10A-2 5% $B_2O_3$	M10A-3 10% $B_2O_3$	M10A-4 15% $B_2O_3$	M10A-5 20% $B_2O_3$	M10A-6 25% $B_2O_3$
589	1,770	1,769	1,767	1,766	1,765	1,764
633	1,7035	1,6934	1,7211	1,7157	1,7411	1,7429
1305	1,6741	1,6761	1,7006	1,6963	---	1,7228
1536	1,6825	1,6728	1,6979	1,6931	1,7151	1,7188

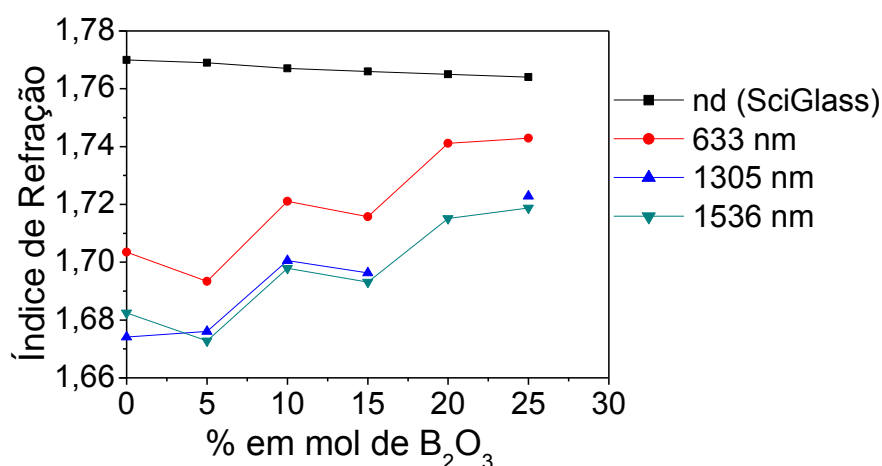


FIGURA 6.5 – Índices de refração medidos em refratômetro em 633, 1305 e 1536 nm e os calculados com o SciGlass ( $n_d$  – 589 nm) em função do teor de óxido de boro nos vidros da série M10A.

O valor de  $n$  em  $\lambda$  de 633 nm aumentou de  $\sim 1,70$  a  $\sim 1,74$  com o aumento do teor de  $B_2O_3$  de 0 a 25%. Os valores medidos foram menores do que os valores de  $n_d$  ( $\lambda = 589$  nm) calculados pelo software SciGlass. Além disso, a previsão do SciGlass apresentou uma tendência de ligeira diminuição de  $n$  com o

teor de óxido de boro, oposta à tendência de aumento significativo observada nos valores medidos (FIG. 6.5). Estes resultados sugerem que o banco de dados usado pelo SciGlass 7.7 é limitado para previsão precisa de índice de refração de vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ . Entretanto, o modelo Demkina-89 (La-II) do SciGlass 7.7 pode ser útil para previsões aproximadas, uma vez que a diferença entre os valores previstos e medidos foram menores do que 5%.

Como pode ser visto na FIG. 6.6, os índices de refração dos vidros das séries SAC ( $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-y)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-yCaO}$ ) e SAE ( $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-z)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-zCeO}_2$ ) (TAB. 5.3) aumentaram para composições com maiores concentrações de CaO e  $\text{CeO}_2$ , respectivamente, chegando a atingir valores próximos de 1,78 em comprimento de onda de 633 nm. O óxido que apresentou a maior influência no aumento do índice de refração foi o  $\text{CeO}_2$ , causando aumentos levemente maiores do que as adições de CaO.

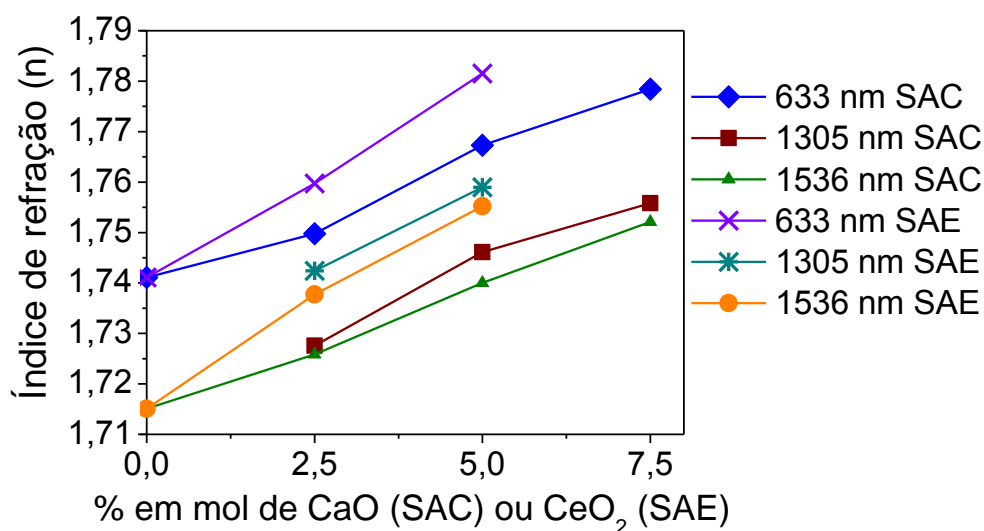


FIGURA 6.6 – Índices de refração medidos em refratômetro em 633, 1305 e 1536 nm em função do teor de óxido de cálcio ou óxido de cério nos vidros das séries SAC e SAE.

Os valores calculados para o índice de refração,  $n$ , dos vidros SAC com o modelo Demkina-89 (La-II) do SciGlass foram um pouco menores dos medidos, sendo que as diferenças diminuíram com o aumento do teor de CaO, tendo previsto valor próximo para adição de 7,5% de CaO (FIG. 6.7a). Além disso, o modelo previu corretamente o aumento do índice de refração do vidro para adições crescentes de CaO (FIG. 6.7a). Como relatado anteriormente, apenas o

modelo Gan Fuxi-74, entre todos os modelos do SciGlass (FIG. 4.1), possibilitou calcular o efeito da adição de  $\text{CeO}_2$  no índice de refração dos vidros investigados. Este modelo acertou a previsão de aumento de  $n$  para o aumento da concentração de  $\text{CeO}_2$ , mas os valores calculados foram superiores (cerca de 5%) aos medidos (FIG. 6.7b). O modelo Gan Fuxi-74 também previu valores maiores do que os medidos nos vidros da série SAC, além de não ter previsto corretamente a tendência de aumento do valor de  $n$  com o aumento da concentração de  $\text{CaO}$  acima de 2,5% (FIG. 6.7a).

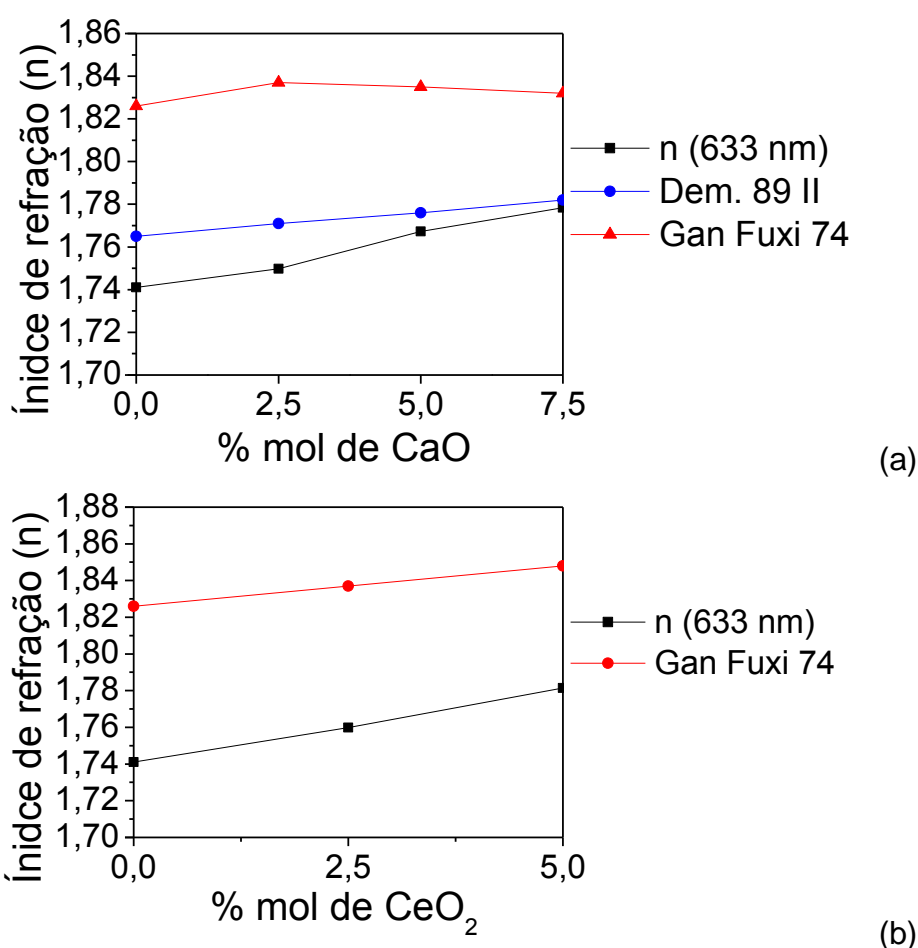


FIGURA 6.7 – Índices de refração medidos em refratômetro em 633 nm e calculados com os modelos Demkina-89 (La-II) e Gan Fuxi-74 do SciGlass ( $n_d$ -589 nm) em função do teor de (a) óxido de cálcio e (b) óxido de cério nos vidros das séries SAC e SAE.

Na FIG. 6.8 é possível visualizar que o tratamento térmico de recozimento, apesar de ter variado a cor do vidro (FIG. 6.3), não apresentou efeito significativo sobre o índice de refração do material, pois a amostra não recozida

(SAC-1 nR) apresentou índice de refração (1,7486) pouco abaixo (0,13%) da amostra recozida (SAC-1,  $n = 1,7509$ ). Esta diferença foi próxima das diferenças observadas nas medições realizadas em duplicata em alguns vidros (FIG. 6.8).

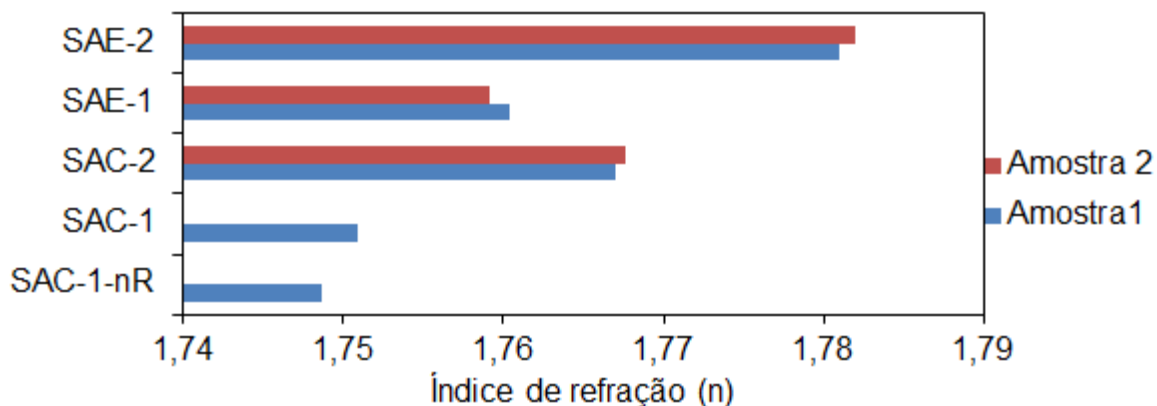


FIGURA 6.8 – Resultados de índice de refração medidos em  $\lambda$  de 632,8 nm dos vidros SAE-1 e 2 e do vidro SAC em duplicata (amostras 1 e 2) e do vidro SAC-1 nas condições recozida e não recozida (nR).

O índice de refração,  $n$ , de um vidro pode ser estimado por meio da sua composição ou, ainda, do volume ou da densidade (Sun, 1947). Ritland (1955) observou correlação linear positiva entre os valores de  $n$  e densidade ( $\rho$ ) em um vidro de borossilicato com diferentes históricos térmicos ( $n_d$  de 1,511 a 1,517 e  $\rho$  de 2,50 a 2,53 g/cm<sup>3</sup>). Os valores medidos de densidade pelo método de Arquimedes dos vidros deste trabalho foram significativamente maiores e variaram entre 3,695 e 3,843 g/cm<sup>3</sup>, próximos dos valores reportados por Makishima et al. (1978) para vidros do sistema SiO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, sem óxido de boro. A FIG. 6.9 apresenta os resultados de densidade e índice de refração dos vidros das séries M10A, SAC e SAE em função dos teores de óxidos adicionados.

Nos vidros das séries SAC e SAE, a densidade, assim como o índice de refração, aumentou com o aumento do teor de CaO e CeO<sub>2</sub> (FIG. 6.9b e 6.9c, respectivamente). Já na série M10A, a densidade tendeu a diminuir com o aumento do teor de B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, tendência oposta à do índice de refração. Estes resultados sugerem que apenas a densidade não é suficiente para se estimar o índice de refração, sendo também influenciado por outros fatores, como a relação



molar entre os íons (Day; Rindone, 1962) e as condições de tratamento térmico em vidros de borossilicato (Hamilton, 1964).

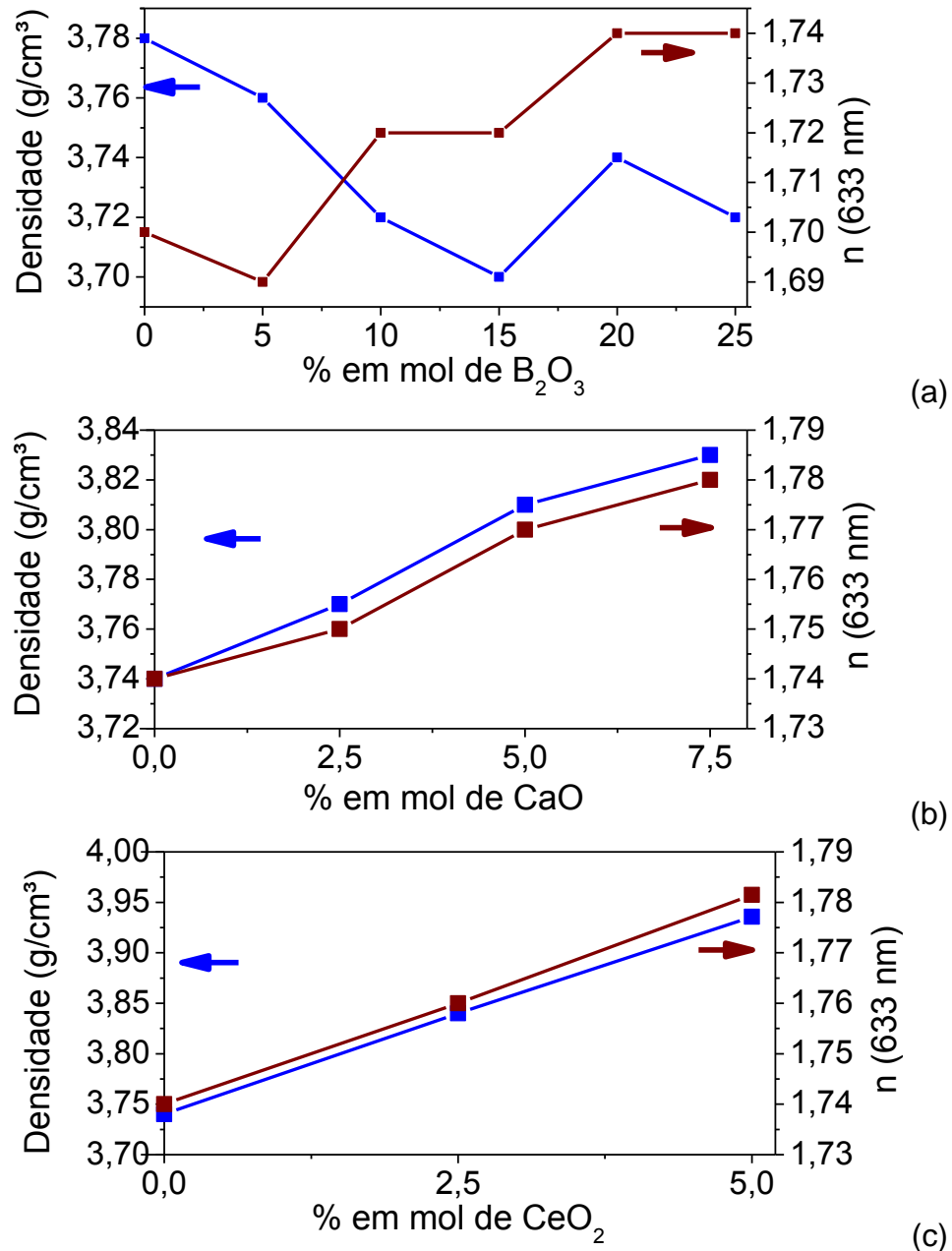


FIGURA 6.9 – Resultados de densidade e índice de refração dos vidros das séries M10A (a), SAC (b) e SAE (c) em função do teor de óxido adicionado.

A FIG 6.10 mostra que para os vidros do sistema  $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-TiO_2$  de Makishima et al. (1978) o índice de refração tende a aumentar com a densidade, e os resultados destas propriedades para os vidros das séries

M10A, SAC e SAE, contendo  $B_2O_3$ ,  $CaO$  e/ou  $CeO_2$ , foram, em geral, próximos aos valores deste sistema.

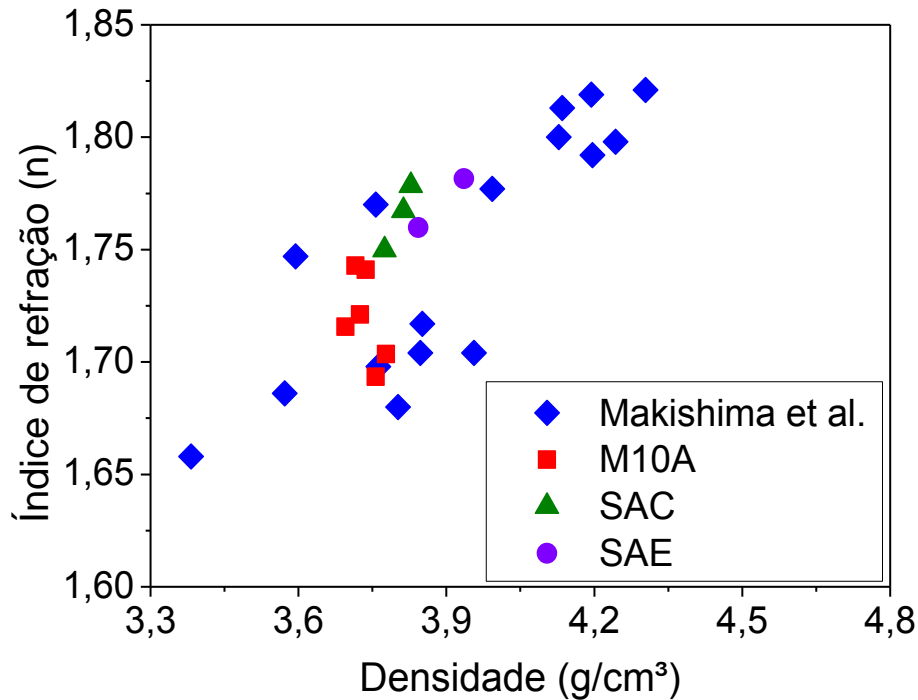


FIGURA 6.10 – Resultados de índice de refração plotados em função da densidade dos vidros das séries M10A, SAC e SAE e de vidros do sistema  $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-Y_2O_3-TiO_2$  de Makishima et al. (1978).

## 6.2 Processo de infiltração dos compósitos

Nesta seção são apresentados os resultados dos testes de infiltração com os vidros da série M10A  $[(45-x)SiO_2-xB_2O_3-25Al_2O_3-15La_2O_3-15TiO_2]$ ,  $x$  entre 0 e 25%, TAB. 5.1] e vidro comercial, realizados em três temperaturas diferentes. Na infiltração a  $1150^\circ C$  por 60 min, o vidro comercial infiltrou totalmente na pré-forma de alumina (3 x 4 x 20 mm). Na mesma condição, os vidros M10A-5 e 6 (20 e 25%  $B_2O_3$ , respectivamente) infiltraram parcialmente, o vidro M10A-4 (15%  $B_2O_3$ ) infiltrou somente em algumas regiões, enquanto que o vidro M10A-3 (10%  $B_2O_3$ ) não infiltrou na pré-forma (FIG. 6.11a). Como pode ser visto nas FIG. 6.11, o comportamento dos vidros da série M10A foi diferente do vidro comercial, pois apresentaram retração durante o ciclo de infiltração, além de não espalhar sobre a superfície da pré-forma. Apesar disso, alguns vidros apresentaram infiltração significativa na pré-forma.

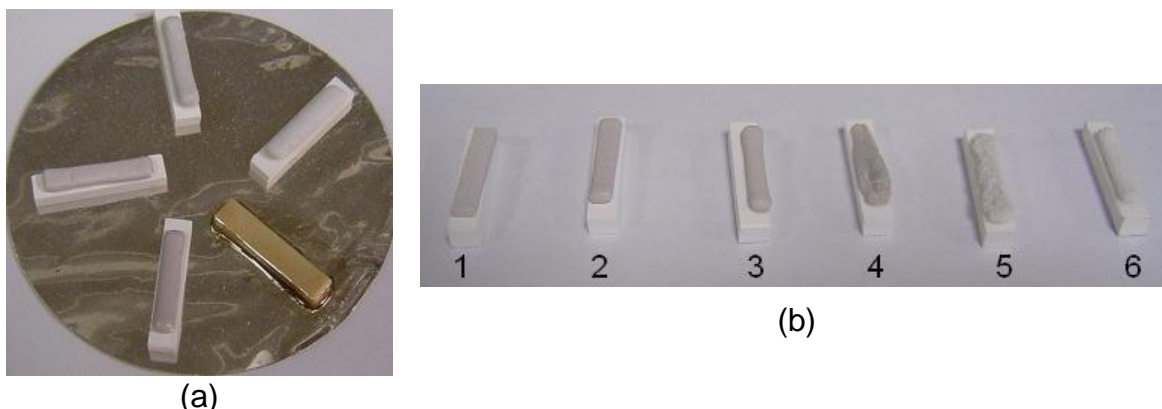


FIGURA 6.11 – Imagens de amostras após ciclo de infiltração a: (a) 1150°C (sobre folha de Pt); e (b) 1200°C. Em (a), a amostra marrom foi preparada com vidro comercial, e em (b) os números 1 a 6 indicam as amostras infiltradas com vidros M10A-1 a 6, respectivamente.

Após a realização dos ciclos térmicos de infiltração, os vidros M10A-1 (0%  $B_2O_3$ ) e M10A-2 (5%  $B_2O_3$ ) não apresentaram qualquer indício de infiltração em nenhuma das condições estudadas. O vidro M10A-3 (10%  $B_2O_3$ ) só infiltrou a 1200°C e de maneira parcial, enquanto que o vidro M10A-4 (15%  $B_2O_3$ ), apesar de não infiltrar totalmente em nenhuma das condições abordadas, apresentou infiltração parcial nos ciclos a 1150, 1175 e 1200°C. Já os demais vidros desta série (M10A-5 e 6) apresentaram infiltração parcial ou total ao longo da espessura de 3 mm da pré-forma entre 1150 e 1200°C. Em uma dada condição de tempo e temperatura de infiltração, quanto maior foi o teor de óxido de boro no vidro, maior foi a distância de penetração do vidro na pré-forma. Assim, os resultados mostraram que o aumento do teor de óxido de boro no vidro da série M10A favoreceu a infiltração da pré-forma de alumina em menores temperaturas.

A FIG. 6.12 mostra imagens de microscopia óptica da parte lateral da pré-forma infiltrada para um caso de infiltração parcial e para um caso de infiltração total ao longo da espessura para o vidro M10A-5. As superfícies das pré-formas foram impregnadas com tinta para aumentar o contraste da região infiltrada, pois a tinta penetrou na região não infiltrada pelo vidro, não sendo possível sua remoção. Apesar do vidro infiltrar totalmente na espessura, as bordas da pré-forma não foram infiltradas devido à retração do vidro sobre a pré-forma. As distâncias de infiltração estão indicadas com setas.

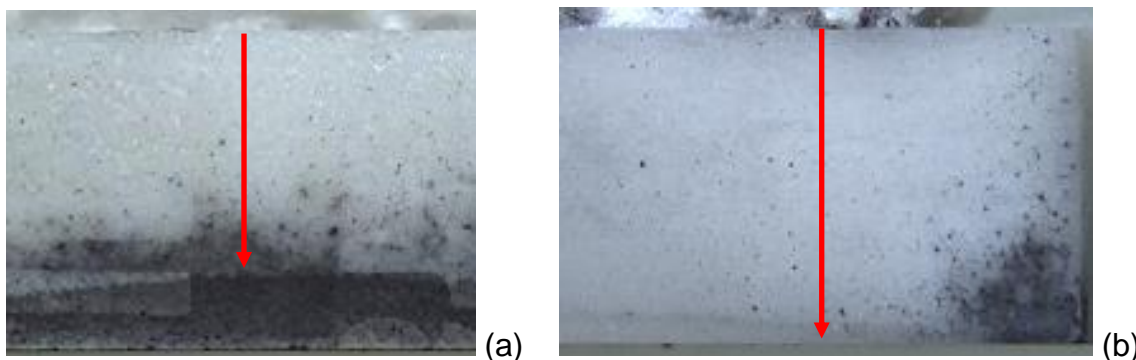


FIGURA 6.12 – Vista lateral de amostras infiltradas espontaneamente com o vidro M10A-5 a 1200°C por (a) 60 min e (b) 95 min.

Através dos valores medidos das distâncias de infiltração do vidro nas pré-formas, foi possível avaliar os efeitos dos parâmetros do processo de infiltração. Como esperado, o aumento da temperatura na faixa de 1150 a 1200°C (FIG. 6.13a) resultou no aumento da distância de infiltração dos vidros M10A-3 a 6, provavelmente devido à diminuição da viscosidade do vidro, pois na equação de Washburn (EQ. 3) a distância de infiltração é inversamente proporcional à viscosidade do fluido. O aumento da temperatura também pode ter aumentado a energia superficial da pré-forma, o que pode ter acarretado no aumento da molhabilidade do sistema devido ao aumento do fator de espalhamento, que mede a diferença entre a energia superficial do substrato seco e molhado (Pan; Baptista, 1998). O efeito benéfico da adição de  $B_2O_3$  de favorecer a infiltração sugere uma confirmação da previsão do software SciGlass quanto à redução da viscosidade do vidro do sistema  $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-TiO_2$  pela adição  $B_2O_3$  (FIG. 5.2).

A equação de Washburn é uma lei parabólica para a distância de infiltração em função do tempo (EQ. 3). Ao estimar os expoentes das curvas de potência ajustadas para os dados experimentais dos testes de infiltração realizados a 1200°C entre 35 e 95 min (FIG. 6.13b), foram encontrados valores que variaram entre 0,79 e 0,04. O menor expoente foi observado para o vidro M10A-3 (10%  $B_2O_3$ ), cuja infiltração praticamente não avançou com o aumento do tempo. Esses dados apresentaram grande variação possivelmente devido, ao menos em parte, à dificuldade de determinação da frente de infiltração, também reportada na literatura (Pan et al., 1999), uma vez que a frente de infiltração é parabólica e não uniforme, resultando em distâncias diferentes nos dois lados da

pré-forma. Apesar disso, o valor médio para o expoente das curvas de distância de infiltração em função do tempo ficou em 0,52, próximo do valor previsto pela equação de Washburn.

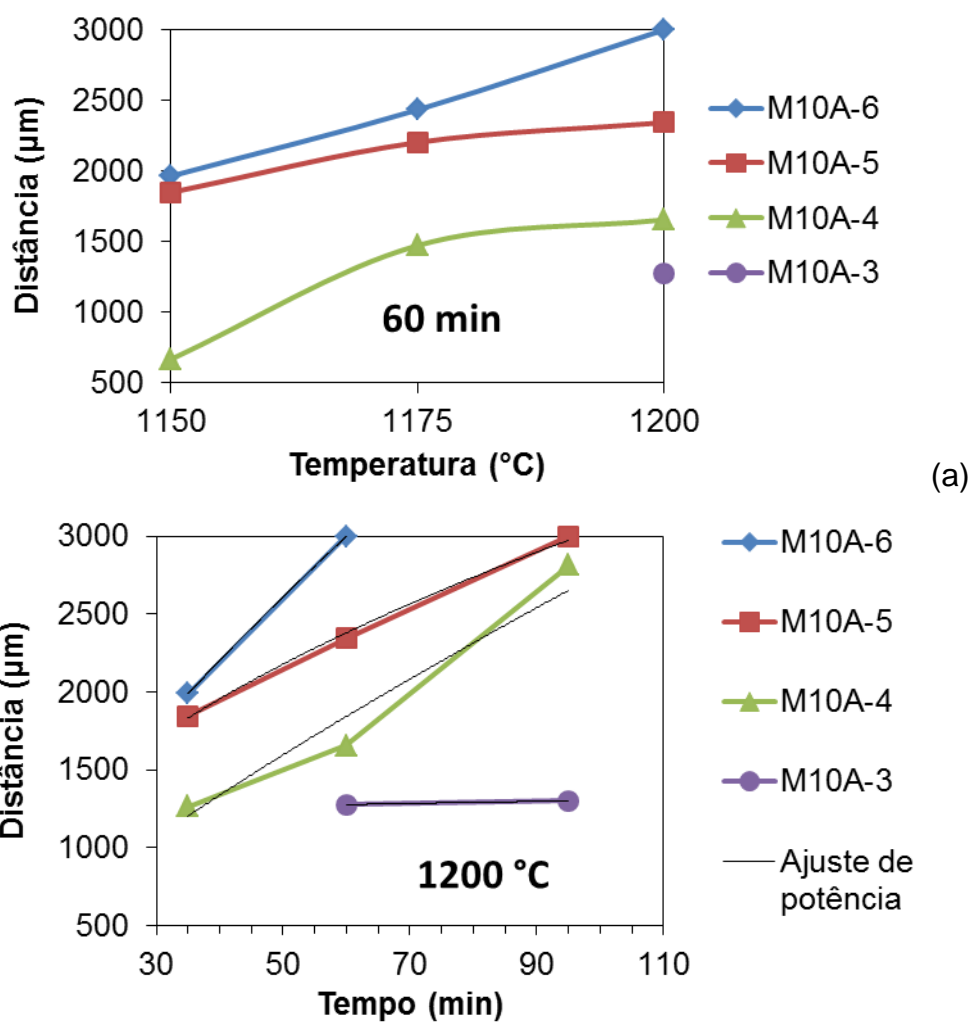


FIGURA 6.13 – Distância de infiltração dos vidros da série M10A em função da temperatura (a) e do tempo de patamar a 1200°C (b) em pré-formas de alumina de 3 mm de espessura.

Os resultados com os vidros da série M10A mostraram que a adição de óxido de boro em vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  favoreceu o processo de infiltração em pré-formas de alumina, possibilitando diminuir a temperatura e/ou o tempo de tratamento, provavelmente devido à diminuição da viscosidade.

A FIG. 6.14 apresenta os resultados dos testes de infiltração dos vidros das séries SAC ( $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-y)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-yCaO}$ , y entre 2,5 e 7,5%, TAB. 5.3) e SAE ( $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-z)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-zCeO}_2$ , z

entre 2,5 e 5,0%, TAB. 5.3), além do vidro M10A-5, que corresponde à composição base destas séries (0% de CaO e 0% de  $\text{CeO}_2$ ). Em geral, os efeitos das adições de CaO e  $\text{CeO}_2$  foram próximos.

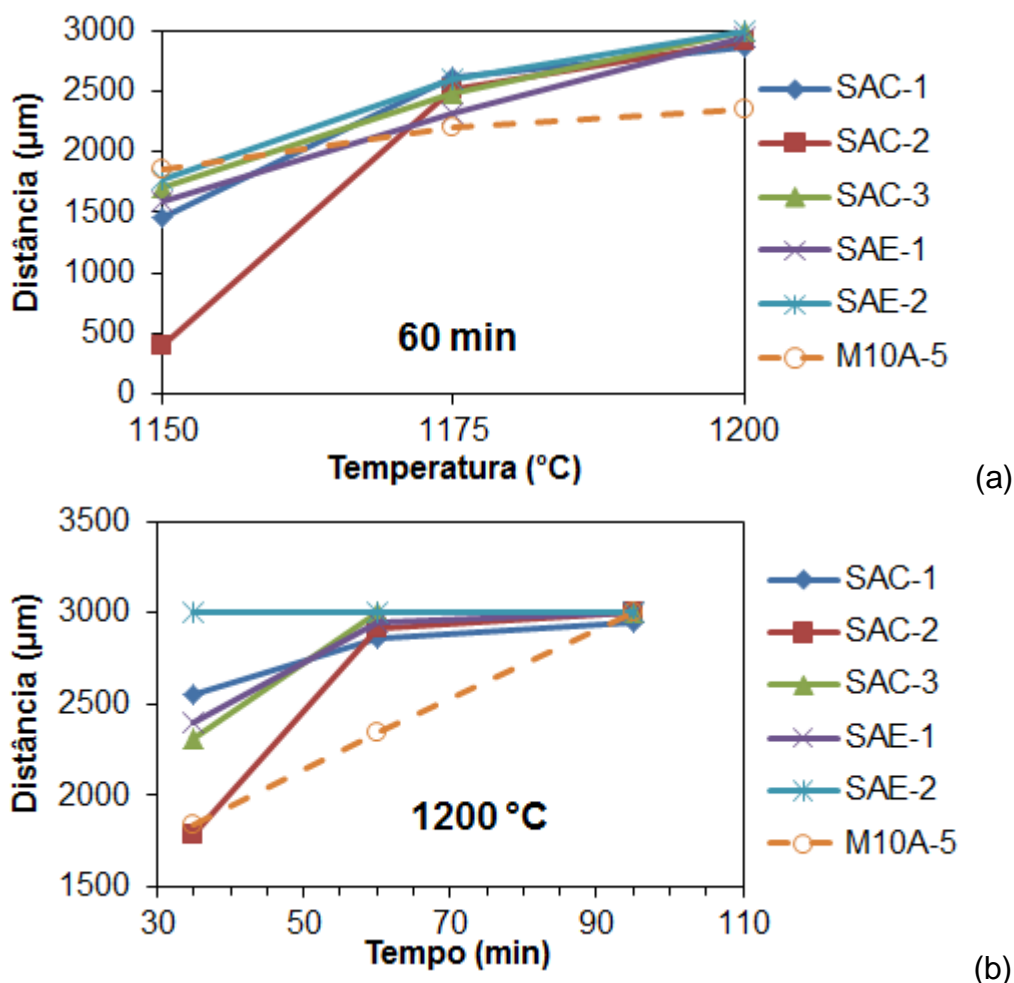


FIGURA 6.14 – Distância de infiltração dos vidros das séries SAC e SAE em função da temperatura (a) e do tempo de patamar a 1200°C (b) em pré-formas de alumina de 3 mm de espessura..

No tratamento isócrono (FIG. 6.14a), a adição de CaO ou  $\text{CeO}_2$  causou a diminuição da distância de infiltração a 1150°C em relação à composição base, sendo que para os vidros da série SAC isto pode ser correlacionado com o aumento da viscosidade previsto pelo SciGlass (FIG. 5.4a); mas, acima desta temperatura, a distância aumentou, principalmente a 1200°C (FIG. 6.14a), o que não pode ser correlacionada com a viscosidade prevista pelo SciGlass (FIG. 5.4).

No tratamento isotérmico a 1200°C (FIG. 6.14b), a adição de CaO ou  $\text{CeO}_2$  causou a diminuição do tempo para se alcançar a infiltração total da pré-

forma. Os resultados dos vidros SAE foram próximos aos melhores resultados dos vidros SAC, mas a adição de 5,0% de  $\text{CeO}_2$  (SAE-2) apresentou vantagem de diminuição do tempo de infiltração na infiltração a 1200°C (FIG. 6.14b).

Em geral, os resultados de distância de infiltração dos vidros da série SAC foram próximos para os diferentes teores de CaO adicionados, mas a adição de 5,0% de CaO (SAC-2) resultou em valores menores de distância de infiltração para as condições de menor temperatura (1150°C/60 min) e menor tempo (35 min) a 1200°C. O fato do vidro SAC-2 apresentar a menor distância de infiltração das três composições da série SAC não foi entendido, uma vez que a temperatura na viscosidade  $10^2$  dPa.s, calculada para o SAC-3, foi maior que a do SAC-2 (TAB. 5.4).

Os resultados com os vidros das séries SAC e SAE mostraram que a adição de óxido de cálcio ou óxido de cério, substituindo a alumina, em vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  favoreceu o processo de infiltração, possibilitando diminuir a temperatura e/ou o tempo do ciclo térmico. Uma explicação poderia ser que o software SciGlass não previu corretamente o efeito da adição destes óxidos na viscosidade; neste caso a adição destes óxidos teria diminuído a viscosidade do vidro. Outra explicação, entretanto, pode estar relacionada à molhabilidade. Notou-se que os vidros da série SAE apresentaram espalhamento parcial sobre a pré-forma de alumina durante os ciclos de infiltração a 1200°C. Assim, possivelmente as adições de CaO e  $\text{CeO}_2$  aumentaram a molhabilidade do vidro na pré-forma de alumina favorecendo a infiltração.

Na confecção dos compósitos em estudo, um problema enfrentado é a infiltração do vidro na pré-forma. Existem muitos fatores que podem influenciar no processo de infiltração, mas são tidos como fatores críticos na literatura a molhabilidade, a viscosidade do vidro na temperatura de infiltração e a retração do compósito (Reinhart et al., 1993). A temperatura de infiltração deve ser elevada o suficiente para o amolecimento do vidro até que este atinja a viscosidade suficiente para infiltração, que possivelmente deve variar entre  $10^2$  e  $10^3$  dPa.s, como calculada com o SciGlass (FIG. 4.3).

### 6.3 Devitrificação do vidro durante a infiltração

Como relatado, a maioria dos vidros no processo de infiltração não se espalhou sobre a pré-forma; além disso, alguns vidros remanescentes que permaneceram sobre a pré-forma após o ciclo de infiltração apresentaram forma enrugada (FIG. 6.11). Estas observações sugeriram que poderia ter ocorrido um processo de devitrificação (cristalização) do vidro durante o processo de infiltração. Essa hipótese foi comprovada por análises de DRX, onde foi possível visualizar vários picos se sobrepondo às bandas amorfas do vidro remanescente (FIG. 6.15).

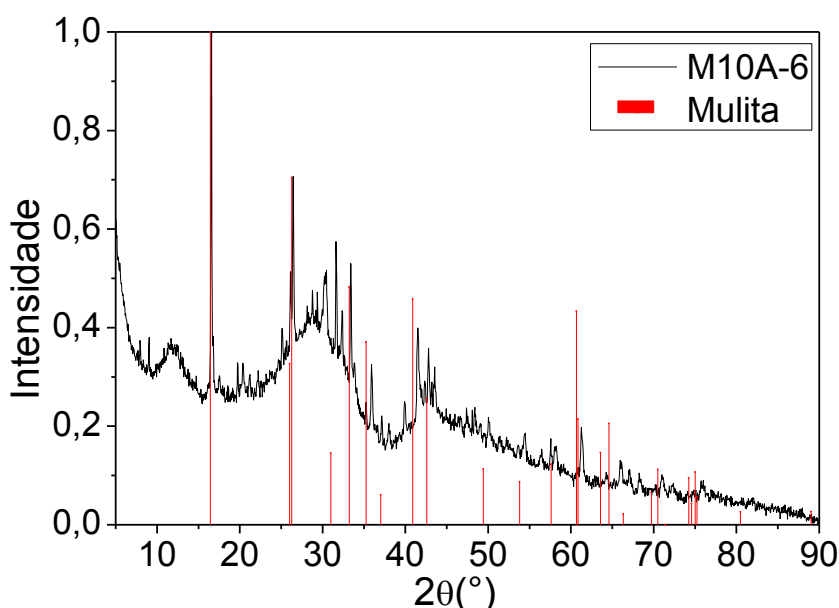


FIGURA 6.15 – Resultado de análise de DRX para o vidro M10A-6 remanescente sobre a pré-forma após ciclo de infiltração para o qual foi identificado a fase de mulita (ficha JCPDS nº 73-1253).

Para o vidro M10A-6 (25%  $B_2O_3$ ), foi identificada a fase de mulita como sendo a fase cristalina majoritária (FIG. 6.15), sendo que outras fases cristalinas também estavam presentes (não foi possível identificá-las), porém em quantidades muito menores. Através do cálculo da área da banda amorfa e da área dos picos cristalinos, a fração do vidro cristalizada foi estimada em 30%, aproximadamente. As micrografias de MEV do pó do vidro também indicaram devitrificação, além de mostrarem que os cristais se formaram, preferencialmente, no formato de partículas alongadas (FIG. 6.16).



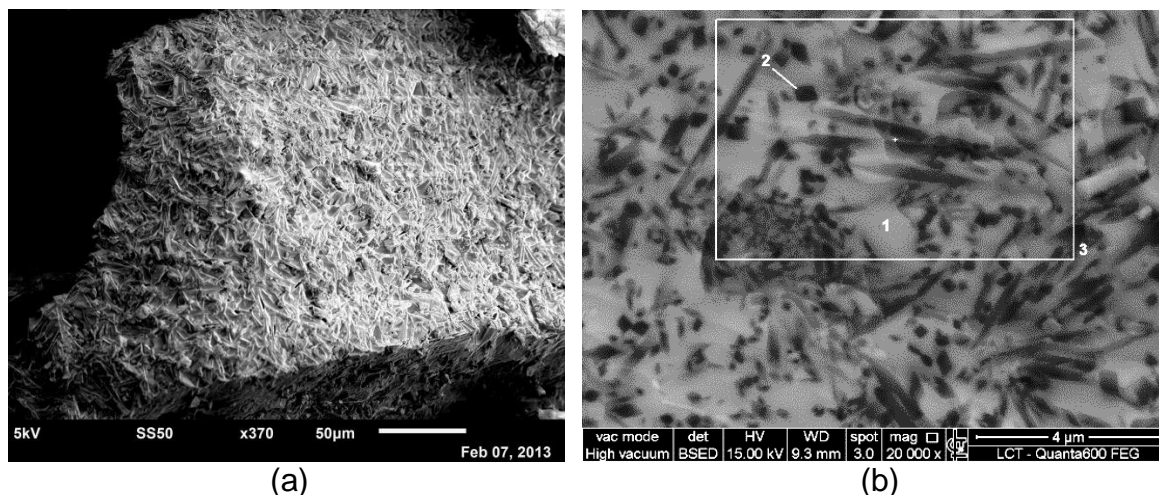


FIGURA 6.16 – Imagens de MEV do vidro M10A-6 remanescente após ciclo de infiltração a 1200°C por 60 min mostrando: (a) aspecto geral da superfície de fratura (imagem de elétrons secundários); e (b) partículas alongadas dispersas na matriz vítrea (imagem de elétrons retroespalhados).

As análises de EDS (FIG. 6.17) revelaram maior concentração de alumínio na região da partícula do que na região da matriz vítrea ou na região geral da microestrutura (regiões indicadas com os números 2, 1 e 3, respectivamente, na micrografia da FIG. 6.16b). Esses resultados reforçaram a interpretação da análise de DRX (FIG. 6.15) de que a principal fase cristalina formada foi mulita, uma vez que esta fase pura apresenta estequiometria com 60% em mol de alumina ( $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ).

Para avaliar a devitrificação do vidro M10A-6, foram realizados tratamentos térmicos de compactados do pó do vidro a 1125 e 1150°C por 60 min (apoiados sobre a folha de platina). Os resultados de DRX mostraram que o vidro tratado termicamente apresentou menor devitrificação que o vidro remanescente da infiltração (FIG. 6.18). A análise sobre esta diferença é apresentada na próxima seção.

Os resultados das análises por DRX para o vidro M10A-1 (0%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) remanescente do ciclo de infiltração e após tratamentos térmicos também mostraram a ocorrência de devitrificação (FIG. 6.19), mas significativamente mais intensa do que no vidro M10A-6. Estes resultados mostraram que a adição de óxido de boro nos vidros investigados reduziu a cinética de cristalização na faixa de temperatura investigada (1100 a 1200°C).

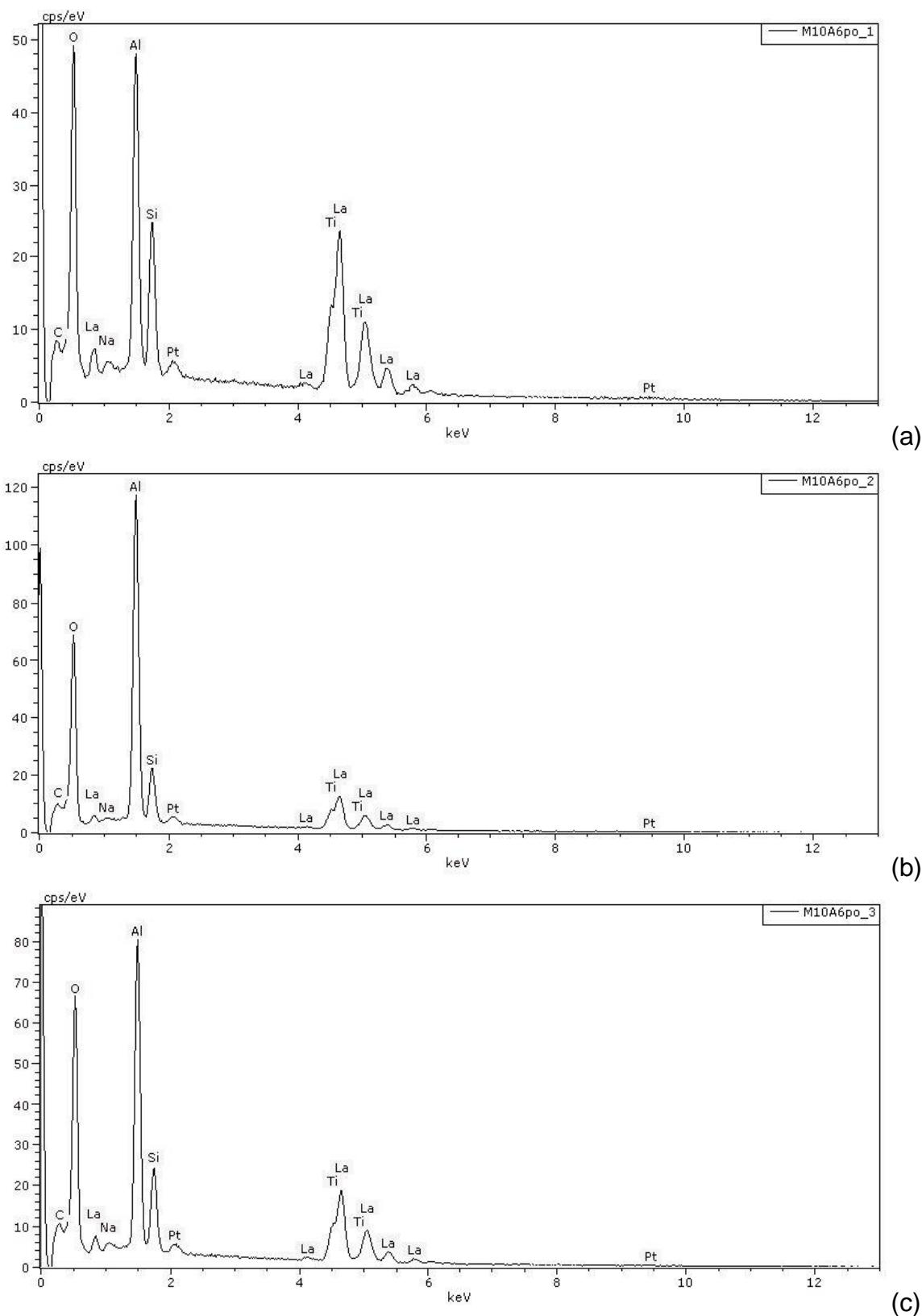


FIGURA 6.17 – Espectros de EDS das regiões indicadas na micrografia da FIG. 6.16b com os números: (a) 1 (matriz vítrea); (b) 2 (partícula); e (c) 3 (região do quadro). Nota: a presença de platina (Pt) decorre da metalização da amostra.

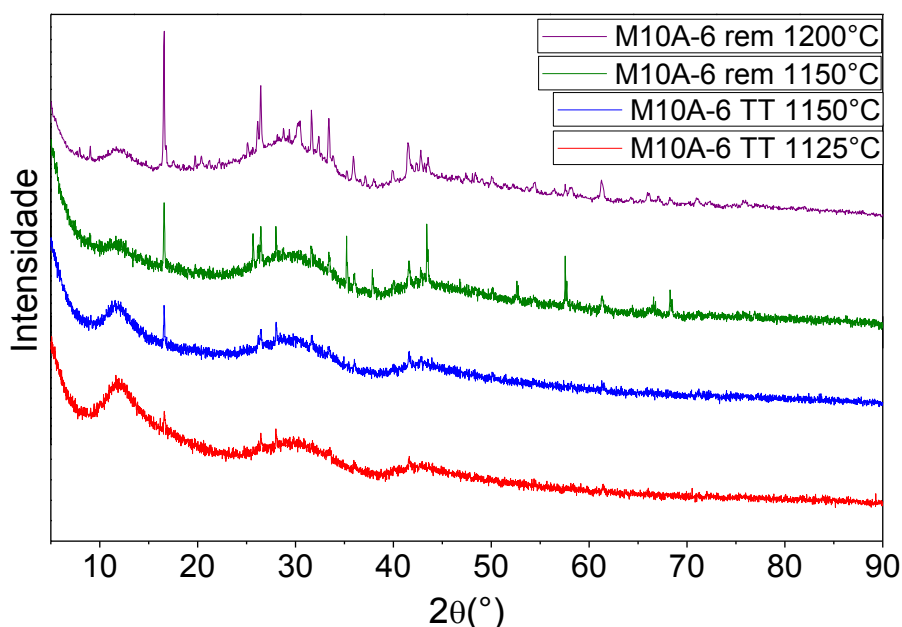


FIGURA 6.18 – Resultados de DRX para os vidros M10A-6 (25%  $B_2O_3$ ) remanescentes das infiltrações (rem) realizadas a 1150 e 1200°C e dos vidros tratados termicamente (TT) a 1125 e 1150°C.

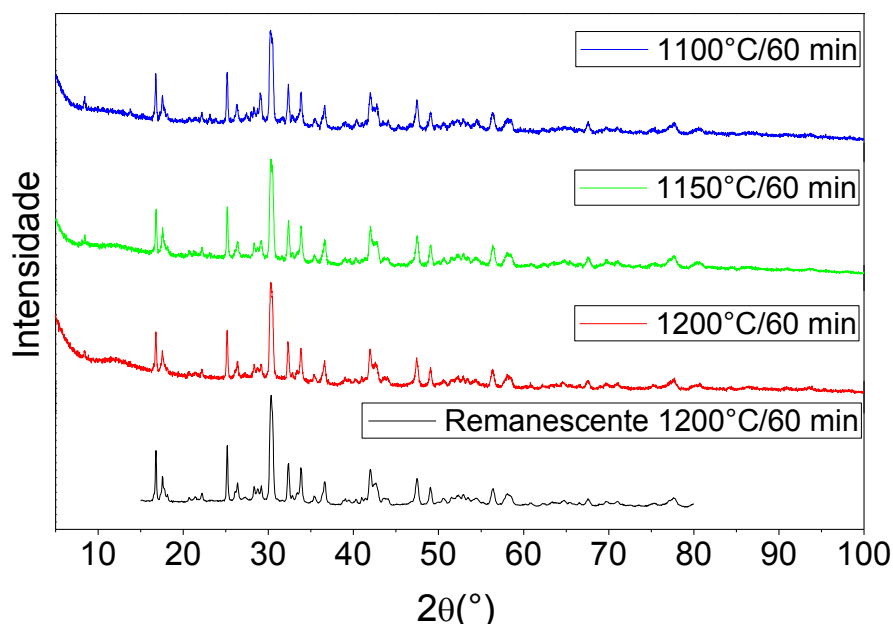


FIGURA 6.19 – Resultados de DRX para o vidro M10A-1 (0%  $B_2O_3$ ) remanescente do ciclo de infiltração realizado a 1200°C e após tratamentos térmicos a 1100, 1150 e 1200°C.

A adição de CaO à composição M10A aparentemente intensificou a devitrificação (FIG. 6.20). Os resultados de DRX dos vidros da série SAE foram parecidos com os da série SAC (FIG. 6.20), mas com picos de fases cristalinas

com maiores intensidades, mostrando que a adição de  $\text{CeO}_2$  também aumenta a cinética de cristalização da composição M10A.

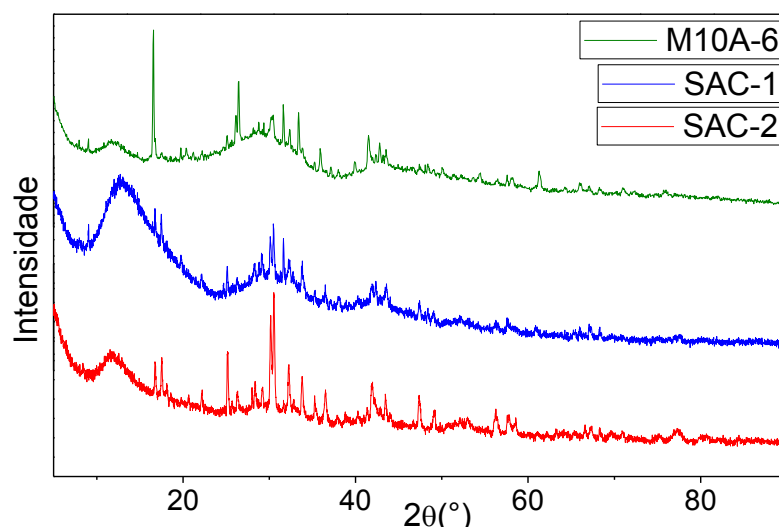


FIGURA 6.20 – Resultados de DRX para os vidros da série SAC remanescentes do processo de infiltração realizado a 1200°C e com 60 min de patamar.

As análises de DRX dos vidros remanescentes de todas as séries (M10A, SAC e SAE) mostraram que ocorreu devitrificação durante o processo de infiltração da pré-forma. Isto pode ter sido a causa, ao menos em parte, do limitado espalhamento dos vidros sobre a pré-forma durante a infiltração. Nos vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  a adição de  $\text{B}_2\text{O}_3$  retardou a cinética de cristalização, enquanto a adição de  $\text{CaO}$  ou  $\text{CeO}_2$  nos vidros do sistema  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$  acelerou a cinética de devitrificação.

#### 6.4 Microestrutura dos compósitos

A FIG. 6.21 mostra imagens de MEV da superfície polida do compósito M6, preparado por infiltração a 1200°C por 60 min com o vidro M10A-6 (25%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ). A microestrutura do compósito apresentou partículas de alumina da pré-forma (fase escura), com larga distribuição de tamanhos (cerca de 0,5 a 5  $\mu\text{m}$ ), dispersas na matriz vítrea (fase clara). Observaram-se interfaces entre a cerâmica e o vidro sem descontinuidades, indicando boa infiltração e molhabilidade do vidro sobre as partículas de alumina. Alguns poros não infiltrados pelo vidro também foram observados (indicados com a letra P na FIG. 6.21a).

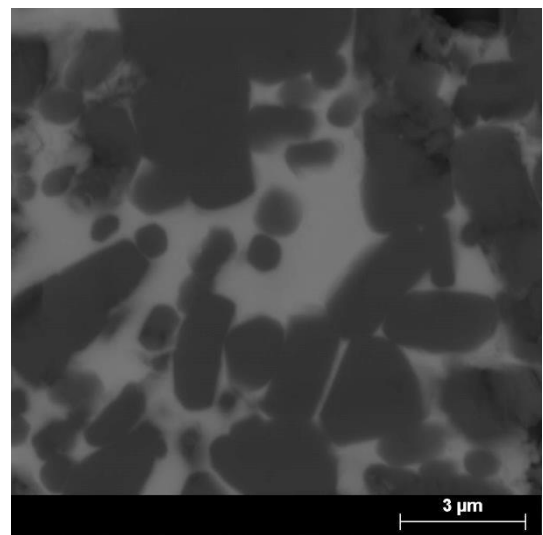
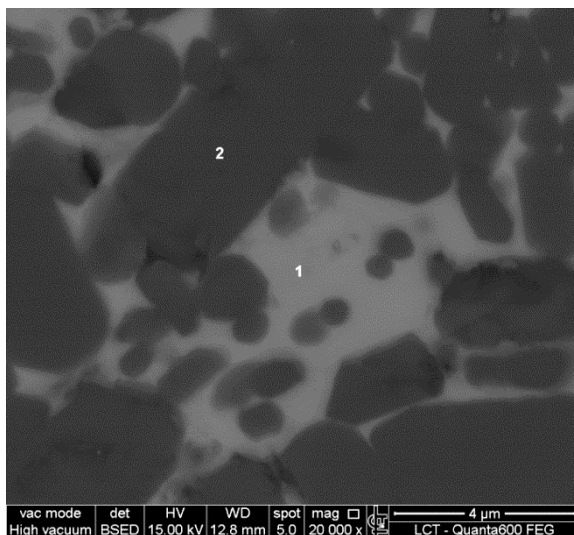
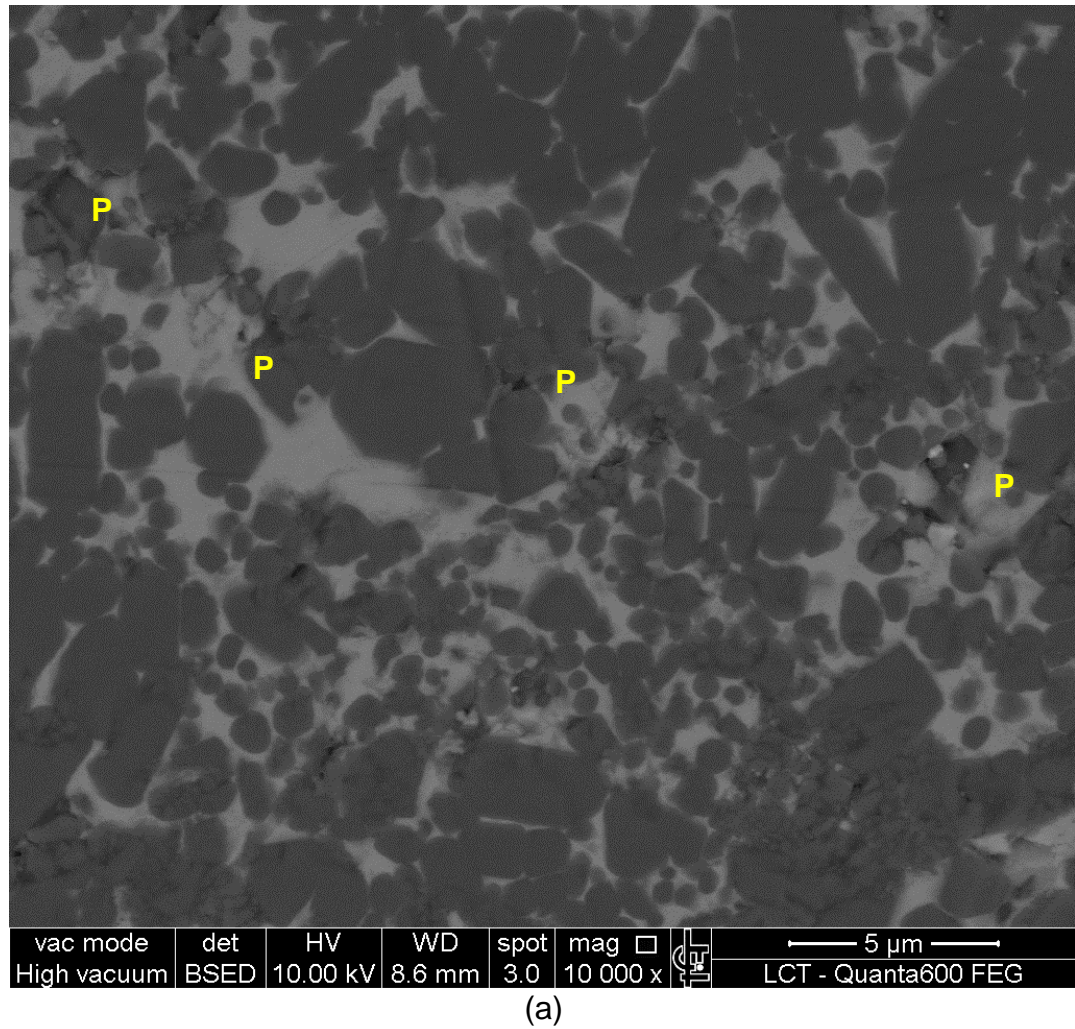
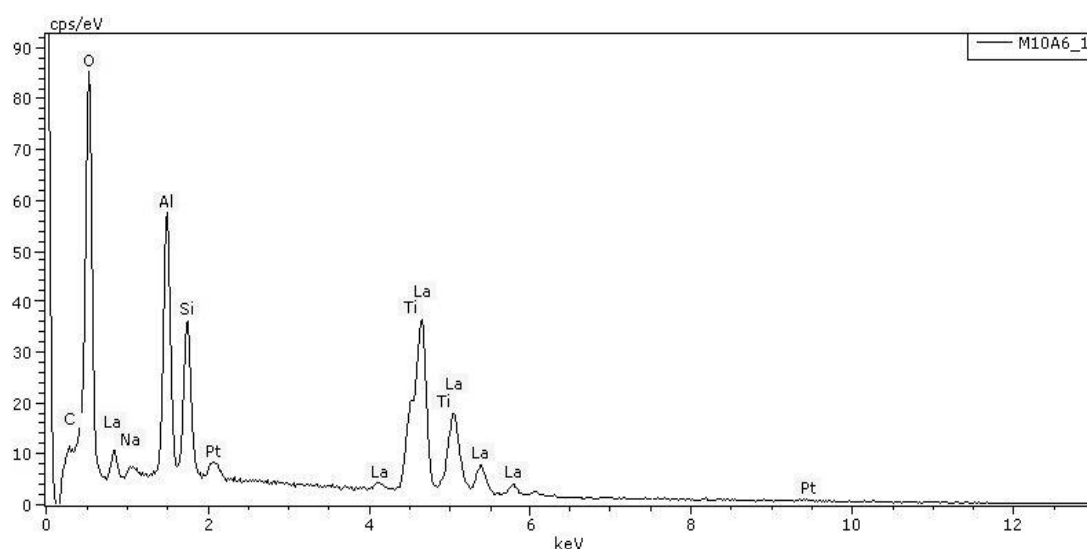


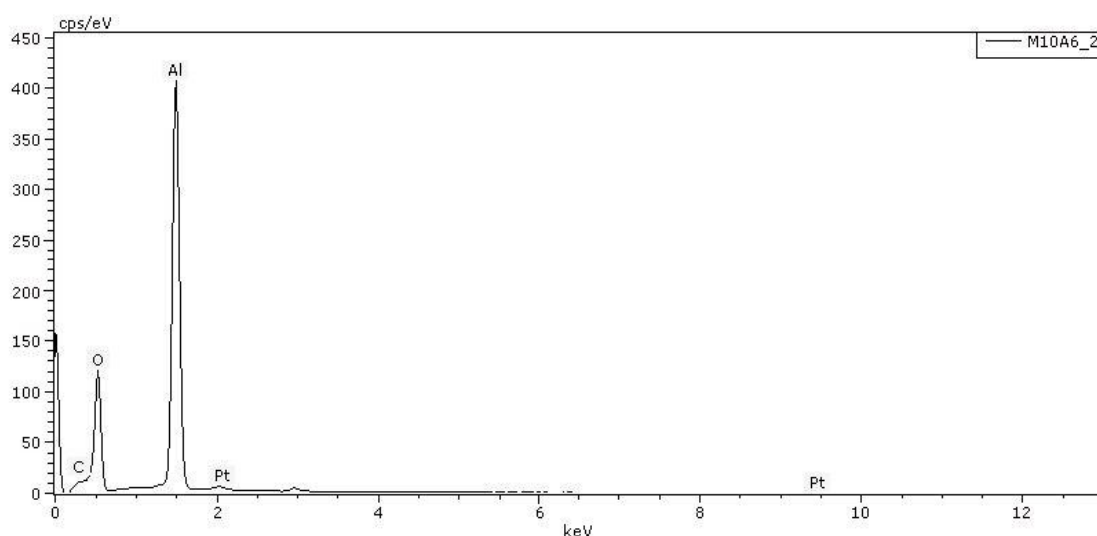
FIGURA 6.21 – Imagens de elétrons retroespalhados (MEV) do compósito M6, preparado por infiltração com o vidro M10A-6.

As análises de EDS identificaram na região da matriz vítrea (região 1 da FIG. 6.21b) a presença dos elementos utilizados na preparação do vidro (Si,

Al, La, Ti e O, FIG. 6.22a), com intensidades próximas às observadas na matriz vítrea do vidro remanescente da infiltração (FIG. 6.17a). A ausência do boro se justifica pela insensibilidade desta técnica a este elemento. As análises de EDS também indicaram a presença de uma pequena fração de sódio, como observado anteriormente no vidro remanescente (FIG. 6.17c), que deve ter sido introduzida das matérias-primas do vidro. Já para a região 2 da FIG. 6.21b, foram identificados somente Al e O (FIG. 6.22b), confirmando que se trata de uma partícula de alumina da pré-forma do compósito.



(a)



(b)

FIGURA 6.22 – Espectros de EDS das regiões indicadas na micrografia da FIG. 6.21b com os números: (a) 1 (matriz vítrea); e (b) 2 (partícula).

A FIG. 6.23 apresenta imagens de mapeamento dos principais elementos identificados na análise de EDS (Al, Si, La e Ti) da região da



micrografia da FIG. 6.21c do compósito M6. Observou-se que a maior concentração de alumínio estava nas partículas e os elementos silício, lantânio e titânio estavam homogeneamente distribuídos na matriz vítrea.

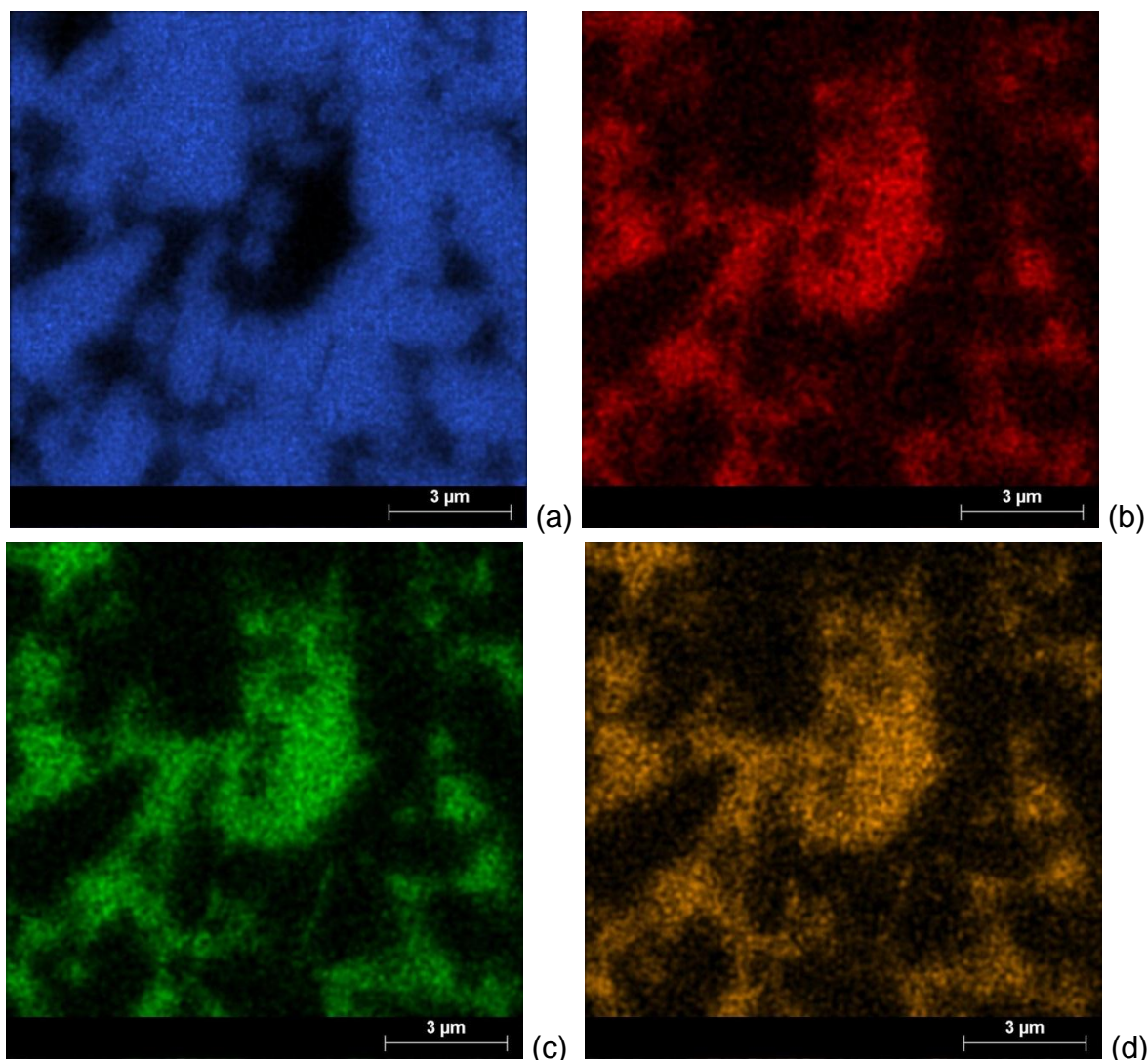


FIGURA 6.23 – Imagens de mapeamento elemental da região da micrografia da FIG. 6.21c do compósito M6: (a) Al; (b) Si; (c) La; (d) Ti.

As análises no MEV (imagens de detalhes da matriz, FIG. 6.21b e 6.21c, e análise elemental, FIG. 6.23) não indicaram ocorrência de reação na interface entre a matriz vítrea infiltrada e as partículas de alumina da pré-forma. Estes resultados também não mostraram a presença de partículas na matriz vítrea como as observadas no vidro remanescente da infiltração (FIG. 6.16b).

Para verificar se o vidro que infiltrou na pré-forma apresentou devitrificação, a amostra do compósito foi seccionada transversalmente para

realização de análises de DRX da parte superior, da região central e da parte inferior do compósito. Não foram identificadas presenças de fase cristalina para a região central e inferior do compósito, porém, alguns picos de baixa intensidade foram observados para a região superior, os quais foram provenientes do vidro devitrificado remanescente (FIG. 6.24). No gráfico da FIG. 6.24, a banda amorfa da fase vítrea do compósito pode ser visualizada com facilidade, devido à apresentação dos resultados em escala logarítmica do eixo da intensidade.

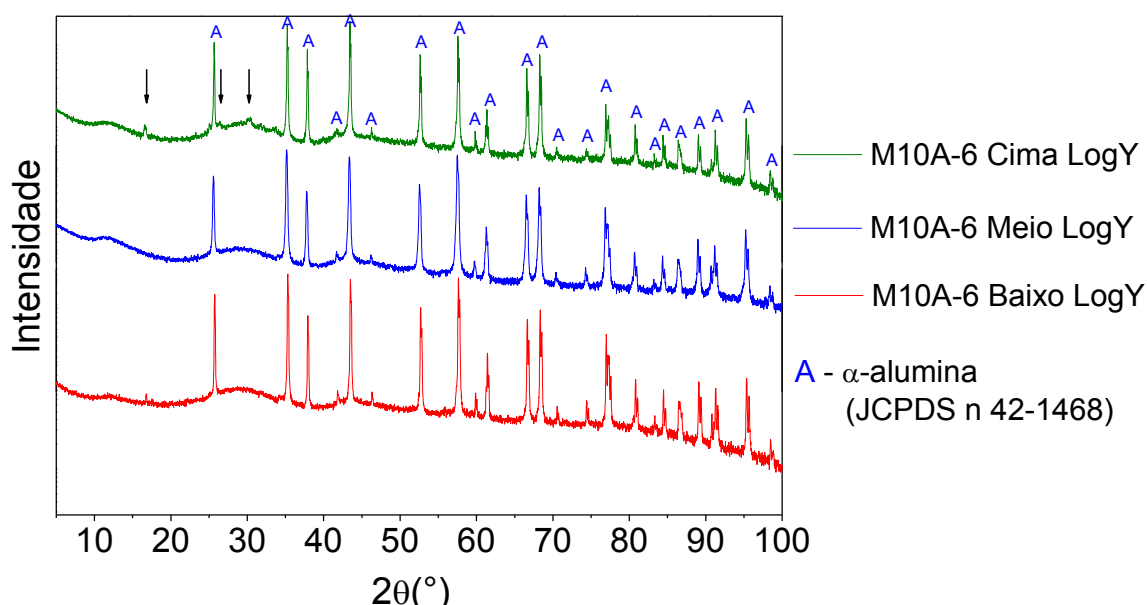


FIGURA 6.24 – Padrões de DRX para as regiões superior, central e inferior do compósito M6, obtido com o vidro M10A-6.

Ao realizar a identificação de fases presentes, a única fase cristalina identificada foi a alumina (material constituinte da pré-forma), indicando que o vidro não devitrificou no interior do compósito (FIG. 6.25). Para intensificar os possíveis picos de fases cristalinas de menor intensidade, foi realizada a análise com escala logarítmica da intensidade. Os picos da ficha de alumina alfa identificaram todos os picos do difratograma do compósito, inclusive os de baixa intensidade, os quais estão enfatizados em escala logarítmica (FIG. 6.25). Assim, na resolução da análise de DRX, pôde-se afirmar que o vidro no interior da pré-forma não apresentou cristalização, pois a banda amorfa pôde ser claramente visualizada nesta escala, e não se perceberam picos que não foram interpretados pela ficha de alumina.



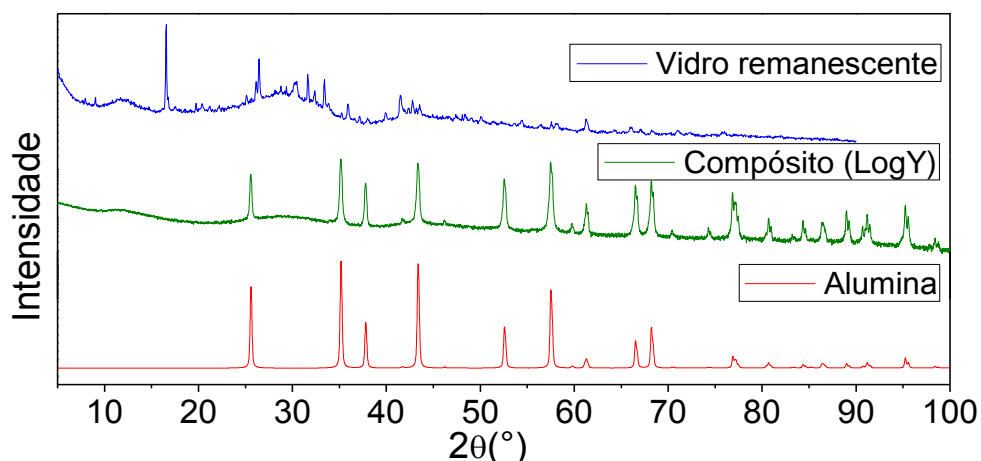


FIGURA 6.25 – Padrões de DRX do vidro remanescente, da região central do compósito M6 e da ficha da alumina alfa (JCPDS nº 42-1468).

Resultados similares foram observados em compósitos C2, infiltrados com o vidro SAC-2 (5,0% CaO) a 1200°C por diferentes tempos, nos quais também não foram identificadas fases cristalinas adicionais, além da alumina alfa da pré-forma, que indicassem ocorrência de devitrificação do vidro infiltrado.

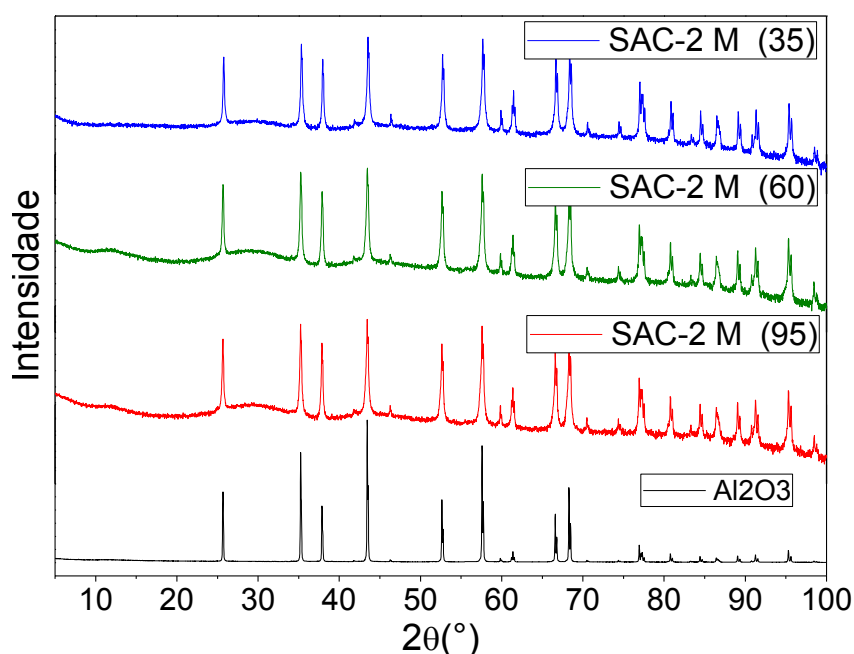


FIGURA 6.26 – Padrões de DRX da região central de compósitos C2, infiltrados com o vidro SAC-2 a 1200°C por tempos de 35, 60 e 95 min, e da ficha da alumina alfa (JCPDS nº 42-1468).

Na seção anterior, observou-se que o vidro M10A-6 tratado termicamente apresentou menos devitrificação que o vidro remanescente da

infiltração (FIG. 6.18). Esta diferença, junto com a constatação da ausência de fases cristalinas na matriz vítrea no interior do compósito, indicou que a parte do vidro que não devitrificou infiltrou na pré-forma, enquanto que a parte devitrificada permaneceu sobre a pré-forma. Devido à parte do vidro devitrificada ter permanecido sobre a pré-forma, a concentração de cristais no vidro em relação à parte amorfa foi maior, o que ocasionou o aparecimento de picos mais intensos nos difratogramas de DRX do vidro remanescente da infiltração se comparado aos difratogramas dos vidros tratados termicamente (FIG. 6.18). A causa deste processo não foi estabelecida, mas algumas possibilidades incluem: i) a cristalização ocorreu heterogeneamente na superfície do vidro, distante da interface com a pré-forma; e/ou ii) a pré-forma atuou como uma barreira física, como um filtro, que resultou na infiltração seletiva do vidro, impedindo a migração das partículas cristalizadas para o interior da pré-forma. A observação de indícios de fases cristalinas na parte superior do compósito (FIG. 6.24) sugeriu que a segunda possibilidade descrita acima pode ter ocorrido.

Embora a devitrificação do vidro de infiltração não tenha sido inicialmente prevista, a sua ocorrência não impossibilitou preparar compósitos cerâmicos infiltrados com vidro com microestruturas com baixa porosidade (FIG. 6.21). Este fenômeno, entretanto, pode ter afetado a cinética de infiltração, uma vez que não se observou dependência quadrática da distância de infiltração com o tempo de tratamento (6.13b).

## 6.5 Caracterização óptica dos compósitos

Devido à dificuldade de infiltração dos vidros M10A-1, 2, 3 e 4, somente foi possível obter compósitos para caracterização óptica com os vidros M10A-5 e 6 da série M10A. Como pode ser visto na FIG. 6.27, os compósitos obtidos com os vidros das séries M10A (M5 e M6) e SAC (C1, C2 e C3, preparados com os vidros SAC-1, 2 e 3, respectivamente), apresentaram coloração esbranquiçada, porém com boa translucidez. Já os compósitos obtidos com os vidros da série SAE (E1 e E2, preparados com os vidros SAE-1 e 2, respectivamente) apresentaram coloração amarelada-caramelo, devido à adição de  $\text{CeO}_2$ . Aparentemente, a cor caramelada do vidro comercial (FIG. 6.11a) está relacionada, ao menos em parte, com a adição de  $\text{CeO}_2$ .



FIGURA 6.27 – Imagem de amostras com superfícies polidas de 1 mm de espessura de compósitos translúcidos obtidos por infiltração de vidro em pré-forma de alumina para caracterização óptica.

As transmitâncias para os compósitos M5 (20%  $B_2O_3$ ) e M6 (25%  $B_2O_3$ ) foram 64,3 e 24,6%, respectivamente, em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 740 nm e diminuíram gradativamente para menores valores de  $\lambda$ , sendo que a diminuição na transmitância sofreu maiores alterações abaixo de 440 e 410 nm para M5 e M6, respectivamente, alcançando valores de cerca de 14 e 3% em  $\lambda$  de 360 nm para M5 e M6, respectivamente (FIG. 6.28).

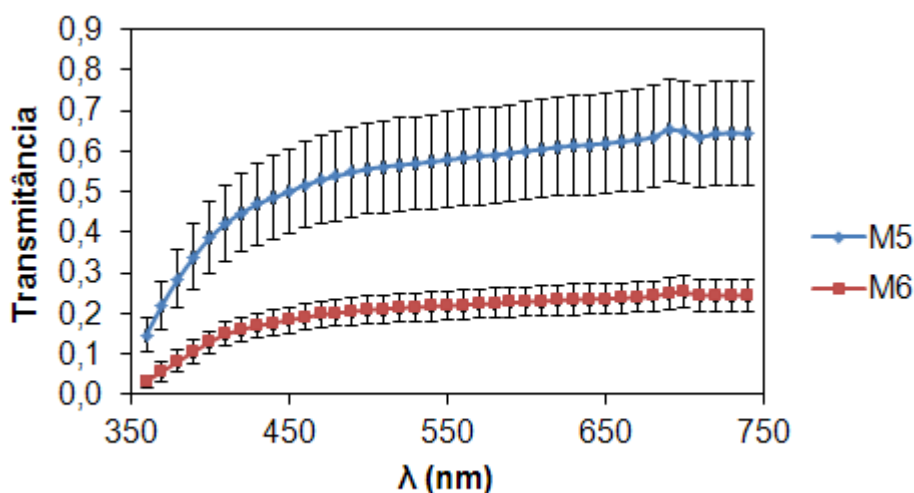


FIGURA 6.28 – Espectrogramas de transmitância de luz para os compósitos M5 e M6.

Apesar do grande espalhamento dos resultados de transmitância, o compósito M5 apresentou maiores valores de transmitância que o M6 para toda a região do espectro analisada, apesar dos vidros M10A-5 e 6 terem apresentados pequena diferença entre os índices de refração (respectivamente, 1,7411 e 1,7429 em  $\lambda$  de 633 nm, TAB. 6.1).

As transmitâncias medidas para os compósitos obtidos com os vidros da série SAC, com 2,5 a 7,5% de CaO (C's), também apresentaram tendência a diminuir em intensidade para menores comprimentos de onda (FIG. 6.29). Como

pode ser verificado, o compósito que apresentou a maior transmitância de luz foi o de referência (M5, 0% CaO), apesar do índice de refração do vidro SAC-2 (5,0% CaO,  $n = 1,7673$  em  $\lambda$  de 633 nm, FIG. 6.6) estar mais próximo ao da alumina (1,76), sugerindo que existem outros fatores que influenciam nessa propriedade.

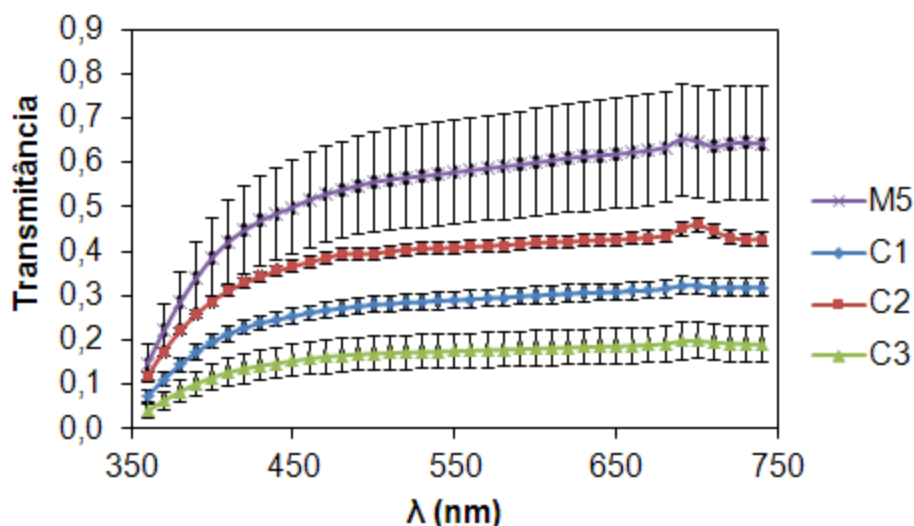


FIGURA 6.29 – Espectrogramas de transmitância de luz para os compósitos M5, C1, C2 e C3.

Os valores de transmitância de luz dos compósitos da série C não seguiu uma tendência para adições de até 7,5% em mol de CaO, uma vez que a transmitância para o compósito C2 (5,0% CaO) foi maior que para o C1 (2,5% CaO), que por sua vez apresentou maiores valores que para C3 (7,5% CaO, FIG. 6.29). Isso pode ser devido ao índice de refração do vidro SAC-2 ter sido mais próximo ao da alumina, com uma diferença de 0,0073, enquanto que para o vidro SAC-1 ( $n = 1,7498$ , FIG. 6.6) a diferença foi de 0,0102 para menos e para o vidro SAC-3 ( $n = 1,7784$ , FIG. 6.6) de 0,0184 para mais. Apesar das diferenças não terem sido significativamente grandes, parece que houve forte influência sobre a transmitância do material, mostrando a importância da compatibilização entre os índices do vidro e da pré-forma.

Apesar dos menores valores de transmitância apresentados pelos compósitos obtidos com vidros contendo  $\text{CeO}_2$ , as curvas apresentaram a mesma tendência de redução para menores comprimentos de onda (FIG. 6.30). Porém, para os compósitos cujos vidros continham  $\text{CeO}_2$ , a transmitância sofreu maiores

reduções abaixo de 590 e 630 nm para os compósitos E1 (2,5% CeO<sub>2</sub>) e E2 (5,0% CeO<sub>2</sub>), respectivamente.

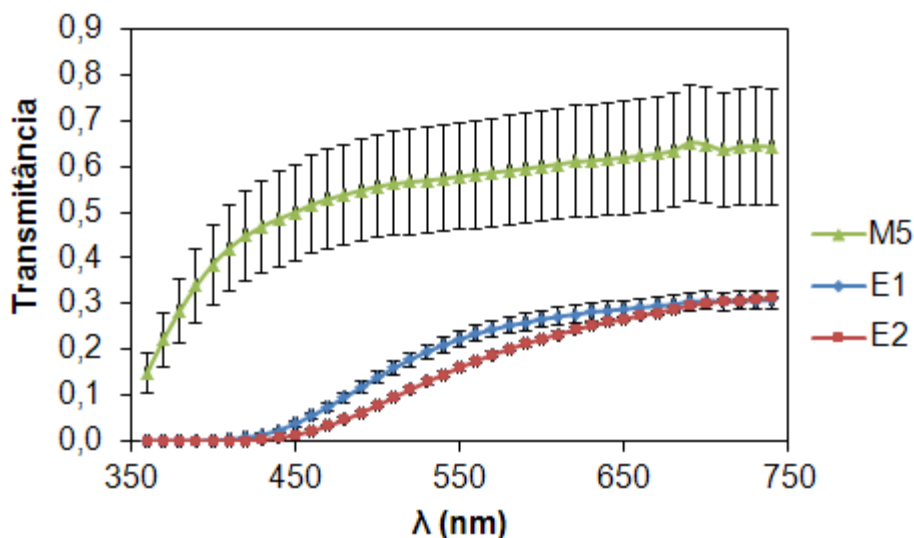


FIGURA 6.30 – Espectrogramas de transmitância de luz para os compósitos M5, E1 e E2.

Apesar do índice de refração do vidro SAE-1 (1,7598, FIG. 6.6) ter sido mais próximo ao da alumina do que o do vidro M10A-5 ( $n = 1,7411$ ), o compósito M5 apresentou maiores valores para a transmitância. Esse resultado indicou que os compósitos E1 e E2 absorveram maior quantidade de luz, que pode ser justificado pela coloração mais escura que apresentaram.

A FIG. 6.31 mostra comparativamente os resultados de transmitância dos compósitos que apresentaram os melhores resultados de cada série em comparação com um compósito comercial (In-Ceram Alumina®, Vita Zahnfabrik) preparado com pré-forma de bloco pré-sinterizado, similar ao usado neste trabalho (Takahashi, 2013). A translucidez de todos os compósitos preparados neste trabalho foi maior do que a do compósito comercial. Para o comprimento de onda de 740 nm, os valores de transmitância foram 64,3, 42,8 e 30,8% para os compósitos M5 (20% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), C2 (5,0% CaO) e E1 (2,5% CeO<sub>2</sub>), respectivamente, valores significativamente maiores do que o do compósito comercial (17,9%).

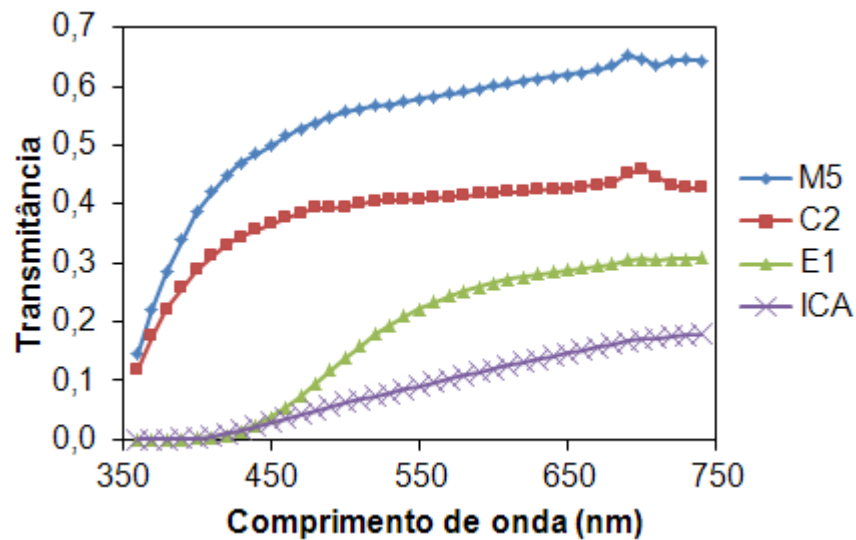


FIGURA 6.31 – Espectrogramas de transmitância dos compósitos que apresentaram os melhores resultados de cada série em comparação com um compósito comercial (ICA) (Takahashi, 2013).

Os resultados de reflectância para os compósitos M5 (20%  $B_2O_3$ ) e M6 (25%  $B_2O_3$ ) foram coerentes com os resultados de transmitância (FIG. 6.28), uma vez que a diferença entre as reflectâncias com fundo branco e fundo preto, que está relacionada com a transmissão luminosa do material, também diminuiu com a diminuição de  $\lambda$  (FIG. 6.32). Entre 690 e 700 nm, observou-se um ligeiro pico de transmitância, que também foi detectado nas medições de reflectância, mostrando ser uma característica do material.

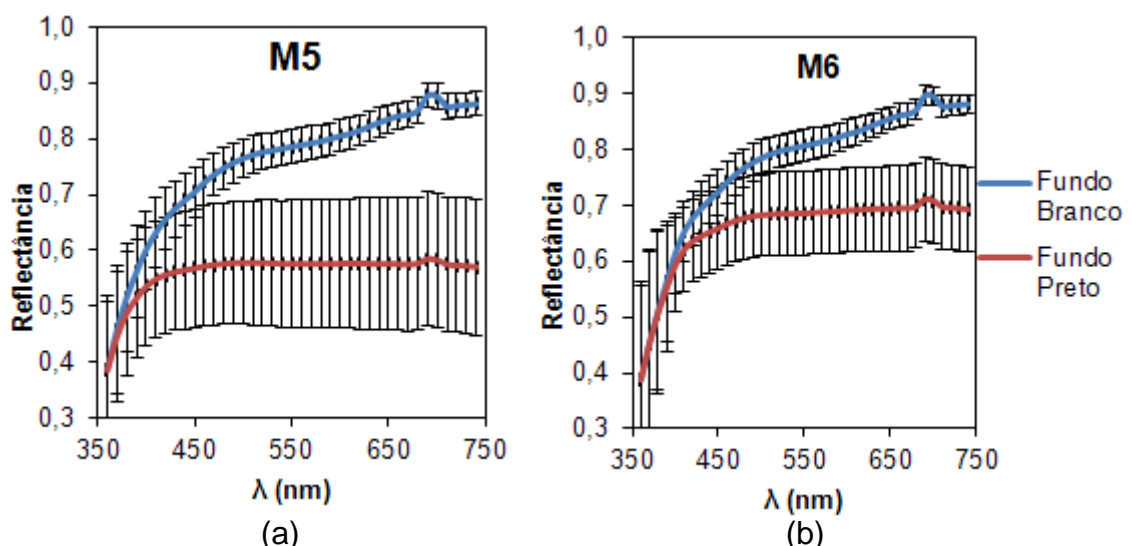


FIGURA 6.32 – Espectrogramas de reflectância para os compósitos (a) M5; e (b) M6.

Apesar dos compósitos M5 e M6 terem apresentado valores próximos para as reflectâncias com fundo branco (FIG. 6.32), o compósito M5 apresentou valores consideravelmente menores de reflectância com fundo preto que o compósito M6, justificando assim a maior transmitância de luz do compósito M5 (FIG. 6.28).

As reflectâncias para os compósitos C1 (2,5% CaO), C2 (5,0% CaO) e C3 (7,5% CaO) também apresentaram tendência a diminuir para menores comprimentos de onda (FIG. 6.33), e de maneira mais acentuada a partir de 500 nm para reflectâncias em fundo branco e 420 nm em fundo preto. As maiores diferenças entre os valores de reflectância com fundos branco e preto foram registrados para o compósito C2, seguido pelo compósito C1, que por sua vez precede o compósito C3 (FIG. 6.33). Esses resultados estão de acordo com os resultados de transmitância, onde os maiores valores foram, em ordem decrescente, para o compósito C2, C1 e C3 (FIG. 6.29).

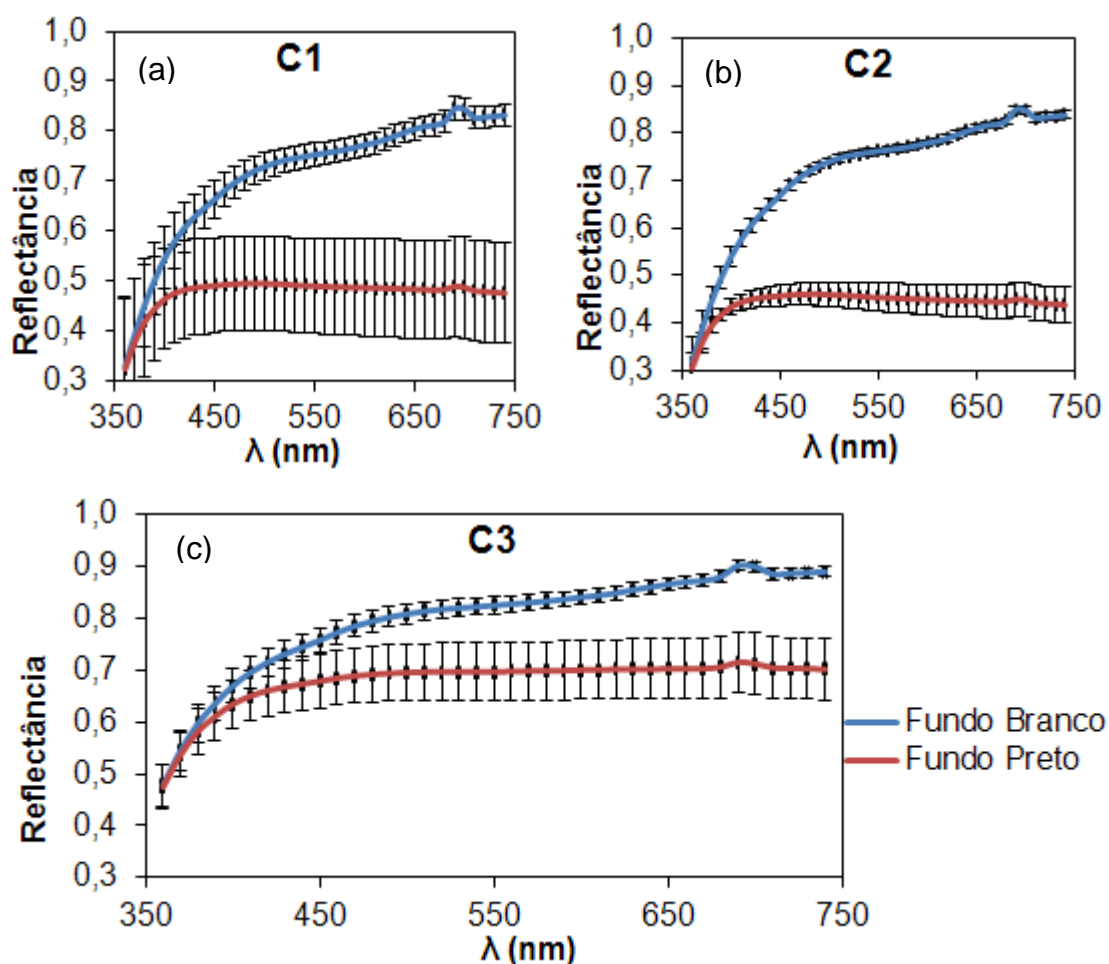


Figura 6.33 – Espectrogramas de reflectância para os compósitos: (a) C1; (b) C2; e (c) C3.

Apesar do compósito C3 ter apresentado a maior reflectância com fundo branco, a reflectância com fundo preto também foi maior, indicando que a luz foi refletida no interior do compósito, pois se a luz tivesse atravessado o material ela seria absorvida pelo fundo preto, resultando em menores valores de reflectância, o que não foi observado para C3. Entretanto, foram observados menores valores para reflectância em fundo preto para os compósitos C1 e C2, confirmando assim os resultados de transmitância (FIG. 6.29). Porém, apesar da diferença entre as reflectâncias para o compósito M5 ter sido menor que para C1 e C2, M5 apresentou os maiores valores de transmitância dentre estes (FIG. 6.29).

As curvas de reflectância para os compósitos obtidos com vidros da série SAE também apresentaram redução em seus valores para menores comprimentos de onda (FIG. 6.34), porém de maneira mais acentuada já a partir de 700 e 730 nm para reflectâncias com fundo branco para E1 (2,5% CeO<sub>2</sub>) e E2 (5,0% CeO<sub>2</sub>), e com fundo preto a partir de 520 e 560 nm para E1 (FIG. 6.34a) e E2 (FIG. 6.34b), respectivamente. Essa tendência foi coerente com a tendência observada nas curvas de transmitância destes compósitos.

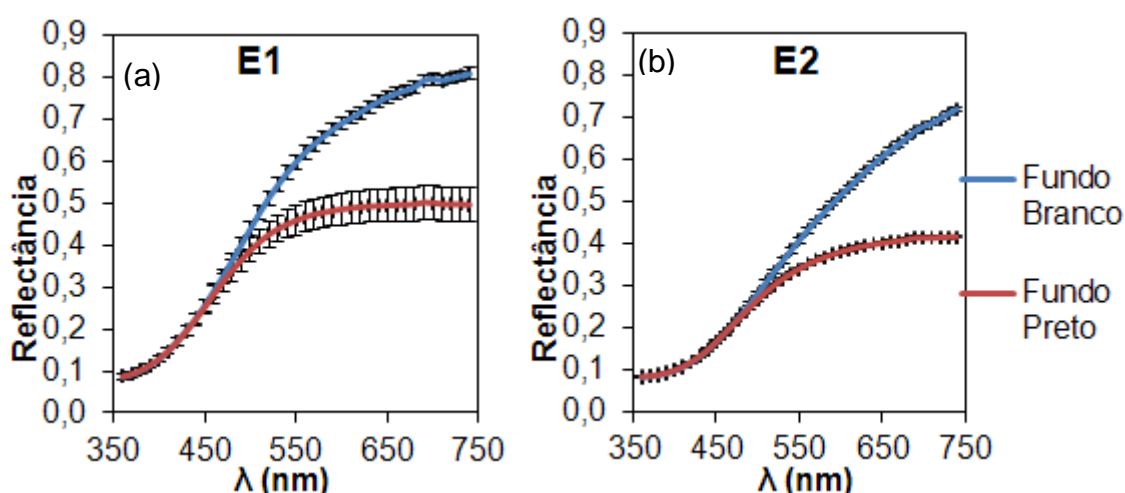


FIGURA 6.34 – Espectrogramas de reflectância para os compósitos: (a) E1; e (b) E2.

Utilizando o modelo de Kubelka-Munk (K-M), os coeficientes de espalhamento e absorção foram calculados a partir dos dados de reflectância medidos com os fundos branco e preto para os compósitos. Para M5 e M6,



observou-se que os coeficientes de espalhamento, S, tenderam a aumentar com a diminuição do comprimento de onda,  $\lambda$ , sendo que, abaixo de 380 nm, o coeficiente S aumentou abruptamente (FIG. 6.35). Já o coeficiente de absorção, K, também aumentou gradativamente com a diminuição do comprimento de onda de 740 a 410 nm, mas abaixo de 410 nm o coeficiente K aumentou rapidamente (FIG. 6.35). Estes resultados indicaram as contribuições dos fenômenos de absorção e espalhamento na transmissão luminosa nos compósitos M5 e M6, e que a forte diminuição da transmitância para ambos os compósitos abaixo de 410 nm (FIG. 6.28), foi decorrente principalmente do rápido aumento do coeficiente de absorção, K (FIG. 6.35).

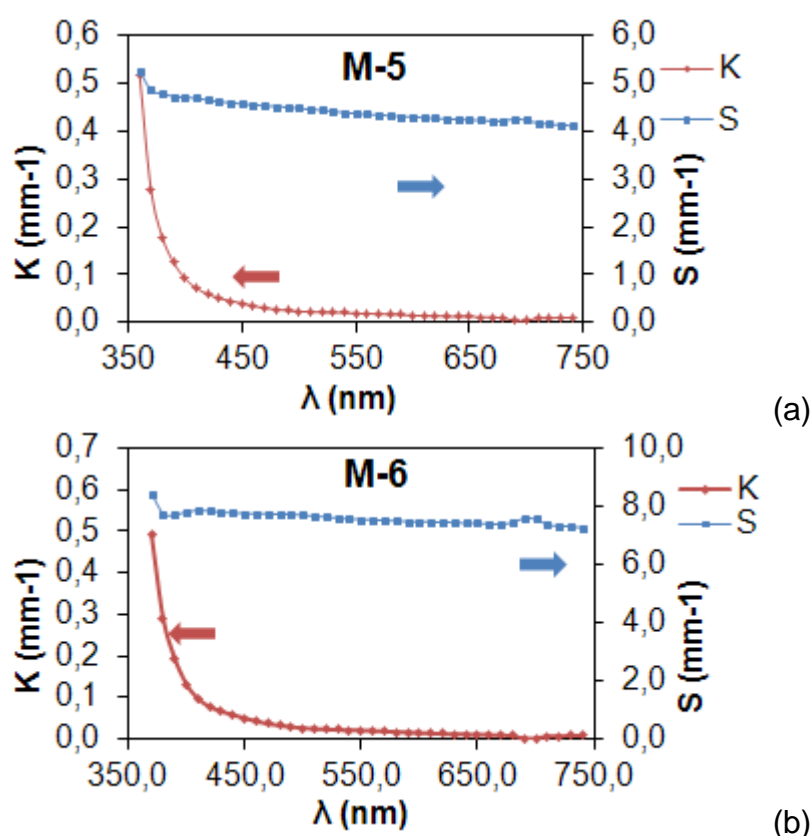


FIGURA 6.35 – Valores dos coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) em função do comprimento de onda do compósito (a) M5 e (b) M6.

Apesar do comportamento parecido do coeficiente de absorção para os compósitos M5 e M6, o coeficiente de espalhamento apresentou menores valores para M5, o que pode ter influenciado para que este compósito apresentasse maiores valores para transmitância de luz (FIG. 6.28).

Os coeficientes de absorção e espalhamento para os compósitos C's também aumentaram para menores comprimentos de onda (FIG. 6.36 e 6.37), estando assim de acordo com os resultados de transmitância e reflectância de luz (FIG. 6.29 e 6.33). Entretanto, apesar de aumentar para menores comprimentos de onda, os coeficientes calculados para o compósito C1 (FIG. 6.36) apresentaram decréscimo acentuado para comprimentos de onda menores que 400 nm, sendo que, após o decréscimo, o coeficiente de absorção apresentou aumento para comprimentos de onda menores que 390 nm.

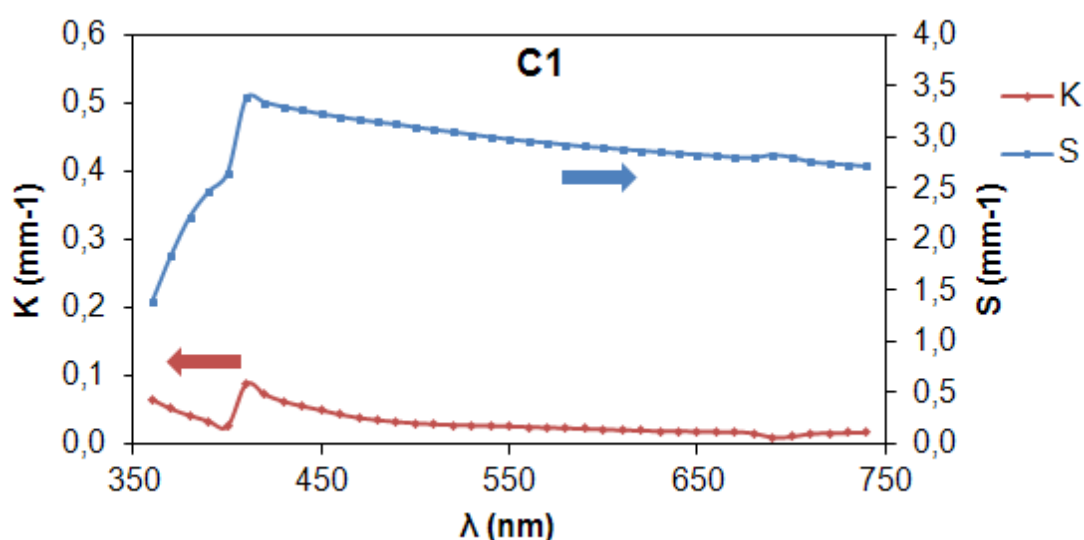


FIGURA 6.36 – Valores dos coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) em função do comprimento de onda do compósito C1.

O coeficiente de espalhamento para o compósito C2 apresentou leve redução em 360 nm (FIG. 6.37a), enquanto que para o compósito C3 houve uma redução mais acentuada já a partir de 400 nm (FIG. 6.37b), enquanto os coeficientes de absorção para ambos tenderam a aumentar, revelando que este foi mais influente na transmitância de luz nestes materiais (FIG. 6.29).

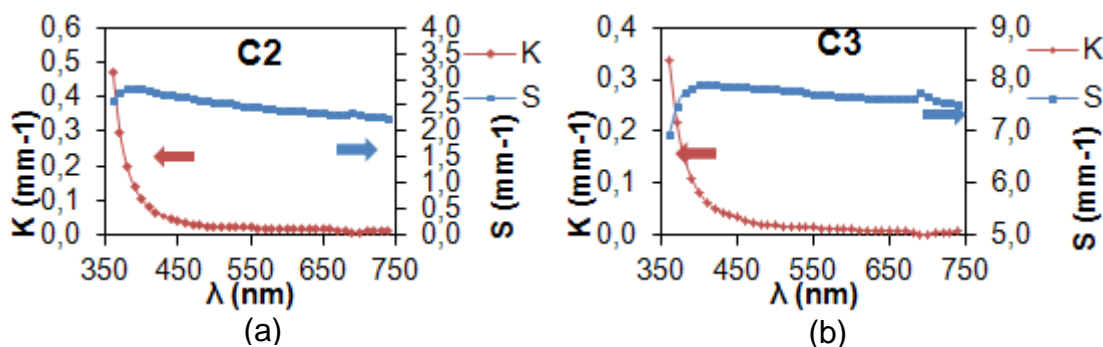


FIGURA 6.37 – Valores dos coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) em função do comprimento de onda do compósito (a) C2 e (b) C3.

O compósito C2 foi o que apresentou os menores valores de coeficiente de espalhamento, seguido pelo C1. Isso pode ser devido à menor diferença entre os índices de refração entre a alumina e o vidro SAC-2 ( $\Delta n_{C2} = 0,0073$ ) e entre a alumina e o vidro SAC-1 ( $\Delta n_{C1} = 0,0102$ ). Os compósitos M5 e C3 apresentaram valores de coeficiente de espalhamento muito próximos, o que pode ser devido ao fato de apresentarem valores muito próximos de diferença entre índices de refração vidro-alumina ( $\Delta n_{M5} = 0,189$  e  $\Delta n_{C3} = 0,184$ ).

O cálculo dos coeficientes de absorção e espalhamento para os compósitos E1 e E2 utilizando o modelo de Kubelka-Munk apresentaram um limite, não sendo possível obter resultados para valores abaixo de 410 nm para E1 e 460 nm para E2, devido à opacidade dos materiais abaixo destes comprimentos de onda (FIG. 6.30). Porém, foi possível observar um crescimento rápido para o coeficiente de absorção destes compósitos, chegando a atingir valores de 1,78 e 1,46  $\text{mm}^{-1}$  para E1 (410 nm) e E2 (460 nm) (FIG. 6.38a e b), na região da cor azul do espectro (Konica Minolta, 2007). Apesar do coeficiente de absorção atingir maior valor para E1, o compósito E2 é o que apresentou menores valores de transmitância de luz (FIG. 6.30). Isso pode ser devido ao aumento no coeficiente de espalhamento (S) para menores comprimentos de onda atingindo um máximo em 460 nm, enquanto que para o compósito E1 teve-se um forte decréscimo para S, chegando a um valor de mínimo em 410 nm.

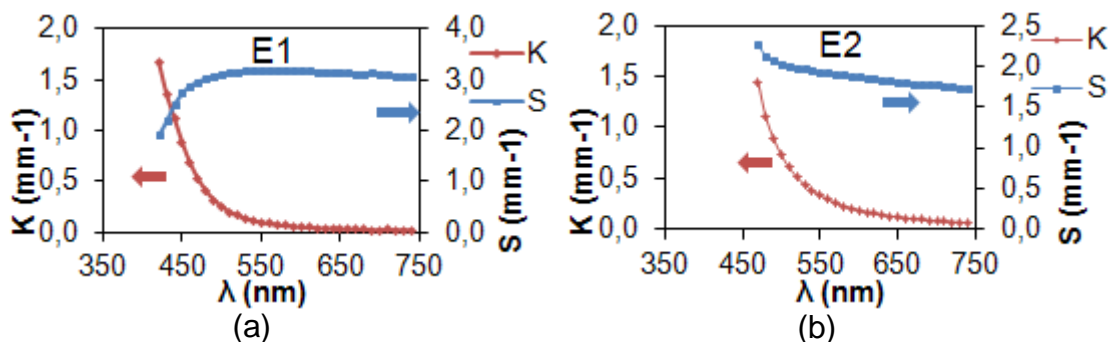


FIGURA 6.38 – Valores dos coeficientes de espalhamento e absorção em função do comprimento de onda do compósito (a) E1 e (b) E2.

Além disso, o compósito E2 apresentou forte absorção de luz para regiões abaixo de 500 nm, enquanto que o compósito E1 apresentou forte absorção abaixo de 450 nm. Isso justificou o fato do compósito E2 ter apresentado coloração mais escura que E1.

Apesar dos valores do coeficiente de espalhamento terem sido maiores para o compósito M5, o aumento rápido do coeficiente de absorção para os compósitos E1 e E2, que atingiram valores muito mais elevados, sugeriu que o coeficiente de absorção exerceu maior influência sobre a transmitância de luz desses materiais (FIG. 6.30).

Com base na razão dos resultados de reflectância com fundo branco e fundo preto, a razão de contraste (RC) foi calculada para cada compósito (FIG. 6.39). Este parâmetro informa o grau de opacidade (ou translucidez) de um material, variando do valor um para material opaco até o valor zero para material transparente. Os vidros confeccionados neste trabalho resultaram em compósitos com bons valores de RC, pois todos apresentaram valores inferiores ao apresentado pelo compósito comercial InCeram Alumina (Takahashi, 2013). O menor valor de RC para o compósito M5 (FIG. 6.39), comparado ao compósito M6, foi provavelmente decorrente do menor coeficiente de espalhamento (FIG. 6.35), o que resultou numa maior transmitância de luz (FIG. 6.28).

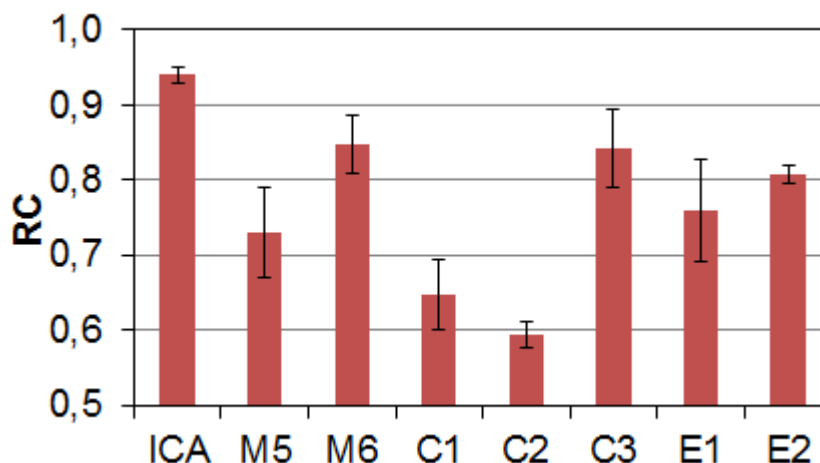


FIGURA 6.39 – Valores calculados de razão de contraste (RC) para os compósitos M's, C's e E's. ICA representa um valor de RC para o compósito In-Ceram<sup>®</sup> da empresa Vita Zahnfabrik (Takahashi, 2013).

Dentre os compósitos obtidos com os vidros da série SAC, o C2 foi o que apresentou o menor valor de RC (FIG. 6.39), devido ao menor coeficiente de espalhamento. Porém, o maior valor de transmitância de luz foi medido para o compósito M5 (FIG. 6.29), fato que não foi entendido. Para os compósitos obtidos com os vidros SAE, o M5 foi o que apresentou o menor valor de RC, seguido por E1 e E2 (FIG. 6.39). Esses resultados estão de acordo com as transmitâncias que foram consideravelmente menores para E1 e E2 em comparação com M5.

Os resultados desta seção mostraram que os compósitos preparados com os vidros M10A-5 e SAC-1 e 2 foram os mais translúcidos, definindo a faixa de composição ótima em  $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-y)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-yCaO}$ , com y variando entre 0 e 5% em mol. A adição de  $\text{CeO}_2$  foi deletéria, pois diminuiu significativamente a translucidez, além de ter causado coloração ao compósito. Os resultados de translucidez significativamente maiores nos compósitos desenvolvidos em relação ao similar comercial mostraram o sucesso da abordagem utilizada neste trabalho envolvendo simulações prévias com o SciGlass. A hipótese inicial de ajustar apenas o índice de refração do vidro com o da cerâmica da pré-forma para diminuir o espalhamento na interface entre as diferentes fases, entretanto, parece não ser suficiente para o desenvolvimento de compósitos com elevada translucidez. Segundo as estimativas pelo modelo de Kubelka-Munk, além do espalhamento, a absorção também deve ser levada em consideração para este fim.

## 6.6 Caracterização mecânica dos compósitos

A FIG. 6.40 apresenta os resultados de resistência à flexão em quatro pontos determinados para os compósitos preparados. Não foram observadas diferenças significativas para os valores encontrados, os quais ficaram em torno de 330 MPa (FIG. 6.40). Apesar desse valor não ser alto, ele está dentro da faixa reportada para o compósito comercial In-Ceram Alumina<sup>®</sup> (236 a 600 MPa) (Gonzaga, 2007; Gomes et al., 2008). A larga faixa de resultados reportada para um único produto decorre da resistência mecânica de materiais cerâmicos não ser uma propriedade intrínseca, pois depende de vários fatores, como configuração do ensaio, tamanho do espécime, ambiente, taxa de carregamento, e acabamento superficial. Neste trabalho, as amostras foram apenas lixadas e não polidas para realização dos testes, visando dar apenas planicidade à superfície, aproximando-se de uma situação clínica, o que pode explicar, ao menos em parte, os valores obtidos.

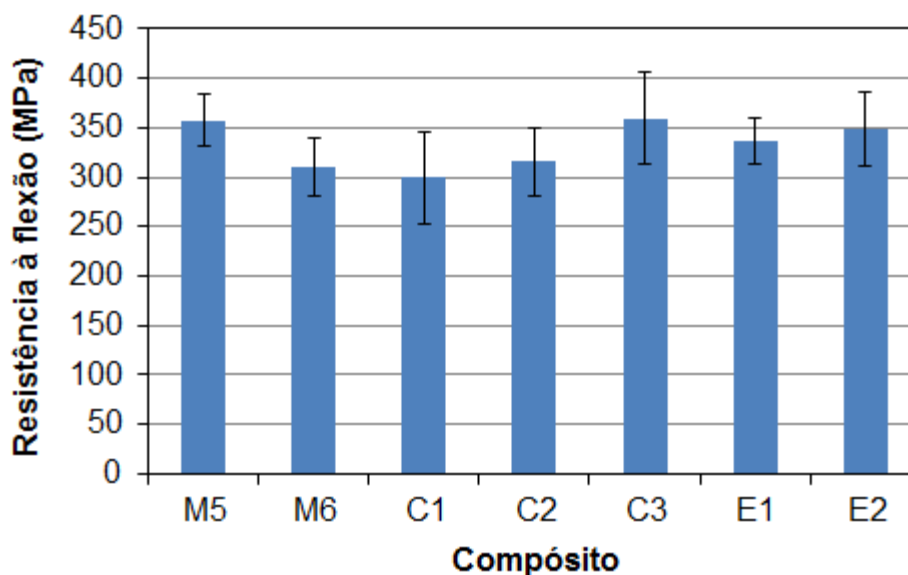


FIGURA 6.40 – Resistência à flexão para compósitos obtidos com os vidros M10A, SAC e SAE.

Outro fator que pode ter influenciado nos resultados de tensão de ruptura dos compósitos é a existência de porosidade remanescente em regiões onde o vidro não infiltrou (Henriques et al., 2008; Gonzaga, 2007). As pré-formas cerâmicas utilizadas apresentaram regiões de porosidade com tamanhos

diferenciados e, nas regiões onde os poros foram maiores, a infiltração do vidro foi dificultada (FIG. 6.41). Apesar da distância de infiltração ser proporcional ao raio do poro (EQ. 3), a pressão capilar responsável pela infiltração do fluido é inversamente proporcional ao raio do poro (EQ. 5); assim, em poros maiores a pressão capilar é menor, resultando em menores graus de infiltração.

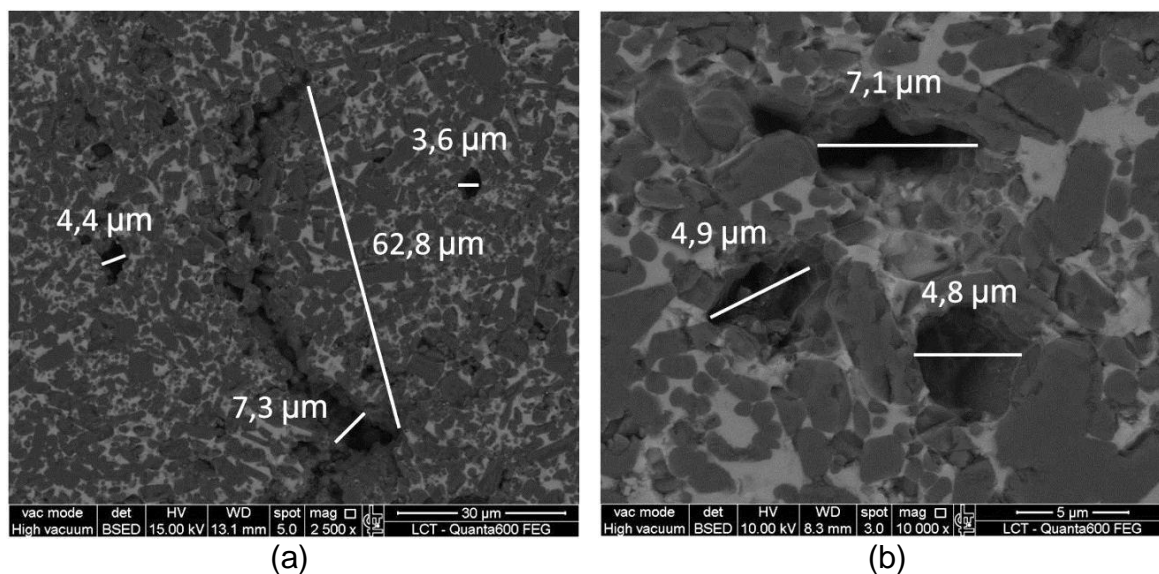


FIGURA 6.41 – Imagens de MEV dos compósitos obtidos com os vidros (a) M10A-5 e (b) M10A-6.

Ao fazer uma estimativa do tamanho de um defeito que poderia levar à fratura do material, assumindo-se uma tenacidade à fratura da ordem de  $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$  para compósitos cerâmicos de alumina infiltrados com vidro (Gonzaga, 2007), chega-se a um valor de  $57 \mu\text{m}$ . Apesar da maioria dos poros do material estarem abaixo desse valor, poros com dimensões próximas a este valor foram encontrados (FIG. 6.41a), os quais podem ter levado o material a apresentar fratura em baixas tensões. De fato, a análise fractográfica realizada em um espécime rompido no ensaio de flexão mostrou que o defeito iniciador da fratura foi um poro grande não infiltrado pelo vidro com dimensão de cerca de  $50 \mu\text{m}$  localizado em uma região próxima da superfície submetida à tensão de tração (FIG. 6.42).



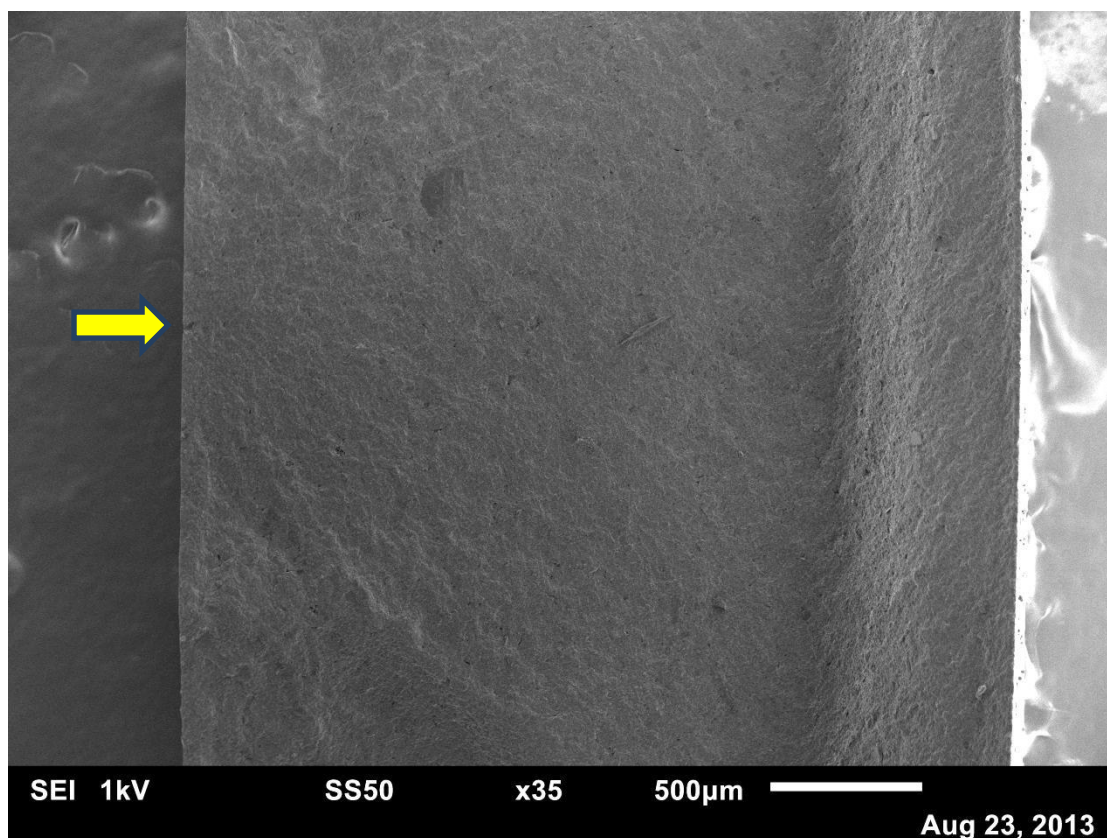


FIGURA 6.42 – Imagem de MEV da superfície de fratura de um compósito rompido no ensaio de flexão. A seta indica a origem da fratura, que foi um poro grande não infiltrado pelo vidro.

Um dos mecanismos de tenacificação de compósitos infiltrados está relacionado à diferença entre os coeficientes de expansão térmica (CET) da matriz vítrea e a fase cerâmica (Lee et al., 2003), pois durante o resfriamento podem surgir tensões térmicas que resultam em tensão residual no material, o que pode dificultar a propagação de trincas. A alta resistência mecânica dos compósitos cerâmicos de alumina infiltrados com vidros de boro-aluminossilicato com óxido de lantânio pode advir da diferença entre os CETs dos materiais constituintes, pois o CET médio da alumina é tido como  $8,8 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Kingery et al., 1976), enquanto os calculados pelo SciGlass para os vidros utilizados neste trabalho encontram-se entre  $5,11 \times 10^{-6}$  e  $6,44 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Se comparado ao vidro de silicato de soda cal, cujo coeficiente está em torno de  $9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  (Kingery et al., 1976), os vidros de boro-aluminossilicato com óxido de lantânio apresentam maiores diferenças em relação ao coeficiente da alumina, mostrando-se mais efetivo na geração de tensões que dificultam a propagação de trincas.



Além disso, o CET do boro-aluminossilicato com óxido de lantânio é menor que o da alumina, enquanto que o do silicato de soda cal é maior. Isso sugere que no compósito com boro-aluminossilicato, as tensões no vidro seriam de compressão, devido à maior retração da alumina no processo de resfriamento, indicando que a propagação de trincas poderia ser dificultada no interior do vidro, enquanto que, se fosse utilizado um vidro de silicato de soda cal, o oposto ocorreria. Nesta condição, o vidro estaria com tensão residual de tração, o que facilitaria a propagação de trincas no vidro, e sendo o vidro mais fraco que a alumina, a resistência mecânica do compósito sofreria forte redução.

Ao se comparar os CETs dos vidros calculados pelo SciGlass e as respectivas resistências à flexão para cada compósito, entretanto, não foi verificada uma influência direta do CET na resistência do material (FIG. 6.43). A adição de  $B_2O_3$  à composição do vidro M10A aumentou o CET do vidro, mas não piorou a resistência mecânica do compósito. O mesmo foi observado para as adições de CaO e  $CeO_2$ .

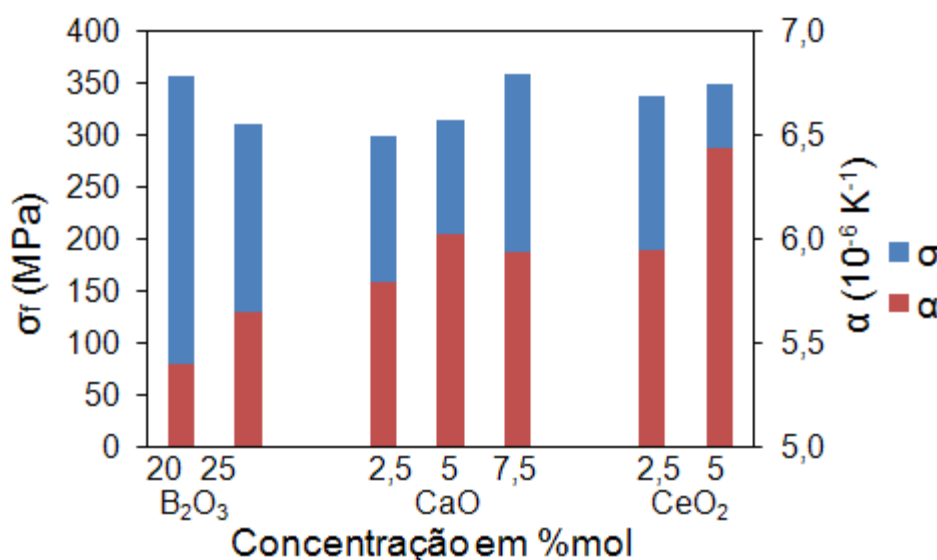


FIGURA 6.43 – Valores de resistência à flexão experimental dos compósitos e coeficiente de expansão térmica do vidro calculado pelo SciGlass.

Dessa maneira, acredita-se que o que mais influenciou nas propriedades mecânicas dos compósitos foram os defeitos oriundos das dificuldades no processo de infiltração, e também a preparação das amostras.

## 7 CONCLUSÕES

Os resultados deste trabalho possibilitaram concluir que:

- a) As simulações realizadas com o software SciGlass, utilizando dados da literatura, possibilitaram estimar a viscosidade do vidro na temperatura de infiltração, a qual está em torno de  $10^2$  e  $10^3$  dPa.s.
- b) As simulações também possibilitaram avaliar a influência da adição de alguns óxidos, como óxidos de metais alcalinos e alcalinos terrosos, na composição do vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3\text{-TiO}_2$ , para a projeção das composições experimentais, as quais indicaram que o óxido mais influente na redução da viscosidade foi o  $\text{B}_2\text{O}_3$ . As simulações indicaram que a adição de 0 até 25% em mol de  $\text{B}_2\text{O}_3$  pode reduzir a temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s de  $1422^\circ\text{C}$  para  $1115^\circ\text{C}$ .
- c) Por meio do cálculo dos índices de refração com o SciGlass, foram projetadas composições de vidros com índices de refração próximos ao da alumina (1,76). Também foram avaliados com o software SciGlass os efeitos da adição de  $\text{CaO}$  e  $\text{CeO}_2$  à composição  $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2$ .
- d) Com base nas simulações com o software SciGlass, os vidros foram confeccionados com composições de  $(45\text{-}x)\text{SiO}_2\text{-}x\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2$  ( $x$  variando de 0 a 25% em mol, para verificar o efeito do teor de  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) e  $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}(25\text{-}y)\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-}y(\text{CaO ou CeO}_2)$  com  $y$  variando de 0 a 7,5% em mol para  $\text{CaO}$  e de 0 a 5% em mol para  $\text{CeO}_2$ . Os vidros preparados apresentaram elevados índices de refração variando entre 1,69 e 1,78.
- e) No processo de infiltração espontânea, os vidros confeccionados com os maiores teores de  $\text{B}_2\text{O}_3$  resultaram em maiores distâncias de infiltração em pré-formas de alumina porosas, necessitando menor tempo e/ou

temperatura de infiltração devido à diminuição da viscosidade pela adição de  $B_2O_3$ , confirmando as previsões do software SciGlass.

- f) As adições de  $CaO$  e  $CeO_2$  favoreceram o processo de infiltração, apesar da previsão de pequeno aumento da viscosidade com o software SciGlass, provavelmente devido ao efeito de aumento da molhabilidade do vidro na pré-forma de alumina.
- g) Os ensaios de infiltração mostraram que, além da composição do vidro, o processo é sensível à temperatura e ao tempo de infiltração, pois se atingiram distâncias de infiltração consideravelmente diferentes para diferenças de temperatura de apenas  $25^\circ C$ , e diferenças de tempo de 35 minutos.
- h) Os vidros remanescentes do processo de infiltração apresentaram devitrificação (cristalização), formando majoritariamente partículas cristalinas alongadas de fase de mulita. Nos vidros do sistema  $SiO_2-Al_2O_3-La_2O_3-TiO_2$  a adição de  $B_2O_3$  retardou a cinética de cristalização, enquanto a adição de  $CaO$  ou  $CeO_2$  nos vidros do sistema  $SiO_2-B_2O_3-Al_2O_3-La_2O_3-TiO_2$  acelerou a cinética de devitrificação.
- i) A devitrificação do vidro de infiltração não impossibilitou a preparação dos compósitos. O vidro infiltrado na pré-forma cerâmica não apresentou indícios de devitrificação e nem as partículas cristalinas formadas no vidro remanescente migraram para o interior da pré-forma.
- j) Os compósitos preparados apresentaram microestruturas densas e a maioria dos poros da pré-forma foi preenchida pelos vidros, mas alguns poros residuais permaneceram não infiltrados pelo vidro. Não foram observadas trincas, descolamentos da interface ou reação entre a cerâmica e o vidro.
- k) Os compósitos que apresentaram as melhores propriedades ópticas foram obtidos com os vidros de composição  $25SiO_2-20B_2O_3-25Al_2O_3-15La_2O_3-15TiO_2$  (M10A-5) e  $25SiO_2-20B_2O_3-20Al_2O_3-15La_2O_3-15TiO_2-5CaO$  (SAC-2). O vidro M10a-5 conferiu ao compósito os maiores valores de transmitância de luz enquanto que o compósito obtido com o vidro SAC-2 foi o que apresentou o melhor valor para a razão de contraste. A faixa de composição dos vidros para preparação de compósitos com pré-forma de alumina com

elevada translucidez (transmitância e razão de contraste) foi estabelecida em  $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-(}25\text{-}y\text{)Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2\text{-}y\text{CaO}$ , com  $y$  variando entre 0 e 5% em mol. A adição de  $\text{CeO}_2$  diminuiu significativamente a translucidez e causou coloração ao compósito.

- l) A translucidez dos compósitos foi apenas parcialmente explanada pela diferença entre os índices de refração da fase cerâmica e do vidro. O coeficiente de absorção exerceu forte influência sobre a transmitância de luz, pois, para compósitos confeccionados com os vidros contendo  $\text{CeO}_2$ , os coeficientes de absorção foram mais elevados e a transmitância de luz foi fortemente reduzida.
- m) A abordagem utilizada neste trabalho envolvendo simulações prévias com o SciGlass possibilitou desenvolver compósitos com elevada translucidez. O ajuste do índice de refração do vidro com o da cerâmica da pré-forma para diminuir o espalhamento na interface entre as diferentes fases foi uma etapa necessária, mas não foi suficiente para o desenvolvimento de compósitos com elevada translucidez. As estimativas pelo modelo de Kubelka-Munk mostraram que, além do espalhamento, a absorção também deve ser levada em consideração para este fim.
- n) A resistência a flexão em quatro pontos dos compósitos foi em torno de 330 MPa. Poros grandes presentes nas pré-formas que não foram infiltrados pelo vidro limitaram a tensão de ruptura dos compósitos. Não se verificou correlação entre os valores de coeficiente de expansão térmica dos vidros estimados pelo software SciGlass e os valores de resistência a flexão.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AKERMAN, M.A. **Elaboração do vidro**. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração do Vidro, CETEV, Saint-Gobain Vidros Brasil, novembro, 2000a.
- AKERMAN, M.A. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração do Vidro, CETEV, Saint-Gobain Vidros Brasil, novembro, 2000b.
- ANDRADE, O.S. Sistema Empress: versatilidade e previsibilidade em restaurações cerâmicas. **Anais**. 15º Conclave Odontológico Internacional de Campinas. ISSN 1678-1899, n. 104. 2003.
- ARAÚJO, M.D. **Efeito do processamento e da inclusão de fibras nas propriedades mecânicas e ópticas de uma porcelana odontológica**. 2011, 126 p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- BARSOUM, M.W. **Fundamentals of ceramics**. Singapore: McGraw-Hill, 1997.
- BORBA, M.; ARAÚJO, M.D.; FUKUSHIMA, K.A.; YOSHIMURA, H.N.; CESAR, P.F.; GRIGGS, J.A.; DELLA BONA, Á. Effect of the microstructure on the lifetime of dental ceramics. **Dental Materials**, v. 27, n. 7, p. 710-721, 2011.
- CALLISTER Jr., C.D. **Materials science and engineering: an introduction**. 2.ed. New York: Wiley, 1991.
- CESAR, P.F. **Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas**. 2002. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535-543, 2006.
- CHIANG, Y.M.; BIRNIE III, D.P.; KINGERY, W.D. **Physical ceramics**. MIT, 1997
- COLBERT, W. Comparison of effect of TiO<sub>2</sub> and PbO on refractive index of glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 29, n. 2, p. 45-47, 1978.

- DAY, D.E.; RINDONE, G.E. Properties of soda aluminosilicate glasses: I, refractive index, density, molar refractivity, and infrared absorption spectra. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 45, n. 10, p. 489-496, 1962.
- DONG, W.; JAIN, H.; HARMER, M.P. Liquid phase sintering of alumina, II. penetration of liquid phase into model microstructures. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n. 7, p. 1708-1713, 2005.
- DOREMUS, R.H. Alumina. In: **Ceramic and glass materials**. Ed. J.F. Shackelford et al. New York: Springer Science + Business Media, 2008.. p. 1-26.
- DOUGLAS, R.D.; PRZYBYLSKA, M. Predicting porcelains thickness required for dental shade matches. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 82, n. 2, p. 143-149, 1999.
- DUARTE, D.G. **Síntese e processamento de compósitos à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea para aplicações odontológicas**. 2009, 101p. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo.
- FREDERICCI, C.; YOSHIMURA, H.N.; MOLISANI, A.L.; PINTO, M.M.; CESAR, P.F. Effect of temperature and heating rate on the sintering of leucite-based dental porcelains. **Ceramics International**, v. 37, p. 1073–1078, 2011.
- GENNES, P.G.; BROCHARD-WYART, F.; QWÉRÉ, D. **Capillarity and wetting phenomena: drops, bubbles, pearls, waves**. New York: Springer, 2004, 291 p.
- GOMES, E.A.; ASSUNÇÃO, W.G.; ROCHA, E.P.; SANTOS, P.H. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v. 54, p. 319-325, 2008
- GONZAGA, C.C. **Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio**. 2007, 169 p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- GRAEVE, O.A. Zirconia. In: **Ceramic and glass materials**. Ed. J.F. Shackelford et al. New York: Springer Science + Business Media, 2008. p. 169-197.
- GUEDES, S. **Efeitos da têmpera térmica e química em um dielétrico de vidro**. 2007, 124p. Dissertação (Mestrado em Processos Industriais) – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo.
- GUERRA, C.M.F.; NEVES, C.A.F.; ALMEIDA, E.C.B.; VALONES, M.A.A.; GUIMARÃES, R.P. Estágio da cerâmicas odontológicas. **International Journal of Dentistry**, v. 6, n. 3, jul/set, p. 90-95, 2007.

- HAMILTON, E.H. Changes in relation between refractive index and Young's modulus as the result of successive heat treatments. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 47, n. 4, p. 167-170, 1964.
- HENCH, L.L. Bioceramics: from concept to clinic. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 74, n. 7, p. 1487-1510, 1991.
- HENRIQUES, A.C.G.; COSTA, D.P.T.S.; BARROS, K.M.A.; BEATRICE, L.C.S.; MENEZES FILHO, P.F. Cerâmicas odontológicas: aspectos atuais, propriedades e indicações. **Odontologia Clínico-Científica**, v. 7, n. 4, out/dez, p. 289-294, 2008.
- HÖLAND, W.; SCHWEIGER, M.; FRANK, M.; RHEINBERGER, V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress<sup>®</sup>2 and the IPS Empress<sup>®</sup> glass-ceramics. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 53, n. 4, p. 279-303, 2000.
- KELLY, J.R. Dental ceramics: current thinking and trends. **Dent. Clin. N. Am.**, v. 48, p. 513-530, 2004.
- KIM, D.J.; LEE, M.H.; KIM, C.E. Mechanical properties of tape-cast alumina-glass dental composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 82, n. 11, p. 3167-3172, 1999.
- KINGERY, W.D.; BOWEN, H.K.; UHLMANN, D.R. **Introduction to ceramics**. 2. ed. USA: Wiley, 1976.
- KONICA MINOLTA. Precise color communication. Color control from perception to instrumentation. 2007. Disponível em: <http://www.konicaminolta.com/instruments/knowledge/color/index.html>. Acesso em 10 jul. 2013.
- KOUTAYAS, S.O. All-ceramic posts and cores: the state of the art. **Quintessence Int.**, v. 30, p. 383-392, 1999.
- KUBELKA, P. New contributions to the optics of intensely light-scattering materials. Part I. **J. Opt. Soc. Am.**, v. 38, n. 5, p. 448-457, 1948.
- KUROMITSU, Y.; YOSHIDA, H.; TAKEBE, H.; MORINAGA, K. Interaction between alumina and binary glasses. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n.6, p. 1583-1587, 1997.
- LEE, D.Y.; JANG, J.W.; KIM, B.Y. Effect of zirconia addition on mechanical and optical properties of alumina/zirconia-glass composites prepared by melt infiltration. **J. Mat. Sci. Letters**, v. 22, p. 1451-1454, 2003a.
- LEE, D.Y.; KIM, D.J.; KIM, B.Y.; SONG, Y.S. Effect of alumina particle size and distribution on infiltration rate and fracture toughness of alumina-glass

composites prepared by melt infiltration. **Materials Science and Engineering A**, v. 341, p. 98-105, 2003b.

LEE, S.J.; KRIVEN, W.M.; KIM, H.M. Shrinkage-free, alumina- glass dental composites via aluminum oxidation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 80, n. 8, p. 2141-2147, 1997.

LI, S.J.; QUEYROUX, F.; BOCH, P. Particulate composites in the  $\text{Al}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2 - \text{TiO}_2$  system by Infiltration processing. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 13, p. 3-9, 1994.

LIM, H.B.; CHO, W.S.; KIM, C.Y. Effect of particle size distribution of alumina on strength of glass-infiltrated alumina. **Ceramics International**, v. 80, p. 3069-3074, 2012.

LIM, H.N.; YU, B.; LEE, Y.K. Spectroradiometric and spectrophotometric translucency of ceramic materials. **J. Prost. Dent.**, v. 104, n. 4, p. 239-246, 2010.

LUTHY, H.; FILSER, F.; LOEFFEL, O.; SCHUMACHER, M.; GAUCKLER, L.J.; HAMMERLE, C.H. Strength and reliability of four-unit all-ceramic posterior bridges. **Dent. Mater.**, v. 21, n. 10, p. 930-37, 2005.

MAKISHIMA, A; TAMURA, Y.; SAKAINO, T. Elastic moduli and refractive index of aluminosilicate glasses containing  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$  and  $\text{TiO}_2$ . **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 61, n. 5-6, p. 247-249, 1978.

MORTENSEN, A.; JIN, I. Solidification processing of metal matrix composites. **International Materials Reviews**, v. 37, n.3, p. 101-128, 1992.

PAN, Y.; BAPTISTA, J.L. The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 18, p. 201-207, 1998.

PAN, Y.; YI, X.S.; BAPTISTA, J.L. Kinetic study of cobalt silicides infiltration into silicon carbide preforms. **J. Am. Cer. Soc.**, v. 82, n. 12, p. 3459-3465, 1999.

PINTO, M.M. **Propriedades ópticas e microestrutura de materiais cerâmicos de restauração dentária**. 2009, 170 p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.

PRIVEN, A.I. Calculation of the viscosity of glass-forming melts: V. binary borate systems. **Glass Physics and Chemistry**, v. 26, n. 6, p. 541-558, 2000.

QUALTROUGH, A.J.E.; PIDDOCK, V. Ceramics update. **J. Dent.**, v. 25, n. 2, p. 91-95, 1997.



- RAPTIS, N.V.; MICHALAKIS, K.X.; HIRAYAMA, H. Optical behavior of current ceramic systems. ***International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry***, v. 26, n. 1, p. 30-41, 2006.
- REED., J.S. Common raw materials. In: ***Ceramics Processing***. 2<sup>a</sup> ed. New York: Wiley-Interscience, 1995. p. 41-42.
- REINHART, T.J.; CLEMENTS, L.L. Composites. In: ***Introduction to composites – Engineered Materials Handbook***. v. 1. EUA: ASM International, 1993. p. 27-37.
- RHODES, W.H.; WEI, G.C. Lamp envelopes. In: ***Concise Encyclopedia of Advanced Ceramic Materials***. Ed. R.J. Brook. Oxford: Pergamon Press, 1991. p. 273-276.
- RITLAND, H.N. Relation between refractive index and density of a glass at constant temperature. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 38, n. 2, p. 86-88, 1955.
- SANG, K.; WEILER, L.; AULBACH, E. Wetting and pressureless infiltration in the cuti/al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> system under poor vacuum. ***Ceramics International***, v. 36, p. 719-726, 2010.
- SHELBY, J.E.; KOHLI, J.T. Rare-earth aluminosilicate glasses. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 73, n. 1, p. 39-42, 1990.
- SIEBOLD, A. NARDIN, M.; SCHULTZ, J.; WALLISER, A.; OPPLIGER, M. Effect of dynamic contact angle on capillary rise phenomena. ***Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***, v. 161, p. 81-87, 2000.
- STEVENS., R. Engineering properties of zirconia. In: ***Ceramics and Glasses – Engineered Materials Handbook***. v. 4. EUA: ASM International, 1991. p. 775-786.
- SUN, K.-H. Calculation of refractive index of a glass as a direct function of its composition. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 30, n. 9, p. 282-287, 1947.
- TAGUCHI, S.P.; BALESTRA, R.M.; GARCIA, G.C.R.; RIBEIRO, S. Spontaneous infiltrations of compound systems of Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, RE<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and AlN in SiC ceramics. ***Ceramics International***, v. 36, p. 9-14, 2010.
- TAKAHASHI, D.T. ***Estudo do método de produção de biocompósito cerâmico infiltrado com vidro para próteses dentárias***. 2013. Monografia (Trabalho de Graduação) – Universidade Federal do ABC, Santo André.
- TANDON, R.; NEWTON, C.S.; MONROE, S.L.; GLASS, S.J.; ROTH, C.J. Sub-critical crack growth behavior of a low-temperature co-fired ceramic. ***J. Am. Ceram. Soc.***, v. 99, n. 5, p. 1527-1533, 2007.

- TRUMBLE, K.P. Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: close-packed spheres. **Acta Mater.**, v. 46, n. 7, p. 2363-2367, 1998.
- VARSHNEYA, A.K. **Inorganic glasses**. 2 ed. New York: Alden Group, 2006. 681 p.
- WANG, H.; LIAO, Y.; CHAO, Y.; LIANG, X. Shrinkage and strength characterization of an alumina-glass interpenetrating phase composite for dental use. **Dental Materials**, v. 23, n. 9, p. 1108-1113, 2007.
- WOLF, W.D.; FRANCIS, L.F.; LIN, C.P.; DOUGLAS, W.H. Melt-infiltration processing and fracture toughness of alumina-glass dental composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 76, n. 10, p. 2691-2694, 1993.
- YANG, L.; KRUSE, B. Revised Kubelka-Munk theory. I. theory and application. **J. Opt. Am. A**, v. 21, n. 10, p. 1933-1941, 2004.
- YOSHIMURA, H.N. **Alumina translúcida com adição de MgO, CaO e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**. 2000. Tese (Doutorado em Engenharia) – Universidade de São Paulo, São Paulo.
- YOSHIMURA, H.N.; CESAR, P.F.; MIRANDA Jr., W.G.; GONZAGA, C.C.; OKADA, C.Y.; GOLDENSTEIN, H. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF, and SEPB methods. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 88, n. 6, p. 1680-1683, 2005.
- YOSHIMURA, H.N.; GOLDENSTEIN, H. Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 29, p. 293-303, 2009.
- ZANOTTO, E.D., Viscosidade de vidros pelo método de penetração – Parte I. **Cerâmica**, v. 29, n. 162, junho, 1983.
- ZHU, Q.; WITH, G.; DORTMANS, L.J.M.G.; FEENSTRA, F. Near net-shape fabrication of alumina glass composites. **J. Eur. Ceram. Soc.**, v. 25, n. 5, p. 633-638, 2005.