

UNIVERSIDADE FEDERAL DO ABC  
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM NANOCIÊNCIAS E MATERIAIS  
AVANÇADOS

HENRIQUE TAKAAKI TAMOTO

**EFEITOS DO TEOR DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  E DA RELAÇÃO  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  EM VIDRO  
BOROALUMINOSSILICATO CONTENDO LANTÂNIO NA MOLHABILIDADE E  
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS E MECÂNICAS DE BIOCOMPÓSITO DE  
ALUMINA INFILTRADA COM VIDRO**

SANTO ANDRÉ  
2019

Henrique Takaaki Tamoto

EFEITOS DO TEOR DE  $\text{Al}_2\text{O}_3$  E DA RELAÇÃO  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  EM VIDRO  
BOROALUMINOSSILICATO CONTENDO LANTÂNIO NA MOLHABILIDADE E  
CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS E MECÂNICAS DE BIOCOMPÓSITO DE ALUMINA  
INFILTRADA COM VIDRO

Dissertação apresentada ao Programa de  
Pós-graduação em Nanociências e Materiais  
Avançados da Universidade Federal do ABC,  
como requisito à obtenção do título de Mestre  
em Nanociências e Materiais avançados.  
Linha de pesquisa: Materiais funcionais  
avançados.

Orientador: Prof. Dr. Humberto Naoyuki  
Yoshimura

SANTO ANDRÉ

2019

**Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal do ABC**  
Elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da UFABC  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a).

Tamoto, Henrique Takaaki

Efeitos do teor de  $Al_2O_3$  e da relação  $B_2O_3/SiO_2$  em vidro boroaluminossilicato contendo lantânio na molhabilidade e características ópticas e mecânicas de biocompósito de alumina infiltrada com vidro / Henrique Takaaki Tamoto. — 2019.

82 fls. : il.

Orientador: Humberto Naoyuki Yoshimura

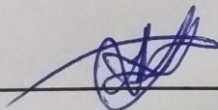
Dissertação (Mestrado) — Universidade Federal do ABC, Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, Santo André, 2019.

1. Cerâmica infiltrada por vidro. 2. Biomateriais. 3. Materiais Odontológicos. 4. Molhabilidade. I. Yoshimura, Humberto Naoyuki. II. Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados, 2019. III. Título.

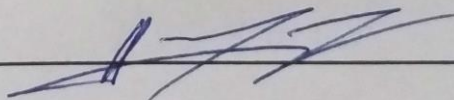
**Este exemplar foi revisado e alterado em relação à versão original, de acordo com as observações levantadas pela banca no dia da defesa, sob responsabilidade única do autor e com a anuência de seu orientador.**

**Santo André, 22 de abril de 2019.**

**Assinatura do autor:** \_\_\_\_\_



**Assinatura do orientador:** \_\_\_\_\_





## MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO

Fundação Universidade Federal do ABC

Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados

Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP

CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017

ppg.nanomat@ufabc.edu.br

### ATA DE DEFESA DE DISSERTAÇÃO

No vigésimo quinto dia do mês de janeiro de dois mil e dezenove, às quatorze horas, na sala 301, 3º andar do Bloco B, da Universidade Federal do ABC, no campus Santo André, realizou-se a Defesa de Dissertação de Mestrado intitulada “EFEITOS DO TEOR DE  $Al_2O_3$  E DA RELAÇÃO  $B_{2O3}/SiO_2$  EM VIDRO BOROALUMINOSSILICATO CONTENDO LANTÂNIO NA MOLHABILIDADE E CARACTERÍSTICAS ÓPTICAS E MECÂNICAS DE BIOCÓMPÓSITOS DE ALUMINA INFILTRADA COM VIDRO” de autoria do candidato **Henrique Takaaki Tamoto**, RA nº 131610228, discente do Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados da UFABC. Concluídos os trabalhos de apresentação e arguição, o candidato foi considerado APROVADO pela Banca Examinadora.

E, para constar, foi lavrada a presente ata, que vai assinada pelos membros da Banca.

  
**Prof.(a) Dr.(a) Luiz Fernando Grespan  
Setz**

Universidade Federal do ABC – Titular


  
**Prof.(a) Dr.(a) Renata Ayres Rocha**

Universidade Federal do ABC – Titular

**Prof.(a) Dr.(a) Vânia Trombini  
Hernandes**  
Universidade Federal do ABC – Suplente

**Prof.(a) Dr.(a) Juliana Marchi**  
Universidade Federal do ABC – Suplente

**Prof.(a) Dr.(a) Christiane Ribeiro**  
Universidade Federal do ABC – Suplente

  
**Prof.(a) Dr.(a) Humberto Naoyuki Yoshimura**  
Universidade Federal do ABC – Presidente



Universidade Federal do ABC





**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Fundação Universidade Federal do ABC**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

**Ressalvas e sugestões da Banca examinadora:**

*Implementar as correções sugeridas pelos membros da banca examinadora*

**Conforme Resolução da CPG nº 05, de 26 de abril de 2016, os membros que participaram de modo remoto, pelos quais o Presidente da Banca assinou no anverso desta Ata, foram:**

*Nada a declarar*

**Por sugestão da Banca Examinadora, o novo título passa a ser (em letra de forma e legível):**

*Nada a declarar*

\_\_\_\_\_  
Assinatura do Presidente da Banca (apenas em caso de alteração)



Universidade Federal do ABC



**MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO**  
**Fundação Universidade Federal do ABC**  
**Programa de Pós-Graduação em Nanociências e Materiais Avançados**  
Avenida dos Estados, 5001 – Bairro Santa Terezinha – Santo André – SP  
CEP 09210-580 · Fone: (11) 4996-0017  
ppg.nanomat@ufabc.edu.br

### FOLHA DE ASSINATURAS

Assinaturas dos membros da Banca Examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Henrique Takaaki Tamoto, realizada em 25 de janeiro de 2019:

Prof.(a) Dr.(a) **Humberto Naoyuki Yoshimura** (Universidade Federal do ABC) – Presidente

Prof.(a) Dr.(a) **Luiz Fernando Grespan Setz** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Renata Ayres Rocha** (Universidade Federal do ABC) – Membro Titular

Prof.(a) Dr.(a) **Vânia Trombini Hernandes** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Juliana Marchi** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

Prof.(a) Dr.(a) **Christiane Ribeiro** (Universidade Federal do ABC) – Membro Suplente

*Dedico esse trabalho a:*

*Meus pais, Lilian Sueli e Alberto Shigueru Tamoto.*

*Luis Angelo dos Santos, companheiro, melhor amigo e suporte.*

*Meus melhores amigos.*

*E até mesmo aqueles que vibraram em silêncio.*



## **Agradecimentos**

Presto meus sinceros agradecimentos ao Prof. Dr. Humberto Naoyuki Yoshimura, pela paciência, boa vontade, dedicação, conselhos, puxões de orelha, humanidade e conhecimento compartilhado.

Ao Afonso Chimanski, pelos ensinamentos, suporte, coleguismo, inspiração e, como veterano, por estender a mão a um semelhante. Não existe melhor exemplo de dedicação.

Agradeço à Universidade Federal do ABC, pela bolsa e programa de pós-graduação através do qual pude iniciar um dos passos mais importantes de minhas realizações pessoais.

Ao Prof. Dr. Oscar Rubem Klegue Montedo, da Universidade do Extremo Sul Catarinense, seu auxílio foi de extrema importância para o trabalho, constituindo parte da espinha dorsal que o suporta.

Ao Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar da Faculdade de Odontologia da USP, por disponibilizar suporte que me permitiu desenvolver parte deste trabalho.

Aos técnicos de laboratório da UFABC, Wilson Sousa, Rogério Ramos de Sousa Júnior, Arnaldo Soares Filho e Renata Moriya, que sempre se mostraram dispostos e cujo suporte foi fundamental.

À Central Experimental Multiusuários e seus técnicos, pelo suporte e a possibilidade de ter contato com técnicas e equipamentos que deram estrutura ao trabalho.

Ao meu companheiro, família, amigos e a todos que direta e indiretamente fizeram parte dessa jornada.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

## RESUMO

Compósitos de cerâmica infiltrada por vidro têm sido utilizados no mercado odontológico como materiais para infraestrutura de restaurações totalmente cerâmicas desde o início dos anos 90. Um exemplo é o material constituído de uma pré-forma porosa de alumina infiltrada por um vidro com alto teor de óxido de lantânio, cuja viscosidade é baixa o suficiente para penetrar nos poros por forças capilares, formando um material com duas fases entrelaçadas e contínuas. Com base em estudo prévio, que desenvolveu vidros com índice de refração compatíveis com a alumina e, conseqüentemente, compósitos mais translúcidos, este estudo teve como objetivo avaliar e melhorar o processo de infiltração desses vidros previamente desenvolvidos, alterando suas composições para ter um aumento da molhabilidade entre as duas fases. A partir de uma composição de vidro estudada na literatura ( $25\text{SiO}_2$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ - $25\text{Al}_2\text{O}_3$ - $15\text{La}_2\text{O}_3$ - $15\text{TiO}_2$ , % em mol) e com base na hipótese de que a molhabilidade do sistema envolvido no compósito pode melhorar com a redução no teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , foram projetadas novas composições de vidro com o software SciGlass (15% a 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), as quais foram confeccionadas por fusão em forno elétrico. Ensaios de comportamento térmico dos vidros foram realizados com substratos de alumina densa e os ensaios de infiltração foram realizados em pré-formas porosas de alumina (~20% de porosidade). Os resultados mostraram que à medida que o teor de alumina foi reduzido no vidro, a molhabilidade do sistema foi melhorada. Alterações feitas na relação molar entre os formadores de rede vítrea no vidro ( $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , 0,67 a 1,00) mostraram que o aumento no teor do  $\text{B}_2\text{O}_3$  também melhora a molhabilidade. Apesar das diferenças na molhabilidade, foram obtidos compósitos com características semelhantes ao produzido com o vidro base, mostrando que foi possível melhorar a molhabilidade sem prejudicar suas propriedades mecânicas e ópticas.

**Palavras-chave:** cerâmica infiltrada por vidro, biomateriais, materiais odontológicos, molhabilidade.

## ABSTRACT

Glass-infiltrated alumina composites have been on the dental market as core materials for all-ceramic restorations since the early 1990s. An example is the material made from a porous alumina preform infiltrated by a glass with high content of lanthanum oxide, whose viscosity is low enough to penetrate in the pores by capillary forces, forming a material with two continuous and interlocked phases. Based on previous study, which developed glasses with refractive indices compatible with alumina and, hence, more translucent composites, this study aimed to evaluate and improve the infiltration process of these previously developed glasses, changing their compositions to increase the wettability between the two phases. Starting from a glass composition studied in the literature ( $25\text{SiO}_2$ - $20\text{B}_2\text{O}_3$ - $25\text{Al}_2\text{O}_3$ - $15\text{La}_2\text{O}_3$ - $15\text{TiO}_2$ , mol%) and according to the hypothesis that the system wettability involved in the composite can improve with the reduction in  $\text{Al}_2\text{O}_3$  content, new glass compositions were designed with the software SciGlass (15% to 25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), which were made by fusion in an electric furnace. Thermal behavior tests of the glasses were carried out on dense alumina substrate and the infiltration tests were performed on porous alumina preform (~20% porosity). The results showed that as the alumina content in glass was reduced, the wettability of the system was improved. Changes in the molar ratio between the glass network formers ( $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , 0.67 to 1.00) showed that the increase in  $\text{B}_2\text{O}_3$  content also improves wettability. Despite the differences in wettability, composites with similar characteristics to that produced with the base glass were obtained, showing that it was possible to improve the wettability without impairing its mechanical and optical properties.

**Keywords:** glass-infiltrated ceramic, biomaterials, dental materials, wettability.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
3	REVISÃO DE LITERATURA.....	16
3.1	Cerâmicas dentárias e classificação .....	16
3.1.1	Compósitos de matriz cerâmica infiltrada por vidro. ....	16
3.2	Vidros .....	17
3.2.1	Vidros para infiltração em cerâmica.....	19
3.3	Infiltração para produção de compósitos .....	20
3.4	Molhabilidade .....	23
3.5	Viscosidade.....	25
3.6	Propriedades mecânicas.....	26
3.6.1	Tenacidade à fratura.....	27
3.6.2	Resistência à flexão.....	28
3.7	Propriedades ópticas .....	29
3.7.1	Translucidez.....	30
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	33
4.1	Design das composições de vidro.....	33
4.2	Preparação dos vidros .....	34
4.3	Preparação dos compósitos.....	35
4.3.1	Preparação das pré-formas .....	35
4.3.2	Infiltração das pré-formas .....	35
4.4	Teste de molhabilidade e comportamento térmico.....	36
4.4.1	Preparação do substrato denso .....	36
4.4.2	Microscopia de aquecimento .....	36
4.4.3	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	37
4.4.4	Viscosidade pelo modelo de Vogel-Fulcher-Tammann.....	38

4.5	Análise por difração de raios X .....	38
4.6	Caracterização mecânica.....	39
4.6.1	Resistência à flexão biaxial.....	39
4.6.2	Tenacidade à fratura.....	39
4.7	Espectrofotometria .....	40
4.8	Análise microestrutural.....	40
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	41
5.1	Dados dos vidros obtidos com o SciGlass .....	41
5.2	Características dos vidros preparados .....	43
5.2.1	Vidros na forma de pó.....	43
5.2.2	Vidros na forma de disco .....	44
5.3	Molhabilidade e comportamento térmico dos vidros .....	46
5.3.1	Ângulo de contato do vidro sobre substrato de alumina .....	46
5.3.2	Temperaturas características de viscosidade dos vidros.....	52
5.4	Compósitos de alumina infiltrada com os vidros .....	57
5.4.1	Características após infiltração e densidade .....	57
5.4.2	Características microestruturais.....	61
5.4.3	Propriedades mecânicas .....	64
5.4.4	Propriedades ópticas .....	66
6	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	74
	APÊNDICE A – Exemplo de imagens da microscopia de aquecimento .....	82

## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos conquistaram seu lugar na indústria odontológica; sua capacidade de mimetizar as características dos dentes naturais, a biocompatibilidade, resistência química e longevidade garantem investimento no desenvolvimento desses materiais e muitos sistemas totalmente cerâmicos foram desenvolvidos a fim de se atender às demandas desta área (Guess *et al.*, 2011; Araújo *et al.*, 2015; Yoshimura; Cesar, 2015).

Ao longo da história, depois da introdução das cerâmicas na área odontológica por Alexis Duchateau e Nicholas Dubois e da patente e desenvolvimento da técnica de folha de platina para confecção de próteses parciais fixas (conhecidas como coroa de jaqueta) feitas de feldspato por Land, os materiais cerâmicos, em conjunto com o desenvolvimento tecnológico e a introdução de novos materiais, vêm se adaptando de acordo com os requisitos estéticos e as solicitações mecânicas necessários aos biomateriais dentários utilizados em restaurações e próteses (Gomes *et al.* 2008; Land, 1908). A escolha do material utilizado depende antes de tudo da situação clínica, envolvendo qual dente deve ser restaurado, sua função e se o paciente possui algum hábito parafuncional. Por exemplo, para dentes posteriores onde a solicitação mecânica é maior, cerâmicas odontológicas com alta resistência mecânica são requeridas, enquanto que para dentes anteriores as propriedades ópticas como a translucidez e cor tem elevada importância para que uma aparência natural seja obtida; além disso, o estado em que o dente se encontra também influencia na escolha do material, pois determina o método de preparação para aplicação da restauração (Spear; Holloway, 2008; Guess *et al.*, 2011).

Dentre os tipos de cerâmicas odontológicas encontram-se os compósitos de cerâmicas infiltradas por vidro, consistindo em uma fase cerâmica interpenetrada com uma fase vítrea, ambas contínuas (Gonzaga *et al.*, 2009). O primeiro sistema cerâmico infiltrado por vidro comercializado foi o “In-Ceram” (Vita Zahnfabrik), possuindo três variantes com composições químicas diferentes: “In-Ceram Alumina” ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); “In-Ceram Spinel” ( $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ); e “In-Ceram Zircônia” ( $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ ) (Gomes *et al.*, 2008; Guerra *et al.*, 2007). Embora estes materiais resultem em restaurações dentárias com reabilitação estética e desempenho mecânico satisfatórios, ainda é necessário



melhorar suas propriedades ópticas e mecânicas para ampliar o alcance estético e desempenho clínico (Gonzaga *et al.*, 2009; Pinto, 2010).

Chimanski (2013) e Chimanski et al. (2017) desenvolveram composições de vidro do sistema  $(45-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$  com elevados índices de refração para infiltração em pré-forma cerâmica porosa, o que possibilitou a preparação de compósitos de alumina infiltrada com vidro com transmitância óptica significativamente maior do que a de um compósito similar comercial (In-Ceram Alumina), sendo uma vantagem para se alcançar elevada qualidade estética em uma restauração dentária. Os vidros desenvolvidos apresentaram boa capacidade de penetração nos poros da pré-forma cerâmica em tratamento de infiltração a  $1200\text{ }^\circ\text{C}$  (temperatura na qual o vidro alcançou baixa viscosidade em torno de  $10^2\text{ dPa.s}$ ), mas observou-se pouco espalhamento do vidro sobre a pré-forma cerâmica, o que é uma limitação para garantir infiltração total do vidro em peças com geometrias complexas. Além disso, apesar do compósito ter apresentado elevada densificação, ainda se observou porosidade residual de 4,5% (Chimanski et al., 2016). Após repetição de três ciclos de infiltração do vidro  $25\text{SiO}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$  na pré-forma de alumina, foi observada diminuição da porosidade para 1,8%, com aumento de 55% no valor da transmitância (Chimanski et al., 2016). Apesar de ser uma solução para diminuição da porosidade e melhoria da propriedade óptica, o emprego de infiltração multiciclos é mais onerosa e leva mais tempo para a confecção de uma prótese dentária. Sendo assim, baseado na composição  $25\text{SiO}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$  (% em mol) estudada por Chimanski (2013), neste trabalho visou-se estudar e melhorar a molhabilidade deste vidro alterando-se sua composição química, teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e relação  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ , tendo como perspectiva melhorar a penetração do vidro na pré-forma porosa de alumina, resultando em compósito de alumina infiltrada com vidro com menor porosidade residual e maior transmitância óptica.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho teve como objetivo geral desenvolver composições de vidros boroaluminossilicatos contendo lantânio com elevada capacidade de infiltração em alumina porosa, por meio da melhoria na molhabilidade entre as duas fases, a fim de preparar compósitos de alumina infiltrada com vidro com elevadas propriedades ópticas e mecânicas para restauração odontológica.

Os objetivos específicos foram:

- a) Estudar os efeitos do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e da relação  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  na molhabilidade do vidro com composição base  $25\text{SiO}_2\text{-}20\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2$  (% em mol) em substrato de alumina;
- b) Avaliar os efeitos da variação do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e da relação  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nos vidros desenvolvidos na microestrutura e nas propriedades mecânicas e ópticas dos compósitos de alumina infiltrada com vidro.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 Cerâmicas dentárias e classificação

Kelly (2004) destaca as três principais divisões acerca das cerâmicas odontológicas de acordo com quantidade de material cristalino presente, sendo elas: 1) materiais predominantemente vítreos, que apresentam melhores propriedades ópticas, como as porcelanas feldspáticas; 2) vidros reforçados com partículas, ou seja, vitrocerâmicas, com alto teor de partículas cristalinas (leucita ou dissilicato de lítio) dispersas na fase vítrea e com maior tenacidade à fratura devido a tensões de compressão que surgem nos campos em volta das partículas cristalinas por causa da diferença de coeficiente de expansão térmica em relação à matriz de vidro, ou os compósitos de cerâmica infiltrada por vidro, onde uma matriz cerâmica porosa é infiltrada por vidro com óxido de lantânio, produzindo o mesmo efeito de tensão de compressão no material; 3) cerâmicas policristalinas, constituídas de alumina ou zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP), não possuem componentes vítreos, apresentam baixa transmissão de luz, porém possuem boas propriedades mecânicas, cerca de 600 MPa para  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e em torno de 1200 MPa para a Y-TZP (Kelly, 2004; Amoroso 2012).

##### 3.1.1 Compósitos de matriz cerâmica infiltrada por vidro.

Em 1987, Tyszblat desenvolveu um método de produzir um material para restauração dentária com sistema totalmente cerâmico a partir da infiltração de um vidro em uma matriz de alumina porosa, promovendo a densificação do material para obter um compósito com baixa retração final e boas propriedades mecânicas. Com a patente detida pela Vita Zahnfabrik, originou-se no mercado odontológico o “In-Ceram”. Com o passar do tempo, os materiais do sistema “In-Ceram” disponíveis foram: i) “In-Ceram Alumina” (ICA), mais amplamente utilizado e estudado em processos de infiltração encontrados na literatura; ii) “In-Ceram Spinel” (ICS - matriz de espinélio –  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ ), que apresenta menor resistência mecânica do que o ICA, porém é mais translúcido; e iii) “In-Ceram Zircônia” (ICZ), com adição de 35% de zircônia em alumina para melhorar suas propriedades mecânicas, entretanto muito menos translúcido do que os materiais anteriores. O corpo poroso pode ser produzido pela técnica de colagem em um molde de gesso seguido de pré-sinterização

(sinterização parcial) ou, com o advento da tecnologia CAD/CAM (*Computer-aided design/computer-aided manufacturing*), um bloco da cerâmica já pré-sinterizado pode ser usinado antes da infiltração (Magne; Belser, 1997; Della-Bona *et al.*, 2008; Balakrishnan *et al.*, 2009; Shi *et al.*, 2012).

A técnica de colagem para a preparação do corpo poroso consiste na utilização de uma suspensão com alto teor de sólidos (barbotina) do óxido, por exemplo, de alumínio - preenchendo um molde em negativo da conformação desejada, feito usualmente de gipsita, a fim de absorver o meio dispersor da suspensão por ação de uma força capilar, formando uma camada compactada nas paredes do molde. O excesso de água da barbotina é retirado e após secagem e a sinterização parcial do corpo verde um material cerâmico poroso e rígido é obtido (Probster; Diehl, 1992; Griggs, 2007; Shi *et al.*, 2012). Sinterização parcial, ou pré-sinterização, refere-se ao processo em que não se realiza a sinterização completa de um material, interrompendo-o após formação de ligação (“pescoços”) entre as partículas mantendo os poros interconectados (Yoshimura; Goldenstein, 2009).

Pelo método utilizando CAD/CAM, um bloco poroso de cerâmica é submetido à fresagem rápida através de uma ferramenta controlada por computador, sem danificar o interior da estrutura. A vantagem deste método é que ele é mais simples e a retração fica restrita apenas ao processo de infiltração, que pode ser reduzida caso a temperatura do processo seja menor que a temperatura utilizada na pré-sinterização do bloco (Zhu *et al.*, 2005; Griggs, 2007; Shi *et al.*, 2012).

### **3.2 Vidros**

Vidros são materiais sólidos não cristalinos, ou seja, não apresentam ordem de longo alcance; os indícios de sua primeira aparição são datados de alguns milhares de anos a.C. e se estendem até os dias atuais com novas tecnologias de fabricação e diversas matérias-primas utilizadas. Sua utilização transitou entre materiais funcionais e ornamentais, das mais rústicas, como ferramentas de manipulação, até as mais refinadas, dentre as quais estão as fibras ópticas, materiais dielétricos, lentes ópticas, materiais dentários, dentre outros (Araújo, 1997; Guedes, 2007).

A importância científica atual de materiais vítreos pode ser indicada por análises quantitativas realizadas por Mauro e Zanotto (2014). Baseados no banco de

dados bibliográfico SCOPUS, mostraram que a taxa de publicações relacionadas a materiais vítreos cresceu exponencialmente entre 1945 e 2010 e as publicações relacionadas a compósitos acompanharam essa tendência.

Materiais vítreos apresentam fenômeno de transição vítrea, que pode ser descrito como a ausência de um ponto de fusão ( $T_f$ ), que em muitos materiais determina uma temperatura na qual acima dela eles são líquidos com resistência quase nula ao escoamento e abaixo são sólidos cristalinos. Dessa forma, seu comportamento em relação a variações de temperatura é explicado em termos de uma faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), na qual o material passa a apresentar comportamento viscoelástico/viscoplástico acima da  $T_g$  e comportamento rígido elástico abaixo desta temperatura, onde há pouca mobilidade atômica, isto é, alta viscosidade se comparado com um líquido ideal. Sendo assim, em um resfriamento rápido até uma condição de rigidez, materiais que apresentam  $T_g$  não conseguem se organizar de uma forma ordenada e termodinamicamente mais estável, que é o que ocorre com materiais cristalinos, passando a ficar em uma forma metaestável e amorfa. Deste modo a taxa de resfriamento se mostra um fator importante na produção de vidros (Guedes, 2007; Shelby, 2005).

Vidros inorgânicos podem ser classificados de acordo com suas composições químicas, o que lhes conferem propriedades diferentes e conseqüentemente funções diferentes. Dentre essas classificações podem ser citadas os vidros de sílica pura, sílica-soda-cal, silicato de chumbo, silicatos alcalinos, borossilicatos, boroaluminossilicatos, dentre outros (Varshneya, 2006).

Quanto aos óxidos que fazem parte de sua composição, estes podem ser classificados em três tipos diferentes: 1) formadores de rede (vitrificantes), constituindo a rede molecular de poliedros interconectados ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ,  $\text{P}_2\text{O}_5$ , dentre outros); 2) modificadores de rede (por ex., óxidos de metais alcalinos e alcalino-terrosos), que não formam rede vítrea mas conseguem se ligar aos oxigênios “não ponte” (oxigênios ligados apenas a um tetraedro de  $\text{SiO}_4^{4-}$ , no caso de uma rede de sílica), dessa forma causando descontinuidade na rede, por isso essas matérias-primas alteram as características físico-químicas do material, desde a redução da viscosidade do vidro até alteração da interação com ondas eletromagnéticas; e 3) intermediários (óxidos de metais de transição e polivalentes), aqueles que por si só não possuem a capacidade de formar rede, mas podem substituir um cátion na rede vítrea, bem como agir como modificadores, desta maneira o papel de muitos destes

óxidos acaba por ser incerto nas características do vidro e difíceis de modelar quando se tem uma composição mais complexa (Shelby, 2005; Du; Stebbins 2005; Guedes, 2007).

### 3.2.1 Vidros para infiltração em cerâmica

A composição química dos vidros de boroaluminossilicatos com lantânio, empregados na infiltração espontânea do sistema In-Ceram Alumina® é dada por (% em massa): 14-17%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 14-17%  $\text{SiO}_2$ , 12-15%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 3-5%  $\text{TiO}_2$ , 2-4%  $\text{CaO}$ , 39-49%  $\text{La}_2\text{O}_3$  e 2-5%  $\text{CeO}_2$  (Duarte, 2009). Pesquisas com infiltração de vidros desse sistema foram feitas (com pequenas variações na composição) a fim de avaliar a resistência à fratura (Wolf *et al.*, 1993) e a redução na retração do compósito (Lee *et al.*, 1997). Zhu *et al.* (2005) verificaram que uma composição de 55%  $\text{SiO}_2$ , 23%  $\text{B}_2\text{O}_3$ , 17%  $\text{Li}_2\text{O}$  e 5%  $\text{CaO}$  (% em massa) ataca quimicamente a pré-forma de alumina, que é diluída e incorporada no vidro fundido no processo de infiltração; a partir dessa composição fizeram adições de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  no vidro em substituição ao  $\text{SiO}_2$  a fim de reduzir a reatividade do vidro com a pré-forma na temperatura de infiltração.

Tem sido sugerido que a mistura de cátions formadores de rede (por ex.,  $\text{Si}^{4+}$  e  $\text{B}^{3+}$ ) tenha papel importante na viscosidade, difusividade do cátion na rede e outras propriedades afetadas pela entropia configuracional (Du; Stebbins, 2005). Os efeitos da viscosidade do vidro na temperatura de processo de cerâmicas dentárias foram estudados por Chimanski *et al.* (2015), onde a viscosidade foi determinada para diferentes materiais e técnicas de processamento, e foram verificados os efeitos da microestrutura e composição química na viscosidade.

Em outro trabalho, Chimanski (2013) desenvolveu vidros de boroaluminossilicato com teores diferentes de  $\text{B}_2\text{O}_3$  a fim de melhorar as propriedades ópticas dos compósitos de alumina infiltrada por vidro, de forma que a viscosidade dos vidros na temperatura de infiltração (abaixo de 1200 °C) fosse adequada e o índice de refração fosse próximo ao da pré-forma de alumina porosa, em torno de 1,76 (Barsoum, 1997), dessa forma reduzindo o espalhamento de luz na estrutura do compósito. Para determinar qual óxido afetava mais a viscosidade bem como seu teor na composição, Chimanski (2013) usou o software de simulação SciGlass. Com base nas composições de vidros utilizados por Lee *et al.* (1997), Wolf *et al.* (1993) e Wang *et al.* (2007) e a temperatura de infiltração de cada um desses trabalhos, o autor



utilizou este software para determinar a viscosidade adequada (cerca de  $10^2$  dPa.s) para infiltração de um vidro em pré-formas cerâmicas porosas (Chimanski *et al.*, 2017; Yoshimura *et al.*, 2015).

Chimanski (2013) se baseou na comparação entre os índices de refração de diferentes composições de vidro obtidas experimentalmente na literatura com dados obtidos pelo *SciGlass*, chegando à confecção das seguintes composições:  $(45-x)\text{SiO}_2-x\text{B}_2\text{O}_3-25\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2$  (% em mol), onde  $x$  varia de 0 a 25%, e com CaO e  $\text{CeO}_2$  em substituição à alumina, resultando em  $25\text{SiO}_2-20\text{B}_2\text{O}_3-(25-y)\text{Al}_2\text{O}_3-15\text{La}_2\text{O}_3-15\text{TiO}_2-y\text{CaO/CeO}_2$  (% em mol), sendo  $y$  uma variação de 0 a 5% para CaO ou 0 a 7,5% para  $\text{CeO}_2$ ; o efeito da adição desses dois óxidos foi avaliado separadamente (Chimanski *et al.*, 2017).

### 3.3 Infiltração para produção de compósitos

O processo de infiltração para preparação de compósitos de cerâmica infiltrada por vidro envolve a penetração de um vidro com baixa viscosidade em uma matriz sólida a altas temperaturas. O material cerâmico deve apresentar porosidade aberta (neste caso, resultado de uma sinterização parcial), de modo a obter-se um compósito denso com fases contínuas interpenetradas (Diego *et al.*, 2007).

Estudos de cinética de infiltração de vidros em cerâmicas foram feitos por: Mugoni *et al.* (2015), que trabalharam com a infiltração de vidros de silicato com óxido de lantânio em alumina; Chimanski (2013), que utilizou vidros de boroaluminossilicatos contendo óxidos de lantânio e titânio e os infiltrou em alumina; Lee *et al.* (2003), que estudaram o efeito de aluminas produzidas com diferentes tamanhos de partículas infiltrando com um vidro de aluminossilicato com óxido de lantânio; e Lee (2004), que estudou a taxa de infiltração em espinélio e zircônia com o mesmo vidro do trabalho anterior.

A infiltração pode ocorrer de maneira espontânea ou não. O parâmetro de maior relevância que define essa espontaneidade é a molhabilidade entre as fases na temperatura de infiltração. Segundo Trumble (1998), qualquer processo de infiltração é governado pela molhabilidade das superfícies de um capilar, que em um sistema sólido-líquido-vapor é caracterizada pelo ângulo de contato  $\Theta$ , no qual o líquido entra em contato com a superfície sólido-vapor.

A pressão capilar para capilares cilíndricos pode ser prevista pela equação de Laplace-Young:

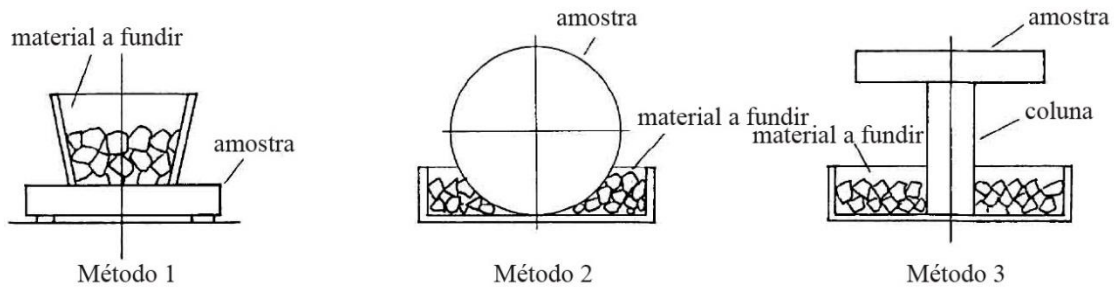
$$\Delta P = \frac{2\gamma_{lv} \cos(\theta)}{r} = \frac{2(\gamma_{sv} - \gamma_{sl})}{r} = \rho gh \quad (1)$$

onde,  $\Delta P = P_v - P_l$ ,  $\gamma_{lv}$ ,  $\gamma_{sv}$  e  $\gamma_{sl}$  são as tensões superficiais entre líquido-vapor, sólido-vapor e sólido-líquido, respectivamente,  $r$  o raio capilar,  $\rho$  a densidade do líquido,  $g$  a aceleração gravitacional e  $h$  a distância de ascensão ou depressão correspondente ao balanço da pressão hidrostática em um campo gravitacional. De acordo com a Equação 1, quando  $\Theta < 90^\circ$  há um aumento da pressão capilar, resultando em uma infiltração espontânea, enquanto que para  $\Theta > 90^\circ$  a pressão capilar se opõe à infiltração (Trumble, 1998).

Para casos em que não há molhabilidade ( $\Theta > 90^\circ$ ), a infiltração não é espontânea e ocorre através da aplicação de uma pressão externa forçando fisicamente o líquido a penetrar na matriz (Pan; Baptista, 1998). Entretanto, um material que não molha bem a matriz penetra em poros de até certo limite de tamanho, acarretando em problemas de porosidade residual (Mortensen; Cornei, 1987). Garcia-Cordovilla *et al.* (1999) fizeram uma revisão de infiltração de materiais cerâmicos particulados por metais líquidos; o trabalho discute a importância da caracterização das partículas do material compacto (substrato) para se obter resultados úteis e válidos de acordo com leis de Darcy e de capilaridade a respeito da pressão capilar e da cinética de infiltração.

Pan e Baptista (1998) investigaram a infiltração de siliceto de cobalto em pré-formas de carbetto de silício, realizando o cálculo das tensões superficiais através da molhabilidade do sistema, e realizaram infiltrações em ciclos idênticos utilizando três métodos diferentes de infiltração espontânea, que os autores descrevem como infiltração direta (onde há contato direto entre as amostras) e indireta (onde há uma coluna de SiC segurando a amostra a ser infiltrada). A Figura 1 mostra um esquema dos métodos utilizados pelos autores, sendo 1 e 2 métodos de infiltração direta e o 3 um método indireto.

Figura 1 - Métodos de infiltração direta (1 e 2) e indireta (3) utilizados por Pan e Baptista (1998).



Pan e Baptista (1998) sugerem que o processo de infiltração é dividido em duas etapas, a primeira começando pelo espalhamento do material líquido recobrendo a superfície de toda a amostra e a segunda o escoamento para dentro do material poroso; a primeira etapa deve ser controlada para evitar o recobrimento precoce da amostra, e o consequente aprisionamento de gases. Isso é feito com o controle da quantidade de material sobre o substrato ou através de uma contenção. Dos três métodos testados, a infiltração indireta (método 3) foi a que superou este problema.

A infiltração pode ser caracterizada em termos de grau de infiltração  $f$ , que é a porcentagem de espaço original dos poros preenchidos pela fase líquida, de acordo com a seguinte equação:

$$f = \frac{\rho_s - \rho_t \rho}{\rho_a (1 - \rho)} \quad (2)$$

onde,  $\rho_s$  é a densidade da amostra infiltrada,  $\rho_t$  é a densidade teórica da cerâmica a ser infiltrada,  $\rho$  é a densidade relativa da cerâmica e  $\rho_a$  é a densidade do vidro (Pan; Baptista, 1998).

A cinética pode ser descrita pela distância de infiltração ( $x$ ) como uma dependência parabólica do tempo, assumindo a capilaridade de uma secção transversal constante, pela equação de Washburn:

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

sendo,  $\eta$  a viscosidade do líquido e  $r$  o raio médio efetivo do canal no meio poroso (Pan *et al.*, 1999).

O fluxo do líquido no meio poroso também pode ser descrito pela lei de Darcy:

$$x = \left( \frac{2KP}{\eta} \right)^{1/2} t^{1/2} \quad (4)$$

onde,  $P = P_c + P_a - P_i$ , que são, respectivamente, pressão capilar, pressão aplicada e pressão de deslocamento do gás, e  $K$  é a permeabilidade do corpo poroso que está relacionada com o tamanho, forma e tortuosidade dos poros (Scheidegger, 1974).

A lei de Poiseuille pode ser levada em consideração na infiltração, assumindo que os poros infiltrados possuem formato cilíndrico, onde a taxa de penetração do líquido é determinada por:

$$v = \frac{dx}{dt} = \frac{R_D^2 \Delta P}{8\eta x} \quad (5)$$

sendo,  $R_D$  o raio hidrodinâmico dos poros e  $\Delta P$  a diferença de pressão expressa pela seguinte equação:

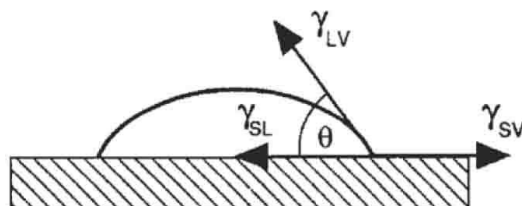
$$\Delta P = \frac{2\gamma_L \cos \theta}{R_s} - \rho g x \quad (6)$$

onde,  $\gamma_L$  é a tensão superficial do líquido,  $\rho$  é a densidade do líquido,  $\theta$  é o ângulo de contato de avanço do líquido no sólido,  $R_s$  é o raio estático médio dos poros e  $g$  a aceleração da gravidade (Siebold *et al.*, 2000).

### 3.4 Molhabilidade

A molhabilidade de um sistema é um parâmetro que indica o quanto um líquido se espalha em uma superfície e pode ser expressa em termos de ângulo de contato, que é o ângulo formado na interface sólido-líquido. Se o sistema não for reativo, o ângulo é derivado apenas da imposição das três forças (energias) interfaciais do sistema (sólido-líquido, sólido-vapor e líquido-vapor) (Siddqi *et al.*, 2000) como mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Ângulo de contato resultante das energias interfaciais no contato de um líquido com um sólido. As energias interfaciais presentes são: sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ), sólido-vapor ( $\gamma_{SV}$ ) e líquido-vapor ( $\gamma_{LV}$ ) (Rahaman, 1995).



Luz *et al.* (2008) definem o estudo da molhabilidade de sistemas como um importante aspecto no que se diz respeito ao processamento de materiais que apresentam fase líquida em alta temperatura.

É considerado que um líquido molha uma superfície sólida ou líquida quando seu ângulo de contato é menor do que  $90^\circ$ ; neste caso ocorre o espalhamento do mesmo. O molhamento pode ser dividido em dois tipos dependendo do tipo de interação entre as interfaces, sendo o molhamento físico (que envolve a atratividade pelas forças de van der Waals) e o molhamento químico (quando as condições de molhabilidade são decorrentes de reações químicas entre as fases). A molhabilidade de um sistema depende do balanço energético das interfaces sólido-líquido-vapor e pode ser influenciada por fatores como: i) rugosidade e/ou heterogeneidade do substrato, que pode alterar localmente as energias superficiais de um mesmo sólido e resultar em diferentes valores de ângulos de contato; ii) reações entre o líquido e o substrato sólido, envolvendo a dissolução do sólido na gota do líquido podendo diminuir o valor do ângulo de contato ou formar uma nova espécie entre as interfaces; iii) atmosfera, uma vez que a molhabilidade considera também a interface líquido-vapor; iv) tempo e temperatura, sendo esta última, com seu aumento, responsável em muitos casos por aumentar o espalhamento do líquido reduzindo o ângulo de contato (Luz *et al.*, 2008; Luz *et al.*, 2012).

Para um sistema sólido-líquido cujo ângulo de contato só pode ser medido em altas temperaturas, o método mais utilizado é o da gota sésil, onde o material de menor ponto de fusão é colocado sobre um substrato e é aquecido acima da temperatura de fusão ou na qual o sólido amorfo tenha maior mobilidade atômica (redução da viscosidade). O ângulo de contato é medido na tangente da gota com o substrato (Motta *et al.*, 2004; Balestra *et al.*, 2006; Ribeiro *et al.*, 2007; Luz; Ribeiro, 2008).

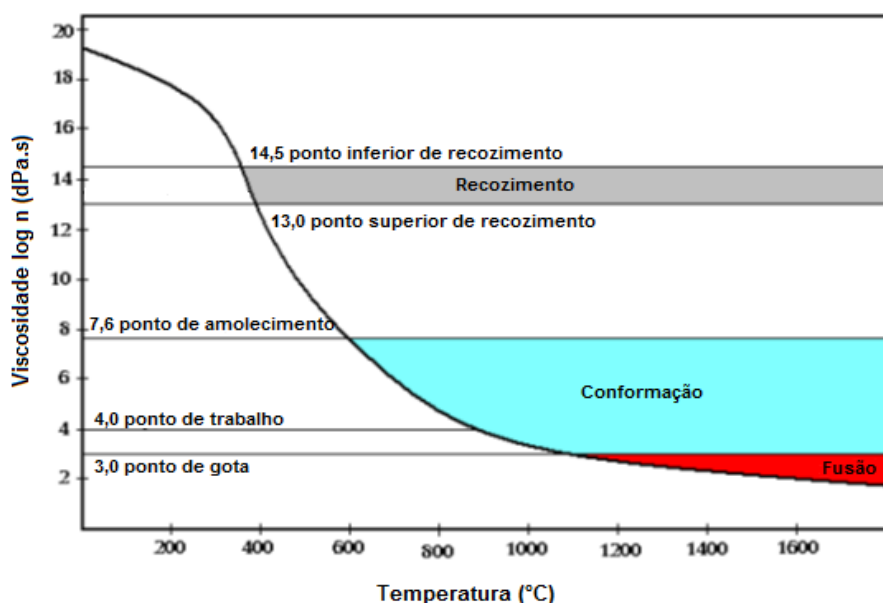
A molhabilidade é um fator importante na infiltração espontânea de pré-formas para preparação de compósitos, o que pode ser evidenciado pelas Equações 1 e 3.

### 3.5 Viscosidade

A viscosidade de um líquido é uma propriedade que define o seu fluxo viscoso e está ligada diretamente à sua mobilidade atômica. Em vidros, o perfil de viscosidade em função da temperatura é um dado importante, uma vez que determina sua  $T_g$ , temperatura de trabalho e conformação, recozimento e amolecimento (Akerman, 2000; Guedes, 2007). As Equações 3, 4 e 5 demonstram a influência da viscosidade do líquido na infiltração.

A Figura 3 mostra uma curva de viscosidade em função da temperatura para um vidro de sílica-soda-cal, destacando as regiões de importância dependentes da viscosidade, que costuma ser a mesma para outros vidros com diferenças na temperatura. A faixa de conformação é uma área relativamente ampla e leva em consideração o método de conformação exigido; porém, mesmo que o vidro já esteja amolecido, a viscosidade ainda não é suficientemente baixa para infiltração em uma pré-forma porosa, pois o material precisa estar mais fluido e, portanto, próximo ao ponto de fusão (Chimanski *et al.*, 2015).

Figura 3 - Curva de viscosidade em função da temperatura de um vidro de sílica-soda-cal (Akerman, 2000).





Chimanski *et al.* (2015), por meio das curvas de viscosidade pela temperatura obtidas com o software SciGlass e as temperaturas de diferentes processos de preparação de cerâmicas dentárias, determinaram uma viscosidade comum para cada técnica de produção:  $10^{7.0}$  dPa.s para sinterização de porcelanas dentárias e prensagem a quente de vitrocerâmicas de leucita; e  $10^{2.2}$  dPa.s para preparação de compósitos por infiltração de vidro em cerâmica porosa. Esses valores de viscosidade são altamente dependentes de sua composição química e consequentemente regula a temperatura do processo. No caso do vidro utilizado para infiltração, o óxido de boro se faz necessário para reduzir os valores de viscosidade a baixas temperaturas do vidro, uma vez que na rede vítrea os átomos de boro formam triângulos com os oxigênios, garantindo menor rigidez na estrutura, diferente dos de silício que formam tetraedros.

### 3.6 Propriedades mecânicas

Em uma cerâmica, o que determina a resistência mecânica é a sua quantidade de defeitos, principalmente superficiais. Por ser um material frágil, seus defeitos funcionam como concentradores de tensão e os principais esforços para melhorar as características mecânicas de uma cerâmica envolvem o controle e a diminuição de falhas durante o processamento (Chiang *et al.*, 1997).

As propriedades mecânicas de uma restauração odontológica estão relacionadas diretamente com o seu desempenho clínico e longevidade do material. Mesmo que o desempenho do material dependa de muitas variáveis, resistência à flexão e tenacidade à fratura estão entre as principais propriedades mecânicas estudadas quando se quer entender os potenciais clínicos e limites de uma cerâmica odontológica (Guazzato, 2012).

Ainda assim, a resistência à flexão possui uma variabilidade alta em seus valores; isso porque esta propriedade depende de fatores como a distribuição de defeitos (por sua vez resultantes do processamento) e da metodologia de teste (diferentes tipos de ensaio e, para cada um deles, diferentes parâmetros de amostra e configuração de carregamento), enquanto que os valores de tenacidade à fratura têm menor dispersão (Guazzato *et al.* 2004).

Em um compósito de cerâmica odontológica, o aumento do conteúdo cristalino vem acompanhado de um aumento nos valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura, e essas propriedades são determinadas por fatores como defeitos, porosidade, tamanho e orientação de grão (Guazzato *et al.* 2004); este capítulo aborda ambas as propriedades.

### 3.6.1 Tenacidade à fratura

Tenacidade à fratura está relacionada com a dificuldade (“resistência”) de propagação rápida de trincas em um material e a consequente falha catastrófica. É uma propriedade considerada crítica no desenvolvimento de materiais (Mecholsky, 1995).

Tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ), também chamada de fator de intensidade de tensão crítica, indica a extensão com a qual uma tensão aplicada próxima à ponta de uma trinca pode ser amplificada antes de ocorrer a fratura. O subscrito “I” (um, número romano) refere-se ao modo cuja aplicação de tensão é perpendicular ao plano da falha (Mecholsky, 1995; Chiang *et al.*, 1997; Scherrer *et al.*, 1998).

Os métodos de teste para medir a tenacidade à fratura consistem na inserção de uma trinca superficial em um material e a medição da energia de fratura ou um fator de intensidade de tensão crítica. Para um teste de tenacidade à fratura existem condições que são requeridas para que se obtenha êxito: a trinca deve ser simétrica; a carga e o comprimento da trinca devem ser determinados no início de uma propagação rápida de trinca; e a trinca inicial deve ser aguda (Watchman, 1996).

É comum achar na literatura dois métodos para avaliar a tenacidade à fratura de um material: o método de resistência de uma amostra indentada (IS – *indentation strength*) e fratura de indentação (IF – *indentation fracture*). No método IS, um entalhe é feito por indentação Vickers e a partir da tensão de ruptura exercida na face indentada, por meio de um ensaio de flexão, é calculada a tenacidade à fratura (Watchman, 1996; Guazzato *et al.*, 2002; Chimanski, 2015).

O método IF não depende de um ensaio de flexão e a tenacidade à fratura é calculada a partir do comprimento da trinca produzida por indentação Vickers. Neste método a simetria da trinca é importante, pois seu tamanho faz parte dos cálculos (Guazzato *et al.*, 2002).

O método escolhido para medir a tenacidade à fratura dos materiais neste trabalho foi o IF, porque são necessários apenas pequenos espécimes e as trincas provocadas pelo indentador são de tamanhos similares às aquelas esperadas em condições clínicas (Seghi *et al.* 1995).

De acordo com Tan *et al.* (2001), é esperado que um material tenha maior tenacidade à fratura quando a trinca está orientada perpendicularmente à direção do alinhamento de grãos alongados. Essa relação da orientação de grãos cristalinos em uma matriz vítrea com a tenacidade à fratura é verificada por Guazzato *et al.* (2004), uma vez que os valores de tenacidade se mostram sensíveis de acordo com a microestrutura.

Além do controle de tamanho e distribuição de defeitos, há uma alternativa complementar para aumentar a resistência e confiabilidade nas cerâmicas, através de mecanismos de tenacificação microestrutural. Essa tenacificação envolve uma maneira de aumentar a energia necessária à propagação de uma trinca por meio da manipulação da microestrutura do material (Chiang *et al.* 1997).

Guazzato *et al.* (2004) verificaram por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) no “In-Ceram Alumina” alguns mecanismos de tenacificação, como: deflexão de trinca pelas partículas de alumina, ponteamto de trinca (*crack bridging*) e proteção de contato (*contact shielding*).

### 3.6.2 Resistência à flexão

A resistência é tida como a tensão máxima que um material pode suportar até a deformação plástica ou fratura, sendo muito afetada por defeitos superficiais e falhas do material (Mecholsky, 1995).

Como materiais frágeis, as cerâmicas não são capazes de reduzir a concentração de tensão na ponta de uma trinca por deformação, como ocorre em materiais dúcteis com escoamento plástico, por isso elas são mais fracas sob solicitação de tração do que de compressão e isso explica o motivo de restaurações dentárias falharem em regiões de tensão de tração. Sendo assim, a tensão de tração é mais crítica do que tensão de compressão quando se quer testar resistência em materiais frágeis (Anusavice, 1987; Guazzato, 2002).

Existe uma disparidade considerável entre os valores de resistência à flexão para uma cerâmica. Essas variações se devem à maior sensibilidade de materiais

frágeis a defeitos. Os diferentes métodos de avaliação também são responsáveis por essa variação. Na literatura são encontrados comumente três tipos de ensaios de resistência à flexão: ensaio de flexão em três pontos; ensaio de flexão em quatro pontos; e ensaio de flexão biaxial (Giordano *et al.*, 1995; Guazzato *et al.*, 2002; Bottino *et al.*, 2009; Guazzato *et al.*, 2004).

Em comparação ao ensaio de flexão em três pontos, os ensaios em quatro pontos e biaxial desenvolvem menores níveis de cisalhamento na secção, portanto esses ensaios são mais próximos de uma flexão pura. Ensaos biaxiais são menos sensíveis a imperfeições superficiais resultantes da preparação de amostra e de efeitos nas bordas; sendo assim, os valores de resistência determinados por flexão biaxial tendem a variar menos (Yilmaz *et al.*, 2007).

O teste de flexão biaxial consiste em aplicar uma tensão biaxial na superfície de uma amostra e mesmo que a amostra esteja levemente distorcida a medida pode ser realizada. Entre os métodos de avaliação, é comum encontrar na literatura o método de pistão em três esferas. Neste, é gerada uma tensão biaxial no centro da superfície inferior ao aplicar uma carga por meio do pistão no centro da amostra suportada por três esferas (Watchman, 1996; Guazzato *et al.*, 2002; Yilmaz *et al.*, 2007).

### **3.7 Propriedades ópticas**

As propriedades ópticas estão diretamente relacionadas com a qualidade estética da restauração odontológica. São resultantes da interação de uma faixa espectral eletromagnética de uma determinada fonte de luz com um material e como percebemos ou captamos instrumentalmente essa interação. Portanto, um entendimento dos fenômenos que ocorrem no dente natural ao ser atingido pela luz (absorção, reflexão e transmissão) e suas propriedades consequentes como cor e translucidez junto a outros fenômenos ópticos como opalescência, fluorescência e espalhamento de luz são imprescindíveis para obter uma restauração com características próximas às do dente natural, em outras palavras, para obter uma melhor qualidade estética (Joiner, 2004).

O dente natural é uma estrutura em bicamada: o esmalte é a camada externa translúcida, cuja composição consiste em aproximadamente 97% de cristais finos de

hidroxiapatita; a dentina, estrutura que é recoberta pelo esmalte, é mais opaca com um conteúdo de hidroxiapatita menor (70%). A aparência brilhosa e a evidenciada irregularidade superficial do dente é resultante da reflexão de luz na superfície do esmalte, enquanto que a porção não refletida da luz adentra a camada e sofre difusão parcial e espalhamento por conta das partículas de hidroxiapatita (Raptis, 2006).

Da interação da luz com o dente natural, o que se percebe é a onda eletromagnética que é refletida aos olhos a partir do dente, e as características ópticas do dente natural é o que aumenta a complexidade do que vemos. Dentre essas características, destacam-se cor, translucidez, opalescência e fluorescência (Fondriest, 2013). Neste trabalho, a translucidez dos compósitos obtidos foi estudada.

### 3.7.1 Translucidez

Translucidez e opacidade são termos opostos que podem ser utilizados para definir a capacidade relativa em que um material permite, ou não, que se veja algo através do mesmo (Johnston *et al.*, 1995). Podendo ser descrita como o gradiente entre o opaco e o transparente, translucidez é uma propriedade inversamente proporcional à luminosidade, uma vez que um material mais translúcido reflete menos luz. Responsável pela profundidade de cor no dente, a translucidez de um material cerâmico é uma das propriedades responsáveis pela aparência natural e vivaz em restaurações odontológicas. A translucidez de um material varia com o ângulo de incidência, comprimento de onda, nível de desidratação e acabamento (rugosidade) da superfície (Fondriest, 2013).

A translucidez de um material pode ser avaliada pelo parâmetro de translucidez (TP – *translucency parameter*) ou pela razão de contraste (CR – *contrast ratio*). Ambos os parâmetros são obtidos a partir de uma medida do espectro de reflexão com um espectrofotômetro. TP é calculado de acordo com as diferenças entre as cores medidas em fundo preto e fundo branco através do sistema tridimensional CIE Lab, segundo a equação:

$$TP = [(L_b^* - L_w^*)^2 + (a_b^* - a_w^*)^2 + (b_b^* - b_w^*)^2]^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

onde, o subscrito b refere-se às coordenadas de cores medidas sobre fundo preto e o subscrito w às medidas sobre fundo branco (Johnston *et al.*, 1995).

O parâmetro  $L^*$  define a escala de luminosidade do objeto e é tratado de 0 (preto) a 100 (branco),  $a^*$  representa valores de medida de vermelho (para valores positivos) e verde (para valores negativos) e  $b^*$  representa o quão amarelo (positivo) ou azul (negativo) é o objeto. Esses parâmetros são eixos de um espaço de cor tridimensional conhecido como CIE Lab, determinado pela Comissão Internacional em Iluminação (CIE) e representa gráfica e quantitativamente a percepção de cores (CIE, 2004).

O parâmetro CR é medido comparando a refletância de luz (razão da intensidade de luz refletida em relação à intensidade da luz que incide em um material), sobre um fundo preto em relação à refletância medida em um fundo branco (Kingery *et al.* 1976).

São encontrados na literatura dados de TP e CR do dente natural e de materiais odontológicos, incluindo materiais do sistema In-Ceram. Hasegawa *et al.* (2000) avaliaram valores de TP além das cores de dentes naturais *in vivo* e verificaram que a translucidez do dente tende a ser maior na região incisal com TP de cerca de 15, e decresce no sentido cervical, caindo para aproximadamente um terço no valor de TP. Yu *et al.* (2009) avaliaram o parâmetro de translucidez do esmalte e da dentina, os valores médios de TP o esmalte e a dentina foram de 18,7 e 16,4, respectivamente.

Kursoglu *et al.* (2015) verificaram que quando a espessura da restauração é menor a translucidez da cerâmica do núcleo tem mais efeito na translucidez total do sistema do que a do revestimento; os autores verificam também a relação inversa entre a espessura do material e o TP. Heffernan *et al.* (2002a) verificaram a translucidez de 7 tipos de materiais cerâmicos de infraestrutura odontológica através da razão de contraste (CR), incluindo In-Ceram Spinell, In-Ceram Alumina e In-Ceram Zirconia (preparados pelo método de colagem) notando variação na translucidez de acordo com seus diferentes tamanhos de partículas e volume de componente cristalino. Vichi *et al.* (2000) também utilizaram um espectrofotômetro para avaliar o CR de diversas cerâmicas para CAD/CAM. Os valores reportados nos trabalhos de Heffernan *et al.* (2002b) e Vichi *et al.* (2000) apresentaram variações que podem ser atribuídas às diferenças na configuração do instrumento de medida e na fabricação do material.

Lim *et al.* (2010) analisaram valores de TP de 7 espécimes de infraestruturas e suas correspondentes cerâmicas de recobrimento, incluindo o In-Ceram Alumina e o In-Ceram Spinell. Os autores buscaram também relacionar os valores de TP

medidos com espectrofotômetro e espectrorradiômetro, sendo os valores medidos pelo último defendidos por ter uma relevância clínica maior uma vez que não há nada restringindo o iluminante, reduzindo assim o efeito chamado *edge loss*, onde parte da luz que é incidida no material deixa a amostra fora da região de medida do espectrofotômetro.

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Design das composições de vidro

Os vidros neste trabalho foram projetados a partir da composição 25SiO<sub>2</sub>-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-25Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15TiO<sub>2</sub> (% em mol), desenvolvida por Chimanski (2013), visando reduzir o teor de alumina compensando nos teores de SiO<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Foram previstas cinco composições. Três delas somando 2,5% mol nos teores de SiO<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a cada 5% retirado da alumina até que se tivesse atingido 5% em mol (desconsiderando a composição com 10% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), sendo assim: [25+(x/2)]SiO<sub>2</sub>-[20+(x/2)]B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-(25-x)Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15TiO<sub>2</sub> (% em mol). Sendo SiO<sub>2</sub> e B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formadores de rede, a intenção foi evitar grandes variações na relação entre esses dois óxidos, uma vez que ambos formam redes vítreas estruturalmente diferentes, o SiO<sub>2</sub> com estruturas tetraédricas (n° de coordenação do Si = 4) e o B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> formando estruturas trigonais (n° de coordenação = 3).

As outras duas composições foram feitas para avaliar o efeito da variação da relação B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub> mantendo o teor de alumina constante em 20% (mol), resultando em: 30SiO<sub>2</sub>-20B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15TiO<sub>2</sub> e 25SiO<sub>2</sub>-25B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-20Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-15TiO<sub>2</sub> (% em mol).

As composições utilizadas foram nomeadas de acordo com a Tabela 1, enquanto que a Tabela 2 mostra a relação molar entre os formadores de rede (B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>) da composição com 20% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e suas duas variantes.

Tabela 1 - Design das composições feitas com o auxílio do software SciGlass a partir do vidro A25. Em destaque a variação no teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

%mol	A25	A20	A15	A5	A20B	A20Si
SiO <sub>2</sub>	<b>25</b>	<b>27,5</b>	<b>30</b>	<b>35</b>	<b>25</b>	<b>30</b>
B <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>20</b>	<b>22,5</b>	<b>25</b>	<b>30</b>	<b>25</b>	<b>20</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<b>25</b>	<b>20</b>	<b>15</b>	<b>5</b>	<b>20</b>	<b>20</b>
TiO <sub>2</sub>	15	15	15	15	15	15
La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	15	15	15	15	15	15

Tabela 2 – Relação molar entre os formadores de rede vítrea B<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub>

Vidro	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>
A20B	1,00
A20	0,82
A20Si	0,67



Foi utilizado o software SciGlass 7.7 (Glass Property Information System, Lhasa) para simular algumas propriedades dos vidros, como a curva de viscosidade, o índice de refração e a temperatura de transição vítrea, com base nas composições químicas projetadas (Chimanski, 2013). Essas propriedades foram analisadas e comparadas com dados experimentais quando possível.

## 4.2 Preparação dos vidros

O vidro foi confeccionado a partir da fusão de uma mistura de  $\text{SiO}_2$  (>99,5% Jundu),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (99,9%, UA5105, Showa Denko),  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (>99,5%, PA ACS, Vetec),  $\text{La}_2\text{O}_3$  (99,9%, PA, Vetec) e  $\text{TiO}_2$  (>99%, 1001, Kronos). As proporções foram feitas de acordo com a Tabela 1 levando em consideração a perda de água da decomposição do ácido bórico em óxido de boro durante o processo térmico. Foram pesados 50 g de matérias-primas particuladas e misturadas manualmente em almofariz e saco plástico insuflado com ar. A fusão foi feita dentro de um cadinho de liga de platina com 5% Au em um forno elétrico (FE-1700, Fortelab), a 1500 °C com patamar de 1 h.

Para a preparação de fritas de vidro, o material fundido foi vertido em água deionizada. As fritas foram moídas em almofariz de ágata e em seguida em um moinho de jarros de 300 mL com esferas de alumina e 10 mL de água destilada, durante 24 h a 120 rpm. O pó obtido foi peneirado em uma malha de 100 mesh.

Para a preparação dos discos de vidro, o produto da fusão foi vertido em molde de grafita com 20 mm de diâmetro. Após serem retirados do molde, os discos foram colocados em um forno elétrico (Lexus 1300, VRC) onde passaram por processo de recozimento, cuja temperatura ( $T_r$ ) foi definida para cada composição de vidro com base nos valores de  $T_g$  obtidos no software SciGlass. Os discos foram colocados para o recozimento rapidamente após serem desmoldados, na temperatura de recozimento o patamar foi de 1 h e o ciclo de resfriamento se deu por uma taxa de 0,5 °C/min até 400 °C, seguido de resfriamento natural do forno até a temperatura ambiente. As temperaturas de recozimento determinadas foram 7 °C acima da  $T_g$  calculada pelo SciGlass (Varshneya, 2006). Depois de recozidos os discos foram lixados até ficarem planos.

Os pós foram utilizados para a preparação dos compósitos, análises de difração de raios X (DRX) e estudo de molhabilidade e comportamento térmico. Os discos foram utilizados para análise de DRX e determinação da densidade pelo método de Arquimedes.

### **4.3 Preparação dos compósitos**

#### **4.3.1 Preparação das pré-formas**

As pré-formas em forma de disco foram confeccionadas pela técnica de colagem. Para a preparação da suspensão, foram pesados 38 g de pó de alumina (Vita In-Ceram Alumina Powder, Vita Zahnfabrik) e utilizado um banho ultrassônico (Eco-Sonics, Ultronique), cuja água foi mantida a 0 °C com adição de gelo. Em 5 mL de um líquido para mistura (Vita In-Ceram Alumina/Zirconia Mixing Fluid, Vita Zahnfabrik, Alemanha) foi adicionada uma gota de aditivo dispersante (Vita In-Ceram Alumina Additive, Vita Zahnfabrik, Alemanha) e um terço do pó foi adicionado a cada 3 min; após toda matéria-prima ser adicionada, o banho foi mantido por mais 7 min. A suspensão foi vertida em um molde cilíndrico de metal com 12 mm de diâmetro sobre uma placa de gesso, onde foi mantida por 48 h para a preparação do corpo verde.

O corpo verde (conformado) de alumina passou por um ciclo de aquecimento em forno elétrico (Lexus 1300, VRC) com patamar de 30 min a 500 °C para eliminação de materiais voláteis e pré-sinterizado (sinterização parcial) a 1200 °C por 1 h. A partir do cilindro pré-sinterizado foram cortados discos de 1,1 mm de espessura em uma cortadeira de precisão (IsoMet 4000, Buehler).

A densidade da pré-forma porosa foi determinada pelo método de Arquimedes em balança analítica (Shimadzu); a porosidade determinada foi de 23,4%. Com os dados de densidade da pré-forma e dos discos de vidro foi possível inferir a densidade teórica dos compósitos pela regra das misturas.

#### **4.3.2 Infiltração das pré-formas**

Para a preparação dos compósitos, as pré-formas de alumina com 23,4% de porosidade foram recobertas com uma mistura de pó de vidro e água destilada na razão de 7:6 em massa e levada a um ciclo térmico, sobre folha de platina, com taxa

de aquecimento de 60 °C/min em forno elétrico (Kerampress, Kota), patamar de 1200 °C por 95 min; este ciclo foi repetido três vezes. A cada ciclo de infiltração as amostras foram lixadas para retirar o excesso de vidro em cima da pré-forma. Os compósitos foram lixados e polidos com suspensões de diamante até 1 µm.

Para os materiais compósitos a densidade foi medida pelo método de Arquimedes e comparada com a densidade teórica.

#### **4.4 Teste de molhabilidade e comportamento térmico**

##### **4.4.1 Preparação do substrato denso**

Um pó granulado de alumina (AKS 3030 NA, Sumitomo; dopado com 500 ppm de MgO) de alta sinterabilidade foi prensado a 200 MPa em uma matriz cilíndrica de 12 mm de diâmetro para a obtenção de um disco. A espessura do corpo verde foi de aproximadamente 1,2 mm. O corpo foi tratado termicamente a 500 °C por 1 h para eliminação dos ligantes, pré-sinterizado a 1200 °C em forno elétrico (Lexus 1300, VRC) e em seguida foi sinterizado a 1600 °C por 5 h em forno elétrico (FE-1700, Fortelab). Com uma retração de 16,7% os discos de alumina ficaram com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 1,0 mm de espessura; em seguida os substratos foram lixados e polidos em politriz semiautomática (Automet, Buehler) com suspensões de diamante até 1 µm.

A densidade do substrato foi determinada pelo método de Arquimedes em balança analítica (Shimadzu) e a densidade relativa determinada foi de 98%.

##### **4.4.2 Microscopia de aquecimento**

Os pós de vidro foram prensados em uma matriz cilíndrica com 3,0 mm de diâmetro, para obter uma altura de aproximadamente 5,0 mm. Os cilindros de vidro foram posicionados sobre os discos densos de alumina e o conjunto levado a um ciclo térmico com taxa de aquecimento de 40 °C/min ao ar em um microscópio de aquecimento (Model Misura, Expert System Solutions) para registrar por imagem, a cada 1 °C, o comportamento da amostra de vidro em função do aumento da temperatura, com monitoramento da evolução do ângulo de contato entre vidro e substrato, variação dimensional e determinação dos pontos característicos de

viscosidade ( $\eta$ ) relacionados ao formato dos corpos de provas. Foram realizadas três corridas para cada composição de vidro.

Seis pontos de temperatura característicos, além da  $T_g$ , de materiais vítreos podem ser definidos ao longo de uma faixa de temperatura: retração inicial ( $\log\eta=9,1$ ); retração final ( $\log\eta=7,8$ ); deformação ( $\log\eta=6,3$ ); esfera ( $\log\eta=5,4$ ); semiesfera ( $\log\eta=4,1$ ); e fluxo ( $\log\eta=3,4$ ). A  $T_g$  se encontra abaixo da temperatura de retração ( $\log\eta=13$ ) e é determinada por outro método (Stábile *et al.* 2015).

As temperaturas de retração inicial e final foram determinadas com base nos dados de variação dimensional registrados pelo microscópio de aquecimento. A partir do começo da retração do material, esses pontos foram determinados quando foram atingidos 10% e 90% de retração, respectivamente.

As demais temperaturas foram analisadas em um *software* de edição de imagem e contagem de pixels, exceto para as temperaturas de deformação e esfera, que dependem de um parâmetro denominado “fator de forma”, que pode ser determinado apenas com *software* que compara mudanças na geometria do material de acordo com a imagem inicial.

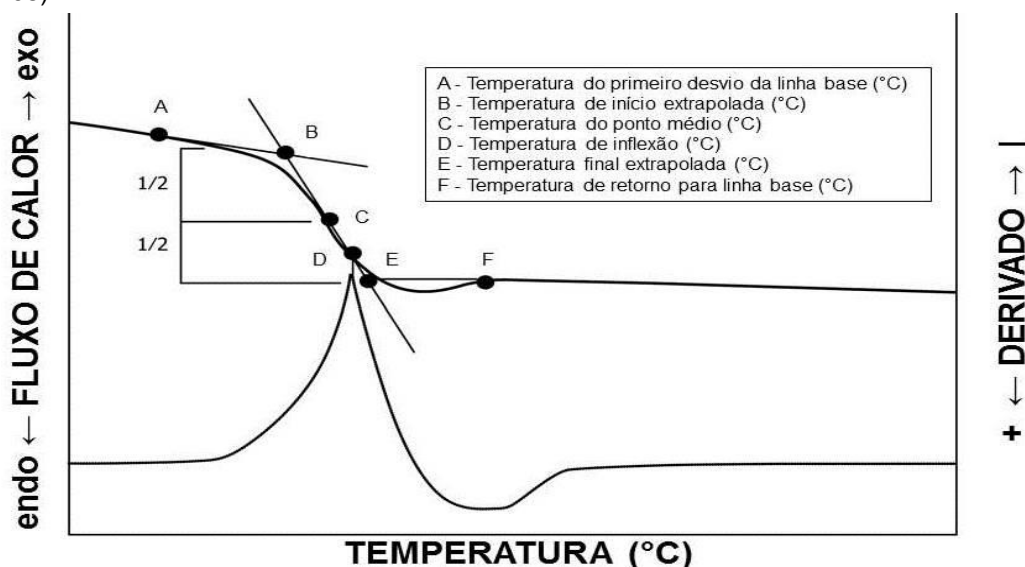
Pela contagem de pixels, foi determinada a temperatura de semiesfera, na qual a relação entre a altura e largura da amostra chegou a 0,5, e o ponto de fluxo foi determinado quando a amostra atingiu 1/3 da altura do ponto de semiesfera.

#### 4.4.3 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Por meio da análise com calorímetro exploratório diferencial (DSC, SDT Q600, TA Instruments), foi possível determinar a faixa de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) por meio de uma transição de segunda ordem, evento térmico que indica variação na capacidade calorífica e aparece na curva térmica como uma inflexão (Fig. 4).

Os pontos “A” e “F” (Fig. 4) correspondem, respectivamente, à temperatura do primeiro desvio detectável após uma linha extrapolada da base antes da transição e a última temperatura ao sair do desvio após a transição. “B” e “E” correspondem à intersecção de uma linha tangente à maior inclinação da transição com as linhas de base extrapoladas antes e depois da transição. “D” é o ponto que corresponde ao pico da primeira derivada que corresponde à inflexão da curva térmica e “C” é a temperatura localizada na metade da diferença entre as duas linhas extrapoladas e é a temperatura mais comumente utilizada para se referir à  $T_g$  (ASTM – E1356 – 08).

Figura 4 – Metodologia de determinação da T<sub>g</sub>, um evento térmico de segunda ordem, por DSC (ASTM – E1356 - 08)



#### 4.4.4 Viscosidade pelo modelo de Vogel-Fulcher-Tammann

As temperaturas características determinadas por microscopia de aquecimento junto com a T<sub>g</sub> obtida por DSC foram utilizadas para calcular as curvas de viscosidades semiempíricas pelo modelo de Volgel-Fulcher-Tammann (VFT), seguindo a relação:

$$\log \eta = A + \frac{B}{(T - T_0)} \quad (8)$$

onde, A, B e T<sub>0</sub> são parâmetros de ajustados de acordo com os valores inseridos como referência (temperaturas características com viscosidade fixa, η) e T é a temperatura medida em kelvin (K).

## 4.5 Análise por difração de raios X

Os discos de vidro recozidos, os pós de vidro resultantes das fritas e os compósitos foram analisados por difração de raios X (DRX) para verificar se ocorreu cristalização nas amostras após os tratamentos térmicos de recozimento e o resfriamento das fritas e na frente de infiltração dos compósitos. Foi utilizado um

difratômetro (D8 Focus, Bruker) com radiação Cu-K $\alpha$ , a varredura do ângulo de difração 2 $\theta$  de 5 a 90°, com passo de 0,05° e contagem de 1 s por passo.

## 4.6 Caracterização mecânica

### 4.6.1 Resistência à flexão biaxial

A resistência à flexão biaxial dos compósitos foi obtida usando a configuração de pistão sobre três bolas em uma máquina de testes universal (3366, Instron) a uma taxa de tensão de 1 MPa/s e com as amostras mergulhadas em saliva artificial com pH 6,8 a 37 °C. Os valores da resistência à flexão (S) foram calculados de acordo com a equação:

$$S = -0.2387P \frac{P(X - Y)}{d^2} \quad (9)$$

onde, P é a carga na fratura, d é a espessura da amostra na origem da fratura, X e Y são determinados a partir do coeficiente de Poisson, o raio do círculo de suporte, o raio da ponta do pistão e o raio da amostra (Guazzato *et al.*, 2002).

### 4.6.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K<sub>IC</sub>) dos compósitos foi determinada pelo método IF (fratura por indentação), utilizando um durômetro Vickers (MacroVickers 5112, Buehler) com carga de indentação de 49 N. O valor de K<sub>IC</sub> foi determinado de acordo com a equação:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{\frac{1}{2}} \left( \frac{P}{c^{\frac{3}{2}}} \right) \quad (10)$$

onde, 0,016 é uma constante independente do material, E é o módulo de Young, H é a dureza, e c é o comprimento da trinca radial medida a partir do centro da indentação Vickers (Guazzato *et al.*, 2002).

#### 4.7 Espectrofotometria

Com um espectrofotômetro (CM-3700d, Konica Minolta, Japan), foram feitas análises dos compósitos na região do espectro visível da transmitância total e da refletância difusa, com passo de 10 nm, observador de 2°, iluminante CIE D65 (simula a luz do dia) e abertura de 8 mm de diâmetro com esfera integradora. Estes parâmetros foram utilizados em trabalhos anteriores para materiais similares (Pinto, 2009; Chimanski, 2013).

Com as medições de refletância difusa em fundo branco e fundo preto, foi possível calcular a razão de contraste (RC) dos compósitos de acordo com a razão entre essas medidas. Os valores de RC representam a translucidez do material, sendo: 0 (zero) para materiais transparentes; e 1 para totalmente opacos. Para manter contato óptico foi utilizado glicerol ( $C_3H_8O_3$ ) com índice de refração 1,48 entre a amostra e os fundos. Com estas medições também foi possível determinar os valores de coeficiente de espalhamento (S) e coeficiente de absorção (K) dos compósitos, conforme metodologia descrita em Pinto (2009) e Chimanski (2013).

#### 4.8 Análise microestrutural

Por meio de um microscópio eletrônico de varredura (MEV, JSM-6010LA, JEOL) acoplado com espectrômetro por dispersão de energia de raios X (EDS, *energy dispersive X-ray spectrometer*), foram realizadas análises dos compósitos polidos e em compósitos fraturados no ensaio mecânico, para verificar a microestrutura e se particularmente ocorreu devitrificação do vidro ao longo da amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 Dados dos vidros obtidos com o SciGlass

Com o *software* SciGlass foram simuladas propriedades para uma abordagem inicial. A Tabela 3 contém dados da temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s para todas as composições, que por questões de escoamento é indicada como a ideal para o processo de infiltração (Chimanski *et al.*, 2015), índice de refração e temperatura de transição vítrea.

Tabela 3 - Índice de refração ( $n_d$ ), temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) e temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s para os vidros estudados.

Propriedade	A25	A20	A15	A5	A20B	A20Si
$n_d$	1,765	1,768	1,772	1,779	1,768	1,769
$T_g$ (°C)	753,2	743,8	736,1	723,2	738,0	752,0
$T_{\log\eta=2}$ (°C)	1133	1118	1108	1096	1111	1133

Para a viscosidade de  $10^2$  dPa.s, a variação máxima da temperatura foi de 37 °C e todos os vidros estariam em condições de serem infiltrados na temperatura de 1200 °C na pré-forma porosa de alumina. O maior valor encontrado foi previsto para o A25 (25% de  $Al_2O_3$ ) de 1133 °C e o menor para o A5 (5% de  $Al_2O_3$ ) de 1096 °C.

Os dados indicaram que a redução no teor de alumina é proporcional ao decréscimo nos valores de  $T_g$  (seguindo a ordem A25, A20, A15 e A5). Já para os vidros A20, A20B e A20Si, que possuem 20% de alumina, os valores da  $T_g$  diminuem com o aumento da relação  $B_2O_3/SiO_2$  (Tabela 2), o que está em acordo com o observado por Chimanski *et al.* (2015), uma vez que o boro tende a formar poliedros com menor coordenação com o oxigênio (triângulos) do que o silício, que forma tetraedros, resultando em uma rede vítrea com menor contiguidade.

O vidro A20B, com relação molar  $B_2O_3/SiO_2$  de 1:1, apresentou  $T_g$  comparável ao A15, com 5% a menos de  $Al_2O_3$  e com a relação  $B_2O_3/SiO_2$  igual a 0,83 (próxima à relação de 0,82 do A20, Tabela 1). A mesma comparação pode ser feita entre os vidros A25 e A20Si, onde os valores de  $T_g$  são próximos e, apesar do segundo possuir 5% de alumina a menos, a relação entre seus óxidos formadores de rede é de 0,67 contra 0,80 do primeiro. Estes resultados indicaram que o aumento do teor de  $Al_2O_3$  aumenta a viscosidade dos vidros estudados (aumenta  $T_g$  e temperatura na viscosidade de  $10^2$  dPa.s).



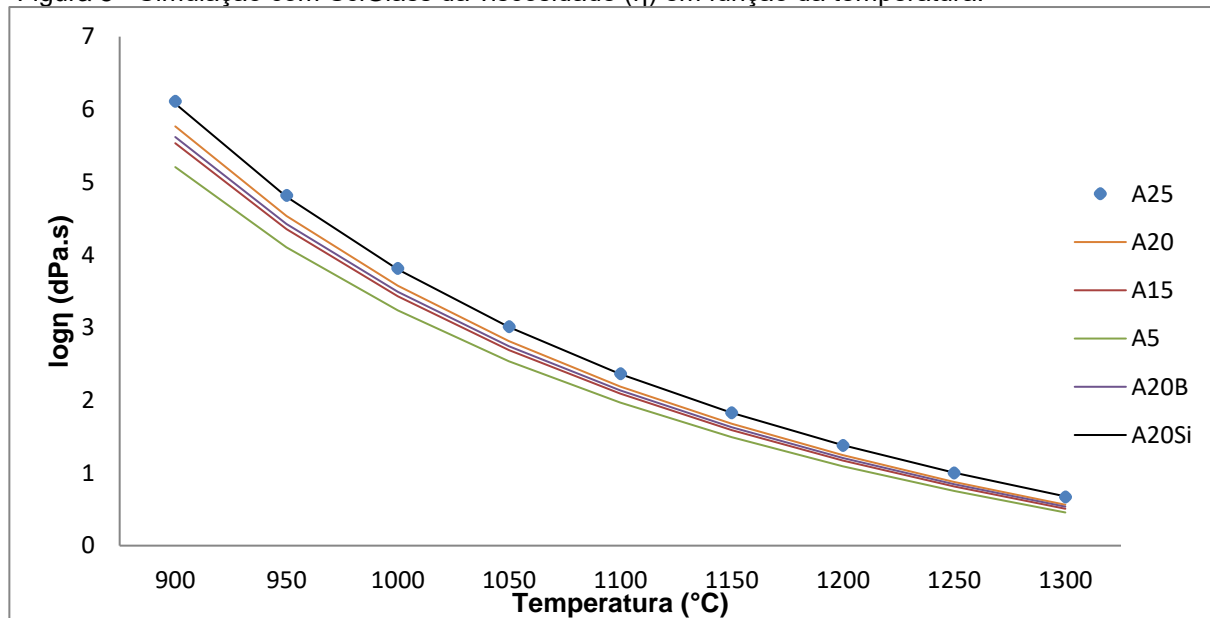
Considerando que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é conhecido por ser um óxido intermediário em vidros de silicatos, sendo que o cátion  $\text{Al}^{3+}$  pode tanto substituir o  $\text{Si}^{4+}$  no tetraedro da rede vítrea (atuando como formador de rede) como se aloca entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4^{4-}$  (atuando como modificador de rede) (Varshneya, 2006), sugere-se, com base nos resultados obtidos, que o  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos vidros estudados atua preferencialmente como formador de rede vítrea, aumentando a contiguidade da rede e, portanto, a viscosidade do vidro.

Sendo assim, pelas simulações, tanto a fração molar da alumina quanto a relação B/Si demonstraram ter influência para valores de  $T_g$ .

Os índices de refração simulados de todos os vidros se mostraram próximos ao da alumina ( $n_d = 1,76$ ), exceto por A15 e A5, com menos  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Por meio do *software* SciGlass foi possível simular as curvas da Figura 5, que mostra a viscosidade em função da temperatura entre 900 e 1300 °C para os vidros da Tabela 1. Não foi possível simular temperaturas menores por limitação do *software* e os pontos de viscosidade foram obtidos a cada 50 °C.

Figura 5 - Simulação com SciGlass da viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura.



De acordo com os dados da simulação, a curva de viscosidade do A25 é semelhante ao do A20Si, ambos apresentando os maiores valores de viscosidade. Houve a mesma tendência na queda de viscosidade, como verificado anteriormente

nos valores de  $T_g$ , com a diminuição do teor de alumina e o aumento da relação  $B_2O_3/SiO_2$ .

## 5.2 Características dos vidros preparados

### 5.2.1 Vidros na forma de pó

Foi possível realizar a fusão de todas as composições, exceto a composição A5 (5%  $Al_2O_3$ ), pois após retirar do forno notou-se que o material havia endurecido (sinterizado) no fundo do cadinho (Fig. 6) e, portanto, não foi possível fazer vidro dessa composição na temperatura de fusão adotada de 1500 °C.

Figura 6 – Cadinho com o vidro A5 endurecido após tentativa de fusão



Iftekhar *et al.* (2010) e Iftekhar *et al.* (2011) realizaram estudos de preparação de vidros aluminossilicatos contendo óxido de lantânio (sem óxido de boro) com fusão dos óxidos a 1600 °C por 1 h com resfriamento brusco do cadinho de Pt contendo o vidro fundido em água e observaram ser possível obter vidros homogêneos e transparentes com cerca de 50% a 75% em mol de  $SiO_2$  e teores próximos de  $Al_2O_3$  e  $La_2O_3$ ; observaram também que um teor mínimo de cerca de 12% em mol de  $Al_2O_3$  é necessário para que não ocorra separação de fases ou cristalização parcial com consequente perda de transparência do vidro. Embora a composição A5 seja diferente das reportadas nestes estudos, por conter  $B_2O_3$  e  $TiO_2$  (Tabela 1), é possível que esta composição por apresentar apenas 5% em mol de  $Al_2O_3$  não seja capaz de gerar vidro nas condições usuais de resfriamento.

Durante a confecção do vidro A15, notou-se no vidro residual do cadinho uma heterogeneidade no material, caracterizado por uma coloração amarela transparente intercalada com branca opaca, entretanto não houve problemas para se verter o material em água destilada para produção de fritas.

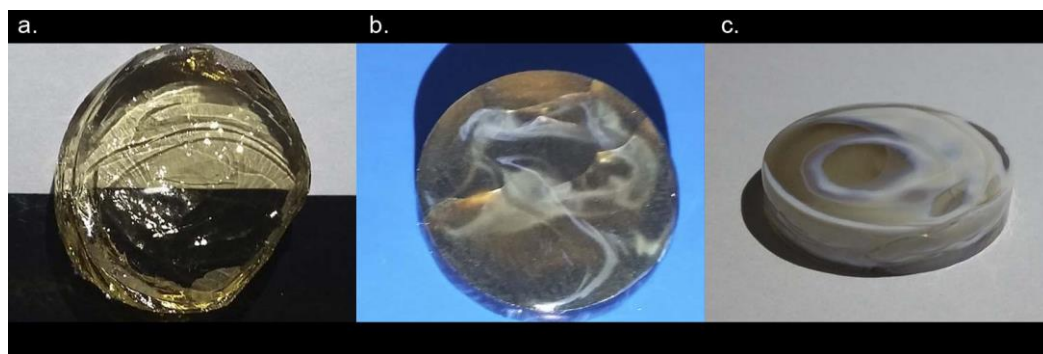
Essa heterogeneidade do vidro A15 e o endurecimento do A5 sugeriram que para a temperatura de 1500 °C há um limite na redução de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando que a temperatura de fusão do material aumenta com o decréscimo do teor deste óxido.

### 5.2.2 Vidros na forma de disco

Assim que vertidos no molde de grafita e retirados, os vidros apresentaram coloração amarelada transparente, exceto o vidro A15 que, assim como no cadinho, apresentou heterogeneidade. Nem todos os discos suportaram o resfriamento à temperatura ambiente sem estilhaçar, sendo possível obter apenas o A20 (Fig. 7a).

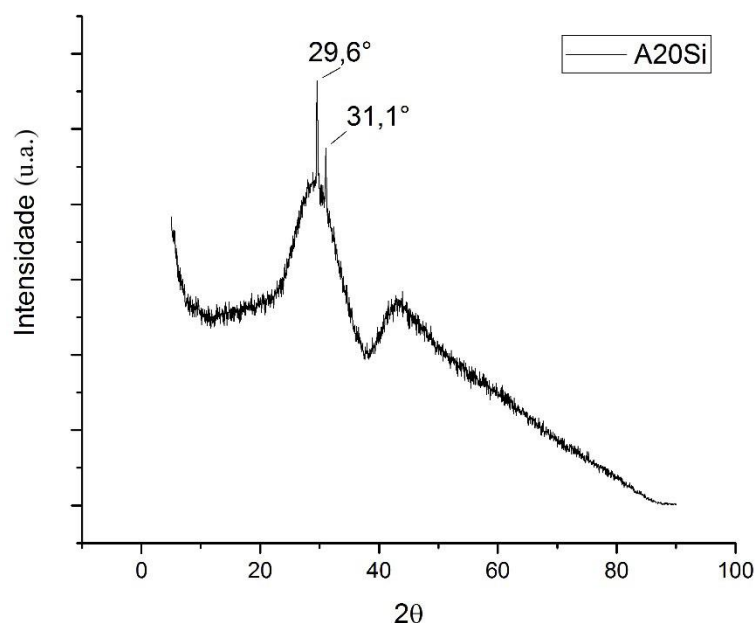
Após o recozimento todos os discos ficaram mais escuros, entretanto alguns demonstraram uma mancha branca (Fig. 7b) e o disco do vidro A15 manteve sua heterogeneidade (Fig. 7c).

Figura 7 – Discos com 20 mm de diâmetro dos vidros A20 sem recozimento (a), A20 após o recozimento (b) e A15 recozido (c)



Para buscar por algum indício de cristalização, uma análise de difração de raios X foi feita nos discos. Como mostra o difratograma (Fig. 8), foram detectadas duas bandas largas e dois picos estreitos em aproximadamente 29,6° e 31,1°, em todos os vidros, exceto no A25.

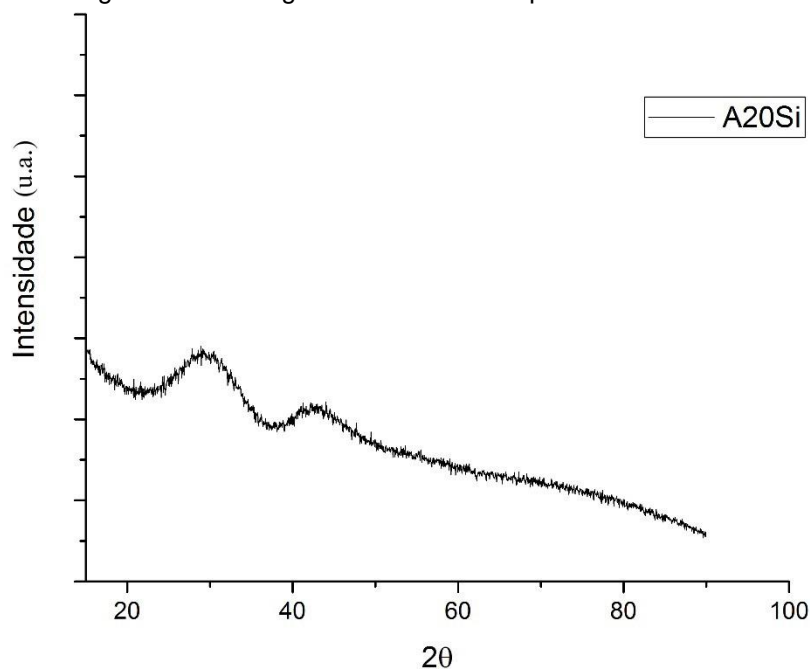
Figura 8 – Difratoograma de raios X do disco do vidro A20Si e a indicação da posição dos picos detectados.



Os picos demonstraram indícios de material cristalino no vidro, entretanto não foi possível identificar o produto de devitrificação com os picos indicados no difratograma (Fig. 8).

As bandas largas presentes foram as mesmas observadas nos difratogramas para os pós de vidro (Fig. 9) características de vidros com óxido de boro.

Figura 9 – Difratoograma de raios X do pó do vidro A20Si



A primeira banda ( $2\theta \sim 29^\circ$ ) foi relacionada aos tetraedros de silício e o boro na coordenação trigonal ( $\text{BO}_3$ ), enquanto que a segunda banda ( $2\theta \sim 43^\circ$ ) foi associada a tetraedros de boro na coordenação quatro ( $\text{BO}_4$ ) (Lim *et al.*, 2007; Mugoni *et al.*, 2016). Diferente dos vidros na forma de disco, os pós dos vidros apresentaram-se totalmente não cristalinos, provavelmente devido à maior taxa de resfriamento imposta ao vidro fundido durante a etapa de obtenção das fritas pelo resfriamento brusco em água.

Para o caso de haver presença significativa de material cristalino, as bandas amorfas seriam suprimidas pela intensidade maior dos picos associados às fases cristalinas, como é mostrado nos difratogramas dos compósitos mais adiante.

A Tabela 4 apresenta as densidades medidas pelo método de Arquimedes dos vidros, que foram utilizadas para calcular a densidade teórica dos compósitos preparados. Os valores obtidos foram próximos aos observados em vidros similares por Chimanski (2013).

Tabela 4 - Valores de densidade dos vidros na forma de disco determinados pelo método de Arquimedes

Vidro	% $\text{Al}_2\text{O}_3$	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )	Vidro	$\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$	Densidade ( $\text{g/cm}^3$ )
A25	25	$3,745 \pm 0,017$	A20B	1,00	$3,737 \pm 0,050$
A20	20	$3,708 \pm 0,004$	A20	0,82	$3,708 \pm 0,004$
A15	15	$3,643 \pm 0,024$	A20Si	0,67	$3,716 \pm 0,016$

### 5.3 Molhabilidade e comportamento térmico dos vidros

#### 5.3.1 Ângulo de contato do vidro sobre substrato de alumina

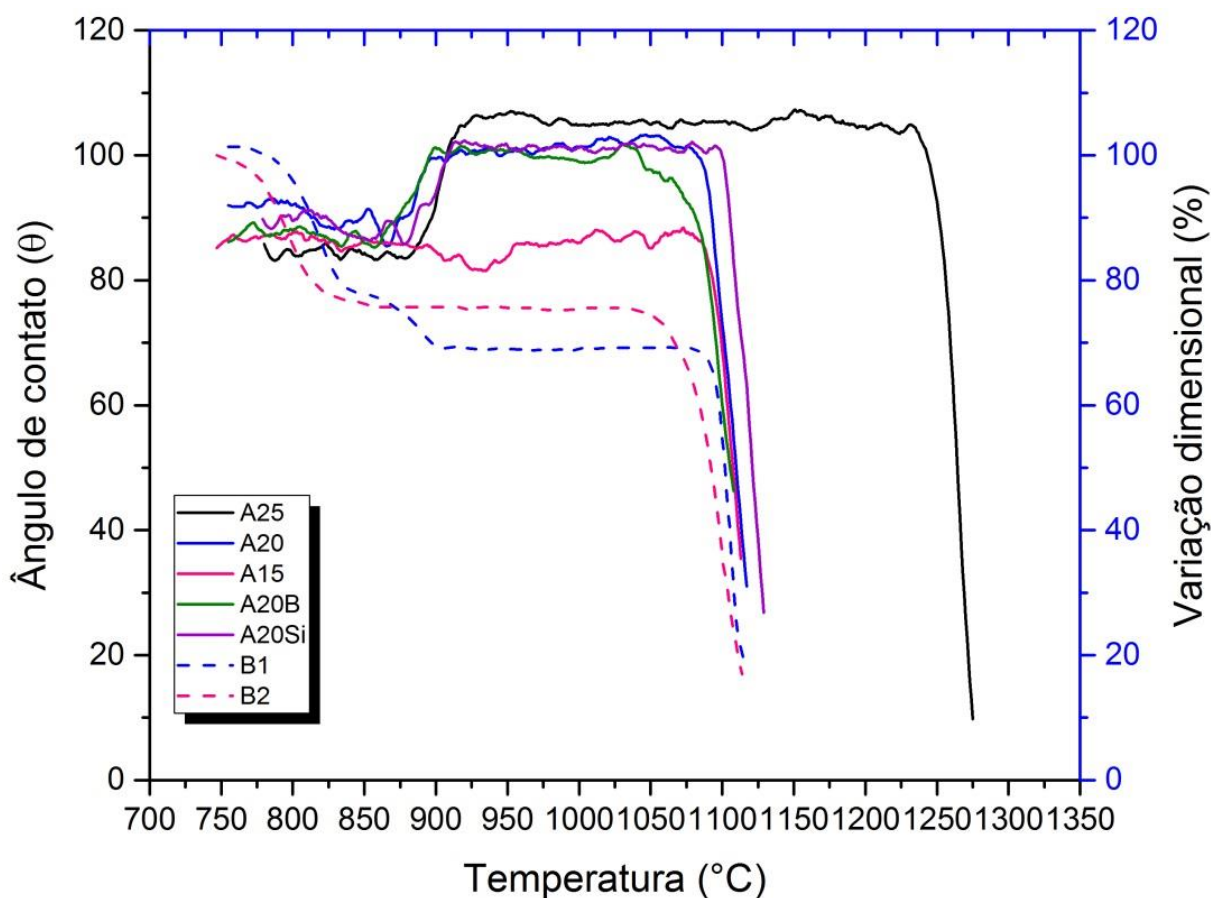
O *software* Misura 3.32 do microscópio de aquecimento forneceu dados de ângulo de contato e variação dimensional de acordo com as imagens capturadas durante o aquecimento do compactado de pó de vidro (vide exemplo no Apêndice A).

Com base nos dados obtidos pelo microscópio de aquecimento a Figura 10 mostra a variação do ângulo de contato entre o vidro e o substrato denso de alumina em função da temperatura para todos os vidros, juntamente com a variação dimensional do corpo de prova para os vidros A20 e A15. Cada curva de ângulo de

contato é a média de três curvas correspondentes aos ensaios feitos em triplicata para cada composição.

O ângulo de contato ( $\theta$ ) do vidro A25 passou a sofrer uma queda abrupta a partir de 1233 °C, enquanto que os demais vidros passaram por esse decréscimo abaixo de 1150 °C. Acima desta temperatura, o ângulo de contato (que é a medida inversa da molhabilidade) diminuiu rapidamente em uma estreita faixa de temperatura. Por exemplo, para o vidro A25 o ângulo de contato diminuiu de 105° para 10° com aumento de apenas 43 °C (entre 1232 e 1275 °C). Os demais vidros apresentaram comportamento semelhante. Observou-se que no regime de diminuição rápida de  $\theta$ , as curvas do ângulo de contato dos diferentes vidros se mantiveram aproximadamente paralelas entre si, independente da variação da composição dos vidros.

Figura 10 – Ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o vidro e o substrato denso de alumina para os vidros preparados (linhas contínuas) e variação dimensional (%) dos corpos de prova dos vidros A20 e A15 (indicados como B1 e B2, respectivamente, com linhas tracejadas), ambos em função da temperatura; resultados obtidos a partir do microscópio de aquecimento com taxa de aquecimento de 40 °C/min. Cada curva refere-se à média de 3 ensaios realizados para cada vidro



Para todos os vidros, exceto A15, entre cerca de 860 e 920 °C houve um aumento no ângulo de contato, que ultrapassou 90°, indicando o que seria o não molhamento do vidro, e isso foi decorrente de um aumento dimensional nas laterais do corpo de prova; nessa faixa de temperatura a redução da variação dimensional (retração) mostra uma diferença de comportamento, uma “barriga”, como observado na curva B1 na Figura 10 para o vidro A20. Esse comportamento não foi observado no vidro A15 (curva B2, Fig. 10) e todos os outros vidros apresentaram comportamento semelhante ao do A20 quanto à variação dimensional.

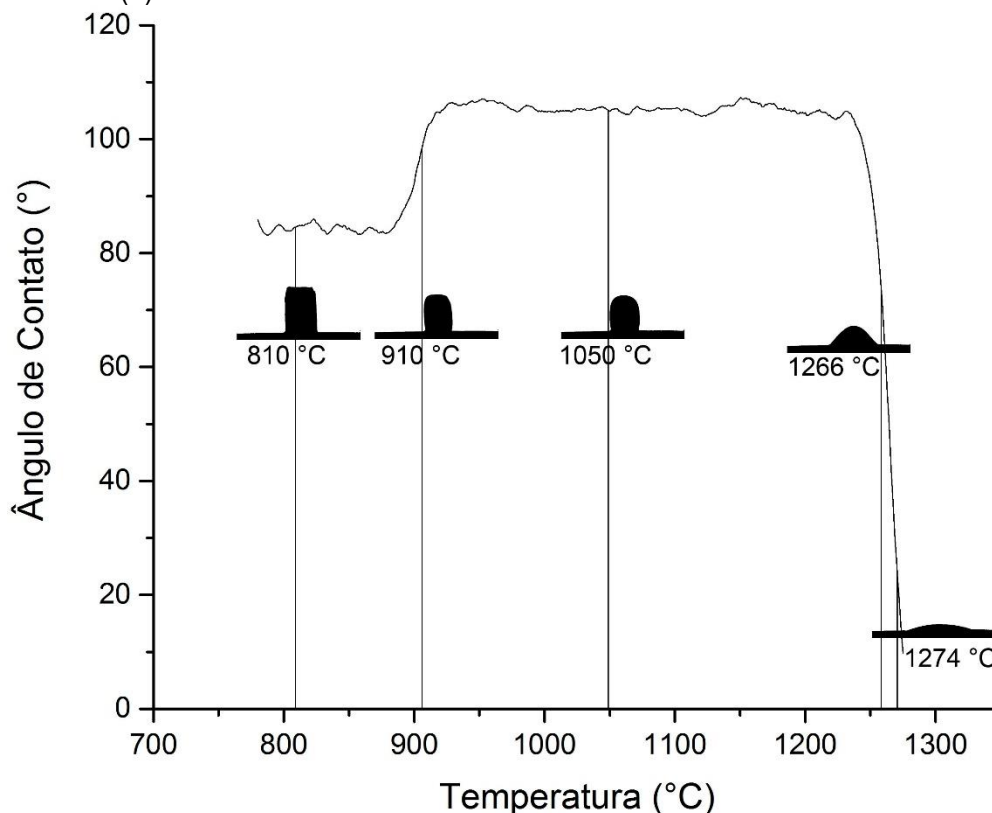
Na Figura 11 é possível verificar a diferença entre o comportamento do vidro A25 e os demais vidros. Trata-se de uma comparação da imagem do A25 na temperatura de 1200 °C (temperatura empregada para infiltração do vidro em pré-forma porosa de alumina para confecção dos compósitos) com as imagens dos outros vidros na última temperatura registrada no ensaio no microscópio de aquecimento. Por estas imagens, observa-se comportamento bastante distinto de molhabilidade do vidro A25 com os demais vidros, sendo esperado que na temperatura de infiltração de 1200 °C os vidros A20, A15, A20B e A20Si molhem o substrato por completo promovendo melhor penetração do vidro na pré-forma porosa de alumina em relação ao vidro A25 com maior teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

Figura 11 – Imagens do microscópio de aquecimento comparando o vidro A25 na temperatura de 1200 °C com os demais vidros na última temperatura registrada.



Apenas o vidro A25 pôde ser registrado a 1200 °C porque a sua temperatura de início de diminuição rápida do ângulo de contato foi somente em 1232 °C. Nesta temperatura, ao contrário dos outros materiais, ele ainda se manteve retraído com ângulo acima de 90°, ou seja, não molhando o substrato. A Figura 12 mostra a variação de forma do vidro A25 ao longo da variação temperatura e, assim como os demais vidros, ele passou a molhar o substrato a partir de 1232 °C.

Figura 12 – Imagens do corpo de prova do vidro A25 registradas no microscópio de aquecimento mostrando a alteração de forma com a evolução da temperatura em diferentes regiões da curva de ângulo de contato ( $\theta$ )



Com base nas curvas de ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o vidro e o substrato de alumina em função da temperatura (Fig. 10), foram determinadas a temperatura de início de diminuição de  $\theta$  ( $T_i$ ) e a temperatura para  $\theta=50^\circ$  ( $T_{50^\circ}$ ) para os vidros preparados (Tabela 5).

Neste trabalho, a temperatura de  $\theta=50^\circ$  ( $T_{50^\circ}$ ) foi definida para se ter um padrão de comparação entre o comportamento de queda das amostras, sendo escolhida por representar aproximadamente o menor ângulo comum medido em todas as amostras do ensaio.

Observou-se que a redução de apenas 5% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  na composição do vidro A25 (25%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) resultou em uma diminuição significativa de 157 °C no valor de  $T_i$  para o vidro A20 (20%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); já a redução maior para 15% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (vidro A15) praticamente não alterou o valor de  $T_i$ .



Tabela 5 - Valores de temperatura de início de diminuição do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o vidro e o substrato de alumina ( $T_i$ ) e temperatura para  $\theta=50^\circ$  ( $T_{50^\circ}$ ) para os vidros preparados

Vidro	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>50°</sub> (°C)	Vidro	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	T <sub>i</sub> (°C)	T <sub>50°</sub> (°C)
A25	25	1232	1264	A20B	1,00	1030	1106
A20	20	1075	1110	A20	0,82	1075	1110
A15	15	1073	1107	A20Si	0,67	1095	1121

O valor de  $T_{50^\circ}$ , quando o vidro já está com boa molhabilidade sobre o substrato de alumina, manteve comportamento similar, i.e., a redução de 5% de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> causou diminuição de cerca de 156 °C no valor de  $T_{50^\circ}$  entre o vidro A25 e os vidros A20 e A15 (Tabela 5). Como comentado anteriormente, as diferenças de temperatura na curva de ângulo de contato praticamente se mantiveram constantes entre os diferentes vidros, pois no regime de diminuição rápida de  $\theta$ , as curvas foram aproximadamente paralelas entre si (Fig. 10).

Estes resultados indicaram que a molhabilidade dos vidros estudados sobre a alumina aumenta rapidamente com um pequeno aumento da temperatura, desde que a temperatura de início de diminuição de  $\theta$  ( $T_i$ ) seja alcançada. Assim, o efeito do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição do vidro foi o de diminuir significativamente a temperatura  $T_i$ .

Considerando as energias interfaciais no contato de uma gota de líquido com um substrato sólido (Fig. 2), o ângulo de contato  $\theta$  é dado pela equação de Young-Dupré (Dezellus; Eustathopoulos, 2010):

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{SV} - \gamma_{SL}}{\gamma_{LV}} = \frac{W_a}{\gamma_{LV}} - 1 \quad (11)$$

segundo a qual  $\theta$  é definido pelo balanço entre o trabalho de adesão entre o líquido e o sólido ( $W_a = \gamma_{SV} + \gamma_{LV} - \gamma_{SL}$ , que são as energias interfaciais entre sólido e vapor, líquido e vapor e sólido e líquido, respectivamente) e a energia de coesão do líquido ( $W_c \approx 2.\gamma_{LV}$ ). Assim, a molhabilidade é favorecida pela diminuição da energia de superfície do líquido ( $\gamma_{LV}$ ), pelo aumento da energia de superfície do sólido ( $\gamma_{SV}$ ) e/ou pela diminuição da energia de interface sólido-líquido ( $\gamma_{SL}$ ).

No presente estudo, como o sólido empregado foi um disco de alumina sinterizado denso para todos os vidros, a energia de superfície do sólido ( $\gamma_{SV}$ ) foi mantida constante. Assim, por meio da equação de Young-Dupré (Eq. 11), pode-se

inferir que o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20% para 25% pode ter causado aumento da energia de superfície do vidro ( $\gamma_{\text{LV}}$ ) e/ou da energia de interface alumina-vidro ( $\gamma_{\text{SL}}$ ). De fato, foi observado que em vidros de sílica-soda-cal o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 2% para 8% causou aumento linear da tensão superficial em cerca de 10% em temperaturas entre 1250 e 1400 °C (Parmelee; Harman, 1937; Kočárková, 2011). Não se encontrou informação na literatura sobre o efeito do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em vidros na energia de interface com substrato cerâmico.

O comportamento de aumento significativo da temperatura de início de diminuição de  $\theta$  ( $T_i$ ) com o aumento do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  de 20% para 25% pode indicar a existência de uma “barreira” de molhabilidade que dificulta e retarda o molhamento do vidro sobre o substrato de alumina. Dois exemplos de barreiras têm sido observados em sistemas envolvendo metais líquidos e cerâmicas, que no início do contato não apresenta molhabilidade, mas com o tempo o líquido passa a molhar o substrato: no primeiro caso, conhecido como molhabilidade reativa, o líquido reage com o sólido para formar uma nova fase (sólida), na interface, com energia interfacial menor, o que passa a propiciar o espalhamento do líquido; já no segundo caso ocorre dissolução parcial do sólido no líquido (molhabilidade dissolutiva), o que leva à mudança na composição do líquido e diminuição do ângulo de contato pelas mudanças nas energias de interface (Eustathopoulos, 2015).

Como é mostrado mais adiante na caracterização microestrutural dos compósitos preparados pela infiltração dos vidros em pré-forma de alumina, não foi identificada formação de nova fase na interação entre o vidro e a alumina, o que aparentemente descarta a ocorrência do processo de molhabilidade reativa. Já a molhabilidade dissolutiva é uma possibilidade, pois os vidros A15 e A20 com menores teores de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  poderia dissolver (parcialmente) o substrato de alumina mais facilmente do que o vidro A25 com maior teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Entretanto, a promoção da molhabilidade não poderia ser por uma significativa dissolução do substrato e pela alteração das energias interfaciais, pois a elevação do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nos vidros A15 e A20 levaria a um comportamento mais próximo do vidro A25, que teve retardamento de início de molhabilidade.

Não se observou nenhuma evidência de como a molhabilidade dissolutiva poderia ter atuado para diminuir a temperatura de início de diminuição do ângulo de contato  $\theta$  ( $T_i$ ) nos vidros A15 e A20 em relação ao vidro A25. Em sistemas de metais líquidos sobre metais sólidos, ou mesmo cerâmicas não óxidas, a formação de uma

camada de óxido superficial pode inibir o molhamento, que só ocorre após a “limpeza” (eliminação) desta camada (Dezellus; Eustathopoulos, 2010). Assim, uma possibilidade é que a dissolução de algumas camadas moleculares da superfície do substrato de alumina possa promover a molhabilidade do vidro em menores temperaturas.

Quanto ao efeito da relação molar  $B_2O_3/SiO_2$ , observou-se pelas curvas de ângulo de contato na Figura 10 e pelos resultados da Tabela 5 que os valores de  $T_i$  e  $T_{50^\circ}$  (temperatura para  $\theta=50^\circ$ ) tendem a diminuir com o aumento desta relação. Estes resultados indicaram que o maior teor relativo de  $B_2O_3$  favorece a molhabilidade do vidro sobre a cerâmica de alumina, diminuindo principalmente a temperatura de início de diminuição de  $\theta$  ( $T_i$ ), mas com efeito menor do que o observado para a diminuição do teor de  $Al_2O_3$ . Em decorrência do boro tender a formar estruturas com menor contiguidade (grupos  $[BO_3]^{3-}$ ) do que os tetraedros de Si (grupos  $[SiO_4]^{4-}$ ), ele tende a diminuir a tensão (energia) superficial do vidro (Kočárková, 2011), o que favorece a molhabilidade.

### 5.3.2 Temperaturas características de viscosidade dos vidros

Com base na metodologia descrita para microscopia de aquecimento, a Tabela 6 apresenta os valores médios de 3 medições para os pontos característicos que são atribuídos às viscosidades específicas.

Tabela 6 - Temperaturas características de viscosidade dos vidros

Vidro	Retração inicial (°C)	Retração final (°C)	Semiesfera (°C)	Fluxo (°C)
A25	810,2 ± 0,6	905,7 ± 5,1	1265,5 ± 0,9	1273,0 ± 1,0
A20	797,2 ± 6,0	887,5 ± 2,8	1104,8 ± 2,3	-
A15	770,1 ± 1,2	824,8 ± 1,9	1101,3 ± 1,3	-
A20B	795,0 ± 3,6	894,5 ± 16,0	1095,3 ± 1,5	-
A20Si	806,7 ± 2,9	901,3 ± 4,0	1117,3 ± 1,8	-

Nota: Valores de viscosidade consideradas para temperaturas de retração inicial, retração final, semiesfera e fluxo foram  $10^{9,1}$ ,  $10^{7,8}$ ,  $10^{4,1}$  e  $10^{3,4}$  dPa.s, respectivamente.

Não foi possível determinar a temperatura característica de esfera, uma vez que as medições foram feitas em software de edição de imagens, o que impossibilitou a determinação do fator de forma.

A temperatura de fluxo foi definida apenas para o vidro A25, pois os outros vidros amoleceram antes da temperatura de 1200 °C e o teste foi interrompido automaticamente pelo equipamento. Os resultados da Tabela 6 foram utilizados para se determinar as curvas de viscosidade em função da temperatura dos vidros, que são apresentados no item 5.3.2.2.

#### 5.3.2.1 Temperatura de transição vítrea

Através da calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi possível determinar a  $T_g$  dos vidros de acordo com o método apresentado na Figura 4. Um exemplo de inflexão característica de uma transição de segunda ordem está indicada na curva térmica para o vidro A25 (Fig. 13). O procedimento descrito na metodologia foi aplicado para as curvas térmicas obtidas de cada vidro e os valores para  $T_g$  são apresentados na Tabela 7.

Figura 13 – Curva de DSC do vidro A25 indicando o evento térmico de segunda ordem ( $T_g$ )

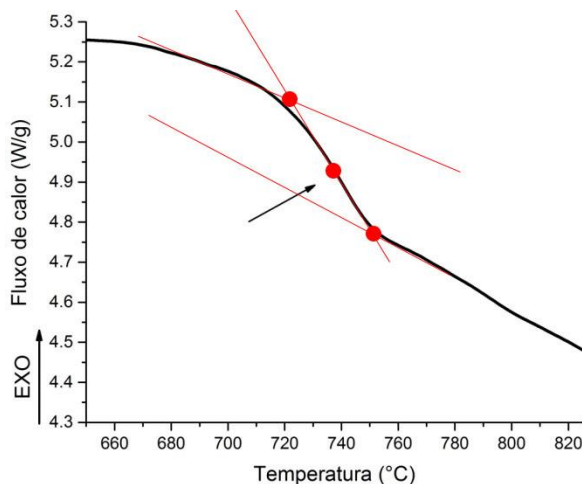


Tabela 7 – Valores de  $T_g$  dos vidros obtidos por DSC

Vidro	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_g$ (°C)	Vidro	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	$T_g$ (°C)
A25	25	733,7	A20B	1,00	719,9
A20	20	722,4	A20	0,82	722,4
A15	15	711,3	A20Si	0,67	734,6

Os valores obtidos a partir da curva térmica de cada vidro variaram de 2,37% a 3,49%, em comparação com os valores de  $T_g$  simulados pelo SciGlass apresentados na Tabela 3. Essa variação aparenta ser consideravelmente baixa, mas em termos de

temperatura pode significar redução nos valores de viscosidade de uma ordem de grandeza ou mais, dependendo da curva de viscosidade do vidro.

As tendências permanecem as mesmas se os dados forem comparados com os simulados, com os valores de  $T_g$  decrescendo proporcionalmente à redução do teor de  $Al_2O_3$  ou com o aumento da relação B/Si.

Assim como o simulado, os valores para os vidros A25 e A20Si foram próximos, indicando que a variação do teor de alumina e da relação molar entre os óxidos formadores de rede apresentaram efeito semelhante sobre a conectividade da rede vítrea.

Entretanto, a diferença de temperatura entre os vidros A20 e A20B (relação  $B_2O_3/SiO_2$  de 0,82 e 1,00, respectivamente) foi de apenas 2,5 °C, enquanto que os valores simulados apresentaram a diferença de 5,8 °C, levantando a hipótese de haver um efeito de saturação relacionado ao aumento da relação entre os teores de  $B_2O_3$  e  $SiO_2$ .

#### 5.3.2.2 Curvas de viscosidade dos vidros pela equação de Vogel-Fulcher-Tammann

Com as temperaturas características da Tabela 6 e a  $T_g$  obtida por DSC (Tabela 7), foi possível aplicar a equação do modelo de VFT (Vogel-Fulcher-Tammann, Eq. 8). Ela utiliza os valores conhecidos de temperatura e viscosidade nos pontos característicos do vidro para determinar a viscosidade em uma dada temperatura  $T$ . Dessa forma foi possível traçar um perfil de viscosidade em função da temperatura. As Figuras 14 e 15 mostram as curvas de viscosidade calculadas para as variações no teor de alumina e na relação B/Si.

Figura 14 – Curvas de viscosidade ( $\eta$ ) em função da temperatura obtidas pelo modelo VFT dos vidros A25, A20 e A15 com seus respectivos pontos característicos de viscosidade.

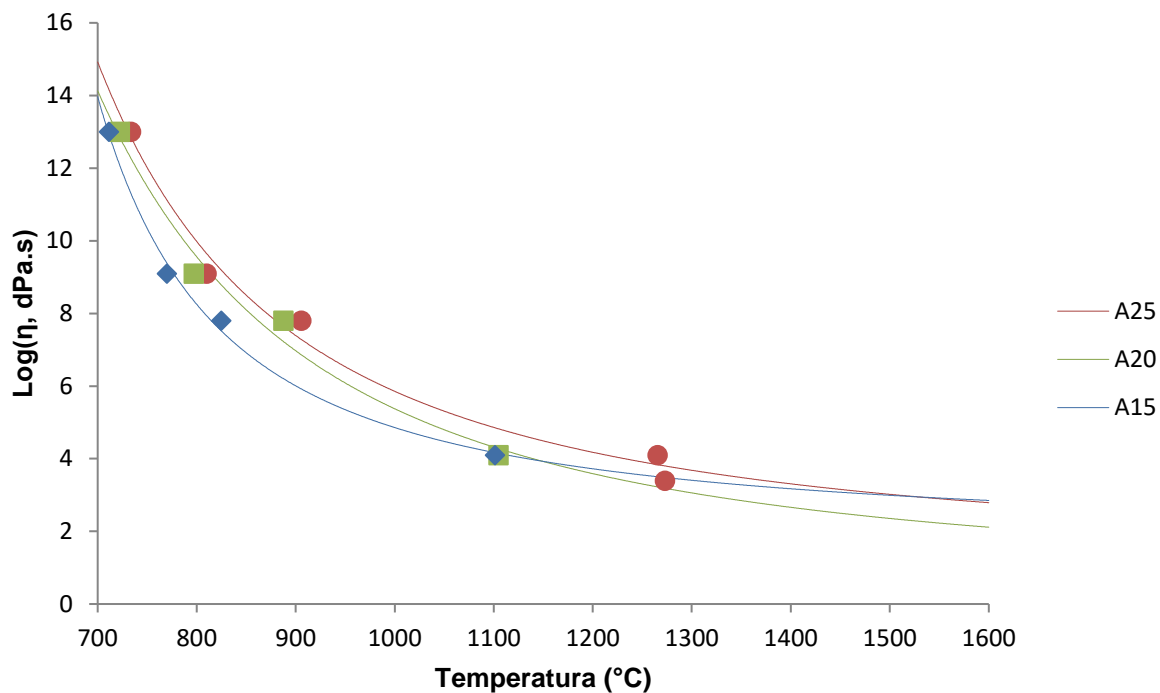
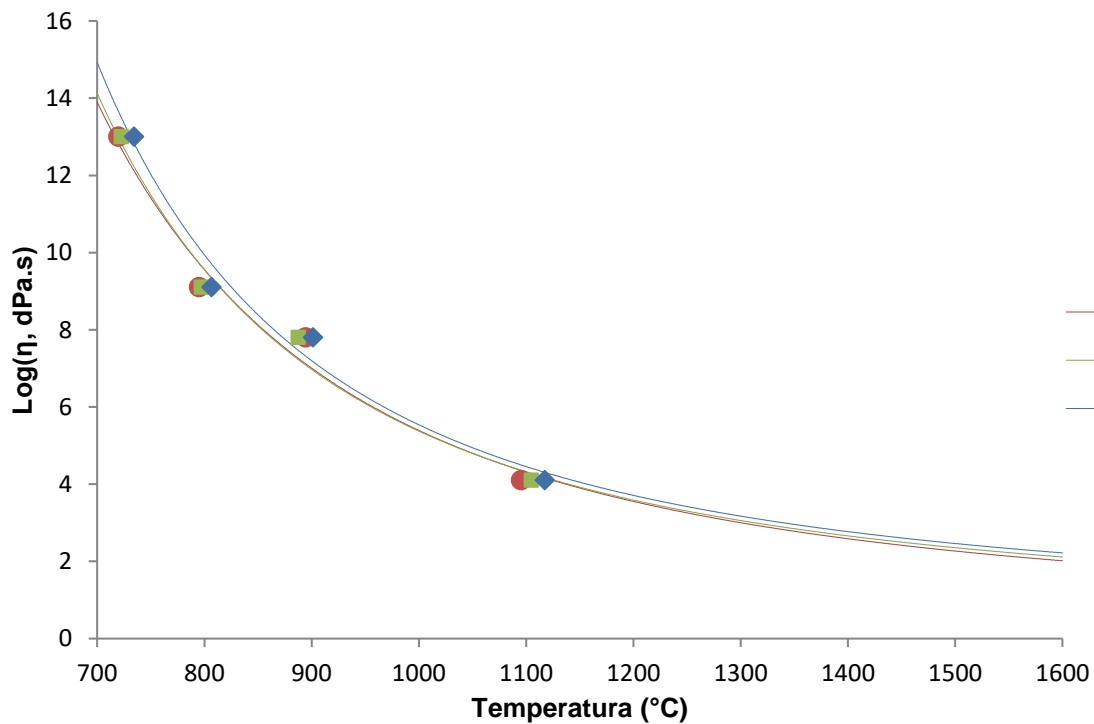


Figura 15 - Curvas de viscosidade em função da temperatura obtidas pelo modelo VFT dos vidros A20, A20B e A20Si com seus respectivos pontos característicos de viscosidade.



Os valores de viscosidade para os vidros com variação na relação entre boro e silício (Fig. 15) foram muito próximos, entretanto, percebeu-se que para a variação

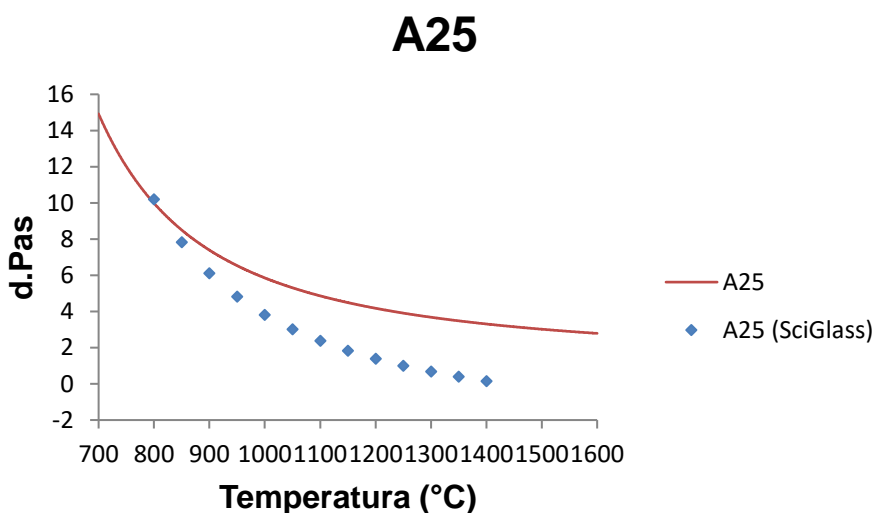
de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (Fig. 14) a tendência se mostrou proporcional à das curvas simuladas (Fig. 5), com o decréscimo da viscosidade junto a redução do teor deste óxido.

O vidro A15 foi o único que mostrou comportamento diferente dentre todos os vidros; até aproximadamente a temperatura de  $1000\text{ }^\circ\text{C}$  a viscosidade decresceu mais rápido, portanto pode-se dizer que é um vidro mais “curto” em relação aos demais para essa faixa de temperatura.

Com isso o teor de alumina aparenta exercer maior influência nos valores de viscosidade do material, em comparação com a relação  $\text{B}_2\text{O}_3$  e  $\text{SiO}_2$ .

A Figura 16 mostra o perfil de viscosidade pela equação de VFT do vidro A25 em comparação com a curva simulada no SciGlass. É notável que a curva semiempírica apresentou valores de viscosidade maiores com o aumento da temperatura. Esta disparidade demonstrou a dificuldade de simular dados de um vidro com composição complexa. A extrapolação para além do último ponto de referência utilizado para a curva (ponto de semiesfera ou fluxo, Tabela 6) tem menor relevância.

Figura 16 – Comparação da viscosidade obtida pelo modelo VFT e pela simulação com SciGlass para o A25



Também foi possível notar que a redução do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  em 5% reduziu significativamente a viscosidade para temperaturas acima de aproximadamente  $850\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig. 14).

A Tabela 8 apresenta os valores de viscosidade determinados nas curvas de VFT (Figs. 14 e 15) na temperatura de início de diminuição do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o vidro e o substrato de alumina ( $T_i$ ). Não se observou correlação entre a  $T_i$  e a

viscosidade nesta temperatura; por exemplo, os vidros A25 e A20B apresentaram viscosidades de  $10^{4,00}$  e  $10^{4,91}$  dPa.s nas respectivas temperaturas  $T_i$  de 1233 e 1040 °C. Estes resultados indicaram que o comportamento de molhabilidade dos vidros na alumina (Fig. 12) independeu da sua viscosidade, ao menos para a temperatura de início de diminuição do ângulo de contato ( $\theta$ ).

Tabela 8 - Valores de viscosidade determinados nas curvas de VFT (Figs. 14 e 15) na temperatura de início de diminuição do ângulo de contato ( $\theta$ ) entre o vidro e o substrato de alumina ( $T_i$ ) para os vidros preparados

Vidro	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	$T_i$ (°C)	$\eta_{T_i}$ (dPa.s)	Vidro	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	$T_i$ (°C)	$\eta_{T_i}$ (dPa.s)
A25	25	1233	$10^{4,00}$	A20B	1,00	1040	$10^{4,91}$
A20	20	1076	$10^{4,54}$	A20	0,82	1076	$10^{4,54}$
A15	15	1074	$10^{4,32}$	A20Si	0,67	1095	$10^{4,50}$

## 5.4 Compósitos de alumina infiltrada com os vidros

### 5.4.1 Características após infiltração e densidade

Das infiltrações realizadas em pré-formas de alumina, notou-se que depois do primeiro ciclo de infiltração as amostras demonstraram a capacidade de transmitir luz, comportamento contrário à opacidade apresentada pela pré-forma, o que se mostra como sendo um bom indício da infiltração do vidro. A Figura 17 mostra uma comparação do disco de alumina poroso e um infiltrado pelo vidro A20.

Figura 17 – Imagem mostrando a comparação entre um disco de alumina poroso, pré-forma (esquerda), e um disco infiltrado pelo vidro A20 (direita), ambos com 10 mm de diâmetro.



A Figura 18 apresenta os discos com vidro remanescentes das infiltrações antes de serem lixados para a remoção do excesso de vidro, exceto pelo disco infiltrado com o vidro A20Si, que apresentou comportamento semelhante ao A20B.

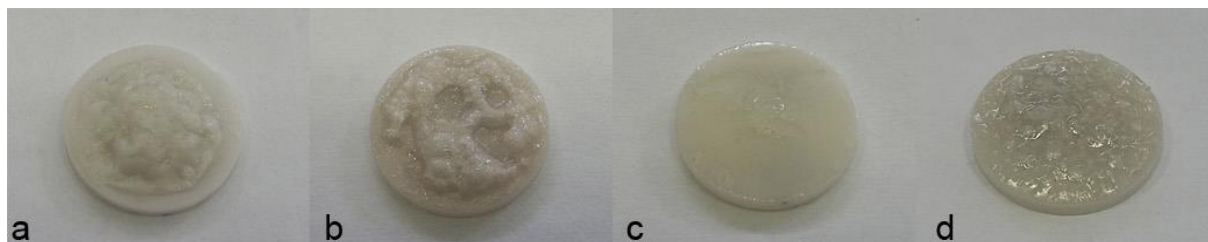


O vidro A25 retraiu em cima do disco (pré-forma de alumina), enquanto que os demais vidros se espalharam mais. Foi verificado que as regiões do disco não cobertas pelo vidro A25 ficaram opacas ao invés de translúcidas, como no resto da amostra, indicando que não houve infiltração nestas regiões; nos demais vidros o espalhamento foi maior e foi notável a uniformidade da passagem de luz ao longo de todo o disco; mesmo com luz natural foi perceptível que o material deixou de ser opaco.

Esse comportamento para o A25 se mostrou de acordo com os testes realizados no microscópio de aquecimento; na temperatura de 1200 °C ele não molhou o substrato, pois ainda se encontrava retraído e com alta viscosidade.

O vidro A15 foi o único que não apresentou o mesmo aspecto rugoso na superfície do vidro remanescente da infiltração encontrado nas outras amostras, tendo apresentado uma camada lisa de vidro; essa característica pode estar relacionada com o comportamento diferente quanto ao ângulo de contato representado na Figura 10.

Figura 18 – Imagens dos discos de alumina (10 mm de diâmetro) após o ciclo de infiltração dos vidros A25 (a), A20 (b), A15 (c) e A20B (d).



Para realizar os ensaios de caracterização, todos os compósitos foram infiltrados três vezes, para manter uma condição de igualdade. Após todos os ciclos de infiltração, o compósito infiltrado com o vidro A25 demonstrou boa uniformidade na translucidez.

De acordo com a porosidade dos corpos de prova da pré-forma de alumina e as densidades medidas pelo método de Arquimedes dos discos de vidro, foram calculadas as densidades teóricas dos compósitos, baseado na regra das misturas. Esses valores foram comparados com os dados de densidade dos compósitos, que também foi obtida pelo método de Arquimedes (Figs. 19 e 20).

Figura 19 – Densidades medidas e teóricas dos compósitos de alumina infiltrada com os vidros A25, A20 e A15

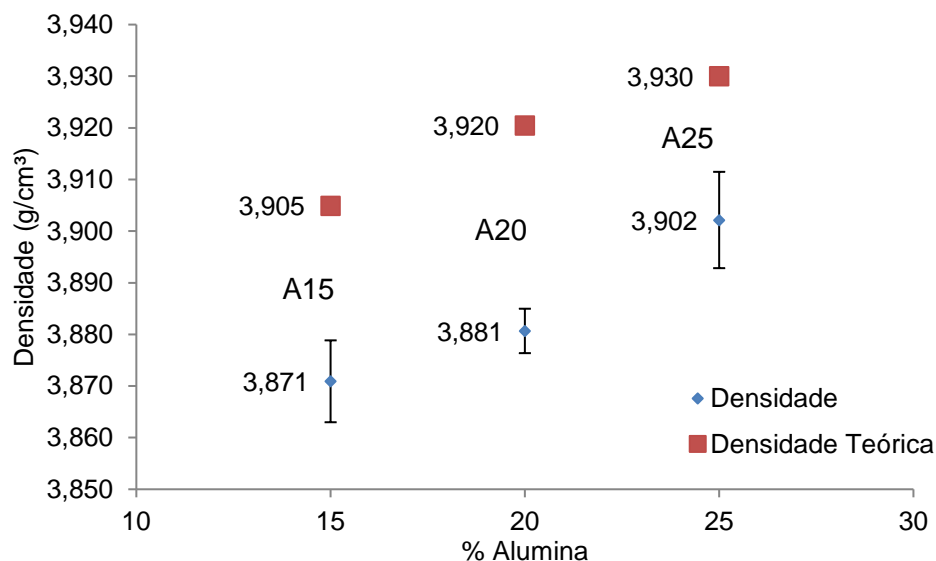
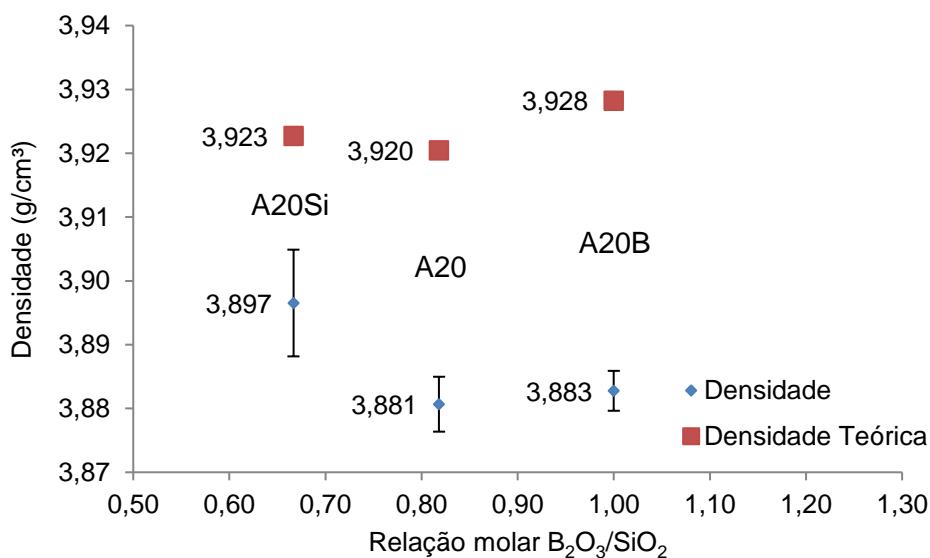


Figura 20 – Densidades medidas e teóricas dos compósitos de alumina infiltrada com os vidros A20, A20B e A20Si



As densidades, assim como nos discos de vidro, mostraram uma tendência de diminuição de acordo com a redução do teor de alumina e também pode ser atribuído à maior densidade do óxido de alumínio em relação ao  $SiO_2$  e o  $B_2O_3$ .

Em comparação com a densidade teórica, foi possível inferir os valores de densidade relativa e a porcentagem de poros remanescentes não infiltrados pelo vidro (Tabela 9). A densificação de todos os compósitos foi elevada (densidade de cerca de 99% da densidade teórica), mostrando que o processo de infiltração foi adequado para

todos os vidros; em decorrência, a porosidade residual nos compósitos foi de cerca de 1% ou menos.

Tabela 9 - Valores de densidade relativa (DR) e porosidade (P) dos compósitos infiltrados com os diferentes vidros

Vidro	%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	DR (%)	P (%)	Vidro	B <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /SiO <sub>2</sub>	DR (%)	P (%)
A25	25	99,3% ± 0,24%	0,7%	A20B	1,00	98,9% ± 0,08	1,2%
A20	20	99,0% ± 0,11%	1,0%	A20	0,82	98,8% ± 0,11	1,0%
A15	15	99,1% ± 0,02%	0,9%	A20Si	0,67	99,3% ± 0,21	0,7%

Observou-se que os valores de porosidade residual nos compósitos (Tabela 9) tiveram tendência inversa com o comportamento de molhabilidade dos vidros (Fig. 10). Na série de efeito do teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, a menor porosidade (0,7%) foi observada no compósito infiltrado com o vidro A25, que teve a curva de diminuição do ângulo de contato deslocado para maiores temperaturas em relação aos vidros A15 e A20, cujos compósitos apresentaram porosidade residual de cerca de 1%. Resultado similar foi observado na série do efeito da relação B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/SiO<sub>2</sub>, na qual o compósito infiltrado com o vidro A20Si apresentou porosidade menor (0,6%) em relação aos compósitos infiltrados com os vidros A20B e A20 (~1%), apesar do vidro A20Si de ter apresentado curva de diminuição do ângulo de contato deslocado para maiores temperaturas do que as dos vidros A20B e A20. Estes resultados não eram esperados, uma vez que é reconhecida a importância de ser ter baixo ângulo de contato (boa molhabilidade) do líquido no sólido a ser infiltrado para a preparação de compósitos (Saiz *et al.*, 2008; Wynblatt, 2008; Eustathopoulos, 2015).

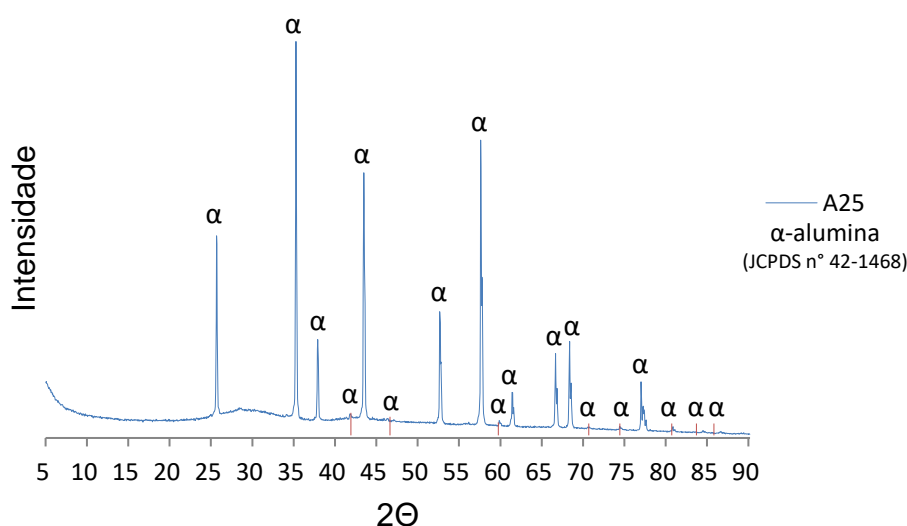
Um resultado surpreendente foi relacionado com o vidro A25. Na temperatura de infiltração de 1200 °C, o ângulo de contato deste vidro no substrato de alumina foi 104° (Fig. 10), o que resultaria em um valor de pressão capilar negativa pela equação de Laplace-Young (Eq. 1) e impossibilitaria a infiltração espontânea do vidro na pré-forma porosa de alumina. Entretanto, foi possível preparar o compósito com o vidro A25 com baixa porosidade, mostrando que efetivamente ocorreu uma adequada infiltração deste vidro na pré-forma porosa de alumina. Assim, não foi possível interpretar este comportamento com a teoria vigente sobre o efeito do ângulo de contato no processo de infiltração.

#### 5.4.2 Características microestruturais

Foi feita análise de difração de raios X (DRX) na superfície polida dos compósitos para verificar se os picos encontrados nos pós e discos de vidro seriam identificáveis, entretanto não foi possível detectá-los, uma vez que os sinais da pré-forma de  $\alpha$ -alumina foram muito intensos, suprimindo sinais fracos como as bandas que caracterizam o material vítreo. Ainda assim as bandas amorfas foram visíveis.

A Figura 21 mostra um exemplo de difratograma de raios X para o vidro B20. Os demais vidros apresentaram as mesmas características.

Figura 21 – Difratograma de raios X do compósito preparado com o vidro A25. Todos os picos foram identificados como sendo de  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (JCPDS n° 42-1468).



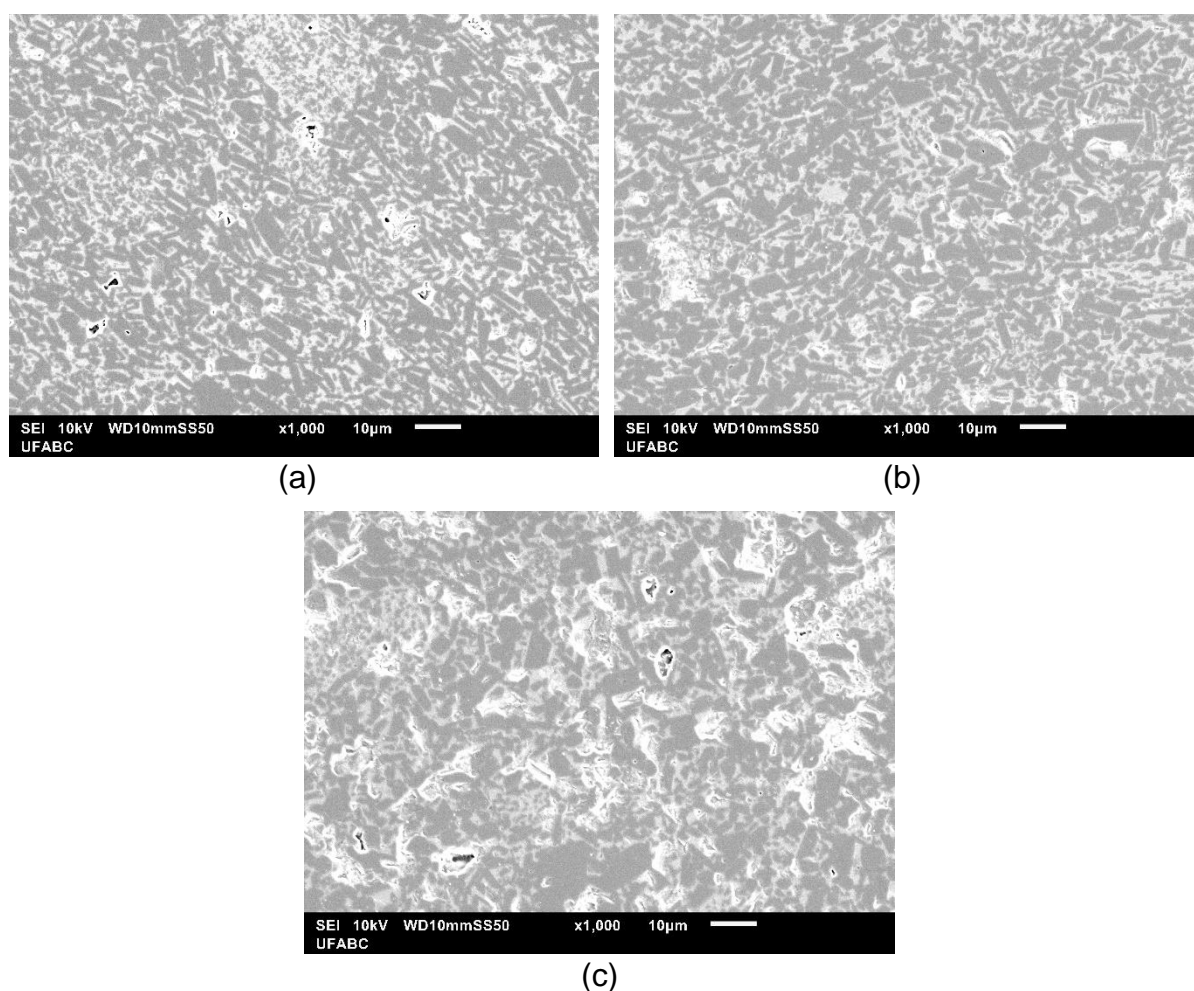
Os difratogramas de raios X dos compósitos mostraram apenas picos relacionados à fase  $\alpha$ -alumina, não tendo sido observados picos adicionais com indicação de formação de novas fases cristalinas durante o processo de infiltração do vidro na pré-forma de alumina.

As Figuras 22 e 23 apresentam micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV, imagens de elétrons secundários) de superfícies polidas dos compósitos preparados com os diferentes vidros. Nestas micrografias, as regiões de cor cinza escuro correspondem às partículas de  $\alpha$ -alumina, conforme análise de DRX, provenientes da pré-forma de alumina, as regiões de cor cinza claro

correspondem ao vidro infiltrado e as regiões de cor preta correspondem aos poros residuais.

Todos os compósitos apresentaram características microestruturais similares, com distribuição relativamente homogênea da fase de alumina entremeadas com a fase vítrea e alguns poros residuais não infiltrados pelo vidro. As partículas de alumina apresentaram-se em dois tamanhos distintos, sendo as partículas maiores de alguns micrômetros, muitas alongadas e com superfície facetada, e as partículas menores submicrométricas com forma aproximadamente isométrica.

Figura 22 – Micrografias de MEV dos compósitos preparados com os vidros A25 (a), A20 (b) e A15 (c).

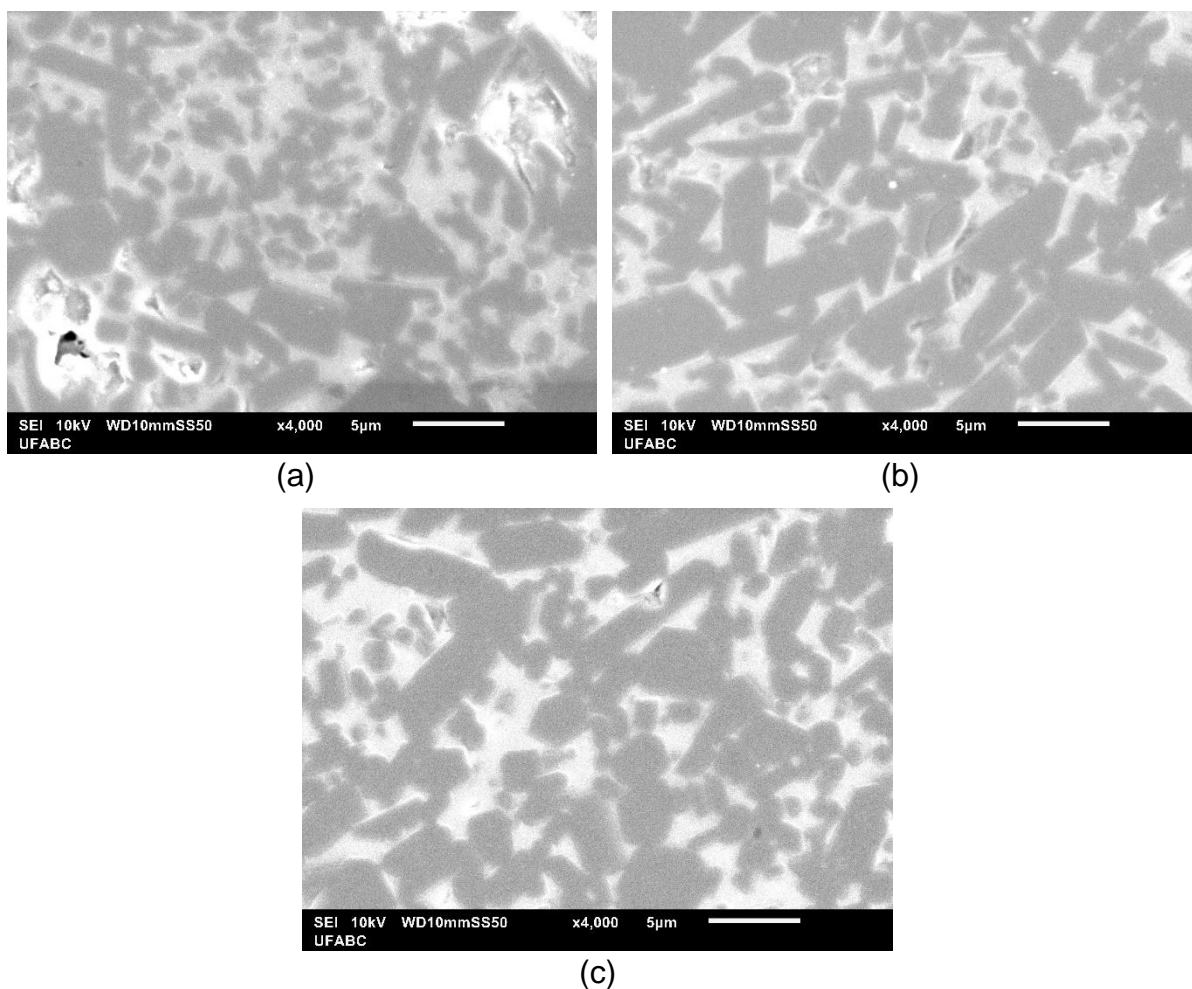


Nas micrografias de maior aumento (Fig. 23) observou-se em geral boa penetração da fase vítrea entre as partículas de alumina, até mesmo em regiões estreitas entre estas partículas, e interface alumina-vidro bem definida, sem vão (*gap*) entre a partícula e o vidro, indicando boa molhabilidade dos vidros sobre as partículas de alumina e, também, sugerindo que a interface é relativamente forte, uma vez que

tensões térmicas que surgem durante o resfriamento após a infiltração devido à diferença de coeficiente de expansão térmica entre as fases poderiam resultar em descolamento da interface.

Não foram identificadas nas microestruturas dos compósitos a formação de novas fases, em acordo com os resultados de DRX, e nem evidências de “ataque” (corrosão) das partículas de alumina pela fase vítrea independente da composição do vidro. Também foram observadas partículas de alumina interligadas, cujas ligações foram formadas durante a etapa de pré-sinterização da pré-forma de alumina, caracterizando os compósitos com microestrutura com fase interconectadas de alumina e vidro.

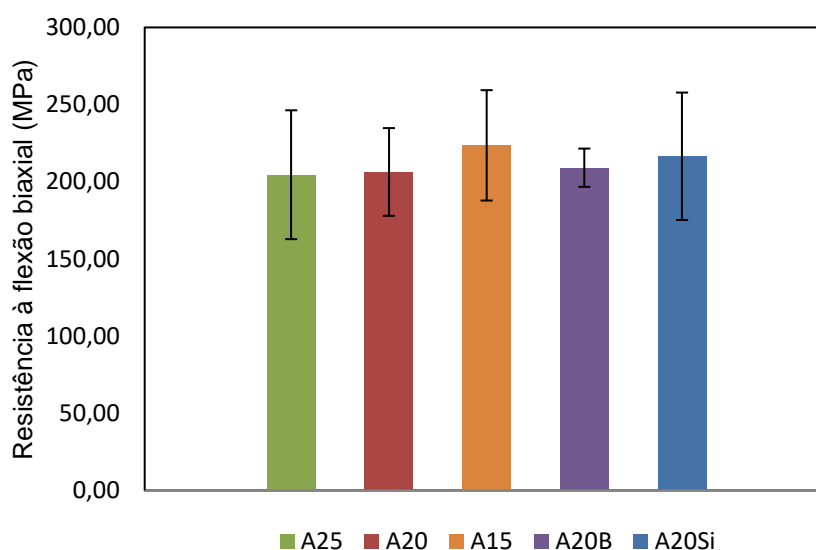
Figura 23 – Micrografias de MEV dos compósitos preparados com os vidros A20B (a), A20 (b) e A20Si (c).



### 5.4.3 Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio de flexão biaxial dos compósitos imersos em saliva artificial a 37 °C são apresentados na Figura 24. Não foram notadas diferenças significativas de resistência entre os compósitos preparados com os diferentes vidros; os ensaios resultaram em valor médio de 212 MPa, não diferindo muito do valor médio dos compósitos preparados por Chimanski (2013), com resistência à flexão de 223 MPa. Em comparação com os valores obtidos por Uçar *et al.* (2018), os valores são maiores, apesar de o diâmetro do punção de carregamento ser semelhante, a diferença de taxa de carregamento pode ter sido o principal motivo da disparidade de valores, uma vez que os ensaios deste trabalho foram feitos a 0,02 mm/min e o trabalho em comparação com 0,5 mm/min.

Figura 24 – Valores de resistência à flexão biaxial determinados em saliva artificial a 37 °C dos compósitos preparados com diferentes vidros.



A alta variabilidade de valores obtidos é uma característica comum das cerâmicas. Os valores relativamente baixos encontrados nestes ensaios também podem ser decorrentes do ambiente de ensaio, pois a saliva artificial e a temperatura de 37 °C simulam um ambiente crítico e mais próximo de uma situação clínica. Notou-se também que a dispersão dos valores do compósito preparado com o vidro A20B foi menor, mas não se encontrou uma explicação lógica para determinar o motivo.

Não foi possível encontrar correlações com a variação do teor de alumina ou da relação B/Si, o que sugeriu que a resistência à flexão do compósito não é muito sensível à composição do vidro.

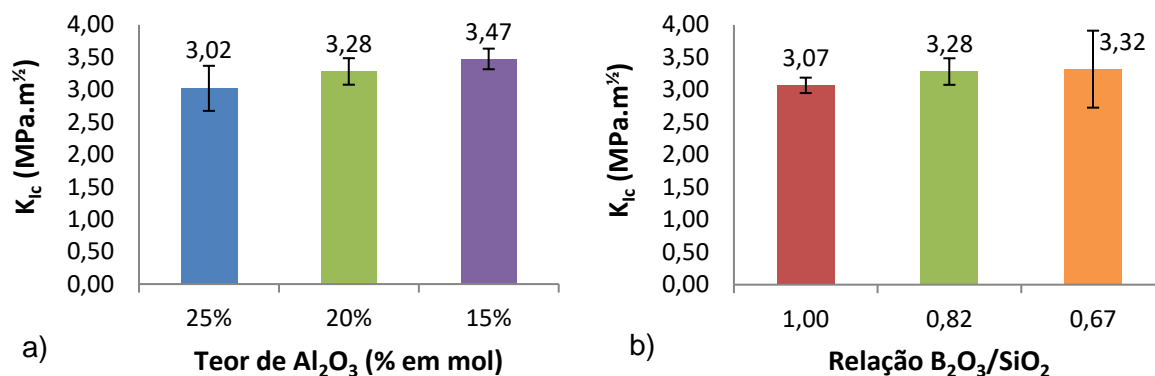
Os valores de  $K_{Ic}$  são apresentados na Figura 25; apesar de serem diretamente proporcionais com a redução de alumina e da relação B/Si, o desvio padrão mostra que não houve diferença significativa entre os valores, exceto entre os compósitos preparados com os vidros A25 ( $3,02 \pm 0,35$ ) e A15 ( $3,47 \pm 0,16$ ), que são estatisticamente diferentes.

Chimanski *et al.* (2015) realizou o mesmo método (fratura por indentação) para determinação de  $K_{Ic}$  que o realizado neste trabalho. A composição do vidro foi diferente,  $20SiO_2-25B_2O_3-25Al_2O_3-15La_2O_3-15TiO_2$ , comparável ao vidro A25, porém com 5% de  $B_2O_3$  em substituição ao  $SiO_2$ ; o valor de  $K_{Ic}$  do compósito obtido foi de  $4,06 MPa.m^{1/2}$ , relativamente maior do que o obtido com o compósito com o vidro A25, de  $3,02 MPa.m^{1/2}$ . Essa diferença de valores na tenacidade à fratura entre os dois trabalhos pode ser explicada de acordo com as características da pré-forma; a pré-forma deste trabalho foi produzida por técnica de colagem, enquanto que a de Chimanski *et al.* (2015) foi feita a partir de um bloco comercial preparado por prensagem e pré-sinterização para a técnica de usinagem por CAD/CAM.

A microestrutura das pré-formas são semelhantes, entretanto, Chimanski *et al.* (2015) utilizou blocos pré-sinterizados com porosidade de 25,5%, enquanto que neste trabalho, a pré-forma obtida por colagem apresentou aproximadamente 23,4% de porosidade, ou seja, após infiltrado o compósito apresentou menor fração de fase vítrea do que o do trabalho citado. Uma vez que a interface entre as fases do compósito está relacionada com os mecanismos de tenacificação do material, essa variação percentual das fases tem influência direta sobre os valores de  $K_{Ic}$ .



Figura 25 – Valores de tenacidade à fratura ( $K_{Ic}$ ) dos compósitos preparados com diferentes vidros: a) série de variação do teor de  $Al_2O_3$ ; e (b) série de variação de B/Si.

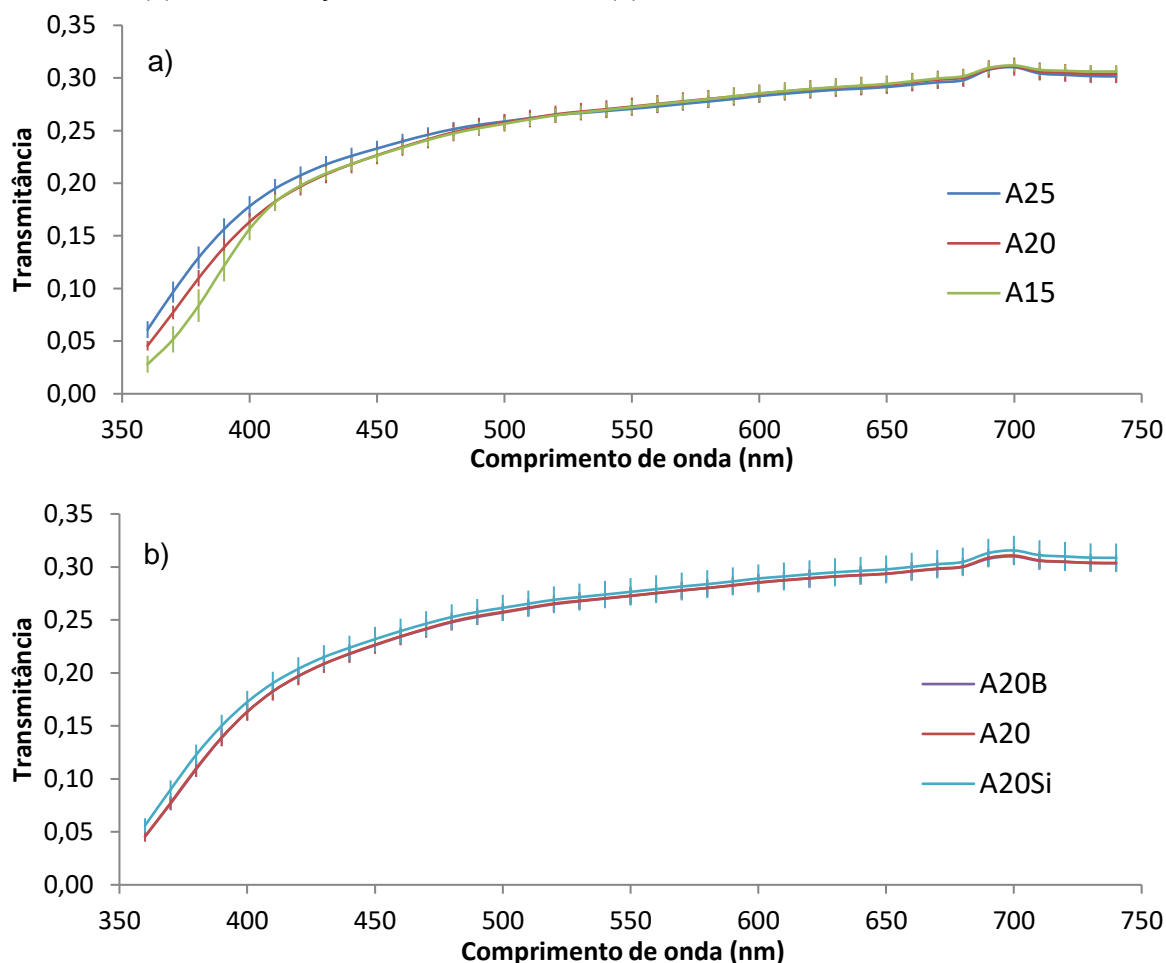


Assim como a resistência à flexão, a tenacidade à fratura do compósito não parece muito sensível à composição dos vidros estudados. Fora a fração de vidro, a distribuição dos tamanhos de partícula da alumina e o coeficiente de expansão térmica dos vidros podem afetar os valores de  $K_{Ic}$ .

#### 5.4.4 Propriedades ópticas

Todos os compósitos foram submetidos a um ensaio de espectrofotometria para medir a transmitância dos materiais. A Figura 26 mostra as diferenças dos valores de transmitância para compósitos preparados com valor decrescente do teor de alumina do vidro (a) e com variação na relação  $B_2O_3/SiO_2$  (b).

Figura 26 – Espectro de transmitância dos compósitos preparados com vidros com variação do teor de alumina (a) e com variação da razão  $B_2O_3/SiO_2$  (b).



Notou-se que na série de variação do teor de alumina nos vidros, os compósitos apresentaram a mesma tendência de transmitância e, em comprimento de onda ( $\lambda$ ) de 750 nm, possuíram valores de transmitância de aproximadamente 30%; entretanto os valores de transmitância foram menores com o decréscimo de  $\lambda$  e abaixo de 500 nm os valores médios de transmitância do compósito A25 passaram a se distanciar dos outros dois compósitos, e abaixo de 410 nm os compósitos A20 e A15 também se distanciaram; já abaixo de 380 nm todos os compósitos apresentaram valores de transmitância distintos uns dos outros, apesar de não ser muito significativo. Então para menores valores de  $\lambda$ , notou-se uma leve tendência de decréscimo da transmitância com a redução do teor de  $Al_2O_3$ .

Quanto aos compósitos preparados com vidros com variação na relação  $B_2O_3/SiO_2$  (A20B, A20 e A20Si), não foi possível dizer que houve diferenças significativas durante todo o espectro de transmissão, entretanto o perfil foi o mesmo para todos os vidros produzidos neste trabalho. Em 700 nm houve um pico de

transmissão, também verificado no trabalho de Chimanski (2013), que aparentemente é uma característica do material.

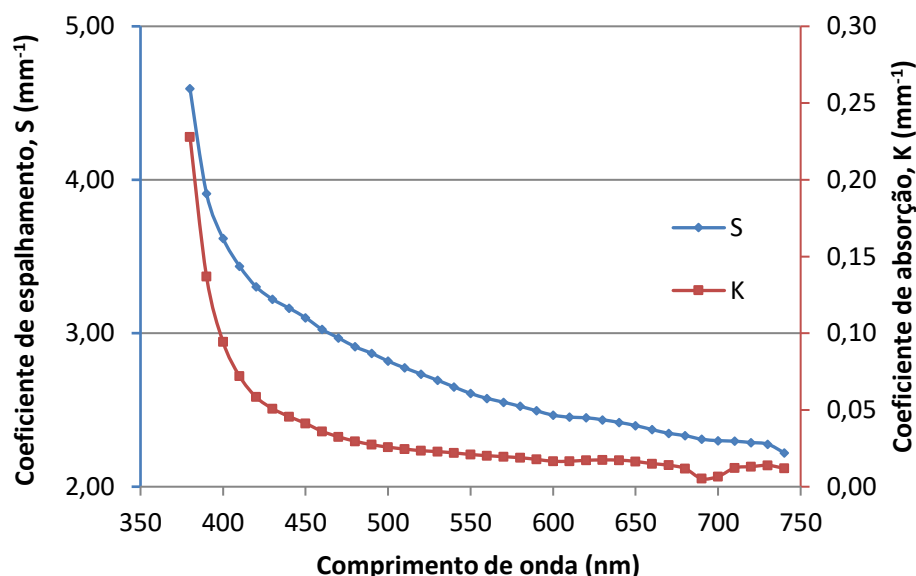
Em comparação com o trabalho de Pinto (2009), que realizou medidas de transmitância com o compósito In-Ceram Alumina, porém com o vidro comercial, as medidas de transmitâncias para um material com 1,00 mm de espessura foram maiores e o perfil da curva também foi diferente, pois os valores começaram a decrescer a partir de 550 nm e tenderam a 0% ao chegar a aproximadamente 400 nm, característica que se reflete na cor do material, que apresenta tons de marrom. A cor mais branca do material deste trabalho pode ser relacionada à menor absorção de tal região, que compreende a área violeta do espectro visível (Chimanski *et al.*, 2015).

Chimanski *et al.* (2015) fizeram a preparação de compósitos com vidro de composição  $20\text{SiO}_2\text{-}25\text{B}_2\text{O}_3\text{-}25\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}15\text{La}_2\text{O}_3\text{-}15\text{TiO}_2$ , comparável ao vidro A25; o compósito apresentou transmitância média de 20,1% enquanto que os compósitos obtidos neste trabalho apresentaram transmitância média de 24,7% a 25,5%. Desta forma, infere-se a possibilidade de os índices de refração dos vidros deste trabalho estarem mais próximos do índice de refração teórico da alumina. É possível afirmar que não houve diferença significativa de transmitância entre todos os vidros no espectro eletromagnético referente à luz visível.

A partir de medidas de refletância foram calculados os coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) dos compósitos; exemplos destes resultados estão representados na Figura 27. Todos os compósitos possuíram perfil similar ao da amostra representada (A25), incluindo o vale referente ao pico de transmissão aos 700 nm.

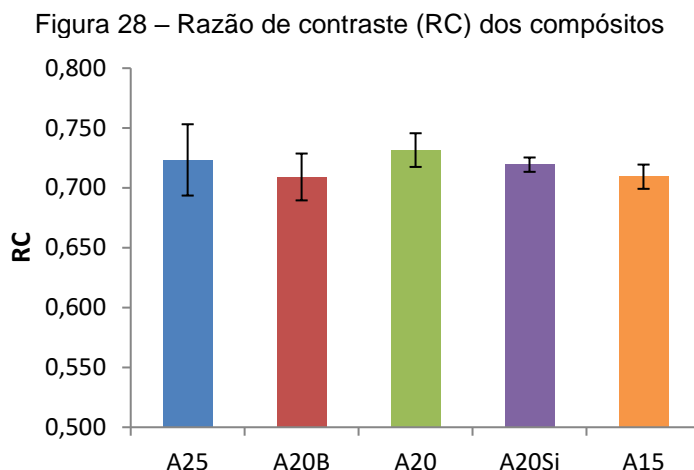
Entre os valores de coeficiente de espalhamento, houve correlação positiva apenas com o decréscimo do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ; a diferença entretanto foi discreta, sendo que ao longo do espectro do visível, o compósito feito com vidro A15 teve coeficiente de espalhamento (S), em média,  $0,24 \text{ mm}^{-1}$  acima do compósito A25. Tendo os maiores valores para S, consequentemente o compósito A15 apresentou a menor transmitância média dentre as 5 composições, em torno de 24,7%; já o compósito A20Si, que possuiu o maior valor médio de transmitância (25,5%), apresentou menor valor de S ao longo do espectro.

Figura 27 – Valores dos coeficientes de absorção (K) e espalhamento (S) em função do comprimento de onda para o compósito preparado com o vidro A25



O crescimento súbito dos coeficientes de espalhamento (S) e absorção (K) abaixo de 450 nm indicou que nesta região ambos foram responsáveis pela queda nos valores da transmitância. Se comparado com os resultados de Chimanski (2013) para o compósito feito com o mesmo vidro deste trabalho (A25), os valores de K foram próximos e os valores de S foram menores (aproximadamente  $2 \text{ mm}^{-1}$ ).

Os dados obtidos de razão de contraste (RC) decorrente das medidas de refletância são mostrados na Figura 28. Os valores inversos destes resultados também indicaram a translucidez dos compósitos. Além de os valores não apresentarem diferenças significativas em comparação com o vidro base (A25) e entre eles, não houve correlação direta entre as alterações composicionais e a razão de contraste, confirmando os resultados obtidos de transmitância.



As diferenças entre os valores de RC, apesar de sutis, se encontraram na faixa de variação do teor de óxido de alumínio na composição, mostrando a importância desse óxido no *design* de composições dos vidros visando alterar as propriedades ópticas como o índice de refração, embora com menor impacto se comparado com alterações composicionais envolvendo  $\text{La}_2\text{O}_3$  e  $\text{TiO}_2$  (Makishima *et al.*, 1978).

As diferenças não foram significativamente grandes e os compósitos mantiveram propriedades ópticas comparáveis com o preparado com o vidro A25. Se comparados a um compósito preparado com vidro comercial (Chimanski *et al.*, 2015), as propriedades dos compósitos preparados neste estudo foram melhores em termos de transmissão e razão de contraste, ou seja, mais translúcidas.

## 6 CONCLUSÕES

Os vidros boroaluminossilicatos contendo óxidos de lantânio e titânio estudados apresentaram comportamento similar de molhabilidade sobre substrato de alumina densa. Independente da composição do vidro, observou-se que o ângulo de contato  $\theta$  entre o vidro e a alumina manteve-se aproximadamente constante, geralmente acima de  $90^\circ$ , até atingir uma temperatura a partir da qual o ângulo de contato decresceu rapidamente em uma faixa estreita de temperatura (cerca de  $40^\circ\text{C}$ ) para valores menores que  $30^\circ$ .

A principal diferença observada de molhabilidade entre os vidros foi na temperatura de início de diminuição do ângulo de contato ( $T_i$ ). Esta diferença não foi decorrente da alteração da viscosidade dos vidros, pois as curvas de viscosidade em função da temperatura dos diferentes vidros foram próximas. A diminuição do teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e/ou o aumento da relação molar  $\text{B}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$  nos vidros favoreceu a molhabilidade pela diminuição da temperatura  $T_i$ .

Apesar de menor efeito que o de teor de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os resultados indicaram que o maior teor relativo de  $\text{B}_2\text{O}_3$  favorece a molhabilidade do vidro sobre a cerâmica de alumina. Este comportamento foi associado ao cátion de boro formar poliedros com ânions de oxigênio com menor conectividade (grupos  $[\text{BO}_3]^{3-}$ ) do que os tetraedros de Si (grupos  $[\text{SiO}_4]^{4-}$ ), o que tende a diminuir a energia superficial do vidro e favorece a molhabilidade.

Com todos os vidros estudados foi possível infiltrar espontaneamente a pré-forma de alumina (porosidade de 23,4%) a  $1200^\circ\text{C}$  para preparação de compósitos alumina-vidro. Apesar das diferenças no comportamento de molhabilidade dos diferentes vidros na alumina, em geral não foram observadas diferenças significativas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e ópticas dos compósitos preparados.

Os compósitos apresentaram elevada densificação, com porosidade residual de cerca de 1% ou menos. A microestrutura apresentou apenas as fases interpenetradas de alumina e vidro, além de poros residuais, sem a formação de novas fases. A penetração do vidro em regiões estreitas entre as partículas de alumina indicou boa molhabilidade dos vidros na alumina.

A resistência à flexão biaxial dos compósitos imersos em saliva artificial a  $37^\circ\text{C}$  variou pouco entre 205 e 224 MPa (média de 212 MPa) e sem diferenças

significativas entre os compósitos infiltrados com os diferentes vidros. A tenacidade à fratura,  $K_{Ic}$ , determinada pelo método da fratura por indentação também variou pouco entre os diferentes compósitos preparados. Um pequeno aumento de 15% no valor de  $K_{Ic}$ , entretanto, foi observado quando se diminuiu o teor de  $Al_2O_3$  no vidro de 25% ( $3,02 \pm 0,35 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ) para 15% ( $3,47 \pm 0,16 \text{ MPa.m}^{1/2}$ ). Os demais compósitos apresentaram tenacidade à fratura entre estes valores.

A transmitância de luz média na faixa do visível (360 a 740 nm) dos compósitos com 1 mm de espessura variou de 24,7% a 25,5%, não mostrando diferenças significativas com a variação do vidro. O espectro de transmitância foi similar em todos os compósitos e apresentou diminuição de valor com a diminuição do comprimento de onda, sendo a diminuição mais acentuada abaixo de cerca de 450 nm, com influência dos fenômenos de absorção e espalhamento, indicados por seus respectivos coeficientes. Os valores de razão de contraste (razão entre valores de reflectância com fundos preto e branco), medida indireta de translucidez, variaram de 0,71 a 0,73, confirmando os resultados de transmitância. Estes resultados indicaram que as variações na composição química dos vidros estudados tiveram pouca influência no índice de refração do vidro, não alterando significativamente a absorção e espalhamento na transmissão da luz nos compósitos.

As variações não significativas das propriedades mecânicas e ópticas foram decorrentes das microestruturas similares dos compósitos infiltrados com os diferentes vidros, principalmente a baixo porosidade residual.

Os resultados sugeriram que a molhabilidade dos vidros não tem efeito significativo nas características dos compósitos, ao menos nas condições deste estudo, o que contraria as teorias vigentes, as quais preveem que a pressão capilar é inversamente proporcional ao ângulo de contato, o que deveria ter favorecido a infiltração do líquido (vidro) na pré-forma porosa.

A vantagem observada do aumento da molhabilidade (diminuição do ângulo de contato) foi o melhor espalhamento do vidro sobre a pré-forma de alumina, o que possibilita uma infiltração mais homogênea ao longo de toda a seção da pré-forma, e é importante para a produção de compósitos com formas complexas como restaurações dentárias.

Em termos de comportamento, as amostras de vidro A20, A20B e A20Si apresentaram-se como opção para estudos futuros, demonstrando grande mudança de comportamento apenas com a redução de 5% de  $Al_2O_3$ , e aparentemente sendo

mais estável do que a composição A15, cujo vidro não estava uniforme em sua produção.



## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AKERMAN, M. A. **Natureza, estrutura e propriedades do vidro**. São Paulo: Centro Técnico de Elaboração do Vidro, CETEV, Saint-Gobain Vidros Brasil, novembro, 2000.

AMOROSO, A. P.; FERREIRA, M. B.; TORCATO, L. B.; PELLIZZER, E. P.; MAZARO, J.V.Q.; GENNARI FILHO, H. Cerâmicas odontológicas: propriedades, indicações e considerações clínicas. **Revista Odontológica de Araçatuba**, v. 33, n. 2, p. 19-25, 2012.

ANUSAVICE, K. J.; HOJJATIE, B. Stress distribution in metal-ceramic crowns with a facial porcelain margin. **Journal of Dental Research**, v. 66, n. 9, p. 1493-1498, 1987.

ARAÚJO, M. D.; MIRANDA, R. B. P.; FREDERICCI, C.; YOSHIMURA, H. N.; CESAR, P. F. Effect of fiber addition on slow crack growth of a dental porcelain. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 44, p. 85-95, 2015.

ASTM E1356. Test Method for Assignment of the Glass Transition Temperatures by Differential Scanning Calorimetry. **ASTM International**, 2014.

BALAKRISHNAN, A.; PANIGRAHI, B. B.; SANOSH, K. P.; CHU, M.-C.; KIM, T. N.; CHO, S.-J. Mechanical properties of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass-infiltrated Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 209, p. 5271-5272, 2009.

BALESTRA R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, F. V.; BORMIONUNES, C. Wetting behavior of Y<sub>2</sub>/AlN additive on SiC ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 26, p. 3881-3886, 2006.

BARSOUM, M. W. **Fundamentals of ceramics**. Singapore: McGraw-Hill, 1997.

BOTTINO, M. A.; SALAZAR-MAROCHO, S. M.; LEITE, F.P.P; VÁSQUEZ, V. C.; VALANDRO, L. F. Flexural strength of glass-infiltrated zirconia/alumina-based ceramics and feldspathic veneering porcelains. **Journal of Prosthodontics**, v. 18, p. 417-420, 2009.

CIE (COMISSION INTERNATIONALE DE L'ECLAIRAGE). **Colorimetry – Technical report**. CIE Pub. 15, 3<sup>a</sup> ed., 2004.

CHIANG, Y.-M., BIRNIE III, D. P., KINGERY, W. D. **Physical ceramics. Principles for ceramic science and engineering**. John Wiley & Sons, New York, 1997.

CHIMANSKI, A. **Desenvolvimento de biocompósitos cerâmicos infiltrados por vidro para aplicação em restauração dentária**. Dissertação (Mestrado), Universidade Federal do ABC, Santo André, 2013.

CHIMANSKI, A.; CESAR, P. F.; FREDERICCI, C.; YOSHIMURA, H. N. Evaluation of glass viscosity of dental bioceramics by the SciGlass information system. **Ceramics International**, v. 41, p. 10000-10009, 2015.

CHIMANSKI, A.; CAICHIOLO, J. M. P.; CESAR, P. F.; YOSHIMURA, H. N. Influence of multi-cycle infiltration on porosity and optical properties of glass-infiltrated alumina biocomposites for dental restorations. **Journal of Dental Science and Therapy**, v. 1, n. 1, p. 7-11, 2016.

CHIMANSKI, A.; CESAR, P. F.; YOSHIMURA, H. N. Effects of glass chemistry on the optical properties of highly translucent alumina-glass biocomposites for dental restorations. **Ceramics International**, v. 43, n. 16, p. 13970-13977, 2017.

DELLA-BONA, A.; MECHOLSKY Jr., J. J.; BARRETT, A. A.; GRIGGS, J. A. Characterization of glass-infiltrated alumina-based ceramics. **Dental Materials**, v. 24, p. 1568-1574, 2008.

DEZELLUS, O.; EUSTATHOPOULOS, N. Fundamental issues of reactive wetting by liquid metals. **Journal of Materials Science**, v. 45, n. 16, p. 4256-4264, 2010.

DIEGO, A. A.; SANTOS, C.; LANDIM, K. T.; ELIAS, C. N. Characterization of ceramic powders used in the InCeram system to fixed dental prosthesis. **Materials Research**, v. 10, n. 1, p. 47-51, 2007.

DU, L.-S.; STEBBINS, J. F. Network connectivity in aluminoborosilicate glasses: A high-resolution  $^{11}\text{B}$ ,  $^{27}\text{Al}$  and  $^{17}\text{O}$  NMR study. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 351, p. 3508-3520, 2005.

DUARTE, D. G. **Síntese e processamento de compósitos à base de alumina e zircônia com infiltração de fase vítrea para aplicações odontológicas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia Nuclear – Materiais) – Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, 2009.

EUSTATHOPOULOS, N. Wetting by liquid metals - application in materials processing: the contribution of the Grenoble group. **Metals**, v. 5, p. 350-370, 2015.

FONDRIEST, J. Shade matching in restorative dentistry. **International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry**, v. 23, n. 5, p. 466-479, 2003.

GARCIA-COROVILLA, C.; LOUIS, E.; NARCISO, J. Pressure infiltration of packed ceramic particulates by liquid metals. **Acta Materialia**, v. 47, p. 4461-4479, 1999.

GIORDANO, R. A.; PELLETIER, L.; CAMPBELL, S.; POBER, R. Flexural strength of an infused ceramic, glass ceramic, and feldspathic porcelain. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 73, n. 5, p. 411-418, 1995.

GOMES, E. A.; ASSUNÇÃO, W. G.; ROCHA, E. P.; SANTOS, P. H. Cerâmicas odontológicas: o estado atual. **Cerâmica**, v. 54, p. 319-325, 2008.

GOODKIND, R. J.; SCHWABACHER, W. B. Use of a fiber-optic colorimeter for in vivo color measurements of 2830 anterior teeth. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 58, n. 5, p. 535-542, 1987.

GRIGGS, J. A. Recent advances in materials for all-ceramic restorations. **Dental Clinics of North America**, v.51, p.713-727, 2007.

GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; SWAIN, M. V.; IRONSIDE, J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. **International Journal of Prosthodontics**, v. 15, n. 4, p. 339-346, 2002.

GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. **Dental Materials**, v. 20, p. 441-448, 2004.

GUEDES, S. **Efeitos da têmpera térmica e química em um dielétrico de vidro**. *Dissertação (Mestrado em Processos Industriais)* – Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de São Paulo, São Paulo, 124p., 2007.

GUERRA, C. M. F.; NEVES, C. A. F.; ALMEIDA, E. C. B.; VALONES, M. A. A; GUIMARÃES, R. P. Estágio das cerâmicas odontológicas. **International Journal of Dentistry**, v. 6, n. 3, p. 90-95, 2007.

GUESS, P. C.; SCHULTHEIS, S.; BONFANTE, E. A.; COELHO, P. G.; FERENCZ, J. L.; SILVA, N. R. F. A. All-ceramics systems: laboratory and clinical performance. **Dental Clinics of North America**, v. 55, p. 333-352, 2011.

HASEGAWA, A.; IKEDA, I.; KAWAGUCHI, S. Color and translucency of in vivo natural central incisors. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 83, n. 4, p. 418-423, 2000.

HEFFERNAN, M. J.; AQUILINO, S. A.; DIAZ-ARNOLD, A. M.; HASELTON, D. R.; STANFORD, C. M.; VARGAS, M. A. Relative translucency of six all-ceramic

systems. Part I: core materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n. 1, p. 4-9, 2002a.

HEFFERNAN, M. J.; AQUILINO, S. A.; DIAZ-ARNOLD, A. M.; HASELTON, D. R.; STANFORD, C. M.; VARGAS, M. A. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part II: core and veneer materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 88, n. 1, p. 10-15, 2002b.

IFTEKHAR, S.; GRINS, J.; EDEN, M. Composition-property relationships of the  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass system. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 356, p. 1043-1048, 2010.

IFTEKHAR, S.; GRINS, J.; GUNAWIDJAJA, P.N.; EDEN, M. Glass formation and structure-property-composition relations of the  $\text{RE}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (RE=La, Y, Lu, Sc) systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 8, p. 2429-2435, 2011.

JOHNSTON, W. M.; MA, T.; KENLE, B. H. Translucency parameter of colorants maxillofacial prostheses. **International Journal of Prosthodontics**, v. 8, n. 1, p. 79-86, 1995.

JOINER, A. Tooth colour: a review of the literature. **Journal of Dentistry**, v. 32, p. 3-12, 2004.

KOČÁRKOVÁ, H. **Stability of glass foams: experiments at the bubble scale and on vertical film**. Université Paris-Est, 2011. <NNT:2011PEST1092>. HAL archives-ouvertes.fr. <https://tel.archives-ouvertes.fr/tel-00664444/document>

KELLY, J.R. Dental ceramics: current thinking and trends. **Dental Clinics of North America**, v. 48, p. 513-530, 2004.

KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to ceramics**, ed. 2, John Wiley and Sons, Nova York, 1976.

KURSOGLU, P.; MOTRO, P. F. K.; KAZAZOGLU, E. Translucency of ceramic material in different core-veneer combinations. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 113, p. 43-53, 2015.

LAND, C. Porcelain dental art. **The Dental Cosmos**, v. 45, n. 6, p. 437-444, 1908.

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**, v. A341, p. 98-105, 2003.

LEE, D. Y. Optical, mechanical properties and infiltration rate of spinel/zirconia-glass dental composites prepared by melt infiltration. **Journal of Materials Science**, v. 39, p. 3141-3145, 2004.

LEE, S. J.; KRIVEN, W. M. Shrinkage-free alumina-glass dental composites via aluminum oxidation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 80, p. 2141-2147, 1997.

LIM, E.-U.; KIM, B.-S.; LEE, J.-H.; KIM, J.-J. Characterization of the low temperature firing BaO-B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> glass: the effect of BaO content. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, p. 825-829, 2007.

LIM, H.-N.; BIN, Y.; LEE, Y.-K. Spectroradiometric and spectrophotometric translucency of ceramic materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 104, n. 4, p. 239-246, 2010.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S. Wetting behavior of silicon nitride ceramics by Ti-Cu alloys. **Ceramics International**, v. 34, p. 305-309, 2008.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; PANDOLFELLI, V. C. Artigo revisão: uso da molhabilidade na investigação do comportamento de corrosão de materiais refratários. **Cerâmica**, v. 54, p. 174-183, 2008.

LUZ, A. P.; RIBEIRO, S.; DOMICIANOM V. G.; BRUTI, M. A. M.; PANDOLFELLI, V. C. Avaliação do molhamento da matriz de concreto refratário (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiC-SiO<sub>2</sub>-C) por escórias sintéticas contendo distintos teores de MgO. **Cerâmica**, v. 58, p. 144-150, 2012.

MAGNE, P.; BELSER, U. Esthetic improvements and in vitro testing of in-ceram alumina and spinel ceramic. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 10, n. 5, p. 459-466, 1997.

MAKISHIMA, A.; TAMURA, Y.; SAKAINO, T. Elastic moduli and refractive index of aluminosilicate glasses containing Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and TiO<sub>2</sub>. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 5-6, p. 247-249, 1978.

MAURO, J. C.; ZANOTTO, E. D. Two centuries of glass research: historical trends, current status, and grand challenges for the future. **International Journal of Applied Glass Science**, v. 5, n. 3, p. 313-327, 2014.

MECHOLSKY, J. J. Fracture mechanics principles. **Dental Materials**, v. 11, p. 111-112, 1995.

MORTENSEN, A.; CORNEI, J. A. On the infiltration of metal matrix composites. **Metallurgical Transactions**, MA, p. 1160-1163, 1987.

MOTTA, F. V.; BALESTRA, R. M.; RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P. Wetting behavior of SiC Ceramics Part I.  $E_2O_3/Al_2O_3$  additive system. **Materials Letters**, v. 58, p. 2805-2809, 2004.

MUGONI, C; LICCIULLI, A.; DISO, D; SILIGARDI, C. Lanthanum glass infiltrated alumina/alumina composites for dental prosthetic applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, part A, p. 13090-13099, 2015.

O'BRIEN, W. J.; JOHNSTON, W. M.; FANIAN, F. Double-layer color effects in porcelain systems. **Journal of Dental Research**, v. 64, n. 6, p. 940-943, 1985.

PAN, Y.; BAPTISTA, J. L. The infiltration of cobalt silicides into silicon carbide preforms. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, p. 201-207, 1998.

PAN, Y.; YI, X. S.; BAPTISTA, J.L. Knetic study of cobalt silicide infiltration into silicon carbide preforms. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 12, p. 3459-3465, 1999.

PARMELEE, C. W.; HARMAN, C. G. The effect of alumina on the surface tension of molten glass. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 20, p. 224-230, 1937.

PROBSTER, L.; DIEHL, J. Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. **Quintessence international**, v. 23, n. 1, p. 25-31, 1992.

RAHAMAN, M.N. **Ceramic processing and sintering**, 1<sup>a</sup> Ed., *Marcel Dekker*, Nova York, EUA (1995) 770.

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.

RIBEIRO, S.; TAGUCHI, S. P.; MOTTA, R. M.; BALESTRA, R. M. The wettability of SiC ceramics by molten  $E_2O_{3(ss)}/AlN$  ( $E_2O_{3(ss)}$  = solid solution of rare earth oxides). **Ceramics International**, v. 33, p. 527-530, 2007.

SAIZ, E.; CANNON, R. M.; TOMSIA, A. P. High-temperature wetting and the work of adhesion in metal/oxide systems. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 197-226, 2008.

SCHERRER, S. S; DENRY, I. L.; WISKOTT, H. W. A. Comparison of three fracture toughness testing techniques using a dental glass and a dental ceramic. **Dental Materials**, v. 14, p. 246-255, 1998.

SEGUI, R. R; DENRY, I. L; RESENSTIEL, S. F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 74, p. 145-150, 1995.

SIDDIQI, N; BHOI, B; PARAMGURU, R. K; SAHAJWALLA, V; OSTROVSKI, O. Slag-graphite wettability and reaction kinetics – part 2. Wettability influenced by reduction kinetics. **Ironmaking Steelmaking**, v. 27, n. 5, p. 367-372, 2000.

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.

SHELBY, J. E. **Introduction to glass science and technology**. Ed. 2, Reino Unido: Royal Society of Chemistry, 2005.

SHI, S.; ZHANG, Q.; WANG, G.; LI, Y.  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  glass-infiltrated 3Y-TZP all-ceramic composite for dental restorative application. **Progress in Natural Science: Materials International**, v. 22, n. 3, p. 224-230, 2012.

SPEAR F.; HOLLOWAY, J. Which all-ceramic system is optimal for anterior esthetics? **Journal of American Dental Association**, v. 139, p. 19S-24S, 2008.

STÁBILE, F. M.; PICCICO, M.; SERRA, M. F.; RAFTI, M.; SÚAREZ, G.; RENDTORFF, N. M. Viscosity and thermal evolution of density and wetting angle of a commercial glaze by means of hot stage microscopy. **Procedia Materials Science**, n. 9, p. 563-570, 2015.

TAN, S. C.; CHAI, J.; WOZNIAK, W. T.; TAKAHASHI, Y. Flexural strength of a glass-infiltrated alumina dental ceramic incorporated with silicon carbide whiskers. **International Journal of Prosthodontics**, v. 14, n. 4, p. 350-354, 2001.

TEN BOSCH, J. J.; COOPS, J. C. Tooth color and reflectance as related to light scattering and enamel hardness. **Journal of Dental Research**, v. 74, n. 1, p. 374-380, 1995.

TRUMBLE, K. P. Spontaneous infiltration of non-cylindrical porosity: close-packed spheres. **Acta Materialia**, v. 46, n. 7, p. 2363-2367, 1998.

UÇAR, Y; MERİÇ, I. A; EKREN, O. Layered manufacturing of dental ceramics: fracture mechanics, microstructure, and elemental composition of lithography-sintered ceramic. **Journal of Prosthodontics**, V. 00, p. 1-9.

VARSHNEYA, A. K. **Inorganic glasses**. 2 ed. New York: Alden Group, 2006.

VICHI, A.; FERRARI, M.; DAVIDSON, C. L. Influence of ceramic and cement thickness on the masking of various types of opaque posts. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 83, n. 8, p. 412-417, 2000.

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, p. 1108-1113, 2007.

WATCHMAN, J. B. **Mechanical properties of ceramics**. Nova York: John Wiley & Sons, 1996.

WYNBLATT, P. Interfacial segregation effects in wetting phenomena. **Annual Review of Materials Research**, v. 38, p. 173-196, 2008.

WOLF, W. D.; FRANCIS, L. F.; LIN, C. P.; DOUGLAS, W. H. Melt-infiltration processing and fracture toughness of alumina-glass dental composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, p. 2691-2694, 1993.

YILMAZ, H.; AYDIN, C.; GUL, B. E. Flexural strength and fracture toughness, of dental core ceramics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 98, n. 2, p. 120-128, 2007.

YOSHIMURA, H. N.; CESAR, P. F. **Strengthening dental porcelains by ion exchange process**. In: *Ion Exchange: Studies and Applications*, Ed. A. Kilislioglu. Rijeka: InTech, 2015. Cap. 7: 165-195.

YOSHIMURA, H. N.; CHIMANSKI, A.; CESAR, P. F. Systematic approach to preparing ceramic-glass composites with high translucency for dental restorations. **Dental Materials**, v. 31, n. 10, p. 1188-1197, 2015.

YOSHIMURA, H. N.; GOLDENSTEIN, H. Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 2, p. 293-303, 2009.

YU, B.; AHN, J.-S.; LEE, Y.-K. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 67, p. 57-64, 2009.

ZHU, Q.; WITH, G.; DORTMANS, L. J. M. G; FEENSTRA, F. Near net-shape fabrication of alumina glass composites. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 25, n. 5, p. 633-638, 2005.



## APÊNDICE A – Exemplo de imagens da microscopia de aquecimento

### A25

