

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DE CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA E DE
ALUMINA-FELDSPATO EM MEIO DE ÁCIDO ACÉTICO (4%)**

Aisha de Souza Gomes Stumpf

Tese para obtenção do título de Doutor em Engenharia

Porto Alegre

2009

MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO GRANDE DO SUL
Escola de Engenharia
Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais
PPGEM

**COMPORTAMENTO MECÂNICO DE CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA E DE
ALUMINA-FELDSPATO EM MEIO DE ÁCIDO ACÉTICO (4%)**

Aisha de Souza Gomes Stumpf
Cirurgiã-Dentista

Proposta de tese apresentada ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais – PPGEM, como parte dos requisitos para a obtenção do título de Doutor em Engenharia.

Área de concentração: Ciência e Tecnologia dos Materiais.

Porto Alegre
2009

Esta tese foi julgada para obtenção do título de Doutor em Engenharia, na área de concentração de Ciência e Tecnologia dos Materiais e aprovada em sua forma final, pelo Orientador e pela Banca Examinadora do Curso de Pós-Graduação.

Orientador: Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Co-orientadora: Prof^a. Dra. Karina Santos Mundstock

BANCA EXAMINADORA:

Prof^a. Dra. Juliane Vicenzi – CAPES - UFRGS

Prof^a. Dra. Sandra Mara Oliveira Einloft - PUCRS

Prof^a. Dra. Susana Maria Werner Samuel - UFRGS

Prof. Dr. Carlos Pérez Bergmann
Coordenador do PPGEM

SUMÁRIO

LISTA DE TABELAS	VI
LISTA DE FIGURAS	VII
ABSTRACT.....	XII
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS.....	6
2.1 OBJETIVO GERAL	6
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	6
3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA	7
4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	8
4.1 BIOMATERIAIS	8
4.1.1 <i>Biomateriais na Odontologia</i>	9
4.2 <i>Materiais cerâmicos para uso odontológico</i>	10
4.2.2 <i>Desvantagens</i>	14
4.2.2.1 <i>Desgaste</i>	14
4.2.2.2 <i>Resistência friccional</i>	14
4.2.2.3 <i>Adesão ao esmalte e remoção dos acessórios ortodônticos</i>	15
4.2.2.4 <i>Fratura</i>	15
4.3 <i>Microestrutura de Materiais Cerâmicos</i>	17
4.3.1 <i>Formação da microestrutura: Processo de Sinterização</i>	17
4.3.2 <i>Controle da Microestrutura</i>	21
4.4 COMPORTAMENTO MECÂNICO DE MATERIAIS CERÂMICOS	23
4.4.1 <i>Resistência mecânica e à fratura</i>	23
4.4.3 <i>Ensaio para Determinação de K_{IC}</i>	28
4.5 <i>Alumina odontológica: microestrutura e propriedades</i>	31
4.4.6 AMBIENTE INTRA-ORAL	35
5. MATERIAIS E MÉTODO.....	42

5.1 MATERIAIS	43
5.1.1 Alumina	43
5.1.2 Feldspato	44
5.2 MÉTODOS	46
5.2.1 <i>Fabricação dos Corpos-de-Prova</i>	46
5.2.1.1 Formulação	46
5.2.1.2 Conformação	47
5.2.1.3 Secagem	47
5.2.1.4 Queima	48
5.2.2 <i>Ataque por solução de ácido acético (4%)</i>	48
5.2.3 <i>Caracterização dos corpos cerâmicos</i>	50
5.2.3.1 Porosidade aparente, densidade aparente e porosidade total	50
5.2.3.2 Resistência Mecânica à Flexão e Determinação de K_{Ic}	52
5.2.3.3 Análise microestrutural	54
5.2.3.4 Área Superficial Específica	54
5.2.3.5 Difração de raios X	54
5.2.3.6 Espectroscopia por Absorção Atômica	54
5.3 ERRO DAS MEDIDAS EXPERIMENTAIS	55
5.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA	55
6. RESULTADOS E DISCUSSÃO	56
7. CONCLUSÕES	82
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	84
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	85

LISTA DE TABELAS

Tabela 5.1 Análise granulométrica por difração a laser da alumina A-2G.....	44
Tabela 5.2 Composição química por fluorescência de raios X do feldspato (em óxidos).....	45
Tabela 5.3 Análise granulométrica por difração a laser do feldspato.....	46
Tabela 5.4: Formulações investigadas em função de sua porcentagem em massa.	46
Tabela 6.1 Concentração de elementos (%) nas amostras AF5 sinterizadas a 1600°C antes e depois do ataque por ácido acético e AF5 sinterizadas a 1700°C depois do ataque por ácido acético.	65
Tabela 6.2. Comparação da área superficial específica (ASE), volume total de poros e raio médio dos poros dos corpos cerâmicos AF0 (sinterizados a 1700°C) e AF100 antes e após ataque por ácido acético.....	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 4.1 - Crescimento subcrítico de trincas em ambientes úmidos para vidro. Fonte: Freiman (1984).....	39
Figura 4.2 - Modelo de crescimento subcrítico de trincas em ambientes úmidos para alumina. Fonte: Freiman (1984)	40
Figura 5.1 Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.....	42
Figura 5.2. Análise cristalográfica por difração de raios-x da alumina A-2G ALCOA. A análise mostra a presença das fases coríndon (Al_2O_3) e diaoidoita ($NaAl_{11}O_7$)....	43
Figura 5.3 Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina A-2G. Tamanho médio de partícula: $4\mu m$	44
Figura 5.4 Distribuição granulométrica por difração a laser do feldspato. Tamanho médio de grão: $20\mu m$	45
Figura 5.5. Curva de queima com temperatura máxima de (a) $1700^\circ C$; (b) $1600^\circ C$ e c) $1300^\circ C$ e $1160^\circ C$	50
Figura 5.6 – Resistência mecânica à flexão: (A) Representação esquemática do corpo-de-prova (quatro pontos); (B) momento fletor do corpo-de-prova submetido ao ensaio.....	53
Figura 5.7. Diagrama esquemático de um corpo-de-prova com um entalhe.....	53
Figura 6.1. Resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da exposição ao ácido acético e quantidade de feldspato nas amostras sinterizadas a $1600^\circ C$ e $1700^\circ C$ (a); e para as amostras sinterizadas a $1600^\circ C$, $1700^\circ C$ e $1300^\circ C$ (b).....	56
Figura 6.2 Imagens por MEV comparando amostras AF0 e AF5 sinterizadas a $1600^\circ C$, destacando o efeito da adição de feldspato na formação da microestrutura dos corpos cerâmicos.	59
Figura 6.3 Imagem de microscopia óptica da região de fratura de corpos cerâmicos AF0- $1600^\circ C$ (a) e AF10- $1700^\circ C$ (b), destacando-se a formação de fase vítrea e redução de porosidade de a para b.....	60
Figura 6.4 K_{IC} em função da quantidade de feldspato e exposição ao ácido acético para corpos cerâmicos queimados a 1600 e $1700^\circ C$ (a) e a 1600 , 1700 e $1300^\circ C$ (b)	61

Figura 6.5 Esquemáticamente: acúmulo de fase vítrea nas regiões de contato entre os grãos da fase vítrea.....	62
Figura 6.6 Imagens (MEV) de amostras AF5 sinterizadas a 1600°C antes (a) e após (b) ataque por ácido acético e AF5 sinterizadas a 1700°C após ataque por ácido acético (c).....	64
Figura 6.7 Mapeamento dos elementos químicos de amostra AF5, sinterizada a 1600°C antes e após ataque por ácido acético e AF5, sinterizada a 1700°C, após ataque por ácido acético.	66
Figura 6.8 – Concentração de íons no lixiviado dos corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C, 1300°C e 1160°C (a) e sinterizados a 1700°C, 1300°C e 1160°C (b).....	68
Figura 6.9 – Concentração de íons no líquido lixiviado de AF0-1700°C e AF100-1160°C (em barras cerâmicas e pó).....	70
Figura 6.10 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF0 a 1700°C (a) e AF0 a 1600°C (b).	71
Figura 6.11 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF1 a 1700°C (a) e AF1 a 1600°C (b).	72
Figura 6.12 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF5 a 1700°C (a) e AF5 a 1600°C (b).	73
Figura 6.13 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF10 a 1700°C (a) e AF10 a 1600°C (b).....	74
Figura 6.14 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF40 (a) e AF100 (b).	75
Figura 6.15 Relação entre a quantidade de porosidade, quantidade de feldspato, exposição ao ácido acético e resistência mecânica nos diferentes grupos.....	76
Figura 6.16. Comparação da resistência mecânica e porosidade tabuladas na curva proposta por Kingery para cerâmicas de alumina no ar (a) e ácido acético (b).....	78
Figura 6.17 Microestrutura de corpos cerâmicos sinterizados a 1600 e 1700°C após ataque por ácido HF (100X magnificação).	80
Figura 6.18 Microestrutura de corpos cerâmicos sinterizados a 1600 e 1700°C após ataque por ácido HF (4000X magnificação).....	81

LISTA DE SÍMBOLOS E ABREVIATURAS

ASE – área superficial específica

E – modulo de elasticidade

K_{IC} – tenacidade à fratura

K – resistência à fratura

MFLE – mecânica da fratura linear-elástica

MFEP – mecânica da fratura elasto-plástica

MEV – microscopia eletrônica de varredura

EDS – energy dispersive spectrometer

PVA – álcool polivinílico

PEG – polietilenoglicol

P_s - peso seco

P_u – peso úmido

P_i – peso imerso

P_{ap} – porosidade aparente

ρ_{ap} – densidade aparente

$\rho_{liquido}$ – densidade do líquido

ρ_c – densidade do compósito

f_i – fração em volume de cada constituinte

ρ_i – densidade de cada constituinte

P_{total} – porosidade total

σ – tensão máxima de ruptura

γ - energia superficial específica

P – carga máxima aplicada

b – base do corpo-de-prova

d – altura do corpo-de-prova

c – tamanho da trinca

l – distância entre os apoios superiores do aparato de quatro pontos

L - distância entre os apoios inferiores do aparato de quatro pontos

C_o – tamanho inicial do entalhe

T – temperatura

Δ – variação

W – espessura do corpo-de-prova

y – fator de forma da MFLE

RESUMO

O objetivo deste estudo foi analisar as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de alumina e alumina-feldspato quando expostas a um meio agressivo (ácido acético 4%). Os corpos cerâmicos de alumina, contendo diferentes quantidades de feldspato (0, 1, 5, 10, 40 ou 100%), foram sinterizados a 1160, 1300, 1600 ou 1700°C. Os espécimes foram divididos em três grupos de acordo com o tamanho do entalhe infligido (0, 30 ou 50% da largura do corpo-de-prova). Metade dos corpos cerâmicos foi exposta a uma solução de ácido acético a 4%. Os corpos cerâmicos sem e após ataque foram submetidos a ensaios para a determinação da resistência mecânica e do K_{IC} ; (por flexão a 4-pontos), área superficial (BET) e porosidade (método de Arquimedes). A microestrutura foi investigada por microscopia óptica e eletrônica de varredura, incluindo mapeamento por EDS, para a determinação da presença e distribuição de elementos químicos de interesse (C, O, Al, Si, K, Na, Mg). A solução lixiviada pelo ataque por ácido acético foi analisada para a determinação da concentração dos íons (Na^+ , Al^{+3} , Si^{+4} e K^+).

Os resultados mostraram que os corpos cerâmicos sinterizados a 1700°C, quando expostos ao ácido acético, diminuem sua resistência mecânica. Para os corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C a resistência mecânica não foi alterada. Nessas amostras, o K_{IC} até aumentou após a exposição ao ácido acético. O ataque por ácido acético causou aumento na área superficial específica e do volume total de poros, o que foi confirmado pela concentração de íons na solução lixiviada pelo ataque por ácido acético.

A fase vítrea, mesmo em pequenas quantidades, auxilia os corpos cerâmicos à base de alumina-feldspato a adquirir as propriedades mecânicas similares, ou até melhores, do que os corpos cerâmicos de alumina, dependendo da temperatura de sinterização. Isso sugere que é possível aperfeiçoar a formulação e a temperatura de queima de cerâmicas baseado na introdução de fase vítrea na microestrutura dos materiais, a fim de enfrentarem o rigor do ambiente oral.

Palavras-Chaves: Materiais Dentários, Ciências dos Materiais; Mecânica da Fratura; Cerâmicas Odontológicas; Alumina; Feldspato.

ABSTRACT

This study investigates the mechanical properties of alumina-feldspar based ceramics when exposed to an aggressive environment (acetic acid 4%). Alumina ceramics containing different concentrations of feldspar (0, 1, 5, 10, 40 or 100%) were sintered at one of the temperatures 1160, 1300, 1600, or 1700°C. The samples were divided according to the inflicted flaws (of height 0, 30, or 50%). Half of these ceramic bodies were exposed to 4% acetic acid. The ceramic bodies whether or not exposed to acetic acid were tested in order to determine mechanical resistance and K_{IC} (4 point bending test), superficial area (BET) and porosity (Archimedes). The microstructure was analyzed by optical and scanning microscopy, including element mapping performed by EDS to determine the presence and distribution of specific chemical elements (C, O, Al, Si, K, Na, Mg). The leachate solution was evaluated to determine the concentration of ions (Na^+ , Al^{+3} , Si^{+4} e K^+).

The results showed that the ceramic bodies sintered at 1700°C decrease their mechanical resistance when exposed to acetic acid. The mechanical resistance for ceramic bodies sintered at 1600°C was not altered. In these samples, the K_{IC} even increased after acetic acid exposure. The acetic acid attack increased specific superficial area and total pore volume, which was confirmed by the ion concentration on the leachate solution.

The glassy phase, even in small amounts, aids the alumina-feldspar based ceramics in acquiring similar or even better mechanical properties than alumina ceramic bodies, depending of sintering temperature. This suggests that is possible to enhance both formulation and sintering temperature of ceramics based on the introduction of glassy phase into the microstructure in order to face the rigors of the oral environment.

Key-Words: Dental Materials; Materials Science; Fracture Mechanics; Dental Ceramics; Alumina; Feldspar.

1. INTRODUÇÃO

A prótese dentária é a especialidade da Odontologia que repõe artificialmente dentes perdidos através da confecção de elementos protéticos fixos ou móveis e de diferentes materiais. A reposição de dentes perdidos existia na Etrúria desde 700 A.C. e no Império Romano no primeiro século A.C. Entretanto, somente no século 18 é que as técnicas foram aprimoradas. No século 18, os materiais protéticos utilizados eram os próprios dentes humanos, dentes de animais esculpidos como dentes humanos, marfim e porcelana (KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996). A prótese total usada pelo primeiro presidente americano George Washington foi esculpida do marfim de hipopótamos (RING, 1985). Os europeus só conseguiram dominar a técnica de confecção de porcelanas na década de 1720 (KINGERY, 1986) e a primeira dentadura de porcelana foi feita em 1774 pelo apotecário parisiense Alexis Duchateau. As primeiras coroas e *inlays* de porcelana feldspática fundida foram realizadas em 1886 (JONES, 1985), evoluindo na década de 1950 com a introdução de leucita, melhorando as propriedades das coroas e restaurações cerâmicas. Entretanto, as próteses totalmente de cerâmicas só se tornaram disponíveis no mercado na década de 1980 (FREESE, 1959; MALAMENT, GROSSMAN, 1987).

Desde então, os dentistas buscam conciliar versatilidade mecânica com estética. A análise dos artigos científicos publicados entre 1981 e 1993 no *The Journal of Prosthetic Dentistry* mostra que a preocupação maior foi com os aspectos mecânicos das próteses (KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996). A evolução dos biomateriais cerâmicos como materiais protéticos se preocupa com a obtenção do resultado mais estético possível, que não cause danos no esmalte dos dentes antagonistas e que apresente características mecânicas adequadas (KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996).

O uso da cerâmica como material protético evoluiu desde as restaurações metalo-cerâmicas usadas desde a década de 1960, cerâmicas opalescentes (com adição de óxidos no tamanho do comprimento de onda da luz visível), cerâmica Dicor (45% vidro e 55% mica) até as cerâmicas In-Ceram (alumina parcialmente sinterizada, infiltrada com vidro). Atualmente, os avanços no desenvolvimento dos

materiais protéticos são oriundos da colaboração da comunidade de Engenharia Cerâmica e Odontologia. Os progressos mais notáveis incluem o advento de materiais cerâmicos e técnicas confiáveis, melhor conhecimento da resposta clínica das próteses e fatores que influenciam a longevidade clínica (KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996; KELLY, 2004).

As pesquisas na Odontologia cada vez mais focam no desenvolvimento de novos biomateriais para as diversas especialidades como a Dentística, Prótese, Cirurgia e Ortodontia. A grande maioria dessas pesquisas são realizadas nas disciplinas de Dentística Restauradora e Prótese, especialmente no que tange no estudo de materiais cerâmicos e poliméricos. Nessas especialidades, o foco é desenvolver materiais que suportem a carga oclusal e sejam ao mesmo tempo estéticos. Na Cirurgia, os materiais mais estudados são aqueles usados na confecção de implantes dentários recobertos ou não com hidroxiapatita.

A Ortodontia tem como objetivo o correto alinhamento e nivelamento dentário, possibilitando uma adequada oclusão dentária ao final do tratamento. A fim de alcançar estes objetivos, elementos ativos e passivos são utilizados (SASSOUNI; FORREST, 1971). Entre os elementos passivos, pode-se citar os bráquetes e, entre os ativos, os arcos ortodônticos. Os bráquetes ortodônticos colados aos dentes fornecem meios de encaixe dos arcos ortodônticos, formando os componentes básicos da aparelhagem fixa. O aparelho permite ao ortodontista posicionar os dentes no arco na forma mais funcional e estética (ANDREWS, 1972).

Na Ortodontia, as técnicas e filosofia do tratamento ortodôntico pouco se alteraram desde a instituição da especialidade por Edward Angle em 1901. Entretanto, as inovações tecnológicas entre os materiais ortodônticos são notáveis. Até a década de 1950, antes do advento da adesão química ao esmalte dentário preconizado por Buonocore (1963), todos os dentes eram anelados com fitas de aço inoxidável. E, até a década de 1970, a única opção de dispositivos ortodônticos eram os bráquetes de metal (MIZHARI, 1983).

Para que os dentes se movimentem, os arcos devem sofrer dobras de primeiro (para dentro e para fora), segundo (para cima e para baixo) e de terceiro grau (torque) (SASSOUNI; FORREST, 1971; JARABACK; FIZZELL, 1975). Os elementos passivos, os bráquetes, devem ser confeccionados com a finalidade de

suporte para as forças liberadas pelos fios ortodônticos, ao mesmo tempo em que devem ser biocompatíveis, estéticos e confortáveis.

Os bráquetes devem ainda ter uma boa adesão ao elemento dentário de maneira que permaneça fixo ao dente durante todo o tratamento, mas que no momento da descolagem do aparelho, não cause danos ao elemento dentário, uma vez que a camada mais externa dos dentes, o esmalte, não se regenera e é a parte responsável pela proteção das camadas inervadas e vascularizadas (LOPEZ, 1980; SMITH, 1986).

Os bráquetes mais utilizados na Ortodontia ainda são os de aço inoxidável. Entretanto, com a crescente demanda por estética, os bráquetes de cerâmica estão cada vez mais populares. Estes dispositivos surgiram no mercado em 1986 e têm como vantagens sobre os bráquetes poliméricos a resistência ao manchamento e à descoloração e são quimicamente inertes (BRITTON *et al.*, 1992). Os mesmos são compostos de óxido de alumínio também chamado de alumina, podendo ser classificados em monocristalino (comumente chamados de bráquetes de safira) ou policristalino de acordo com seu processo de manufatura. Os últimos são feitos com partículas de óxido de alumínio sinterizados, enquanto os primeiros contêm apenas um único cristal de óxido de alumínio (GHAFARI, 1992; ELIADES, 2007).

Como a produção dos bráquetes policristalinos é mais simples e menos dispendiosa, esses bráquetes são mais facilmente encontrados no mercado. Entretanto, os de alumina monocristalina, por serem feitos a partir da fusão e posterior resfriamento das partículas de óxido de alumínio, apresentam menos impurezas e maior translucidez que os policristalinos, mas ambos apresentam igual resistência ao manchamento (SWARTZ, 1988; VIAZIS *et al.*, 1990). Os bráquetes policristalinos são mais apropriados para o uso clínico uma vez que sua resistência mecânica não cai dramaticamente com os arranhões que podem ocorrer durante a manufatura dos mesmos, e durante a ligação e manipulação dos fios ortodônticos (GHAFARI 1992).

O processo de fabricação é de extrema importância na determinação das propriedades dos bráquetes cerâmicos. A presença de poros, pequenos defeitos de fabricação e trincas reduzem a resistência à fratura destes elementos (VIAZIS *et al.*, 1990; JOHNSON; WALKER; KULA, 2004).

Os bráquetes cerâmicos apresentam uma série de características muito importantes que afetam seu desempenho clínico. Os principais problemas destes acessórios são seu alto custo, a possibilidade de causar abrasão dos dentes antagonistas devido sua alta dureza; maior fricção, danos ao esmalte dentário no momento da descolagem e fraturas durante sua utilização (BISHARA, 2000; ELIADES, 2007). Suas propriedades ópticas também são de suma importância clínica, especialmente sua estabilidade de cor. Os bráquetes cerâmicos deveriam apresentar boa estabilidade de cor, entretanto, algumas marcas destes dispositivos não se comportam desta forma (LEE, 2008). Outro problema expressivo é a falta de normas de padronização para estes dispositivos. Seria importante que houvesse um conjunto de protocolo e de padronização de requisitos mínimos exigidos para os bráquetes cerâmicos (BISHARA, 2000).

O número de tratamentos ortodônticos aumentou na última década, especialmente entre adultos. Tanto a indústria odontológica como os ortodontistas foram impelidos a desenvolver bráquetes mais estéticos. À disposição no mercado desde 1986, os dispositivos cerâmicos têm sido muito utilizados desde então, devido sua tonalidade ser semelhante ao esmalte natural dos dentes, tornando-os esteticamente mais atrativos (BRITTON *et al.*, 1992).

Desta forma, é possível observar que os materiais cerâmicos apresentam uma grande gama de utilização e pesquisa dentro da Odontologia. Os materiais cerâmicos se destacam em função da combinação de suas propriedades de alta resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade, baixo ângulo de molhamento, além de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica (HENCH, 1998).

Entre as cerâmicas, a alumina é uma das mais estudadas devido a suas boas propriedades mecânicas, alta resistência ao desgaste e à compressão, boa biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão (MORSI; DERBY, 1999; DAGUANO *et al.*, 2007).

As cerâmicas em sua maioria são materiais policristalinos compostos de grãos e contorno de grãos. O contorno de grão é extremamente importante no *design* e processamento das cerâmicas e o controle das tensões é importante para conferir as propriedades desejadas às cerâmicas. Isso pode ser obtido com a adição de fases vítreas com coeficiente de expansão térmica adequado (WU *et al.*, 2002).

A direção dos estudos atuais em biocerâmicas na área odontológica se concentra em viabilizar o uso clínico dos materiais cerâmicos utilizando todas suas propriedades desejáveis e diminuindo as desvantagens existentes (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2007).

A principal desvantagem dos materiais odontológicos de cerâmica frente aos materiais metálicos é sua pré-disposição à fratura. O processo de fratura frágil pode implicar na formação ou propagação de trincas pré-existentes. Sob algumas circunstâncias, a fratura de materiais cerâmicos ocorrerá pela propagação lenta de trincas, quando as tensões são de natureza estática. Além disso, é sabido que em ambientes com pH ácido, a tendência à fratura aumenta (THOMPSON, 2004).

A necessidade de pesquisas no sentido de verificar o comportamento mecânico dos materiais cerâmicos para aplicação odontológica é obrigatória para que o material tenha confiabilidade quando colocado no mercado para ser utilizado pelos dentistas com tranquilidade e possibilitando segurança para os pacientes. Porém, um entendimento mais aprofundado do comportamento, incluindo a estimativa do desempenho sob condições de serviço intra-orais, exige que a avaliação de materiais cerâmicos como a alumina policristalina utilizada em próteses dentárias e bráquetes ortodônticos se faça à luz da Ciência dos Materiais, ou seja, através da associação entre propriedades de interesse e a microestrutura resultante do processamento cerâmico a que foram submetidos.

2. OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste trabalho investigativo é avaliar o comportamento mecânico de materiais cerâmicos à base de alumina e alumina-feldspato em ambiente agressivo (4% de ácido acético) e associá-lo com características microestruturais resultantes do processamento cerâmico praticado.

2.2 Objetivos Específicos

Para o alcance do objetivo principal, este trabalho investigativo exigirá os seguintes objetivos específicos:

i) produção de materiais cerâmicos à base de alumina e alumina-feldspato com diferentes características microestruturais (porosidade, presença de fase vítrea, tamanho, proporção, distribuição e forma das fases) em função do uso de fundente (formador de fase vítrea) e controle da temperatura e patamares de queima;

ii) determinação de propriedades mecânicas como resistência mecânica à flexão e K_{IC} ;

iii) avaliação da influência da exposição dos corpos cerâmicos investigados ao ácido acético no seu comportamento mecânico;

iv) avaliação da influência de características microestruturais (tipo - incluindo fase vítrea e poros -, tamanho, proporção, distribuição e forma) no comportamento mecânico dos materiais cerâmicos à base de alumina e feldspato.

v) associação entre os resultados da avaliação das propriedades mecânicas dos corpos cerâmicos investigados e suas características microestruturais.

3. LIMITAÇÕES DO TRABALHO DE PESQUISA

A investigação científica realizada neste trabalho apresenta limitações quanto à sua interpretação. Entre estas, destacam-se:

- i) os corpos cerâmicos foram sinterizados em um forno elétrico tipo mufla. A utilização de outros fornos pode acarretar em modificações na densificação e formação da microestrutura dos mesmos, em função de diferenças nas condições efetivas de sinterização, como temperatura e atmosfera do forno;
- ii) a alumina e o feldspato usados nesse trabalho como matéria-prima podem apresentar características diferentes dependendo do lote de fabricação, o que acarretar em modificações na microestrutura dos corpos cerâmicos;
- iii) a rigidez da máquina de ensaio utilizada para a determinação de K_{IC} por meio de resistência mecânica à flexão não foi considerada no cálculo da resistência mecânica. A reprodução deste ensaio em máquina de ensaio distinta da utilizada pode levar a diferenças nos valores de resistência mecânica à flexão.

4. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

4.1 Biomateriais

A definição de biomateriais mais aceita atualmente é a do Instituto Nacional de Saúde (BINYAMIN; SHAFI; MERY, 2006; NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH, 2008) que conceitua biomaterial como “qualquer substância ou combinação destas, que não sejam drogas ou fármacos, de origem natural ou sintética, que pode ser usada por qualquer que seja o intervalo de tempo, aumentando ou substituindo parcial ou totalmente qualquer tecido, órgão ou função do organismo, com a finalidade de manter ou melhorar a qualidade de vida do indivíduo”. Entretanto, essa definição não inclui materiais como bráquetes ortodônticos e instrumentais cirúrgicos.

Em função da reação do tecido ao biomaterial, estes são classificados segundo três categorias distintas:

Materiais biotoleráveis: são separados do tecido ósseo através de uma camada de tecido fibroso.

Materiais bioativos: possuem a propriedade de realizar ligações químicas com o tecido ósseo, a chamada osteointegração¹. O colágeno e a fase mineral do osso adjacente são depositados diretamente sobre a superfície do implante (HENCH, 1991).

Materiais bioinertes: nesta classe é possível, sob determinadas condições, que ocorra a formação de um contato direto com o tecido ósseo adjacente. Entre o implante e o tecido não ocorrem reações químicas de qualquer natureza (HENCH, 1991).

É claro que, além da biocompatibilidade e da resposta tecidual, outros fatores são importantes na adaptação e longevidade de um biomaterial. São estes: material utilizado, carregamento aplicado durante a função, bem-estar e idade do paciente, técnica utilizada (BEN-NISSAN, 2003). Desta forma, é essencial o desenvolvimento de novas tecnologias a fim de desenvolver novos materiais biocompatíveis capazes de suportar novas especificações e aplicações (HENCH, 1998).

¹ capacidade de ligar-se diretamente ao tecido ósseo.

4.1.1 Biomateriais na Odontologia

O mercado para o desenvolvimento de materiais odontológicos vem aumentando nos últimos anos. Nos Estados Unidos da América, o gasto com Odontologia está rapidamente se elevando, o que resulta na necessidade de novos biomateriais. A Associação Americana de Odontologia (ADA), em uma pesquisa realizada em 2008, relata que 94% da população americana está preocupada com o aumento dos custos dos tratamentos odontológicos. A ADA atribui esta elevação ao aumento do custo dos novos materiais dentários e ferramentas de diagnóstico (ADA, 2008). Desta forma, o mercado para os biomateriais e materiais alternativos nesta área é enorme (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2007).

Os biomateriais são utilizados na Odontologia em procedimentos restauradores como restaurações dentárias, próteses, implantes dentários e procedimentos cirúrgicos, materiais endodônticos, em dispositivos como materiais ortodônticos (bráquetes, elásticos e fios) e *piercing* dentários (SKINNER, 1993; HENCH, 1991; FISCHER, WEIB, TELLE, 2007).

Atualmente, há pressão tanto por parte dos pacientes, que almejam mais estética, como por parte das agências governamentais, que exigem materiais que causem menor impacto ao meio ambiente. Desta forma, materiais tradicionais como o amálgama de prata estão sendo substituídos por resinas compostas e por materiais cerâmicos (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2007).

Os biomateriais restauradores têm a função de devolver a forma e a função dos dentes. Nesta categoria incluem-se materiais para obturações assim como materiais de preparação de cavidades. Estes últimos podem ser usados tanto para a proteção do tecido pulpar como para criar adesão entre a superfície dental e o material restaurador (JONES, 2001). Os materiais odontológicos não devem ser tóxicos, irritantes nem corrosivos (ANUSAVICE, 2003), assim como devem ser de fácil utilização (JONES, 2001). Os biomateriais utilizados em Odontologia podem ser metálicos (amálgama de prata, titânio e ouro), cerâmicos (feldspática, alumina, zircônia, porcelana reforçada por silicato) e compósitos (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2007).

4.2 Materiais cerâmicos para uso odontológico

Os primeiros usos da cerâmica como material odontológico datam do início do século XVIII (OH *et al.*, 2007). Atualmente, as cerâmicas têm sido usadas em grande escala como materiais restauradores na Odontologia. Isto inclui materiais para coroas dentárias, cimentação de próteses e próteses totais e parciais (SKINNER, 1993). O aumento na utilização das restaurações em cerâmica praticamente removeu o uso das restaurações em metal, uma vez que as mesmas não preenchem os requisitos estéticos procurados pelos pacientes (CURTIS; WRIGTH; FLEMING, 2005). Os materiais cerâmicos são os mais adequados na substituição do metal, especialmente em ambientes erosivos e corrosivos (BERMEJO *et al.*, 2007).

As primeiras cerâmicas odontológicas tinham uso limitado aos dentes anteriores devido sua baixa resistência à flexão. Novas tecnologias e técnicas de fabricação permitiram o desenvolvimento de diferentes sistemas cerâmicos para uso odontológico com maior resistência, expandindo as opções disponíveis para os dentistas e permitindo a confecção de próteses para dentes posteriores (THOMPSON, 2004; OH *et al.*, 2007).

Nas últimas três décadas, grandes avanços foram feitos nas propriedades mecânicas, reduzindo a presença de defeitos, aumentando o grau de homogeneidade e melhorando a microestrutura das cerâmicas, a fim de aumentar sua resistência. O advento da fabricação de compósitos cerâmicos laminados vem a melhorar as propriedades dos materiais cerâmicos (BERMEJO *et al.*, 2007).

Os biomateriais cerâmicos usados na Odontologia precisam de propriedades diferentes daquelas necessárias para biocerâmicas utilizadas em implantes biomédicos. Enquanto os implantes biomédicos devem ser biocompatíveis e bioativos, as biocerâmicas usadas na Odontologia devem ser compatíveis com os tecidos e funções orais, mas não necessariamente necessitam de bioatividade. Dependendo do uso proposto, estes materiais devem preencher certos requisitos quanto resistência mecânica à flexão, módulo de elasticidade, translucidez, resistência ao desgaste, resistência química e dureza. Desta forma, diferentes composições químicas são utilizadas e o desenvolvimento destes materiais se concentra nas distintas características microestruturais (HÖLAND, 1997).

As cerâmicas odontológicas devem suportar as forças intermitentes oriundas da mastigação cujos valores máximos variam entre 200 e 1000N (ANDERSON,

1956). Quando forças dessa magnitude são aplicadas à superfície dentária, podem ocorrer tensões mecânicas que venham a comprometer sua integridade (SEGUI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995).

Segui, Denry e Rosenstiel (1995) sugerem que a seleção de materiais restauradores cerâmicos de uso odontológico deve se basear no tipo de serviço clínico que irão desempenhar e requer análise criteriosa das inúmeras propriedades físicas, inclusive a resistência à fratura.

As propriedades de um material são o resultado em uma primeira instância de suas ligações químicas a nível atômico. As mesmas podem ser de natureza iônica (quando há doação de elétrons de um metal para a camada mais externa de um elemento não-metálico, resultando em íons positivos e negativos que se atraem) ou covalente (quando há compartilhamento de elétrons entre os átomos envolvidos na ligação) (FLORES *et al.*, 1990). No entanto, as propriedades finais resultam ainda de interações que ocorrem entre diferentes fases (cristalinas ou não) que levam à definição de uma microestrutura do material.

Entre as cerâmicas usadas na Odontologia, há uma vasta quantidade de tipos disponíveis para uso clínico. As mesmas são classificadas de acordo com seu tipo (porcelana feldspática, porcelana reforçada por silicato, zircônia, alumina), método de fabricação (condensada, sinterizada, moldada por injeção) e indicação clínica (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2007).

Os materiais biocerâmicos mais utilizados na Odontologia são a alumina e a zircônia (RIZCALLA; JONES, 2004). A alumina e a zircônia são biocerâmicas inertes que exibem alta resistência mecânica, ótima resistência à corrosão e boa resistência ao desgaste, sendo muito utilizadas em locais com altas concentrações de tensões como articulações e implantes dentários (HENCH, 1991). As mesmas são materiais de escolha para restaurações protéticas, bráquetes ortodônticos e implantes devido a suas excelentes propriedades e estética agradável (FISCHER; WEIB; TELLE, 2007, ZINELIS *et al.*, 2005). Entretanto, a sua escolha como material para próteses dentárias somente é viável em espessuras pequenas, uma vez que sua maior opacidade as torna menos estética que as demais cerâmicas (SEGUI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995).

Um dos tipos de material cerâmico mais utilizados para próteses e restaurações odontológicas é o sistema a base de alumina In-Ceram (Vita,

Alemanha). Esse material é uma estrutura de 2 partes, onde o substrato é a alumina In-Ceram e o *veneer* é uma porcelana convencional (fase vítrea). A alumina é parcialmente sinterizada a 1120°C por 2h, formando um esqueleto de alumina porosa. Após a fase vítrea é infiltrada e queimada a 1100°C de 4 a 6h, formando um compósito de 65% alumina e 35% de fase vítrea (WANG *et al.*, 2007).

Apesar da alumina ser mais utilizada nos materiais odontológicos, a zircônia atualmente vem sendo muito aplicada em próteses parciais fixas, *abutments* de implantes e pinos endodônticos devido à sua alta resistência mecânica e propriedades estéticas (YANG *et al.*, 2007). Apresenta ainda alta dureza, resistência à corrosão e elevada resistência à tração (SILVIA, 2001). A zircônia é conhecida desde os tempos bíblicos, mas somente em 1789 foi isolada da zirconita pelo químico alemão M.H. Klaproth (SILVIA, 2001). Entre os diferentes tipos de zircônia, a zircônia tetragonal é a mais versátil e a mais utilizada na área da saúde (PICONI; MACCAURO, 1999).

Entretanto, o problema que dificulta seu uso é que a zircônia tem aparência estética menos agradável que a alumina e é mais suscetível ao envelhecimento em meios aquosos como o ambiente intra-oral (QUINN; SUNDAR; LLOYD, 2003, CHEVALIER, 2006). Nos estudos atuais, nota-se uma tendência de se pesquisar compósitos de alumina e zircônia para uso biomédico, a fim de combinar suas características e propriedades desejáveis (CHEVALIER, 2006).

O emprego das cerâmicas é desejável devido à sua excelente durabilidade química, resistência ao desgaste, excelente resistência à compressão, biocompatibilidade, estética e baixa fricção quando utilizada em articulações. A baixa fricção pode ser explicada pelo fato das cerâmicas serem hidrofílicas e permitirem bom polimento de suas superfícies. Entretanto, uma desvantagem que atrapalha seu uso é a natureza friável da cerâmica e sua suscetibilidade à fratura em áreas concentradoras de tensões na superfície ou na microestrutura do material (LAWN *et al.*, 2002; LAWN; DENG; THOMPSON, 2001, BEN-NISSAN, 2003).

As cerâmicas são materiais frágeis e incapazes de absorver quantidades apreciáveis de energia antes de fraturarem (WIEDERHORN, 1978). A concentração de tensões ao redor de trincas não é relaxada por deformação plástica como nos materiais dúcteis, tais como os metais e os polímeros (SGLAVO; PANCHERI, 1997). A fragilidade das cerâmicas manifesta-se quando microtrincas pré-existent se

propagam instavelmente até a completa ruptura do material (BOURAS *et al.*, 2008). Portanto, as cerâmicas odontológicas falham devido ao crescimento de suas trincas superficiais formadas durante seu processamento ou devido impactos em sua superfície durante o serviço (SEGUI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995).

O processo de sinterização das cerâmicas faz com que as mesmas exibam defeitos microscópicos, tanto no seu volume como em sua superfície. Outra característica das cerâmicas sinterizadas é a presença de tensões residuais. A combinação dos defeitos microscópicos com a tensão residual na superfície, baixa resistência à fratura e tendência à crescimento subcrítico de trinca nestes materiais faz com que os mesmos sejam sensíveis à trincas (MUNZ; FETT, 1999).

Os locais onde geralmente as falhas ocorrem são justamente as pequenas falhas estruturais como porosidades e trincas, pois as mesmas são responsáveis pela redução da resistência mecânica das cerâmicas utilizadas em Odontologia. Em especial, porque essas cerâmicas estão sujeitas a cargas cíclicas, tensões residuais e ao meio agressivo intra-oral (ANUSAVICE; LEE, 1989; MORENA *et al.*, 1986).

Com o uso, as cerâmicas estão propensas a fraturar sob carregamentos leves devido à perda em resistência mecânica (TINSCHERT *et al.*, 2000). Desta forma, para melhorar as propriedades mecânicas e a confiabilidade das cerâmicas, é necessária uma maior compreensão de como a resistência mecânica se define durante o processo de fabricação e qual sua relação com a microestrutura, com o tamanho de defeitos, além da resistência mecânica inerente do material (FLINN *et al.*, 2000).

Segui, Denry e Rosenstiel (1995) relatam que os esforços para melhorar a resistência das cerâmicas odontológicas datam de mais de duas décadas, no sentido de alterar a microestrutura das mesmas, melhorando suas propriedades.

Em geral, as novas cerâmicas odontológicas têm em comum uma considerável quantidade de fase cristalina dentro da fase vítrea que melhora suas propriedades físicas, óticas e mecânicas. O tamanho, distribuição e natureza da fase cristalina das cerâmicas odontológicas parece ser o principal fator no comportamento perante à fratura (SEGUI; DENRY; ROSENSTIEL, 1995).

4.2.2 Desvantagens

4.2.2.1 Desgaste

O desgaste dentário é o fenômeno na cavidade oral caracterizado pela perda da forma anatômica original, o qual pode ser o resultado de condições fisiológicas ou patológicas (SMITH, BARLET, ROBB, 1997; GREGORY-HEAD, CURTIS, 1997). Desgastes excessivos podem danificar as superfícies oclusais e alteração funcional dos movimentos mastigatórios, podendo ocasionar remodelação da articulação temporomandibular (SCHUYLER, 1951). As cerâmicas odontológicas podem causar abrasão do esmalte dentário (MAHALICK, KNAP, WEITER, 1971).

Segundo Oh *et al.* (2002), diferentes fatores influenciam na capacidade abrasiva da cerâmica sobre o esmalte tais como fatores físicos (resistência à fratura, resistência friccional, dureza), fatores microestruturais (porosidade, tamanho de grão), características de superfície (polimento, presença ou não de esmalte) e fatores ambientais (pH salivar). O desgaste da cerâmica sobre a estrutura dentária ocorre por fratura e não por deformação plástica como ocorre nos metais. Esse modo de falha por microindentações é dependente da disposição dos cristais na matriz vítrea (DeLONG *et al.*, 1986).

4.2.2.2 Resistência friccional

Muitas vezes, os tratamentos ortodônticos envolvem extrações dentárias para a resolução de problemas de espaço. Para o fechamento destes espaços, assim como em outras situações, os dentes são deslizados sobre os fios ortodônticos (LOREILLE, 2002). Ao utilizar-se esta técnica, a rugosidade superficial da cerâmica em comparação com o aço inoxidável, aumenta a resistência friccional, diminuindo a eficiência do deslizamento em até 30% (BISHARA, 2000). Entre os bráquetes cerâmicos, aqueles fabricados com alumina monocristalina parecem oferecer mais resistência ao deslizamento (SADIQUE *et al.*, 2006). O coeficiente de fricção depende do carregamento e das características geométricas como a textura superficial, formatos e a área das estruturas em contato (KORAN; CRAIG; TILLITSON, 1972).

É possível encontrar-se no mercado bráquetes cerâmicos com insertos metálicos nas suas canaletas a fim de minimizar o efeito da maior rugosidade da

cerâmica sem prejudicar o apelo estético destes dispositivos (DICKSON; JONES, 1997; THORSTENSON; KUSY, 2003). Entretanto, autores como Thorstenson e Kusy (2003) não encontraram maior eficiência dos bráquetes estéticos com insertos metálicos.

4.2.2.3 Adesão ao esmalte e remoção dos acessórios ortodônticos

Uma das maiores preocupações dos profissionais que utilizam bráquetes cerâmicos é o risco de fratura dentária na descolagem. Céia, Mucha e Santos (2008) afirmam que a descolagem desses bráquetes pode causar danos ao esmalte. Uma resistência adesiva acima de 14MPa pode ser suficiente para danificar a superfície dentária (RETIEF *et al.*, 1985). Lopez (1980), assim como Reynolds (1975), sugerem uma força de adesão ao esmalte de 7MPa. A força de adesão dependerá do *design* da base do bráquete, do material adesivo utilizado, da técnica de colagem, da espessura do adesivo, do grau de cura do adesivo utilizado e experiência do profissional. A remoção destes dispositivos pode ser feita de quatro maneiras. A primeira e mais comum, é a retirada mecânica com o uso de alicates especiais preconizados pelos fabricantes. Esta técnica gera um grande número de fraturas de esmalte. A segunda maneira de descolagem de bráquetes cerâmicos envolve o aquecimento do bráquete com uma pistola de aquecimento recarregável, simultaneamente ao tensionamento do mesmo (técnica eletrotérmica). Entretanto, pode gerar aquecimento e necrose pulpar (BISHARA; TRULOVE, 1990; DOVGAN; WALLEN; BISHARA, 1990). Há, ainda, uma terceira possibilidade ao usar-se o descolamento através do ultra-som. Todavia, apesar de causar pouco risco de fratura dentária, a técnica é demorada e causa desgaste nas ponteiras do aparelho, sendo mais dispendioso (BISHARA; TRULOVE, 1990). O último método sugerido é o Laser o que proporcionaria uma remoção atraumática, segura e rápida (HAN *et al.* 2008).

4.2.2.4 Fratura

Dados clínicos e experimentais mostram que as causas mais freqüentes de falha em materiais biocerâmicos são as fraturas (ICHIM *et al.*, 2007), especialmente a de bráquetes cerâmicos (MATASA, 1999). A resistência à fratura é uma

propriedade intrínseca que depende da intensidade do carregamento na ponta da trinca no material e do tamanho da trinca em relação à microestrutura do material como tamanho dos cristais, orientação e distribuição da fase vítrea e porosidade. Desta forma, a resistência à fratura especifica a resistência do material frente à propagação da trinca quando em serviço (OH *et al.*, 2002). A fratura do material inicia quando um carregamento aplicado na ponta de um defeito ou trinca produz tensão similar à resistência extrínseca da matriz vítrea (EKFELDT; OLILLO, 1988). Uma vez que os materiais cerâmicos fraturam sem deformação plástica significativa, a importância do K_{IC} é fundamental (POWERS; ALLEN; CRAIG, 1974).

A deformação de uma cerâmica antes de fraturar é em torno de 1%, enquanto a do aço inoxidável é de 20%. Isto ocorre devido ao tipo de estrutura cristalina a qual não permite deformação plástica (FLINN; TROJAN, 1981). Desta forma, as tensões induzidas no tratamento ortodôntico (ligação e ativação do arco, forças mastigatórias e oclusais) podem causar trincas que levam a falhas (BISHARA 2000).

Os bráquetes são dispositivos com muitos concentradores de tensões, como as aletas e canaletas e, assim como os componentes cerâmicos com detalhes estruturais, tornam-se suscetíveis à fratura (MATASA, 1999; GÓMEZ; ELICES, 2006; NISHIO *et al.*, 2009). O processo de fabricação é fundamental na definição da resistência à fratura, pois um simples risco superficial reduz drasticamente essa propriedade, sendo comum a quebra do dispositivo e sua troca por um bráquete novo. O custo de cada unidade de bráquete cerâmico é de 10 a 15 vezes mais do que cada unidade do bráquete metálico (BISHARA; TRULOVE, 1990; KARAMOUZOS; ATHANASIOU; PAPADOPOULOS, 1997; JOHNSON; WALKER; KULA, 2005).

Kusy (1988), ao avaliar bráquetes cerâmicos policristalinos, observou que a maioria das fraturas foi intergranular e que os grânulos destes acessórios ortodônticos variavam entre 25-125 μ m, sendo que as superfícies externas apresentavam mais poros. O mesmo autor sugeriu que as partículas de alumina deveriam ser reduzidas a fim de diminuir o número de *pull-out* dos fragmentos dos grãos. Sugeriu também que a superfície deveria ser polida para reduzir a rugosidade superficial e tratada química e/ou termicamente para aumentar a resistência ao cisalhamento.

A resistência ao impacto destes dispositivos também é afetada por sua composição, sendo os bráquetes de alumina policristalina mais resistentes que os de monocristalina. O *design* da peça também influencia na resistência ao impacto, uma vez que os bráquetes mais compactos sem aletas proeminentes são mais resistentes. Outros fatores como densidade e acabamento superficial também são importantes (MATASA, 1999).

4.3 Microestrutura de Materiais Cerâmicos

As propriedades das cerâmicas dependem de sua microestrutura, a qual é definida pelo tipo, tamanho, morfologia, distribuição, orientação e composição das fases presentes e pela interface entre os grãos. Nessa última, pode ser encontrada uma camada fina ou espessa de material amorfo, oriundo de aditivos de sinterização (SCHALLER, 2000).

4.3.1 Formação da microestrutura: Processo de Sinterização

Sinterização é o nome do processo de consolidação de pós (partículas) cerâmicos por meio de aquecimento (KINGERY, 1959). É o resultado de movimento atômico estimulado por altas temperaturas. Tal movimento age diminuindo a alta energia superficial associada às partículas não sinterizadas (ASM, 1991). O movimento depende se os átomos ou íons obtenham energia igual ou acima da energia de ativação necessária para se difundirem para sítios disponíveis (ASM, 1991). Esse mecanismo envolve três fases: inicial, intermediária e tardia.

Na fase inicial, o processo de sinterização envolve pouca ou nenhuma densificação e contração e é caracterizada principalmente pela formação em forma de “pescoço” entre as partículas vizinhas e pela diminuição da área superficial (KINGERY, 1959). Nessa fase, a geometria dos poros é aberta e interconectada. O crescimento dessas áreas de contato (pescoço) é responsável pela alteração nas propriedades do material associadas com a sinterização (ASM, 1991).

A fase intermediária é caracterizada por poros regulares e contínuos com estrutura cilíndrica interconectada. Nesta fase, a densidade teórica se encontra entre 70 e 92%, a taxa de sinterização diminui e é muito sensível à morfologia da região poro-contorno de grão.

No último estágio da sinterização, os poros são fechados e esféricos e o crescimento de grão é evidente. Os poros diminuem gradativamente por difusão para a região de contorno de grão. Essa densificação é sensível ao tamanho de grão e à ligação dos poros ao contorno de grão (ASM, 1991).

O processo de sinterização pode ser melhorado com aditivos de sinterização os quais são usados para estabilizar estruturas cristalinas desejadas ou formar uma fase líquida para auxiliar no aumento da densificação.

O processo de sinterização é um processo termicamente ativado. A energia necessária para tal está intimamente correlacionada com os mecanismos de difusão, como a difusão no contorno de grão. A densificação pode ocorrer com a superposição de carregamento externo aliado a sinterização, como ocorre na sinterização assistida por pressão (ZUO, RÖDEL, 2004).

Os mecanismos de transporte pelo qual ocorre o movimento de massa podem ser de 2 tipos: por transporte de superfície ou pelo volume do material (*bulk*). O primeiro envolve o crescimento de pescoço sem densificação e o segundo ocorre com contração e inclui diversos tipos de difusão como de volume e de contorno de grão. Durante a sinterização, o transporte *bulk* altera o espaço entre as partículas com o crescimento da área de contato entre os grãos, aumentando a densidade e a resistência do material. A sinterização é mais intensa em altas temperaturas devido ao aumento de átomos ativos e dos sítios disponíveis (ASM, 1991).

Durante a sinterização, a interação entre os poros e o contorno de grão pode ocorrer de 3 formas: i) os poros podem retardar o crescimento de grão; ii) os poros podem ser movimentados para a região de contorno de grão durante o crescimento de grão; e iii) a região de contorno de grão pode se movimentar para longe dos poros, deixando-os isolados dentro do grão, o que diminui a densificação. É importante evitar essa terceira situação através da combinação de poros e grãos pequenos e aumento da taxa de movimentação do contorno de grão. Outra atitude para a diminuição dos poros é a eliminação de gases (sinterização à vácuo).

A interrelação entre a microestrutura e as variáveis de sinterização como temperatura, taxa de aquecimento, aditivos de sinterização e atmosfera foi demonstrado por vários autores (LIN, DEJONG, 1997; MIRANZO *et al.*, 1990; ROMAN *et al.*, 2008). Para muitas aplicações, onde se deseja maximizar a resistência mecânica, a sinterização ideal corresponde a de máxima densificação

com mínimo crescimento de grão. Para que isso ocorra, deve-se diminuir a granulometria da matéria-prima, como um primeiro requisito (CHINELATTO *et al.*, 2008).

Roman e colaboradores (2008) relatam que o processo de sinterização convencional feito em fornos elétricos resulta em crescimento intensivo de grãos, acarretando em microestrutura de grãos grosseiros. Esses autores encontraram uma densificação de 89% em aluminas sinterizadas em fornos elétricos. Os mesmos autores ainda alertam que a sinterização incompleta deixa o material poroso, recomendam aumentar a temperatura de sinterização para 1780°C. Poros de tamanho grande migram rapidamente durante a sinterização, colapsando nos contornos de grãos. Entretanto, os pequenos poros ficam presos dentro da matriz. A consequência da consolidação rápida é que o gás não pode migrar até a superfície do material, ficando no volume do material. Desta forma, a presença excessiva de porosidade pode ser devido a um processo de sinterização inadequado.

Hardy e Green (1995) relataram que na presença de muita porosidade, os defeitos parecem ser poros interconectados e o tamanho destes parecem ser maiores no início da sinterização. Esses autores sugerem um processo de sinterização mais longo. As porosidades aparecem como resultado de gases aprisionados dos compostos orgânicos utilizados como aditivos de compactação.

Chinelatto *et al.* (2008) citam várias maneiras para se controlar o processo de sinterização, obtendo materiais cerâmicos de alta densidade e de grãos pequenos. German (1996) indica que o controle da curva de aquecimento é uma maneira simples e economicamente viável de se manipular a microestrutura. O ideal é que esse controle seja feito através da determinação da temperatura que permite melhor taxa de densificação.

Chen e Wang (2000) desenvolveram um método eficaz de sinterização de Y_2O_3 em dois passos de aquecimento. O primeiro, a uma temperatura bastante alta (T_1) e após rapidamente resfriada a uma temperatura menor (T_2) por um período longo, reduzindo o crescimento do grão nas fases finais de sinterização e obtendo alta densificação. Wang, Huang e Wu (2008) também preconizam essa técnica para a alumina, onde T_1 praticada ficou entre 1400-1450°C (permitindo alta taxa de densificação) e a T_2 entre 1350-1400°C, por um período prolongado, mas inferior à 24hs (evitando difusão superficial e mantendo a densificação). Os autores afirmam

que essa técnica de sinterização gera densidade acima de 99% e grãos de tamanho controlado na alumina.

Han e colaboradores (2002) também investigaram a alumina quanto a relação entre o aumento de temperatura de sinterização e a diminuição da porosidade pelo aumento da densificação. Quando a temperatura aumentou de 1400°C para 1500°C, a porosidade decaiu quase 3% e a resistência dobrou. Entre 1500 e 1550°C, houve pouca mudança na porosidade, mas os grãos cresceram e obtiveram maior contato entre si, melhorando ainda mais a resistência mecânica. Entretanto, esses autores demonstraram que o excesso de temperatura (1600°C) permite crescimento excessivo de alguns grãos em comparação com outros, levando a uma redução da resistência mecânica final.

Muitas vezes para melhorar as propriedades de um material é necessário aumentar sua densificação através de estabilização de fase (uso de outra fase para prevenir crescimento de grão); sinterização ativa (uso de aditivo para aumentar o transporte *bulk*); sinterização reativa (uso de aditivos para prevenir perda na estequiometria); e sinterização por fase líquida.

A sinterização por fase líquida envolve a formação de líquido devido a temperaturas de fusão diferentes dos componentes. A fase líquida corresponde de 1 a 20% do volume. O líquido fornece um meio de transporte rápido. Para funcionar, alguns critérios devem ser observados:

- i) o líquido deve estar presente na temperatura de sinterização;
- ii) o líquido deve formar um filme envolvendo a fase sólida;
- iii) o líquido deve ter solubilidade para o sólido;
- iv) o transporte por difusão dos átomos do sólido dissolvido no líquido deve ser rápido.

A combinação de molhamento, fluxo do líquido e rearranjo das partículas contribuem para a densificação. Com o aumento da densificação o mecanismo progressivamente se altera passando por três fases: rearranjo (partículas se movem, diminuindo a porosidade até formarem uma estrutura fechada); precipitação da solução (densificação adicional ocorre por dissolução do sólido no contato de grão); redução final do tamanho de poro ou fase de vapor (ocorre crescimento e coalescimento de grãos e poros, dissolução do líquido no sólido e

transformação de fases). Teoricamente, pela maior densificação, materiais sinterizados por fase líquida apresentam melhores propriedades mecânicas (ASM, 1991). Entretanto, alguns autores notaram a perda em resistência mecânica com o aumento da quantidade de fase vítrea (CRAMPON; DUCLOS; RAKOTOHARISOA, 1993; GASDASKA, 1994).

4.3.2 Controle da Microestrutura

O controle da microestrutura de materiais cerâmicos é extremamente importante, pois permite obter informações para estimar o desempenho destes materiais em serviço. Em cerâmicas odontológicas, as trincas de superfície podem ser detectadas com o método de líquido penetrante fluorescente (FISCHER, KARACA, MARX, 2002), ou podem ser detectadas por emissão acústica, interferometria ou opticamente (BASHKANSKY; BATTLE, 1990; HOCKIN; JAHANMIR, 1994).

Sglavo e Pancheri (1997) sugerem o uso de corante vermelho diluído em acetona. O corante deve ficar em contato com a alumina pelo menos 24h antes da análise da trinca poder ser realizada. O corante facilita a observação de trincas por Microscopia Óptica. Como a detecção de trincas em restaurações odontológicas pode determinar a necessidade de troca das mesmas, gerando um maior custo, há autores que sugerem que essas trincas microscópicas superficiais nas cerâmicas de alta performance podem ser corrigidas com o processo de infiltração de vidro, melhorando a propriedade das cerâmicas sem causar um aumento excessivo de custos (FISCHER; WEIB; TELLE, 2007; CHU *et al.*, 2005).

A Fractografia também é um método comumente utilizado na inspeção da superfície das cerâmicas, podendo fazer uma análise quantitativa da superfície da fratura. A Fractografia se baseia no princípio que toda a informação sobre a história da fratura se encontra na superfície do material. Pela Fractografia é possível identificar o local, o tamanho da trinca e o defeito que originou a fratura, e apontar se houveram anomalias no processo e a presença ou ausência de tensões residuais e/ou solicitações corrosivas (MECHOLSKY Jr, 1995).

A Emissão Acústica também é uma técnica válida na inspeção de materiais cerâmicos. É toda manifestação de ondas acústicas cuja fonte se encontra dentro de

um material que está sofrendo modificações em sua estrutura em decorrência à aplicação de tensões mecânicas. Quando uma liberação de energia irreversível ocorre, uma parte é transformada numa onda de energia que pode ser lida por sensores apropriados. Nos materiais cerâmicos policristalinos, o crescimento subcrítico de trincas é um dos tipos de emissão acústica. Devido à microestrutura (inclusões, porosidade, contorno de grão), a ponta da trinca é irregular e o seu crescimento ocorre em etapas sequenciais. A emissão acústica representa cada uma destas etapas. Essa técnica tem a vantagem de ser altamente sensível, localizando a fonte emissora de energia, não sendo necessário achar a fonte antes de realizar o teste. Este teste ainda permite facilmente observar o efeito de curva *R* (ver item 4.5) (BOURAS *et al.*, 2008).

O ensaio de ultra-som é um dos principais métodos de ensaio não-destrutivos utilizados porque permite inspecionar todo o volume da peça, sem comprometer sua integridade física (BERUTTI, 2004; COUREL FILHO, 2003). O ultra-som apresenta como vantagens a possibilidade de localizar precisamente as descontinuidades presentes nas peças, mesmo as de pequeno tamanho (KRAUTKRÄMER; KRAUTKRÄMER, 1983). Também o módulo de elasticidade de materiais cerâmicos pode ser determinado através de frequência de ressonância (ASTM C1161-94; SGLAVO; PANCHERI, 1997).

A Microscopia Óptica permite magnificações de até cerca de 1000:1. Os métodos de obtenção da imagem podem ser: campo claro (*brigth field*), campo escuro (*dark field*), método de contraste por polarização (*polarization contrast method*) e contraste diferencial por interferência (*differential interference contrast*). As imagens obtidas também podem ser aprimoradas através de processamento eletrônico de imagem o que permite visualizar de forma mais adequada o contorno de grão e fases do material (ELSSNER *et al.*, 1999).

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) também é muito utilizada na observação da microestrutura de materiais cerâmicos, com vantagens em relação à Microscopia Óptica, devido à maior magnificação e profundidade de foco, melhor controle de contraste, melhor localização de detalhes e pela possibilidade de microanálise de elementos químicos. Por MEV, pode-se identificar o formato, tamanho e distribuição de grãos. A imagem microscópica se forma quando um feixe de elétrons (elétrons primários) atinge um ponto na amostra, a qual emitirá elétrons

secundários, raios X e elétrons *backscattered*. Os elétrons secundários, por apresentarem baixa energia e pequena penetração, dão informação sobre a superfície do material como topografia e textura. Os elétrons *backscattered* fornecem informações sobre regiões de média profundidade do material e os raios X permitem a obtenção de dados sobre a composição química do material (ELSSNER *et al.*, 1999). Também a espectroscopia por absorção atômica é empregada com esse fim (ASM, 1991; RAMÍREZ-MUÑOZ, 1968).

A difração por raios X é o principal método usado para identificar fases cristalinas em materiais. Avanços nessa técnica, especialmente nos sistemas de detecção e contagem e nos tubos de raios X, permitem além da identificação de fases, a análise quantitativa e determinação do tamanho dos cristais e sua distribuição (ASM, 1991; SNYDER, JENKINS, 1996). Outras características dos materiais cerâmicos como tensões residuais nas trincas também podem ser avaliadas por raios X.

4.4 Comportamento Mecânico de Materiais Cerâmicos

Os materiais cerâmicos são materiais tipicamente frágeis apresentando comportamento mecânico bastante diferenciado em relação aos materiais metálicos e poliméricos. Usualmente, as propriedades mecânicas mais relevantes dos materiais cerâmicos quanto ao seu comportamento mecânico são resistência à tensão e resistência à fratura, baseada em conceitos da Mecânica da Fratura.

Por suas características microestruturais, advindas do processamento cerâmico a que são submetidos, os materiais cerâmicos não têm resistência mecânica bem definida. A sua resistência mecânica é grandemente afetada pela distribuição de defeitos na microestrutura e pela metodologia de teste. Pela aleatoriedade da distribuição de defeitos na microestrutura, a variabilidade é elevada, dificultando a comparação de materiais. Assim, o uso de conceitos da Mecânica da Fratura aplicada a materiais frágeis fornece parâmetros cientificamente consistentes na caracterização de materiais cerâmicos para aplicações tecnológicas.

4.4.1 Resistência mecânica e à fratura

A resistência mecânica dos materiais cerâmicos é bem mais baixa na prática

do que na teoria. Qualquer tipo de descontinuidade produz concentração de tensões no material. Esta descontinuidade pode ser uma fissura, um poro, um contorno de grão ou mesmo um canto vivo interno da peça. Nos materiais dúcteis, essas concentrações de tensão podem ser aliviadas por deformação plástica. Nos materiais frágeis, entretanto, este mecanismo não ocorre e, em vez disso, quando a concentração de tensões supera o limite de resistência do material, ocorre a fratura. Uma vez iniciada, a fratura se propaga facilmente sob tensão, pois a concentração de tensão na ponta da trinca aumenta conforme a fratura avança. Por isso, também, a diferença entre a resistência à tração e à compressão dos materiais cerâmicos é bastante pronunciada (BENGISU, 2001).

Usualmente, os materiais cerâmicos são muito mais resistentes à compressão do que à tração, pois os esforços de compressão não têm tanto efeito de propagação da trinca, como os esforços de tração.

Devido à microestrutura decorrente do processamento cerâmico, a resistência mecânica desses materiais é controlada pelo tamanho dos defeitos que estão presentes na superfície ou no volume das peças. A degradação da resistência mecânica com o tempo sob carga leva ao crescimento lento destes defeitos (BOURAS *et al.*, 2008). Em geral, as trincas crescem no caminho onde há a menor energia, como, por exemplo, a fase vítrea das cerâmicas (GUAZZATO *et al.*, 2004). A velocidade do crescimento de trincas depende do tamanho inicial do defeito, do meio ambiente químico e do modo e tempo de carregamento, mas independe da geometria da peça (BOURAS *et al.*, 2008; TASKONAK *et al.*, 2007).

A discrepância entre a teoria e a prática no comportamento mecânico dos materiais cerâmicos começou a ser mais bem entendida a partir de Griffith (1921), que propôs a idéia de defeitos controladores (limitadores) da resistência mecânica em sólidos frágeis.

As idéias básicas do conceito de Griffith são as seguintes (van FLACK, 1984; HÜBNER, 2001; POLAKOWSKI, 1966):

i) qualquer material real contém defeitos ou trincas que concentram as tensões aplicadas;

ii) a concentração de tensão na ponta da trinca pode alcançar os valores teóricos necessários para romper as ligações da rede;

ii) as ligações atômicas ao longo da superfície de fratura não precisam romper simultaneamente, em vez disso podem romper em seqüência, isto é, a trinca se propaga através do material;

iv) duas energias estão envolvidas no processo de fratura: a energia elástica armazenada e a energia necessária para criar a nova superfície de fratura. Estas energias dependem do tamanho da trinca c ;

v) a trinca propagar-se-á quando, com um aumento da extensão da trinca, a energia elástica liberada exceder o consumo de energia para criar a nova superfície.

Nesse contexto, surge a Mecânica da Fratura com o objetivo de definir se um defeito tipo trinca irá ou não levar o componente à fratura catastrófica para tensões normais de serviço, permitindo, ainda, determinar o grau de segurança efetivo de um componente trincado. Conforme Harrison (1980), para materiais relativamente frágeis, no patamar inferior da curva de transição dúctil-frágil, ou para estruturas submetidas a tensões essencialmente elásticas, a resistência à fratura é expressa em termos de K_{IC} .

Tenacidade à fratura é a facilidade com que uma trinca cresce a partir de um defeito inicial e será o valor de carregamento em que a fratura ocorrerá (QUINN; SUNDAR; LLOYD, 2003; BOURAS *et al.*, 2008). Kelly (1995) defendeu que a resistência à flexão não é uma propriedade interessante ao analisarem materiais cerâmicos e sugeriu o uso do K_{IC} porque o mesmo representa a resistência intrínseca do material ao crescimento de trincas.

Baseando-se nos critérios de Griffith, foi proposta uma equação para o cálculo da tensão necessária para a ruptura de um corpo cerâmico com defeito de tamanho c .

$$\sigma_f = \left(\frac{2E\gamma}{\pi c} \right)^{1/2} \quad \text{Equação 4.1}$$

onde σ_f é a tensão de ruptura; γ , a energia superficial específica e E , o módulo de elasticidade.

A Equação 4.1 para tensão de ruptura pode ser reescrita na forma mais geral, como a Equação 4.2:

$$\pi^{1/2} \cdot \sigma_f \cdot c^{1/2} = (2 \cdot E \cdot \gamma)^{1/2} \quad \text{Equação 4.2}$$

O termo da direita é independente do tamanho do defeito, só contém parâmetros do material e pode ser considerado constante para um dado material. Conseqüentemente, o termo da esquerda também é uma constante do material e é denominada resistência à fratura, expressa pelo símbolo K_{Ic} .

Para uma maior generalização, o termo $\pi^{1/2}$ foi substituído por um fator adimensional Y , chamado fator de forma da *MFLE* (mecânica da fratura linear-elástica).

$$K_{Ic} = Y \cdot \sigma_f \cdot c^{1/2} \quad \text{Equação 4.3}$$

A Equação 4.3 é conhecida como a equação básica da mecânica da fratura linear-elástica. O significado desta equação é que o parâmetro de fratura característico de um material não é sua tensão de ruptura σ_f , mas o produto desta pelo tamanho do defeito c . Isto é, a resistência mecânica do material estará limitada pelo seu maior defeito (o mais crítico em tamanho, posição ou orientação), sendo este, então, o defeito controlador da resistência mecânica.

Para tensões menores que a tensão de ruptura $K_I = Y \cdot \sigma \cdot c^{1/2}$, onde K_I é o fator de intensidade de tensão. O fator de forma Y é uma função do tamanho da trinca. Por simplicidade, um tamanho relativo de trinca X pode ser definido para relacionar o tamanho da trinca c com a dimensão da peça W .

$$X = \frac{c}{W} \quad \text{Equação 4.4}$$

A função $Y(X)$ pode ser calculada para muitas geometrias de testes. Por exemplo, para um ensaio de flexão a quatro pontos, o polinômio a seguir é uma solução sugerida na literatura (CHERMANT; OSTERTOOCK; VADAM, 1979):

$$Y = 1,99 - 2,47 \cdot X + 12,97 \cdot X^2 - 23,17 \cdot X^3 + 24,80 \cdot X^4 \quad \text{Equação 4.5}$$

Assim, pode-se dizer que a resistência mecânica de um material cerâmico é uma combinação de um parâmetro invariável dependente do material – resistência à fratura – e de um parâmetro variável – o tamanho do defeito controlador. A variação da resistência deve ser atribuída à variação do tamanho do defeito controlador (o defeito que origina a fratura catastrófica).

A Mecânica da Fratura quando aplicada à fadiga e a corrosão sob tensão permite a estimativa de desempenho de componentes, conhecida a dimensão de defeitos prévios e/ou trincas nucleadas em serviço, possibilitando calcular o tamanho de defeitos admissíveis e o tempo de operação em segurança (STROHAECKER, 2007).

O valor crítico para o fator de intensidade de tensões ou resistência à fratura (K_{IC}) é uma propriedade intrínseca do material da peça trincada, para uma dada situação de temperatura, taxa de carregamento e condição microestrutural. Por ser uma propriedade intrínseca do material, o valor de K_{IC} pode ser utilizado na análise de qualquer geometria possibilitando o cálculo do tamanho crítico de trincas no projeto de estruturas. Esse parâmetro também permite observar a influência do tamanho do defeito na resistência (MECHOLSKY Jr, 1995).

Segui, Denry e Rosenstiel (1995), bem com Sglavo e Pancheri (1997), relatam que o K_{IC} é uma propriedade crítica que deve ser criteriosamente avaliada na seleção de materiais cerâmicos para uso odontológico. Entretanto, ainda faltam estudos que correlacionem o K_{IC} e o desempenho clínico das cerâmicas odontológicas.

No passado, o enfoque nos estudos de fadiga restringia-se aos processos de danos e formação de trincas. A partir da década de 60, o interesse foi deslocado

para os processos de crescimento de trincas (FORSYTH, 1963), devido à constatação de que:

i) o crescimento de trincas por fadiga não se dá de maneira catastrófica (há crescimento subcrítico de trinca) e as trincas podem até ser imobilizadas em certas circunstâncias;

ii) a nucleação de trincas pode ocupar apenas um pequeno período da vida em fadiga. As trincas são formadas muito cedo na vida em fadiga de um material (FUCHS, 1980).

Dados referentes ao crescimento de trincas em cerâmicas odontológicas são bastante limitados (THOMPSON, 2004). Segundo Thompson (2004), Morena *et al.* (1986) foram os primeiros a estimar os parâmetros do crescimento lento de trinca em cerâmicas dentárias ao determinar a resistência à flexão em um ambiente simulando a cavidade oral. Os autores avaliaram a influência da umidade nesses materiais uma vez que a água, sob certas condições, pode degradar as propriedades dos materiais cerâmicos.

4.4.3 Ensaio para Determinação de K_{IC}

Segundo Mukhopadhyay, Datta e Chakraborty (1999), não existe método único, não ambíguo e universal para determinar a resistência à fratura de materiais cerâmicos, o que explica os diferentes trabalhos com diferentes metodologias abordando o tema.

Várias técnicas, como o *cantilever* duplo, torção dupla e técnicas com indentações, são sugeridas para a determinação do K_{IC} de materiais frágeis (FREIMAN, 1978). O conceito teórico que suporta o método por indentação está bem estabelecido na literatura (HUSEYIN, 1993). Segundo Quinn, Sundar e Lloyd (2003), a determinação do K_{IC} em amostras pequenas como uma prótese dentária não pode ser feita da maneira tradicional. A medição do tamanho de trinca em volta de indentações possibilitaria a estimativa do K_{IC} . Infelizmente, os resultados desses testes não são acurados e padronizados. Esses valores também podem variar de acordo com o tamanho de trinca e homogeneidade do material (QUINN; SUNDAR; LLOYD 2003).

Mukhopadhyay, Datta e Chakraborty (1999) buscaram determinar a resistência à fratura de corpos-de-prova de alumina com diferentes métodos de teste a fim de melhor entender a micromecânica do início da fratura. A sensibilidade da resistência à fratura experimental em relação aos diferentes métodos de teste e parâmetros experimentais é de extrema importância, especialmente devido ao comportamento de resistência ao crescimento de trinca (curva *R*) das cerâmicas. Como conclusão de seu trabalho, determinaram que os valores de resistência à fratura são maiores em testes de *chevron notched beam* do que em outros testes (*single edge notched beam*, fratura por indentação e fractografia). As diferenças entre os testes são mais pronunciadas em aluminas com grãos maiores e heterogêneos.

Como materiais frágeis, os materiais cerâmicos podem ter sua resistência testada através de diversas formas. Como visto, uma das formas é através da introdução de um entalhe. O mesmo age como uma trinca aguda. Outra maneira é através de pré-trincas longas, onde uma trinca bem definida é gerada antes de qualquer teste ser realizado. A terceira metodologia são os métodos de trincas curtas, onde uma trinca relativamente pequena é introduzida antes da fratura por indentação. Esta última categoria é uma das mais estudadas devido a sua facilidade, custos reduzidos e rapidez nos ensaios (SGLAVO; PANCHERI, 1997). Outra vantagem é que o defeito criado geralmente é mais parecido com os defeitos reais (LAWN, 1993).

Gogotsi (2003) resumiu os diferentes métodos de testar-se a resistência de materiais cerâmicos e afirmou que atualmente o teste mais estudado é uma variação do *single edge notched beam*, o chamado *single edge V notched beam*. Este pesquisador testou a resistência mecânica à flexão de barras de diferentes materiais cerâmicos em testes de flexão de três e quatro pontos com *single edge notched beam* e *single edge V notched beam*. Concluiu que os resultados obtidos são similares, mas o teste de quatro pontos facilita a montagem do aparato de teste, pois não é necessária tamanha precisão no posicionamento dos corpos-de-prova como no teste de flexão de três pontos. Além disso, este último método permite o uso de espécimes menores.

A norma da ASTM C 1576-05 (2007) sugere que se utilize preferencialmente o teste de flexão em quatro pontos em detrimento ao teste em flexão em três pontos

no ensaio de flexão de cerâmicas avançadas. A região plástica que se forma ao redor das trincas produzidas artificialmente nos ensaios mecânicos é responsável pela presença de tensões residuais que facilita o crescimento de trincas (LAWN, 1993).

Durante a flexão, a forma das trincas pode ser alterada deixando, em muitos casos, o tamanho do defeito igual às dimensões da peça (SGLAVO; PANCHERI, 1997). Sglavo e Pancheri (1997) investigaram a evolução da trinca sob flexão em quatro pontos em corpos-de-prova de alumina com 10% de fase vítrea. Para a observação das trincas, tanto no microscópio eletrônico de varredura após a fratura, como no microscópio óptico, usaram corante vermelho diluído em acetona. Concluíram que a trinca pode alterar o tamanho e forma durante o ensaio, sendo mais pronunciada com o aumento do carregamento. O corante vermelho foi eficaz na observação das trincas, uma vez que sua cor contrasta com o branco da alumina. A observação dessa região é importante para o entendimento do comportamento dos corpos-de-prova quando carregamento externo é aplicado. Esses mesmos autores demonstraram que as trincas iniciam seu crescimento de forma estável até alcançarem seu tamanho crítico.

Sherril e O'Brien (1974) investigaram a resistência mecânica à flexão de corpos-de-prova de alumina e de cerâmica feldspática. Relataram que quando as mesmas são testadas em meio aquoso a resistência mecânica cai em média 27%.

Cho *et al.* (2000) testaram a resistência da alumina em diferentes umidades relativas do ar e com dois tipos de teste de flexão em quatro pontos. Um dos aparatos tinha largura interna e externa de 10 e 30mm, respectivamente e o outro aparato tinha largura interna e externa de 20 e 40mm, respectivamente. Os autores concluíram que a resistência à flexão diminui quando a umidade relativa do ar é maior que 45% em comparação com umidade relativa de 10%. A resistência também é menor no aparato de teste de flexão em quatro pontos com dimensões menores, entretanto a diferença não é significativa estatisticamente. Em outro trabalho, Cho *et al.* (2003) afirmaram que a resistência à flexão da alumina diminui com o aumento da temperatura e da umidade.

4.5 Alumina odontológica: microestrutura e propriedades

A alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$) densa e policristalina é uma das biocerâmicas mais estudadas devido a sua combinação de inércia química e comportamento mecânico (alta resistência mecânica à compressão e ao desgaste), boa biocompatibilidade e elevada resistência à corrosão (MORSI; DERBY, 1999; DAGUANO *et al.*, 2007; SWIATNICKI; LARTIQUE-KORINEK; LAVAL, 1995).

Piconi e Maccauro (1999) afirmam que a alumina usada como biomaterial deve ter elevada pureza (99,9%), baixa porosidade ($< 0,1\%$), elevada resistência à flexão ($>500\text{MPa}$) e à compressão ($>4100\text{MPa}$), K_{IC} superior a $4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e dureza superior a $2200\text{HV}_{0,1}$.

O Instituto Nacional de Normas e Tecnologia americano (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2008) prediz que, à temperatura de 20°C , as propriedades da $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-}\alpha$ de alta pureza (99,5%) com tamanho de grão de $5\mu\text{m}$ e densidade de mais de 98%, devem ser as seguintes: ponto de fusão de 2050°C , resistência à compressão de 3GPa , módulo de elasticidade de 450GPa , resistência à flexão de 380MPa , tenacidade à fratura (com trinca de $300\mu\text{m}$ de comprimento) de $3,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, dureza Vickers de 15GPa , módulo de Weibull de 11 e resistência à tração de 267MPa . De acordo com Kelly (2004), o K_{IC} das próteses de alumina é em torno de $4,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, enquanto o das próteses convencionais metalocerâmicas é ao redor de $1\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e das próteses de zircônia entre 8 e $12\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

O aprimoramento das propriedades mecânicas da alumina para uso em situações de serviço desfavoráveis é um dos maiores desafios dos pesquisadores nas últimas décadas (HOUSEMAN, 2001). O comportamento mecânico da alumina é fortemente afetado por sua microestrutura devido à propagação de trincas e microtrincas secundárias. Ao fabricar-se a alumina, alguns aditivos como óxido de magnésio (MgO), óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de cromo (Cr_2O_3) podem ser colocados a fim de melhorar certas características e propriedades mecânicas (VOLCEANOV; VOLCEANOV; STOLERIU, 2007).

A microestrutura da alumina policristalina, assim como alguma de suas propriedades, depende dos aditivos e da presença residual de óxidos de silício e de cálcio (SONG; COBLE, 1990; DÖRRE; HÜBNER, 1984). Esses óxidos são bastante comuns e seu controle é crítico. Muitos deles têm baixa solubilidade na

alumina e concentram-se no contorno de grão. A taxa de segregação desses óxidos varia com a orientação dos planos cristalinos da alumina (SWIATNICKI; LARTIQUE-KORINEK; LAVAL, 1995). Em altas concentrações, esses óxidos podem favorecer a formação da fase vítrea (LI; KINGERY, 1984)

A introdução de aditivos de sinterização durante o processamento da alumina pode controlar o crescimento de grão e, assim, influenciar o processo de crescimento de trincas e, portanto, melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos (BARINOV *et al.*, 1998c).

Becher (1991) afirma que a presença de segunda fase ou grãos alongados pode aumentar a resistência à fratura da alumina, permitindo a deflexão de trincas. Barinov e colaboradores (1998b e 1998c) afirmam que a presença de fase vítrea na alumina aumenta sua sensibilidade ao crescimento de trincas, deixando a alumina menos resistente à fadiga.

Teng, Liu e Huang (2007) relatam que um dos problemas da utilização da alumina é sua baixa resistência à flexão. Entretanto, esses mesmos autores afirmam que as propriedades mecânicas podem ser melhoradas com grãos mais finos e reforço do contorno de grão.

A alumina tem uma tendência de apresentar crescimento de grão anormal e muitas vezes a adição de dopantes pode evitá-lo (NJIWA *et al.*, 2005). A adição de MgO e/ou ZrO₂ pode aumentar entre 17-27% a resistência à flexão da alumina em testes de flexão de três pontos. A adição destes componentes aumenta a densidade da alumina e diminui o seu tamanho de grão (VOLCEANOV; VOLCEANOV; STOLERIU, 2007). Esses pesquisadores obtiveram alumina com tamanho de grão 40% menor com a adição de MgO, 50% menor com a adição de ZrO₂ e 80% menor com MgO e ZrO₂.

O contorno de grão apresenta forte influência sobre importantes fenômenos do processo de sinterização como a densificação e crescimento de grão (RODEL E GLAESER, 1990), deformação (PRIESTER, LARTIGUE 1991), segregação (SWIATNICKI, LARTIGUE-KORINEK, LAVAL, 1995), propriedades mecânicas (ZADNIEWSKI, KIRCHNER, 1987), e ópticas (WYNER, 1979). O papel do contorno de grão nas propriedades das cerâmicas depende de fatores como sua densidade e composição química de sua interface (VONLANTHEN, GROBERTY, 2007).

Segui, Denry e Rosenstiel (1995) enfatizam que as diferenças no coeficiente de expansão térmica entre a fase cristalina e a fase vítrea podem criar tensões nos contornos de grão durante o resfriamento das cerâmicas. Essas tensões podem afetar as propriedades mecânicas de aluminas para aplicações odontológicas. As forças compressivas oriundas da fase vítrea que se formam ao redor dos grãos podem favorecer o crescimento de trincas. Entretanto, o efeito desse fenômeno na resistência à fratura ainda não é bem conhecido. Ainda, constataram que a alumina com grãos pequenos apresenta maior resistência à fratura, o que reafirma a importância da microestrutura nas propriedades das cerâmicas.

Barinov *et al.* (1998c) estudaram a influência do ambiente na resistência à fadiga dinâmica de aluminas preparadas com diferentes aditivos, microestruturas e diferentes quantidades de fase vítrea. Os autores concluíram que a presença de fase vítrea na alumina prejudica sua resistência tanto em ar quanto em água. Entretanto, a alumina de alta pureza apresenta menor resistência em meio ácido do que as aluminas com presença de fase vítrea. Os mesmos autores também concluíram que a velocidade de crescimento de trinca praticamente não influencia na composição do contorno de grão da fase vítrea.

Guazzato e colaboradores (2004) afirmam que a microestrutura, mecanismos de reforço e inter-relações entre a cerâmica e estes elementos de reforço, assim como as propriedades mecânicas, ainda devem ser mais bem estudados. Quinn, Sundar e Lloyd (2003) afirmam que apesar da microestrutura ser importante na determinação das propriedades das cerâmicas, a composição química também deve ser considerada,

A alumina tem como uma de suas características a curva *R* (KOVAR; BENNISON; READEY, 2000). Curva *R* significa um aumento da energia de fratura com a extensão da trinca, caracterizando sensibilidade diminuída em relação ao tamanho do defeito presente na microestrutura e maior confiabilidade do material (BECHER, 1991; LAWN *et al.*, 1993; NJIWA *et al.*, 2005). Esse comportamento pode ser explicado devido à energia consumida ao ocorrerem ramificação de trincas, deformação plástica, encapsulamento da trinca pela zona danificada durante o crescimento das trincas (BOURAS *et al.*, 2008). O efeito na curva *R* é bem observado no início do crescimento da trinca macro e tende a saturar (BOURAS *et*

al., 2008). Entretanto, alguns estudos não revelam reduções na variabilidade da resistência com a curva R (KOVAR, READEY, 1994).

Kovar, Bennison e Readey (2000) demonstraram em testes de indentação que a alumina, com grãos alongados e grosseiros, apresenta uma curva R ascendente, caracterizando uma propagação de trinca estável, menor variabilidade na resistência mecânica, mas também o menor valor. A maior resistência é apresentada pela alumina com microestrutura com grãos finos e equiaxiais com curva R pequena ou até ausente. Entretanto, os autores ressaltam que o comportamento da curva R e a tolerância aos defeitos não são controlados somente pelo tamanho médio de grão, mas pela morfologia do grão e outros fatores como a distribuição dos grãos e a resistência mecânica de seus contornos também.

Hotta *et al.* (2005) relatam que não só a presença, mas o tamanho e distribuição dos grãos grosseiros podem ser correlacionados com as diferenças de resistência entre aluminas.

Xu *et al.* (2005) afirmaram que a alumina com grãos alongados pode apresentar maior resistência à fratura em testes de indentação em até 80%.

Armstrong e Cazacu (2006) avaliaram a resistência à fratura da alumina em testes de indentação com relação ao tamanho de grão e tamanho da trinca. Concluíram que a intensidade da resistência à fratura (K) na presença de defeitos pequenos (mesmo que maior do que o tamanho de grão) aumenta com a diminuição do tamanho de grão. Em defeitos grandes, o K aumenta com o aumento do tamanho de grão.

Muchtar e Lim (1998) estudaram a resistência à fratura em testes de indentação de alumina de alta pureza (99,99%) de granulação fina e encontraram que a intensidade de resistência à fratura (K_{IC}) aumenta com a diminuição do tamanho de grão. Os mesmos autores avaliaram o tipo de fratura e concluíram que na alumina com granulação fina, a fratura ocorria de forma intergranular, enquanto na alumina com granulação dispersa, a fratura era uma combinação de intergranular e transgranular. Autores como Armstrong (2001) e Njiwa *et al.* (2005) também relataram que a resistência da alumina aumenta com a diminuição do tamanho de grão.

Nos últimos anos, diferentes conceitos de microestrutura foram desenvolvidos a fim de contornar a friabilidade inerente das cerâmicas. Estudos atuais se focam na possibilidade de reforçar a alumina com nanotubos de carbono, melhorando suas propriedades mecânicas, especialmente a resistência à fratura (AHMAD; PAN, 2008).

4.4.6 Ambiente Intra-Oral

Os dispositivos ortodônticos são instalados dentro da cavidade oral e a mesma apresenta uma série de fatores externos que podem influenciar as propriedades mecânicas e físicas destes dispositivos. Um fator é o contato com ar. Uma pessoa inala pela boca um metro cúbico de ar por dia com potencial de dióxido sulfúrico, o qual pode afetar a integridade dos fios ortodônticos, amarrilhos e outras aparatologias (ELIADES; ATHANASIOS, 2002).

A microflora oral é uma das mais ricas em quantidade e variedade de microorganismos. Tanto a microflora como seus produtos podem alterar os biomateriais ortodônticos. Algumas espécies metabolizam metais das ligas dos arcos, anéis, bráquetes ou canaletas metálicas dos bráquetes cerâmicos; enquanto outras alteram o pH salivar e iniciam processos de corrosão microbiológica. As bactérias que reduzem sulfato e nitrato são agressivas e inflamatórias nos tecidos humanos, influenciando o processo de corrosão de diferentes ligas metálicas (ELIADES; ATHANASIOS, 2002).

A temperatura oral também é uma variável. Segundo Iijima *et al.* (2004), ao longo do dia as temperaturas intra-orais variam de 0°C a 55°C de acordo com o alimento ingerido. Essa flutuação de temperatura afeta as propriedades mecânicas dos fios ortodônticos de níquel-titânio (AIROLDI *et al.*, 1997; MULLINS; BAGBY; NORMAN, 1996; MELING; ODEGAARD, 1998). Morena e colaboradores (1986) discutem que as temperaturas intra-orais são elevadas em relação à temperatura ambiente e pode ser um fator acelerador do processo de crescimento de trincas nas cerâmicas.

Cho *et al.* (2003) avaliaram o efeito da temperatura e da umidade na resistência à flexão em quatro pontos da alumina. Os autores testaram o efeito da variação de temperatura entre 10-55°C e umidade relativa entre 20-80%. Concluíram

que a resistência à flexão da alumina diminui com o aumento da temperatura e da umidade. Entretanto, faltam estudos sobre a influência da flutuação da temperatura intra-oral nas cerâmicas odontológicas.

Sob umidade, uma tensão abaixo da crítica, pode ocasionar a propagação da trinca, ao longo do tempo, de forma subcrítica (MUNZ; FETT, 1999). Este processo é chamado de crescimento lento de trinca (ou fadiga estática) e pode ter influência do pH do ambiente (THOMPSON, 2004). O ambiente em que a cerâmica se encontra tem um forte efeito no crescimento subcrítico de trincas, onde o meio aquoso leva à maior velocidade do crescimento de trinca e diminui a resistência das cerâmicas em comparação com ambientes inertes (ZHU *et al.*, 2003).

A saliva oral tem um papel de suma importância no envelhecimento e desempenho dos dispositivos intra-orais, uma vez que a presença destes dispositivos num meio aquoso os torna sujeitos à fadiga estática. Por exemplo, a corrosão dos arcos ortodônticos de aço inoxidável aumenta em ambientes ácidos. Quando o conjunto bráquete com canaleta de metal e arco ortodôntico é testado, o movimento de ambos pode induzir corrosão (ELIADES; ATHANASIOS, 2002). A saliva também apresenta um efeito deletério sobre o desempenho do deslizamento dos arcos ortodônticos sobre os bráquetes, uma vez que a mesma aumenta o esforço friccional (SADIQUE *et al.*, 2006).

A saliva ainda está sujeita a diversas flutuações de pH ao longo do dia, segundo o tipo de dieta e a frequência de ingestão de alimentos pelo paciente. Desta forma, a saliva pode conter ácidos oriundos da alimentação o que torna o ambiente intra-oral mais corrosivo (ELIADES; ATHANASIOS, 2002).

Os conteúdos gástricos podem ter um pH menor que 1. Desta forma, a regurgitação pode causar danos ao esmalte dentário e materiais cerâmicos intra-orais (NEWTON, 1985). É importante ressaltar que a presença do aparelho ortodôntico aumenta a retenção de placa bacteriana e a alteração na quantidade e qualidade da flora bacteriana pode alterar a composição salivar (BATONI *et al.*, 2000). De acordo com Fournier, Payant e Bouclin (1998), os bráquetes cerâmicos favorecem o acúmulo de placa bacteriana.

Os pacientes ainda podem fazer uso de bochechos diários ou semanais de soluções fluoretadas. O uso de fluoretos é recomendado à pacientes com incidência ou risco de cárie (BHASKAR, 1986). Muitos ortodontistas recomendam

preventivamente uso regular de soluções fluoretadas ao longo do tratamento, especialmente para pacientes adolescentes os quais nem sempre seguem à risca as instruções de higiene (SCHIFF *et al.*, 2004). A exposição diária aos fluoretos pode reduzir o índice de cáries e curar lesões cariosas existentes (BEUMER; CURTIS; MARUNICK, 1996).

As soluções fluoretadas promovem a formação de glóbulos de fluoreto de cálcio que aderem ao esmalte dentário, estimulando a remineralização do mesmo e protegendo de ataques ácidos (SCHIFF *et al.*, 2004). Os fluoretos ainda estão presentes em chás, água mineral e suplementos vitamínicos (LI *et al.*, 2007). Segundo Giertsenie, Emberland e Scheie (1999), os bochechos de fluoreto de sódio com xilitol não alteram a composição da placa bacteriana e pH salivar. Entretanto, outros autores como Joyston-Bechal e Hernaman (1993) acreditam que a composição da placa bacteriana e, por conseguinte, características salivares, dependem da dieta e da exposição ao flúor.

Independente do possível efeito dos fluoretos sobre a composição da placa bacteriana e subsequente influência sobre o pH salivar, essas substâncias alteram a superfície dos materiais cerâmicos, especialmente os fluoretos acidulados (BRUDEVOLD *et al.*, 1963). De acordo com Wunderlich e Yaman (1986), os íons flúor em um ambiente ácido podem atacar quimicamente as cerâmicas. Quanto menor o pH do fluoreto, maior a sua habilidade de ataque nas cerâmicas. O pH dos fluoretos acidulados é menor de 4 (entre 3,4 e 3,6), enquanto o pH dos fluoretos neutro é ao redor de 7 (WATANABE; WATANABE, 2003). O baixo pH dos fluoretos acidulados pode resultar na formação de ácido hidrófluídrico, atacando a superfície das cerâmicas, especialmente aquelas sem polimento superficial (BUTLER *et al.*, 2004). O aumento subsequente da rugosidade superficial pode aumentar o acúmulo de placa bacteriana sobre o material cerâmico (BUTLER *et al.*, 2004).

Outros autores também concordam que fluoretos acidulados, especialmente em alta concentração, afetam negativamente a superfície das cerâmicas de uso odontológico (ANUSAVICE, 2003; COPPS *et al.*, 1984; GAU; KRAUSE, 1973; WUNDERLICH; YAMAM, 1986). Entre os tipos de fluoretos utilizados, o fluoreto de sódio é um dos mais utilizados (CIOFFI *et al.*, 2005).

De acordo com Akova e colaboradores (2007), a presença dos alimentos na cavidade oral influencia nos materiais dentários. Estes autores afirmam que o *FDA (Federal Drug Administration)* sugere o uso de líquidos que simulem alimentos como solução de etanol e ácido cítrico para simular o efeito de bebidas (inclusive as alcoólicas), frutas e doces. Os autores testaram a adesão de bráquetes metálicos em restaurações cerâmicas, usando soluções de água 0,02N de ácido cítrico, 0,8% de etanol e 50% de etanol, a fim de testar o efeito deletério dos mesmos sobre a adesão.

Alkhiari, Morgano e Giordano (2003) afirmam que a exposição dos materiais cerâmicos odontológicos aos refrigerantes degrada suas superfícies, diminuindo sua resistência mecânica. A Associação Americana de Odontologia (ADA), assim como a norma ISO 6872, recomenda que as cerâmicas tenham sua resistência química testada com o ácido acético 4% (ADA 69, ISO 6872). Autores como Alkhiari, Morgano e Giordano (2003), assim como Ardlin (2002), testaram as alterações que ocorrem nas cerâmicas em decorrência à exposição de 16h ao ácido acético 4% a 80°C como preconizado pela ISO e ADA.

Alkhiari, Morgano e Giordano (2003) encontraram efeitos deletérios na superfície das cerâmicas odontológicas convencionais. Já Ardlin (2002), ao testar o envelhecimento de zircônia tetragonal com esse ácido, não encontrou degradação, mostrando que esse material é mais estável, podendo ser um material promissor na Odontologia.

Rijk, Jennings e Menis (1985) usaram 5 soluções de teste: chá com ácido tânico, saliva artificial, solução de Ringer, água destilada e ácido acético no estudo da estabilidade química de 5 cerâmicas odontológicas. Encontraram que o ácido acético foi o mais agressivo. Entretanto, deve-se também considerar que a quantidade de ataque superficial às cerâmicas dependerá da composição da cerâmica e tipo de acabamento superficial (ANUSAVICE, 2003).

Freiman (1984), enfocando o crescimento subcrítico de trincas produzidas por condições ambientais em vidros, cristais simples e cerâmicas, mostrou um consenso entre vários autores de que a taxa de crescimento de trincas é controlada pela atividade química de espécies ativas no ambiente assim como pela intensidade de tensão na ponta da trinca. O mecanismo proposto por Freiman (1984) é o apresentado pela Figura 4.1.

Na ponta da trinca, ocorre um estado de compressão que altera a simetria tetraédrica da sílica, tal que os átomos de Si^{+4} se tornam fortemente ácidos e os átomos de oxigênio se tornam fortemente básicos. As moléculas de água se orientam espontaneamente, formando pontes de hidrogênio com o oxigênio. A transferência de elétrons ocorre, então, simultaneamente do oxigênio da água para o silício, onde os elétrons se transferem para o oxigênio da sílica. Isso provoca a ruptura da ligação do hidrogênio com o oxigênio da água que se transfere para a ligação Si-O-Si, dando origem a dois grupos Si-OH atrás da ponta da trinca. A propagação se dá por este mecanismo até se extinguir o suprimento de água para a ponta da trinca (FREIMAN, 1984; BARINOV *et al.* 1998c). Desta forma, como um dos principais componentes da fase vítrea presente em algumas composições de alumina, o silicato torna estas mais suscetíveis a ambientes aquosos (BARINOV *et al.*, 1998c).

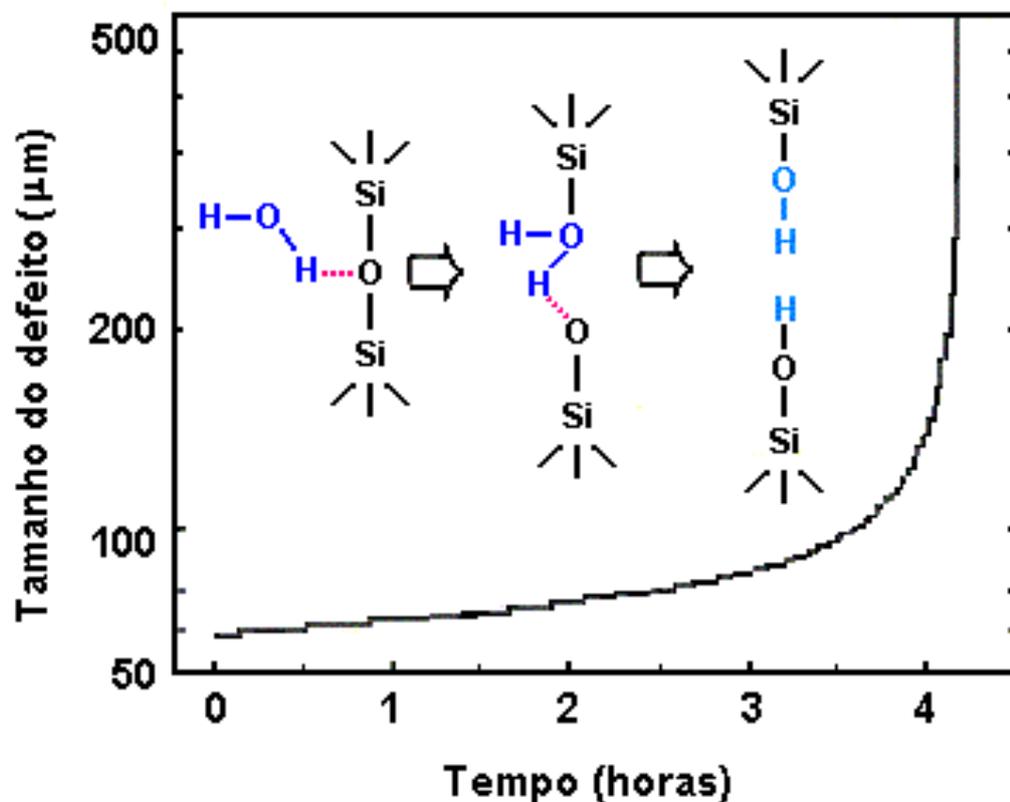


Figura 4.1 - Crescimento subcrítico de trincas em ambientes úmidos para vidro. Fonte: Freiman (1984)

Wiederhorn e Johnson (1973) afirmaram que a resistência das cerâmicas com fase vítrea a base de sílica diminui em pH ácido em comparação a pH básico. A alumina exibe uma ligação iônico-covalente similar ao silício, tem um modelo semelhante, onde o átomo de silício é substituído pelo átomo de alumínio, conforme Figura 4.2 (BARINOV *et al.*, 1998b).

A Figura 4.2 ilustra um modelo da reação $H_2O-Al_2O_3$, evidenciando três fases:

i) uma molécula de H_2O orienta-se em relação a uma ligação Al-O-Al da ponta da trinca de tal forma que um par de elétrons isolados do oxigênio da água se alinhe com o oxigênio da alumina e uma ponte de hidrogênio ocorre, ligando o oxigênio da alumina com o hidrogênio da água;

ii) a transferência de um elétron do oxigênio da água para a alumina ocorre simultaneamente com a transferência de um próton para o oxigênio da alumina. Duas novas ligações Al-O_{água} e H-O_{alumina} são formadas;

iii) ruptura da ligação fraca dos hidrogênios, dando origem a dois grupos Al-OH.

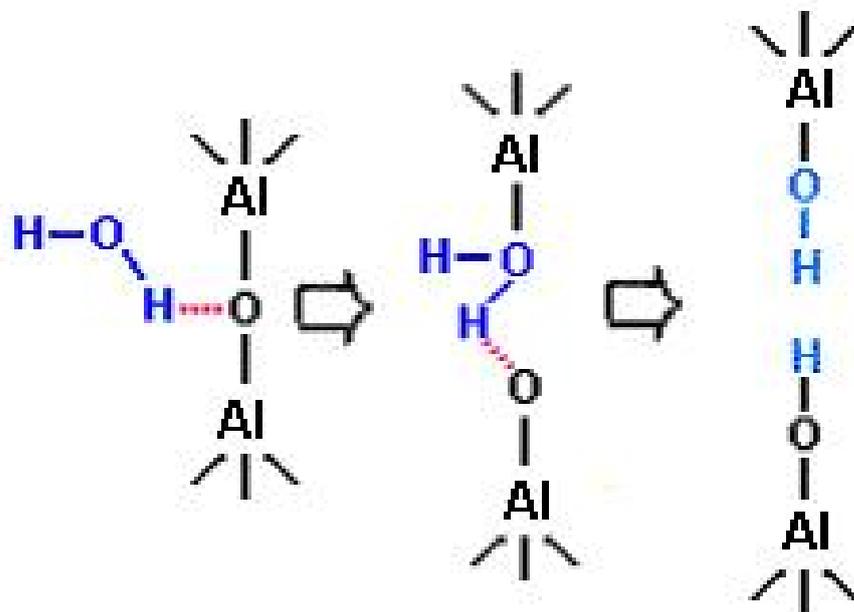


Figura 4.2 - Modelo de crescimento subcrítico de trincas em ambientes úmidos para alumina. Fonte: Freiman (1984)

A propagação se dá por este mecanismo descrito até se extinguir o suprimento de água para a ponta da trinca. Líquidos e gases agressivos também

podem ter efeitos similares aos da água, especialmente a altas temperaturas. O padrão de deterioração da alumina em meios ácidos se deve a uma reação química induzida por tensões entre o meio e as ligações nas extremidades (*TIPS*) de concentradores de tensões, como microtrincas, porosidades e contorno de grãos. O pH parece ser um dos principais fatores na diminuição da resistência de aluminas de alta pureza (BARINOV *et al.*, 1998b).

5. MATERIAIS E MÉTODOS

O procedimento experimental adotado neste trabalho foi realizado no Laboratório de Materiais Cerâmicos (LACER) da Escola de Engenharia da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. O fluxograma apresentado na Figura 5.1 ilustra o procedimento experimental proposto.

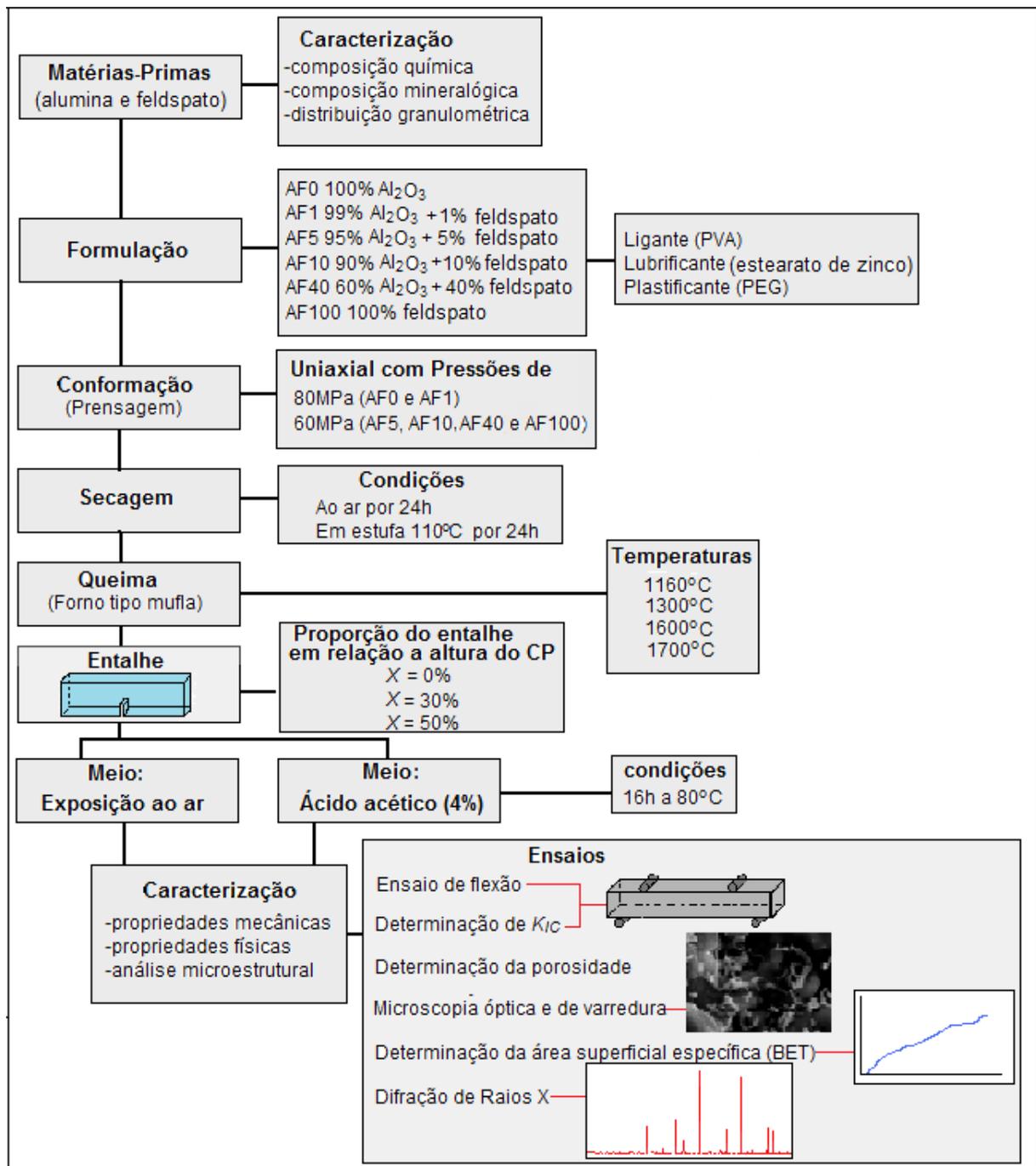


Figura 5.1 Fluxograma do procedimento experimental adotado neste trabalho.

5.1 Materiais

Duas matérias-primas foram empregadas para a obtenção dos corpos cerâmicos densos à base de alumina: alumina e feldspato.

5.1.1 Alumina

Foi utilizada alumina A-2G produzida pela ALCOA. A composição mineralógica da alumina foi determinada por difração de raios X em um equipamento Phillips modelo X'Pert – MPD. Para a determinação da distribuição granulométrica, foi utilizada a técnica de difração a laser em um equipamento Cilas 1800. A Figura 5.2 apresenta o difratograma referente à análise cristalográfica da alumina A-2G, apresentando as fases coríndon (Al_2O_3) e diaoiudaoita ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_7$). Ambas as fases estão associadas ao processo Bayer de obtenção da alumina.

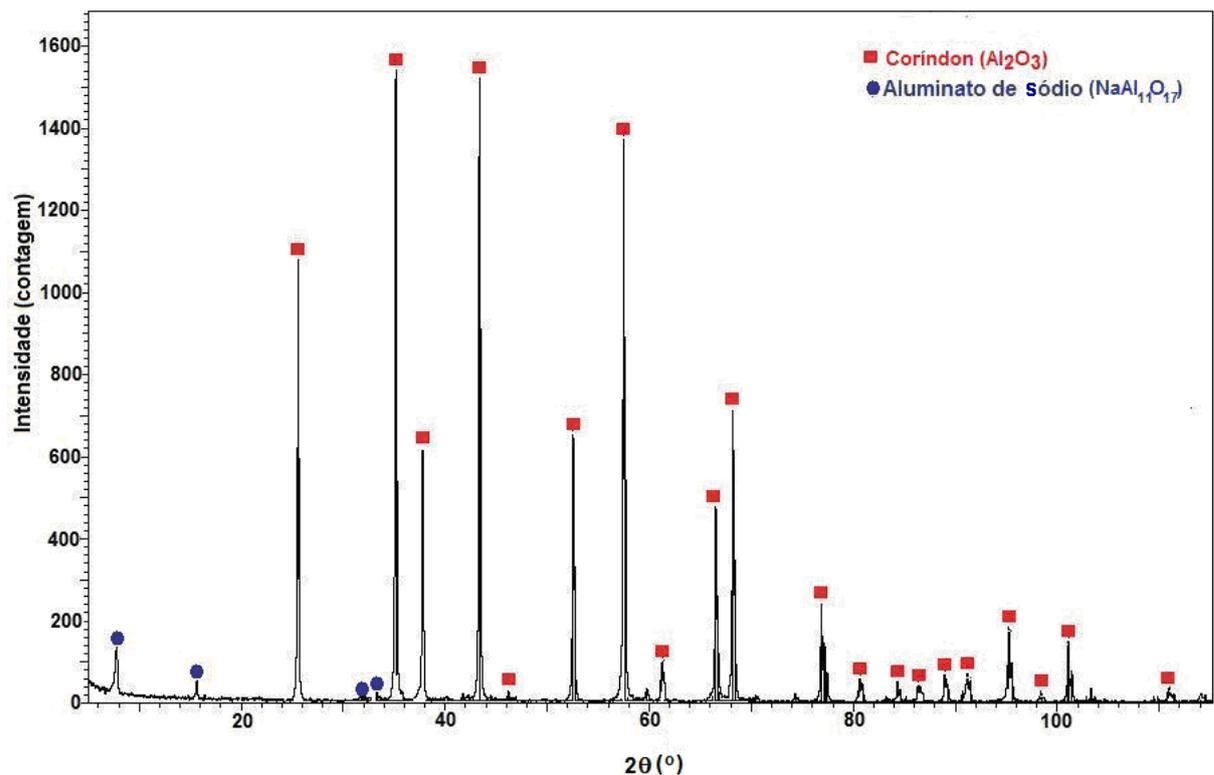


Figura 5.2. Análise cristalográfica por difração de raios-x da alumina A-2G ALCOA. A análise mostra a presença das fases coríndon (Al_2O_3) e diaoiudaoita ($\text{NaAl}_{11}\text{O}_7$).

A Figura 5.3, bem como a Tabela 5.1, apresentam a distribuição de tamanhos de partículas da alumina A-2G ALCOA. O tamanho médio de partículas da alumina A-2G foi determinado em 4,0 μ m.

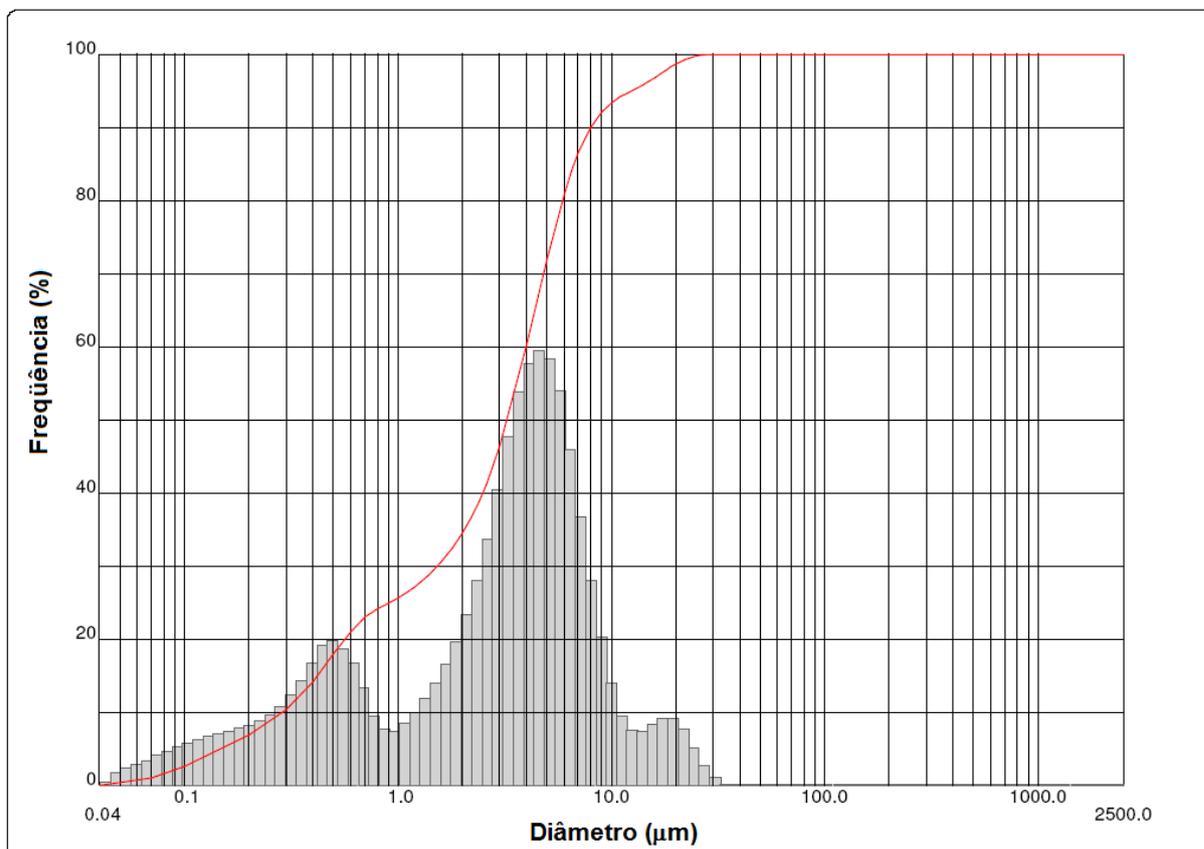


Figura 5.3 Distribuição granulométrica por difração a laser da alumina A-2G. Tamanho médio de partícula: 4 μ m

Tabela 5.1 Análise granulométrica por difração a laser da alumina A-2G.

Matéria-prima	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_{\text{médio}}(\mu\text{m})$
Alumina A-2G	0,3	3,2	8,0	4,0

5.1.2 Feldspato

Feldspato foi utilizado como material formador de fase vítrea. Após a moagem, o feldspato foi caracterizado quanto à composição química por fluorescência de raios X (Tabela 5.2) e distribuição granulométrica através de difração a laser, cujos resultados são apresentados na Figura 5.4 e na Tabela 5.3.

Tabela 5.2 Composição química por fluorescência de raios X do feldspato (em óxidos).

Óxidos	Teor (%)
CO ₂	4,04
TiO ₂	0,02
CaO	0,19
K ₂ O	10,63
P ₂ O ₅	0,04
SiO ₂	63,43
Al ₂ O ₃	19,21
Fe ₂ O ₃	0,08
Na ₂ O	2,36
Total	100

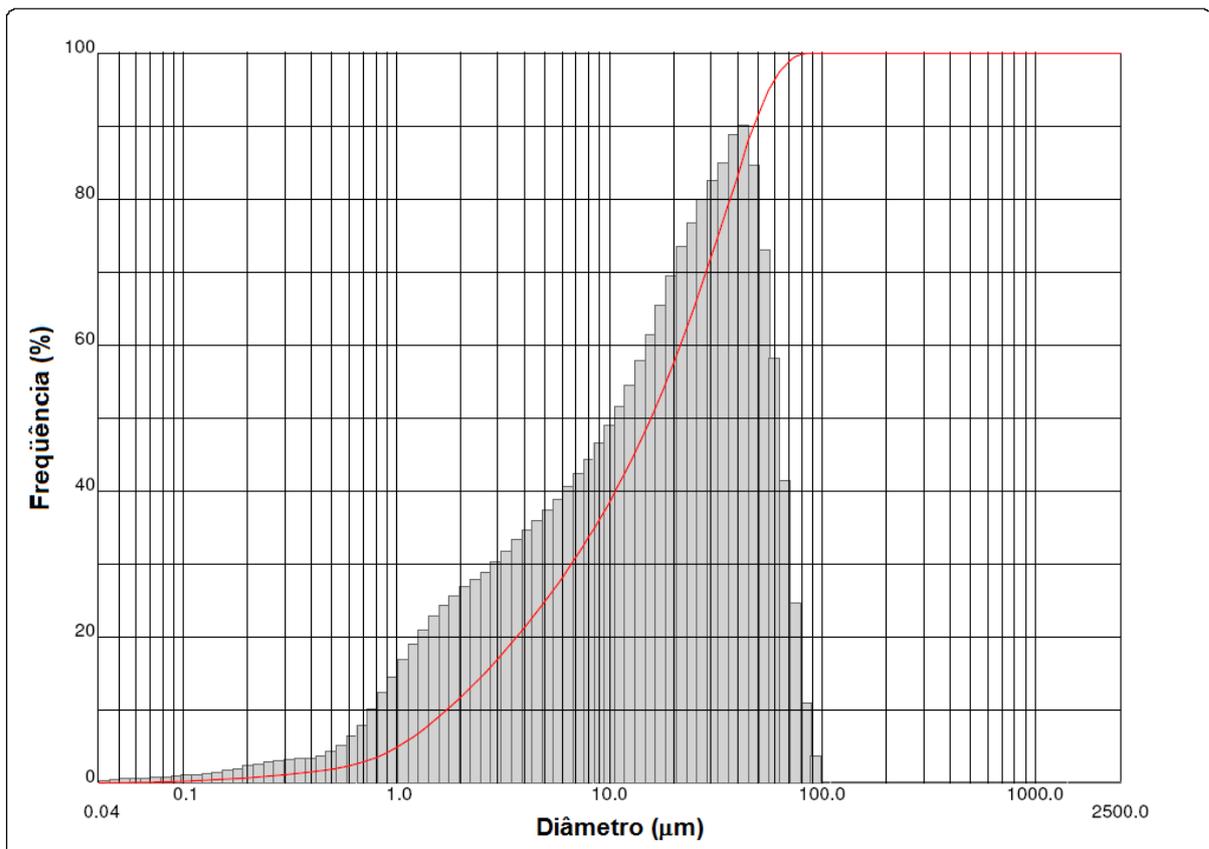


Figura 5.4 Distribuição granulométrica por difração a laser do feldspato. Tamanho médio de grão: 20µm.

Tabela 5.3 Análise granulométrica por difração a laser do feldspato.

Matéria-prima	$D_{10}(\mu\text{m})$	$D_{50}(\mu\text{m})$	$D_{90}(\mu\text{m})$	$D_{\text{médio}}(\mu\text{m})$
Feldspato	1,7	15,7	47,8	20,7

5.2 Métodos

5.2.1 Fabricação dos Corpos-de-Prova

A fabricação dos corpos-de-prova seguiu um processamento cerâmico convencional para a obtenção de alumina sinterizada. Esse processo compreende as etapas de formulação, conformação, secagem e queima.

5.2.1.1 Formulação

Para este trabalho, diferentes formulações foram estudadas em função da adição do feldspato na alumina em quantidades de 1, 5, 10, 40 e 100% em peso. A Tabela 5.4 apresenta as formulações investigadas e sua denominação.

Tabela 5.4: Formulações investigadas em função de sua porcentagem em massa.

Matéria-prima (% em massa)	AF0	AF1	AF5	AF10	AF40	AF100
Alumina	100	99	95	90	60	0
Feldspato	0	1	5	10	40	100

Antes da formulação, a alumina foi passada na peneira *mesh* 325 ABNT (45 μm), para evitar a presença de agregados que poderiam dificultar na homogeneização da massa cerâmica. Foram adicionados, como aditivos de prensagem, o estearato de zinco, o álcool polivinílico (PVA) e o polietilenoglicol (PEG).

O estearato de zinco foi adicionado ao pó para facilitar a prensagem e ajudar na ejeção da peça compactada do corpo da matriz, agindo como lubrificante. A quantidade utilizada foi de 1,5% sobre a massa total da mistura alumina e feldspato.

O PVA tem a função de ligante, ou seja, manter as partículas agregadas após o processo de prensagem. O PEG tem a função de plastificante, isto é, sua presença no processo de conformação atribui plasticidade ao pó, possibilitando um melhor deslizamento entre as partículas na matriz da prensa, diminuindo também a recuperação da deformação elástica, causada pela presença do PVA na formulação.

Após os pós (alumina, feldspato e estereato de zinco) serem misturados, a solução de ligantes foi adicionada. Essa adição foi feita em pequenas quantidades e a aglomeração resultante foi homogeneizada com auxílio de uma colher. Após umidificada, a formulação foi passada na peneira de *mesh* 20 ABNT (1,18mm) para desaglomerar, sendo, então, colocada por 24 horas em um sistema vedado, visando homogeneizar sua umidade.

5.2.1.2 Conformação

Os corpos-de-prova foram conformados através do processo de prensagem uniaxial de simples efeito na forma de prismas de seção quadrada com cerca de 5x5x60mm³. A pressão de conformação utilizada para os corpos-de-prova AF0 e AF1 foi de 80MPa. Para os corpos-de-prova AF5, AF10, AF40 e AF100, a pressão foi 60MPa.

A diferença de pressão utilizada entre os diferentes corpos-de-prova foi de acordo com a quantidade de feldspato presente nos mesmos. Nos corpos cerâmicos com menor quantidade de fase vítrea é necessário menos pressão na conformação

5.2.1.3 Secagem

A secagem dos corpos-de-prova após a conformação foi realizada de forma que não ocorresse uma brusca retirada de água ou ligantes do material recém conformado, gerando trincas e comprometendo as propriedades finais dos corpos cerâmicos. Assim, os corpos-de-prova foram secos naturalmente ao ar por 24 horas e depois conservados em estufa por mais 24 horas, a 110°C, antes de serem queimados.

5.2.1.4 Queima

Diferentes temperaturas foram utilizadas para a sinterização dos corpos cerâmicos, em função da quantidade de feldspato na formulação e da distribuição de tamanho das partículas da matéria-prima, que variava de acordo com a formulação.

Os corpos-de-prova foram queimados em um forno elétrico tipo mufla. As formulações com AF0, AF1, AF5 e AF10 foram queimadas com duas curvas de queima diferentes. Na primeira curva de queima, as peças foram submetidas a uma temperatura máxima de 1700°C, conforme Figura 5.5a. A taxa de aquecimento foi de 100k/h até 400°C, permanecendo nesta temperatura por 4 horas. Depois foram aquecidos numa taxa de 150k/h até a temperatura de 1700°C, onde permaneceram por mais 6 horas.

A segunda curva de queima para esses corpos-de-prova foi similar a primeira curva, entretanto teve como temperatura máxima 1600°C. A curva de queima esquemática destas formulações é mostrada na Figura 5.5b.

Os corpos-de-prova formulados com 40% de feldspato foram queimados a temperatura máxima de 1300°C (1160°C por 7h, para a amostra de 100% feldspato – AF100) a razão para as menores temperaturas de queima para estes corpos cerâmicos se baseia na sua maior presença de formadores de fase vítrea, os quais podem tornar-se líquidos em temperaturas mais elevadas. As curvas de queima destas formulações são mostradas na Figura 5.5c.

5.2.2 Ataque por solução de ácido acético (4%)

Após queima, os corpos-de-prova foram divididos aleatoriamente em 2 grupos, onde metade dos corpos-de-prova permaneceram submersos numa solução de ácido acético a 4%, conforme recomendado pela norma da ISO 6872. Os demais corpos-de-prova foram mantidos secos à temperatura ambiente.

Os corpos-de-prova deste grupo foram lavados e secos em estufa a 110°C por 24 horas. Então, foram pesados e tiveram sua área superficial mensurada. Após, foram imersos na solução de água com ácido acético durante o período de 16h a uma temperatura de 80°C, proporcionada por uma manta térmica. O pH da solução foi de 2,18. Os corpos-de-prova foram submetidos ao ataque em um balão Erlenmeyer, dotado de condensador e sistema de refluxo a fim de evitar a alteração

da concentração da solução de ácido acético. Devido ao tamanho do balão, os corpos-de-prova foram testados 5 a cada vez. A Figura 5.6 apresenta esquematicamente o sistema utilizado para o ataque dos corpos cerâmicos por ácido acético.

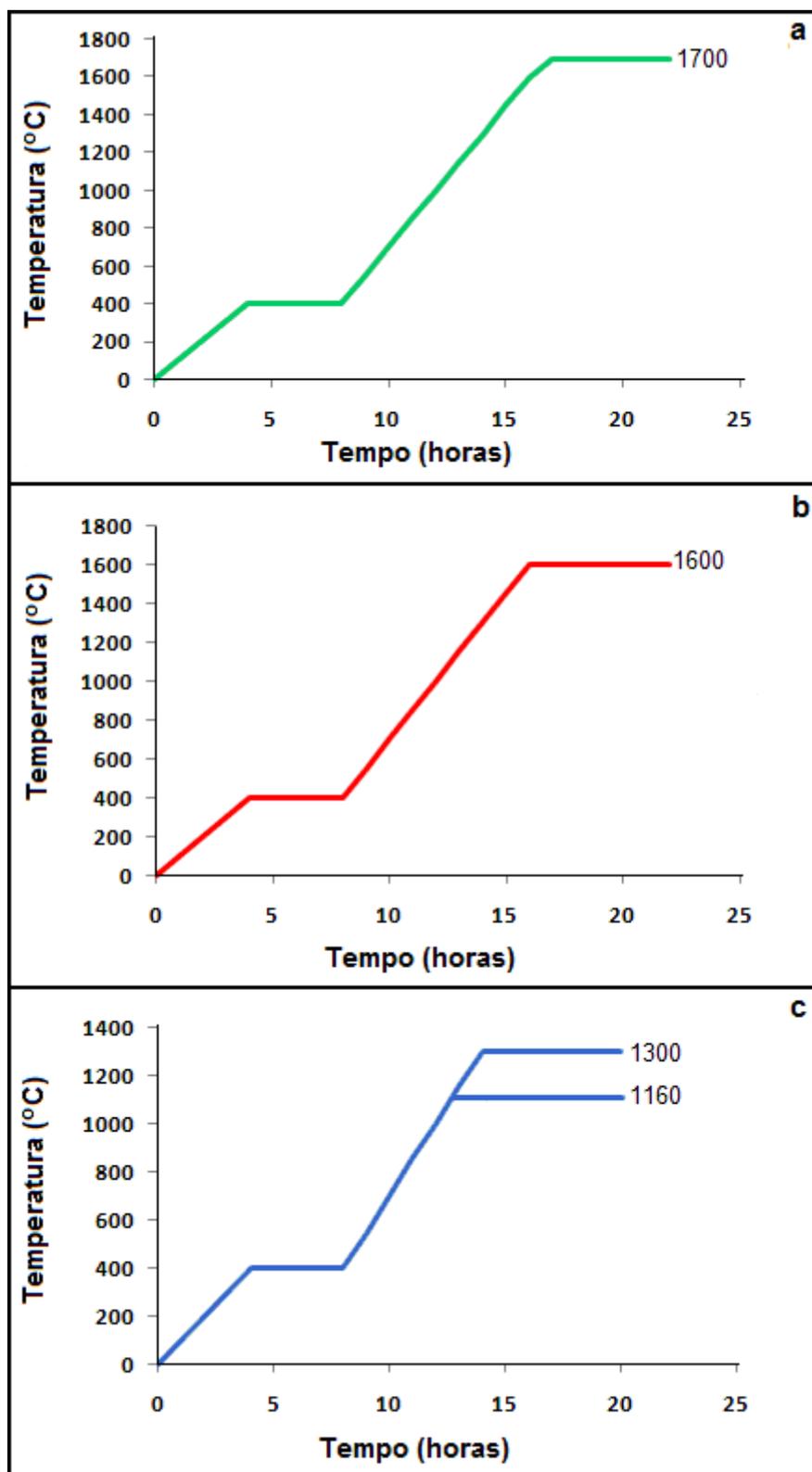


Figura 5.5. Curva de queima com temperatura máxima de (a) 1700°C; (b) 1600°C e c) 1300°C e 1160°C.



Figura 5.6. Sistema utilizado neste trabalho para o ataque dos corpos cerâmicos por ácido acético.

5.2.3 Caracterização dos corpos cerâmicos

5.2.3.1 Porosidade aparente, densidade aparente e porosidade total

O procedimento para a obtenção da porosidade aparente está baseado na determinação do peso da amostra seca (P_s) e dos pesos úmido (P_u) e imerso (P_i), segundo a norma ASTM C - 133/94.

Primeiramente, os corpos-de-prova foram pesados (balança Marte 500C) depois imersos em água por 24 horas. A determinação do peso imerso baseia-se no princípio de Arquimedes, onde o volume de fluido deslocado é igual ao volume do corpo-de-prova imerso. A porosidade aparente dos corpos-de-prova é expressa, então, pela Equação 5.1.

$$P_{ap} = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} * 100 \quad \text{Equação (5.1)}$$

onde:

P_{ap} = porosidade aparente (%);

P_u = peso do material úmido (g);

P_s = peso do material seco em estufa (g);

P_i = peso do material imerso (g).

Através desse mesmo método, pode-se determinar a densidade aparente (ρ_{ap}) das amostras através da Equação 5.2.

$$\rho_{ap} = \frac{P_s}{P_u - P_i} * \rho_{líquido} \quad \text{Equação (5.2)}$$

onde:

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm³);

$\rho_{líquido}$ = densidade do líquido (g/cm³).

A porosidade total dos corpos-de-prova foi determinada pela razão entre a diferença da densidade teórica e densidade aparente. A densidade teórica foi determinada com base na fração em volume de cada constituinte presente no material, expressa na Equação 5.3.

$$\rho_c = \sum f_i \rho_i \quad \text{Equação (5.3)}$$

onde:

ρ_c = densidade do material (g/cm³);

f_i = fração em volume de cada constituinte;

ρ_i = densidade de cada constituinte (g/cm³).

Portanto, a partir da determinação da densidade teórica, e com os dados calculados da densidade aparente, a porosidade total dos corpos-de-prova foi avaliada, conforme a Equação 5.4.

$$P_{total} = \frac{\rho_c - \rho_{ap}}{\rho_c} * 100 \quad \text{Equação (5.4)}$$

onde:

P_{total} = porosidade total (%);

ρ_{ap} = densidade aparente (g/cm³);

ρ_c = densidade do compósito (g/cm³);

5.2.3.2 Resistência Mecânica à Flexão e Determinação de K_{Ic}

A Equação 5.5 apresenta a fórmula utilizada para o cálculo da resistência mecânica à flexão a quatro pontos dos corpos-de-prova, seguindo a representação esquemática mostrada na Figura 5.6.

$$\sigma = \frac{3}{2} * \frac{P*(L-l)}{b*d^2} \quad (\text{Equação 5.5})$$

onde:

σ = tensão máxima de ruptura (MPa);

P = carga máxima aplicada (N);

b = base do corpo-de-prova (mm);

d = altura do corpo-de-prova (mm);

l = distância entre os apoios superiores (mm);

L = distância entre os apoios inferiores (mm).

Os ensaios utilizaram uma máquina universal SHIMADZU modelo AG-50KNX. Os corpos-de-prova sofreram um aumento de carga com velocidade constante de avanço de 0,002 mm/s até o rompimento. A carga máxima atingida no rompimento da peça (P) foi registrada para obtenção da tensão de ruptura σ_f , segundo a Equação 5.5.

Para a determinação de K_{Ic} , os corpos-de-prova obtidos a partir das formulações AF0, AF1, AF5, AF10, AF40 foram subdivididos em três grupos A, B e C, respectivamente, com entalhe de 0 ($X=0$), 30 ($X=30$) e 50% ($X=50$) da altura do corpo-de-prova. A pré-trinca (entalhe) de fratura foi realizada usando uma serra diamantada.

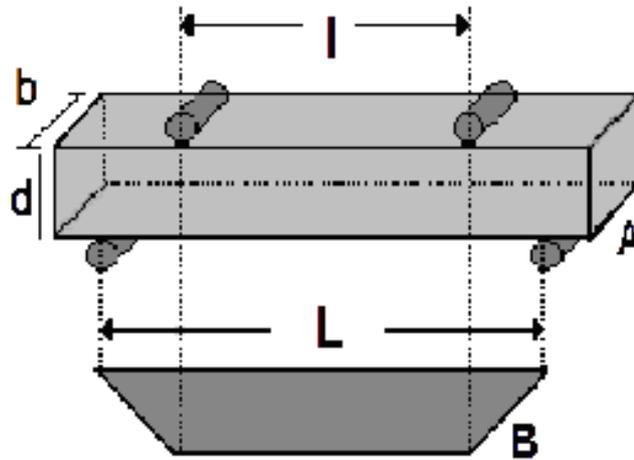


Figura 5.6 – Resistência mecânica à flexão: (A) Representação esquemática do corpo-de-prova (quatro pontos); (B) momento fletor do corpo-de-prova submetido ao ensaio.

K_{IC} foi calculado através da Equação 4.3, sendo o valor de c_o (comprimento inicial da trinca) medido após a ruptura do material com o auxílio de microscopia óptica. A Figura 5.7 apresenta o diagrama esquemático das medições do entalhe e altura do corpo-de-prova. Para fins de análise de dados, foi utilizada a média dos valores do K_{IC} dos grupos B ($X=30$) e C ($X=50$).

Como a resistência à flexão das cerâmicas é probabilística, o número de corpos-de-prova para cada um dos grupos foi de 10 unidades a fim de reduzir a incerteza estatística (ASTM C1576-05).

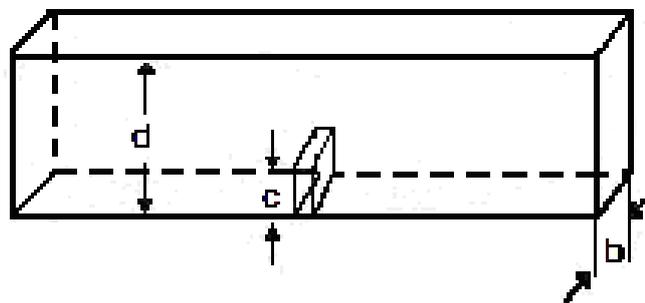


Figura 5.7. Diagrama esquemático de um corpo-de-prova com um entalhe.

5.2.3.3 Análise microestrutural

A análise microestrutural dos corpos cerâmicos investigados foi realizada por microscopia óptica e eletrônica de varredura. Na microscopia óptica (Olympus BXS1M), foi avaliada a superfície dos corpos cerâmicos.

Na microscopia eletrônica de varredura, foi empregado um equipamento Philips XL-20, sendo as amostras metalizadas com ouro antes de sua visualização. Através da microscopia eletrônica de varredura, foi realizada análise por EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) de elementos químicos em regiões pontuais e por mapeamento do material.

5.2.3.4 Área Superficial Específica

Os corpos cerâmicos antes e após a exposição ao ácido acético foram analisados quanto à área superficial específica (ASE) pelo método BET (BRUNAUER, EMMETT, TELLER; 1938), através da adsorção de nitrogênio. Também foram analisados na forma de pó, três corpos-de-prova de cada amostra, após moagem (com o uso de gral e pistilo de cerâmica) e passados por uma peneira *mesh* 32 ABNT (0,5mm). Para esses, foram determinados além da área superficial, o volume total de poros e raio médio dos poros. O equipamento utilizado foi disponibilizado pelo Laboratório de Análise de Superfícies do Instituto de Química da UFRGS, sendo de fabricação própria.

5.2.3.5 Difração de raios X

Um corpo-de-prova de cada grupo foi avaliado por difração de raios X em um equipamento Philips X-Pert MPD. Para tanto, as mesmas foram moídas com a utilização de gral e pistilo de cerâmica e passadas numa peneira *mesh* 325 ABNT (45µm). A análise dos difratogramas foi realizada com o auxílio do software X-Pert HighScore (Philips).

5.2.3.6 Espectroscopia por Absorção Atômica

Também foi realizada avaliação das amostras através de espectroscopia de absorção atômica para determinar a concentração dos elementos Na⁺, Al⁺³, Si⁺⁴ e K⁺

na solução lixiviada, tanto em amostras moídas com gral e pistilo e passadas em peneira *mesh* 32 ABNT (0,5mm), como em corpos cerâmicos em formato de barra (5x5x60mm³).

5.3 Erro das medidas experimentais

Para análise do erro das medidas, foi utilizado o método de Kleine e Mc Clintock (KLEINE, McCLINTOCK, 1953). Neste método, o erro experimental é função das variáveis medidas conforme a Equação 5.8.

$$\Delta F = ((\partial F / \partial L_5 \cdot \Delta L_5)^2 + (\partial F / \partial L_{10} \cdot \Delta L_{10})^2 + (\partial F / \partial L_{15} \cdot \Delta L_{15})^2 + \dots + (\partial F / \partial L_n \cdot \Delta L_n)^2)^{0.5} \text{ (Equação 5.8)}$$

Nesta função, ΔF é o erro da função calculada e as variáveis L_5 a ... L_n são as grandezas medidas.

Para as medidas da absorção de água, calculada pela Equação 5.3, o erro é função da imprecisão da balança utilizada que é de $\pm 0,01$ g. Neste caso, as medidas apresentam erro da ordem de 0,2%.

Para a resistência mecânica do material, calculada utilizando-se a Equação 5.5, o erro é função das medidas feitas com o paquímetro e da imprecisão da máquina de ensaios mecânicos. O erro do paquímetro é de $\pm 0,02$ mm do valor medido e o erro de leitura da máquina de ensaios mecânicos é de $\pm 1\%$ do valor da tensão de ruptura do material. O erro total calculado é estimado em torno de $\pm 1\%$.

5.4 Análise estatística

A análise e interpretação dos resultados foram realizadas através da aplicação de métodos estatísticos. Para a determinação da normalidade dos dados, foi aplicado o teste Kolmogorov-Smirnov que trata do grau de concordância entre a distribuição de um conjunto de valores amostrais e determinada distribuição teórica específica, neste caso, a distribuição normal (SIEGEL, 1975). Para os demais dados, foi usado análise de variância (ANOVA), teste de comparações múltiplas de Tukey e teste de comparações *t-student*.

Para o processamento e análise dos dados foi utilizado o *software* estatístico SPSS versão 10.0.

6. RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 6.1 apresenta a variação da resistência mecânica em função da quantidade de feldspato presente nas diferentes formulações dos corpos cerâmicos, temperatura de sinterização e exposição ao ácido acético.

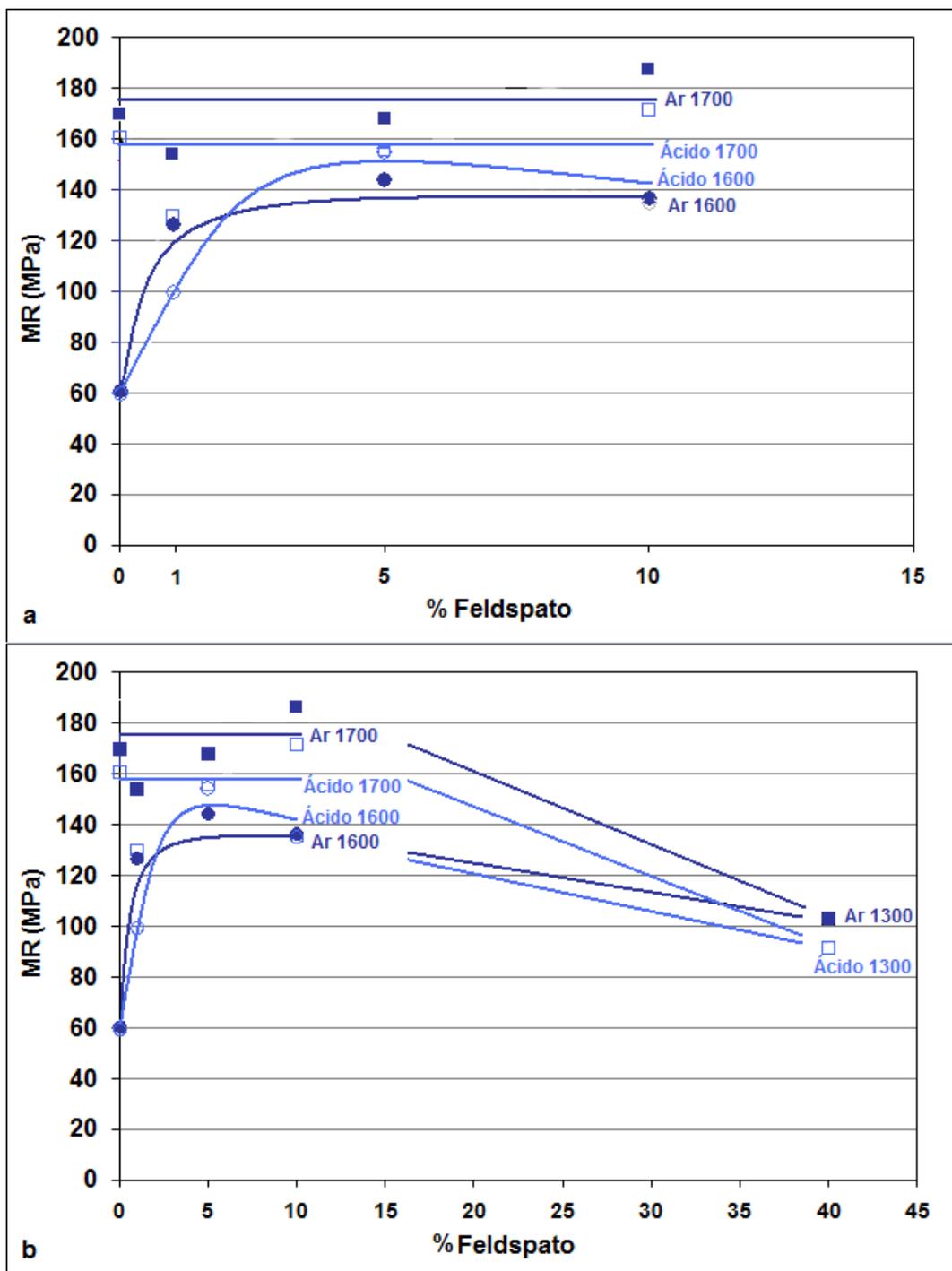


Figura 6.1. Resistência mecânica dos corpos cerâmicos em função da exposição ao ácido acético e quantidade de feldspato nas amostras sinterizadas a 1600°C e 1700°C (a); e para as amostras sinterizadas a 1600°C, 1700°C e 1300°C (b).

De maneira geral, a resistência mecânica foi maior nas temperaturas de sinterização mais elevadas, uma vez que a resistência à flexão atingiu valor máximo para os corpos cerâmicos sinterizados a 1700°C. Este comportamento frente à temperatura já foi relatado por outros autores na literatura e está associado com a densificação do material quando em temperaturas mais elevadas. Basicamente, tem-se a sinterização seca, a qual ocorre nos corpos cerâmicos sem adição de feldspato, e sinterização por fase líquida, a partir da adição de feldspato (ROMAN, CANÃDAS, RODRIGUEZ, 2008; LIN, DeJONGUE, 1997; HAN, LI, TANG, 2002).

A Figura 6.1 também sugere que a adição de feldspato nas formulações pode alterar a resistência mecânica à flexão dos corpos cerâmicos analisados. Pode-se observar que nas amostras sinterizadas a 1700°C, a resistência à flexão permanece praticamente constante nos corpos cerâmicos AF0, AF1, AF5 e AF10, independentemente da quantidade de feldspato presente. Isto demonstra que para estes corpos cerâmicos, na temperatura de 1700°C a sinterização é praticamente completada, com ou sem a adição de feldspato.

Entretanto, é possível observar que nas amostras sinterizadas a 1600°C a resistência mecânica aumenta com a adição de feldspato. Os piores valores de resistência nessas amostras ocorreram no grupo AF0. Dessa forma, pode-se inferir que nesses corpos cerâmicos uma pequena quantidade de fase vítrea (entre 5 e 10%) é benéfica, uma vez que pode reduzir a porosidade e aumentar a densificação em corpos cerâmicos sinterizados em menores temperaturas.

De fato, a adição de feldspato na alumina age como um formador de fase vítrea no processo de sinterização. A presença de silicatos no feldspato promove uma fase líquida que envolve os grãos da alumina. A adição dessa fase aumenta a taxa de densificação dos corpos cerâmicos. Em ambos os casos (sinterização por fase líquida e seca), a área superficial é eficaz na promoção de maior contato e na intensificação do fenômeno de sinterização (pela sua efetiva maior redução). Estes fenômenos levam os corpos cerâmicos a uma maior densificação.

A Figura 6.1b compara os valores de resistência mecânica dos corpos cerâmicos com 40% de feldspato (AF40) sinterizados a 1300°C com as demais amostras (AF0, AF1, AF5 e AF10 sinterizadas a 1600°C e a 1700°C). Provavelmente a adição de maior quantidade de feldspato (40%) induz a formação de fase vítrea em excesso. Pode-se observar que a resistência à flexão desses corpos cerâmicos

se reduz drasticamente, em torno de 50%, quando comparados com as amostras com até 10% de feldspato em ambas as temperaturas de sinterização.

A Figura 6.2 compara as imagens feitas por MEV dos corpos cerâmicos AF0 (Figura 6.2a) e AF5 (Figura 6.2b) sinterizados a 1600°C. Nota-se que o feldspato formou uma fase vítrea bem distribuída nas amostras AF5. Também é possível observar que na amostra AF0 há uma presença maior de porosidade do que em AF5. Os grãos da alumina em AF0 não obtiveram temperatura suficiente para atingir uma estrutura com maior densificação. Mais uma vez, esses dados corroboram com as observações vistas na Figura 6.1, demonstrando que a adição de feldspato em pequenas quantidades aumenta a resistência mecânica dos corpos cerâmicos queimados a 1600°C, pela maior densificação advinda de uma sinterização mais intensa..

As diferenças na densificação observadas na Figura 6.2 também podem ser visualizadas por microscopia óptica (Figura 6.3). Foi utilizado o corante azul de metileno para evidenciar a observação da microestrutura dos corpos cerâmicos AF0 (sinterizado a 1600°C) e AF 10 (sinterizado a 1700°C). A escolha da observação dessas amostras recaiu sobre o fato que foram os corpos cerâmicos que apresentaram o pior e o melhor resultado de resistência à flexão respectivamente (à exceção de AF40). Fica claro que o pigmento azul penetrou em maior quantidade na amostra AF0 (Figura 6.3a) devido à maior quantidade de porosidade presente. A amostra AF10 parece ser mais densa devido à maior temperatura de sinterização e presença de feldspato. Os pontos brilhantes observados no corpo cerâmico AF10 (Figura 6.3b) representam as áreas de vitrificação na superfície desta amostra.

A Figura 6.4 apresenta os resultados da avaliação do K_{IC} de acordo com a quantidade de feldspato, temperatura de sinterização e exposição ao ácido acético. Pela Figura 6.4, fica claro que quando 40% de feldspato é adicionado, a tenacidade à fratura (K_{IC}) tende a diminuir em ambos os grupos (expostos ou não ao ácido acético). Isto provavelmente ocorre porque essa quantidade de feldspato forma fase vítrea em excesso.

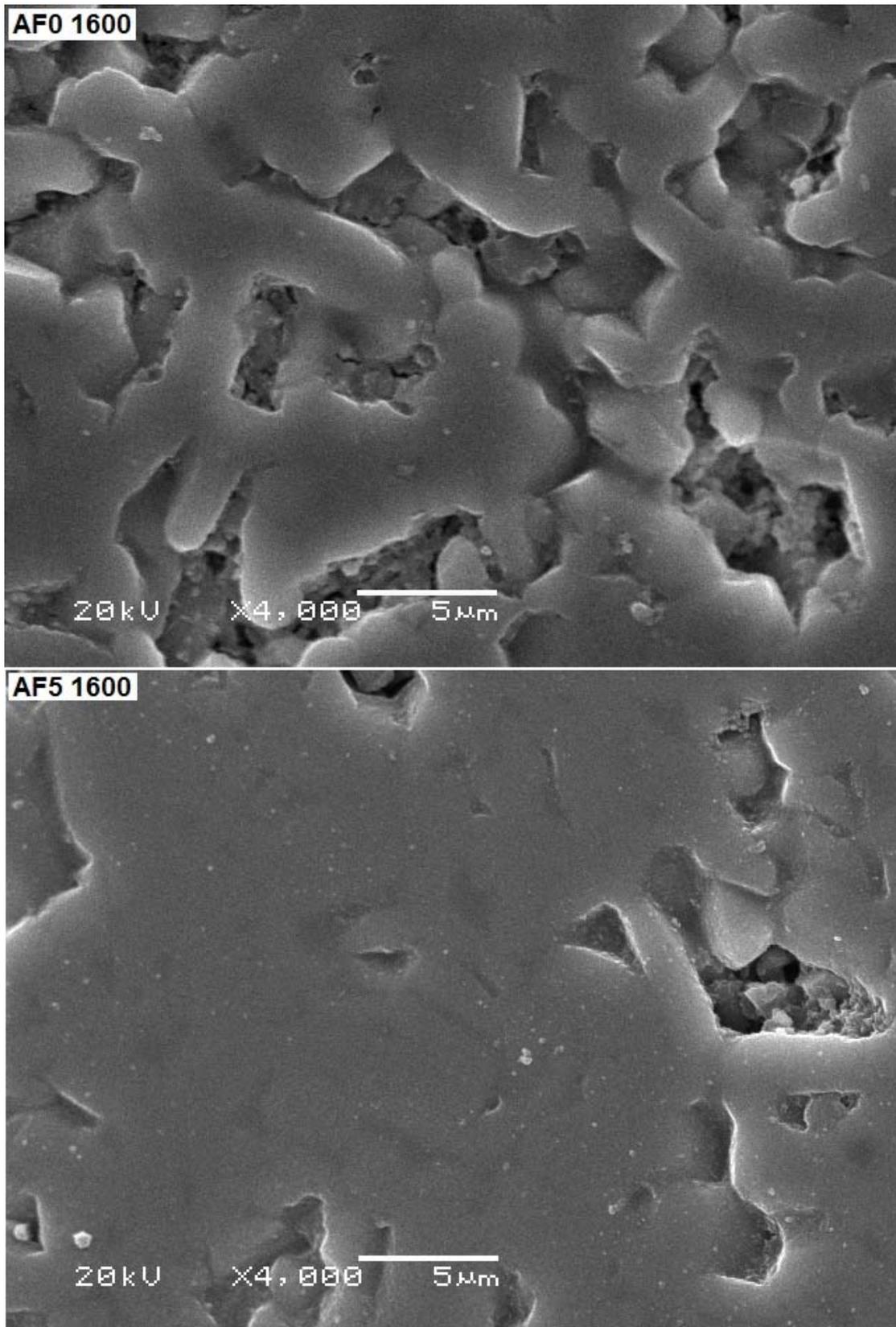


Figura 6.2 Imagens por MEV comparando amostras AF0 e AF5 sinterizadas a 1600°C, destacando o efeito da adição de feldspato na formação da microestrutura dos corpos cerâmicos.

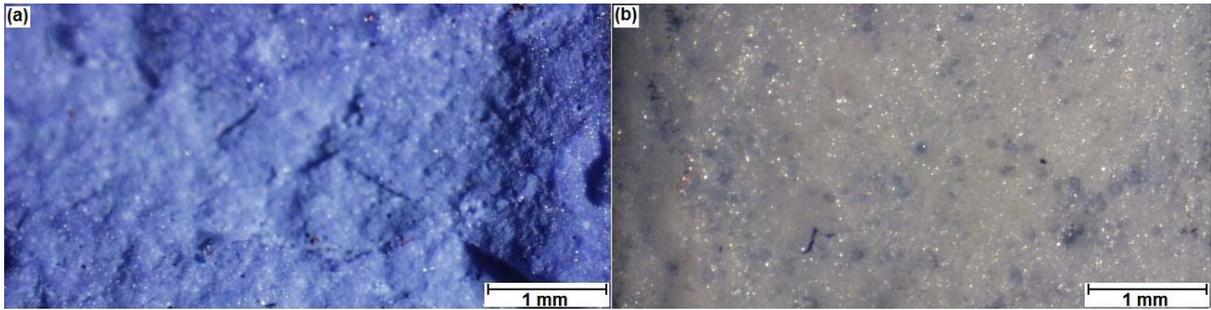


Figura 6.3 Imagem de microscopia óptica da região de fratura de corpos cerâmicos AF0-1600°C (a) e AF10-1700°C (b), destacando-se a formação de fase vítrea e redução de porosidade de a para b.

Os valores de K_{IC} para as amostras AF0, AF1, AF5 e AF10 sinterizadas a 1600°C e 1700°C são apresentados na Figura 6.4a. A fim de melhor avaliar os resultados, uma curva de tendência foi sugerida para os valores de K_{IC} . Da mesma forma que na Figura 6.2a, para os corpos cerâmicos sinterizados a 1700°C, os valores permaneceram pouco variantes independentemente da quantidade de feldspato. Este comportamento demonstra que a esta temperatura os corpos cerâmicos analisados atingiram um máximo de sinterização, o mesmo ocorrendo para a resistência mecânica à flexão.

Os valores de K_{IC} foram menores para as amostras sinterizadas a 1600°C. Nessa temperatura, o maior valor obtido para a tenacidade à fratura ocorreu nas amostras AF10. Desta forma, a 1600°C, o K_{IC} aumentou linearmente de AF0 até AF10. Este comportamento mostra que a sinterização é incompleta na temperatura de 1600°C na ausência de feldspato. A adição de 10% de feldspato permite a sinterização por fase líquida, aumentando os valores de K_{IC} .

As variações no K_{IC} confirmam que a presença de uma pequena quantidade de feldspato concorre para aumentar a densificação do material, quando temperaturas mais baixas de queima são utilizadas.

A Figura 6.4b apresenta a variação de K_{IC} nos corpos cerâmicos em função das temperaturas de queima 1600°C, 1700°C e 1300°C. Os valores obtidos indicam que a adição de 40% de feldspato reduz o K_{IC} dos corpos cerâmicos. Essa mesma tendência ocorreu para a resistência à flexão.

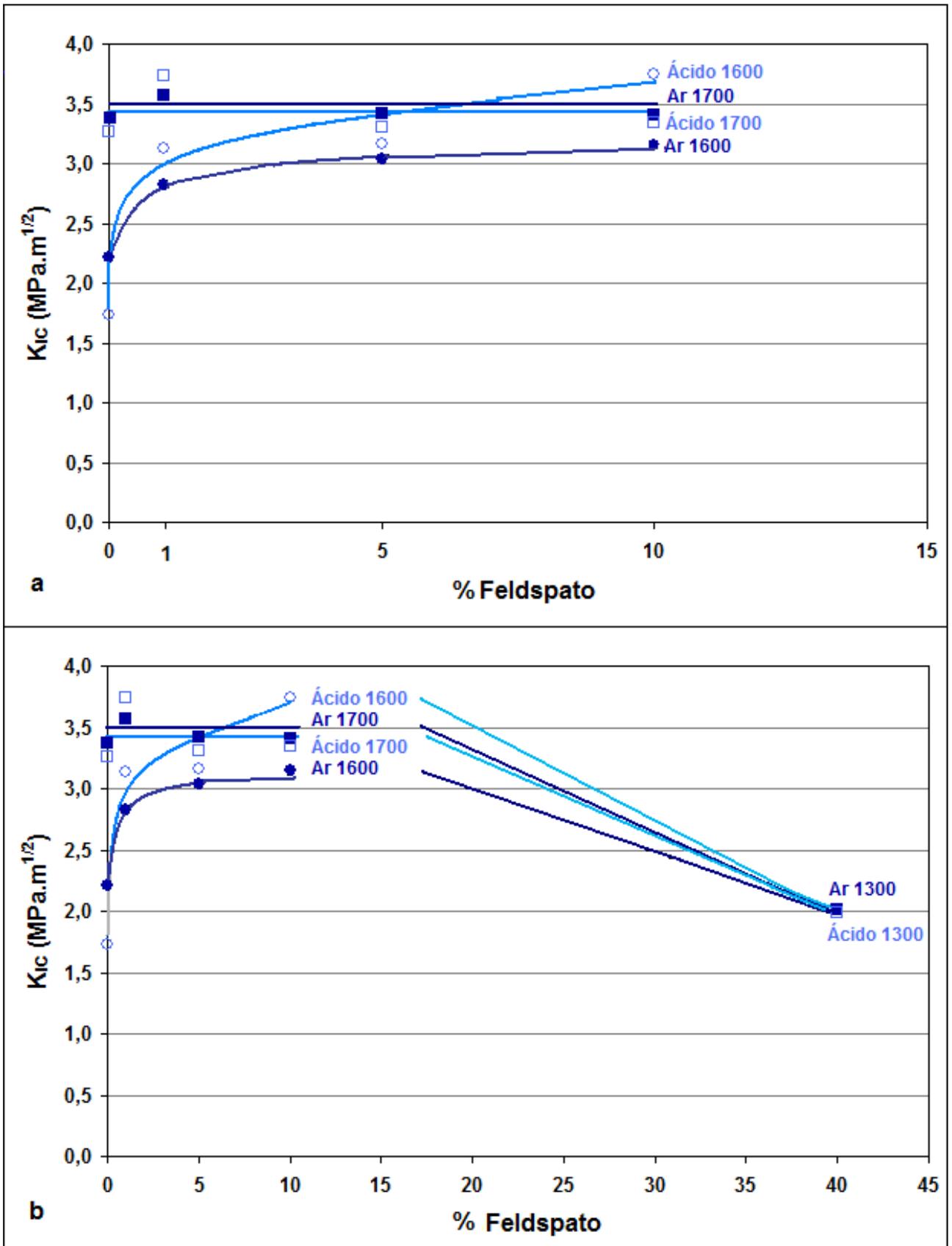


Figura 6.4 K_{IC} em função da quantidade de feldspato e exposição ao ácido acético para corpos cerâmicos queimados a 1600 e 1700°C (a) e a 1600, 1700 e 1300°C (b)

K_{IC} é um valor específico para um determinado material. Para a alumina, esse valor gira ao redor de $3,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY, 2008). Os valores de K_{IC} obtidos para os corpos cerâmicos investigados validam a suposição de que a presença de uma quantidade pequena de fase vítrea melhora o processo de sinterização das cerâmicas à base de alumina, via maior densificação.

Por outro lado, os resultados aqui obtidos também confirmam que uma quantidade excessiva de fase vítrea (neste estudo, acima de 10%), causa diminuição de K_{IC} . A adição de fase vítrea acima desse valor aumenta a área das “cavidades vítreas” que se formam na área de contato entre 3 ou 4 grãos de fase cristalina, enquanto o filme de fase vítrea que ocorre entre 2 grãos não aumenta muito (Figura 6.5). Dessa forma, o aumento da área das “cavidades vítreas” pode ser um fator de redução da resistência mecânica, por ser uma fase de menor resistência mecânica (DORRE, HÜBNER, 1984).

Vários autores concordam que a região do contorno de grão pode determinar o comportamento dos materiais cerâmicos, sendo dessa forma fundamental o controle dessa região (ZADNIEWSKI, KIRCHNER, 1987; MORRIS, 1976; LAVAL, SWIATNICKI, 1994; WYNER, 1979; VONLANTHEN, GROBERTY, 2007).

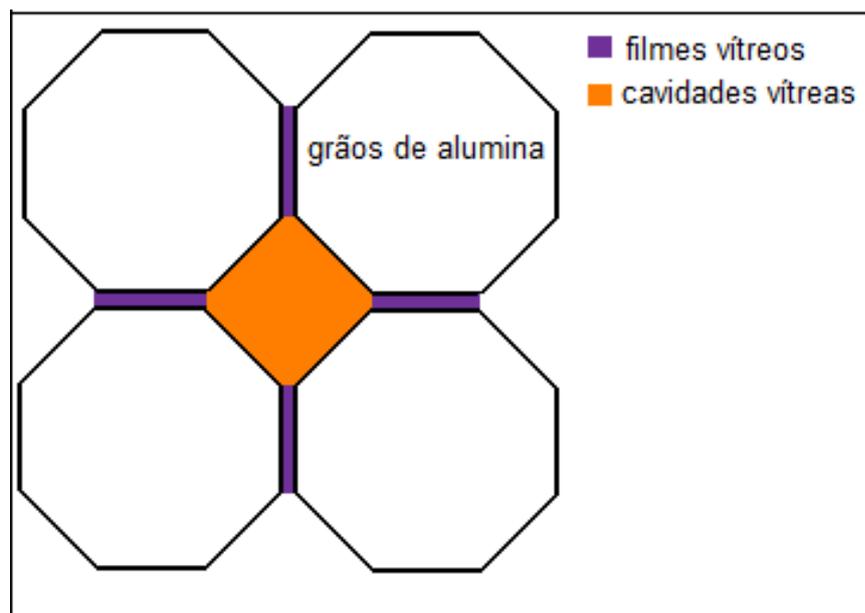


Figura 6.5 Esquemáticamente: acúmulo de fase vítrea nas regiões de contato entre os grãos da fase vítrea.

O efeito da exposição ao ácido acético pode ser observado nas Figuras 6.1 e 6.4. Ao analisar-se a Figura 6.1 fica evidente que o meio ácido acético causa um efeito deletério na resistência mecânica, especialmente para as amostras sinterizadas a 1700°C. Entretanto, esse efeito foi somente significativo em AF1 sinterizada a 1600°C. Nas amostras queimadas a 1600°C, nem todos os espécimes foram afetados pelo ácido acético.

A Figura 6.4 indica que o K_{IC} aumenta de valor após a exposição ao ácido acético nos corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C. Entretanto, esse efeito não ocorreu nas amostras queimadas à temperatura mais elevada. Jestel e colaboradores (1998) também relataram que ao testarem uma cerâmica odontológica feldspática (Duceram LFC, Ducera Dental, Alemanha) a mesma teve resistência mecânica melhorada após exposição a uma solução de ácido acético a 4% por 16h. Os autores atribuíram esse efeito a um mecanismo de troca iônica que modificou a superfície da estrutura.

Na busca de informações sobre as causas desse comportamento, foi realizada uma análise mais aprofundada da microestrutura desses materiais. A Figura 6.6 apresenta imagens realizadas em MEV de amostras AF5 sinterizadas a 1600°C e a 1700°C expostas e não-expostas ao ácido acético, incluindo análise de EDS (*Energy Dispersive Spectrometer*) de pontos específicos nesses espécimes. De acordo com essas análises, as amostras sinterizadas a 1600°C apresentam uma nova fase após a exposição ao ácido acético (Figura 6.6b).

Essa mesma fase pode ser observada, embora de maneira mais discreta, nos corpos cerâmicos queimados a 1700°C (Figura 6.6c). Nas amostras sinterizadas em temperatura inferior, essa fase parece ser uma estrutura fibrilar longa. A 1700°C, aparenta uma estrutura mais circular. Essa nova fase pode ser a responsável pelo aumento dos valores de K_{IC} dos corpos cerâmicos após o ataque por ácido acético. De acordo com Roman e colaboradores (2008), a existência de uma segunda fase na alumina influencia no comportamento mecânico do material.

A análise por EDS dessa fase pode ser observada na Figura 6.6 e na Tabela 6.1. Os resultados mostram que essa estrutura é formada por Si, Al e C. Ao comparar-se a Tabela 6.1 e a Figura 6.6 é evidente que a quantidade de carbono aumentou consideravelmente nessa nova estrutura após o ataque por ácido acético. O mesmo ocorreu com o Si. A quantidade de Al nessa nova fase é menor do que a

quantidade presente na amostra AF5 antes da exposição ao ácido acético. Essa diminuição foi mais acentuada na amostra sinterizada a 1600°C.

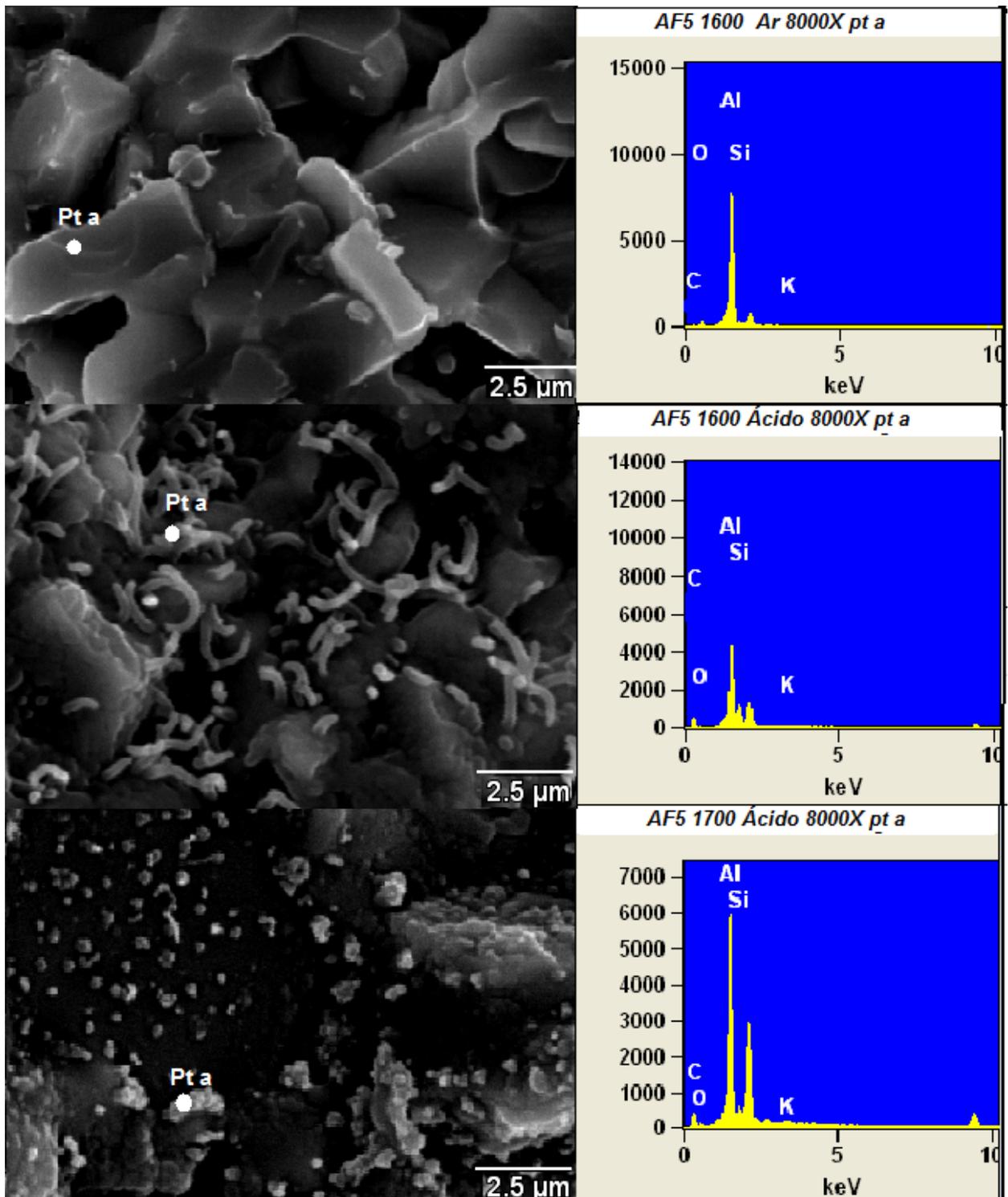


Figura 6.6 Imagens (MEV) de amostras AF5 sinterizadas a 1600°C antes (a) e após (b) ataque por ácido acético e AF5 sinterizadas a 1700°C após ataque por ácido acético (c).

Tabela 6.1 Concentração de elementos (%) nas amostras AF5 sinterizadas a 1600°C antes e depois do ataque por ácido acético e AF5 sinterizadas a 1700°C depois do ataque por ácido acético.

	<i>AF5 1600 Ar</i>	<i>AF5 1600 Ácido</i>	<i>AF5 1700 Ácido</i>
Mg	1,89	0,32	0,15
C	31,11	74,31	71,21
O	22,53	2,35	2,85
Al	43,27	16,45	23,33
Si	1,09	6,11	2,11
K	0,06	0,18	0,49

A Figura 6.7 apresenta o mapeamento dos elementos nas amostras AF5 sinterizadas a 1600°C e 1700°C expostas e não-expostas ao ácido acético. Essa imagem demonstra que o K e o Na estão bem distribuídos nos corpos cerâmicos analisados, evidenciando a homogênea distribuição da fase vítrea. O mesmo ocorreu para o Si na amostra AF5 sinterizada a 1600°C exposta somente ao ar. Quando os corpos cerâmicos foram atacados pelo ácido acético, o Si se concentrou predominantemente na nova fase formada. A concentração de carbono também aumentou nessa nova estrutura em relação à amostra não atacada por ácido acético, concordando também com os dados da Tabela 6.1 que demonstram o aumento do percentual de carbono nas amostras atacadas por ácido acético. A distribuição do Al e Mg é semelhante, o que significa que os íons Mg se concentraram no contorno de grão do Al. De fato, o papel do Mg como aditivo de sinterização para evitar o crescimento excessivo dos grão da alumina ao depositar-se em seu contorno de grão já foi relatado em outros estudos (BARINOV, 1998; KINGERY, 1960; ASM, 1991; VOLCEANOV; VOLCEANOV; STOLERIU, 2007).

O ácido acético também teve um efeito bastante interessante na tenacidade à fratura nas amostras com ausência de feldspato. No grupo AF0, em ambas as temperaturas, o ácido acético reduziu, embora não significativamente, o K_{IC} . Este efeito também foi notado por Barinov *et al* (1998c) ao comparar a resistência mecânica da alumina de alta pureza (99,5%) e alumina com adição de fase vítrea expostas a meio ácido (ácido hidrocloreídrico e ácido cítrico). Os autores atribuíram os resultados à baixa resistência à corrosão na região de contorno de grão da alumina.

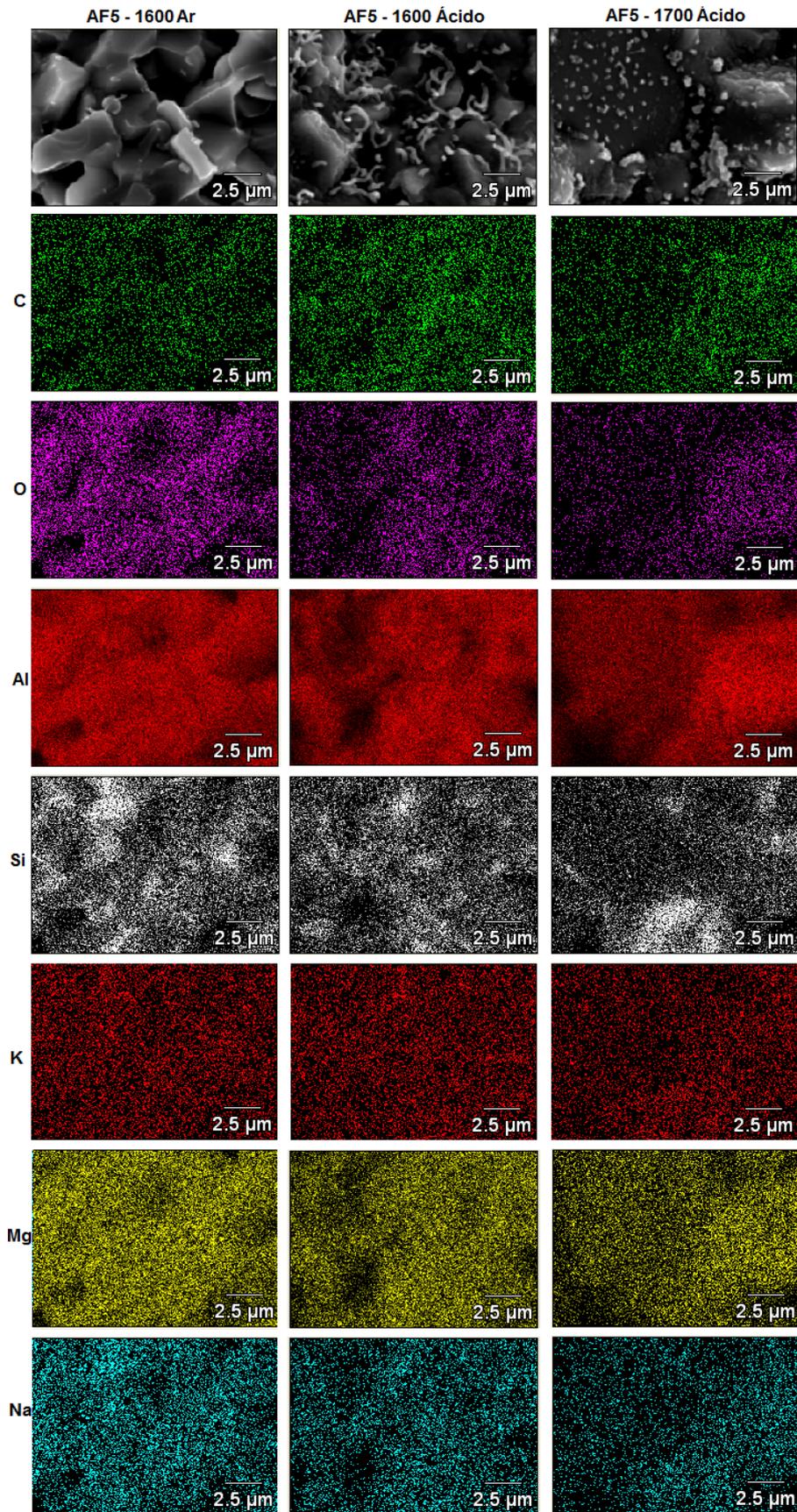


Figura 6.7 Mapeamento dos elementos químicos de amostra AF5, sinterizada a 1600°C antes e após ataque por ácido acético e AF5, sinterizada a 1700°C, após ataque por ácido acético.

A fim de aprofundar o entendimento do efeito do ácido acético sobre os corpos cerâmicos, todos os corpos cerâmicos, incluindo os da formulação AF100 (100% feldspato, sinterizados a 1160°C durante 7h) foram analisados de forma comparativa através da área superficial específica (método BET), volume de poros, raio médio dos poros (Tabela 6.2) e concentração por espectroscopia de absorção atômica dos elementos Na, Al, Si e K na solução lixiviada pelo ataque do ácido acético aos corpos cerâmicos (previamente moídos), apresentada na Figura 6.8.

Tabela 6.2. Comparação da área superficial específica (ASE), volume total de poros e raio médio dos poros dos corpos cerâmicos AF0 (sinterizados a 1700°C) e AF100 antes e após ataque por ácido acético.

	ASE – BET (m ² /g)	Volume Total de Poros (cm ³ /g)	Raio Médio dos Poros (Å)
AF0 1600 antes do ataque ácido	4,2	0,48	22,7
AF0 1600 após ataque ácido (aumento%)	5,0 (19%)	0,52 (8,3%)	21,0 (-7,5%)
AF0 1700 antes do ataque ácido	4,0	0,45	22,40
AF0 1700 após ataque ácido (aumento%)	5,1 (28%)	0,51 (13%)	19,8 (-12%)
AF1 1600 antes do ataque ácido	4,5	0,42	18,7
AF1 1600 após ataque ácido (aumento%)	4,8 (6,7%)	0,52 (23,8%)	21,70 (16,4%)
AF1 1700 antes do ataque ácido	4,9	0,46	18,6
AF1 1700 após ataque ácido (aumento%)	5,3 (8,2%)	0,55 (19,6)	20,6 (10,7%)
AF5 1600 antes do ataque ácido	4,5	0,45	20,4
AF5 1600 após ataque ácido (aumento%)	4,8 (6,7%)	0,46 (2%)	19,0 (-6,9%)
AF5 1700 antes do ataque ácido	3,3	0,4	24,0
AF5 1700 após ataque ácido (aumento%)	6,0 (81,8%)	0,59 (47,5%)	18,4 (-23,3%)
AF10 1600 antes do ataque ácido	4,9	0,46	18,6
AF10 1600 após ataque ácido (aumento%)	4,7 (-4%)	0,48 (4,3%)	20,45 (10%)
AF10 1700 antes do ataque ácido	4,4	0,42	18,8
AF10 1700 após ataque ácido (aumento%)	5,1 (16%)	0,50 (19%)	19,85 (5%)
AF40 1300 antes do ataque ácido	4,3	0,445	20,90
AF40 1300 após ataque ácido (aumento%)	4,5 (4,6%)	0,44 (-1%)	19,31 (-7,6%)
AF100 1600 antes do ataque ácido	3,1	0,34	22,18
AF100 1600 após ataque ácido (aumento%)	4,9 (57,9%)	0,49 (42,2%)	20,0 (-11%)

Os resultados mostram que o raio dos poros diminuiu na maioria das amostras após a exposição ao ácido acético. O ácido acético efetivamente aumenta a ASE e o volume total de poros na maioria dos corpos cerâmicos, evidenciando que o ácido acético ataca tanto a alumina como a fase vítrea, o que é confirmado também pela concentração dos íons no lixiviado pelo ácido acético. Entretanto, esse comportamento foi mais pronunciado nas amostras AF100, o que indica uma maior susceptibilidade da fase vítrea ao ataque por ácido acético.

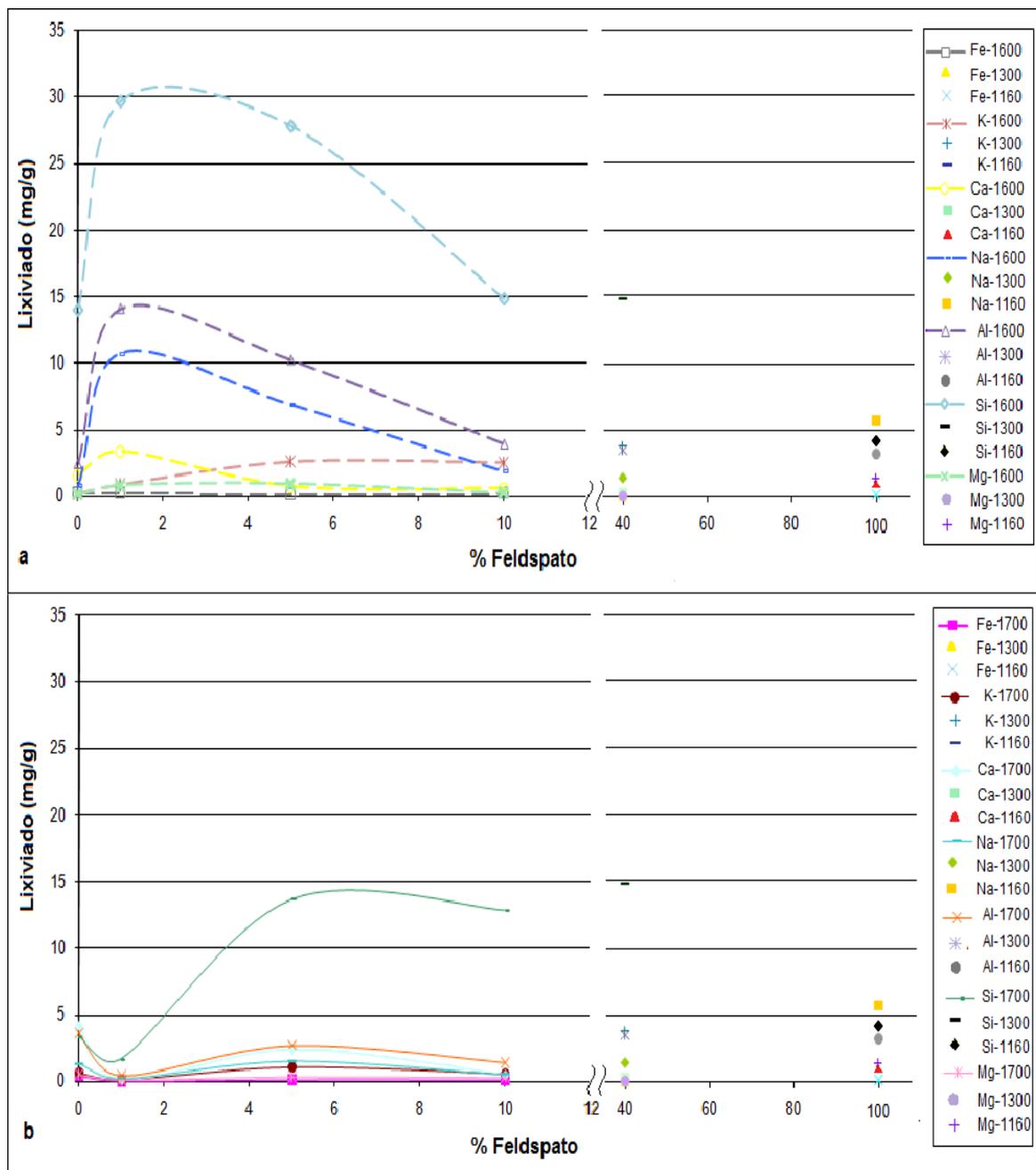


Figura 6.8 – Concentração de íons no lixiviado dos corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C, 1300°C e 1160°C (a) e sinterizados a 1700°C, 1300°C e 1160°C (b).

Os dados da Figura 6.8 indicam que os elementos químicos mais atacados pela solução de ácido acético, quando a temperatura de sinterização foi de 1300°C, 1600°C e/ou 1700°C, foram o silício e o alumínio, respectivamente. Nos corpos-de-prova sinterizados a 1160°C (AF100), o íon de maior concentração no lixiviado foi o sódio, seguido pelo silício. O elemento químico menos atacado, independente da temperatura de queima, foi o ferro. Também é possível observar que de maneira geral os corpos-de-prova sinterizados a 1700°C foram menos atacados que os corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C, demonstrando que a maior densificação desses corpos cerâmicos auxilia na sua resistência a ambientes agressivos.

As amostras sinterizadas a 1600°C foram mais atacadas quando continham 1% de feldspato em sua formulação, mas a quantidade de elementos químicos presentes no lixiviado diminuiu para os corpos cerâmicos formulados com 10% de feldspato. Nas amostras sinterizadas a 1700°C, a curva atingiu seu ápice na presença de 5% de feldspato e o menor ponto da curva ocorreu nas formulações com 1% de feldspato. Dessa forma, é interessante notar que a amostra mais atacada foi AF1 - 1600°C e a menos atacada foi o mesmo material com 1% de feldspato, mas sinterizado a 1700°C. Mais uma vez, esse fato indica que a 1600°C, a pequena quantidade de feldspato pode não ser suficiente para que o corpo cerâmico atinja completa densificação.

As amostras AF10 sinterizadas tanto a 1600°C como a 1700°C tiveram resultados bastante similares quanto aos elementos químicos atacados pelo ácido acético, possivelmente pela sua maior densificação.

Como era de se esperar, o ápice da curva de concentração de íons no lixiviado dos corpos cerâmicos sinterizados a 1700°C para todos os elementos investigados foi para as formulações com 5% de feldspato coincide com o aumento da ASE e volume de poros.

A Figura 6.9 evidencia os dados obtidos na solução lixiviada de amostras AF0 e AF100 na forma de barras e em pó (após moagem em gral e pistilo e passado na peneira *mesh* 325 ABNT). A maior concentração de elementos dos corpos-de-prova AF0 (tanto nas barras como na forma de pó) na solução lixiviada foram, respectivamente, Ca^{+2} , seguidos de Al^{+3} e Si^{+4} . Nas amostras AF100 (em barras), os elementos de maior concentração no lixiviado foram Na^{+} , Al^{+3} , Si^{+4} e Ca^{+2} ,

respectivamente. Nos corpos cerâmicos AF100 (em pó), os elementos mais concentrados na solução lixiviada foram, respectivamente, Na^+ , K^+ , Si^{+4} e Al^{+3} .

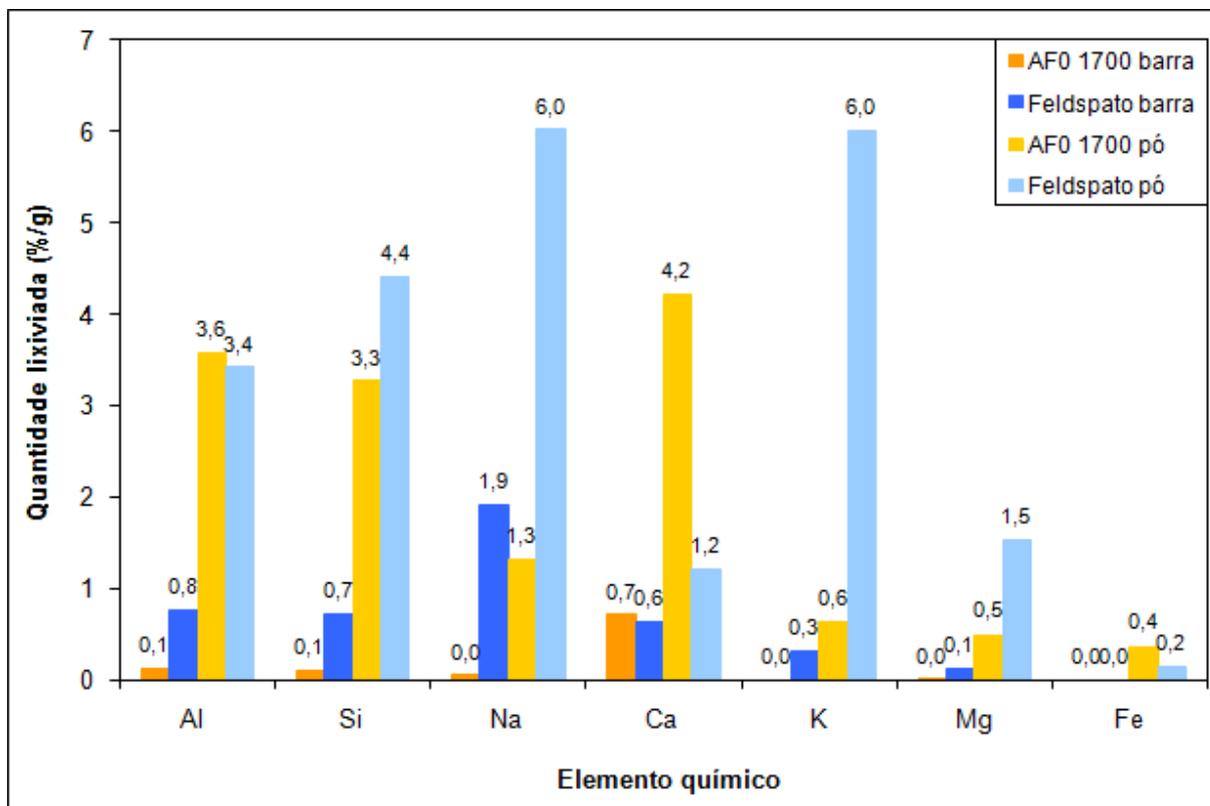


Figura 6.9 – Concentração de íons no líquido lixiviado de AF0-1700°C e AF100-1160°C (em barras cerâmicas e pó).

Entretanto, ao considerar-se a concentração de íons nos pós cerâmicos utilizados na formulação dos corpos-de-prova (Tabela 5.2 e Figura 5.2) pode-se observar que os íons mais atacados nas barras de AF0 foram Ca^{+2} e Si^{+4} . Nas amostras de pó de AF0, os elementos mais presentes na solução lixiviada foram Si^{+4} , Ca^{+2} , K^+ e Na^+ , respectivamente. Da mesma forma, os elementos mais atacados nas barras de AF100 foram, respectivamente, Na^+ , Ca^{+2} , Si^{+4} e K^+ . No pó de AF100, os íons mais atacados foram Na^+ , K^+ e Ca^{+2} .

A análise por difração por raios X demonstrou que as fases presentes nas amostras sem a presença de feldspato (AF0 sinterizadas tanto a 1600°C como a 1700°C) (Figura 6.10a e 6.10b) são alumina (Al_2O_3) além da presença dos elementos Na^+ , Al^{+3} e O^{-2} , os quais são contaminantes comumente encontrados na alumina, provenientes do processo de obtenção da mesma pelo processo Bayer

(CHELGANI, JORJANI, 2009). Entretanto, a difração por raios X demonstrou que nas amostras com adição de feldspato (AF1 – Figura 6.11a e 6.11b, AF5 – Figura 6.12a e 6.12b, AF10 - Figura 6.13a e 6.13b e AF40 – Figura 6.14a), existe a presença de duas fases distintas: alumina (Al_2O_3) e quartzo (SiO_2).

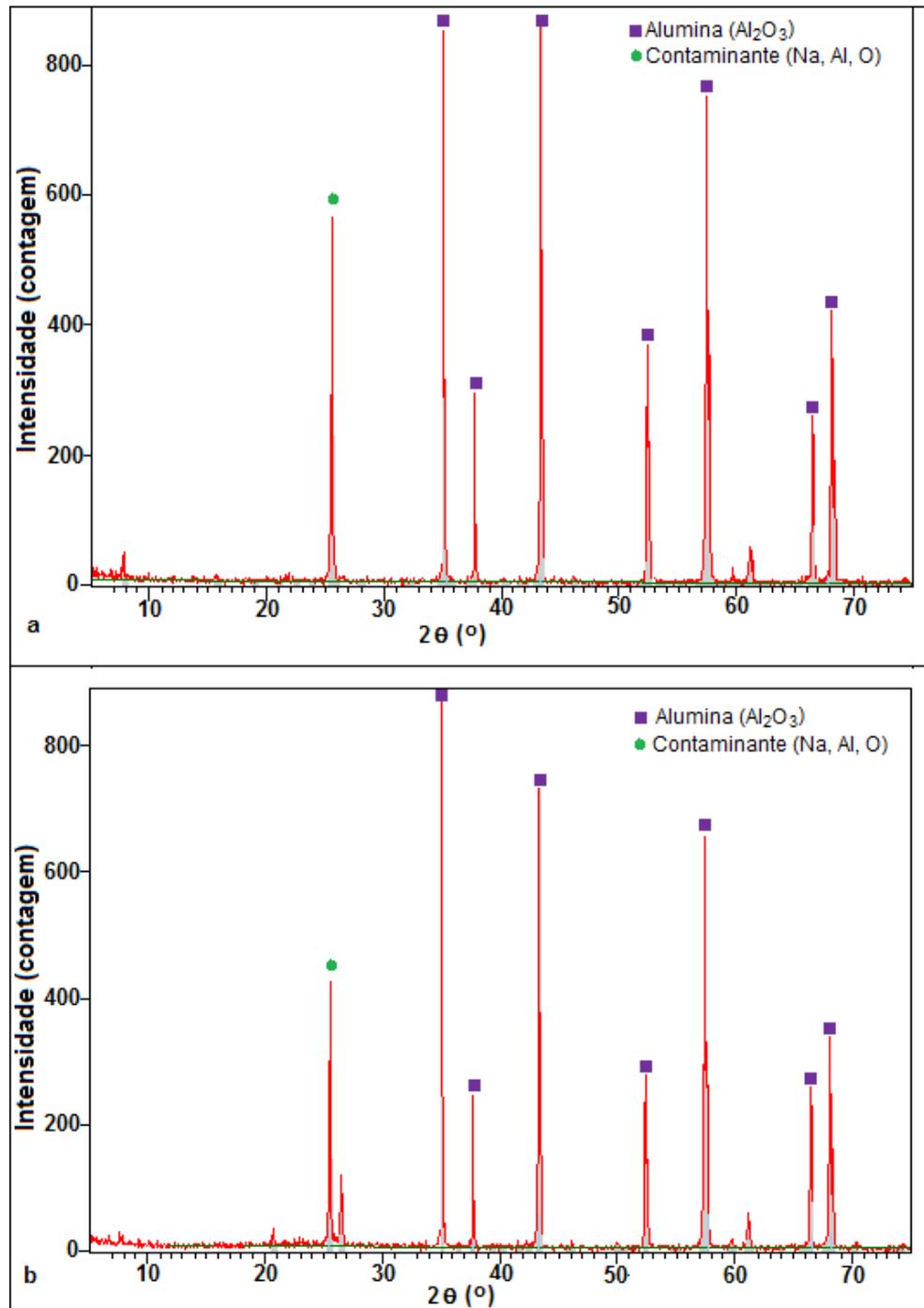


Figura 6.10 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF0 a 1700°C (a) e AF0 a 1600°C (b).

Nas amostras de AF100 (Figura 6.14b), os resultados mostram a existência de uma fase amorfa e duas fases cristalinas que se sobrepõem: quartzo (SiO_2) e

microclina. A microclina (KAlSi_3O_8), também conhecida como feldspato alcalino, é um importante mineral tectossilicato, triclinico constituinte de rochas ígneas (TATUMI *et al.*, 2005).

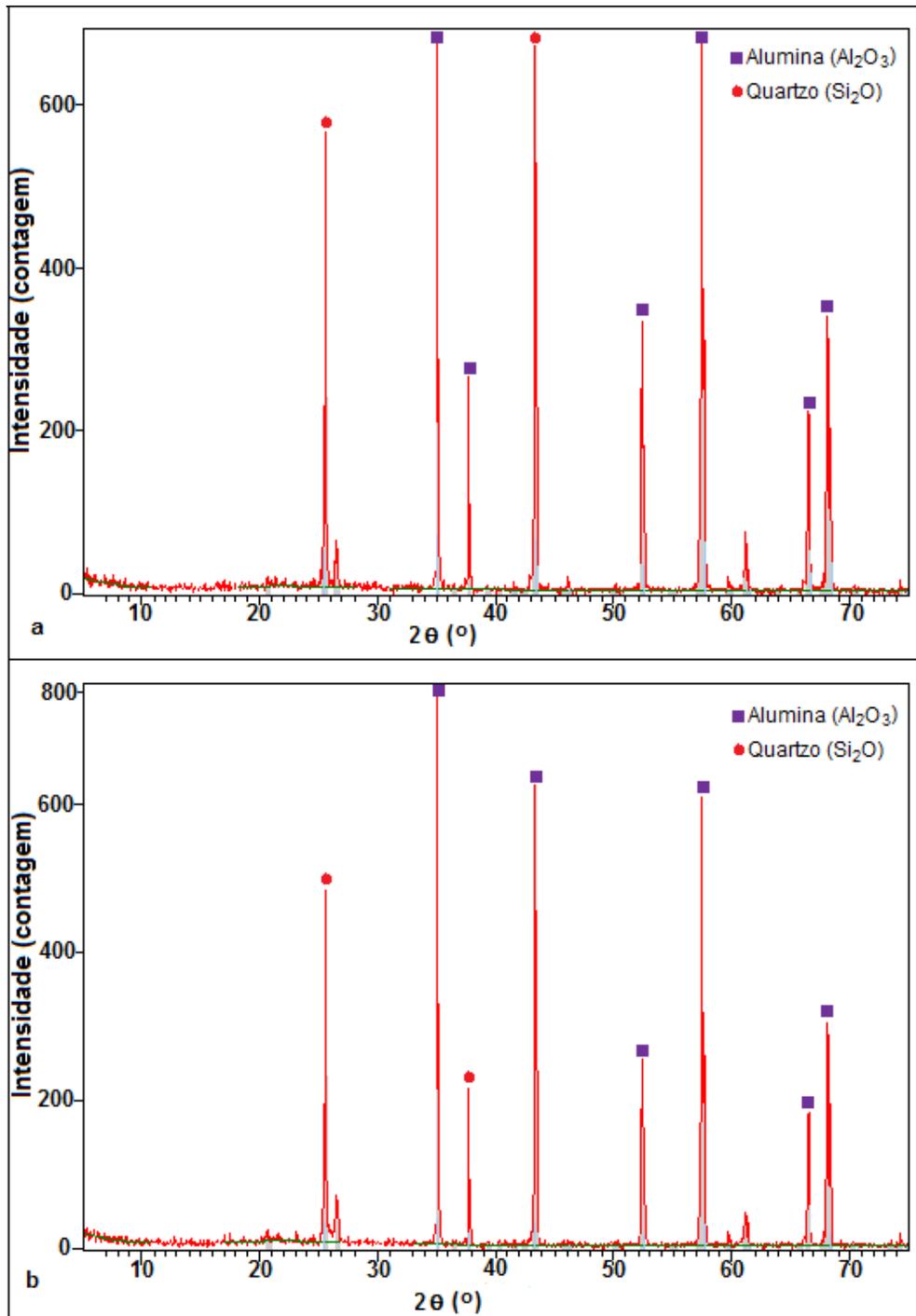


Figura 6.11 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF1 a 1700°C (a) e AF1 a 1600°C (b).

De acordo com Bernardo, Doyle e Hampshire (2008), a presença de cristais de feldspato de potássio (microclina e ortoclase) não é usual nos materiais cerâmicos. No estudo desses autores, a combinação de alumina com os materiais

vítreos aumentou a resistência mecânica à flexão, K_{IC} e microdureza desses materiais. Os compósitos de cerâmica e vidro segundo esses autores são opções viáveis para a indústria, devido sua facilidade de fabricação e baixos custos.

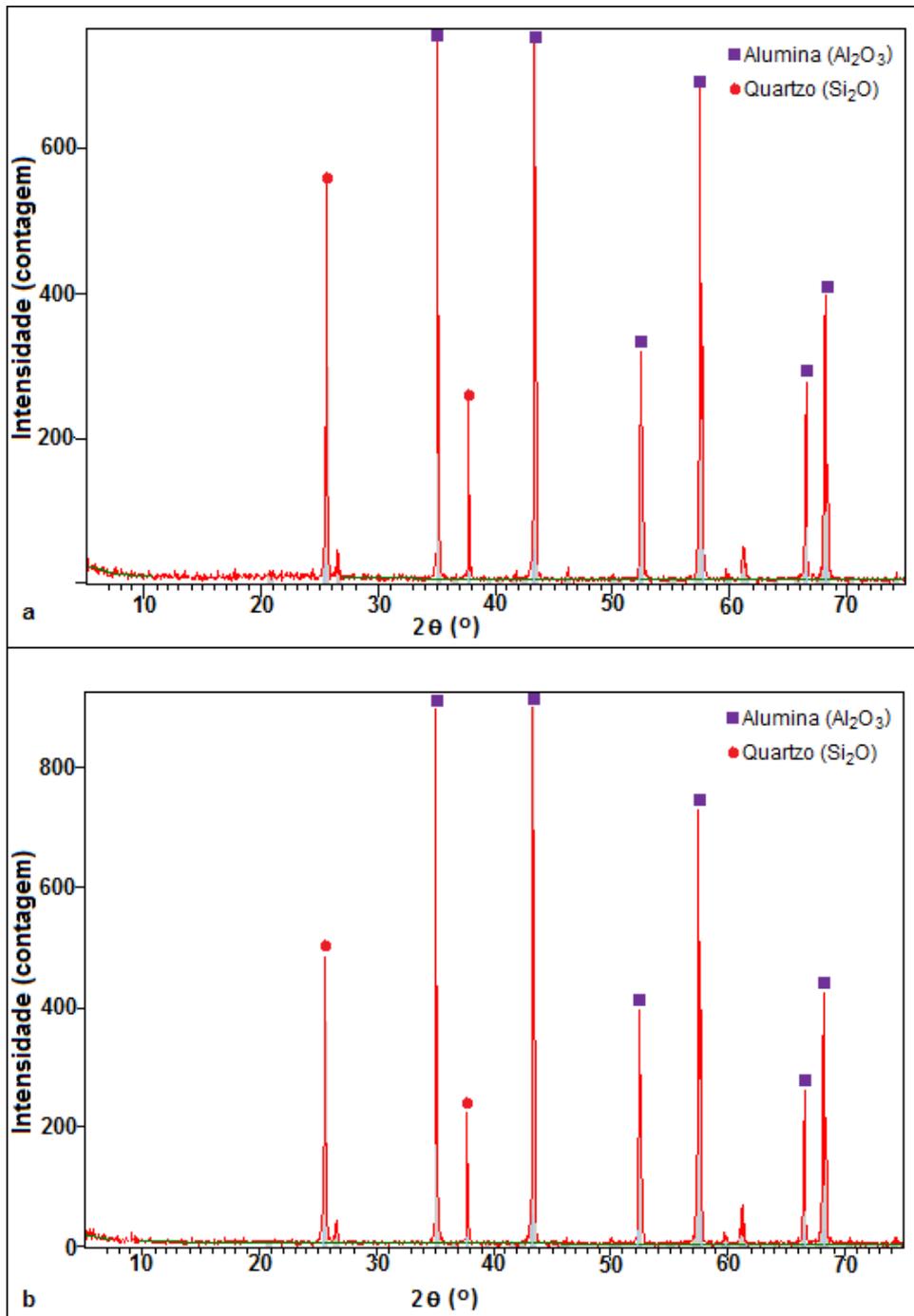


Figura 6.12 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF5 a 1700°C (a) e AF5 a 1600°C (b).

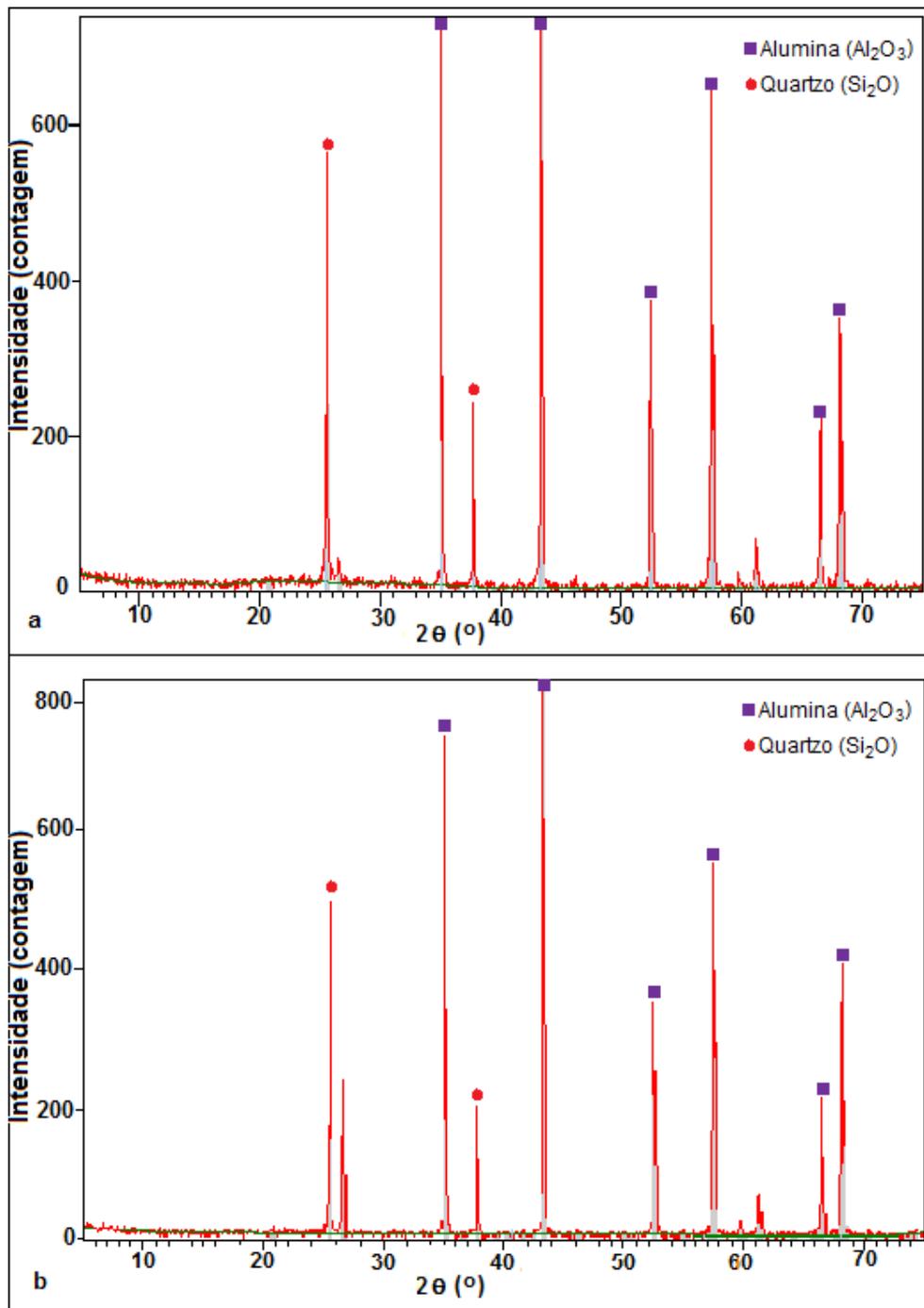


Figura 6.13 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF10 a 1700°C (a) e AF10 a 1600°C (b).

É interessante notar que nas amostras com mais de 5% de feldspato (AF5, AF10, AF40 e AF100) já poderia ser visto nos difratogramas uma região correspondente à fase amorfa, caracterizada por uma elevação abaulada a cerca de 26° no difratograma. Entretanto, nas amostras AF5 e AF10, sinterizadas tanto a 1600°C como a 1700°C, a fase amorfa não é vista com clareza, provavelmente pela distribuição homogênea desta fase na microestrutura (Figuras 6.12 e 6.13). Essa

boa distribuição da fase vítrea também foi notada no mapeamento dos elementos (Figura 6.7) e na imagem por MEV (Figura 6.2).

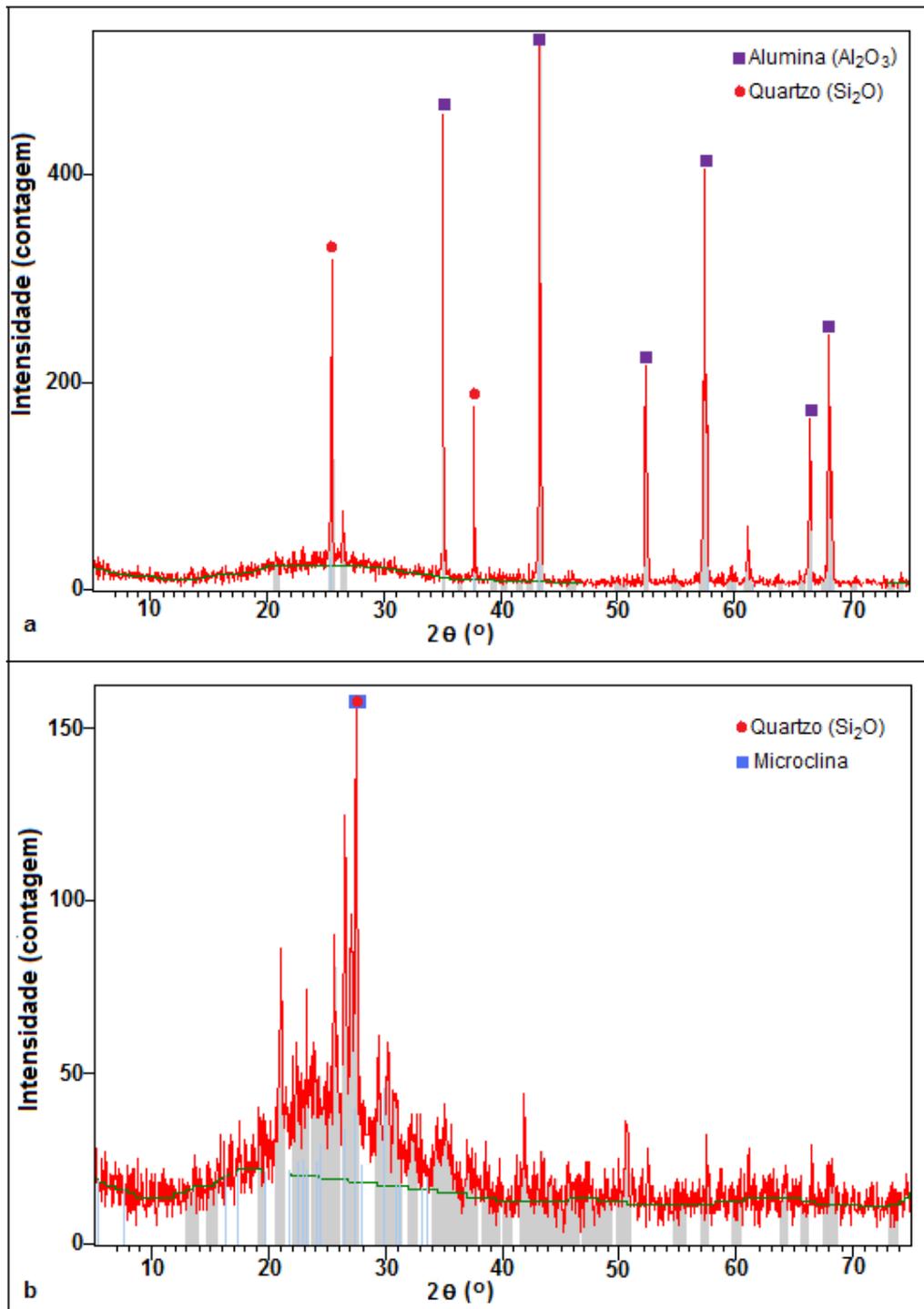


Figura 6.14 Análise cristalográfica por difração de raios-x dos corpos cerâmicos AF40 (a) e AF100 (b).

Na presença de maiores quantidades de fase vítrea, como nas amostras AF40 e AF100 (Figura 6.14), o difratograma já demonstra uma área condizente com

a presença de fase amorfa. Esta fase é vista com bastante clareza na amostra AF100. A fase vítrea apareceu nesses materiais entre 15 e 30° (para AF40 – Figura 6.14a) e entre 15 e 35° (para AF100 – Figura 6.14b) nos difratogramas.

As Figuras 6.15 e 6.16 comparam as propriedades mecânicas em relação à porosidade nos corpos cerâmicos investigados. Na Tabela 6.3 estão demonstrados os dados sobre a porosidade dos diferentes corpos cerâmicos. Fica evidente, através da observação das Figuras 6.15 e 6.16 e da Tabela 6.3, que os corpos-de-prova sinterizados a 1600°C são menos densos e apresentam maior quantidade de porosidade do que aqueles sinterizados a 1700°C e a 1300°C (AF40), concordando com a literatura no que diz respeito à qualidade do processo de sinterização das cerâmicas (HAN *et al.*, 2002; CHINELATO *et al.*, 2007; ROMAN *et al.*, 2008; LIN, DeJONG, 1997).

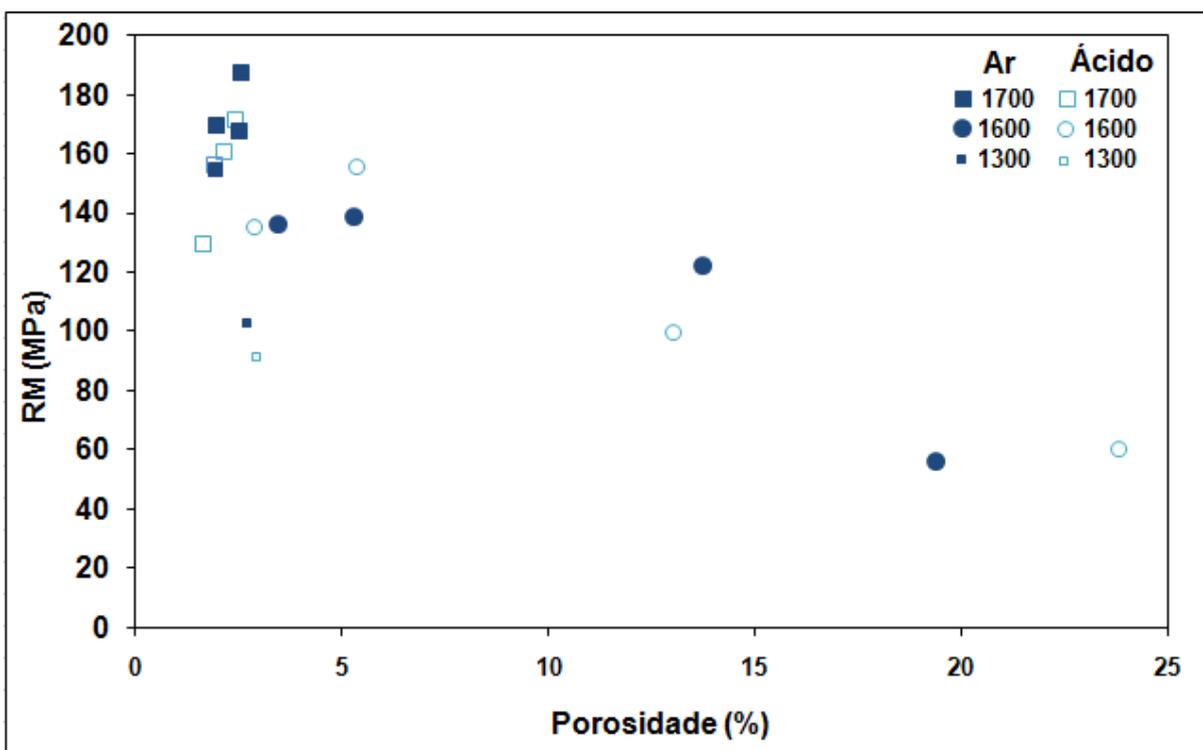


Figura 6.15 Relação entre a quantidade de porosidade, quantidade de feldspato, exposição ao ácido acético e resistência mecânica nos diferentes grupos.

Cerecedo, Valcárel e Guitián (2005) relataram efeito similar em corpos cerâmicos de alumina sinterizados a 1650°C durante 6h. O aumento da resistência mecânica com o aumento da densificação retrata melhores condições de

sinterização (ASM, 1991). A interdependência entre a quantidade de porosidade, a temperatura de sinterização e a resistência mecânica já foi demonstrada por outros autores (HAN *et al.*, 2002).

Ao se analisar a relação entre a porosidade e a quantidade de feldspato presente (Tabela 6.3), foi possível averiguar que nos grupos sinterizados a 1600°C naqueles com mais de 5% de fase vítrea, a quantidade de porosidade foi menor. Os piores resultados foram justamente nos grupos AF0 e AF1. Esse comportamento pode ser explicado na facilidade de sinterização quando há a presença de fase vítrea (ASM, 1991).

Para temperaturas mais elevadas de sinterização (1700°C), a porosidade não variou muito entre os grupos, sendo mais alta no grupo AF10 sem ataque. A mais baixa porosidade a 1700°C foi obtida no grupo AF1 após ataque com ácido acético. No grupo AF40, a presença de porosidade foi pequena, sendo similar aos demais grupos sinterizados a 1700°C.

Pela Figura 6.15 é possível observar ainda a diminuição da resistência mecânica com o aumento da porosidade. Aparentemente, o ácido acético não teve influência nessa relação. Kingery (1960) relatou diminuição exponencial da resistência mecânica de cerâmicas de alumina com o aumento da quantidade de poros do material. Uma vez que é difícil tirar conclusões mais específicas sobre o comportamento da resistência mecânica em relação à porosidade nos dados demonstrados na Figura 6.15, os mesmos resultados foram analisados separadamente, de acordo com a exposição e sem exposição ao ácido acético, e tabulados na curva de Kingery (1960) para os corpos cerâmicos de alumina (Figura 6.16a e 6.16b).

A Figura 6.16 compara os dados encontrados nesse estudo com a curva proposta por Kingery (1960) para cerâmica de alumina de alta pureza em relação à variação da resistência mecânica em função da porosidade. Os corpos cerâmicos de alumina-feldspato e de alumina investigados apresentaram tendência similar às aluminas reportadas por Kingery (1960).

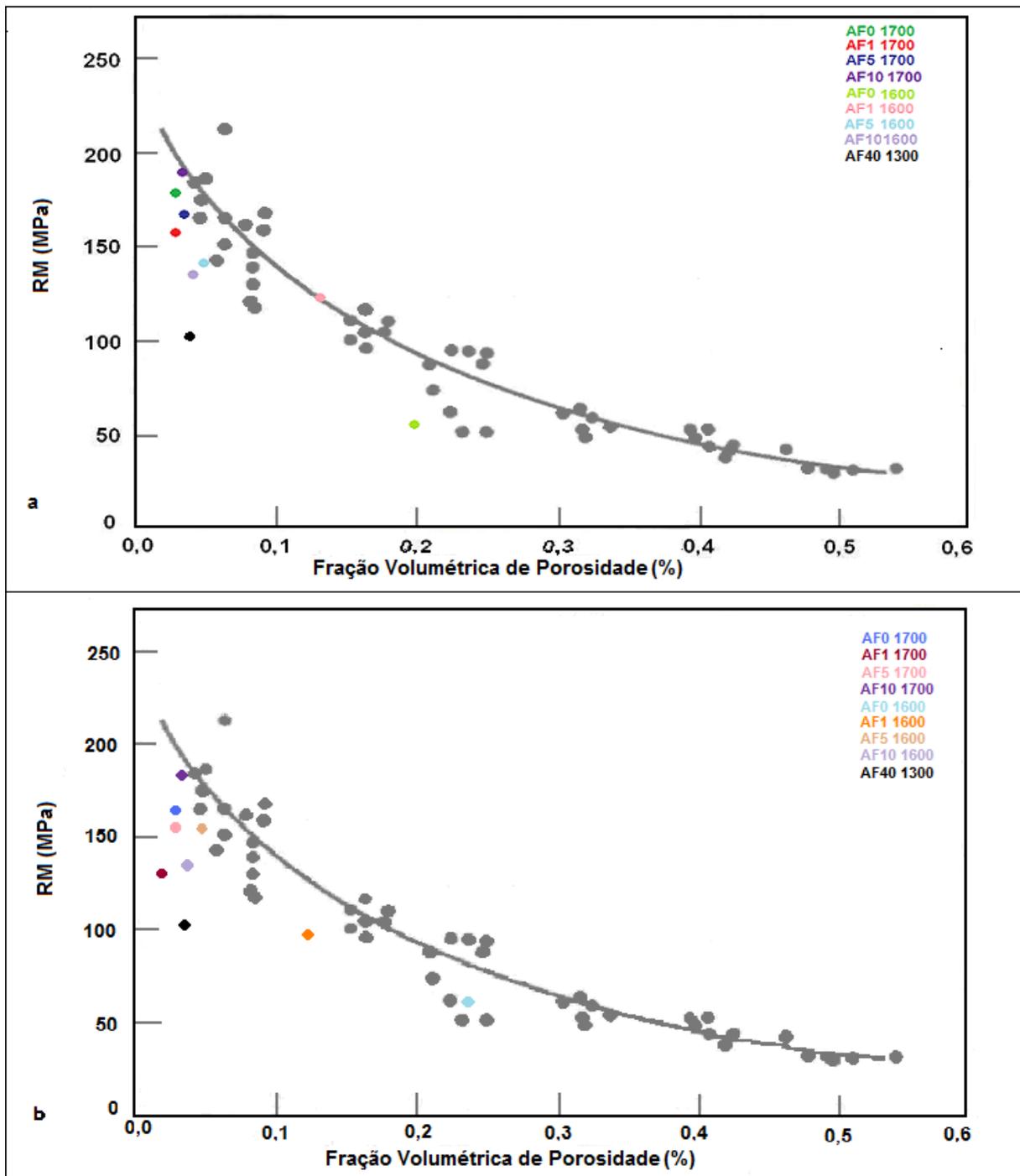


Figura 6.16. Comparação da resistência mecânica e porosidade tabuladas na curva proposta por Kingery para cerâmicas de alumina no ar (a) e ácido acético (b).

Na Figura 6.16a é possível observar que a adição de certas quantidades de feldspato à alumina é deletéria, uma vez que a maioria dos corpos-de-prova apresentou resistência mecânica abaixo da curva proposta. As únicas exceções foram as amostras AF10 (sinterizada a 1700°C) e AF1 (queimada a 1600°C). A influência do feldspato nos corpos cerâmicos é bem exemplificada pela amostra

AF40. Embora esses corpos-de-prova apresentem baixa porosidade (menor que 3%), sua resistência mecânica é 40% menor que as amostras com porosidade similar (AF10 sinterizadas a 1600°C).

Para os corpos cerâmicos expostos ao ácido acético (Figura 6.16b), o comportamento da resistência mecânica foi similar ao das amostras expostas somente ao ar. A presença de porosidade foi maior em alguns grupos, especialmente naqueles queimados a 1600°C. Este fato pode significar que o ácido acético pôde penetrar melhor nas amostras menos densas, aumentando sua porosidade e diminuindo a resistência à flexão. Entretanto, apesar do aumento da porosidade após a exposição ao ácido acético ter sido maior, especialmente nos corpos-de-prova sinterizados a menores temperaturas, a diminuição da resistência mecânica foi maior nos corpos cerâmicos queimados a 1700°C. Talvez a redução da resistência à flexão tenha sido menor nas amostras sinterizadas a 1600°C, pois nesses corpos cerâmicos, algum poro maior (Figura 6.17 e 6.18) já fosse o maior defeito e o aumento da porosidade após à exposição ao ácido acético não fosse torná-lo mais crítico como ocorreu para as amostras queimadas a maiores temperaturas.

A Figura 6.17 compara a microestrutura dos corpos cerâmicos à base de alumina e feldspato com diferentes quantidades de feldspato e temperatura de sinterização após ataque por ácido hidrófluorídrico (HF). O HF é uma solução de fluoreto de hidrogênio em água e é conhecido por sua habilidade de dissolver a fase vítrea ao reagir com SiO_2 , propriedade que é conhecida desde 1771 (AYOTTE, HÉBERT, MARCHAND, 2005).

A maior presença de poros nas amostras com maior quantidade de feldspato demonstra a presença anterior de fase vítrea nesses corpos-de-prova, a qual foi removida pelo ácido HF. Nessa mesma figura pode-se observar que há aparentemente homogeneidade na distribuição da fase vítrea na microestrutura desses materiais.

A Figura 6.18 compara a microestrutura dos mesmos corpos cerâmicos avaliados na Figura 6.17 após ataque ácido por HF, porém com aumento de 4000X. Assim como na Figura 6.17, o grande número de poros representa a presença anterior de fase vítrea que foi removida pelo ácido HF. Nas amostras sinterizadas em temperatura inferior a 1700°C os poros pré-existent representam o maior

defeito e o ataque ácido apresenta menor importância. Este fato fica bastante claro para o grupo AF40, uma vez que a maior quantidade de feldspato resultou em maior quantidade de fase vítrea.

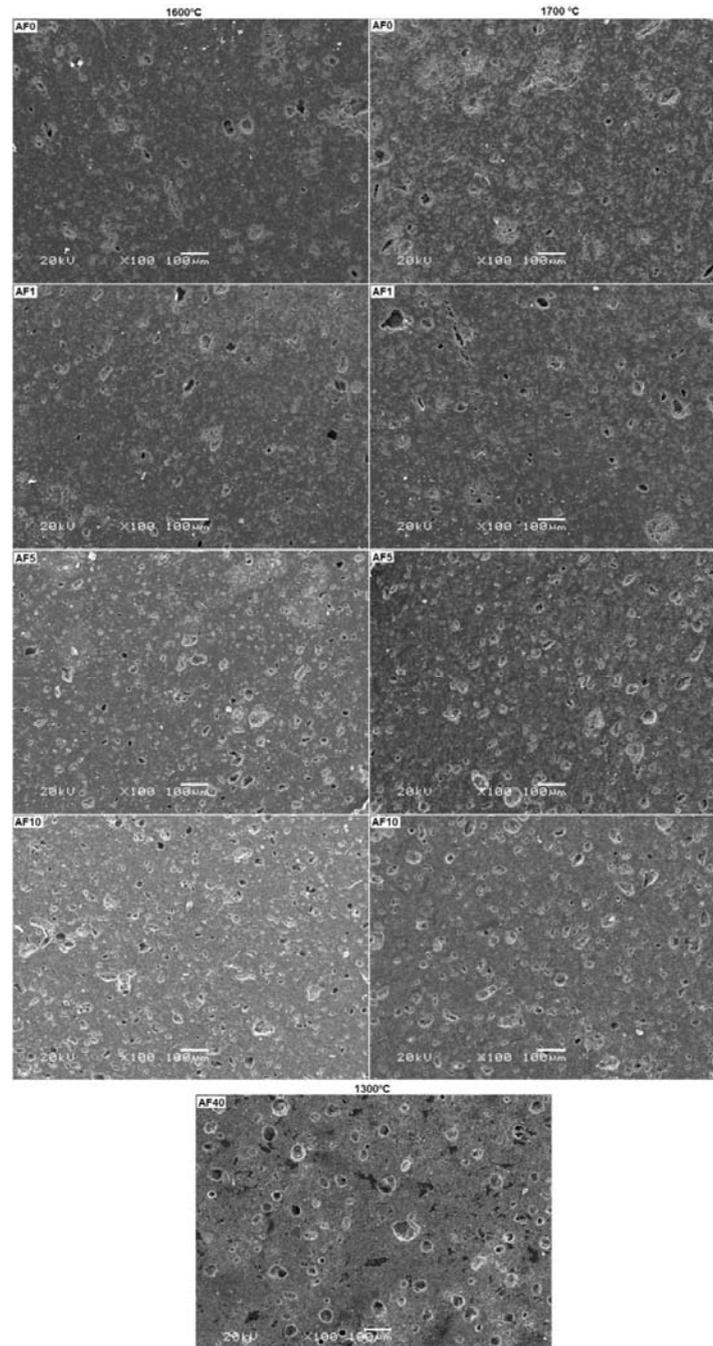


Figura 6.17 Microestrutura de corpos cerâmicos sinterizados a 1600 e 1700°C após ataque por ácido HF (100X magnificação).

A Figura 6.18 evidencia ainda que os grãos aumentaram de tamanho da temperatura de 1600°C para 1700°C, indicando a intensificação da sinterização por fase seca com o aumento da temperatura. Como resultado, a microestrutura se torna

mais homogênea, uma vez que os poros resultantes da fase vítrea atacada por ácido HF estão bem distribuídos e os grãos da alumina apresentam tamanhos e distribuição similar.

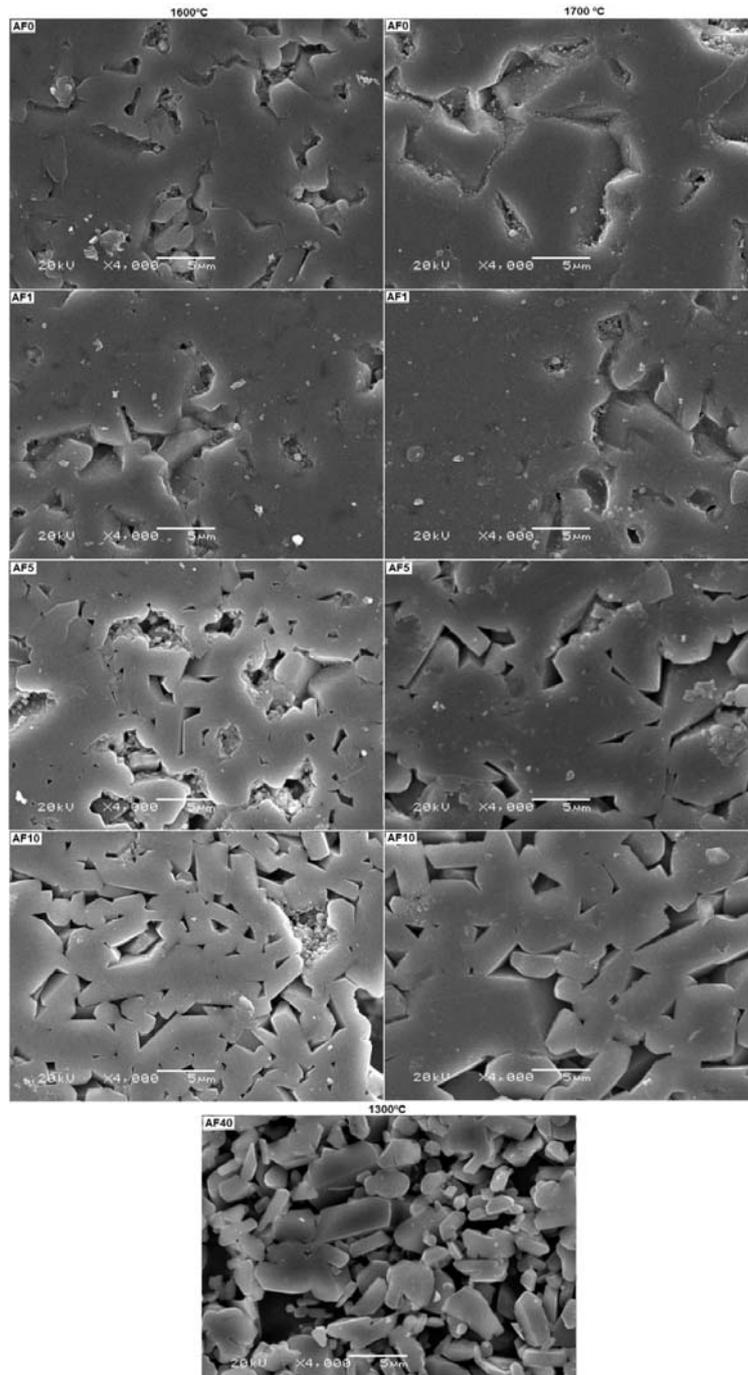


Figura 6.18 Microestrutura de corpos cerâmicos sinterizados a 1600 e 1700°C após ataque por ácido HF (4000X magnificação)

7. CONCLUSÕES

A realização deste trabalho investigativo permite inferir as seguintes conclusões:

A presença de fase vítrea e porosidade em função da temperatura de queima dos corpos cerâmicos afeta o comportamento mecânico dos mesmos.

A resistência mecânica à flexão e o K_{IC} de corpos cerâmicos de alumina e alumina feldspato sinterizados a 1700°C e com adição de até de 10% de feldspato praticamente não variaram, indicando que a essa temperatura a sinterização por fase seca já pôde ocorrer. Para as amostras queimadas a 1600°C, a adição de feldspato auxilia no processo de sinterização, melhorando a densificação desses corpos cerâmicos. Entretanto, 40% de feldspato na formulação diminuiu a resistência mecânica e K_{IC} .

Em relação à fase porosa, os corpos cerâmicos à base de alumina e feldspato apresentaram redução exponencial da resistência mecânica com um aumento da porosidade. A porosidade foi maior nos corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C, especialmente quando da adição de nenhum ou até 5% de feldspato. Entretanto, a formulação com 40% de feldspato, apesar de apresentar menor porosidade, apresentou também menor resistência mecânica, isto porque a formação de fase vítrea em excesso concorre para a diminuição da resistência mecânica. Embora seja desejável para a densificação, a fase vítrea é uma fase de menor resistência mecânica.

Quando expostos ao ácido acético, os corpos cerâmicos à base de alumina e alumina-feldspato sinterizados a 1700°C mostraram uma queda nos valores de resistência mecânica. Para os corpos cerâmicos sinterizados a 1600°C, a resistência à flexão não foi alterada. Nos corpos cerâmicos investigados, o K_{IC} até aumentou após a exposição ao ácido acético, muito provavelmente devido a uma nova fase (composta por Si, Al e C) formada após a exposição ao ataque ácido. Apesar dessa fase também aparecer nos corpos cerâmicos mais densos (queimados a 1700°C), o mesmo comportamento não foi constatado.

O ataque por ácido acético causou aumento na área superficial específica e do volume total de poros, atacando tanto a alumina quanto o feldspato, o que foi confirmado pela concentração de íons na solução lixiviada pelo ataque por ácido

acético. De modo geral, o ataque foi menos intenso nas amostras sinterizadas a 1700°C, mas foi similar entre os corpos cerâmicos queimados a 1700°C e 1600°C, quando esses últimos continham 10% de feldspato.

Os resultados para os corpos cerâmicos à base de alumina e de alumina-feldspato revelaram propriedades mecânicas similares após o ataque por ácido acético, dependendo da quantidade de fase vítrea. Dessa forma, uma pequena quantidade de fase vítrea auxilia os corpos cerâmicos à base de alumina-feldspato a adquirir as propriedades mecânicas similares, ou até melhores, do que os corpos cerâmicos de alumina, dependendo da temperatura utilizada na sinterização. De acordo com esse comportamento, é possível aperfeiçoar a formulação e a temperatura de queima de cerâmicas baseado na introdução de fase vítrea na microestrutura dos materiais como bráquetes ortodônticos, restaurações e próteses dentárias, a fim de que os mesmos enfrentem o rigor do ambiente oral.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Após realização deste trabalho investigativo, é possível fazer as seguintes sugestões de trabalhos futuros:

i) Avaliar o comportamento mecânico das formulações avaliadas nesse trabalho em outros meios de teste como ácido fosfórico, ácido clorídrico;

ii) Comparação das propriedades mecânicas das formulações avaliadas nesse trabalho com formulações de cerâmicas usadas em Odontologia disponíveis no mercado quando expostas ao ácido acético e outros meios agressivos como ácido clorídrico e fosfórico;

iii) Comparação das propriedades mecânicas das formulações avaliadas nesse trabalho confeccionadas de acordo com a norma ISO 6872 com bráquetes cerâmicos já comercializados quando expostos ao ácido acético;

iv) A investigação da relação da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e alumina-feldspato com suas propriedades ópticas quando expostos a diferentes meios de teste como ambiente oral simulado, agentes corantes e diferentes pH;

v) Determinação da resistência à fadiga estática dos corpos cerâmicos quando expostos a meios agressivos e forças tipicamente encontradas no ambiente intra-oral.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

AIROLDI, G, RIVA G, VANELLI M, FILIPPI V, GARATTINI G. Oral environment temperature changes induced by cold/hot liquid intake. **Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop.** St. Louis, v. 112, n. 1, 58–63, Jul, 1997.

AKOVA, T.; OZKOMUR, A.; AYTUTULDU, N.; TOROGLU, M.S. The effect of food simulants on porcelain–composite bonding. **Dent. Mater.** Oxford, v.23, n.11, p. 1369-72, Nov, 2007.

AHMAD, K.; PAN, W. Hybrid nanocomposites: A new route towards tougher alumina ceramics. **Compos. Sci. Tech.** Kidlington, v. 68, n.6, p. 1321-27, Mai, 2008.

ALKHIARY, Y.M.; MORGANO, S.M.; GIORDANO, R.A. Effects of acid hydrolysis and mechanical polishing on surface residual stresses of low-fusing dental ceramics. **J. Prost. Dent.**, St. Louis, v. 90, n. 2, p. 133-42, Ago, 2003.

ALKIRE, R.G.; BAGBY, M.D.; GLADWIN, M.A.; KIM, H. Torsional creep of polycarbonate orthodontic bracket. **Dent. Mater.** Oxford v. 13, n.3, p. 2-6, Jan, 1997.

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. **Especificação No. 69 for dental ceramics.** Chicago, 2005.

AMERICAN DENTAL ASSOCIATION. **National Public Opinion Survey.** Disponível em www.ada.org. Acessado em 15 de Dezembro de 2008.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS C 133-94. **Annual book of ASTM standards**, ASTM, Philadelphia, v. 15.01, p. 309-315, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS C 1161-94 **Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature.** Annual book of ASTM standards, ASTM, Philadelphia, v. 15.01, p. 309-315, 2002.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS C 1576 -05 **Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress flexural testing (Stress Rupture) at ambient temperature.** Annual book of ASTM standards. Refractories; carbon and graphite and products, activated carbon, advanced ceramics, p. 1-12, 2007. www.astm.com acessado e adquirido em 11/12/2007.

ANDERSON, D.J. Measurement of stress during mastication. **J. Dent. Res.** Chicago, v. 35, n.5, p. 664-8, Out, 1956.

ANDREWS, L.F. The six keys to normal occlusion. **Am. J. Orthod.** St. Louis, v. 62, n.3, p. 296-309, Set, 1972.

ANUSAVICE, K.J. **Phillips science of dental materials.** 11ed, Philadelphia, Saunders, 2003.

ANUSAVICE, KJ, LEE RB. Effect of firing temperature and water exposure on crack propagation in unglazed porcelain. **J. Dent. Res.** Chicago, v.68, n.6, p. 1075–81, Jun, 1989.

ARDLIN, B.I. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. **Dent. Mater.** Oxford, v. 18, n.8, p. 590-5, Dez, 2002.

ARMSTRONG, R.W.; CAZACU, O. Indentation fracture mechanics toughness dependence on grain size and crack size: Application to alumina and WC–Co **Intl. J. Refractory Metals Hard Mater.** New York, v. 24, n. 1-2, p. 129–134, Jan-Mar, 2006.

ARMSTRONG, R.W. Grains size dependent alumina fracture mechanics stress intensity. **Intl. J. Refractory Metals Hard Mater.** New York, v. 19, n. 4-6, p. 251-5, Jul-Nov, 2001.

ASM Engineered Materials Handbook Volume 4: Ceramic and Glasses, ASM Intl Publication, Cleveland, p. 1217, 1991.

AYOTTE, P.; HÉBERT, M.; MARCHAND, P. Why is hydrofluoric acid a weak acid? **J. Chem Phys.** v. 123, n.18, p. 184- 91, Nov, 2005.

BARINOV, S.M.; IVANOV, N.V.; ORLOV, S.V.; SHEVCHENKO, V.J. Dynamic Fatigue of Alumina Ceramics in Water-Containing Environment. **Ceram. Intl** Kidlington, v. 24, n.6, p. 421-425, 1998b

BARINOV, S.M.; IVANOV, N.V.; ORLOV, S.V.; SHEVCHENKO, V.J. Influence of environment on delayed failure of alumina ceramics. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 18, n.14, p. 2057-63, Dez, 1998c.

BASHKANSKY, M.; BATTLE, P.R.; DUNCAN, M.D.; KAHN, M.; REINTJES, J. Subsurface damage in machining of ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 79, n.5, p. 1397-400, Mai, 1996.

- BATONI, G.; PARDINI, M.; GIANNOTTI, A.; OTA, F.; GIUCA, M.R.; GABRIELE, M. CAMPA, M.; SENESI, F. Effect of removable orthodontic appliances on oral colonization by mutans streptococci in children. **Eur. J. Oral Sci.** Copenhagen, v. 13, n.5, p. 388-92, Out, 2000.
- BECHER, P.F. Microstructural design of toughed ceramics, **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 74, n.2, p. 255–269, Fev, 1991.
- BEN-NISSAN, B. Natural bioceramics: from coral to bone and beyond. **Curr Opin. Solid Stat. Mater. Sci** New York, v. 7, n. 4-5, p. 283–288, Ago-Out, 2003.
- BENGISU, M. **Engineering Ceramics.** Springer-Verlag Berlin Heidelberg 2001.
- BERMEJO, R.; SÁNCHEZ-HERENCIA, A.J. LLANES, L.; BAUDÍN, C. High-temperature mechanical behavior of flaw tolerant alumina–zirconia multilayered ceramics **Acta Mater.** Kidlington, v. 55, n.14, p. 4891–4901, Ago, 2007.
- BERNARDO, E.; DOYLE, J.; HAMPSHIRE, S. Sintered feldspar glass-ceramics and glass-ceramic matrix composites. **Ceram. Intl.** Kidlington, v. 34, n.8, p. 2037-42, 2008.
- BERUTTI, F. A., Aplicação de métodos de ultra-som para avaliação e caracterização da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e sua associação com propriedades mecânicas. Tese de doutorado, UFRGS, 2004, 142 p.
- BEUMER, J.; CURTIS, T.A.; MARUNICK, M.T. **Maxillofacial rehabilitation: prosthodontic and surgical considerations** 2a ed, Ishiyaku Euroamerica inc, St Louis, 1996
- BHASKAR, S.N. **Synopsis of oral pathology.** 7a. ed. Mosby, St Louis, 1986, p. 138-49.
- BINYAMIN, G.; SHAFI, B.M.; MERY, C.M. Biomaterials: a primer for surgeons. **Semin. Pediatr. Surg.** Philadelphia, v.15, n.4, p. 276-283, Nov, 2006.
- BISHARA, S.E. Ceramic brackets and the need to develop national standards. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v.117, n. 5, p. 595-7, Mai, 2000.
- BISHARA, S.E.; TRULOVE, T.S. Comparisons of Different Debonding Techniques for Ceramic Brackets an in vitro Study, Part II. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 98, n. 3, p. 263-73, 1990.

- BOURAS, S.; ZERIZER, I.; GHELDANE, F.; BOUAZZA, M.T.; BOUZABATA, B. Study of the resistance to crack propagation in alumina by acoustic emission. **Ceram. Intl**, Kidlington, .v.34, n. 8, p. 1857-65, Dec, 2008.
- BRITTON, J.; McINNES, P.; WEINBERG, R.; LEDOUX, W. RETIEF, D. Shear bond strength of ceramic orthodontic brackets to enamel. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop**. St. Louis, v. 98, n.4, p. 348-53, Out, 1990.
- BRUDEVOLD F, SAVORY A, GARDNER DE, SPINELLI M, SPEIRS R. A study of acidulated fluoride solutions. **Arch. Oral Biol**. Oxford, v. 8, n. 2, p. 167-77, Mar-Abr, 1963.
- BRUNAUER, S.; EMMETT, P.H.; TELLER, E. Adsorption in gases in multimolecular layers. **J. Am. Ceram. Soc**, Westerville, v. 60, n.2, p. 309-19, Fev, 1938.
- BUTLER, C.J.; MASRI, R.; DRISCOLL, C.F.; THOMPSON, G.A.; RUNYAN, D.A.; VON FRAUNHOFER, J.A. Effect of fluoride and 10% carbamide peroxide on the surface roughness of low-fusing and ultra low-fusing porcelain. **J. Prosthet. Dent**. St. Louis, v. 92, n. 2, p. 179-83, Ago, 2004.
- BUONOCORE, M.G. Principles of adhesion and adhesive restorative materials. **J. Am. Dent. Assoc**. Chicago, v. 67, p. 382-91, 1963.
- CÉIA, F.M.F.K.; MUCHA, J.N.; SANTOS, P.A.M. Assessment of enamel damage after removal of ceramic brackets. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop**. St. Louis, v. 134, n.4, p. 548-55, Out, 2008.
- CERECEDO, C.; VALCÁREL, V.; GUITIÁN, F. Assited sintering via sol-gel deposition in low fired ceramic preforms. **J. Am. Ceram. Soc**, Westerville, v.88, n.8 p. 2300-03, Ago, 2005
- CHELGANI, S.C.; JORJANI, E. Artificial neural network prediction of Al₂O₃ leaching recovery in the Bayer process – jajarm alumina plant (iran). *Hydrometallurgy*, In Press, 2009.
- CHEN, I.W; WANG, X.H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth, **Nature** London, v.404, n.9, p.168–171, Mar, 2000.
- CHERMANT, J. L.; OSTERTOOCK, F. e VADAM, G. **Utilisation de la mécanique de la rupture dans le cas de matériaux fragiles**. *Verres Réfrat*, 3 (6):p. 843-857, 1979.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomater.** Guilford, v. 27, n.4, p. 535-43, Fev, 2006.

CHINELATTO, A.S.A.; PALLONE, E.M.J.A.; TROMBINI, V.; TOMASI, R. Influence of heating curve on the sintering curve of alumina subjected to high-energy milling. **Ceram Intl**, Kidlington, v. 34, n.8, p. 2121-27, Dec, 2008

CHO, S.J.; YOON, K.J.; KIM, J.J.; KIM, K.H. Influence of humidity on the flexural strength of alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 20, n.6, p.761-4, Mai, 2000.

CHO, S.J.; YOON, K.J.; LEE, C.Y.; CHU, M.C. Effects of environmental temperature and humidity on the flexural strength of alumina and measurement of environment-insensitive inherent strength. **Mater.Letters.** New York, v. 57, n.18, p.2751-4, Mai, 2003.

CHU, M.C.; CHO, S.J.; YOON, D.Y.; PARK, H.M. Crack repairing in alumina by penetrating glass. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 88, n.2, p. 491-3, Fev, 2005.

CIOFFI. M, GILLILAND D, CECCONE G, CHIESA R, CIGADA A. Electrochemical release testing of nickel–titanium orthodontic wires in artificial saliva using thin layer activation. **Acta Biomater.** Kidlington, v. 1, n. 6, p. 717–24, Nov, 2005.

COPPS, D.P.; LACY, A.M.; CURTIS, T.; CARMAN, J.E. Effects of topical fluorides on five low-fusing dental porcelains. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 52, n.3, p. 340-3, Out, 1984.

COUREL FILHO, H. Ensaio por ultra-som. **Metalurgia & materiais**, v. 59, n.534, p. 346-348, 2003, APPUD BERUTTI, F. A., Aplicação de métodos de ultra-som para avaliação e caracterização da microestrutura de materiais cerâmicos à base de alumina e sua associação com propriedades mecânicas. Tese de doutorado, UFRGS, 2004, 142 p.

CRAMPON, J.; DUCLOS, R.; RAKOTOHARISOA, R. J.Compression creep of Si₃N₄/MgAl₂O₄ alloys. **J. Mater. Sci.** New York, v. 25,n.2, p. 909, Fev, 1990.

CURKOVIC, L.; JELACA, M.; KURAJICA, S. Corrosion behavior of alumina ceramics in aqueous HCl and H₂SO₄ solutions. **Corros. Sci.**, New York, v.50, n.3, p.872-8, Mar, 2008.

- CURTIS, A.R.; WRIGTH, A.J.; FLEMING, G.J.P. The influence of simulated masticatory loading regimes on the bi-axial flexure strength and reliability of a Y-TZP dental ceramic. **J. Dent.** Kidlington, v. 34, n.5, p. 317-25, Mai, 2006.
- DAGUANO, J.K.M.F.; SANTOS, C.; SOUZA, R.C.; BALESTRA, R.M.; STRECKER, K.; ELIAS, C.N. Properties of ZrO₂-Al₂O₃ composite as a function of isothermal holding time. **Intl. J. Refractory Metals Hard Mater.** New York, v. 25, n.5-6, p. 374–379, Set-Nov, 2007.
- DeLONG, R.; DOUGLAS, W.H.; SAKAGUCHI, R.L.; PINTADO, M.R. The wear of dental porcelain in an artificial mouth. **Dent. Mater.** Oxford, v. 2, n.5, p. 214-9, Out, 1986.
- DICKSON, J.; JONES, S. Frictional characteristics of a modified ceramic bracket. **J. Clin. Orthod.** Hempstead, v. 30, n. 8, p. 516–518, Ago, 1997.
- DÖRRE, E.; HÜBNER, H. **Alumina. Processing, properties and applications.** 1a. ed, Springer, Berlim, 1984, cap 2.
- DOVGAN, J.S.; WALTON, R.E.; BISHARA, S.E. Electrothermal Debracketing of Orthodontic Appliances. Effects on the Human Pulp. **J. Dent. Res.** Chicago, v. 69, n.1, p. 300-5, Jan, 1990.
- EKFELDT A, OILO G. Occlusal contact wear of prosthodontic materials. An in vivo study. **Acta Odontol. Scand.** Oslo, v. 46, n.3, p. 159-69, Jun 1988.
- ELSSNER G.; HOVEN, H.; KIESSLER, G.; WELLNER, P. **Ceramics and ceramics composites: materialographic preparation.** 1a ed, Elsevier, Nova Iorque, 1999, cap 2, 3 e 4, p. 2-81.
- ELIADES, T.; ATHANASIOUS, A.E. In vivo aging of orthodontic alloys: implications for corrosion potential, nickel-release, and biocompatibility. **Angle Orthod.** Appleton, v. 72, n.3, p. 222-37, Jun, 2002.
- ELIADES, T. Orthodontic materials research and applications: Part 2. Current status and projected future developments in materials and biocompatibility. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 131, n.2, p. 253-62, Fev, 2007.
- FISCHER, H.; KARACA, F.; MARX, R. Detection of microscopic cracks in dental ceramic materials by fluorescent penetrant. **J. Biomed. Mater. Res.** Hoboken, v. 61, n.1, p. 153-8, Jul, 2002.

FISCHER, H.; WEIB, R.; TELLE, R. Crack healing in alumina bioceramics. **Dent. Mater.** Oxford, v.24, n.3, p. 328-32, Mar, 2008.

FLINN, R.A.; TROJAN, P.K. **Engineering materials and their applications**. 2a ed, Houghton Mifflin Company, Boston, 1981.

FLINN; B.D.; BORDIA, R.K.; ZIMMERMANN, A.; RÖDEL, J. Evolution of defect size and strength of porous alumina during sintering. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 20, n.14-15, p. 2561-2568, Dez, 2000.

FLORES, D.A.; CARUSO, J.M.; SCOTT, G.E.; JEIROUDI, M.T. The fracture strength of ceramic brackets: a comparative study. **Angle Orthod.** Appleton, v. 60, n.4, p. 269-76, Ago, 1990.

FORSYTH, P. J. E. Fatigue damage and crack growth in aluminium alloys. **Acta Metal.**, New York, v. 11, n.7, p. 109, Jul, 1963.

FREIMAN, S. W. **Fracture mechanics applied to brittle materials**. ASTM STP 678, Philadelphia, ASTM Publishing, 1978. Appud SEGUI, R.R.; DENRY, I.L.; ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 74, p. 145-50, 1995.

FREIMAN, S. W. Effects of Chemical Environments on Slow Crack Growth in Glasses and Ceramics. **J. Geophysical Res.** Richmond, v. 8, n. B6, p. 4072-4076, 1984.

FREESE, A.S. Porcelain fused to iridio-platinum crowns. **J. Prost. Dent.** St. Louis, v. 9, p. 847-50, 1959. Appud KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996.

FOURNIER, A.; PAYANT, L.; BOUCLIN, R. Adherence of Streptococcus mutans to orthodontic brackets. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 114, n. 4, p. 414-7, Out, 1998.

FUCHS, H. O. and STEPHENS, R. I., **Metal Fatigue in Engineering**, ed. A Wiley, New York, 1980.

GASDASKA, C.J. Tensile creep in an in situ reinforced silicon nitride **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v.77, n.9, p. 2408, Set, 1994.

GAU, D.J.; KRAUSE, E.A. Etching effect of topical fluorides on dental porcelains: a preliminary study. **J. Can. Dent. Assoc.** Toronto, v. 39, n. 6, p. 410-5, Jun, 1973.

- GENTHE, W.; HAUSNER, H. Influence of chemical composition of alumina in acids and caustic solutions. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 9, n. 6, p. 417-25, 1992.
- GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**, John Wiley & Sons, New York, 1996. APUD CHINELATTO *ET AL* 2008.
- GHAFAARI, J. Problems associated with ceramic brackets suggest limiting use to selected teeth. **Angle Orthod.** Appleton, v. 62, n.2, p. 145-52, Abr, 1992.
- GIERTSENIE, E.; EMBERLAND, H.; SCHEIE, A.A. Effects of mouth rinses with xylitol and fluoride on dental plaque and saliva. **Caries Res.** Basel, v. 33, n. 1, p. 23-31, Jan-Feb, 1999.
- GOGOTSI, G.A.; Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. **Ceram. Intl** Kidlington, v. 29, n.7, p. 777–784, Jan, 2003.
- GÓMEZ, F.J.; ELICES, M. Fracture loads for ceramic samples with rounded notches **Eng. Fract. Mec.** New York, v. 73, n.3, p. 880–894, Mai, 2006.
- GREGORY-HEAD, B.; CURTIS, D.A. Erosion caused by gastroesophageal reflux: diagnostic considerations. **J. Prosthodont.** Copenhagen, v.6, n.4, p. 278-85, Dez, 1997.
- GRIFFITH, A. A. **The Phenomena of Rupture and Flow in Solids.** Phil. Trans. Royal Soc., A 221, 163-198. London, 1921.
- 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. **Dent. Mater.** Oxford, v. 20, n.5, p. 441–448, Jun, 2004.
- HAN, Y.S.; LI, J.B.; W, Q.M.; TANG, K. The effect of sintering temperatures on alumina foam strength. **Ceram Intl**, Kidlington, v. 28, n.7, p.755-9, 2002.
- HAN, X.; LIU, X.; BAI, D.; HUANG, L. Nd: YAG Laser-aided ceramic bracket debonding: Effects on shear bond strength and enamel surface. **Appl. Surf. Sci.** New York, v. 255, n.2, p. 613-5, Nov, 2008.
- HARDY, D.; GREEN, D.J. Mechanical Properties of Partially Sintered Alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 15, n.8, p. 769-775, 1995.
- HARRISON, J.D. Significance of defects in relation to service performance. **Intl. Inst. Weld Met. Tech. Conf.**, Sidney, Set, 1980.

HENCH LL. Bioceramics: from concept to clinic. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 74, n.7, p. 1487–510, Jul, 1991.

HENCH LL. Bioceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v.81, n.7, p.1705–28, Jul, 1998.

HOCKIN, H.K.X.; JAHANMIR, S. Simple technique for observing subsurface damage in machining of ceramics. **J Am. Ceram. Soc.** Westerville, v.77, n.5, p. 1388-90, Mai, 1994.

HÖLAND, W. Biocompatible and bioactive glass-ceramics - state of the art and new directions **J. Non-Crystalline Solid.** New York, v.219, n1, p.192-197, Out, 1997.

HOTTA, T.; ABE, H.; NAITO, M.; TAKAHASHI, M.; UEMATSU, K.; KATO, Z. Effect of coarse particles on the strength of alumina made by slip casting. **Powder Tech.** New York, v. 149, n.2-3 p. 106– 111, Jan, 2005.

HOUSEMAN, J. E., 50 years of ceramics in the US—looking back, looking forward. **Interceram**, v. 50, n. 4, p. 310–316, 2001.

HÜBNER, H. **Mechanical Properties of Advanced Engineering Ceramics.** Apostila do Curso de Pós-Graduação UFRGS-PPGEM, Porto Alegre, 2001.

HUSEYIN, A. **Crack propagation within dental ceramic materials.** Dissertação de mestrado, The Ohio State University, Columbus, Ohio, E.U.A., p. 109, 1993. Appud SEGUI, R.R.; DENRY, I.L.; ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 74, p. 145-50, 1995.

ICHIM, I, LI, Q.; LOUGHRAN, J,; SWAIN, M.V.; KIESER, J. Restoration of non-carious cervical lesions Part I. Modeling of restorative fracture. **Dent Mater**, Oxford, v. 23, n. 12, p, 1553-61, Dez, 2007.

IJIMA, M.; BRANTLEY, W.A.; KAWASHIMA, I.; OHNO, H.; GU, W.; YONEKURA, Y.; MIZOGUCHI, I. Micro-X-ray diffraction observation of nickel–titanium orthodontic wires in simulated oral environment. **Biomater.** Guilford, v. 25, n.1, p. 171-6, Jan, 2004.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. **ISO 6872 for dental ceramic.** 1995.

JARABACK, J.R.; FIZZELL, J.A. **Aparatologia del arco de canto com alambros delgados**. 1ed, Buenos Aires: Mundi, 1975, p.50-114.

JENKINS, R. SNYDER, R.L. Introduction to X-ray powder diffractometry, Wiley and sons, 1996, p.1-233

JESTEL NL, MORRIS MD, O'BRIEN WJ. Depth-resolved Raman microprobe examination of a commercial dental porcelain exposed to a simulated oral environment. **Dent Mater** Oxford, v.14, n.5, p.375-82, Set, 1998.

JOHNSON, G., WALKER, M.P., KULA, K. Fracture Strength of ceramic Bracket Tie Wings Subjected to Tension. **Angle Orthod.** Appleton, v. 75, n.1, p. 95-98, Fev, 2005

JONES, F.H. Teeth and bones: application of surface science to dental materials and related biomaterials. **Surf. Sci. Reports**, Amsterdam, v. 42, n.3-5, p. 75-205, Mai, 2001.

JONES, D.W. Development of dental ceramics. **Dent. Clin. North Am.** Philadelphia, v.29, n.4, p. 621-44, Out, 1985.

JOYSTON-BECHAL, S.; HERNAMAN, N. The effect of o mouthrinse containing chlorhexidine and fluoride on plaque and gingival bleeding. **J. Clin. Periodontol.** Copenhagen, v. 20, n.1, p. 49-53, Jan, 1993.

KARAMOUZOS, A.; ATHANASIOU, A.E.; PAPADOPOULOS, M. Clinical Characteristics and Properties of Ceramic Brackets: a Comprehensive Review. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 112, n.1, p. 34-40, July, 1997.

KELLY JR. Perspectives on strength. **Dent Mater**, Oxford, v.11, n.2, p.103-10, Mar, 1995.

KELLY, J.R.; NISHIMURA, I.; CAMPBELL, S.D. Ceramics in Dentistry: Historical roots and current perspectives. **J. Prost. Dent.** St. Louis, v. 75, n.1, p. 18-32, Jan, 1996.

KELLY, J.R. Dental ceramics: current thinking and trends. **Dent. Clin. North Am.** Philadelphia, v.48, n.2, p. 513-30, Abr, 2004

KIM, B.N, HIRAGA, K.; MORITA, K.; YOSHIDA, H. Spark plasma sintering of transparent alumina, **Scripta Mater.** New York, v.57, n.7, p. 607–610, 2007.

KINGERY, W.D. Densification during sintering in the presence of a liquid. Phase I: Theory.. **J. Appl Phys** New York, v. 30, n.3, p. 301-6, Mar, 1959.

- KINGERY, W.D. Introduction to ceramics. New York, Wiley, 1960.
- KINGERY, W.D.; VANDIVER, P.B. **Ceramic masterpieces. Art, structure, technology.** New York, The Free Press, 1986, p. 7-36. APUD KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996.
- KLEINE; McCLINTOCK. **Mechanical Engineering.** Vol 75, p.3, Jan, 1953. Citado por www.leblon.mec.puc-rio.br/~metexp/Teoria/MEC_1602_Analise_Dados_Experimentais.pdf Acessado em 15 de abril de 2008.
- KORAN, A.; CRAIG, R.G.; TILLITSON, E.W. Coefficient of friction of prosthetic tooth materials. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 27, n.3, p. 269-74, Mar, 1972.
- KOVAR, D.; BENNISON, S.J.; READEY, M.J. Crack stability and strength variability in alumina ceramics with rising toughness-curve behavior. **Acta Mater.** Kidlington, v.48, n.2, p. 565-578, Jan, 2000.
- KOVAR, D.; READEY, M. J. Role of grain size in strength variability of alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 77, n.7, p. 1928, Jul, 1994.
- KRAUTKRÄMER, J.; KRAUTKRÄMER, H. Ultrasonic testing of materials. Springer-Verlag, 1983.
- KUSY, R.P. Morphology of Polycrystalline alumina brackets and its relationship to fracture toughness and strength. **Angle Orthod.** Appleton, v. 58, n.3, p. 197-203, Jul. 1988.
- LAVAL, J.Y.; W. SWIATNICKI, Atomic structure of grain boundaries in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{7-x}$, **Phys. C Supercond.** Amsterdam, v.221, n.1-2, p.11–19, 1994.
- LAWN, B.R. **Fracture of brittle solids.** 2ed, Cambridge: Cambridge University Press, 1993, p.35-9.
- LAWN, B.R.; DENG, Y.; LLOYD, I.K.; JANAL, M.N. Materials design of ceramic-based layer structures for crowns. **J. Dent. Res.** Chicago, v. 81, n.6, p. 433–8, Jun, 2002.
- LAWN, B.R.; DENG, Y.; THOMPSON, V.P. Use of contact testing in the characterization and design of all-ceramic crown-like layer structures: a review. **J. Prost. Dent.** St. Louis, v.86, n.5, p. 495–510, Nov, 2001.

- LAWN, B. R., PADTURE, N. P., BRAUN, L. M.; BENNISON, S. J. Models for toughness curves in two-phase ceramics: I basic fracture mechanics. **J. Am. Ceram. Soc.**, Westerville, v. 76, n.9, p. 2235, Set, 1993.
- LEE, YK. Changes in reflected and transmitted color of esthetic brackets after thermal cycling. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 133, n.5, 641.e1-641.e6, Mai, 2008.
- LI, C.W.; KINGERY, W.D. Advanced ceramics. V.10, p. 368, Columbus, 1984. Appud SEGUI, R.R.; DENRY, I.L.; ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 74, p. 145-50, 1995.
- LI, X.; WANG, J.; HAN, E.; KE, W. Influence of fluoride and chloride on corrosion behavior of NiTi orthodontic wires. **Acta Biomater.** Kidlington, v. 3, n.5, p. 807–815, Set, 2007.
- LIN, F.J.T., DeJONGUE, L.C.; RAHAMAN, M.N. Microstructure refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 80, n.9, p.2269–2277, 1997.
- LOPEZ, J.I. Retentive shear bond strengths of various bonding attachment bases. **Am. J. Orthod.** St. Louis, v. 77, n.6, p. 669-78, Jun, 1980.
- LOREILLE JP. Corrosion and calculus. How can the wire/bracket slide mechanics be improved?. **Orthod. Fr.** Paris, v. 73, n.1, p. 71–81, Mar, 2002.
- MAHALICK, J.A.; KNAP, F.J.; WEITER, E.J. Occlusal wear in prosthodontics. **J. Am. Dent. Assoc.** Chicago, v. 82, n.1, p. 154-9, Jan, 1971.
- MALAMENT, K.A.; GROSSMAN, D.G. The cast-glass ceramic restoration. **J. Prost. Dent.** St. Louis, v. 57, n.6, p. 674-83, Jun, 1987.
- MATASA, C.G. Impact resistance of ceramic brackets according to ophthalmic lenses standards **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v.115, n.2, p. 158-65, Fev, 1999.
- MECHOLSKY JR, J.J. Fractography: Determining the sites of fracture initiation. **Dent. Mater.** Oxford, v. 11, n.2, p.113-6, Mar, 1995.

MELING, T.R.; ODEGAARD, J. The effect of short-term temperature changes on the mechanical properties of rectangular nickel titanium archwires tested in torsion. **Angle Orthod.** Appleton, v.68. n.4, p.369-376, Jul/Ago, 1998.

MIRANZO, P., TABERNERO, L., MOYA, J.S., JURADO, J.R., Effect of sintering atmosphere on the densification and electrical properties of alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v.73, n.7, p. 2119–2121, 1990.

MIZHARI, E. Orthodontic bands and direct bonded brackets: a review of clinical failure rate. **J. Dent**, Kidlington, v.11, n.3, p.231-6, Set, 1983.

MORENA, R.; BEAUDREAU, G.M.; LOCKWOOD, P.E.; EVANS, A.L. FAIRHURST, C.W. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. **J. Dent Res.** Chicago, v. 65, n.7, p.993-7, Jul, 1986.

MORRIS, W.G. Physical properties of electrical barriers in varistors, **J. Vacuum Sci. Technol.** New York, v.13, p.926–931, 1976.

MORSI, K.; DERBY, B. Mechanical properties of pressureless sintered alumina containing alumina platelets. **Br. Ceram. Trans.** v. 98, n.2, p. 72–75, Fev, 1999.

MUCHTAR, A.; LIM, L.C. Indentation fracture toughness of high purity submicron alumina. **Acta Mater.** Kidlington, v. 46, n.5, p. 1683-90, Mar, 1998

MUKHOPADHYAY, A.K.; DATTA, S.K.; CHAKRABORTY, D. Fracture toughness of structural ceramics. **Ceram Intl** Kidlington, v. 25, n.5, p. 447-454, Jul, 1999.

MULLINS WS, BAGBY MD, NORMAN TL. Mechanical behavior of thermo-responsive orthodontic archwires. **Dent. Mater.** Oxford, v. 12, n.5, p. 308–14, Set, 1996.

MUNZ, D.; FETT, M. **Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection.** Berlin: Springer-Verlag, 1999.

NATIONAL INSTITUTE OF HEALTH. **Biomaterials.** Disponível em www.grants.nih.gov/grants/guide/rfa-files/RFA-HD-93-011.html acessado dia 26 de março de 2008.

NATIONAL INSTITUTE OF STANDARDS AND TECHNOLOGY. **Sintered alumina.** Disponível em www.ceramics.nist.gov/srd/summary/scdaos.htm acessado em 20 de março de 2008.

NEWTON, R.G. The durability of glass—a review. **Glass Technol.** v. 26, n.1, p.21-38, Fev, 1985.

NISHIO, C.; MENDES, A.M.; ALMEIDA, M.A.O.; TANAKA, E.; TANNE, K.; ELIAS, C.N. Evaluation of esthetic brackets' resistance to torsional forces from the archwire. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 135, n. 1, p. 14e1-14e6, Jan, 2009.

NJIWA, A.B.K.; YOUSEF, S.G.; FETT, T.; RÖDEL, J. Influence of microcracking on crack-tip toughness of alumina. **Eng. Fract. Mec.** New York, v. 72, n.7, p. 1011–1019, Mai, 2005.

OH, W.S.; DELONG, R.; ANUSAVICE, K.J. Factors affecting enamel and ceramic wear: A literature review. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 87, n.4, p.451-9, Abr, 2002.

OH, N.S.; KIM, D.J.; ONG, J.L.; LEE, H.Y.; LEE, K.W. Properties and cyclic fatigue of glass infiltrated tape cast alumina cores produced using a water-based solvent. **Dent. Mater.** Oxford, v.23, n.4, p. 442–449, Abr, 2007.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Review: Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomater.** Guilford, v. 20, n.1, p. 1 –25, Jan, 1999.

POLAKOWSKI, N. H. e RIPLING, E. J. **Strength and structure of engineering materials.** Prentice-Hall, Inc. New Jersey, 1966.

POWERS, J.M.; ALLEN, L.J.; CRAIG, R.G. Two-body abrasion of commercial and experimental restorative and coating resins and an amalgam. **J. Am. Dent. Assoc.** Chicago, v. 89, n.5, p.1118-22, Nov, 1974.

PRIESTER, L.; LARTIGUE, S. Description and role in the high-temperature deformation of grains boundaries in α -alumina ceramics, **J. Eur. Ceram.Soc.** Kidlington, v.8, n.1, p.47–57, 1991.

QUINN, J.B.; SUNDA V.; LLOYD, I.K. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. **Dent. Mater.** Oxford , v. 19, n.7, p. 603–611, Nov, 2003.

RAMÍREZ-MUÑOZ, J. Atomic absorption spectroscopy and analysis by atomic absorption flame photometry. New York, Elsevier, 1968, p.221-224.

RETIEF, D.; HARRIS, B.; BRADLEY, E.; DENYS, F. Pyruvic acid as an etching agent in clinical dentistry. **J. Biomed. Mater. Res.** Hoboken, v. 19, n.3, p. 335-48, Mar, 1985.

REYNOLDS, I. A review of direct orthodontic bonding. **Br. J. Orthod.** Oxford, v. 2, n. 3, p. 171-8, Jul, 1975

RIJK, W.G.; JENNINGS, K.A; MENIS, D.L. A comparison of chemical durability test solutions for dental porcelains. In SAUER, B.W. **Biomedical engineering – recent developments, proceeding.** Southern Biomedical Engineering conference. New York, Pergamon Press, p152-5, New York. 1985. Appud ARDLIN, B.I. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. **Dent Mater.** Oxford, v. 18, n.8, p. 590-5, Dez, 2002.

RING, M.E. **Dentistry: an illustrated history.** New York, HN Abrams, p. 160-211, 1985. Appud KELLY, NISHIMURA, CAMPBELL, 1996.

RIZKALLA, A.S.; JONES, D.W. Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials. **Dent. Mater.** Oxford, v. 20, n.2, p. 207–212, Fev, 2004.

ROMAN, R.; CANÁDAS, I.; RODRIGUEZ, J.; HERNÁNDEZ, M.T.; GONZÁLEZ, M. Solar sintering of alumina ceramics: microstructural development. **Solar Energy,** Kidlington, v. 82, n.10 , p.893-902, Out, 2008.

RODEL, J.; GLAESER, A.M. Anisotropy of grains growth in alumina, **J. Am.Ceram. Soc.** Westerville, v.73, n.11, p.3292–3301, Nov, 1990.

SADIQUE, S.E.; RAMAKRISHNA, S.; BATCHELOR, A.W.; BING, C.H. In vitro frictional behavior and wear patterns between contemporary and aesthetic composite orthodontic brackets and archwires. **Wear** Kidlington, v. 261, n.10, p. 1121-39, Nov, 2006.

SÁNCHEZ-GONZÁLEZ, E.; MIRANDA, P.; MELÉNDEZ-MARTÍNEZ, J.J.; GUIBERTEAU, F.; PAJARES, A. Temperature dependence of mechanical properties of alumina up to the onset of creep **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 27, n.11, p. 3345–3349, 2007.

SASSOUNI, V.; FORREST, E.J. **Orthodontics in dental practice.** 1a. ed, St. Louis: Mosby, 1971 , p. 307-28.

SCHALLER, R. Mechanical spectroscopy of the high-temperature brittle-to-ductile transition in ceramics and cermet. **J. Alloys Compounds** New York, v. 310, n.1-2, p. 7-15, Set, 2000.

SCHIFF, N.; GROSGOGEAT, B.; LISSAC, M.; DALARD, F. Influence of fluoridated mouthwashes on corrosion resistance of orthodontics wires. **Biomater.** Guilford, v. 25, n.19, p. 4535–4542, Ago, 2004.

SCHUYLER, C.H. Full denture service as influenced by tooth forms and materials. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 1, n.1-2, p. 33-7, Jan-Mar, 1951.

SEGUI, R.R.; DENRY, I.L.; ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 74, n.2, p. 145-50, Ago, 1995.

SGLAVO, V.M.; PANCHERI, P. Crack decorating technique for fracture-toughness measurement in alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 17, n.14, p. 1697-1706, 1997.

SHERRILL, C.A.; O'BRIEN, W.J. Transverse strength of aluminous and feldspathic porcelain. **J. Dent. Res.** Chicago, v. 53, n.3, p. 683-90, Mar, 1974.

SIEGEL, S. **Estatística Não-paramétrica.** São Paulo: McGraw-Hill, 1975.

SILVIA, B.M.F. **Balanco Mineral 2001.**

www.dnpm.gov.br/assets/galeriadocumento/balancomineral2001 acessado 15 de março de 2008.

SKINNER, P. R. W. **Materiais Dentários.** 9ª Edição. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 1993, p.40-3.

SMITH, G.E. The action of fluoride in teeth and bone. **Med. Hypotheses.** Killington, v. 19, n.2, p. 139-54, Fev, 1986.

SMITH, B.G.N.; BARTLETT, D.W.; ROBB, N.D. The prevalence, etiology and management of tooth wear in the United Kingdom. **J Prosthet Dent** St. Louis, v. 78, n.4, p.367-372, Out, 1997.

SODERQUIST, S.A.; DRUMMOND, J.L.; EVANS, C.A. Bond strength evaluation of ceramic and stainless steel bracket bases subjected to cyclic tensile loading. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v. 129, n. 2, p. 175e7-155e-12, Fev, 2006.

SONG, H.; COBLE, R. Origin and growth kinetics of platelike abnormal grains in liquid-phase-sintered alumina. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 73, n.7, p. 2077, Jul, 1990.

STROHAECKER, T. Mecânica da Fratura. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, disponível no www.lamef.com.br acessado em 12 de Outubro de 2007.

SWARTZ, M.L. Ceramic Brackets. **J. Clin. Orthod.** Hempstead, v. 23, n. 3, p. 145-56, Mar, 1991.

SWIATNICKI, W.; LARTIQUE-KORINEK, S.; LAVAL, J.Y. Grain boundary structure and intergranular segregation in Al₂O₃. **Acta Metall Mater.** New York, v. 43, n. 2, p. 795-805, Fev, 1995.

TASKONAK, A.; GRIGGS, J.A.; MECHOLSKY JR., J.J.; YAN, J.H. Analysis of subcritical crack growth in dental ceramics using fracture mechanics and fractography **Dent. Mater.** Oxford, v.24, n. 5, p. 70-07, Mai, 2007.

TATUMI, S.H.; KINOSHITA, A.; FUKUMOTO, M.E.; COURRIOL, L.C.; KASSAB, L.R.P; *et al.* Study of paramagnetic and luminescence centers of microcline feldspar. **Appl Radiat. Isot.** Oxford, v. 62, n.2, p. 231-6, Fev, 2005.

TENG, X.; LIU, H.; HUANG, C. Effect of Al₂O₃ particle size on the mechanical properties of alumina-based ceramic. **Mater. Sci. Eng.** New York, v.452-453, p. 545-551, Abr, 2007.

TINSCHERT, J.; ZWEZ,D.; MARX, R.; ANUSAVICE, K.J. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. **J. Dent.** Kidlington, v. 28, n.7, p. 529–535, Set, 2000.

THOMPSON, G.A. Determining the slow crack growth parameter and Weibull two-parameter estimates of bilaminate disks by constant displacement-rate flexural testing. **Dent. Mater.** Oxford, v. 20, n.1, p. 51-62, Jan, 2004.

THOMPSON, J.Y.; STONER, B.R.; PIASCIK, J.R. Ceramics for restorative dentistry: Critical aspects for fracture and fatigue resistance. **Mat. Sci. Eng.** New York, v. C 27, n.3, p. 565–569, Abr, 2007.

THORSTENSON, G.; KUSY, R. Influence of Stainless Steel Inserts on the Resistance to Sliding of Esthetic Brackets with Second-Order Angulation in the Dry and Wet States. **Angle Orthod.** Appleton, v. 73, n.2, p. 167-175, Fev, 2003.

VAN VLACK, LAWRENCE H., **Princípios de Ciência e Tecnologia dos Materiais**, Rio de Janeiro, 4ª. Edição, Ed. Campus, 1984.

VONLANTHEN, P.; GROBERTY, B. CSL grain boundary distribution in alumina and zirconia ceramics. **Ceram Intl**, Kidlington, v. 34, n.6, p.1459-72, Ago, 2008.

VIAZIS, A.D.; DeLONG, R.; BEVIS, R.R.; RUDNEY, J.D.; PINTADO, M.R. Enamel Abrasion from Ceramic Orthodontic Brackets Under Artificial Oral Environment. **Am. J. Orthod. Dentofac. Orthop.** St. Louis, v.98, n. 2, p. 103-9, Ago, 1990.

VOLCEANOV, E.; VOLCEANOV, A.; STOLERIU, S. Assessment on mechanical properties controlling of alumina ceramics for harsh service conditions. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 27, n.2-3, p. 759–762, 2007.

XU, L.; XIE, Z.; GAO, L.; WANG, X.; LIAN, F.; LIU, T.; LI, W. Synthesis, evaluation and characterization of alumina ceramics with elongated grains. **Ceram. Int.** Kidlington, v. 31, n.7, p. 953–958, 2005.

ZDANIEWSKI, W.A.; KIRCHNER, H.P. Effect of grain boundary oxidation in fracture toughness of SiC, **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v.70 ,n.8, p.548–552, Ago, 1987.

ZHU, Q.S.; De WITH, G.; DORTMANS, L.J.; FEENSTRA, F. Subcritical crack growth behavior of Al₂O₃-glass dental composites. **J. Biomed. Mater. Res.** Hoboken, v. 65, n.2, p.233–8, Mai, 2003.

ZINELIS, S.; ELIADES, T.; ELIADES, G.; MAKOU, M.; SILIKAS, N. Comparative assessment of the roughness, hardness, and wear resistance of aesthetic bracket materials. **Dent. Mater.** Oxford, v. 21, n.9, p. 890-4, Set, 2005.

ZUO, R.; RÖDEL, J. Temperature dependence of constitutive behavior of solid-state sintering of alumina. **Acta Mater**, Kidlington, v. 52, n.10, p. 3059-67, 2004.

WANG, C.J.; HUANG, C.Y.; WU, Y.C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. **Ceram Intl**.Kidlington, 2008 (in press).

WANG, .; LIAO, Y.; CHAO, Y.; LIANG, X. Shrinkage and strength characterization of an alumina-glass interpenetrating phase composite for dental use. **Dent Mater**, Oxford, v. 23, p. 1108-13, 2007.

WATANABE, I.; WATANABE, E. Surface changes induced by fluoride prophylactic agents on titanium-based orthodontic wires. **Am. J. Orthod. Dentofacial Orthop**, St. Louis, v. 123, n. 6, p.653-6, Jun, 2003.

WIEDERHORN, S.M.; JOHNSON, H. Effect of electrolyte pH on crack propagation in glass. **J. Am. Ceram. Soc.** Westerville, v. 56, n.4, p. 192-6, Abr, 1973.

WIEDERHORN, S.M. **Subcritical crack growth in ceramics**. Fracture mechanics of ceramics. V. 2, New York: Plenum Press, 1978

WYNER, E.F. Electrolysis of sodium through alumina arc tubes, **J. Illumin.Eng. Soc.** v. 8, p.166–173, 1979.

WOLFENDEN, A., Measurement and analysis of elastic and anelastic properties of alumina and silicon carbide. **J. Mater. Sci.**, New York, v. 32, n.9, p. 2275–2282, Mai, 1997.

WU, Y.Q.; ZHANG, Y.F.; PEZZOTTI,G.; GUO,J.K. Effect of glass additives on the strength and toughness of polycrystalline alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** Kidlington, v. 22, n.2, p. 159–164, Fev, 2002.

WUNDERLICH, R.C.; YAMAN, P. In vitro effect of topical fluoride on dental porcelain. **J. Prosthet. Dent.** St. Louis, v. 55, n.3, p.385-8, Mar, 1986.

YANG, B.; LANGE-JANSEN,H.C.; SCHARNBERG, M.; WOLFART, S.; LUDWIG, K.; ADELUNG, R.; KERN, M. Influence of saliva contamination on zirconia ceramic bonding dental materials **Dent. Mater.** Oxford, v. 24, n.4, p. 508-13, Abr, 2008.

8 ANEXO

Tabela 8.1. Comparação da Resistência à Flexão entre os grupos ($X=0$)

<i>Grupo</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Ácido – 1600°					
AF 0	10	60,34 ^A	7,18	78,361	0,000
AF 1	10	99,61 ^B	16,71		
AF 5	10	155,41 ^C	16,04		
AF 10	10	135,16	15,42		
Ar – 1600°					
AF 0	10	57,98 ^A	12,63	44,177	0,000
AF 1	7	126,41 ^B	19,64		
AF 5	8	144,13 ^B	13,77		
AF 10	8	136,42 ^B	16,31		
Ácido – 1700°					
AF 0	8	160,72 ^A	17,34	8,984	0,000
AF 1	6	129,86 ^B	12,02		
AF 5	10	155,69 ^A	15,48		
AF 10	9	171,92 ^A	16,01		
Ar – 1700°					
AF 0	8	169,86 ^{AB}	16,00	3,959	0,018
AF 1	8	148,95 ^A	27,31		
AF 5	8	167,98 ^{AB}	17,74		
AF 10	8	187,71 ^B	16,24		

* Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si

Tabela 8.2. Comparação da variável K_{IC} entre os grupos (média $X=30$ e $X=50$)

<i>Grupo</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>F</i>	<i>P</i>
Ácido – 1600°					
AF 0	10	1,73 ^A	0,30	44,329	0,000
AF 1	9	3,13 ^C	0,22		
AF 5	10	3,15 ^C	0,32		
AF 10	8	3,73 ^B	0,83		
Ar – 1600°					
AF 0	8	2,21 ^A	0,21	25,947	0,000
AF 1	10	2,82 ^C	0,47		
AF 5	10	3,03 ^C	0,30		
AF 10	8	3,35 ^B	0,37		
Ácido – 1700°					
AF 0	10	3,26 ^A	0,25	9,349	0,000
AF 1	10	3,74 ^B	0,30		
AF 5	8	3,30 ^A	0,52		
AF 10	10	3,28 ^A	0,43		
Ar – 1700°					
AF 0	8	3,38	0,40	2,162	0,111
AF 1	10	3,57	0,47		
AF 5	9	3,41	0,33		
AF 10	10	3,41	0,32		

* Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si

Tabela 8.3. Comparação da resistência à flexão entre os tratamentos Ácido e Ar nos grupos sem entalhe

<i>Comparação</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
AF 0 – 1600°					
Ácido	9	60,34	7,18	0,625	0,540
Ar	10	57,98	1,63		
AF 1 – 1600°					
Ácido	10	99,61	16,71	-2,730	0,016
Ar	7	126,41	19,64		
AF 5 – 1600°					
Ácido	10	155,41	16,04	1,972	0,066
Ar	8	144,13	13,77		
AF 10 – 1600°					
Ácido	10	135,16	15,42	-0,166	0,870
Ar	8	136,42	16,31		
AF 0 – 1700°					
Ácido	8	160,72	17,34	-1,095	0,292
Ar	8	169,86	16,00		
AF 1 – 1700°					
Ácido	6	129,86	12,02	-2,018	0,067
Ar	8	148,95	27,31		
AF 5 – 1700°					
Ácido	10	155,69	15,48	-1,593	0,131
Ar	8	167,98	17,74		
AF 10 – 1700°					
Ácido	9	171,92	16,01	-2,016	0,062
Ar	8	187,71	16,24		
AF 40 – 1300°					
Ácido	10	94,46	17,97	-1,067	0,300
Ar	10	10,49	1,77		

Tabela 8.4. Comparação do K_{IC} entre os tratamentos Ácido Acético e Ar nos grupos (média entre $X=30$ e $X=50$)

<i>Comparação</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>T</i>	<i>P</i>
-------------------	-----------------	--------------	----------------------	----------	----------

AF 0 – 1600°					
Ácido	10	1,73	0,30	-1,419	0,175
Ar	8	2,21	0,21		
AF 1 – 1600°					
Ácido	9	3,13	0,22	0,863	0,400
Ar	10	2,82	0,47		
AF 5 – 1600°					
Ácido	10	3,15	0,32	0,385	0,704
Ar	10	3,03	0,30		
AF 10 – 1600°					
Ácido	8	3,73	0,83	-0,225	0,823
Ar	8	3,35	0,37		
AF 0 – 1700°					
Ácido	10	3,26	0,25	-1,025	0,320
Ar	8	3,38	0,40		
AF 1 – 1700°					
Ácido	10	3,74	0,30	2,533	0,021
Ar	10	3,57	0,47		
AF 5 – 1700°					
Ácido	8	3,30	0,52	-2,007	0,063
Ar	9	3,41	0,33		
AF 10 – 1700°					
Ácido	10	3,28	0,43	0,179	0,860
Ar	10	3,41	0,32		
AF 40 – 1300°					
Ácido	10	1,99	0,19	0,119	0,907
Ar	10	2,01	0,23		

Tabela 8.5. Comparação da resistência à flexão entre as temperaturas nos grupos sem entalhe

<i>Temperatura</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>t</i>	<i>P</i>
--------------------	-----------------	--------------	----------------------	----------	----------

AF 0, Ácido					
Temperatura 1600°	9	60,34	7,18	-15,942	0,000
Temperatura 1700°	8	160,72	17,34		
AF 0, Ar					
Temperatura 1600°	10	57,98	12,45	-14,012	0,000
Temperatura 1700°	8	169,86	16,00		
AF 1, Ácido					
Temperatura 1600°	10	99,61	16,71	-3,852	0,002
Temperatura 1700°	6	129,86	12,02		
AF 1, Ar					
Temperatura 1600°	7	126,41	19,64	-2,664	0,019
Temperatura 1700°	8	148,95	27,31		
AF 5, Ácido					
Temperatura 1600°	10	155,41	16,04	0,078	0,939
Temperatura 1700°	10	155,69	15,48		
AF 5, Ar					
Temperatura 1600°	8	144,13	13,77	-3,213	0,006
Temperatura 1700°	8	167,98	17,74		
AF 10, Ácido					
Temperatura 1600°	10	135,16	15,42	-5,094	0,000
Temperatura 1700°	9	171,92	16,01		
AF 10, Ar					
Temperatura 1600°	8	136,42	16,31	-6,302	0,000
Temperatura 1700°	8	187,71	16,24		

Tabela 8.6. Comparação da variável K_{IC} entre as temperaturas nos grupos (média entre $X=30$ e $X=50$)

<i>Temperatura</i>	<i>Nº casos</i>	<i>Média</i>	<i>Desvio-padrão</i>	<i>t</i>	<i>P</i>
AF 0, Ácido					

Temperatura 1600°	10	1,73	0,30	-8,083	0,000
Temperatura 1700°	10	3,26	0,25		
AF 0, Ar					
Temperatura 1600°	8	2,21	0,21	-6,613	0,000
Temperatura 1700°	8	3,38	0,40		
AF 1, Ácido					
Temperatura 1600°	9	3,13	0,22	-8,733	0,000
Temperatura 1700°	10	3,74	0,30		
AF 1, Ar					
Temperatura 1600°	10	2,82	0,47	-3,807	0,001
Temperatura 1700°	10	3,57	0,47		
AF 5, Ácido					
Temperatura 1600°	10	3,15	0,32	-0,849	0,408
Temperatura 1700°	8	3,30	0,52		
AF 5, Ar					
Temperatura 1600°	10	3,03	0,30	-4,372	0,000
Temperatura 1700°	9	3,41	0,33		
AF 10, Ácido					
Temperatura 1600°	8	3,73	0,83	2,870	0,011
Temperatura 1700°	10	3,41	0,43		
AF 10, Ar					
Temperatura 1600°	8	3,35	0,37	3,520	0,003
Temperatura 1700°	10	3,41	0,32		

Tabela 8.7. Quantidade de porosidade (%) em relação à quantidade de feldspato, temperatura de sinterização e meio de teste (ar e ácido).

	Ar		Acido	
	1600°C	1700°C	1600°C	1700°C
AF0	19,39	1,96	23,79	2,15
AF1	13,72	1,98	13,05	1,65
AF5	5,3	2,5	5,35	1,9
AF10	3,46	2,57	2,88	2,43
AF40	2,69 (1300°C)		2,91(1300°C)	