VINICIUS ROSA

EFEITO DA TROCA IÔNICA NOS PARÂMETROS DE WEIBULL, DE CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS E NO COMPORTAMENTO DE CURVA R DE UMA PORCELANA ODONTOLÓGICA

São Paulo

2007

Livros Grátis

http://www.livrosgratis.com.br

Milhares de livros grátis para download.

Vinicius Rosa

Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull,

de crescimento subcrítico de trincas e no comportamento

de curva R de uma porcelana odontológica

Dissertação apresentada a Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo, para obter o título de mestre, pelo Programa de Pós-graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar

São Paulo

2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

Rosa V. Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull, de crescimento subcrítico de trincas e no comportamento de curva R de uma porcelana odontológica [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da USP; 2007.

São Paulo, 06 de julho de 2007.

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). Titulação	
Julgamento:	Assinatura:
Prof(a). Dr(a). Titulação:	
Julgamento:	_Assinatura:
Prof(a). Dr(a).	
Julgamento:	_Assinatura:

Experiência

ato ou efeito de experimentar(-se) experimentação, experimento (método científico) qualquer conhecimento obtido por meio dos sentidos forma de conhecimento abrangente, não organizado, ou de sabedoria, adquirida de maneira espontânea durante a vida; prática forma de conhecimento específico, ou de perícia, que, adquirida por meio de aprendizado sistemático, se aprimora com o correr do tempo; prática tentativa, ensaio, prova

Surreal

que denota estranheza, transgressão da verdade sensível, da razão, ou que pertence ao domínio do sonho, da imaginação, do absurdo aquilo que se encontra para além do real rubrica: história da arte. o que resulta da interpretação da realidade à luz do sonho e dos processos psíquicos do inconsciente

> A busca da verdade científica metodologicamente organizada Vinicius Rosa

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à minha mãe, Marilena Cesar, que representa a alma da família Cesar.

AGRADECIMENTOS

A Deus

Por ter sido a força que me jogou para frente, por ter estendido a mão quando fraquejei, por mostrar que eu nunca estaria sozinho, por não me deixar desistir, por ter escutado meu choro silencioso e solitário nas noites em que faltaram a todos, mas não faltou a ti: Deus é a ti que elevo esse trabalho.

Ao meu irmão Luciano, o primeiro

Por ser o amigo mais velho, por ter me mostrado a Odontologia, por ser digno de confiança, por ser o amigo, o companheiro de escotismo desde os idos de Giruá, a nossa capital da produtividade. Pela trilha sonora latina desse mestrado e pelos churrascos que me serviste em tua casa sempre que te visitei. Obrigado por jogar futebol muito melhor que eu, por jogar ora beque de contenção ora armador na meia cancha só pra me ver mais feliz jogando de centro-avante, recebendo aqueles passes açucarados, mamão com açúcar que só tu sabe dar e de me fazer marcar, com extrema facilidade, os gols que embalaram nossas vitórias nos campos do Brasil. Obrigado por me tirar das frias que me metia na época do colégio, por preparar meu terreno na faculdade e por ter nela ter vivido comigo as melhores conquistas. Obrigado pelos sapucais guerreiros e vingadores. Obrigado por torcermos juntos e conquistarmos juntos, esse trabalho também é teu.

Ao meu outro irmão Ricardo, o terceiro

Pelo alento que não se termina, por sempre jogar "só mais uma" partida de Winning Eleven, por agüentar minhas jogadas manjadas que sempre acabavam em um cruzamento pela direita e uma cabeçada certeira nas redes. Obrigado por tu não ver graça nenhuma nisso e mesmo assim continuar jogando pro meu bel prazer. Obrigado pelas cumbias irritantes que sempre insistiu em me fazer escutar, pelas visitas aqui, nesta que é a terra da garoa. Obrigado por agüentar o mau humor, por sempre rir do que, na maioria das vezes, para a todos não havia graça alguma, mas era engraçado tanto assim para nós. Obrigado por agüentar as piadas da polícia de Pequim, do NYPD, do Krav Magá. Obrigado por acreditar e viver meu sonho.

Marina

Obrigado por ser a irmã que Deus me deu. Obrigado por adoçar a vida, por

À minha namorada Dani

O que teriam sido desses anos se não fosse tu. Como agüentar sem tua presença, sem tua voz, sem teu amor. Como agüentar a distância, como agüentar a tristeza que a falta da família sempre trás, como sem tu? Como foi dito: tenho muitos amigos, tenho discos, livros e um imenso disco rígido, mas

quando eu mais preciso, eu só tenho você. Foi em ti que me agarrei, foi tua presença, onipresença, que sempre me acalmou. Obrigado pela sofisticação do cirque e pela simplicidade da pipoca doce do Cinemark. Obrigado por insistir que eu me torne sempre um homem melhor, por ser a tempestade que emociona a minha vida e o zéfiro que alimenta a minha alma. Obrigado pelos sacrifícios todos, por ser uma mulher íntegra, companheira, inteligente e por ter seus olhos azuis. Já tive medo de espíritos, já tive medo do escuro, hoje só tenho de te perder.

Ao meu orientador nesse mestrado, Paulo Francisco Cesar

Agradeço ao meu grande amigo por todo o convívio desses dois anos que findam nesse trabalho. Sou grato pelo carinho, pela preocupação com o meu crescimento pessoal e intelectual, pelas viagens, e como já diria a rima: pelas oportunidades criadas, pela confiança depositada, pela diversão vivida e pelas inúmeras risadas. Tenho, quase que por hábito, questionar a Deus pelas pessoas que Ele coloca em meu caminho, mas também tenho, quase que por obrigação, agradecer pelas poucas que eu realmente quero que permaneçam nele. Por ti, agradeço a Deus.

Ao Álvaro Della Bona, doravante denominado mano

O primeiro que acreditou, o primeiro que incitou. Professor, como sempre teimei em chamar, fico assaz satisfeito em saber que dos nossos anos sobrou muito mais do que os ecos da dupla que fomos, e que me seja permitida a indulgência de continuar aprendendo as lições catedráticas da ciência e categóricas da vida ao teu lado, ao nosso jeito. Muito obrigado por sempre pensar no melhor, por facilitar e por investir. Como já escrito em um caderno de capa amarela, XXXX e isso me basta. Eu não teria chego aqui sozinho.

Ao Prof. Dr. Paulo Eduardo Capel Cardoso

por sua excelente orientação, agradável convívio e por depositar total confiança em mim nesses anos.

Ao Prof. Dr. Humberto Nayouki Yoshimura

pela confiança em abrir as portas do laboratório de tecnologia cerâmica do IPT; pelo suporte na dissertação e pelo exemplo de força de vontade.

Aos meus amigos de laboratório: André, Ana, Nelson, Eiji e Rodrigo.

Valeu pela ajuda.

À Profa. Dra. Rosa Miranda Grande

por ter acreditado em mim abrindo às portas do Departamento de Materiais Dentários da FOUSP em 2004 e me dando a oportunidade de aprender.

Aos Professores do Departamento de Materiais Dentários da FOUSP

simplesmente por serem os meus grandes mestres: Prof. Dr. Roberto Ruggiero Braga Prof. Dr. Paulo Eduardo Capel Cardoso Prof. Dr. Leonardo Elloy Rodrigues Filho Prof. Dr. Rafael Yaguer Ballester Prof. Dr. Walter Gomes Miranda Júnior Prof. Dr. Fernando Neves Nogueira Prof. Dr.Igor Studart Profa. Dra. Josete Barbosa Cruz Meira Prof. Dr. Carlos Eduardo Francci

Ao Prof. Dr.Antonio Muench,

a pessoa mais carismática e agradável do mundo.

Ao meu grande amigo José Roberto de Oliveira Bauer

" o Zero" por partilhar sua amizade todos esses dias, mesmo às vezes em que o desespero aparecia, valeu irmão!

À aluna de doutorado Carla Castiglia Gonzaga

por todo o apoio e auxílio no desenvolvimento do trabalho. Obrigado pelas conversas.

Aos alunos de iniciação científica da FOUSP: Carlos, Andréia, Maico, Luciana.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários, Antôno Carlos, Rosinha, Silvio, Paulinho e Mirtes.

Ao Douglas do Laboratório de Bioquímica

por ter feito as soluções que utilizei na dissertação.

Ao SDO/FOUSP

pelas correções e tabulações da dissertação.

À Profa. Dra. Sandra Kalil Bussadori

que me acompanha desde o engatinhar quando da minha graduação, grande fonte de inspiração e motivação. Obrigado pelo querer bem de todos esses anos.

Ao Prof. Dr. Milton Massuda

pelas oportunidades e por ter sempre acreditado em mim.

A todos os amigos, alunos e colegas de Pós-Graduação,

pela excelente convivência nesses tempos.

A Sra. Tomoe Oide Tsubaki da Divisão de Química do IPT

por ter realizado à análise química dos materiais da dissertação.

A Sra. Joelice Leal de A. Manholetti do LTC/IPT

por ter realizado a análise de Difração de Rx.

A Kelly Cristina Coellho do LTC/IPT

por ter realizado as interpretações da análise de Difração de Rx.

Ao Prof. Dr. Victor Styopkin da Ucrânia

que doou 1 quilo da porcelana Ultropaline para os meus experimentos.

Ao Grêmio Foot-Ball Porto Alegrense, a superação e a conquista

Serei gremista mesmo que a bola não entre... Mesmo que o Olímpico se cale... Mesmo que o manto desbote, mesmo que a imprensa vermelha difame... Mesmo que a vitória esteja longe... Serei Grêmio!!! Seja longa a jornada... seja dura caminhada!!! No peito e na alma, no grito e nas palmas... Serei Grêmio até a Morte e além dela também porque depois que padecer viverei eternamente no céu azul celeste.

Renato Portaluppi

Dá-lhe Renato, o Portaluppi! Meu coração não para de cantar: com dois golaços de Portaluppi, Grêmio pra sempre campeão mundial! Si me tengo que morir... por Grêmio yo me mato!!

Rosa V. Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull, de crescimento subcrítico de trincas e no comportamento de curva R de uma porcelana odontológica [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2007.

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da temperatura de troca iônica (TI) nas propriedades mecânicas da porcelana Ultrapaline ST e o efeito da TI nos parâmetros de crescimento subcrítico de trincas (SCG) (coeficiente de SCG – n, parâmetro escalar – σ_{f0}), de Weibull (resistência característica – $\sigma_{0,}$ módulo de Weibull – m) e no comportamento de curva R desta porcelana. 250 discos (12 mm diâmetro x 1 mm espessura) foram fabricados de acordo com as instruções do fabricante, usinados em retificadora plana e polidos até 1 µm. Para determinar o efeito da temperatura de TI na resistência à flexão biaxial (σ), dureza (H) e tenacidade à fratura (K_{lc}), 40 discos foram divididos em 4 grupos (n=10): GI (controle) - sem TI; e GII, GIII e GIV submetidos a TI com KNO₃ por 15 min a 450°C; 470°C e 490°C, respectivamente. A σ foi determinada por "pistão sobre três esferas" em saliva artificial a 37°C a 10 MPa/s. Para dureza e tenacidade à fratura, foram feitas 3 indentações Vickers em cada espécime (2kg, 30s) e as diagonais e trincas radiais foram medidas e os valores de H e K_{lc} calculados. As médias e desvios-padrão para σ (MPa), H (GPa) e K_{lc} (MPa.m^{1/2}) foram: GI: 57,95 ± 8.97, 7,24 ± 0,79 e 1,14 ± 0,14; GII: 125,04 ± 23,58, 5,80 ± 0,14, 2,62 ± 0,14; GIII: 133,00 ± 11,00, 5,88 ± 0,45, 2,54 ± 0,22; GIV: 137,67 ± 12,05, 5,88 ± 0,17, 2,57 ± 0,10, respectivamente. Para determinação dos parâmetros de SCG e de Weibull, 140 espécimes foram divididos em 2 grupos: GC (controle) e GT (submetidos à TI por 15 min a 470°C). Para determinação de n e de σ_{f0} , 50 espécimes de cada grupo foram testados em saliva artificial a 37°C em flexão biaxial em uma das seguintes taxas de tensão: 10⁻², 10⁻¹, 10⁰, 10¹ e 10² MPa/s. Para determinação dos parâmetros de Weibull, mais 20 espécimes de cada grupo foram ensaiados na taxa de 10⁰ MPa/s. Os valores de n, σ_{f0} , m e σ_0 foram, respectivamente (valores entre parênteses representam intervalos de confianca de 95%): 24.1 ± 2.5; 58.1 ± 0.01; 13.8 (10.0 a 18.8) e 60,4 (62,2 a 58,5) para GC e 36,7 ± 7,3; 127,9 ± 0,01; 7,4 (5,3 a 10,1) e 136,8 (129,1 a 144,7) para GT. Para determinação do efeito da TI no curva R, 7 espécimes de cada grupo receberam uma indentação Vickers em uma das seguintes cargas de indentação (kg): 0,18; 0,32; 0,56; 1,0; 3,2. Após armazenados ao ar por 24 h os espécimes foram ensaiados a 10 MPa/s em saliva artificial a 37°C. Os parâmetros α , β , q foram, respectivamente: 62,57; 0,12 e 0,2857 para GC e 161,50; 0,34 e -0,0074 para GT. Os valores de k variaram de 0,371 a 0,515 para GC e de 1,240 a 0,804 para GT. Não houve diferença nas propriedades mecânicas entre as três temperaturas de TI testadas. A TI promoveu aumento significativo do valor de n, σ_{f0} e σ_0 , entretanto resultou em diminuição do valor de m e também suprimiu o comportamento de curva R, presente no material antes da realização da TI.

Palavras chave: Porcelana dentária; Troca iônica; Resistência à flexão; Fadiga dinâmica; Comportamento de curva R

Rosa V. Efffect of ion exchange on Weibull and slow crack growth parameters and R-curve behavior of a dental porcelain [Dissertação de Mestrado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia de São Paulo; 2007.

ABSTRACT

The objectives of this study were to determine the influence of different ion exchange (IE) temperatures on mechanical properties of a dental porcelain Ultrapaline ST and the effect of IE on slow crack growth (SCG) (coefficient of SCG – n, scale parameter – σ_{f0}) and Weibull parameters (characteristic strength $-\sigma_0$; Weibull modulus -m) and R-curve behavior of this porcelain. 250 specimens (12 mm diameter x 1 mm height) were fabricated according to the manufacturer's instructions, grounded with a surface-grinding device and polished up to 1µm. To determine the effect of IE temperature on biaxial flexural strength (σ), hardness (H) and fracture toughness (K_{lc}), 40 specimens were divided in four groups (n=10) as follow: GI – control (no ion exchange); GII, GIII and GIV submitted to IE with KNO₃ for 15 min at 450°C; 470°C e 490°C, respectively. The σ was determined using a piston-on-three-balls device, in artificial saliva at 37°C and constant loading rate of 10 MPa/s. For hardness and fracture toughness, 3 Vickers indentations (2kg, 30s) were made on each specimen. The diagonals and radial cracks were measured in order to calculate H and K_{lc}. Mean and standard deviations values of σ (MPa), H (GPa) and K_{lc} $(MPa.m^{1/2})$ were: I: 57.95 ± 8.97; 7.24 ± 0.79; 1.14 ± 0.14; II: 125.04 ± 23.58; 5.80 ± 0.14; 2.62 ± 0.14; III: 133.00 ± 11.00; 5.88 ± 0.45; 2.54 ± 0.22; IV: 137.67 \pm 12.05; 5.88 \pm 0.17; 2.57 \pm 0.10, respectively. To determine the effect of IE on SCG and Weibull parameters, 140 specimens were divided in 2 groups: GC (control) and GIE (submitted to IE at 470°C for 15 min). To determine the SCG parameters, 10 specimens of each group were tested in biaxial flexural strength in each one of five constant stress rates: 10^{-2} , 10^{-1} , 10^{0} , 10^{1} e 10^{2} MPa/s. To determine the Weibull parameters, 20 specimens of each group were tested in the stress rate of 10^{0} MPa/s. The n, σ_{f0} m and σ_{0} (values in parenthesis represent the confidence interval) were: 24.1 ± 2.5 ; 58.1 ± 0.01 ; 13.8 (10.0 to 18.8) and 60.4 (62.2 to 58.5) for GC and: 36.7 ± 7.3; 127.9 ± 0.01; 7.4 (5.3 to 10.1) and 136.8 (129.1 to 144.7) for GIE, respectively. To determine the effect of IE on R-curve behavior, 7 specimens of each group received a Vickers indentation in one of the following indentation loads (kg): 0.18; 0.32; 0.56; 1.0; 3.2. After stored on air for 24 h, the specimens were tested biaxial flexure strength in artificial saliva at 37°C in a stress rate of 10 MPa/s. The α , β , q parameters were, respectively: 62.57; 0.12 and 0.2857 for GC and 161.50; 0.34 and -0.0074 for GIE. The values of k varied from 0.371 to 0.515 for GC and from 0.34 to 0.0074 for GIE. There are no differences on mechanical properties among the three IE temperatures tested. The IE promoted significantly increase of n, σ_{f0} and σ_0 however, decreased the m value and suppressed the R-curve behavior originally present on material before the IE.

Key word: Dental porcelain; Ion exchange; Flexural strength; Dynamic fatigue; R-Curve behavior

SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	15
2	RE	VISÃO DE LITERATURA	18
	2.1	Troca iônica: uma possível solução	26
	2.2	Cinética da reação de troca iônica	32
3	PR	OPOSIÇÃO	35
4	MA	TERIAL E MÉTODOS	36
	4.1	Confecção dos espécimes	36
	4.2	Determinação da densidade e das constantes elásticas	40
	4.3	Análises química e microestrutural	42
	4.4	Caracterização térmica	43
	4.5	Influência da temperatura da troca iônica nas proprie	dades
	mecâ	nicas da porcelana em estudo	44
	4.6	Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull e de cresci	nento
	sub-c	crítico da porcelana em estudo	49
	4.7	Análise fractográfica	51
	4.8	Comparação de dois métodos para determinação do coeficien	nte de
	susce	eptibilidade ao crescimento subcrítico	52
	4.9	Efeito da troca iônica no comportamento de curva-R	53
	4.10	Análise Estatística	55
5	RE	SULTADOS	56
	5.1	Determinação da densidade e constantes elásticas	56
	5.2	Análises química e microestrutural	56
	5.3	Caracterização térmica	64
	5.4	Influência da temperatura da troca iônica nas proprie	dades
	mecâ	nicas	65

5.5	Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull e de crescimente	D
subo	crítico de trincas da porcelana em estudo6	7
5.6	Análise fractográfica74	4
5.7	Comparação de dois métodos para determinação do coeficiente de	e
susc	eptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas	5
5.8	Efeito da troca iônica no comportamento de curva R da porcelan	а
em e	estudo7	7
6 DI	SCUSSÃO	1
7 CC	ONCLUSÕES9	1
REFE	RÊNCIAS	3

1 INTRODUÇÃO

A fratura de restaurações cerâmicas se deve principalmente à sua natureza frágil, caracterizada pela incapacidade do material se deformar plasticamente quando submetido a tensões. A fragilidade desses materiais também é uma conseqüência da sua baixa tenacidade à fratura (K_{lc}), que é uma propriedade intrínseca correspondente à resistência da cerâmica à propagação instável de defeitos preexistentes sob tensões críticas.

Uma maneira eficaz de se melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas é a criação de uma camada de compressão na sua superfície, o que pode ser alcançado por meio de têmpera térmica ou química. A têmpera térmica é baseada na criação de um gradiente de temperatura entre a superfície e as camadas mais internas do material. Já a têmpera química, também conhecida como troca iônica, produz uma camada superficial com composição química diferente do interior do material. Tal camada é conseguida por meio de um processo no qual se induz a difusão de íons abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg) do material, promovendo, por exemplo, a introdução de íons alcalóides de maior volume (K) no lugar de íons com volume inferior (Na).

Em 1985, o processo de troca iônica em cerâmicas odontológicas foi introduzido no formato de um sal parcialmente dissolvido em água aplicado sobre a superfície da peça cerâmica, a qual é levada a um forno por aproximadamente 15 minutos a uma temperatura 100 °C abaixo da Tg. Vários estudos demonstraram a eficiência da troca iônica como meio de melhorar as propriedades mecânicas das

cerâmicas odontológicas e foram relatados aumentos significativos na resistência, tenacidade a fratura e no valor do coeficiente de susceptibilidade de crescimento de trincas após a realização desse processo.

Existem três fatores que interferem nos processos de difusão controlada como a troca iônica: a composição do material, o raio atômico dos íons e a taxa de difusão. Esta última é governada pelo tempo e pela temperatura, isto é, quanto maiores estes dois fatores, maior será a incorporação de íons pelo material. Entretanto, é importante considerar que a exposição da cerâmica a temperaturas acima da sua Tg resulta em libertação de tensões, e conseqüente perda da camada de compressão, já que nestas temperaturas há um aumento da mobilidade dos átomos e um maior escoamento vítreo do material. Assim, a libertação de tensões ocorre quando a troca é realizada em temperaturas maiores ou por períodos de tempo superiores aos ideais para cada material, sendo o controle da temperatura muito mais crítico do que o do tempo ⁽¹⁾. Por outro lado, é importante salientar que a troca iônica não ocorre se não forem atingidos patamares mínimos dessas variáveis ⁽²⁾, portanto é importante determinar a temperatura ideal para cada material a ser estudado, para que se obtenha um equilíbrio entre a geração e a libertação das tensões de compressão.

As cerâmicas podem apresentar, em ambientes úmidos, um crescimento de trincas lento e estável quando submetidas a níveis de tensão bem inferiores ao valor crítico suportado pelo material ⁽³⁾. Esse fenômeno, conhecido como crescimento subcrítico de trincas (*slow crack growth* – SCG), decorre da corrosão hidrolítica na ponta das trincas de cerâmicas quando estas estão sob tensões de tração, levando à diminuição da resistência com o passar do tempo. Desta forma, a durabilidade dos materiais cerâmicos não depende somente de sua resistência mecânica inicial, mas

também do quanto esta se degrada com o passar do tempo. Embora já tenha sido demonstrado que a troca iônica é capaz de atenuar o SCG em cerâmicas reforçadas com leucita testadas ao ar, ainda é desconhecido o efeito deste processo no SCG de porcelanas em ambiente úmido como a saliva.

O aumento da tenacidade à fratura em função do aumento do tamanho dos defeitos iniciadores da fratura é conhecido como comportamento de curva R. Esta é uma propriedade desejável nas cerâmicas, pois em materiais que apresentam esse comportamento, à medida que os defeitos crescem, é necessária uma quantidade maior de energia para que eles se propaguem de modo instável. Embora seja sabido que as porcelanas odontológicas apresentam esse comportamento, a intensidade desse fenômeno não é muito pronunciada ^(4, 5). É possível que o mecanismo de troca iônica, capaz de aumentar os valores de propriedades mecânicas como resistência e tenacidade a fratura, também possa pronunciar esse comportamento nas porcelanas odontológicas.

Visto posto, os objetivos desse estudo foram verificar a influência da temperatura de troca iônica nas propriedades mecânicas de uma porcelana odontológica, e determinar o efeito deste processo no fenômeno de crescimento lento de trincas e comportamento de curva R nesse mesmo material.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Por séculos os cirurgiões-dentistas têm procurado materiais restauradores que contemplem os requisitos físico-químicos necessários para perdurarem no ambiente oral, e que também consigam mimetizar o dente na sua forma, cor e textura. Desde os tempos de Chemant e Duchateau ⁽⁶⁻⁸⁾, as cerâmicas odontológicas vêm sendo empregadas na odontologia devido a algumas de suas propriedades, como alta estabilidade de cor, alta durabilidade química, boa biocompatibilidade, baixa condutividade e difusividade térmicas e alta resistência ao desgaste. As porcelanas odontológicas apresentam vários desses requisitos e podem ser empregadas em vários tipos de restaurações indiretas, como coroas, facetas, inlays, onlays, e próteses parciais fixas. A porcelana feldspática reforçada com leucita é uma das porcelanas mais utilizadas em odontologia, sendo composta basicamente por uma matriz vítrea com uma quantidade variável de partículas cristalinas de leucita dispersas em seu interior.

Os dois componentes básicos desse tipo de porcelana, vidro e leucita, têm sua origem na mesma matéria-prima, o mineral feldspato (Na₂O/K₂O•Al₂O₃•6SiO₂), composto em quase sua totalidade por sílica (\cong 70%) e alumina (\cong 17%). No processo de obtenção dessa porcelana, o feldspato misturado com fundentes é aquecido a uma temperatura entre 1150°C e 1530°C, sofrendo então uma fusão incongruente que resulta na formação de cristais de leucita e um vidro líquido ^(9, 10). Depois de permanecer nessa temperatura por um dado tempo, a mistura é resfriada abruptamente em água e como resultado desse choque térmico ocorre a sua

fragmentação fritas cuja estrutura apresenta cristais leucita em de (K₂O•Al₂O₃•4SiO₂) envolvidos numa matriz vítrea de aluminossilicato. As fritas são então moídas e, após a adição de óxidos para opacificar (TiO₂, ZrO₂) e pigmentar (CrO₂, Fe₂O₃), dão origem à porcelana feldspática reforçada com leucita ⁽¹⁰⁾.O teor de leucita encontrado no material depende do controle do tempo e da faixa de temperatura empregados durante a fabricação do material ⁽¹¹⁾, do número de queimas realizados na confecção da restauração (10, 12) e até mesmo o tempo de exposição da porcelana à saliva ⁽¹³⁾.

A matriz vítrea das porcelanas feldspáticas é constituída por uma rede de sílica com óxido de potássio ou óxido de sódio, ou ambos, à qual são adicionados outros óxidos metálicos fundentes (CaO, K₂O, Na₂O) com o objetivo de diminuir a temperatura de amolecimento do vidro e aumentar a fluidez. Além disso, adiciona-se também alumina em concentrações que variam de 8 e 20% para controlar a viscosidade, diminuindo assim o escoamento em altas temperaturas ^(10, 12). Já a leucita é um cristal presente nas porcelanas dentárias em quantidades que variam, de acordo com a marca comercial, de 5 a 55%, com as finalidades de aproximar o coeficiente de expansão térmico linear ao do da liga metálica sobre o qual será aplicada ^(14, 15) e melhorar as propriedades mecânicas da porcelana ⁽¹⁶⁾.

Apesar das boas qualidades descritas anteriormente, as restaurações de porcelana podem falhar na cavidade oral devido a problemas de microinfiltração, descolamento ou fratura da peça ^(14, 17). A literatura odontológica apresenta uma série de estudos clínicos que avaliam a longevidade de restaurações de porcelana e estes em geral apresentam resultados bastante diversos, com índices de insucesso que variam de 10 a 40% ⁽¹⁸⁻²⁰⁾. Um estudo mostrou que a taxa de sucesso de facetas ântero-superiores de porcelana feldspática diminuiu 36% após 10 anos, sendo as

fraturas e os defeitos marginais as mais freqüentes causas de insucesso ⁽²¹⁾. Após avaliar por 6 anos onlays de porcelana feldspática cimentadas em molares e prémolares, um estudo clínico mostrou um índice de sucesso de 60%, sendo novamente a fratura o principal tipo de falha ⁽²²⁾. Estudos clínicos que acompanharam inlays de porcelana cimentadas em dentes posteriores mostraram que o índice de fratura passou de 13% nos primeiros seis anos para 22% após oito anos (23, 24). Em coroas de porcelana com infra-estrutura cerâmica a taxa de insucesso varia de 1 a 2% ao ano, na dependência do material da infra-estrutura utilizado ⁽²⁵⁾. Embora raras, as análises fractográficas desse tipo de restauração mostram que as características da fratura estão intimamente ligadas às propriedades mecânicas e tipo e distribuição de defeitos do material da infra-estrutura, não sendo então dependentes da porcelana de cobertura (26). Já em próteses parciais fixas com 3 ou mais elementos, os índices de insucesso variam de 7 a 12% na região anterior ^(27, 28) e por volta de 35% na região posterior após um período de avaliação de 3 a 5 anos ⁽²⁹⁾. Nesse tipo de restauração, a origem da falha é freqüentemente localizada na superfície gengival do material de cobertura de um dos conectores ou na interface entre o material de infra-estrutura e o de cobertura ⁽³⁰⁾.

A fratura de restaurações cerâmicas se deve principalmente à sua natureza frágil, caracterizada pela incapacidade do material de se deformar plasticamente quando submetido a tensões. A fragilidade desses materiais é uma conseqüência da sua baixa tenacidade à fratura (K_c), que é uma propriedade intrínseca que corresponde à resistência da cerâmica à propagação instável de defeitos préexistentes sob tensões críticas ⁽³¹⁾ e que pode ser expressa pela Equação 1 onde, Y é uma constante adimensional que depende do modo de solicitação, da forma e das dimensões do material além da geometria e do comprimento da trinca, σ_c é a tensão de fratura e c é o comprimento da trinca à partir da qual a fratura se propaga.

$$K_{Ic}=\sigma_{c}Y\sqrt{c}$$
 Equação 1

Dessa forma, é criada uma relação diretamente proporcional entre o tamanho de trinca e tensão crítica que leva à fratura do material. Existem três modos de tenacidade à fratura que dependem da maneira que o material é solicitado: modo I ou de abertura (K_{Ic}), modo II ou de deslizamento (K_{IIc}), e modo III ou de cisalhamento (K_{IIIc}). A fratura dos materiais frágeis ocorre predominantemente no modo de abertura (I), embora seja possível que após o início do crescimento das trincas estas possam mudar seu plano de propagação e dar origem a fraturas mistas ⁽³²⁾. Os índices de fratura relativamente altos observados em restaurações totalmente cerâmicas, especialmente na porcelana de recobrimento, podem ser explicados em parte pelos baixos valores de K_{Ic} das porcelanas, geralmente relatados em torno de 0,7 MPa·m^{1/2} (³³⁾. Quando a tenacidade à fratura das cerâmicas é comparada à dos metais (em torno de 40 MPa.m^{1/2}), fica evidente a necessidade de se aumentar a resistência à propagação de defeitos dos materiais cerâmicos para que se possa materiais.

Dificilmente as fraturas de restaurações cerâmicas in vivo ocorrem devido a solicitações mecânicas em níveis de tensão muito elevados, excetuando-se as que ocorrem em casos de traumas ou parafunções severas. O que se observa com mais freqüência são fraturas se desenvolvem em níveis de tensão abaixo dos valores de resistência reportados para o material. Deve-se observar então que a performance

clínica dessas restaurações não depende exclusivamente da sua resistência mecânica inicial, mas principalmente, do comportamento que essa propriedade mecânica assume com o passar do tempo.

As cerâmicas podem apresentar, em ambientes úmidos, um crescimento lento e estável de defeitos quando submetidas a níveis de tensão bem inferiores ao valor crítico suportado pelo material ^(3, 34). Esse fenômeno, conhecido como crescimento subcrítico de trincas (slow crack growth – SCG), é decorrente de uma corrosão hidrolítica que ocorre na ponta das trincas de cerâmicas quando estas estão sob tensões de tração ^(34, 35). Esta corrosão é resultado da interação química entre as moléculas de água que reagem com os óxidos metálicos que compõem a cerâmica (M•O•M). Dessa forma, essas ligações são quebradas e nos seus lugares são formados compostos hidróxidos (M•O•H) que permitem o crescimento lento e estável da trinca, até que esta atinja o seu tamanho crítico para um determinado nível de tensão como ilustrado na Figura 1.1 ⁽³⁶⁾.



Figura 2.1-Crescimento subcrítico de trincas da cerâmica é causado pela hidratação da ligação entre os óxidos metálicos na ponta da trinca da cerâmica sob tensão de tração

O crescimento subcrítico de trincas pode se iniciar a partir de trincas superficiais pré-existentes e exercer uma influência negativa nos parâmetros de fadiga dinâmica do material. Existem pelo menos três fatores que corroboram a clínica dessas restaurações não depende exclusivamente da sua resistência mecânica inicial, mas principalmente, do comportamento que essa propriedade mecânica assume com o passar do tempo.

As cerâmicas podem apresentar, em ambientes úmidos, um crescimento lento e estável de defeitos quando submetidas a níveis de tensão bem inferiores ao valor crítico suportado pelo material ^(3, 34). Esse fenômeno, conhecido como crescimento subcrítico de trincas (slow crack growth – SCG), é decorrente de uma corrosão hidrolítica que ocorre na ponta das trincas de cerâmicas quando estas estão sob tensões de tração ^(34, 35). Esta corrosão é resultado da interação química entre as moléculas de água que reagem com os óxidos metálicos que compõem a cerâmica (M•O•M). Dessa forma, essas ligações são quebradas e nos seus lugares são formados compostos hidróxidos (M•O•H) que permitem o crescimento lento e estável da trinca, até que esta atinja o seu tamanho crítico para um determinado nível de tensão como ilustrado na Figura 1.1 ⁽³⁶⁾.



Figura 2.1-Crescimento subcrítico de trincas da cerâmica é causado pela hidratação da ligação entre os óxidos metálicos na ponta da trinca da cerâmica sob tensão de tração

O crescimento subcrítico de trincas pode se iniciar a partir de trincas superficiais pré-existentes e exercer uma influência negativa nos parâmetros de fadiga dinâmica do material. Existem pelo menos três fatores que corroboram a apresentam desvantagens de utilizar espécimes com grandes dimensões e de analisar macrotrincas artificialmente introduzidas

Para determinar os parâmetros de SCG de maneira indireta são mais comumente utilizados os métodos de fadiga dinâmica, fadiga estática e fratura por indentação. No método da fadiga dinâmica, os parâmetros de SCG são obtidos a partir da determinação da resistência do material em diferentes níveis de tensão constante ^(34, 41, 43, 44).

Outro método utilizado para determinação do parâmetro n é o método da fratura por indentação (indentation fracture – IF) onde é realizada uma indentação tipo Vickers no espécime e o crescimento da trinca radial (c) é medido em função do tempo. A fratura por indentação se destaca sobre outras técnicas para determinação do n pois este se trata de um método não destrutivo, de fácil realização e por utilizar poucos espécimes, dessa forma, necessitando menos volume de material do que outras metodologias. Entretanto, essa metodologia pode apresentar valores de n bem mais altos do que os obtidos por outras técnicas, o que pode dificultar a comparação de resultados.



Figura 2.2-Representação esquemática de uma indentação tipo Vickers onde 2a é a diagonal da indentação Vickers e 2c o tamanho da trinca radial



Figura 2.3-Representação esquemática do crescimento das trincas a partir de uma indentação tipo Vickers ao longo do tempo

Conhecer o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n) das cerâmicas empregadas em próteses dentárias é de suma importância quando se pretende ter uma previsibilidade da performance clínica do material. É esperado que materiais que possuem um baixo valor de n sejam mais propensos ao crescimento de defeitos em níveis de tensão abaixo dos críticos e conseqüentemente apresentem maior degradação da resistência quando comparados a materiais com que possuem valores de n mais elevados. As porcelanas apresentam valores de n que variam de 25 ⁽⁴⁴⁾ a 31 ⁽³⁾.

Embora as cerâmicas apresentem a degradação da resistência com o passar do tempo devido ao crescimento subcrítico dos defeitos, algumas apresentam um aumento no valor de tenacidade à fratura à medida que os defeitos crescem de maneira estável (Figura 2.4) ^(45, 46). Cerâmicas que apresentam esse fenômeno possuem uma menor dispersão em seus resultados de resistência à fratura ⁽⁴⁷⁾ e conseqüentemente são mais confiáveis. Esse fenômeno é conhecido como comportamento de curva R e pode acontecer devido a uma série de efeitos como a transformação de fase, que acontece especialmente em cerâmicas de zircônia ⁽⁴⁸⁾ e o *crack branching*, isto é, o aumento da demanda de energia necessária para fazer

os defeitos propagarem à medida que eles se tornam maiores ⁽³²⁾. Entretanto, em cerâmicas que não sofrem esses tipos de efeito, a causa mais provável para o aumento da tenacidade à fratura com o aumento do tamanho do defeito é resultado da microestrutura do material. Neste caso, o embricamento mecânico das duas superfícies rugosas da trinca (*grain bridging*) faz com que seja necessária uma tensão maior para que ocorra a sua propagação de modo instável. ⁽⁴⁹⁾.



Figura 2.4-Representação esquemática de um material que apresenta curva R e outro que não apresenta esse comportamento

2.1 Troca iônica: uma possível solução

É sabido que a resistência mecânica depende do estado da superfície do material, ou seja, é sensível à presença, tamanho, distribuição e orientação dos defeitos superficiais presentes ^(42, 50-52). Dessa forma, qualquer procedimento que

seja capaz de diminuir a incidência ou severidade de um desses fatores influi positivamente no desempenho do material. Além disso, para melhorar a performance clínica das cerâmicas odontológicas é importante que exista um mecanismo que seja capaz de prevenir a propagação de trincas sob tensões de tração.

O mecanismo interno mais comumente utilizado em porcelanas dentárias é a adição de partículas de segunda fase, como a leucita, na matriz vítrea ⁽⁵³⁾. Quando a porcelana reforçada com leucita é resfriada, o cristal de leucita apresenta uma contração volumétrica maior do que a da matriz vítrea que o circunda, levando ao desenvolvimento de tensões tangenciais de compressão ao redor das partículas. Outra maneira eficaz de se melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas é a criação de uma camada de compressão na sua superfície, o que pode ser alcançado por meio de têmpera térmica ou química ⁽⁵⁴⁻⁵⁶⁾, sendo que ambos os métodos se mostraram capazes de melhorar a resistência mecânica de porcelanas dentárias ^(67, 58)

A têmpera térmica é baseada na criação de um gradiente de temperatura entre a superfície e as camadas mais internas do material. O aumento da resistência mecânica é conseguido a expensas de um processo em que o material é aquecido a altas temperaturas e então resfriado abruptamente. O rápido resfriamento produz uma camada superficial rígida que circunda o núcleo do material ainda fundido. À medida que este se solidifica, tende a se contrair, puxando para si a rígida camada externa. A resultante da força exercida pela solidificação do núcleo cria tensões de tração residuais no centro do material e de compressão na superfície externa ⁽⁵⁹⁾.

A têmpera química, também conhecida como troca iônica, produz uma camada superficial com composição química diferente do interior do material. Essa camada é obtida por meio de um processo no qual se induz a difusão de íons

alcalinos para dentro e para fora do material. Quando comparada à têmpera térmica, a troca iônica se destaca por produzir uma camada de compressão de maior magnitude, não produzir distorções ópticas e ser passível de ser realizada em objetos com pouca espessura e/ou geometria complexa. Basicamente, existem duas abordagens distintas para a realização da têmpera química: a simples troca e a dupla troca.

A simples troca iônica consiste na substituição de íons alcalinos de pequeno volume por íons de maior volume. O aumento do volume molar resultante leva a um estado de compressão bidimensional devido à expansão da superfície da estrutura a qual é restrita pela porção subjacente do material. Embora os íons de césio (Cs) e rubídio (Rb) ^(15, 60) possam ser empregados na realização da simples troca iônica, são os íons de potássio (K) os mais comumente utilizados para substituir os íons de sódio (Na) do material neste processo ^(1, 39, 55, 61, 62). Estes apresentam um volume 35% inferior quando comparados aos íons de potássio (K) que são introduzidos no material ⁽⁶³⁾.

Durante muito tempo a simples troca iônica teve sua prática desencorajada pelos complexos métodos disponíveis para sua realização. Um deles consistia na imersão da peça cerâmica em um banho de nitrato de potássio (KNO₃) por períodos de tempo superiores a 100 horas ⁽⁶⁴⁾. Em 1985 foi introduzida, na forma de patente livre, uma abordagem simples para realização da troca iônica em porcelanas odontológicas ^(65, 66) que pode ser resumida na aplicação de uma suspensão do sal de KNO₃ pró-análise dissolvido em água deionizada sobre a superfície da peça cerâmica, a qual é então exposta a uma temperatura acima de 328 °C (ponto de fusão do KNO₃) e abaixo da temperatura de transição vítrea (Tg) do material ^(44, 56, 67). Com isso, ocorre a migração dos íons de sódio para fora do material e,

concomitantemente, a ocupação de seus sítios por íons potássio oriundos da pasta, dando origem a uma camada de compressão (Figura 2.5). Esse processo não interfere nas propriedades ópticas do material, como cor e translucidez, e não requer equipamento especializado para sua operacionalização ⁽⁵⁷⁾. Além disso, a camada de compressão criada na superfície do material não é perdida em atmosfera úmida como a da boca ⁽⁶⁸⁾.





В

D



Figura 2.5-Representação esquemática do processo de troca iônica: A – pasta de KNO₃ aplicada sobre a superfície de cerâmica; B a D – troca dos íons de sódio (azul) por íons de potássio (laranja).

Em 1990, foi lançado o produto Tuf-Coat (GC International Corp., Tóquio, Japão), que consistia em uma pasta contendo uma alta concentração de fosfato de potássio dibásico (K₂HPO₄). Apesar de ter sido desenvolvida especificamente para a realização de troca iônica em porcelanas odontológicas e de ser comprovadamente capaz de aumentar a resistência mecânica destas ^(53, 69), o Tuf-Coat não conquistou muitos adeptos. Um dos motivos para tanto consistia na sua excessiva fluidez, que dificultava a sua aplicação sobre a superfície das restaurações cerâmicas ⁽⁵³⁾.

Vários estudos ^(2, 57, 61, 62, 70, 71) demonstraram a eficiência da simples troca iônica como artifício capaz de melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas odontológicas. Foram relatados aumentos de 20 a 150% na resistência flexural (σ) ^(44, 61), de 39 a 116% no K_{lc} ⁽⁶²⁾ e de 124% no valor do coeficiente de susceptibilidade de crescimento de trincas (n) ⁽⁴⁴⁾, dependendo dos materiais estudados. Apesar de apresentar efeitos positivos sobre as propriedades mecânicas das porcelanas ^(1, 44, 61) a simples troca iônica é um processo restrito aos materiais que contêm uma fração de íons alcalinos passíveis de serem trocados. Além disso, a profundidade de têmpera química é bastante superficial: embora seja possível observar mudanças no gradiente de concentração de sódio e potássio em uma profundidade próxima a 100 a 300 µm ^(72, 73), os efeitos da troca iônica são perceptíveis até uma profundidade de aproximadamente 10 µm ⁽⁷⁴⁾.

A dupla troca iônica teve sua metodologia descrita em 1966 ⁽⁷⁵⁾. Esse processo é realizado em dois momentos distintos. Primeiro é feita a substituição de íons do material (Na e K) por íons de volume ainda menor, como os de lítio (Li), em temperatura acima da Tg do material. Logo em seguida, os íons de lítio são substituídos por íons que possuem um volume superior, como os íons de sódio, por exemplo, em temperatura abaixo da Tg do material para que a tensão de compressão criada na superfície permaneça e não seja perdida com o relaxamento viscoso ⁽⁷⁶⁾ (Figura 2.6).

A dupla troca iônica é relatada como um método eficiente de melhorar as propriedades mecânicas porcelanas odontológicas ^(44, 71, 74, 76, 77). Quando comparada ao material não submetido à dupla troca iônica, essa metodologia é capaz de aumentar 70% a resistência mecânica ⁽⁷¹⁾, de 66 a 108% a resistência característica (σ_0) ^(44, 71), de 40 a 74% o valor do módulo de Weibull (m) ^(44, 71) e de

328% ⁽⁴⁴⁾ o valor do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n), dependendo dos materiais estudados.

Uma das vantagens desse processo é que a primeira troca é realizada acima da temperatura de transição vítrea do material, assim o desenvolvimento de trincas ou defeitos inerentes à introdução de íons é evitado pelo relaxamento viscoso. Outro ponto que merece destaque é que as altas temperaturas utilizadas aumentam a taxa de difusão dos íons de lítio levando a uma maior profundidade de troca quando o processo todo é finalizado. Entretanto esse processo consome mais tempo para ser realizado e possui um custo mais elevado devido aos dois tipos de íons e aos dois ciclos envolvidos na realização do processo.



Figura 2.6-Representação esquemática do processo de dupla troca iônica: A – pasta de lítio (verde) aplicada sobre a superfície da cerâmica; B - substituição dos íons de sódio (azul) e potássio (laranja) por íons de lítio acima da Tg do material; C – camada obtida após a introdução dos íons de lítio e aplicação de uma pasta contendo íons de sódio; D – substituição dos íons lítio da camada mais superficial por íons de sódio abaixo da Tg.

2.2 Cinética da reação de troca iônica

Os primeiros materiais identificados por apresentarem capacidade de realizar troca iônica foram os silicatos que espontaneamente ocorrem na natureza em argilas e zeólitos. Depois, essa capacidade foi reconhecida em resinas orgânicas sintetizadas ⁽⁷⁸⁾. Em 1913 foi mostrado que cátions em vidros soda-lime poderiam ser trocados quando imersos em uma solução de nitrato de prata fundido ⁽⁶⁴⁾ mas foi só no ano de 1962 que o aumento de resistência mecânica em vidros por troca iônica foi descrito ^(54, 79). Hoje, é bem estabelecido que a taxa na qual a troca iônica ocorre é controlada pela difusão de íons na matriz de silicato. O binário da reação de troca iônica exposto na Equação 4 envolve duas espécies de difusores, os íons A e E, os quais são eletricamente carregados e tendem a se difundir em taxas diferentes. Uma vez que um íon se move mais rapidamente que o outro, forma-se um campo elétrico. Também existe um gradiente no potencial elétrico o qual atua desacelerando o íon mais rápido e acelerando o mais lento. Isso leva a um fluxo de íons opostos, porém equilibrados, preservando a neutralidade elétrica da reação.

$$\overline{\mathbf{A}}_{(vidro)} + \overline{\mathbf{E}}_{(sal)} = \overline{\mathbf{E}}_{(vidro)} + \mathbf{A}_{(sal)}$$
 Equação 4

A cinética da troca iônica alcalina em vidros é descrita nos termos de um coeficiente de difusão dependente da concentração D, o qual pode ser simplificado como segue na Equação 5, onde D_1 é a coeficiente de interdifusão de um íon alcalino i em um vidro e N_1 é a fração da concentração molar do íon i.

$$D = \frac{D_1 D_2}{(D_1 N_1 + D_2 N_2)}$$
 Equação 5

A difusão e a relaxação de íons dentro de uma matriz vítrea são ambos exponencialmente dependentes da temperatura em que a reação acontece. A difusão dos íons é governada pela lei de Arrhenius (Equação 6) onde D_0 é a constante de difusão, Q é a energia de ativação do sistema, R Constante universal dos gases ideais (8,314 J mol⁻¹ K⁻¹), T é a temperatura em Kelvin ⁽⁸⁰⁾.

$$D = D_0 \exp^{\left(\frac{-Q}{RT}\right)}$$
 Equação 6

Assim, quando se fornece energia suficiente para que a troca iônica inicie, há um rápido aumento na difusão de íons envolvidos no processo. O número de mols de íons transportados é diretamente proporcional ao tempo que se é oferecido para que a reação aconteça e a velocidade da reação é proporcional à temperatura empregada no processo. Após um determinado tempo em uma dada temperatura, o processo atinge um platô e não ocorre mais a difusão devido à saturação dos locais disponíveis para a troca iônica.

Entretanto, a temperatura não é somente responsável pela indução da entrada de íons no material, mas também pelo processo de escoamento viscoso, onde ocorre uma diminuição exponencial da viscosidade da matriz vítrea e, por conseguinte, a relaxação das tensões induzidas devido ao maior movimento molecular na matriz vítrea ⁽²⁾. Esse fenômeno também é governado pela equação de

Arrhenius (Equação 7) onde n é a viscosidade e n₀ é uma constante de viscosidade ⁽⁸¹⁾.

$$n = n_0 exp^{\left(\frac{Q}{RT}\right)}$$
 Equação 7

Dessa forma, tanto a criação da camada de compressão, quanto a sua perda, são altamente dependentes da temperatura empregada no processo e que para se obter êxito na criação e manutenção desta camada deve existir um balanço favorável à difusão de íons frente ao fenômeno de relaxação de tensões. Assim, embora a troca iônica não se processe enquanto não forem atingidos patamares mínimos das variáveis tempo e temperatura ⁽²⁾, é preciso considerar que a indesejável libertação das tensões criadas ocorrerá caso a troca iônica seja realizada em temperaturas maiores ou por períodos de tempo superiores aos ideais para cada material. Cabe destacar que o controle da temperatura é muito mais crítico do que o do tempo ⁽¹⁾, portanto é importante determinar a temperatura ideal para cada material a ser submetido a troca iônica, para que se consiga a criação de uma camada de compressão com o mínimo de libertação das tensões induzidas.
3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos deste trabalho foram:

- 1. Realizar a análise microestrutural, química e térmica de uma porcelana;
- Determinar o efeito da temperatura da troca iônica na resistência, tenacidade à fratura e dureza da porcelana US. A hipótese (I) a ser confirmada é a de que diferentes temperaturas afetam as propriedades mecânicas da porcelana;
- Averiguar o efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull e de crescimento subcrítico da mesma porcelana em saliva artificial. A hipótese (II) a ser testada é a de que a troca iônica leva a um aumento tanto da resistência característica e do módulo de Weibull (m) como do parâmetro de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (n);
- 4. Comparar dois métodos para determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico: método da fratura por indentação e método da fadiga dinâmica. A hipótese (IV) a ser testada é a de que os dois métodos resultam em coeficientes semelhantes;
- 5. Determinar se a porcelana em estudo apresenta o comportamento de curva-R e determinar o efeito da têmpera química nesse comportamento. A hipótese (V) a ser confirmada é que a troca iônica é capaz de aumentar o comportamento de curva-R no material

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Confecção dos espécimes

Foram confeccionados 274 espécimes (271 discos e 3 barras) da porcelana vítrea reforçada com leucita Ultrapaline Super Transparent – US (Jen Dental, Kiev, Ucrânia). A confecção dos corpos verdes foi realizada utilizando-se uma matriz de carbeto de tungstênio, com dimensões de 200 mm e cavidade de secção circular com 13,9 mm de diâmetro. A parte inferior do molde é composta por um punção móvel, o qual é ajustado de acordo com a profundidade desejada, neste caso, 2,9mm.

A suspensão utilizada no estudo foi obtida através da mistura do pó com água destilada sobre um vibrador de gesso para facilitar a incorporação de todo pó no liquido e evitar a incorporação de bolhas de ar. O preenchimento da matriz (conforme descrito na Figura 4.1) foi realizado em duas etapas sob intensa vibração manual para promover o afloramento do excesso de água, a qual era então retirado com o uso de papel absorvente. O excedente de material no bordo superior da matriz foi removido com uma lâmina de barbear e então o disco era extruído da matriz e posicionado sobre um substrato refratário para ser levado ao forno Keramat I (Knebel, Porto Alegre, Brasil) onde era sinterizado conforme o ciclo sugerido pelo fabricante (Tabela 4-1). Três espécimes foram sinterizados a cada ciclo de queima.

O forno de sinterização apresenta uma construção típica constituída de um forno circular fixo no alto com uma base móvel vertical. O ciclo de queima se inicia com a colocação do conjunto corpo verde - substrato refratário sobre a base do forno que se encontra 13 cm abaixo da entrada da câmara de sinterização. O forno então é aquecido até 250°C e quando atinge essa temperatura a base móvel sobe aproximadamente 4 cm e permanece nesta posição por 6 minutos, estágio esse chamado de "Secagem A". Após esse tempo, a base sobe mais 4 cm onde permanece por mais 3 minutos, chegando então à "Secagem B". Após essa fase, a base móvel continua a subir até alcançar a câmara de sinterização. Após o fechamento do forno é iniciada a evacuação da câmara de sinterização e em seguida o aquecimento do forno, continua a uma taxa constante de 60 °C/min ate atingir a temperatura de 930°C, na qual ocorre a entrada de ar no forno. A sinterização continua nessa temperatura por mais 2 minutos. Após essa etapa, o forno abre e a base móvel começa a descer, fazendo três paradas para o resfriamento a 2, 4 e 7 cm de distância da entrada do forno, onde permanece por 3, 2 e 1 minutos, respectivamente.



Α





В



С



F



G









J





Figura 4.1-Processo de obtenção do corpo verde: A - matriz de carbeto de tungstênio; B a G preenchimento da matriz com suspensão sob intensa vibração; H - retirada do excesso de água com papel absorvente; I - corte do excesso com lâmina de barbear; J - êmbolo extruído revelando o corpo verde em forma de disco; K a M - retirada do corpo verde com matriz plástica e posicionamento sobre substrato refratário; N - conjuntos corpo verde substrato refratário posicionados sobre base do forno e; O - forno utilizado na sinterização dos espécimes

Etapa	Tempo e/ou Temperatura
Secagem A – 250°C	6 min
Secagem B – 250°C	3 min
Temperatura inicial	250°C
Taxa de aquecimento	60°C/min
Temperatura máxima	930°C
Tempo de queima à vácuo (29 mmHg)	2 min
Temperatura de desligamento da bomba de vácuo	930°C
Tempo de resfriamento 1	3 min
Tempo de resfriamento 2	2 min
Tempo de resfriamento 3	1 min

Tabela 4-1: Ciclo de sinterização dos espécimes

Ao término do ciclo de sinterização, os espécimes apresentavam as dimensões de 12,5 mm de diâmetro e 2,4 mm de espessura devido à contração volumétrica de 16% inerente ao processo de sinterização do material (informação do fabricante). Os espécimes foram então usinados em retificadora plana MSG-600 (Mitutoyo, São Paulo, Brasil) com o uso de rebolos diamantados de acordo com a ASTM C 1161 ⁽⁸²⁾. O primeiro rebolo utilizado, com grau (*grit*) \leq 150 (Winter, São Paulo, Brasil), removeu no mínimo 0,06 mm de cada face do disco sinterizado. Em seguida, com o uso de um rebolo de grau entre 240 e 300 (Winter, São Paulo Brasil) realizou-se a remoção de, no mínimo, 0,02 mm e então com rebolo de grau entre 400 e 600 (Winter, São Paulo, Brasil) finalizou-se a retificação removendo-se 0.02 mm para obter discos com 1,3 mm de espessura com superfícies planas e paralelas entre si.

Depois de usinados, os espécimes tiveram uma de suas superfícies polidas em politriz semi-automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Buff, EUA), por 5 minutos em cada um dos panos de polimento utilizados (Buehler, Lake Buff, EUA) com emprego de soluções diamantadas (Extec Corp., Einfield, EUA) conforme descrito na Tabela 4-2, para obter-se uma superfície livre de riscos, dotada de brilho especular e com espessura final de $1,0 \pm 0,1$ mm.

Pano de	Solução	Sentido de rotação do porta-amostra em
polimento	diamantada	relação ao prato de polimento
Chemonet	15 µm	Contrário
Chemonet	15 µm	A favor
Chemonet	15 µm	Contrário
Chemonet	15 μm	A favor
Durapan	15 μm	Contrário
Texmet	6 μm	Contrário
Chemonet	3 μm	Contrário
Chemonet	1 μm	Contrário

4.2 Determinação da densidade e das constantes elásticas

Após o polimento, a densidade das amostras foi determinada pelo princípio de Arquimedes. Em uma balança analítica, foram medidas as massas dos espécimes secos e imersos em um béquer com água destilada. A densidade do corpo-de-prova foi calculada de acordo com a Equação 8 ⁽⁸³⁾, onde d é a densidade do espécime,

 m_{ar} é a sua massa medida ao ar, m_{H2O} é a sua massa quando imerso em água e d_{H2O} é a densidade da água na temperatura em que as medidas foram realizadas.

$$d = \left(\frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{H_{2}O}}\right) d_{H_{2}O}$$
 Equação 8

O módulo de elasticidade (E) e o coeficiente de Poisson (υ) foram determinados pelo método do pulso-eco ultra-sônico, seguindo as recomendações da norma JIS-R 1602-1986 ⁽⁸⁴⁾ utilizando-se o aparelho emissor-receptor de pulso ultra-sônico Ultrasonic Pulser/Receiver Model 5900 PR (Panametrics, Waltham, EUA) de 200 MHz e transdutores longitudinal modelo V208-RM (Panametrics, Waltham, EUA) e transversal modelo V222-RM (Panametrics, Waltham, EUA), ambos de 20 MHz. O tempo de vôo das ondas no material foi determinado com a utilização de um osciloscópio TDS2024B (Tectronix, Beaverton, EUA) e os valores de E e υ calculados de acordo com as Equações 9 e 10 ⁽⁸⁴⁾, onde V₁ e V₁ são as velocidades das ondas longitudinal e transversal (nm), respectivamente.

$$E = \frac{\rho (3Vt^2 Vl^2 - 4Vt^2)}{(Vl^2 - Vt^2)}$$
 Equação 9

10

$$v = 0.5 \left(\frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \right)$$
 Equação

4.3 Análises química e microestrutural

A análise microestrutural foi realizada com o emprego de um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6300 (Jeol Inc., Peabody, EUA). Dez imagens de diferentes áreas de 10 espécimes foram obtidas após condicionamento ácido da superfície da cerâmica com ácido hidrofluorídrico a 2% por 15 segundos. As imagens tiveram suas partículas de segunda fase delimitadas com o uso dos software Adobe Photoshop 9.0 (Adobe, Seattle, EUA) e então a fração volumétrica e o tamanho médio de partículas foram determinados no software LeicaQwin (Leica Imaging Systems, Bensheim, Alemanha). Também foi realizada a espectrometria por dispersão de energia (EDS) nas amostras com e sem troca iônica para determinar a composição química do material antes e após esse tratamento. A análise da composição elementar por raio-x (elemental x-ray dot mapping) foi realizada na secção transversal de uma barra de porcelana antes e após a troca iônica para verificar possíveis mudanças do gradiente de concentração dos componentes químicos. A análise por difração de raios X (DRX) foi feita em um disco para determinar a composição da fase cristalina em difratômetro Rigaku (Rint 2000, Tóquio, Japão) utilizando radiação Kα do cobre e passo de 1°.

4.4 Caracterização térmica

A análise de comportamento dilatométrico foi feita por meio de um dilatômetro DIL 404, com controlador TASC 414/2 (Netzsch, Selb, Alemanha). Um espécime (3 x 4 x 16 mm) foi submetido à análise de comportamento dilatométrico, em taxa constante de aquecimento de 5°C por minuto, obtendo-se assim a curva da variação do comprimento do espécime em função do aumento de temperatura, determinando então, os valores do coeficiente de expansão térmico linear (CTE), temperatura de transição vítrea (Tg) e temperatura de amolecimento dilatométrico (TAD). O CTE foi determinado no intervalo de 50 a 400 °C e calculado de acordo com a Equação 11 ⁽⁸⁵⁾.

$$CTE = \frac{(I_{f} - I_{0})}{(T_{f} - T_{0})}$$
 Equação 11

onde I_0 e I_f são, respectivamente os comprimentos inicial e final para a variação de temperatura de T_0 para T_f . A Tg foi estimada graficamente pela intersecção das tangentes da linha base de dilatação e da curva de dilatação mais acentuada e a TAD foi determinada com base no ponto em que se inicia a queda da curva dilatométrica.

4.5 Influência da temperatura da troca iônica nas propriedades mecânicas da porcelana em estudo

Para esta etapa, 40 espécimes foram selecionados aleatoriamente e divididos em 4 grupos experimentais (G), cada qual com 10 espécimes (n=10). A têmpera química (Figura 4.2) foi realizada por meio da técnica da pasta, na qual um sal de KNO₃ pró-análise (Merck, Damstadt, Alemanha) é parcialmente dissolvido em água deionizada e depositado sobre a superfície polida do disco. Cada disco recebeu 0,5 g da pasta e então foi levado ao forno Yamato FP-32 (Yamato Science Co. Ltd, Tóquio, Japão), conforme ciclo descrito na Figura 4.3. Além do grupo controle (sem troca), três grupos experimentais foram criados de acordo com as seguintes temperaturas de troca (θ_2): GII – 450°C, GIII – 470°C e GIV – 490°C.



Figura 4.2-Seqüência de realização da troca iônica: A – sal de nitrato de potássio (KNO₃); B – sal parcialmente dissolvido em água deionizada; C a E – deposição de 0,5 g da pasta sobre a superfície polida do disco; F – aspecto do conjunto após realização do ciclo de troca; G – rápido mergulho do disco em água destilada para soltar o sal, H – retirada do sal com auxilio de uma pinça e; I - aspecto final do disco e do sal após a troca iônica



Figura 4.3-Variação da temperatura em função do tempo no ciclo utilizado para têmpera química: θ_1 é a temperatura de secagem da pasta (150°C), θ_2 é a temperatura de troca, t_2 - t_1 é o tempo de secagem (20 min) e t_4 - t_3 é o tempo de troca (15 min). A taxa de aquecimento que vai da origem a t_4 é mantida constante (5°C/min)

Após a têmpera química, a resistência à flexão biaxial (σ), dureza Vickers (VHN) e tenacidade à fratura (K_{lc}) de cada grupo experimental foram determinadas como segue:

4.5.1 determinação da resistência à flexão biaxial

A resistência foi determinada pelo ensaio de flexão biaxial, utilizando-se um dispositivo do tipo pistão sobre três bolas (*piston-on-three-balls*) desenvolvido de acordo com a ASTM F394-78 ⁽⁸⁶⁾ acoplado a uma máquina de ensaios universais MTS Syntech 5G (MTS Sistemas do Brasil Ltda., São Paulo, Brasil). Os espécimes foram ensaiados com taxa constante de carregamento de 10 MPa/s em saliva artificial (vide composição na

Tabela 4-3, onde mM é milimolar) a 37 °C. A resistência foi calculada de acordo com a Equação 12 ⁽⁸⁷⁾, onde P é a carga do momento da fratura (N), t é a espessura do espécime (mm), b é o raio da área de contato efetivo entre a esfera de suporte e o disco (mm), R é o raio do disco (mm) e R_a é o raio da esfera (mm).



Figura 4.4-Dispositivo utilizado para os testes de flexão biaxial: A – conjunto de teste composto por pistão e dispositivo com suporte de bolas; B – disco de porcelana em posição para o teste e; C – conjunto imerso em saliva artificial para realização do ensaio ¹

4.5.2 determinação da VHN e K_{lc}

Para a determinação de VHN e de K_{lc}, a superfície polida de cada espécime foi indentada 3 vezes por uma ponta de diamante Vickers com carga de 2 kg por 30 segundos em um microdurômetro MVK-H-3 (Mitutoyo, São Paulo, Brasil). Imediatamente após a realização das indentações, as diagonais (2a, em mm) e as trincas radias (2c, em mm) foram aferidas. A VHN foi calculada pela Equação 13 ⁽⁸⁸⁾, onde P é a carga de indentação (N).

¹ Fotos gentilmente cedidas pelo mestre em Materiais Dentários, cirurgião-dentista Marcelo Mendes Pinto

$$VHN = \frac{(1.8544P)}{(2a)^2}$$
 Equação 13

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método de fratura por indentação (indentation fracture – IF) valendo-se das mesmas indentações realizadas para a determinação da VHN. Após a medição das trincas radiais (2c, em mm), a Equação 14 ⁽⁸⁹⁾ foi selecionada, de acordo com a relação c/a obtida (2,3 para o material sem troca iônica e 1,3 para o material com troca iônica), para o cálculo de K_{Ic}. A dureza (H) foi calculada de acordo com a Equação 15 ⁽⁹⁰⁾, onde α_0 é igual a 2 para indentação tipo Vickers.

$$K_{Ic} = 0.028 \left(\frac{E}{H}\right)^{\frac{1}{2}} Ha^{\frac{1}{2}} \left(\frac{c}{a}\right)^{-\frac{3}{2}}$$
 Equação 14

$$H = \frac{P}{\alpha_0 a^2}$$
 Equação 15

bela 4-3: Composição da saliva artificial		
	Componente	Concentração
	KH ₂ PO ₄	12.500 mM
	NaH ₂ PO ₄	2.400 mM
	KHCO ₃	1.500 mM
	NaCl	1.000 mM
	MgCl ₂	0.150 mM
	CaCl ₂	1.500 mM
ļ	Ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇)	0.002 mM

Tabela 4-3: Composição da saliva artificial

4.6 Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull e de crescimento subcrítico da porcelana em estudo.

Para a determinação dos parâmetros de Weibull e de fadiga dinâmica ⁽⁹¹⁾, 160 espécimes foram selecionados aleatoriamente e 80 deles foram submetidos à troca iônica conforme o ciclo que obteve os melhores resultados no item 3.5, constituindo assim, dois grupos experimentais (com e sem troca). Dez espécimes de cada grupo foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial em uma das cinco diferentes taxas constantes de carregamento $(10^{-2}, 10^{-1}, 10^0, 10^1 e 10^2 MPa/s)$ na máquina de ensaios universais MTS Syntech 5G (MTS Sistemas do Brasil Ltda., São Paulo, Brasil). Para determinação do módulo de Weibull, 20 espécimes a mais de cada grupo foram submetidos ao mesmo ensaio na taxa de carregamento de 1 MPa/s. Todos os espécimes foram ensaiados em saliva artificial a 37 °C. Além destes, 10 espécimes de cada grupo imersos em óleo foram ensaiados a 100 MPa/s para a determinação da resistência inerte. Os parâmetros de fadiga dinâmica n (coeficiente de crescimento subcrítico) e σ_{f0} (parâmetro escalar) foram calculados de acordo com a Equação 16 ⁽⁹¹⁾, onde σ_f é a resistência à flexão biaxial (MPa) e <u>o</u> é a taxa da tensão (MPa/s):

$$\log \sigma_{\rm f} = \left(\frac{1}{n+1}\right) \log \underline{\sigma} \, \log \sigma_{\rm f0} \qquad \qquad \text{Equação 16}$$

As curvas de tempo de vida do material com e sem troca iônica foram construídas de acordo com a correlação entre o logaritmo da tensão de fratura e o

logaritmo do tempo até a fratura dos espécimes ensaiados no teste de fratura dinâmica.

O módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0 , resistência correspondente à probabilidade de falha de 63.2%) foram determinados de acordo com a função de distribuição de Weibull, descrita na Equação 17 ^(92, 93), onde P_f é a probabilidade de fratura e σ é a resistência de fratura.

$$P_{f} = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_{0}}\right)^{m}\right]$$
 Equação 17

A probabilidade de fratura a uma dada tensão de fratura, $P_{f(\sigma i)}$, foi calculado de acordo com a Equação 18 onde i é o numero de ordem da tensão de fratura (classificada em ordem crescente) e N é o numero total de espécimes ensaiados.

$$P_{f(\sigma i)} = \frac{(i+0,5)}{N}$$
 Equação 18

Os limites superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% da resistência característica (σ_0) foram calculados de acordo com as Equações 19 e 20, e os limites superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% do módulo de Weibull de acordo com as Equações 21 e 22, onde os valores de t_u, t_l, l_u e l_l são obtidos a partir de valores tabelados ^(94, 95)

$$\sigma_{0 \text{ superior}} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t_u}{m}\right)$$
 Equação 19

$$\sigma_{0 \inf erior} = \sigma_0 \exp\left(\frac{-t_1}{m}\right)$$
 Equação 20

$$m_{\text{superior}} = \frac{\text{m}}{\text{l}_{\text{u}}}$$
 Equação 21

$$m_{inf\,erior} = \frac{m}{l_{i}}$$
 Equação 22

4.7 Análise fractográfica

A análise fractográfica foi realizada através de microscopia óptica em um microscópio Leica DM2500M (Leica Imaging Systems, Bensheim, Alemanha) em quatro espécimes de ambas as condições experimentais ensaiados em uma das seguintes taxas de tensão: 0,01, 1 e 100 MPa/s. O tamanho crítico de defeito (c') de cada espécime foi determinado de acordo com a Equação 23, onde a é profundidade do defeito e b é o comprimento.

$$c' = (a.b)^{\frac{1}{2}}$$
 Equação 23

4.8 Comparação de dois métodos para determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico

O valores de coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n) obtidos pelo teste da fadiga dinâmica foram comparados aos obtidos por meio do teste de fratura por indentação no qual cinco espécimes dos grupos com e sem troca receberam, cada um, três indentações tipo Vickers (2kg, 30s). As indentação foram realizadas em um microdurômetro MVK-H-3 (Mitutoyo, São Paulo, Brasil) com os espécimes imersos em saliva artificial onde ficaram armazenados durante todo o período do estudo. As medidas das quatro trincas radiais (c) foram feitas nos intervalos de tempo de 0,1, 0,3, 1, 3, 10, 30, 100, 300 e 1000 horas depois de realizadas as indentações. O valor de n foi calculado de acordo com a Equação 24 ⁽⁹⁶⁾ onde exp é o expoente da equação da curva de potência ajustada aos pontos obtidos pelas medidas.

$$exp = \frac{3}{(3n+2)}$$
 Equação 24

4.9 Efeito da troca iônica no comportamento de curva-R

Para verificar o efeito da troca iônica sobre comportamento de curva R do material, foram selecionados 70 espécimes, dos quais 35 foram submetidos à troca iônica com o ciclo que obteve os melhores resultados no item 3.1. Sete espécimes de cada grupo receberam em sua superfície polida uma indentação tipo Vickers (20s) em um durômetro Wilson Tukon Microhardness Tester (Acco Wilson Intrument, Bridgeport, EUA) em uma das seguintes cargas de indentação (kg): 0,18; 0,32; 0,56; 1,0; 3,2. Em seguida os espécimes foram armazenados ao ar por 24 \pm 1 h, com umidade relativa controlada em 20%, a temperatura de 22 °C afim de promover a estabilização do crescimento das trincas radiais. Depois desse período, foram medidas o tamanho da indentação e das trincas radiais e então os espécimes foram ensaiados de acordo com a metodologia empregada no item 3.5.1.

Para que se possa determinar se um material apresenta comportamento de curva R, é necessário que se determinem os parâmetros α e β por meio da construção de um gráfico correlacionando o logaritmo da resistência à fratura com o logaritmo da carga de indentação. Após realizar uma análise de regressão (curva de potência) com base nos dados do gráfico, é possível notar que a inclinação desta curva corresponde a - β e a curva intercepta o eixo das abscissas em α . Sendo assim, a curva obtida nesse gráfico corresponderá à equação 25:

$$\sigma = \alpha . P^{-\rho}$$
 Equação 25

ß

onde σ é a resistência e P é a carga de indentação. Neste tipo de gráfico, é importante notar que quando β for maior ou igual a 1/3, o material não apresenta comportamento de curva R.

Para que se possa construir um gráfico de tenacidade à fratura (K_{lc}) em função do tamanho da metade da diagonal da indentação (a), é necessário calcular dois parâmetros chamados de q e k. O valor de q foi calculado de acordo com a Equação 26⁽⁵⁾

$$q = \frac{1 - 3\beta}{2 + 2\beta}$$
 Equação 26

O valor de k foi determinado a partir da Equação 27 ⁽⁵⁾ onde Y é uma constante adimensional que depende do modo de solicitação, da forma e das dimensões do material, e da geometria e do comprimento da trinca (Y=1,174) ⁽⁹⁷⁾, e γ é calculado de acordo com a Equação 28:

$$k = \left[\frac{Y\alpha}{(\beta\gamma)^{\beta}}\right] (1+\beta)^{(1+\beta)}$$
 Equação 27

$$\gamma = \frac{P}{a^{\left(\frac{2}{1+\beta}\right)}}$$
 Equação 28

Por fim, o gráfico de K_{lc} versus a é construído baseado na seguinte relação (97).

$$K_{Ic} = k(a)^q$$
 Equação 29

4.10 Análise Estatística

Todos os dados experimentais foram analisados por meio de análise de variância e teste de Tukey (se necessário) com nível global de significância de 5%. A análise estatística de Weibull foi utilizada para analisar os dados de resistência.

5 RESULTADOS

5.1 Determinação da densidade e constantes elásticas

A densidade e as constantes elásticas estão apresentadas na Tabela 5-1. A obtenção desses dados é importante para calcular os valores de resistência e tenacidade à fratura, que serão apresentados a seguir.

Tabela 5-1:Médias \pm desvio padrão dos valores de densidade (ρ), módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (υ) da porcelana em estudo.

ρ (g/cm³)	E (GPa)	υ
2,47 ± 0,01	74,4 ± 2,3	0,221 ± 0,007

5.2 Análises química e microestrutural

A Figura 1 A mostra uma micrografia da superfície polida da porcelana obtida em microscópio eletrônico de varredura após esta ser condicionada com ácido hidrofluorídrico a 2% por 15 segundos, e revela a existência de partículas de segunda fase. Na Figura 1 B, obtida no *software* Adobe Photoshop 9.0, pode-se notar a demarcação das partículas de segunda fase que então foram avaliadas no *software* analisador de imagens LeicaQwin (Figura 1 C) para determinação da fração volumétrica e tamanho das partículas.



Figura 5.1-A – micrografia da superfície condicionada com ácido hidrofluorídrico a 2% por 15 segundos; B – delimitação das partículas de segunda fase com o *software* Adobe Photoshop 9.0; C – imagem obtida no programa Adobe Photoshop demonstrando as partículas de segunda fase delimitadas

As Figura 5.2 e Figura 5.3 apresentam as distribuições da área e o diâmetro dos cristais de leucita dispersos na matriz vítrea da porcelana. Os valores médios calculados para a área e diâmetros dos cristais foram 1,7 μ m² e 1 μ m, respectivamente e a fração volumétrica de cristais estimada em 12%.



Figura 5.2-Distribuição da área (µm²) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea da porcelana US



Figura 5.3-Distribuição do diâmetro (µm) dos cristais de leucita dispersos na fase vítrea da porcelana

A Figura 5.4 mostra a composição química (obtida por meio de EDS) da porcelana antes da realização da troca iônica. Cabe destacar a presença do elemento químico sódio (Na), indispensável para realização da troca iônica. Na Figura 5.5 são mostrados os picos referentes aos elementos que compõem as partículas de segunda fase do material. Trata-se de uma típica representação da composição de cristais de leucita (K₂O•Al₂O₃•4SiO₂). Na Figura 5.6 é possível perceber os principais elementos químicos que compõem a matriz vítrea do material: silício (Si), oxigênio (O), alumínio (AI) e sódio (Na). A figura 5.7 mostra a composição

da matriz vítrea do material após a realização da troca iônica. Ao comparar esta com a Figura 5.6, é possível notar uma diminuição do pico de sódio e um aumento no pico de potássio (K).



Figura 5.4-Espectro de microanálise por EDS referente a superfície da porcelana antes da troca iônica (análise realizada em baixo aumento para levar em consideração matriz e leucita)



Figura 5.5-Espectro de microanálise por EDS das partículas de segunda fase do material



Figura 5.6-Espectro de microanálise por EDS da matriz vítrea do material antes da realização da troca iônica



Figura 5.7-Espectro de microanálise por EDS da matriz vítrea do material após a realização da troca iônica

O difratograma (Figura 5.8) obtido apresenta uma larga banda, correspondente a fase amorfa do material, além dos picos de difração, assinalados com asterisco, os quais mostram intensidades relativas próximas às da fase cristalina leucita segundo o padrão do cartão JCPDS 38-1423.



Figura 5.8-Difratograma da porcelana mostrando a banda correspondente à fase amorfa (vítrea) e os picos correspondentes aos cristais de leucita (assinalados com *)

A Figura 5.9 apresenta a composição química elementar por raio-x realizada na secção transversal de uma barra da porcelana US sem troca iônica. Foram levados em consideração apenas os primeiros 100 μm a partir da superfície polida e é possível perceber que, embora apresentem concentrações variadas, os principais elementos químicos que compõem o material (oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio e cálcio) estão homogeneamente distribuídos por toda a área analisada. Também é possível perceber a ocorrência de um "efeito de borda", resultado de uma pequena inclinação do espécime em relação ao feixe transversal de elétrons emitido pelo microscópio eletrônico de varredura para a realização dessa análise.



Figura 5.9-Composição elementar por raio-x da composição da porcelana obtida a partir de uma micrografia da secção transversal do material: A – superfície analisada; de B a H – concentração do íons de oxigênio, sódio, magnésio, alumínio, silício, potássio e cálcio, dos respectivamente

Na Figura 5.10, as imagens indicadas pelas letras A e B são as mesmas apresentadas na figura 5.9 (C e G, respectivamente) e correspondem às concentrações de sódio e potássio antes da troca iônica. Ainda na Figura 5.10, foram inseridas nas letras C e D, as imagens correspondentes às concentrações desses mesmos elementos após a troca iônica. Não foi possível detectar, através dessa técnica, diferenças nas concentrações desses elementos quando comparados resultados obtidos antes e depois da troca iônica.



Figura 5.10-Composição elementar por raio-x da porcelana antes e após a troca iônica: A e B – concentrações dos íons de sódio e potássio antes da troca iônica, respectivamente; C e D concentrações dos íons de sódio e potássio antes da troca iônica, respectivamente

5.3 Caracterização térmica

O coeficiente de expansão térmico linear calculado para a porcelana foi de $16,4\cdot10^{-6}$ K⁻¹ e a temperatura de amolecimento dilatométrico de 699°C. A Tg do material foi determinada no eixo x (temperatura) pela intersecção das tangentes da linha base de dilatação e da curva mais acentuada, como indicado na Figura 5.11. A Tg do material foi estimada em \cong 575°C



Figura 5.11-Variação do comprimento do espécime (AL) em função da temperatura

5.4 Influência da temperatura da troca iônica nas propriedades mecânicas

Os resultados obtidos para resistência à flexão (σ), dureza (VHN) e tenacidade à fratura (K_{Ic}) em função da temperatura de troca estão apresentados na Tabela 5-2 e nas Figuras 5.12, 5.13 e 5.14. A análise estatística dos valores de σ demonstrou que não houve diferença entre os grupos I, II e III, os quais apresentaram médias significativamente maiores do que a do grupo controle (Figura 5.12). Em comparação com o grupo controle, as médias de resistência dos grupos I, II e III aumentaram respectivamente 100, 105 e 110%.

Os resultados de K_{Ic} seguiram a mesma tendência dos resultados de resistência à flexão. Os valores de K_{Ic} dos grupos que sofreram troca iônica foram semelhantes e significativamente superiores ao controle (Figura 5.13). A dureza da porcelana não sofreu alteração significativa após a troca iônica em nenhuma das temperaturas testadas (Figura 5.14).

Grupo	σ (MPa)	K _{lc} (MPa.m ^{1/2})	VHN (GPa)
Controle (sem troca)	64,4 ± 9,7 ^b	0,57 ± 0,04 ^b	5,0 ± 0,1 ^a
l (450°C)	128,1 ± 22,5 ^a	2,62 ± 0,14 ^a	5,3 ± 0,1 ^a
II (470°C)	133,0 ± 11,0 ª	2,50 ± 0,20 ^a	5,4 ± 0,4 ^a
III (490°C)	136,5 ± 11,9 ^a	2,57 ± 0,10 ^a	5,4 ± 0,1 ^a

Tabela 5-2-Médias de σ , K_{lc}, VHN ± desvio padrão em função do grupo experimental. Para cada propriedade, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes (p>0,05)



Figura 5.12-Resistência à flexão biaxial em função da temperatura de troca iônica



Figura 5.13-Tenacidade à fratura em função da temperatura de troca



Figura 5.14-Dureza em função da temperatura de troca

5.5 Efeito da troca iônica nos parâmetros de Weibull e de crescimento subcrítico de trincas da porcelana em estudo

A Tabela 5-3 apresenta os parâmetros de Weibull para as condições testadas. Como se pode notar, houve uma diminuição de 46% no valor do módulo de Weibull (m) após a realização da troca iônica, mostrando que os valores de resistência obtidos para este grupo apresentaram uma maior dispersão.

Parâmetro	Sem troca	Com troca
m	13.8 (10.0 a 18.8)	7.4 (5.3 a 10.1)
σ ₀ (MPa)	60.4 (62.2 a 58.5)	136.8 (129.1 a 144.7)

Tabela 5-3: Módulo de Weibull (m) e resistência característica (σ_0) (intervalos de confiança de 95%) em função do grupo experimental (sem e com troca iônica). Obs: temperatura da troca: 470°C

A Figura 5.15 mostra a resistência em função da probabilidade de ruptura da porcelana antes e após a troca iônica. O maior valor de m do grupo sem troca pode ser notado nesta figura pelo fato da curva deste grupo estar mais verticalizada. Cabe ressaltar que, embora a curva do material submetido à troca iônica esteja menos verticalizada comparada à do grupo sem troca, ela se encontra mais deslocada para a direita, indicando que após a realização da troca iônica são obtidos maiores valores maiores de resistência. De fato, a resistência característica (σ_0) do grupo que foi submetido à troca iônica foi significativamente maior (126%) do que a do grupo controle (Tabela 5.3). O melhor desempenho, em termos de valores de resistência, do grupo submetido à troca iônica pode ser notado também na Figura 5.15, já que para uma resistência de 70 MPa as probabilidades de fratura dos grupo com e sem troca são aproximadamente 0 e 100% respectivamente.



Figura 5.15-Probabilidade de fratura em função da resistência à flexão. As linhas tracejadas delimitam o intervalo de confiança de 95% do modulo de Weibull e as linhas contínuas delimitam o intervalo de confiança de 95% combinado de m e σ_0

Na Tabela 5-4 são apresentados os valores médios de resistência para os grupos com e sem troca iônica em função da taxa de tensão utilizada no ensaio de fadiga dinâmica. É possível notar que os valores de resistência dos dois grupos aumentam gradualmente à medida que a velocidade de carregamento (taxa de tensão) torna-se mais elevada e também que após a troca iônica a resistência da porcelana sofreu aumentos que variaram de 91 a 139%, dependendo da taxa de taxa de carregamento utilizada. As médias de resistência de todos os grupos submetidos à troca iônica foram estatisticamente superiores quando comparadas às médias dos grupos que não sofreram troca.

Taxa de tensão	Resistência (MPa)		
(MPa/s)	Sem troca	Com troca	variação (%)
0.01	50,7 ± 5,2 ^d	110,4 ± 11,0 ^b	118
0.1	52,2 ± 5,0 ^{c, d}	124,5 ± 16,6 ^{a, b}	139
1	58,4 ± 4,3 ^{c, d}	130,5 ± 18,2 ^{a, b}	124
10	65,0 ± 4,9 ^{c, d}	136,8 ± 12,2 ^{a, b}	110
100	69,3 ± 4,9 ^c	140,6 ± 13,5 ^a	103
Inerte	83,7 ± 9,7 ^c	160,3 ± 16,2 ^a	91

Tabela 5-4: Médias de resistência ± desvio padrão e variação dos valores encontrados dos grupos sem e com troca iônica em função da taxa de tensão aplicada no ensaio e a condição inerte. Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes (p>0,05). Obs: temperatura da troca: 470°C; Inerte: ensaio a seco com taxa de tensão de 100 MPa/s

A

Tabela 5-5 apresenta os valores calculados para os parâmetros de fadiga dinâmica (n, $\sigma_{f0} e \sigma_{10}$) e as suas variações após a troca iônica. É possível notar que há um aumento de 120% no de σ_{f0} e de 52% no valor de n após a realização da troca iônica. A Figura 5.16 apresenta os dados de resistência à flexão obtidos nas diferentes taxa de tensão aplicadas em todos os espécimes de ambas as condições experimentais (sem e com troca iônica). As Figuras 5.17 e 5.18 apresentam as curvas do tempo de vida do material sem e com troca iônica, respectivamente. Essas curvas foram estendidas até um período superior a 10 anos para estimar a carga de fratura após longos períodos de tempo. A Figura 5.19 apresenta essas duas curvas em um mesmo gráfico, sendo possível notar que o desempenho do material após a troca iônica é superior do que ao do grupo controle. Além de possuir um valor de resistência inicial (σ_{f0}) mais elevado, a degradação da resistência com o passar do tempo é menor no grupo com troca. Assim, ao final de 10 anos, a análise
de regressão indicou que o grupo controle apresentará um valor de resistência de 31,1 MPa. Já para o grupo com troca iônica esse valor será de 90,4 MPa.

Tabela 5-5: Médias \pm desvio padrão e variação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas (n), parâmetro escalar (σ_{f0}) e resistência após dez anos (σ_{10}) em função da condição experimental (sem e com troca iônica). Obs: temperatura da troca: 470°C

Parâmetro	Sem troca	Com troca	Variação (%)
n	24,1 ± 2,5	36,7 ± 7,3	52
σ _{f0} (MPa)	58,1 ± 0,01	127,9 ± 0,01	120
σ ₁₀ (MPa)	31,1	90,4	191



Figura 5.16-Resistência em função da taxa de tensão de ambas as condições experimentais (sem e com troca iônica)



Figura 5.17-Curva de tempo de vida obtida para a porcelana antes da troca iônica



Figura 5.18-Curva de tempo de vida obtida para a porcelana após a troca iônica



Figura 5.19-Curvas de tempo de vida obtidas para ambos os grupos

5.6 Análise fractográfica

As médias de tamanhos críticos obtidos em ambas as condições experimentais estão apresentados na Tabela 5-6. Os valores calculados foram sempre maiores no material sem troca iônica para qualquer taxa de tensão utilizada. É possível perceber que os valores dos tamanhos médios críticos em ambas as condições experimentais foram menores quando taxas de carregamento maiores foram empregadas.

Tabela 5-6: médias de tamanhos críticos calculados para ambas as condições experimentais em função da taxa de tensão aplicada no ensaio de fadiga dinâmica

Taxa de tensão (MPa/s)	Sem troca	Com troca	
100	117,1	71,6	
1	185,4	88,9	
0,01	242,0	95,1	

A Figura 5.20 apresenta superfícies de fratura de espécimes sem e com troca iônica obtidas no ensaio de fadiga dinâmica na velocidade de tensão de 100 MPa/s. É possível perceber que a área referente ao crescimento do defeito é menos profunda no material submetido a troca iônica.



Figura 5.20-Micrografias das superfícies de fratura de espécimes sem e com troca iônica obtidas após o ensaio de fadiga dinâmica: A e B – espécimes sem e com troca iônica, respectivamente, ensaiados a 100 MPa/s; C e D – mesmas micrografias apresentadas anteriormente porém com a região de crescimento subcrítico delimitada

5.7 Comparação de dois métodos para determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas

Os resultados obtidos para a determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas pelo método da fratura por indentação (n_{IF}) são apresentados na Figura 5.21. Nota-se que a velocidade de crescimento das trincas diminui significativamente no material sem troca iônica a partir de 30 horas e no material submetido a esse processo partir de 3 horas. Assim, a análise de regressão para o cálculo de n_{IF} foi feita descartando-se os pontos obtidos após a estabilização do tamanho da trinca (pontos vazados no gráfico da Figura 5.21). Os valores de n_{IF} calculados foram de 17,8 para o material não submetido à troca iônica e 82,6 após a realização desse processo.



Figura 5.21-Curvas obtidos para o cálculo de n_{IF}: A análise de regressão foi realizada descartando-se os tempos nos quais não se observou crescimento das trincas (pontos vazados)

Na figura 5.22 são mostrados os valores de n obtidos para o material sem e com troca iônica em função do método utilizado (IF e fadiga dinâmica). É possível perceber que os valores de n obtidos pelo método IF são maiores para ambas as condições quando comparados aos obtidos pelo método da fadiga dinâmica.



Figura 5.22-Valor do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico dos grupos sem e com troca iônica em função do método utilizado para sua determinação

5.8 Efeito da troca iônica no comportamento de curva R da porcelana em estudo

Os valores de resistência em função da carga de indentação para os grupos sem e com troca iônica são apresentados na Tabela 5-7. É possível perceber que os valores de resistência diminuem com o aumento da carga de indentação em ambas as condições e que o grupo sem troca iônica apresenta valores de resistência menores que os obtidos no grupo com troca iônica independentemente da carga de indentação aplicada.

Cargo do indontoção (kg)	Resistencia (MPa)		
Carga de Indentação (kg) —	Sem troca	Com troca	
Sem indentação	65,0 ± 4,9 ^{b, c}	136,81 ± 12,24 ^a	
0,18	53,4 ± 2,8 ^c	126,60 ± 10,21 ^a	
0,32	57,2 ± 4,4 ^c	112,05 ± 31,41ª	
0,56	50,7 ± 3,3 ^c	83,88 ± 19,81 ^b	
1,00	50,6 ± 10,2 ^c	76,34 ± 13,95 ^b	
3,20	$38,8 \pm 6,7$ ^d	49,09 ± 13,19 ^c	

Tabela 5-7: Resistência ± desvio padrão dos grupos sem e com troca iônica em função da carga de indentação aplicada no ensaio para a determinação do comportamento de curva R

- /--- \

. . .

Os valores obtidos para os parâmetros de resistência α , - β , q e o intervalo dos valores de k dos grupos sem e com troca iônica são apresentados na Tabela 5-8. Esses parâmetros foram determinados para a construção da Figura 5.23.

Tabela 5-8: Valores dos parâmetros α , - β , q e intervalo de k obtidos para os grupos sem e com troca iônica

Grupo	α	-β	q	Intervalo de k (MPa.m ^{1/2})
Sem troca	62,57	-0,12	0,2857	0,371 – 0,515
Com troca	161,50	-0,34	-0.0074	1,240 – 0,804

A Figura 5.23 apresenta a relação entre a carga de indentação e os valores de resistência obtidos para ambas as condições experimentais. Nesta figura, o fato de um material apresentar curva menos verticalizada do que a curva pontilhada de referência (β =0,33) significa que ele apresenta comportamento de curva R. Sendo assim, nota-se que a curva do material sem troca iônica esta menos verticalizada do que a curva de referência (β =0,12), apresentando portanto esse comportamento.

Entretanto, a curva do material com troca iônica foi ligeiramente mais verticalizada (β =0,34) que a curva de referência e portanto, nessa condição experimental o material não apresentou curva R. A figura 5.24 apresenta a relação entre a tenacidade à fratura (K_{Ic}) em função da metade da diagonal da indentação (a). Notase que o material antes da antes da realização da troca iônica apresenta o comportamento curva R uma vez que o valor estimado de K_{Ic} aumenta com o aumento do tamanho indentação. Entretanto, o mesmo comportamento não foi observado no material submetido à troca iônica, já que os valores de K_{Ic} diminuíram com o aumento do tamanho do defeito introduzido. O valor de K_{Ic} para uma metade da diagonal de indentação igual a 1mm para o material sem troca iônica é de 1,08 MPa.m^{1/2}. Já no material submetido à troca iônica esse valor é de 0,25 MPa.m^{1/2}.



Figura 5.23-Resistência à fratura em função da carga de indentação para o material sem e com troca iônica. As curvas sólidas representam a regressão do logaritmo da equação 25. A linha pontilhada possui uma inclinação de -1/3 (β=1/3) e representa um material sem curva R



Figura 5.24-Tenacidade à fratura em função da extensão da trinca (a). As linhas sólidas representam os distintos desempenhos dos materiais frente ao comportamento de curva R. Os segmentos pontilhados mostram a extrapolação alem do limite superior medido na equação 29

6 DISCUSSÃO

O presente estudo mostrou que as temperaturas utilizadas para realizar a troca iônica não alteraram as propriedades mecânicas estudadas, como resistência, tenacidade à fratura e dureza (Tabela 5-2). Esses resultados foram devidos provavelmente à pequena variação de temperatura utilizada neste estudo, a qual não deve ter sido suficiente para causar uma alteração significativa na mobilidade dos íons. Além disso, é possível que, nas temperaturas testadas, os sítios deixados pelos íons sódio já tivessem sido saturados pelos íons potássio, de modo que somente o aumento da taxa de difusão não conseguiu mudar esse estado de saturação ⁽⁶²⁾. Um estudo anterior também mostrou que a resistência à flexão de porcelanas feldspáticas não se alterou quando a temperatura da troca ficou entre 400 e 500 °C, que foi uma faixa de temperatura aproximadamente 100 °C menor do que a Tg dos materiais estudados ⁽²⁾. Da mesma forma, no presente estudo, as temperaturas utilizadas na troca iônica ficaram 100 °C abaixo da Tg da porcelana US, a qual foi estimada em aproximadamente 575 °C. É importante salientar que o fato das diferentes temperaturas testadas não terem influenciado estatisticamente as propriedades mecânicas avaliadas é um sinal de que o método de troca iônica é pouco sensível às variações pertinentes ao operador ou às pequenas descalibrações do forno no qual a troca é executada. Uma vez que não foi observada diferença estatística nas propriedades avaliadas em nenhuma das três temperaturas estudadas, para a realização da troca iônica para os demais ensaios, a

temperatura de 470 °C foi selecionada para os demais ensaios por estar 100 °C baixo da temperatura de transição vítrea do material ⁽⁶⁷⁾.

Como pode ser notado nas Figuras 5.12 e 5.13, tanto a resistência como a tenacidade à fratura da porcelana foram significativamente maiores após a realização da troca iônica. O aumento de 359% no valor da tenacidade a fratura foi muito superior aos encontrados na literatura, os quais variam de 39 a 116% ⁽⁶²⁾. Esse aumento se justifica mais pelo baixo valor de tenacidade a fratura inicial do material (0,57 MPa.m^{1/2}) do que pelo potencial que a troca iônica teve de aumentar porcentualmente essa propriedade. As porcelanas avaliadas na literatura apresentavam valores de tenacidade à fratura antes da troca iônica ao redor de 1,0 MPa.m^{1/2 (62)}.

Com relação à resistência, os resultados mostraram um aumento significativo após a troca iônica tanto no experimento em que se variou a temperatura (aumento de aproximadamente 128% na média de resistência após o processo, Tabela 5-2), como naquele em que se determinou os parâmetros de Weibull (aumento de 126% na resistência característica após o processo, Tabela 5-3). Esses aumentos nos valores de resistência mecânica são compatíveis com os valores reportados para porcelanas feldspáticas reforçadas com leucita que sofreram troca iônica ^(2, 61). O efeito da troca iônica na resistência da porcelana US pode ser mais claramente observado na Figura 5.16, na qual se nota que para ocorrer a fratura de 63,2% dos espécimes após a realização da troca iônica é preciso mais do que o dobro da tensão necessária para fraturar a mesma percentagem de espécimes que não sofreram esse processo.

O aumento da resistência após a troca iônica se deve à criação de uma camada de tensão residual de compressão proveniente da substituição dos íons de

82

sódio pelos íons de potássio ^(44, 71). A ocorrência desse fenômeno pode ser verificada ao se compararem as figuras EDS da matriz vítrea antes e depois da troca (Figuras 5.5 e 5.6), onde é possível se perceber que após a realização da troca iônica ocorre a diminuição e o aumento dos picos de sódio e de potássio, respectivamente. Dessa forma, para que ocorra a fratura do material que sofreu a troca iônica, é preciso que as tensões aplicadas inicialmente superem as tensões de compressão geradas, para que depois se atinja a tensão crítica de fratura, a qual será maior do que aquela medida no material sem troca iônica. O aumento da tenacidade à fratura após a realização da troca iônica também mostra que a tensão residual induzida por esse processo é capaz de inibir a propagação dos defeitos pré-existentes no material. Além disso, é possível notar na figura Figura 5.15 B que as trincas geradas (c) no material que não sofreu troca, independentemente da carga de indentação utilizada, indicando assim que a camada de compressão gerada pela entrada do potássio após a troca evita o crescimento de trincas no material.

Embora tenha sido observado o aumento da resistência (σ_0) após a troca iônica, o valor do módulo de Weibull (m) não seguiu esta mesma tendência. A diminuição de 46% no valor de m, de 13,8 antes da troca iônica para 7,4 após a sua realização, mostra que, embora o material tenha ficado mais resistente após a troca iônica, sua confiabilidade diminuiu consideravelmente. Uma justificativa para a diminuição do valor de m pode ser dada pela pelo fato de que as tensões de compressão são geradas no material de uma forma heterogênea, o que resulta em uma maior variabilidade dos valores de resistência. A geração de tensões de modo heterogêneo ao redor dos defeitos pode ser explicada pela relação entre a profundidade da camada de compressão e os tamanhos de defeitos iniciais

encontrados no material, que variam de 7 a 24 μ m, segundo análise fractográfica. Se considerarmos uma camada de compressão com profundidade média de 10 μ m ⁽⁷⁴⁾, é possível inferir que existam defeitos cuja extensão se encontra totalmente dentro dessa camada assim como outros cujos tamanhos ultrapassam esse limite. Além disso, é possível que defeitos de tamanhos semelhantes estejam localizados em áreas com diferentes gradientes de tensões de compressão.

Ao se analisar conjuntamente esses dois parâmetros, σ_0 e m, é possível inferir que mesmo que o material tenha sua confiabilidade reduzida após a realização da troca iônica, o aumento de sua resistência mecânica é capaz de compensar esse revés. Neste caso dá-se preferência, ao material com uma menor confiabilidade, uma vez que o menor valor de resistência mecânica encontrado após a realização da troca iônica ainda é superior ao maior valor medido no material não submetido a esse processo (Figura 5.15).

Embora a troca iônica tenha sido capaz de aumentar a os parâmetros de resistência mecânica da porcelana estudada, o processo não causa um aumento significativo na dureza superficial do material, o que encontra consonância em estudos anteriores ^(62, 98, 99). Esse achado é bastante positivo uma vez que aumentar a dureza superficial de uma restauração cerâmica implica aumentar o desgaste da coroa do dente antagonista. Uma possível explicação para a falta de efeito endurecedor da troca iônica pode ser dada pela teoria de Mie-Grüneisen ⁽⁹⁸⁾, segundo a qual a entrada de íons potássio na matriz gera uma aproximação dos átomos da matriz ao seu redor, os quais têm a sua energia de ligação aumentada. Como conseqüência, no início, a dureza do material aumenta. Entretanto, após a entrada de uma dada quantidade de íons potássio no material, a aproximação dos átomos da matriz é aumentada ainda mais a ponto de começar a ocorrer uma

repulsão entre eles, diminuindo a energia de ligação e diminuindo a dureza. Como resultado final, após a realização da troca iônica, ocorre um equilíbrio entre os fenômenos de atração e repulsão que levam à manutenção da dureza inicial do material. A fase relacionada ao aumento na energia de ligação respeita uma função linear (y= ax+b), enquanto que a fase relacionada aos fenômenos de repulsão segue uma função quadrática (y=ax2+bx+c) ⁽⁹⁸⁾, onde x é a concentração de potássio e y é a energia de ligação. Dessa forma, no momento em que x atingir uma concentração hipotética igual a 1, os fenômenos de repulsão começarão a ocorrer concomitante aos de aproximação dos átomos.

Uma outra explicação possível para a igualdade estatística dos valores de dureza encontrados nos grupos com troca em relação ao controle, é que para se calcular a tenacidade à fratura e a dureza com uma mesma indentação, foi selecionada uma carga de indentação de 2 kg, já que esta forneceu os melhores padrões de trincas radiais no material submetido à troca. Entretanto, nesta carga, a profundidade média de penetração do indentador foi estimada em $32,8 \pm 0,6 \mu$ m, ultrapassando a camada de compressão criada, estimada em aproximadamente 10 μ m de profundidade ⁽¹⁰⁰⁾. Dessa forma, a dureza medida é pouco influenciada pela camada de compressão. Essas questões já haviam sido reportadas em estudos anteriores ^(62, 99) os quais sugerem que a dureza superficial não e um indicador apropriado para avaliar o efeito da troca iônica devido à dificuldade de se determinar uma carga ideal de indentação ⁽⁹⁹⁾.

A diminuição dos valores de resistência em função da diminuição da de taxa de carregamento era um resultado já esperado ^(36, 43, 44), que pode ser explicado pelo fato de taxas mais lentas fornecerem mais tempo para que ocorra o crescimento dos defeitos, diminuindo a resistência do material. De fato, os espécimes sem troca

iônica carregados em na taxa de 100 MPa/s demoraram em média 0,7 s para fraturar, enquanto que na taxa de 0,01 MPa/s esse tempo foi de 4.981,0 s.

O aumento do valor de n após a realização da troca iônica indica que este processo diminui a susceptibilidade do material ao crescimento subcrítico de defeitos. Assim como para o fenônemo de fratura rápida (ensaios de resistência), a alteração no valor do coeficiente n também é decorrente da criação da camada de compressão gerada na superfície do material. Para que ocorra o crescimento lento dos defeitos pela corrosão hidrolítica na ponta das trincas é necessário que sejam satisfeitas duas condições básicas: presença de água e tensões de tração. Dessa forma, o aumento do valor de n após a troca iônica é um indicativo de que a camada de compressão gerada por esse processo se contrapõe às tensões subcríticas de tração geradas ao redor dos defeitos, evitando assim a sua propagação lenta e estável. A análise fractográfica dos espécimes testados no ensaio de fadiga dinâmica confirmam essa fato, já que considerando-se uma mesma taxa de carregamento, os defeitos medidos nos espécimes sem troca foram maiores do que aqueles medidos nos espécimes com troca.

O aumento do valor de n após a realização da troca iônica tem uma importante implicação no tempo de vida do material como pode ser notado na Figura 5.20, já que a degradação da resistência ocorreu de forma mais acentuada no material sem troca iônica. É importante salientar que a degradação da resistência ocorre de forma mais acentuada nos tempos iniciais (até 1 ano), sendo que a queda não é tão acentuada nos períodos de tempo mais longos (de 1 até 10 anos) ⁽⁴³⁾. Assim, após o primeiro ano é observada uma queda na resistência de 33% no material submetido à troca iônica e de 50% no grupo controle. Já nos 9 anos subseqüentes, é observado um decréscimo de apenas 3% para o grupo com troca

iônica e 5% para o grupo controle. Essa diminuição na taxa de degradação por ser explicada por uma possível saturação que ocorre na corrosão hidrolítica que ocorre no defeito sob tensão, isto é, talvez grande parte do vapor d'água presente na ponta da trinca já tenha reagido com os óxidos metálicos do material, diminuindo assim, a velocidade com que a reação se processa.

A resistência inerte do material é aquela medida sem a interferência da umidade e, por conseguinte, sem a ocorrência de crescimento subcrítico de trincas. De fato, os resultados de resistência inerte foram, aproximadamente, 10% maiores do que aqueles obtidos em ambiente úmido (saliva artificial) na mesma taxa de carregamento constante de 100 MPa/s, o que demonstra o quanto a interação da água com as tensões de tração subcríticas é capaz de degradar a resistência do material por meio da promoção do crescimento subcrítico.

A extrapolação dos resultados de fadiga dinâmica para a realidade clínica deve ser feita com cuidado porque no ambiente oral as tensões às quais estão submetidas as restaurações de porcelana são intermitentes, com tempos e magnitudes variáveis, compondo um cenário bem diferente dos empregados nesse tipo de ensaio. Entretanto, esse tipo de simulação é bastante útil quando se pretende conhecer o desempenho dos materiais frente ao fenômeno de fadiga e quando se pretende ranquear os diferentes materiais disponíveis para a construção de restaurações de porcelana.

Os valores do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico obtido pelo método da fratura por indentação (n_{IF}) foram diferentes dos obtidos no ensaio de fadiga dinâmica. Os valores calculados de n_{IF} para o material não submetido à troca iônica foi 26% menor do que o valor obtido pelo método da fadiga dinâmica. Já após a realização da troca iônica, o valor de n_{IF} é 125% maior. Essa discrepância

entre os valores medidos pelos diferentes métodos já havia sido observado anteriormente ao se determinar os coeficientes de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas de um vidro de silicato de soda-cal em diversos ambientes empregando as mesmas técnicas utilizadas no presente estudo ⁽¹⁰¹⁾. Frente a isso, é possível aventar que embora o método IF seja uma alternativa simples para a determinação do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico, o comportamento de fadiga relacionado à indentação é singular, o que dificulta comparações com resultados obtidos por outros métodos.

Com base na interpretação das Figuras 5.22 e 5.23 e da Tabela 5-8 é possível perceber que a porcelana US, antes da realização da troca iônica, apresenta comportamento de curva R. A presença desse comportamento em porcelanas feldspáticas reforçadas com leucita já havia sido reportada anteriormente ⁽⁵⁾. Esse fenômeno pode ser visualizado na figura 5.23, onde se percebe o aumento do valor de tenacidade à fratura do material concomitante ao aumento do defeito introduzido. Dessa forma, a determinação da tenacidade a fratura do material deixa de ser uma constante e passa a depender do tamanho de defeito criado. Esse fato já foi apontado anteriormente ao se avaliar a tenacidade de fratura de porcelanas por três metodologias diferentes (IF, surface crack in flexure - SCF e; single edge precracked beam – SEPB)⁽⁴⁾. Neste estudo notou-se que os valores de tenacidade das materiais reforçados com leucita variaram de acordo com o método utilizado, e foram maiores no método SEPB, no qual os defeitos introduzidos no material são maiores comparados aos do SCF. Uma possível explicação para esse fenômeno esta na presença não homogênea de cristais de leucita dispersos na matriz vítrea do material. É possível que as partículas de leucita atuem como uma barreira na propagação do trinca e quanto maior for este, mais eficaz esse mecanismo se torna.

88

Isso porque à medida que os defeitos têm seus comprimentos aumentados, aumenta também a suas larguras. Dessa forma, os aglomerados de leucita presentes no material dificultam a propagação dos defeitos seja pelo impedindo da propagação longitudinal da ponta da trinca ou pelo estrangulamento que as partículas causam no crescimento transversal desta.

O ensaio para a determinação da curva R foi realizado em ambiente úmido com taxa de tensão de 10 MPa/s, desta forma, proporcionou-se as condições favoráveis ao crescimento subcrítico dos defeitos É esperado, então, que a curva R obtida para a porcelana US seja menos intensa do que a curva verdadeira deste material, obtida a seco. Entretanto, optou-se por realizar o ensaio em ambiente úmido porque é nesse ambiente que a porcelana será utilizada e a determinação do comportamento de curva R, ainda que menos intenso, nesta condição fornece uma informação mais relevante do que a obtida no ensaio a seco.

Ainda na Figura 5.23, é possível perceber que a porcelana após a troca iônica deixa de apresentar o comportamento de curva R, uma vez que os valores de tenacidade à fratura medidos diminuem com o aumento do tamanho da indentação. PORQUE

É possível perceber na figura 5.22 que, embora o material com sem iônica apresente valores de resistência mais baixos do que os do grupo com troca iônica, a queda da resistência em função do aumento da carga de indentação acontece mais acentuadamente na porcelana após a troca iônica. Esse achado é importante uma vez que torna possível inferir que a troca iônica, apesar de diminuir o crescimento subcrítico de trincas, não é capaz de melhor a desempenho do material frente ao crescimento instável de defeitos. Esse fato pode ser reforçado pelo menor valor de m calculado para o material após a troca iônica, uma vez que é esperado que

89

materiais que possuem curva R apresentem menor dispersão em seus valores de resistência. Uma possível razão para a ausência de curva R no material após a troca iônica é que os defeitos criados pelas cargas mais baixas (0,18 e 0,32 kg) ainda estejam confinados na camada de compressão já que ate' essa carga é observada uma redução de apenas 18% na resistência do material comparado com a situação sem indentação. Isso é próximo ao que é encontrado no grupo sem troca iônica, que apresenta curva R, onde ocorre a redução de 11% do valor de resistência. Entretanto, na carga de indentação seguinte (0,5 kg), o valor de resistência do grupo com troca iônica é 38% menor comparado ao da condição sem indentação. No grupo sem troca iônica, essa redução é de 21%. É possível que nessa carga, a profundidade do defeito gerado no material submetido à troca iônica tenha atingido a zona de tração existente no interior do material logo abaixo da zona de compressão criada pela troca iônica e a partir daí o comportamento de curva R tenha então desaparecido.

7 CONCLUSÕES

I A troca iônica é um mecanismo eficaz para se aumentar propriedades mecânicas como resistência a flexão e tenacidade a fratura. As temperaturas de troca utilizadas nesse estudo não foram capazes de alterar as propriedades mecânicas da porcelana submetida a esse processa, dessa forma, rejeita-se a hipótese I e conclui-se que, uma vez que é conhecida a temperatura de transição vítrea do material, pequenas alterações ao redor de uma temperatura 100°C abaixo dela, não causam efeitos nem positivos nem negativos nas propriedades mecânicas mecânicas

II A troca iônica foi capaz de aumentar a resistência característica do material e o valor do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, entretanto, causou uma maior dispersão dos resultados de resistência diminuindo assim, o modulo de Weibull. Dessa forma, aceita-se parcialmente a hipótese II mas indica-se a realização desse processo pois alem de diminuir o crescimento lento de defeitos, o aumento da resistência após esse processo é capaz de compensar a maior dispersão dos valores de resistência encontrados após a realização da troca iônica

III A troca iônica resultou em valor de n pelo método da fratura por indentação (n_{if}) muito maior do que o obtido pelo método da fadiga dinâmica no material submetido à troca iônica. Já no material sem troca iônica, essa diferença não foi tão pronunciada. Assim, rejeita-se a hipótese III e recomenda-se cautela ao se analisar valores de n obtidos pelo método de fratura por indentação.

IV A porcelana estudada apresenta o comportamento de curva-R, entretanto, este tem seu efeito suprimido após a realização da troca iônica. Dessa forma rejeita-se a hipótese IV e recomenda-se a não realização da troca iônica quando se almeja a permanência do fenômeno de curva-R na porcelana estudada.

REFERÊNCIAS²

- 1. Dunn B, Levy MN, Reisbick MH. Improving the fracture resistance of dental ceramic. J Dent Res 1977;56(10):1209-13.
- 2. White SN, Seghi RR. The effect of ion strengthening time/temperature kinetics on the flexural strength of feldspathic porcelains. Dent Mater 1992;8(5):320-3.
- 3. Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of IPS-Empress porcelain. Int J Prosthodont 1994;7(6):549-53.
- Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda WG, Okada CY, Goldenstein H, Gonzaga CC. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF and SEPB methods. J Am Ceram Soc 2005;88(6):1680-3.
- 5. Fischer H, Rentzsch W, Marx R. R-curve behavior of dental ceramics materials. J Dent Res 2002;8(81):547-551.
- 6. Alexis Duchateau, pharmacist, inventor of porcelain teeth. Rev Odontostomatol 1974;3(5):423-6.
- 7. Kurdyk B. Nicolas Dubois de Chemant and the use of porcelain in dental art. J Hist Dent 1999;47(3):126-8.
- 8. Powers N. Archaeological evidence for dental innovation: an eighteenth century porcelain dental prosthesis belonging to Archbishop Arthur Richard Dillon. Br Dent J 2006;201(7):459-63.
- Ban S, Matsuo K, Mizutani N, Tanikawa H, Kaikawa K, Hasegawa J. Effect of cooling condition on leucite crystals in dental porcelain. Dent Mater 1999;18(2):137-143.
- Cesar PF. Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas [Tese de Doutorado]. São Paulo: Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo; 2002.
- 11. Ong JL, Farley DW, Norling BK. Quantification of leucite concentration using X-ray diffraction. Dent Mater 2000;16(1):20-25.
- 12. Mackert Jr JR, Butts MB, Fairhurst CW. The effect of the leucite transformation on dental porcelain expansion. Dent Mater 1986;2(1):32-36.

² De acordo com estilo Vancouver. Abreviaturas de periódicos segundo a base de dados MEDLINE.

- 13. Mackert Jr JR, Williams AL, Ergle JW, Russell CM. Water-enhanced crystallization of leucite in dental porcelain. Dent Mater 2000;16(6):426-431.
- 14. Mclean JW. The failed restoration: causes of failure and how to prevent them. Int Dental Journal 1990;40(6):354-358.
- 15. Denry IL, Holloway JA, Rosenstiel SF. Effect of ion-exchange on microstructure, strenght and thermal expansion behavior of a leucite-reinforced porcelain. J Dent Res 1998;77(4):583-588.
- 16. Kon M, Kawano F, Asaoka K, Matsumoto N. Effect of leucite crystals on the strength of glassy porcelain. Dent Mater J 1994;13(2):138-47.
- 17. Burke FJT, Watts DC. Fracture resistance of teeth restored with dentinbonded crowns. Quint Int 1994;25(5):335-340.
- 18. Isidor F, Brondum KJ. A clinical evaluation of porcelain inlays. J Prosthet Dent 1995;74(2):140-144.
- 19. Kreulen CM, Creugers NHJ, Meijering AC. Meta-analysis of anterior veneer restorations in clinical studies. J Dent 1998;26(4):345-353.
- Shaini FJ, Shortall ACC, Marquis PM. Clinical performance of porcelain laminate veneers - a retrospective evaluation over a period of 6.5 years. J Oral Rehab 1997;24(8).
- 21. Peumans M, De Munck J, Fieuws S, Lambrechts P, Vanherle G, Van Meerbeek B. A prospective ten-year clinical trial of porcelain veneers. J Adhes Dent 2004;6(1):65-76.
- 22. Smales RJ, Etemadi S. Survival of ceramic onlays placed with and without metal reinforcement. J Prosthet Dent 2004;91(6):548-53.
- 23. Hayashi M, Tsuchitani Y, Kawamura Y, Miura M, Takeshige F, Ebisu S. Eightyear clinical evaluation of fired ceramic inlays. Oper Dent 2000;25(6):473-81.
- 24. Hayashi M, Tsuchitani Y, Miura M, Takeshige F, Ebisu S. 6-year clinical evaluation of fired ceramic inlays. Oper Dent 1998;23(6):318-26.
- 25. Thompson JY, Anusavice KJ, Naman A, Morris HF. Fracture surface characterization of clinically failed all-ceramic crowns. J Dent Res 1994;73(12):1824-1832.
- 26. Quinn JB, Quinn GD, Kelly JR, Scherrer SS. Fractographic analyses of three ceramic whole crown restoration failures. Dent Mater 2005;21(10):920-929.
- 27. Esquivel-Upshaw JF, Anusavice KJ, Young H, Jones J, Gibbs C. Clinical performance of a lithia disilicate-based core ceramic for three-unit posterior FPDs. Int J Prosthodont 2004;17(4):469–475.

- 28. Olsson KG, Furst B, Andersson B, Carlsson GE. A long-term retrospective and clinical follow-up study of In-Ceram Alumina FPDs. Int J Prosthodont 2003;16(2):150-156.
- 29. Kelly JR, Tesk JA, Sorensen JA. Failure of all-ceramic fixed partial dentures in vitro and in vivo: Analysis and modeling. J Dent Res 1995;74(6):1253–1258.
- 30. White SN, Miklus VG, McLaren EA, Lang LA, Caputo AA. Flexural strength of a layered zirconia and porcelain dental all-ceramic system. J Prosthet Dent 2005;94(2):125-131.
- 31. Thompson JY, Anusavice KJ. Effect of surface etching on the flexure strength and fracture toughness of Dicor disks containing controlled flaws. J Dent Res 1994;73(2):505-10.
- 32. Green DJ. An introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge: University Press; 1998.
- 33. ISO. Dental Ceramic. International Standard ISO 6872, International Organization for Standardization 1995.
- 34. Wiederhorn SM. Subcritical crack growth in ceramics. In: Fracture mechanics of ceramics. New York: Plenum Press; 1974. p. 613-46.
- 35. Chadwick RG. Strength-probability-time (SPT) diagram--an adjunct to the assessment of dental materials? J Dent 1994;22(6):364-9.
- 36. Ritter JE. Predicting lifetimes of materials and material structures. Dent Mater 1995;11(2):142-146.
- 37. Sherrill CA, O'Brien WJ. Transverse strength of aluminous and feldsphatic porcelain. J Dent Res 1974;53(3):683-690.
- 38. Southan DE, Jørgensen KD. The endurance limit of dental porcelain. Aust Dent J 1974;19(1):7-11.
- Jones DW. The strength and strengthening mechanisms of dental ceramics. In: McLEAN JW, editor. Dental Ceramics, Proceedings of the First International Symposium on Ceramics. Chicago: Quintessence; 1983. p. 96-98.
- 40. Munz D, Fett T. Ceramics: mechanical properties, failure behavior, materials selection. 1 ed. New York: Springer; 1999.
- 41. Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic materials. J Mater Sci Mater Med 2007.
- 42. Kelly JR. Perspectives on strength. Dent Mater 1995;11(2):103-110.

- 43. Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SD. Dynamic fatigue of feldsphatic porcelain. Dent Mater 1993;9:269-273.
- 44. Fischer H, Marx R. Suppression of subcritical crack growth in a leucitereinforced dental glass by ion exchange. J Biomed Mater Res A 2003;66(4):885-9.
- 45. Chantikul P, Bennison SJ, Lawn BR. Role of grain size in the strength and Rcurve properties os alumina. J Am Ceram Soc 1990;73(8):2419-2427.
- 46. Steinbrech R, Schmeckel O. Crack resistance curves for surface cracks in alumina. J Am Ceram Soc 1988;71(5):271-273.
- 47. Shetty DK, Wang JS. Fracture stability and strength distribution of ceramics that exhibit rising crack-growth resistanca (R-curve) behavior. J Am Ceram Soc 1989;72(7):1158-1162.
- 48. Fischer H, Rentzsch W, Marx R. R-curve behavior of dental ceramic materials. J Dent Res 2002;81(8):547-551.
- 49. O'Donnell HL, Readey MJ, Kovar D. Effect of glass additions on the indentation-strength behavior of alumina. J Am Ceram Soc 1995;78(4):849-856.
- 50. Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. Phil Trans Series A 1920;221:163-198.
- 51. Irwin GR. Analysis of stresses and strains near the end of crack transversing a plate. J Appl Mech 1957;24:361-64.
- 52. Odo GY, Nogueira LN, Lepienski CL. Ionic migration effects on the mechanical properties of glass surfaces. J Non-Crys Solids 1999;247:232-236.
- 53. Seha Mirkelam M, Pamuk S, Balkaya MC, Akgungor G. Effect of Tuf-Coat on Feldspathic porcelain materials. J Oral Rehabil 2005;32(1):39-45.
- 54. Kistler SS. Stresses in glass produced by non-uniform exchange of monovalent ions. J Am Ceram Soc 1962;45(2):215-219.
- 55. Southan DE. Strengthening modern dental porcelain by ion exchange. Aust Dent J 1970;15:507-510.
- 56. Varshneya AK. Physical properties of ion-exchanged and melt-processed glasses differ. Glass Researcher 2001;10(2):21-27.
- 57. Anusavice KJ, Shen C, Lee RB. Strengthening of feldspathic porcelain by ion exchange and tempering. J Dent Res 1992;71:1134-1138.

- 58. Anusavice KJ, Shen C, Vermost B, Chow B. Strengthening of porcelain by ion exchange subsequent to thermal tempering. Dent Mater 1992;8(3):149-152.
- 59. Anusavice KJ. Phillips' Science of Dental Materials. Philadelphia: W. B. Saunders; 2003.
- 60. Ban S, Matsuo K, Iwase H, Kaikawa K, Hasegawa J. Lattice parameter changes of leucite by incorporation of various cations substituted for potassium. Dent Mater J 1999;18(4):385-394.
- 61. Seghi RR, Crispin BC, Mito W. The effect of ion exchange on the flexural strenght of feldsphatic porcelains. Int J Prosthodont 1990;3:130-134.
- 62. Seghi RR, Denry I, Brajevic F. Effects of ion exchange on hardness and fracture toughness of dental ceramics. Int J Prosthodont 1992;5:309-314.
- 63. O'Brien WJ. Strengthening mechanisms of current dental porcelains. Compend Contin Educ Dent 2000;21(8):625-630.
- 64. Schulze G. Experiments relating to the diffusion of silver into glass. Ann Phys 1913;40:335-367.
- 65. Ohi N, Ohno K, Kamohara H. Method os strengthening dental restorative material. US Patent 4,550,030 1985.
- 66. Ohno K, Ohi N, Kamohara H. Method for strengthening porcelain tooth. US Patent 4,546,006 1985.
- 67. Zijlstra AL, Burggraaf AJ. Fracture phenomena and strenght properties of chemically and physically strengthned glass. II. Strength and fracture behavior of chemically strengthened glass in connection with the stress profile. J Non-Crys Solids 1969;1:163-185.
- Fischer H, Tinschert J, Marx R. Steigerung der Beanspruchbarkeit vollkeramischer Brücken durch Ionenaustaschverfahren. Dtsch Zahnarztl Z 1999;54:321-324.
- 69. Giordano RA, Campbell S, Pober R. Flexural strength of feldspathic porcelain treated with ion exchange, overglaze, and polishing. J Prosthet Dent 1994;71(5):468-472.
- 70. Mirkelam MS, Pamuk S, Balkaya MC, Akgünör G. Effect of Tuf-Coat on feldspathic porcelain materials. J Oral Rehab 2005;32:39-45.
- 71. Fischer H, Brehme M, Marx R. Effect of ion exchange of glazed dental glass ceramics on strenght parameters. J Biomed Mater Res 2005;72A:175-179.
- 72. Jones DW. The strength and strengthening mechanisms of dental ceramics. In: McLEAN JW, editor. Dental Ceramics, Proceedings of the First

International Symposium on Ceramics. Chicago: Quintessence; 1983. p. 130-135.

- 73. Piddock V, Qualtrough AJ, Brough I. An investigation of an ion strengthening paste for dental porcelains. Int J Prosthodont 1991;4(2):132-7.
- 74. Piddock V, Qualtrough AJE, Slevin A, Fernandes JC. Lithium ionstrengthening of dental porcelain. Int J Prosthodont 1995;8(3):280-284.
- 75. Chisholm RS, Sleighter GE, Ernsberger FM. Method of strengthening glass by ion exchange and article made thereform. US Patent 3,287,201 1966.
- Denry IL, Rosenstiel SF, Holloway JA, Niemiec MS. Enhanced chemical strengthening of feldspathic dental porcelain. J Dent Res 1993;72(10):1429-33.
- 77. Holloway JA, Denry IL, Rosenstiel SF. Surface layer characterization after dual ion exchange of a leucite-reinforced dental porcelain. Int J Prosthodont 1997;10(2):136-41.
- 78. Helfferich F. Ion Exchange. New York: McGraw Hill; 1962.
- 79. Sendt A. Ion exchange and diffusion precesses in glass. In: Glass Tech.-Technical Papers of the VI Int. Cong. on Glass. New York: Plenum Press; 1962. p. 307-332.
- 80. Cannon WR, Langdon TG. Review creep of ceramics. Part 2. An examination of flow mechanisms. J Mat Sci 1988;23(1):1-20.
- 81. Asaoka K, Kon M, Kuwayama N. Viscosity of dental porcelains in glass transition range. Dent Mater J 1990;9(2):193-202.
- 82. ASTM. C 1161 Flexural strength of advanced ceramics ate ambient temperature. American Society for Testing Materials 2002.
- 83. Barbosa VC, Breitschaft AMS. Um aparato experimental para o estudo do princípio de Arquimedes. Rev Bras Ens Fis 2006;28:115-122.
- 84. JIS. Testing methods for elastic modulus of high performance ceramics no. JIS-R 1602. Japanese Industrial Standard 1986:216.
- 85. Callister Jr WD. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5 ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora; 2002.
- 86. ASTM Designition. Standard test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramics substrates. In. Philadelphia, PA: American Society for Testing Materials; F394-78; (Reapproved 1991). p. 313-317.
- 87. Shetty DK, Rosenfield AR, McGuire P, Bansal GK, Duckworth WH. Biaxial fracture test for ceramics. J Am Ceram Soc 1981;64(1-4).

- Smith RL, Sandland GE. An accurate method of determining the hardness of metals, with particular reference to those of a high degree of hardness. Proc Inst Mech Eng 1992;1:623-641.
- 89. Lawn BR, Marshall DB. Hardness, toughness and brittleness: an indentation analysis. J Am Ceram Soc 1979;62:347-350.
- 90. Lawn BR, Evans AG, Marshall DB. Elastic/plastic indentation damage in ceramics: the median/radial crack system. J Am Ceram Soc 1980;63:574-581.
- 91. ASTM. C 1368-00 Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature. Annual Book of ASTM 2001;15:1-9.
- 92. Weibull W. A statistical distribuition of wide applicability. J Appl Mechan 1951;18:293-297.
- 93. Weibull W. A statistical theory of the strenght of materials. Swed Inst Eng Res 1939;151:1-45.
- 94. ASTM. C1239 Reporting uniaxial strength data and estimating Weibull distribution parameters for advanced ceramics. American Society for Testing Materials 2000.
- 95. DD ENV 843-5. Advanced technical ceramics monolithic ceramis mechanical tests at room temperature: Part 5. Statistical analysis. British Standards Institution 1997.
- 96. Gupta PK, Jubb NJ. Post-indentation slow growth of radial cracks in glasses. J Am Ceram Soc 1981;64(2):112-114.
- 97. Krause Jr. RF. Rising fracture toughness from bending strength of indented alumina beams. J Am Ceram Soc 1988;71(5):338-343.
- 98. Fischer H, Maier HR, Marx R. Improved reliability of leucite reinforced glass by ion exchange. Dent Mater 2000;16:120-8.
- 99. Kawai K, Inoue M, Tsuchitani Y. Effect of ion-exchange treatment on mechanical properties of new dental ceramics. Am J Dent 2003;16:347-50.
- 100. Wachtman JB. Highlights of progress in the science of fracture of ceramics and glass. J Am Ceram Soc 1974;57(12):509-519.
- 101. Choi SR, Salem JA. Slow crack growth of indent cracks in glass with and without applied stress. Mater Sci Engn A 1992;149(2):259-264.

Livros Grátis

(<u>http://www.livrosgratis.com.br</u>)

Milhares de Livros para Download:

Baixar livros de Administração Baixar livros de Agronomia Baixar livros de Arquitetura Baixar livros de Artes Baixar livros de Astronomia Baixar livros de Biologia Geral Baixar livros de Ciência da Computação Baixar livros de Ciência da Informação Baixar livros de Ciência Política Baixar livros de Ciências da Saúde Baixar livros de Comunicação Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE Baixar livros de Defesa civil Baixar livros de Direito Baixar livros de Direitos humanos Baixar livros de Economia Baixar livros de Economia Doméstica Baixar livros de Educação Baixar livros de Educação - Trânsito Baixar livros de Educação Física Baixar livros de Engenharia Aeroespacial Baixar livros de Farmácia Baixar livros de Filosofia Baixar livros de Física Baixar livros de Geociências Baixar livros de Geografia Baixar livros de História Baixar livros de Línguas

Baixar livros de Literatura Baixar livros de Literatura de Cordel Baixar livros de Literatura Infantil Baixar livros de Matemática Baixar livros de Medicina Baixar livros de Medicina Veterinária Baixar livros de Meio Ambiente Baixar livros de Meteorologia Baixar Monografias e TCC Baixar livros Multidisciplinar Baixar livros de Música Baixar livros de Psicologia Baixar livros de Química Baixar livros de Saúde Coletiva Baixar livros de Servico Social Baixar livros de Sociologia Baixar livros de Teologia Baixar livros de Trabalho Baixar livros de Turismo