



PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO PARA  
APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Alessandro Augusto Concelos Lourenço

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais, COPPE, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica e de Materiais.

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Rio de Janeiro  
Outubro de 2008

PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO PARA  
APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Alessandro Augusto Concelos Lourenço

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO CORPO DOCENTE DO INSTITUTO  
ALBERTO LUIZ COIMBRA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA DE  
ENGENHARIA (COPPE) DA UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO  
COMO PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO  
GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS EM ENGENHARIA METALÚRGICA E DE  
MATERIAIS.

Aprovada por:

---

Prof. Tsuneharu Ogasawara, DSc.

---

Prof. Flavio Teixeira da Silva, DSc.

---

Prof. Eduardo Moreira da Silva, DSc.

RIO DE JANEIRO, RJ - BRASIL

OUTUBRO DE 2008

Lourenço, Alessandro Augusto Concelos

Produção, processamento e caracterização de espinélio para aplicação odontológica/Alessandro Augusto Concelos Lourenço. - Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2008.

X, 78 p. 29,7 cm

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Dissertação (mestrado) - UFRJ/COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2008.

Referências Bibliográficas: p. 74-79

1. Espinélio. 2. Caracterização de cerâmicas
3. Vidro de lantânio. I. Ogasawara, Tsuneharu. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

## **DEDICATÓRIA**

À minha filha Luíza Maria e minha esposa Tatianne Maria por entenderem minha ausência, tanto física, quanto psicológica, durante essa longa jornada. Vocês justificam qualquer esforço.

O caminho que trilho é sempre aquele que julgo ser o melhor para vocês e, com isso, o melhor para mim também. Amo vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Aos meus pais por todos esses anos de apoio incondicional em todas as etapas da criação de um filho e por me ensinar que a vida é algo além da mera luta pela sobrevivência.

Ao meu irmão Ney Júnior pela ajuda inconsciente fazendo-me rir com seu bom humor sempre que nos encontrávamos.

Ao professor Tsuneharu Ogasawara por me “adotar” como orientando fazendo com que este trabalho chegasse ao fim com todas as tarefas concluídas. Também por sua incondicional confiança depositada e todas as prerrogativas que a palavra orientador pode oferecer.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Glória Dulce de Almeida Soares, Luís Henrique de Almeida, Luís Marcelo M. Tavares, Maria Cecília S. Nóbrega e Flávio Teixeira da Silva, pelos ensinamentos oferecidos para que fosse possível o desenvolvimento de toda a minha pesquisa.

À CAPES pelo suporte financeiro.

Ao grande amigo , Joel Sena Sales Junior pela constante disposição em ajudar, pelo tratamento estatístico dos dados, pelas aulas de madrugada e principalmente pela sincera amizade em todos os momentos da minha vida.

Aos colegas Renato Macedo Soares e Adriana Braga que se tornaram amigos ao longo do curso trazendo constantemente palavras de incentivo e positivismo.

Ao colega e amigo Geovanio Lima de Oliveira por seu altruísmo impressionante, sempre disposto a ajudar qualquer um que necessite de ajuda.

Ao técnico e amigo Leonardo Moraes dos Santos pela ajuda imensurável ao longo de toda a parte experimental da pesquisa. Sem ele, nada da parte experimental da minha tese teria sido concluída. Seu papel na criação de um ambiente de trabalho harmônico e descontraído foi também fundamental.

Ao Professor Marcos Lopes Dias (IMA) pela ajuda na realização da difração de Raios-X.

Aos funcionários do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, em especial o Francisco de Assis Lima de Souza Júnior pela constante disposição e boa vontade em me ajudar.

Aos amigos Alberto Lima dos Santos e André Ramiro da Silva pela ajuda na confecção de alguns gráficos.

À amiga Ingrid Russoni pelo constante incentivo para que eu extraísse de mim o melhor.

Ao SOF pelos momentos de descontração.

Aos demais amigos não relacionados nominalmente aqui, pela contribuição direta ou indireta a esta minha obra.

Resumo da Dissertação apresentada à COPPE/UFRJ como parte dos requisitos necessários para a obtenção do grau de Mestre em Ciências (M.Sc.)

PRODUÇÃO, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE ESPINÉLIO PARA  
APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Alessandro Augusto Concelos Lourenço

Outubro/2008

Orientador: Tsuneharu Ogasawara

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

Esta pesquisa teve por objetivo produzir, através da síntese pelo método da mistura de pós, um espinélio aluminato de magnésio sinterizado, para aplicação dentária via CAD-CAM, caracterizando-o quanto à microestrutura e resistência a flexão. Para isso, pós de alumina e de magnésia, em proporção estequiométrica (71,8%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 28,2%MgO) foram misturados com 5% em peso de ligantes PVA e PEG, homogeneizados em moinho de bolas durante 12 horas, desaglomerado por meio de uma tela de peneira de 0,210mm de abertura e, a seguir, submetido à prensagem uniaxial dando discos (pressão entre 54 a 221,96 MPa) e placas (pressão entre 63 e 83 MPa). Estes compactados foram isostaticamente prensados com pressão de 186,03 MPa e sinterizados nas temperaturas de 1500, 1600 e 1700°C, dando origem aos produtos dos grupos I, II e III, respectivamente. Difração de raio-X foi usada para confirmar a presença da fase espinélio nos três diferentes grupos. Determinou-se e comparou-se a densidade e a resistência à flexão das amostras dos três grupos, sendo que as do grupo III, tiveram ainda módulo de elasticidade e microdureza Vickers determinados. Infiltrou-se vidro de lantânio em amostras representativas dos três grupos. Segundo a ANOVA realizada para os valores de resistência à flexão, houve diferença estatística entre os três grupos; portanto entre o grupo II e III, segundo o teste t de Student, o valor  $p=0,087$  indicou fraca evidência estatística de diferença entre estes dois grupos. Variação na temperatura de sinterização influenciou na infiltração de vidro.

Abstract of Dissertation presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Master of Science (M.Sc.)

MANUFACTURING, PROCESSING AND CHARACTERIZATION OF SPINEL FOR  
DENTISTRY APPLICATION

Alessandro Augusto Concelos Lourenço

October/2008

Advisors: Tsuneharu Ogasawara

Department: Metallurgical and Materials Engineering

This work intended to manufacture magnesium aluminate spinel by using the standard powder mixing method in order to use it for CAD-CAM dental application, and to carry out its structural and flexural strength characterization. Alumina and Magnesia powders in stoichiometric proportion were mixed with 5wt% of PVA and PEG binders, and then homogenized in a ball mill for twelve hours. The material was deagglomerated in an 0.21mm mesh size and then pressed uniaxially to produce both discs (54-221MPa) and plates (63-83MPa). These preforms were then isostatically pressed with 186MPa, and sintered at three different temperatures: 1500°C (group I), 1600°C (group II) and 1700°C (group III). X-ray diffraction allowed to detect the spinel phase in the samples of all groups. The density and the flexural strength were determined; In the samples of group III the elasticity modulus and Vickers hardness were also determined. Lanthanum glass was infiltrated into samples from all of three groups. An ANOVA analysis showed the existence of a statistically significant difference between the flexural strength among groups, and a t-Student test was done between groups II and III, indicating a  $p=0.087$  weak difference evidence between these two groups. Also, the change of the sintering temperature influenced the glass infiltration extent.



## SUMÁRIO

<b>1-Introdução;</b>	01
<b>2-Revisão Bibliográfica;</b>	03
2.1-Materiais Cerâmicos e a Odontologia;	03
2.2- Classificação das Cerâmicas Dentais;	04
2.3- Atribuições científicas das propriedades do Espinélio;	06
2.4- Processamento do espinélio aluminato de magnésio;	08
2.5- Sistema In Ceram® Spinell;	12
2.6- Infiltração de Vidro de óxido de Lantânio;	15
<b>3-Materiais e Métodos;</b>	17
3.1-Materiais;	17
3.2-Metodologia de análise;	19
3.2.1- Caracterização dos pós de alumina e magnésia;	19
3.2.1.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia;	19
3.2.2- Preparação do corpo verde;	19
3.2.2.1- Homogeneização das composições;	19
3.2.2.2- Secagem e desaglomeração das composições de Alumina e magnésia homogeneizadas;	20
3.2.2.2.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia homogeneizados;	21
3.2.2.2.2- Distribuição Granulométrica dos pós homogeneizados;	22
3.2.2.2.3- Medida da densidade dos pós homogeneizados;	22
3.2.2.3- Prensagem uniaxial e isostática;	23
3.3- Sinterização;	25
3.3.1- Queima de ligantes;	26
3.3.2- Sinterização variando patamares(temperaturas);	27
3.4- Caracterização dos corpos sinterizados;	30
3.4.1- Análise Microestrutural (MEV);	31
3.4.2- Análise por Difração de Raios X;	32
3.4.3- Determinação das densidades;	32
3.4.4- Análise dos ensaios mecânicos;	35
3.4.4.1- Ensaio de módulo de elasticidade;	35
3.4.4.2- Ensaio de microdureza Vickers;	37
3.4.4.3- Ensaio de resistência à flexão;	38
3.5- Infiltração de vidro de lantânio;	39

3.5.1-Análise microestrutural qualitativa (MEV);	40
3.5.2-Análise microestrutural quantitativa (EDS);	41
<b>4-Resultados e discussão;</b>	42
4.1- Caracterização dos pós de alumina e magnésia;	42
4.1.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia;	42
4.1.2- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia homogeneizados;	43
4.1.3- Distribuição Granulométrica dos pós homogeneizados;	44
4.1.4- Medida da densidade dos pós homogeneizados;	45
4.1.5- Medida de densidade dos corpos a verde e no estado sinterizado;	46
4.1.5.1- Medida de densidade geométrica (Volumétrica);	46
4.1.5.2 – Medida de densidade aparente ou de Arquimedes;	49
4.1.6- Análise Microestrutural dos corpos Sinterizados(MEV);	49
4.1.7- Difração de Raios X dos corpos sinterizados;	50
4.2 – Analise dos resultados dos ensaios mecânicos:	52
4.2.1- Ensaio módulo de elasticidade;	52
4.2.2- Ensaio Microdureza Vickers;	53
4.2.3- Ensaio de resistência à flexão;	53
4.3 – Infiltração de Vidro de Lantânio;	57
4.3.1 – Microanálise quantitativa (MEV)	57
4.3.2 – Microanálise qualitativa (EDS)	60
<b>5- Conclusões;</b>	72
<b>6- Sugestões para trabalhos futuros;</b>	73
<b>7- Referências Bibliográficas.</b>	74

## 1. INTRODUÇÃO

Nos tempos de hoje, com o anseio muito apelativo da estética, as cerâmicas dentárias têm se tornado cada vez mais usuais na Odontologia, pois dificilmente outro material consegue reproduzir com fidelidade a beleza e a naturalidade dos dentes [1]. Também possuem maior resistência à abrasão quando comparadas aos metais e compósitos, baixa condutividade térmica e elétrica [2], porém, são suscetíveis à fratura frágil em tensões relativamente baixas [3]. Além da estética, as cerâmicas dentárias possuem biocompatibilidade, estabilidade química, resistência mecânica e alta resistência ao desgaste [4].

Após o surgimento do primeiro dente de porcelana em 1789, patenteado por um farmacêutico francês (Duchateau), as reconstruções dentárias por coroas metalocerâmicas tiveram seu início em meados de 1960, e desde então elas praticamente substituíram as coroas metálicas, que vigoraram até pouco tempo atrás [5]. Até o surgimento da odontologia adesiva e dos sistemas de cerâmicas reforçadas, avançou-se tecnologicamente viabilizando, nos dias atuais, o uso das restaurações totalmente cerâmicas que apresentam resistência mecânica superior à feldspática, possibilitando a confecção desde elementos unitários até pontes fixas de três ou quatro elementos [6]. Assim, a tecnologia das cerâmicas odontológicas tem se desenvolvido rapidamente no sentido de reduzir a contração de sinterização e aumentar a resistência mecânica com a manutenção das propriedades óticas e estéticas.

O aumento da resistência à fratura frágil das cerâmicas inclui desde a sua fusão com o metal até a confecção de núcleos de cerâmica reforçados combinados com uma cerâmica estética aplicada sobre os mesmos. Dentre estes núcleos de cerâmica reforçados encontram-se os núcleos de espinélio, que vem como uma alternativa ao núcleo de alumina quando há o esverdeamento da coroa final do dente, deixando aquém a estética desejada, sendo o sistema In-Ceram® Spinell (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) um sistema cerâmico empregado em situações onde a translucidez é a característica mais exigida. Nesse sistema, o espinélio é processado pela técnica da colagem por barbotina e

posteriormente sinterizado, dando origem a uma subestrutura porosa. Uma alternativa para a colagem por barbotina é a técnica oferecida pelo Cerec Vitablocs, que consiste basicamente em blocos pré sinterizados para usinagem através do sistema CAD-CAM [7]. Esses blocos, depois de fresados, recebem infiltração de vidro de lantânio, melhorando a sua resistência à flexão e a resultante infraestrutura de In-Ceram® Spinell exibe adequada translucidez [8]. Após polimento e jateamento, a subestrutura infiltrada é recoberta com uma porcelana feldspática para conferir-lhe forma, função e estética de um dente natural [9].

Uma das etapas do processamento de materiais por tecnologia do pó cerâmico que define as propriedades estruturais finais de uma peça cerâmica, como porosidade, tamanho e distribuição de grãos e fases presentes é a sinterização. Dessa maneira, a presente pesquisa, através de análises comparativas com o sistema comercial In-Ceram® Spinell (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha), teve o intuito de processar (sintetizar), utilizando o método da mistura de pós, o espinélio aluminato de magnésio, bem como definir alguns parâmetros do processamento deste espinélio, avaliando os efeitos das temperaturas de sinterização na porosidade dos blocos e infiltrabilidade de vidro de óxido de lantânio nessas diferentes porosidades caracterizando desde os pós precursores até, mecanicamente, os corpos de provas gerados de todo processamento. O objetivo foi conseguir fabricar preformas (blocos) de espinélio passíveis de fresagem por CAD-CAM, visando uma possível nacionalização, reduzindo assim o seu custo.

## 2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

### 2.1 Materiais Cerâmicos e a Odontologia

Nas últimas décadas, especialmente após a segunda guerra mundial, muitas cerâmicas novas foram desenvolvidas pela engenharia, denominadas por cerâmicas de engenharia ou cerâmicas avançadas [10]. Esses novos materiais foram criados a partir de matéria-prima de alta pureza, com atmosferas controladas e diversos outros parâmetros científicos que as tornam materiais de alta tecnologia, destacando-se na odontologia: zircônia, alumina e o espinélio. Cerâmicas do tipo espinélio têm propriedades excelentes, sustentadoras da sua aplicação industrial: alto ponto de fusão (2135°C), grande estabilidade em baixas e altas temperaturas, baixa condutividade térmica, alta resistência aos ácidos, dentre outras. Por isso, o espinélio é largamente utilizado como material refratário em fornos industriais e para uso como material de resistência à corrosão em cadinhos [11]. Paralelamente ao seu uso industrial, são utilizadas cerâmicas na odontologia há quase 200 anos, no início, o seu uso era empírico considerando apenas a estética natural de algumas porcelanas. Considera-se como início do uso de materiais cerâmicos na odontologia, a aplicação de cerâmicas em dentes utilizados para a confecção de próteses totais no século XIII. Em 1903, o Dr. Charles Land foi pioneiro a produzir uma das primeiras próteses unitárias cerâmicas na odontologia utilizando uma porcelana feldspática de alta temperatura de fusão, que resultou numa prótese estética, porém muito frágil [3], pois a baixa resistência à tração (20 a 40 MPa) [12] tornava este material muito frágil, sinalizando assim que deveria existir uma subestrutura que desse suporte ao casquete estético. A partir daí começou-se a utilizar um casquete metálico com aplicação da porcelana estética sobre o metal compensando a baixa resistência mecânica, resultando as restaurações metalocerâmicas.

O anseio por restaurações totalmente cerâmicas que tivessem sucesso mecânico, além de estético, em conjunto com toda a tecnologia adquirida nas décadas finais do século passado fez com que um número grande de cerâmicas dentárias fossem criadas, assim como diversas formas de processá-las (sistemas). Em meados da década de 1980, surgiram os

blocos cerâmicos pré-fabricados e sua combinação com o sistema CAD-CAM (computer aided design - computer aided machining) que propiciaram novas possibilidades para o uso da cerâmica na odontologia [13, 14]. Dentre os tipos de blocos utilizados, incluem-se os do sistema In-Ceram®, introduzido em 1987 por Sadoun, consistindo de um material cerâmico à base de  $Al_2O_3$  que, após ser sinterizado, é infiltrado por vidro, melhorando suas propriedades mecânicas. Tal sistema é disponível em três formas: Alumina, Espinélio e Zircônia.[15]

Nos anos próximos a 1990, houve a inovação do mercado de cerâmicas odontológicas com um vidro ceramizado prensado denominado IPS Empress® (Ivoclar/Vivadent), que é uma cerâmica vítrea moldável pela injeção sob pressão a quente, com reforço de cristais de leucita nucleados por meio de cristalização superficial. Sendo assim, a referida vidrocerâmica possui excelente resistência à flexão e indica seu uso em dentes posteriores. O material restaurador é composto por pastilhas de cerâmica vítrea parcialmente pré-ceramizadas pelo fabricante e processadas em laboratório [16]. Surgiu nessa mesma época, a IPS-Empress® 2 (Ivoclar/Vivadent) que é uma cerâmica vítrea contendo o dissilicato de lítio ( $Li_2O.2SiO_2$ ) como fase cristalina principal e uma segunda fase cristalina composta por ortofosfato de lítio ( $Li_3PO_4$ ) [3, 17, 18].

Depois de IPS Empress® 2, outras cerâmicas mais resistentes mecanicamente foram desenvolvidas, citando-se a Procera® All Ceram (Nobelpharma), que é uma cerâmica aluminizada para núcleo sinterizado, prensada e usinada; a In-Ceram® Alumina, cerâmica infiltrada por vidro; a In-Ceram® Zircônia, uma cerâmica de alumina-zircônia parcialmente sinterizada e infiltrada por vidro; a Lava®, bloco de zircônia para núcleo confeccionado pelo sistema CAD-CAM; e a Cercon®, uma cerâmica de zircônia pré-sinterizada, usinada em um tamanho maior no estado pré-sinterizado, baseado na digitalização de um padrão de cera. Os sistemas Cerec®, Cerec® 2 e Cerec® 3 são análogos ao de Cercon® [3].

## **2.2 Classificação das Cerâmicas Dentais**

As cerâmicas dentárias podem ser classificadas em função tanto da composição química quanto do método de processamento[19, 51]. As composições atualmente em uso são[51]: vidrocerâmicas (dissilicato de lítio, leucíticas, micáceas), alumina, zircônia e

espinélio. Em função do método de conformação as cerâmicas dentárias classificam-se em [51]: moldadas pela injeção sob pressão a quente, moldadas por colagem em barbotina e sinterizadas, moldadas por colagem em barbotina/sinterizada/usinada, moldada pela injeção sob pressão a quente e usinada por CAD-CAM, densamente sinterizadas e usinadas por CAD-CAM, usinadas por CAD-CAM a verde e sinterizada, parcialmente sinterizada/usinada por CAD-CAM/infiltrada com vidro, parcialmente sinterizada e infiltrada com vidro, moldadas por fusão/fundição e usinadas por CAD-CAM.

Numa visão resumida, cerâmicas dentárias são: vidrocerâmicas (feldspáticas, leucíticas, micáceas, e de dissilicato de lítio) e cerâmicas cristalinas (zircônia, alumina e espinélio); Os métodos de processamento de cerâmicas dentárias são: Moldagem por injeção sob pressão a quente, sinterização parcial e infiltração de vidro e usináveis pela técnica CAD-CAM.

### 2.3- Atribuições Científicas das Propriedades do Espinélio

O termo espinélio é usado para designar uma série de minerais de estrutura cúbica encontrado na natureza principalmente com calcáreo e dolomita (Figura 2.1), e algumas vezes com o granito ou como sedimentos na areia. Os cristais de espinélio são incolores ou coloridos, cristalinos, transparentes ou até mesmo opacos, tendo geometria cúbica com a tendência de formação conjunta e, dependendo dos íons metálicos adicionados, o espinélio pode ter diferentes colorações [20].



Figura 2.1 - Espinélio natural [20]

A alta resistência mecânica, boa resistência química, alta translucidez e baixa condutividade elétrica, fazem do espinélio um material interessante para a tecnologia de reconstrução dentária; um campo no qual a qualidade estética é requerida [20].

Até hoje, bons resultados têm sido encontrados neste campo utilizando-se o Sistema In Ceram<sup>®</sup> que, da mesma maneira como acontece com os pós de Alumina e de Zircônia, viabiliza o uso do Espinélio como material base do casquete (infra-estrutura ou subestrutura).

Pelo diagrama de fases do sistema  $MgO-Al_2O_3$ , Figura 2.2, o espinélio estequiométrico é encontrado na composição igual a 71,8% (em peso) de  $Al_2O_3$  e 28,2% (em peso) de  $MgO$ . Embora o espinélio estequiométrico seja a fase estável em temperaturas inferiores a  $1000^{\circ}C$ , existe o espinélio solução sólida, em altas temperaturas (sobretudo acima de  $1400^{\circ}C$ , onde é possível um grande enriquecimento da espécie tanto em alumina



quanto em magnésia, havendo uma área de predominância da solução sólida espinélica abrangendo desde 45 mol% de alumina até 80 mol% de alumina a 1850°C). Assim, uma mistura alumina (ou magnésia) a um espinélio estequiométrico é dotada de uma força motriz de sinterização adicional em relação àquela referente à energia livre superficial associada à sinterização do espinélio estequiométrico (trata-se de sinterização com reação química). O espinélio estequiométrico funde-se a 2135°C, de modo que (pela regra empírica de sinterização) a temperatura mínima de sinterização é de 1275°C (correspondente a 60% da temperatura de fusão do espinélio estequiométrico) e a temperatura máxima de sinterização é de 1922°C (90% da temperatura de fusão do espinélio estequiométrico). Observe que em toda essa faixa de temperatura de sinterização há solução sólida mais rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do que o espinélio estequiométrico. Acima de 1500°C existe também solução sólida mais rica em  $\text{MgO}$  do que espinélio estequiométrico.

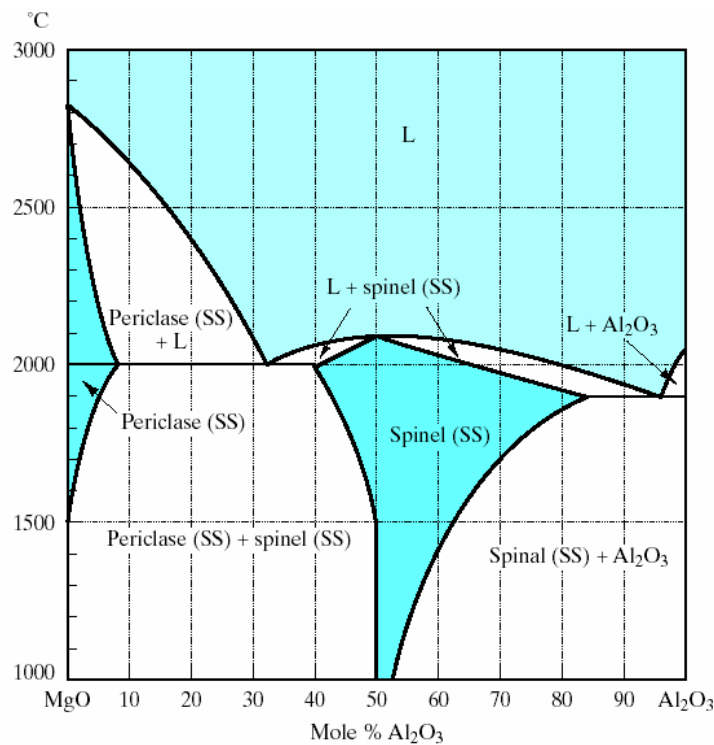


Figura 2.2 - Diagrama de fases MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – [21]

## 2.4- Processamento do Espinélio Aluminato de Magnésio

Convencionalmente, o pó de espinélio  $MgAl_2O_4$  é preparado pelo processo de reação no estado sólido usando óxido de magnésio ( $MgO$ ) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como materiais de partida. Neste processo, a mistura é calcinada a altas temperaturas como 1400-1600°C. O óxido de alumínio pode ser calcinado antes da mistura [22], para variar a reatividade da alumina. Tem-se feito esforço para sintetizar  $MgAl_2O_4$  a temperaturas menores. Esse objetivo tem sido alcançado pelo uso de processos via síntese química, especialmente co-precipitação química e processos sol-gel, no qual a fase espinélio é formada em temperaturas de 700°C. Reportou-se que  $MgAl_2O_4$  pode ser formado em temperaturas abaixo de 675°C quando utilizado o método de co-precipitação via rota envolvendo a desidratação de uma solução de complexos de íons metálicos-trietanolamina.[23]. Como a reação de formação do espinélio a partir dos seus óxidos constituintes,  $MgO$  e  $Al_2O_3$ , está associada a uma expansão volumétrica de cerca de 5% [24], a maioria das técnicas de sua utilização requer um processo intermediário de calcinação, ao redor de 1600°C, para realizar a maior parte da reação de espinelização, seguida de britagem e moagem, bem como conformação e queima para dar um produto sinterizado denso.

Van Zyl *et al* [25] patentearam um método de fabricar composto espinélico de aluminato de magnésio com a fórmula  $Mg_{(1+x)}Al_{(2+y)}O_4$ , na qual  $0 \leq x \leq 0,2$  e  $0 \leq y \leq 0,35$ . Para a produção desse espinélio, foram misturados alumínio metálico particulado e um componente de magnésio selecionado a partir de óxido de magnésio e de seus precursores. Esses materiais foram misturados e aquecidos até numa temperatura entre 800 a 1150°C, num ambiente oxidante para causar a oxidação de pelo menos parte do alumínio. Com o aquecimento adicional, de 1150 a 1350°C, em ambiente oxidante ocorre, uma reação mútua do óxido de alumínio com o óxido de magnésio.

Zhang *et al* [24] sintetizaram pó de espinélio de  $MgAl_2O_4$  pelo aquecimento de composição equimolar de  $MgO$  e  $Al_2O_3$  em  $LiCl$ ,  $KCl$  e  $NaCl$ . A temperatura da síntese pode ser diminuída a partir de 1300°C (requerida pelo método cerâmico convencional de mistura de pós) até 1100°C em  $LiCl$ , ou até 1150°C em  $KCl$  ou  $NaCl$ . O pó de espinélio

sintetizado em banho de sal fundido retinha, numa larga extensão, o tamanho e a morfologia da matéria prima original de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , indicando que um mecanismo de formação de “template” desempenha um importante papel no processo de síntese.

Rezgui e Gates [26] usaram a síntese sol-gel para preparar óxidos de alumínio e magnésio a partir de misturas de butóxido de alumínio e etóxido de magnésio, com razão atômica Al/Mg igual a 4. As reações de hidrólise e condensação foram controladas pelo ácido acético na ausência de água adicionada; a razão  $R$  de ácido acético e alcóxido de alumínio foi variada desde 1 até 6. Para  $R > 1$ , formaram-se precipitados gelatinosos com quantidades relativamente grandes de espécies de acetato na forma de materiais cristalinos em camadas, que na calcinação perderam seus ligantes acetatos e formaram um material cristalino composto de uma mistura de alumina amorfa e espinélio cristalino  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . Inferiu-se que o excesso de alumina tinha remanescido amorfa e altamente dispersa neste material relativamente ordenado. Para  $R = 1$ , entretanto, formou-se um gel, e o material era menos cristalino do que os precipitados gelatinosos por causa da relativamente baixa concentração de acetato. Quando o gel foi calcinado, uma mistura de espinélio cristalino  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$  e alumina amorfa se formou, com a alumina estando separada do espinélio e não altamente dispersa de maneira que, após a calcinação numa temperatura maior do que  $750^\circ\text{C}$ , a mistura heterogênea de fases cristalinas de óxido de magnésio-alumínio e óxido de alumínio se formou.

Bhaduri e Bhaduri [27] estudaram as evoluções de fases e microestrutura durante o tratamento térmico de pós nanocristalinos (2,8nm até 94nm) no sistema  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -MgO. Os pós foram previamente sintetizados usando um processo de “auto-ignição” exotérmica e continham fases fora do equilíbrio, isto é: espinélio rico em alumina, espinélio estequiométrico e espinélio rico em magnésia. Os tratamentos térmicos foram feitos entre  $1100^\circ\text{C}$  e  $1300^\circ\text{C}$  durante o período de 2h a 8h. O crescimento exagerado de grão aconteceu nas composições tanto ricas em alumina quanto ricas em magnésia quando submetidas ao tratamento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 2h.

Sarkar e Banerjee [28] estudaram a densificação única de compactados de MgO e  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com razões molares: 1:1 (estequiométrica), 2:1 (rica em magnésia) e 1:2 (rica em

alumina). O pó fino foi obtido em moinho atritor (durante 2, 4 e 6h), o que contribuiu grandemente para a densificação. O produto cominuído foi prensado isostaticamente com 175MPa para dar briquetes de 25mm de diâmetro e 10 mm de altura. Os briquetes foram primeiro secos a 110°C e a seguir sinterizados a 1550, 1600 e 1650°C, usando uma taxa de aquecimento de 1°C por minuto e um período de residência à temperatura de 2h. A densificação foi mais fácil para a composição enriquecida em MgO e mais difícil para a composição enriquecida em Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; esta última composição não apresentou corundum livre quando sinterizada a 1650°C. Em relação à composição estequiométrica, prolongada moagem além de 4h e sinterização acima de 1600°C não mostrou qualquer efeito significativo sobre a densidade final do produto sinterizado. Na composição enriquecida em MgO, os grãos de periclásio livre dificultam a migração de contorno de grão e previnem o crescimento do mesmo, obtendo-se uma maior densificação [29]. A densificação da composição enriquecida em alumina dependeu muito da moagem ultra-fina, em todas as temperaturas de sinterização, dando 96,4% da densidade teórica para o pó cominuído durante 6h e sinterizado a 1600°C, enquanto 1550°C revelou-se inadequada como temperatura de sinterização desta composição.

Sarkar *et al* [30] estudaram o efeito da reatividade da alumina sobre densificação de espinélios (66% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-34%MgO, e 90%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-10%MgO) não-estequiométricos sinterizados na reação. A reatividade da alumina foi variada pela temperatura de sua calcinação entre 800 e 1600°C. A sinterização para todas as bateladas foi realizada na faixa de temperatura de 1600 a 1700°C. A calcinação da Alumina a 1200°C acarretou numa ótima densificação de espinélios não estequiométricos. A densidade do produto sinterizado cresceu com a elevação da temperatura de sinterização para ambas as composições, mas principalmente para aquela enriquecida em alumina. Outrossim, a temperatura de calcinação da alumina não teve praticamente nenhum efeito sobre a densidade do sinterizado de espinélio enriquecido com MgO.

Sarkar *et al* [31] investigaram o efeito da reatividade da alumina sobre a densificação de espinélio de aluminato de magnésio rico ou magnésia (34% em peso de MgO) sinterizado com reação. A reatividade da alumina foi variada mudando a temperatura

de calcinação até 1600°C, o que influenciou grandemente a reação de espinelização. A densidade do produto sinterizado não variou muito com a temperatura de calcinação da alumina até 1200°C, mas a calcinação a 1600°C resultou em reduzida sinterabilidade devido à inércia aumentada. O aumento da temperatura de sinterização aumentou a densificação, mas uma pequena queda na densidade foi observada na sinterização a 1700°C devido, provavelmente, ao crescimento de grão em maior temperatura de sinterização.

Sarkar *et al* [32] estudaram a densificação do espinélio de aluminato de magnésio utilizando os processos de sinterização tanto de mono-estágio quanto de duplo-estágio, usando moinho atritor para a redução do tamanho de partícula. O espinélio pré-sintetizado, uma mistura estequiométrica de magnésia e alumina calcinadas foi utilizada para o estudo. Uma pré-sintetização de espinélio e a calcinação das matérias primas foram realizadas a 1400 e 1600°C. A moagem foi feita durante 2, 4 e 6h. Verificou-se uma grande influência da moagem durante 6 h sobre a densificação, cujo valor máximo obtido foi de 99,5%, sem nenhuma pré-síntese de espinélio. Isto é o resultado de duas forças motrizes para a sinterização: alta energia de superfície e sinterização com reação química.

Tripathi *et al* [33] estudaram o efeito da reatividade do MgO na síntese e densificação de espinélio de aluminato de magnésio. O Espinélio de aluminato de magnésio estequiométrico foi sintetizado pela reação de sinterização de alumina com magnésia cáustica e sinterizada. A expansão de volume de 5 a 7% durante a formação de  $MgAl_2O_4$  foi utilizada para identificar a temperatura de início da formação e densificação do espinélio por meio de dilatometria de alta temperatura. Magnésia cáustica e magnésia sinterizada comportam-se diferentemente no tocante à formação de fase e densificação do espinélio. A densificação do espinélio de Mg-Al foi realizada entre 1650 e 1750°C.

Shuzhi *et al* [34] estudaram a estrutura e os espectros infra-vermelhos de pós de solução sólida preparados pelo método químico. Óxidos metálicos de nanotamanhos como matérias primas poderiam decrescer a temperatura de sinterização da cerâmica e permitiriam o pleno desenvolvimento de suas propriedades físicas e químicas. Toda a faixa de composição do sistema  $MgO-Al_2O_3$  foi estudada e os resultados mostraram que os pós

nanoestruturados de alumina-magnésia formam solução sólida numa larga faixa de composição. O tamanho de grão cresceu linearmente com o aumento do teor de magnésia e foi menor do que 3,6nm para a solução sólida de alumina. O tamanho de grão segue uma função parabólica com a quantidade de alumina adicionada. O tamanho de grão foi menor do que 15nm para a solução sólida de magnésia.

Ganesh *et al* [35] concluíram que diferentes classes de espinélios densos de  $MgAl_2O_4$  estequiométricos e não estequiométricos podem ser preparados pelo processo de dupla-queima usando matérias-primas de alumina e magnésia. A formação da fase espinélio  $MgAl_2O_4$  é fortemente dependente dos teores de umidade e de CaO nos óxidos precursores. O excesso de alumina e de magnésia também influencia grandemente o comportamento de densificação dos espinélios de  $MgAl_2O_4$ . Grãos de espinélio densos estequiométricos com uma densidade aparente maior do que  $3,35 \text{ g/cm}^3$ , porosidade aparente menor do que 2,0% e uma capacidade de absorção de água menor do que 0,5% podem ser preparados a  $1650^\circ\text{C}$  durante 1h, a partir do pó de espinélio tendo um tamanho médio de partícula menor do que  $2\mu\text{m}$ , o teor de CaO  $> 0,9\%$ , a densidade a verde do compacto  $> 1,95 \text{ g/cm}^3$  e teor de espinélio de  $> 90\%$ . Espinélios estequiométricos tinham um tamanho médio de partícula de  $10\mu\text{m}$  enquanto que espinélio rico em alumina (com 90% alumina) tinha um tamanho médio de grão de  $20\mu\text{m}$  quando sinterizado a  $1650^\circ\text{C}$  durante 1h. Matérias-primas tendo teor de CaO maior do que 0,9% exibiram maiores propriedades sinterizadas quando comparadas com outras.

## **2.5- Sistema In Ceram® Spinell**

A julgar pela patente de Tyszblat [36], o sistema In Ceram® Spinell foi idealizado para confecção de próteses dentárias totalmente cerâmicas, de elevada resistência mecânica e biocompatibilidade.

Trata-se de um método que inclui a produção de uma pasta plástica que é a mistura de ligante com partículas finas de alumina / magnésia alumina e magnésia. Tal ligante é um ligante orgânico que confere à pasta uma consistência necessária para a criação da prótese. Essa pasta conformada é levada ao tratamento térmico em elevadas temperaturas até a

obtenção de uma infra-estrutura porosa. A técnica utilizada para aplicação da citada pasta plástica é a técnica da moldagem por barbotina ou “Slip Casting”.

Como já dito anteriormente, existe uma variação do sistema In Ceram<sup>®</sup> comercial, conhecido como Cerec Vitablocs [7] na qual a imagem do preparo do dente é filmada por uma vídeo-câmera, tridimensionalmente digitalizada e processada via CAD (Computer Aided Design) para modelar tanto o casquete quanto a prótese final que se adapte bem na boca do paciente. A infra-estrutura In Ceram<sup>®</sup> é produzida via CAM (Computer Aided Manufacturing) pela fresagem dos blocos pré-sinterizados da cerâmica. Quando comparada com a técnica da colagem em barbotina, os Vitablocs para Cerec apresentam menor número de macro poros nos blocos e a estrutura porosa aberta é mais homogênea, acarretando aumento da resistência flexural [3]. Este processo CAD/CAM também pode ser utilizado para cerâmicas do tipo espinélio que apresentam boas propriedades mecânicas, em torno de 300 a 400MPa depois de infiltrada, possibilitando a natural translucidez, a boa adaptação e a agilidade na confecção do trabalho. Porém, uma vez que materiais com resistência flexural ao redor de 150MPa são contra-indicados para coroas em dentes posteriores, o In Ceram<sup>®</sup> Spinell é indicado somente para facetas laminadas coroas unitárias em dentes anteriores, inlays e onlays. O Sistema In Ceram<sup>®</sup> Spinell possui translucidez duas vezes maior que o In Ceram<sup>®</sup> Alumina porque o índice de refração da sua fase cristalina é mais próximo ao do vidro e sua infiltração a vácuo permite menor porosidade sendo, portanto, indicado em situações onde se deseja o máximo de translucidez da estrutura [17]. A seguir, na tabela 2.1, encontram-se dados referentes a algumas propriedades desse sistema e logo depois, uma figura (Figura 2.3) demonstrando a diferença dos limites de resistência a fratura dos diferentes tipos do In Ceran (Zircônia, Alumina e Spinell).

Tabela 2.1 - Propriedades mecânicas do In Ceram<sup>®</sup> Spinell, segundo o fabricante VITA)

Propriedade	Unidade de Mensuração	Valor
Coefficiente de expansão térmica CTE (20-500°C)	10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>	7.7
Solubilidade química (ISO 6872)	µg/cm <sup>2</sup>	1025
Densidade infiltrada	g/cm <sup>3</sup>	3.57
Resistência flexural (ISO 6872)	MPa	400
Módulo de elasticidade (Método da ressonância)	GPa	185

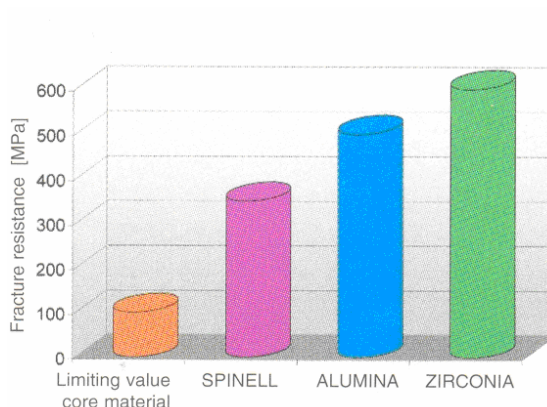


Figura 2.3 – Resistência à fratura: Spinell, Alumina e Zirconia( In-Ceram-VITA )

Matéria-Prima:

-Composição do pó:

Tabela 2.2 - Composição do pó do In Ceram<sup>®</sup> Spinell

Óxidos	% peso
MgO•Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO: 28,2 Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : 71,8



- Composição do Líquido: não informada pelo fabricante, porém, a julgar pelo conteúdo da patente de um material similar de TYSZBLAT [36], trata-se de uma mistura de água destilada com aditivos orgânicos ligantes, plastificantes e outros que possibilitam a conformação da peça cerâmica a verde e o seu manuseio antes da primeira queima.

## **2.6- Infiltração de Vidro de óxido de Lantânio**

É com o processo de infiltração que o vidro ocupa os espaços intersticiais (poros) e diminui a quantidade de trincas e irregularidades de superfície, aumentando significativamente a resistência do material [37]. Um outro aspecto favorável do processo de infiltração refere-se à diferença entre os coeficientes de expansão térmica que, no caso da alumina e do vidro, gera forças compressivas e tensão residual na interface alumina / vidro, neutralizando parte das forças de tração que atuam sobre a infra-estrutura cerâmica, limitando a propagação das trincas [37]. Quase todas as cerâmicas mais recentes de alta resistência derivam da capacidade de as partículas cristalinas bloquearem a formação de trincas [3,37]. O coeficiente de expansão térmica do vidro deve ser um pouco menor, ou próximo à subestrutura, para permitir maior resistência aos impactos. Tal resistência também pode ser aumentada ou diminuída pela adição de óxidos como óxido de sódio ou potássio que a aumentam e óxidos de sílica ou lantânio que a diminuem.

Os vidros de alumino-silicato de lantânio possuem elevada estabilidade química e a incorporação de aditivos como a ítria melhora a durabilidade aquosa dos vidros de silicato de lantânio [38]. A melhor capacidade de molhamento do vidro pode ser variada pela adição de determinados aditivos como óxido de boro, óxido de vanádio entre outros [36]. Entretanto, uma concentração de modificadores de vidro muito alta, reduz a durabilidade química do vidro [3]. Para infiltração na cerâmica, é preferível que o vidro tenha um coeficiente de expansão próximo àquele da subestrutura cerâmica favorecendo, assim, uma estabilidade satisfatória ao choque térmico. Uma infiltração realizada a 1100°C possibilita a penetração do vidro fundido dentro da cerâmica parcialmente sinterizada.

A literatura é pobre quando o assunto a ser abordado é o aumento da resistência mecânica do In Ceram® Spinell. Em se tratando de melhoria decorrente da infiltração de

vidro de lantânio na subestrutura cerâmica porosa parcialmente sinterizada, uma inferência adequada é obtida da literatura referente a In Ceram® Alumina, onde é conhecida uma elevação da resistência flexural (605 MPa) com a infiltração do vidro de lantânio que depende não apenas da união das partículas de óxido de alumínio quando sinterizadas, mas também da completa infiltração da subestrutura porosa [39].

## 3-MATERIAIS E MÉTODOS

### 3.1-Materiais

#### Alumina

Foi feita a separação de mil e trezentos gramas de óxido de alumínio (Alumina) do fabricante ALCOA América Latina Divisão de Produtos Químicos e pó de Alumínio, do tipo APC 3017 G LOTE não indicado, pertencente ao laboratório de análises químicas e processamento de cerâmicos, I 235 PEMM/COPPE-UFRJ.

Esta Alumina, segundo o fabricante, é produzida industrialmente por calcinação moderada do hidróxido de alumínio obtido a partir da purificação da bauxita através do chamado processo Bayer, seguida de lixiviação com ácido clorídrico e nova calcinação relativamente intensa. Suas partículas constituem-se de aglomerados de cristais de alumina alfa, com baixa área superficial e baixo teor de sódio. Devido às características de seu processo de produção a alumina calcinada APC apresenta elevada estabilidade química e térmica. A Alumina APC G é moída tendo como informações adicionais a tabela 3.1, referenciada pelo fabricante.

Tabela 3.1- Informações básicas do fabricante

Análise Química (%)	APC	APC G
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	99,5	99,5
SiO <sub>2</sub>	0,03	0,04
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,03	0,04
Na <sub>2</sub> O - Total	0,11	0,11
Umidade (300°C)	0,1	0,2
Perda ao Fogo (300-1000°C)	0,1	0,1
Análise Física		
Densidade Solta (g/cm <sup>3</sup> )	0,9	0,7
Densidade Compactada (g/cm <sup>3</sup> )	1,2	1,2
Área Superficial (m <sup>2</sup> /g)	1,3	1,9
Granulometria		
+ # 100 (%)	5	-
+ # 200 (%)	60	-
+ # 325 (%)	90	3
D10 Malvern (µm)	50	1
D50 Malvern (µm)	95	3
D90 Malvern (µm)	150	15
Propriedades Cerâmicas		
Densidade a Verde (g/cm <sup>3</sup> )	2,43	
Densidade Pós Queima (g/cm <sup>3</sup> )	3,96	
Retração Pós Queima (%)	11,50	

### Magnésia

Foi feita inicialmente a aquisição de 500 gramas de Óxido de Magnésio P A do fabricante Vetec Química Fina Ltda.

Posteriormente, foi adquirido mais 500 gramas do mesmo material e de mesmo fabricante. As informações básicas referenciadas ao fabricante, pode ser vista na tabela 3.2 a seguir:

Tabela 3.2 - Boletim de garantia

Teor (Base Anidra)	Mín. 95,0%
Insolúvel em HCl diluído	Máx.0,1%
Perda por ignição	Máx.8,0%
Cálcio (Ca)	Máx.1%
Metais Pesados (Como Pb)	Máx. 0,005%
Ferro (Fe)	Máx.0,05%
Arsênio (As)	Máx.0,0003%

Peso Molecular =40,30

Pó de Vidro de Lantânio (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha)

Água Bidestilada

Esferas de óxido de alumínio de 50 $\mu$ m

Broca de acabamento de diamante sinterizado de granulação grosseira SuperMax (Edenta)  
9001.140HP

Disco de Feltro

Pasta de diamante para polimento de Cerâmicas Kota<sup>®</sup> (1-1,5 $\mu$ m)

Álcool polivinílico (PVA- Polyvinyl alcohol)

Polietilenoglicol (PEG- Polyethylene glycol)

### **3.2-Metodologia de análise:**

#### **3.2.1- Caracterização dos pós de alumina e magnésia**

##### **3.2.1.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia:**

A difração de raio X foi realizada com o aparelho Rigaku, modelo Miniflex (radiação CuK $\alpha$ -1,5418 Å, 30kv/15ma). A varredura variou 2 $\theta$  de 0° a 90°, num passo de 0,05° em dois segundos tanto para a alumina quanto para a magnésia. Foi confirmada a identificação qualitativa dos pós por comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) com o uso de cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards [40]).

#### **3.2.2- Preparação do corpo verde**

A etapa de preparação do corpo verde inclui a homogeneização, secagem e desaglomeração das composições e prensagem uniaxial e isostática do material obtido.

##### **3.2.2.1- Homogeneização das composições**

As composições foram preparadas em frascos de polietileno com capacidade de 1 litro, adicionando-se (% em peso) aos pós de alumina e magnésia que se encontravam na proporção estequiométrica, que é igual a 71,8% (em peso) de  $Al_2O_3$  e 28,2% (em peso) de MgO: 2,5% de álcool polivinílico (PVA- Polyvinyl alcohol), 2,5% de polietilenoglicol (PEG- Polyethylene glycol), 150 gramas de esferas de Alumina e 15% de água destilada, de forma que esta mistura não ocupasse mais que 50% do volume do frasco.

A quantidade de ligante orgânico está conforme o indicado na literatura [41] variando entre 0.5 a 5% em peso, visando a obtenção de uma prensagem adequada do material. O álcool polivinílico (PVA) foi escolhido por ser um ligante usado comumente na indústria cerâmica, que quando adicionado aos plastificantes polietilenoglicol (PEG) e água tem suas propriedades melhoradas.

O frasco foi colocado num moinho de bolas, marca M.S. Mistura, modelo MSM-620/CF girando para homogeneizar a mistura durante 12 horas em 300 RPM, conforme mostra a Figura 3.1 abaixo:



Figura 3.1 – Moinho de bolas (a); Detalhe do painel (b)

### 3.2.2.2- Secagem e desaglomeração das composições de Alumina e Magnésia homogeneizadas

Foi feita a secagem, colocando-se a mistura num Becker (Figuras 3.2a e 3.2b) e esse em placa aquecedora (temperatura entre 50 e 60°C) sob agitação de uma haste (Figuras 3.2c 3.2d) por aproximadamente 3 horas, para a manutenção da homogeneidade da mistura inibindo assim, a sedimentação do pó e conseqüente acúmulo de ligantes sobre a mistura, o que acarretaria um não envolvimento do ligante nas partículas do pó. Após isso, a composição apenas levemente úmida foi levada para uma estufa à 70°C durante 24 horas (Figura 3.2e). Os pós secos foram então triturados em gral de ágata e peneirados em malha de 80 mesh (0,210µm).



(a)



(b)



(c)



(d)



(e)

Figura 3.2 – Processo de secagem: A mistura é colocada num Becker (a e b), e este em placa aquecedora (c), é então agitada (d) e levada à estufa (e)

### 3.2.2.2.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia homogeneizados

A difração de raio X foi realizada com o aparelho Rigaku, modelo Miniflex (radiação  $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å, 30kv/15ma). A varredura variou  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $100^\circ$ , num passo de  $0,05^\circ$  em dois segundos para as composições de alumina com magnésia homogeneizados. . Foi verificada a identificação qualitativa das fases cristalinas após comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração das amostras com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) com o uso de cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards [40]).

#### **3.2.2.2.2-Distribuição Granulométrica dos pós homogeneizados**

A distribuição de tamanho de partícula dos pós de alumina com magnésia foi medida em meio de dispersão, utilizando-se o equipamento Malvern Zetasizer Nano “Plus”. Este equipamento baseia-se no princípio de difração da luz por uma partícula. A quantidade de pó adicionada foi a necessária para que o item “obscuração”, medido pelo aparelho, ficasse entre 20 e 30%.

O meio dispersante foi água bidestilada.

#### **3.2.2.2.3-Medida da densidade dos pós homogeneizados**

A análise da densidade foi realizada em um aparelho Accupyc 1330 Pycnometer, Operator Manual V2.01 à hélio (He) da Micrometrics Instrument Corporation. A densidade por picnômetro baseia-se na determinação da densidade aparente (densidade verdadeira mais porosidade interna fechada) de sólidos por meio da medição indireta da massa e do volume do sólido em um meio líquido. A medição do volume de gás deslocado fornece a determinação do volume do pó. O preparo da amostra consistiu em pesagem e secagem em estufa a  $100^\circ\text{C}$  até peso constante. No recipiente do picnômetro foi colocada massa suficiente para encher 1/3 da capacidade do cadinho. Foram realizados dois ensaios com o intuito de eliminar alguma variável aleatória e para cada ensaio realizou-se 15 purgas antes



do início da leitura. O resultado obtido foi decorrente da média de cinco leituras para cada ensaio.

### **3.2.2.3-Prensagem uniaxial e isostática**

Foram confeccionados discos e placas das amostras em moldes metálicos de aço.

Tanto os discos quanto as placas estudadas foram submetidas à prensagem uniaxial seguidas de prensagem isostática a frio.

Para a confecção dos discos foi utilizada uma quantidade de 3 gramas de pó de cada amostra, pesados em uma balança digital (OHAUS-GA200D), e prensados em uma prensa hidráulica Carver modelo # 3912 (Figura 3.3), com uma força aplicada variando entre 54 e 216 MPa. Foi utilizado como molde uma matriz de aço temperado com 15 mm de diâmetro. Enquanto para a confecção das placas foram utilizados de 50 a 60 gramas de pó, prensados em uma prensa hidráulica Eva (Figura 3.4), com uma força aplicada variando de 63 a 83 MPa.

O molde utilizado foi retangular com dimensões de 65 mm por 60 mm (Figura 3.5), sendo a altura variável conforme a quantidade de pó utilizado para a conformação e conforme a força aplicada, levando-se em consideração 25% de contração durante a sinterização [42].

O método de prensagem uniaxial utilizado foi o de ação única, onde o molde e o punção basal ficam estacionados e apenas o punção do topo (camisa flutuante) se movimentam baixo.



Figura 3.3 – Prensa Carver



Figura 3.4-Prensa Eva



Figura 3.5 – Matriz (molde) de aço temperado para prensagem uniaxial

A prensagem isostática a frio (CPI - Cold isostatic pressing) foi do tipo úmida (wet-bag), em uma prensa isostática da marca Autoclave Engineers (Figura 3.6), com a colocação do pó, já conformado na prensagem uniaxial em placa, em um molde de elastômero selado à vácuo (Figura 3.7), imerso em um líquido aquoso (Figura 3.8), onde sofreu uma pressão de 27 kpsi (186,16 MPa). O objetivo da prensagem isostática foi o de deixar o material mais denso, já que a pressão era aplicada em todas as direções e não somente uniaxialmente.



Figura 3.6- Prensa Isostática



Figura 3.7- Selagem a vácuo do compactado uniaxial em molde de elastômero



Figura 3.8- Imersão da placa compactada(selado a vácuo em elastômero) no líquido para prensagem isostática.

### 3.3-Sinterização

A retirada dos ligantes e sinterização propriamente dita foram realizadas seqüencialmente alternando dois fornos com temperatura controlada (High Temperature Muffle Furnace) da marca Carbolite modelo RHF 1500 para a queima de ligantes(Figura 3.9)e (High Temperature Muffle Furnace) da marca Termolyne, modelo F46240 CM para a sinterização (Figura 3.10).



Figura 3.9-Forno para queima de ligantes



Figura 3.10-Forno de sinterização

Os ciclos de queima de ligantes e de sinterização foram definidos a partir da análise do diagrama de fases  $\text{MgO}-\text{Al}_2\text{O}_3$  (Figura 2.2) e foram a seguir descritos.

### 3.3.1-Queima de ligantes

Todas as amostras passaram pelo mesmo ciclo térmico de queima de ligantes demonstrado abaixo pelo gráfico 3.1:

Ciclo térmico de queima de ligantes:

Taxa de aquecimento: rampa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . de  $25^\circ\text{C}$  até  $300^\circ\text{C}$

Tempo de permanência no forno: Meia hora à temperatura de  $300^\circ\text{C}$

Taxa de aquecimento: rampa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . de  $300^\circ\text{C}$  até  $450^\circ\text{C}$

Tempo de permanência no forno: Meia hora à temperatura de  $450^\circ\text{C}$

Taxa de aquecimento: rampa de  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . de  $450^\circ\text{C}$  até  $600^\circ\text{C}$

Tempo de permanência no forno: Meia hora à temperatura de  $600^\circ\text{C}$

Resfriamento até  $25^\circ\text{C}$  em taxa de  $2^\circ\text{C}/\text{min}$

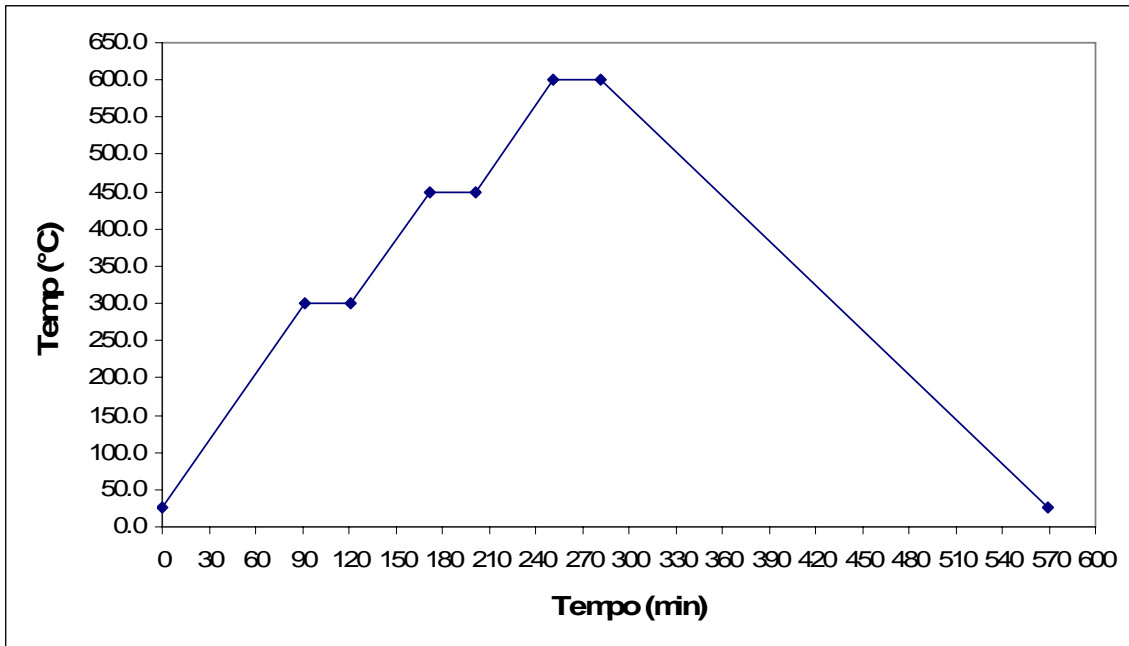


Gráfico 3.1: Ciclo de queima de ligantes

### 3.3.2-Sinterização variando patamares (temperaturas)

As amostras foram divididas em três grupos, tanto em discos quanto em placas, para a variação das temperaturas de patamar. As amostras do grupo I (discos e placas) tiveram o patamar a 1500°C, as do grupo II (discos e placas) tiveram patamar a 1600°C e as do grupo III (discos e placas) tiveram patamar a 1700°C, conforme demonstram os gráficos 3.2, 3.3 e 3.4.

Ciclo térmico de sinterização do Grupo I:

Taxa de aquecimento: rampa de 10°C/min. de 25°C até 1500°C

Tempo de permanência no forno: Três horas à temperatura de 1500°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 10°C/min. de 1500°C até 1000°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 50°C/min de 1000°C até 25°C

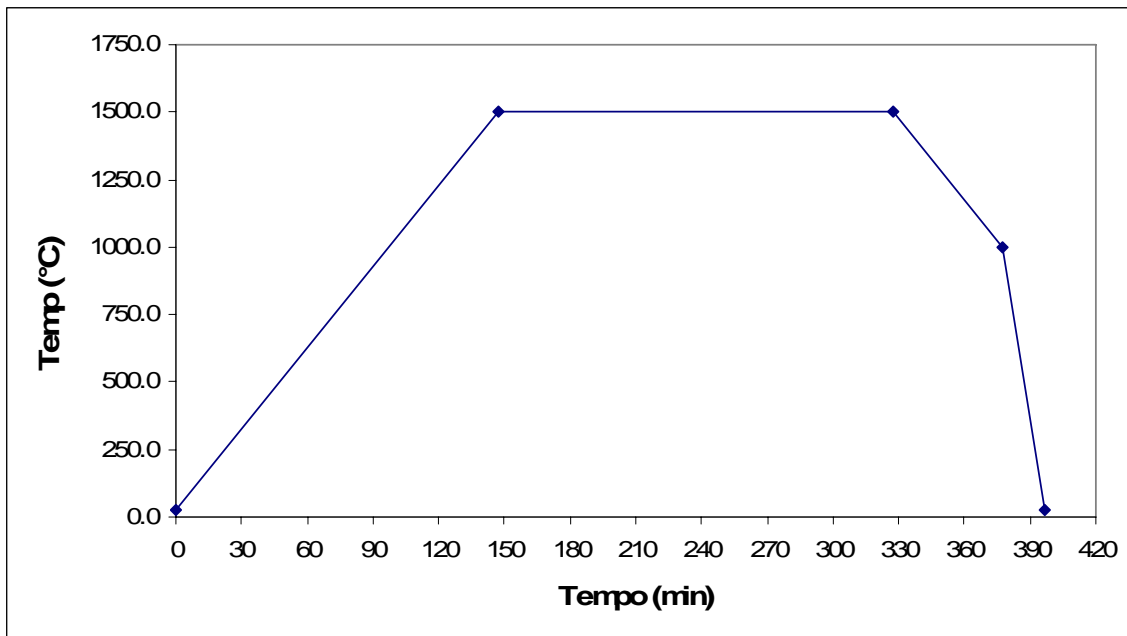


Gráfico 3.2: Ciclo de sinterização a 1500°C

Ciclo térmico de sinterização do Grupo II:

Taxa de aquecimento: rampa de 10°C/min. de 25°C até 1600°C

Tempo de permanência no forno: Três horas á temperatura de 1600°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 10°C/min. de 1600°C até 1000°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 50°C/min de 1000°C até 25°C

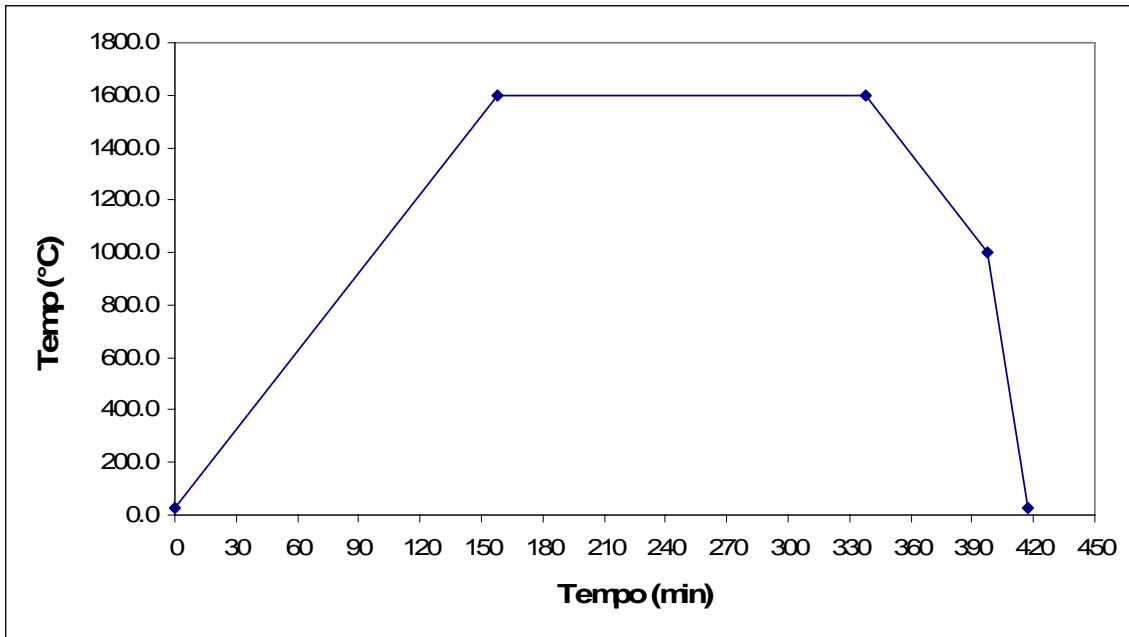


Gráfico 3.3:Ciclo de sinterização a 1600 °C

Ciclo térmico de sinterização do Grupo III:

Taxa de aquecimento: rampa de 10°C/min. de 25°C até 1700°C

Tempo de permanência no forno: Três horas á temperatura de 1700°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 10°C/min. de 1700°C até 1000°C

Taxa de resfriamento: Rampa de 50°C/min de 1000°C até 25°C

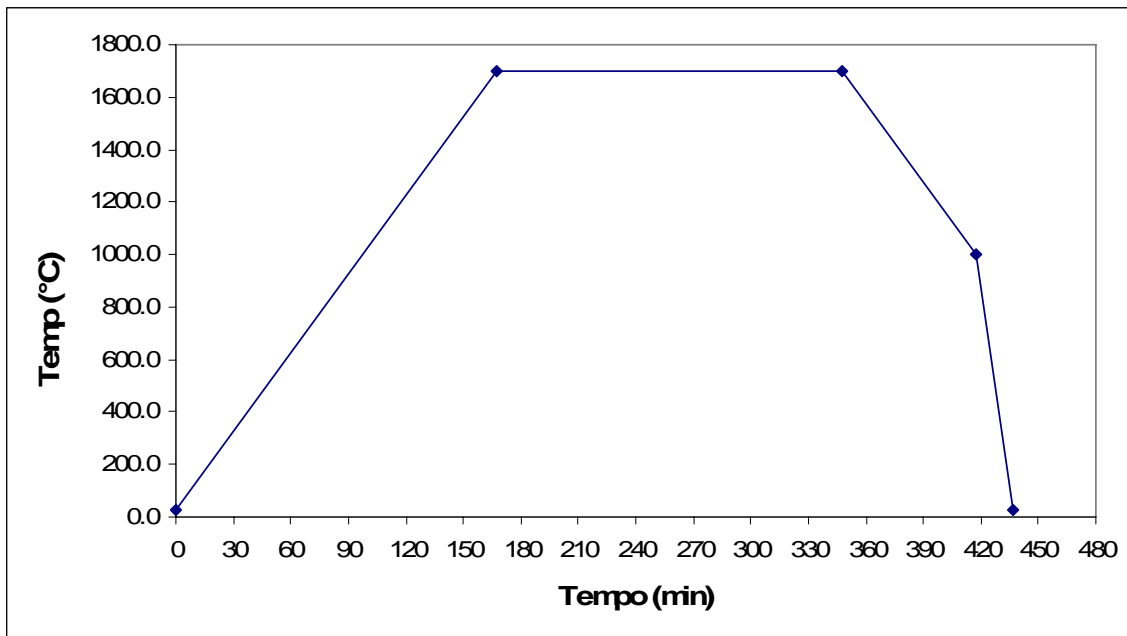


Gráfico 3.4: Ciclo de sinterização a 1700 °C

### 3.4 -Caracterização dos corpos de provas

Após a sinterização os corpos cerâmicos (discos e placas), foram preparados para as caracterizações, para isso as amostras para medição da resistência mecânica à flexão foram cortadas com disco de diamante de alta velocidade em Cortadeira Buehler, Modelo Isomet 4000. As dimensões do corpo de prova são mostradas na Figura 3.11. A tolerância dimensional aceita para seção transversal foi  $\pm 0,13$  mm. Todas as 4 faces foram usinadas com precisão.

A usinagem (retífica) foi executada em dois estágios, variando de taxas grosseiras até finas de remoção de material. Toda usinagem foi paralela ao eixo longo do corpo de prova. O equipamento usado foi Retificadora Plana Tangencial de Precisão (Mello, Modelo P36) com rebolo diamantado grit 500.

Foi feito desbaste nos 4 lados. A taxa de remoção grosseira foi em torno de 0,01mm por passo. Durante a fase de acabamento final, cerca de 0,05mm foi removido por face, e a taxa de remoção foi próxima a 0,002 mm por passo.



As quinas dos 4 lados do corpo de prova foram chanfradas a 45°, com comprimento de aproximadamente 0,12 mm, como mostrado no detalhe da Figura 3.6. Acabamento das quinas foi comparável ao das superfícies dos corpos de prova.

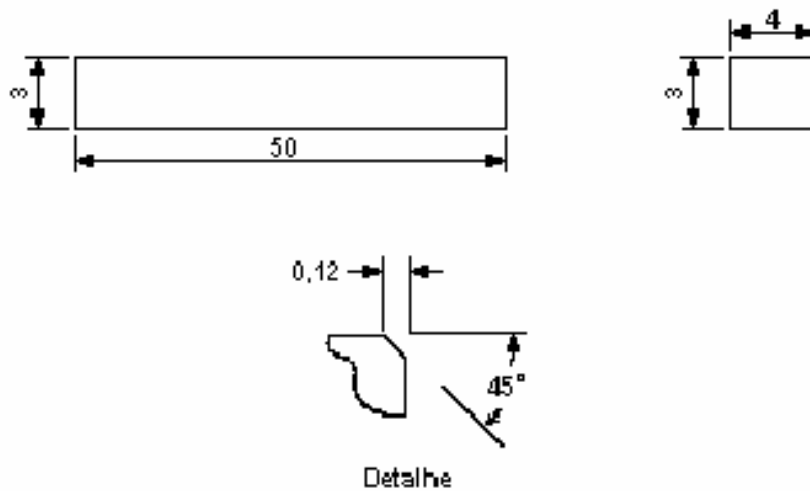


Figura 3.11 - Geometria do CP para Ensaio de Flexão a 4 Pontos (Unidades em mm)

Cuidado foi tomado na estocagem e manipulação dos corpos de prova para evitar a introdução de defeitos gerados pela colisão entre os mesmos.

Cerca de 10 corpos de prova foram submetidos a ensaio. O número recomendado são 10 CP's para proposta de estimativa da média conforme estabelecido por norma ASTM – Designação C 1161 e um mínimo de 30 CP's para estimativa da distribuição da resistência mecânica (por exemplo, módulo de Weibull). Esse número limite de CP's submetidos a ensaio se deve à quantidade limitada de matérias-primas e às dificuldades envolvidas na usinagem.

Os corpos cerâmicos agora denominados corpos de provas, foram caracterizados através da análise Microestrutural (Microscopia eletrônica de varredura – MEV), análise de Difração de Raio X, determinação da Densidade e análise dos Ensaio Mecânicos (Módulo de Elasticidade, Microdureza Vickers e Resistência à Flexão).

### 3.4.1-Análise Microestrutural (MEV)

Esta primeira análise microestrutural foi realizada nos corpos de provas em formato de discos cerâmicos somente do Grupo III, que foram cortados com 2,0 mm de espessura, em uma máquina Isomet Buehler 4000, com velocidade de corte de 3000 rotações por minuto e uma taxa de avanço de 1,5 mm/min. As superfícies obtidas eram planas e sem curvaturas devido ao uso de disco de diamante de granulometria fina para o corte. O exame micrográfico foi feito usando um microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6460LV, operando entre 10-25 kV, com aumento de X2000.

### **3.4.2-Análise por Difração de Raios X**

Os corpos de provas utilizados para esta análise foram preparados de forma semelhante aos utilizados para a análise microestrutural. Foi utilizado um aparelho de difração Rigaku, modelo Miniflex (radiação  $\text{CuK}\alpha$ -1,5418 Å, 30kv/15ma), com uma varredura variando  $2\theta$  de  $0^\circ$  a  $95^\circ$ , num passo de  $0,05^\circ$  com dois segundos por passo. A identificação qualitativa das fases cristalinas das amostras foi feita por comparação dos difratogramas com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (ICDD – International Center for Diffraction Data) por meio dos cartões JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards [40]).

### **3.4.3-Determinação das densidades**

A determinação da densidade foi realizada tanto nos corpos verdes quanto nos corpos de prova já sinterizados dos Grupos I, II e III, pois esta avalia a eficiência do processamento cerâmico. Existem dois métodos de verificação da densidade do material, o Método Geométrico e o Método de Archimedes. Neste trabalho foram usados estes dois métodos, que serão descritos a seguir.

A densidade volumétrica verificada pelo Método Geométrico inclui a medição da massa/volume ocupados por todos os poros, sejam eles abertos ou fechados. Nesta técnica mediu-se a massa da amostra em balança digital (OHAUS-GA200D) e com o auxílio de um

paquímetro digital, marca Mitutoyo, foram medidas as dimensões dos corpos de provas, tanto em formato de discos quanto em forma de placas.

Calculou-se a densidade a partir da relação entre massa e volume, (equação 1)

$$\rho_{\text{geom}} = m/V \quad (\text{equação 1})$$

Onde:

$\rho_{\text{geom}}$  = densidade geométrica ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )

m = massa da amostra (g)

V = volume ( $\text{cm}^3$ )

No caso dos discos cerâmicos o volume foi calculado a partir do diâmetro ( $\phi$ ) em milímetros e da altura/espessura (h) também em milímetros. O volume das placas foi calculado a partir do seu comprimento, largura e espessura, todos em milímetros, para posterior conversão a centímetros.

A determinação da densidade aparente pelo Método de Archimedes foi verificada pelo volume de líquido deslocado pelo corpo sólido da amostra quando esta foi imersa em um líquido.

As amostras foram pesadas em uma balança de precisão da marca Methler AE200, ainda secas ( $M_s$ ) como mostra a figura 3.12, a seguir foram imersas em água destilada e fervidas por 1 hora. Posteriormente realizou-se a pesagem da amostra fervida, chamada de massa imersa ( $M_i$ ) ilustrada pela figura 3.13, pois a pesagem realizou-se com a amostra imersa na água, sobre uma tela metálica. Após a retirada do excesso de água da superfície da amostra, realizou-se novamente a pesagem da amostra, chamada agora de massa úmida ( $M_u$ ) como mostra a figura 3.14.



Figura 3.12- Balança Methler AE200



Figura 3.13-Determinação da massa imersa



Figura 3.14- Determinação da massa úmida

A densidade pelo Método de Archimedes é obtida pela equação 2:

$$\rho_{aparente} = \frac{M_s}{M_u - M_i} \cdot \rho_{\acute{a}gua} \quad (\text{equação 2})$$

Onde:

$M_s$  = massa (g) da amostra seca

$M_u$  = massa (g) da amostra úmida

$M_i$  = massa (g) da amostra imersa

$\rho_{H_2O}$  = densidade da água na temperatura de trabalho.

### **3.4.4-Análise dos ensaios mecânicos**

Análise dos ensaios mecânicos é a etapa mais importante de caracterização de um material cerâmico pois se relaciona com a atividade que esse material irá executar simulando tensões que o mesmo irá sofrer em serviço.

#### **3.4.4.1-Ensaio de módulo de elasticidade**

O módulo de elasticidade foi medido pela técnica do ultra-som. É um método não destrutivo e foi baseado na norma ASTM: C1259-98 (Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulsive excitation of vibration [43]).

O equipamento utilizado neste trabalho foi um ultra-som Karl Deutsch-Echograph 1080 e um osciloscópio Agilent Technologies DSO6034A (Mega Zoom), com transdutor piezoelétrico Panametrics V154 com frequência de 2,25 MHz, para medição da velocidade transversal e um transdutor piezoelétrico Krautkramer 65KB com frequência de 5 MHz para a medição da velocidade longitudinal. O transdutor utilizado para a medição de cada velocidade foi único, pois foi feita a técnica do pulso-eco. Nesta técnica o transdutor emite os pulsos de energia sônica, que são introduzidos no material em intervalos regulares de tempo, através do acoplante. Quando os pulsos encontram uma superfície refletora, parte ou toda a energia é refletida e retorna ao transdutor, que converte as vibrações em energia elétrica e a transforma em sinal na tela do aparelho. Tanto a quantidade de energia refletida quanto o tempo decorrido entre a transmissão do pulso inicial e a recepção foram medidos pelo equipamento. O método pulso-eco é mais utilizado, por ser de aplicação simples, exigindo poucos dispositivos ou equipamentos e requer o acesso a apenas uma das superfícies. Foi feita a calibração do equipamento no início de cada série de ensaios.

A placa de espinélio, antes do corte, do Grupo III (somente esse Grupo foi avaliado o módulo de elasticidade, pois apresenta alta densidade e esse método é pouco eficiente em amostras muito porosas de baixa densidade) apresentava uma espessura, verificada com paquímetro digital, marca Mitutoyo, a partir da média de cinco pontos diferentes de 5,9225 mm. Após a calibração, aplicou-se uma fina camada de gel (mel) à face do transdutor como material de interface. Foi feita a leitura do tempo (t) em microssegundos, necessário para que a onda ultra-sônica atravessasse a placa cerâmica e retornasse ao transdutor. Sendo assim, os valores do tempo obtidos foram divididos por dois. A partir do tempo de propagação da onda e do comprimento do trecho percorrido (espessura da placa), calculou-se a velocidade de propagação da onda.

As velocidades obtidas foram as velocidades transversal (cisalhamento) e a longitudinal, dependendo da localização em que se posicionou o transdutor na placa.

O Módulo de Elasticidade (E) [44, 45] e o Módulo de Rigidez (G) foram calculados a partir da relação entre densidade, coeficiente de Poisson e velocidade de propagação das ondas ultra-sonoras. A equação 3 foi utilizada para calcular o coeficiente de Poisson e as equações 4 e 5 para os cálculos dos Módulos de Elasticidade e de Rigidez, respectivamente.

$$\mu = \frac{1 - 2(v_t \div v_l)^2}{2 - 2(v_t \div v_l)^2} \quad (\text{equação 3})$$

$$E = v_l^2 2\rho (1 + \mu) (1 - 2\mu) / (1 - \mu) \quad (\text{equação 4})$$

$$G = v_t^2 2\rho \quad (\text{equação 5})$$

Onde:

$v_l$  = velocidade de propagação da onda longitudinal ( $m/s^{-1}$ )

$v_t$  = velocidade de propagação da onda transversal ( $m/s^{-1}$ )

E = Módulo de Elasticidade ( $kg/m.s^{-2}$ )

G = Módulo de Rigidez ( $kg/m.s^{-2}$ )

$\mu$  = Coeficiente de Poisson

$\rho$  = densidade geométrica ( $kg/m^{-3}$ )

### 3.4.4.2-Ensaio de microdureza Vickers

O ensaio de Microdureza Vickers foi baseado na resistência que o material ofereceu à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136° (indentador), sob carga de 500 gramas, por 30 segundos para cada impressão (indentação). Teve importância para um material responsável pela subestrutura de uma restauração dentária, mesmo que este não esteja diretamente sofrendo abrasão, por sua relação com a tenacidade à fratura.

O equipamento utilizado para a medição da Microdureza Vickers foi um microdurômetro da marca Ernest Leitz Wetzlar – Germany. A norma utilizada foi ASTM: E384-89 (Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials [46]) O corpo de prova medido foi em formato de disco cerâmico, somente do Grupo III, pois os demais, por possuírem muitos poros, influenciariam o resultado.

O disco cerâmico de espinélio, possuía 11,44 mm de diâmetro ( $\phi$ ) e 4,90 mm de altura (h), Os corpos de prova foram lixados com lixas para acabamento de granulometrias de 120, 200 e 600 e polidos com pastas de diamantes na seqüência de 3  $\mu$ m, 6  $\mu$ m e 9  $\mu$ m de granulometria.

As impressões (indentações) obtidas foram observadas diretamente em microscópio óptico Olympus BX60M, por ter sido possível a medição direta das impressões no microdurômetro. O valor da Microdureza Vickers (HV) foi então calculado através da equação 6 descrita abaixo;

$$HV = F/A = 1,8544 F/d^2 \quad (\text{equação 6})$$

Considerando-se que o ângulo entre as faces opostas do diamante é de 136°.

Onde;

HV = Microdureza Vickers

F = Força aplicada (kg)

A = Área da impressão produzida,

d = comprimento das diagonais (mm)

### 3.4.4.3-Ensaio de resistência à flexão

A medição da resistência à flexão (MOR) foi realizada em corpos de prova de geometria retangular de 45 x 4 x 3 mm, em uma máquina universal de testes Instron 5585 (Figura 3.16), de acordo com a norma ASTM C- 1161-94 (Standart Test Method for Flexural of Advanced Ceramics at Ambient Temperature [47]), usando um teste de flexão por quatro pontos.

O ensaio realizado foi feito flexionando-se o corpo de prova até a sua fratura (Figura 3.17), utilizando-se uma técnica de carregamento por quatro pontos. Foram utilizados 15 corpos de provas de cada Grupo (I, II e III) que foram retificados e cortados em uma retífica automática da marca MELLFABER, modelo P 36 (Figura 3.15). Dois corpos de prova do Grupo I (sinterizados a 1500°C) e dois corpos do Grupo III (sinterizados a 1700°C) foram perdidos e o ensaio teve seqüência com a ausência desses quatro corpos de prova



Figura 3.15-Retífica automática MELLFABER, modelo P36





Figura 3.16- Máquina Universal de Ensaios Mecânicos Instron 5585

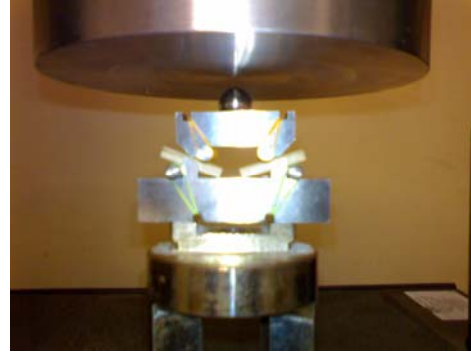


Figura 3.17-Ensaio de flexão por quatro pontos

A resistência à flexão para um corpo de prova retangular pode ser calculado usando a formula geral de flexão (equação 7) :

$$S = Mc/I, \quad (\text{equação 7})$$

onde M= momento

c= distância do eixo neutro para a superfície tensionada

I= momento de inércia

Para um corpo de prova retangular, o valor de  $I = bd^3/12$  e  $c = d/2$ , onde d= espessura do corpo de prova e b=largura do corpo de prova. Todos os resultados fornecidos pela máquina após os ensaios de resistência à flexão foram dados de força máxima (Newton) para a fratura dos espécimes. Posteriormente, os resultados da resistência à flexão uniaxial por quatro pontos, de cada corpo de prova foram obtidos em megapascal.

### 3.5- Infiltração de vidro de lantânio

Após o teste de flexão, três corpos de prova de cada Grupo, que sofreram a ruptura no teste, foram submetidos à infiltração de vidro de lantânio para avaliar a infiltrabilidade dos espécimes. Eles foram pesados antes e depois da infiltração para se verificar a porcentagem de infiltração que os três diferentes grupos sofreram. Os corpos de prova foram cobertos por uma lama de vidro com água bidestilada e levados ao forno. O ciclo térmico da infiltração de vidro foi o mesmo utilizado e sugerido pela Vita Zahnfabrik, Bad

Säckingen, Alemanha, para o Sistema In Ceram ® Spinell e pode ser visto a seguir no gráfico 3.5

Nesta etapa foi usado o forno Vacumat (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha).

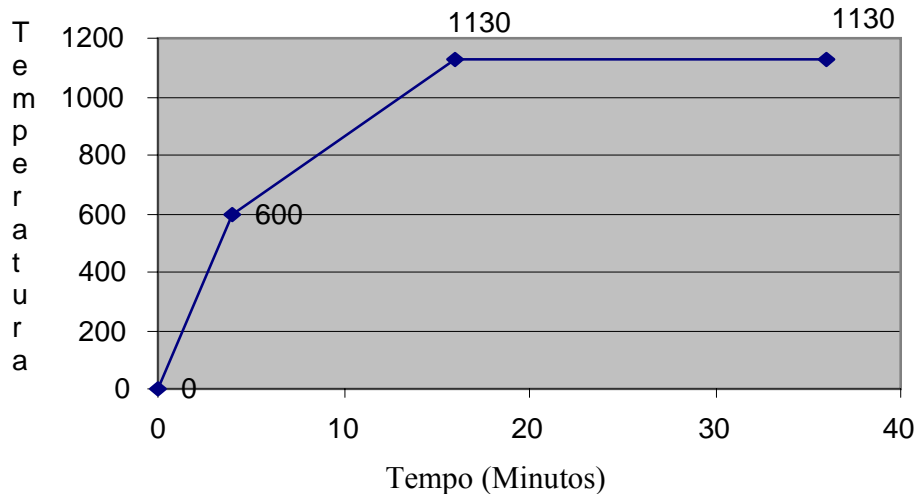


Gráfico 3.5

Após o processo de infiltração, o excesso de vidro foi removido com pedra diamantada para desgaste em cerâmica (SuperMax 9001.140HP - Edenta) em micromotor (W&HMF) de 20.000 rpm. Logo após, houve jateamento das superfícies com esferas de óxido de alumínio de 50 $\mu$ m a uma pressão de 3,0 bar para remover o excesso de vidro residual e, em seguida os corpos de prova foram polidos e cortados perpendicularmente ao seu longo eixo para avaliação microestrutural qualitativa (MEV) e quantitativa (EDS).

### 3.5.1-Análise microestrutural qualitativa (MEV)

Após a realização dos ensaios mecânicos, três espécimes de cada grupo (I, II e III), que correspondem respectivamente às temperaturas de sinterização de 1500, 1600 e 1700°C, foram analisados por meio de microscopia eletrônica de varredura. As imagens foram obtidas tanto via elétrons secundários quanto via elétrons retroespalhados.

### **3.5.2-Análise microestrutural quantitativa (EDS)**

As amostras infiltradas com vidro foram também analisadas por EDS com o propósito de identificar os elementos químicos presentes em diferentes áreas do corpo de prova. A área analisada do corpo de prova foi a da superfície gerada de um corte no sentido transversal, que teve como objetivo maior, analisar a profundidade de infiltração de vidro em cada uma das temperaturas de sinterização.

## 4-RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1- Caracterização dos pós de alumina e magnésia

O objetivo destas análises de difração de raios x foi o de confirmar a matéria-prima adquirida do fabricante, que se tratava de óxido de alumínio e óxido de magnésio. Na difração realizada neste estudo, onde o material analisado encontrava-se na forma de pó, o grande número de partículas com orientação aleatória asseguram que a lei de Bragg seja satisfeita para todos os planos cristalográficos geometricamente possíveis [48].

#### 4.1.1- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia

O difratograma de raios x apresentado na Gráfico 4.1 permitiu identificar que a alumina do fabricante ALCOA América Latina Divisão de Produtos Químicos e pó de alumínio, de subtipo APC 3017 G era um óxido de alumínio de parâmetro de rede romboédrico devido a presença de picos característicos deste polítipo de acordo com o cartão JCPDS 88-0826, o que sugere uma alumina alfa ( $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ), conforme anunciado pelo fabricante.

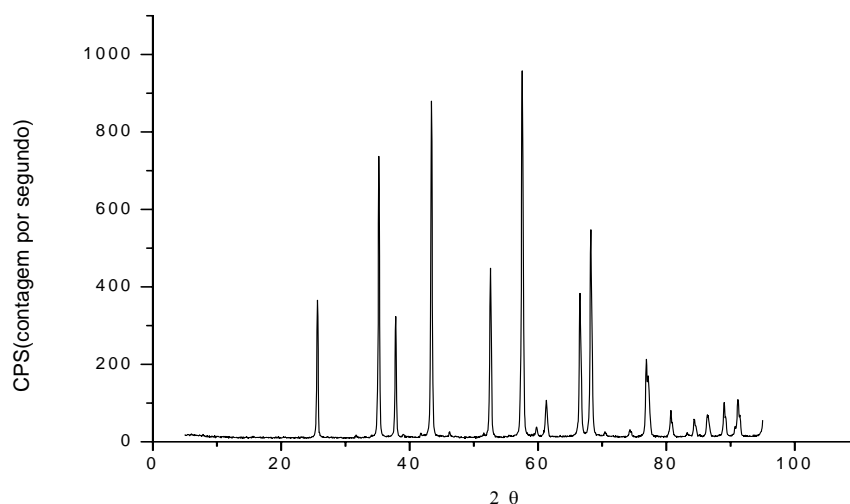


Gráfico 4.1

O difratograma de raios x apresentado na Gráfico 4.2 permitiu identificar e confirmar que a Magnésia do fabricante Vetec Química Fina Ltda era um óxido de magnésio de parâmetro de rede cúbico devido a presença de picos característicos de acordo com o cartão JCPDS 77-2364.

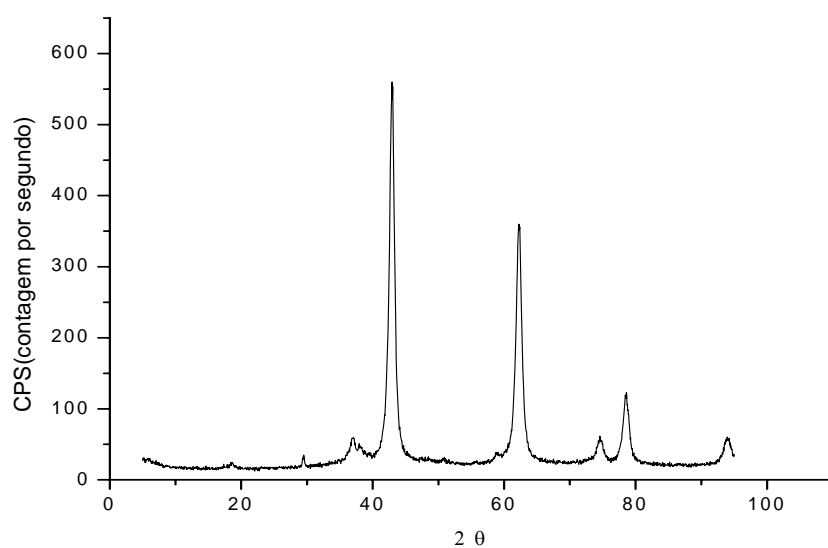


Gráfico 4.2

#### 4.1.2- Difração de Raios X dos pós de alumina e magnésia homogeneizados

Esta análise foi feita depois dos pós terem sido homogeneizados com o objetivo de avaliar se houve algum tipo de contaminação eminente no processamento dos pós ou alguma formação da fase espinélica por reação. O resultado mostrou-se sem alteração tendo presentes picos muito intensos tanto da alumina, quanto da magnésia, de acordo com o difratograma abaixo (Gráfico 4.3).

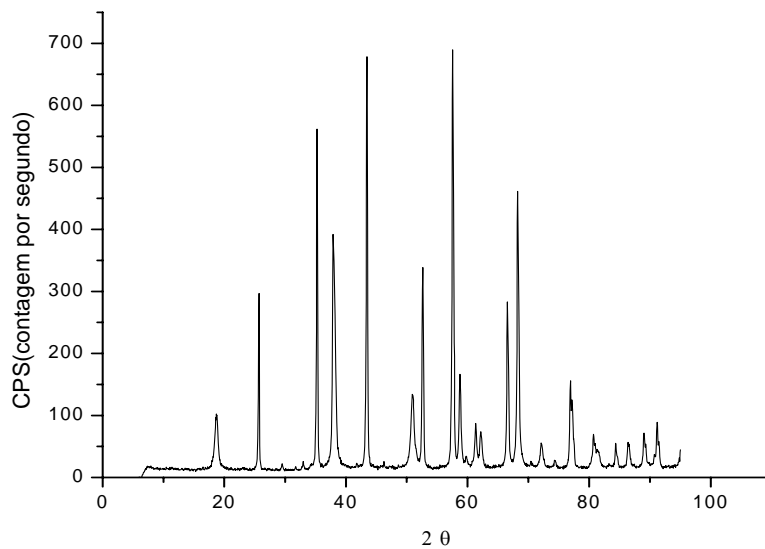


Gráfico 4.3

#### 4.1.3- Distribuição Granulométrica dos pós homogeneizados

A distribuição granulométrica do pó misto de alumina e magnésia revelou que 76% do material situa-se estreitamente ao redor de 1,4  $\mu\text{m}$ (Gráfico 4.4), um valor dentro da faixa de tamanhos de partículas do pó comercial de espinélio do In Ceram® Spinell que, segundo HEFFERMAN et al [49, 50]., é de 1 a 5  $\mu\text{m}$ , como mostra a Tabela 4.1

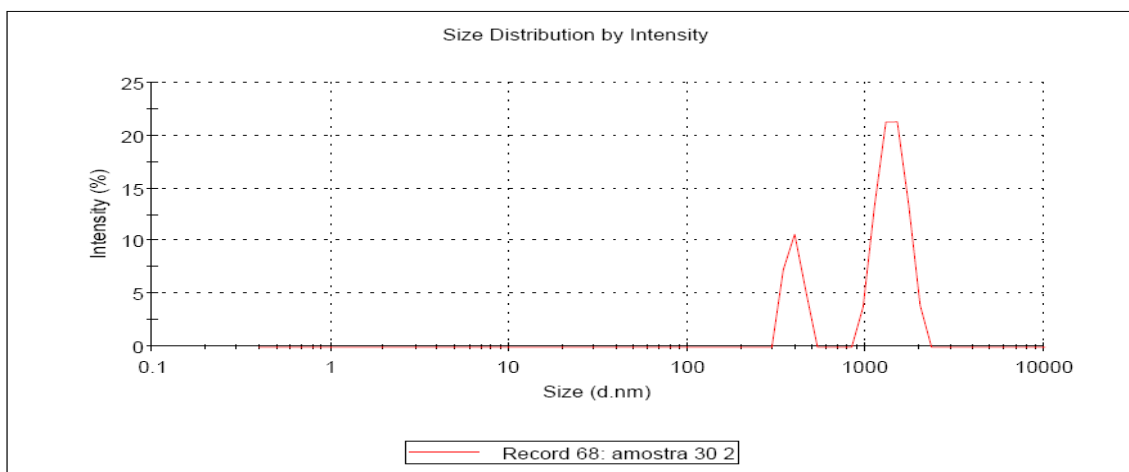


Gráfico 4.4- Distribuição de tamanho de partícula do pó misto de alumina e magnésia

Tabela 4.1-Tamanho de partículas de diversos Sistemas de Cerâmicas dentárias

Núcleo	Espessura mm	Fabricante	Componente enrijeecedor	Tamanho de partícula e volume
IPS Empress dentin	0,8	Ivoclar Williams, Ivoclar North América, Amherst, N.Y.	Leucita	1-5µm, 40%
IPS Empress 2	0,8	Ivoclar Williams	Dissilicato de Lítio	0,5-4,0 µm, 60%
In-Ceram Alumina	0,5	Vita Zahnfabrik	Alumina	0,5-5,0 µm, >85%
In-Ceram Spinell	0,5	Vita Zahnfabrik	Espinélio de Magnésio- Alumina	1-5 µm, >85%
In-Ceram Zirconia	0,5	Nobel Biocare AB, Goteborg, Sweden	Alumina (67%), óxido de Zircônio (33%)	1-5 µm, >75- 80%
Procera AllCeram	0,5	WE Mowrey Co, St. Paul, Minn.	Alumina	4 µm, 99,5%
Vitadur Alpha dentin	0,5	Vita Zahnfabrik		

#### 4.1.4- Medida da densidade dos pós homogeneizados

Foi obtida uma densidade média de 3,7436 g/cm<sup>3</sup>, com um desvio padrão médio de 0,0021, para o pó de Alumina e Magnésia homogeneizados, de acordo com a Tabela 4.2

Tabela 4.2 – Densidade dos pós homogeneizados

Picnometria				
Amostra	Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão (g/cm <sup>3</sup> )	Volume (cm <sup>3</sup> )	Desvio padrão (cm <sup>3</sup> )
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO (Ensaio 1)	3,6926	0,0035	0,8029	0,0008
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> + MgO (Ensaio 2)	3,7945	0,0006	0,7665	0,0001

#### 4.1.5- Medida de densidade dos corpos a verde e no estado sinterizado

##### 4.1.5.1- Medida de densidade geométrica ou volumétrica

A) Densidade Geométrica após prensagem uniaxial:

A Tabela 4.3 A e 4.3 B, mostram os resultados da densidade das placas dos três grupos após a primeira prensagem ou prensagem de conformação, onde tinha-se pó e passou-se a ter uma peça cerâmica verde. As placas que estão indicadas com os números 1500, 1600 e 1700, foram aquelas sinterizadas posteriormente pelas temperaturas, respectivamente de 1500°C, 1600°C e 1700°C. Existe uma dispersão de resultados da densidade, mas deve-se levar em conta a não homogeneidade das massas das amostras.

Tabela 4.3 A - Densidade geométrica após prensagem da uniaxial

Placas	Comp cm	Larg cm	Alt cm	Vol. cm <sup>3</sup>	Massa g	Densidade g/cm <sup>3</sup>	% da Densidade teórica
A 1500	6.526	5.866	0.678	25.95487	49	1.887892	50.43
B 1500	6.508	5.879	0.671	25.67282	59	2.298151	61.39
A 1600	6.511	5.88	0.685	26.22501	49	1.868446	49.91
B 1600	6.516	5.89	0.862	33.0829	49	1.481127	39.56
A 1700	6.516	5.89	0.862	33.0829	55	1.66249	44.41
B 1700	6.524	5.887	0.879	33.75957	42	1.244092	33.23

Tabela 4.3 B – Média e desvio padrão da densidade geométrica após prensagem uniaxial

Grupo	Densidade g/cm <sup>3</sup>	
	Média	Desv. Padrão
1500	2.0930	0.2901
1600	1.6748	0.2739
1700	1.4533	0.2959

B) Densidade Geométrica após prensagem isostática:

A tabela 4.4 A e 4.4 B, mostram os resultados da densidade das placas dos três grupos após a segunda prensagem ou prensagem isostática.



Tabela 4.4 A- Densidade geométrica após a prensagem isostática

Placas	Comp	Larg	Alt	Vol.	Massa	Densidade	% da densidade teórica
	cm	cm	Cm	cm <sup>3</sup>	g	g/cm <sup>3</sup>	
A 1500	6.022	5.389	0.655	21.25643	49	2.305185	61.58
B 1500	5.973	5.389	0.833	26.81302	59	2.200424	58.78
A 1600	6.023	5.428	0.654	21.38112	48	2.244971	59.97
B 1600	6.045	5.458	0.652	21.51183	49	2.277816	60.85
A 1700	5.973	5.389	0.833	26.81302	55	2.051242	54.79
B 1700	5.974	5.384	0.838	26.95345	42	1.558242	41.62

Tabela 4.4 B – Média e desvio padrão da densidade geométrica após a prensagem isostática

Grupo	Densidade g/cm <sup>3</sup>	
	Média	Desv. Padrão
1500	2.2528	0.0741
1600	2.2614	0.0232
1700	1.8047	0.3486

C) Densidade geométrica após sinterização:

As tabelas 4.5 A e 4.5 B mostram os resultados da densidade das placas dos três grupos após as sinterizações de cada grupo de amostras:

Tabela 4.5 A - Densidade geométrica após sinterização

Placas	Comp	Larg	Alt	Vol.	Massa	Densidade	% da densidade teórica
	cm	cm	cm	cm <sup>3</sup>	g	g/cm <sup>3</sup>	
A 1500	6.1	5.516	0.658	22.14012	49	2.213177	59.12
B 1500	6.151	5.547	0.651	22.21186	59	2.656239	70.95
A 1600	5.378	4.849	0.611	15.93361	48	3.0125	80.47
B 1600	5.25	4.754	0.7205	17.9826	49	2.724856	72.79
A 1700	5.052	4.55	0.7	16.09062	55	3.418141	91.31
B 1700	4.991	4.544	0.532	12.06528	42	3.481062	92.99

Tabela 4.5 B – Média e desvio padrão da densidade geométrica após a sinterização

Grupo	Densidade g/cm <sup>3</sup>	
	Média	Desv. Padrão
1500	2.4347	0.3133
1600	2.8687	0.2034
1700	3.4496	0.0445

O gráfico 4.5 mostra a evolução da densidade dos corpos cerâmicos ao longo dos três processos utilizados nesse estudo( prensagem uniaxial, prensagem isostática e sinterização para cada uma das temperaturas finais de sinterização utilizadas para cada grupo.

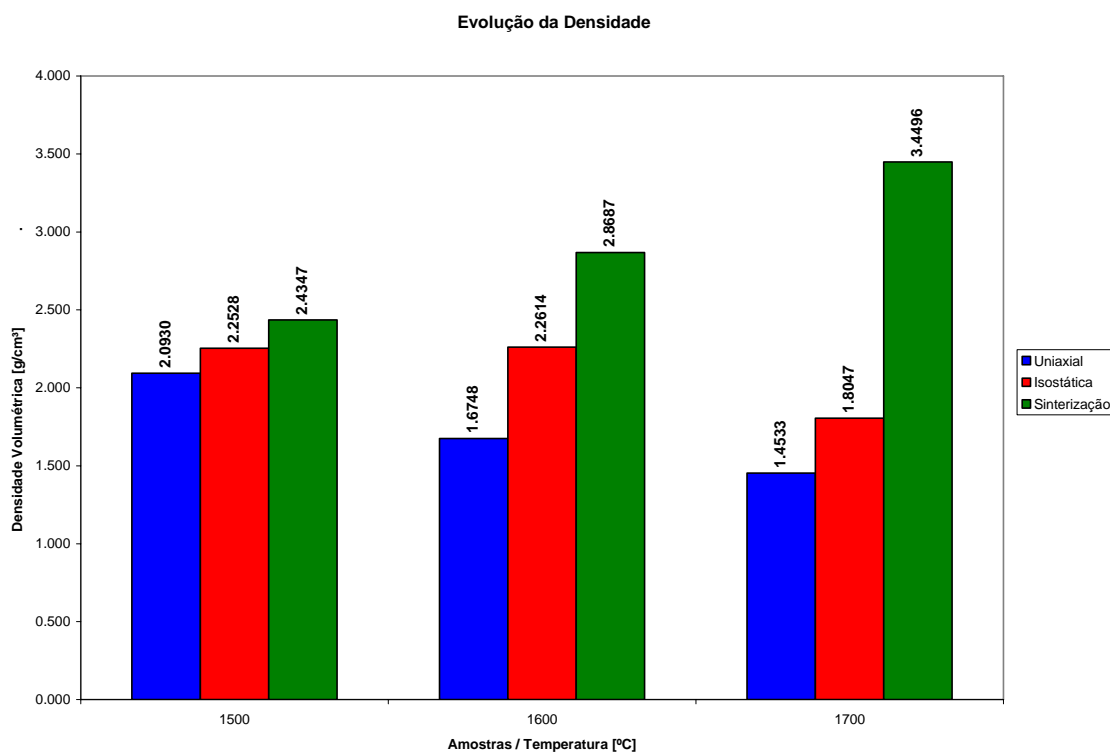


Gráfico 4.5- Evolução da densidade dos corpos cerâmicos ao longo das etapas de processamento para cada grupo de amostras

#### 4.1.5.2 – Medida de densidade aparente ou de Arquimedes

A tabela 4.6 mostra os dados obtidos da densidade das placas sinterizadas determinadas pelo método de Arquimedes, para corpos de prova nas três diferentes temperaturas de sinterização:

Nome da Amostra	Mi (g)	Mu (g)	Ms (g)	Mu-Mi (g)	Da (g/cm <sup>3</sup> )	Dr (%)
1500 °C	0.4725	0.8176	0.6538	0.3451	1.8892	51.16
1600 °C	0.7948	1.1856	1.1004	0.3908	2.8079	76.04
1700 °C	6.3880	9.3499	9.3444	2.9619	3.1460	85.20

Tabela 4.6

Os resultados indicam, como se esperava, uma densidade maior no grupo de corpos sinterizados a 1700 °C.

#### 4.1.6- Análise Microestrutural dos corpos Sinterizados

As Figuras 4.1 e 4.2, obtidas no MEV, retratam as características microestruturais dos discos, após a sua sinterização a 1700°C. Podendo ser observada uma adequada densificação dos materiais apesar da presença de alguns poros.

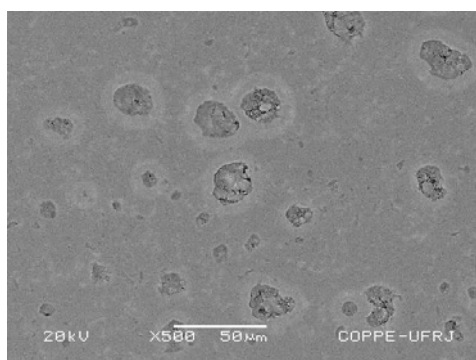


Figura 4.1- Micrografia eletrônica de varredura de amostra sinterizada a 1700°C, mostrando poros cortados

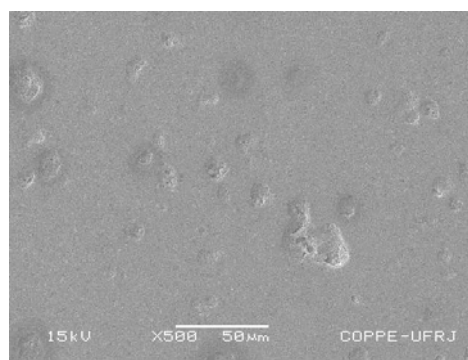


Figura 4.2- Micrografia eletrônica de varredura de amostra sinterizada a 1700°C, mostrando seção onde não apareceram poros seccionados

#### 4.1.7- Difração de Raios X dos corpos sinterizados

Os Gráficos 4.6, 4.7 e 4.8, indicam, respectivamente, os difratogramas dos corpos sinterizados a 1500°C, 1600°C e 1700°C. Nos três diferentes grupos, houve a formação da fase espinélica esperada, demonstrada pela presença de picos característicos de acordo com o cartão JCPDS 77-0435. Os difratogramas mostraram-se iguais entre si, o que sugere que a quantidade formada de espinélio, foi a mesma nos três grupos. A sintetização do espinélio foi “*in situ*” nos três grupos, isto é, concomitante a sinterização do compactado da mistura de pós.

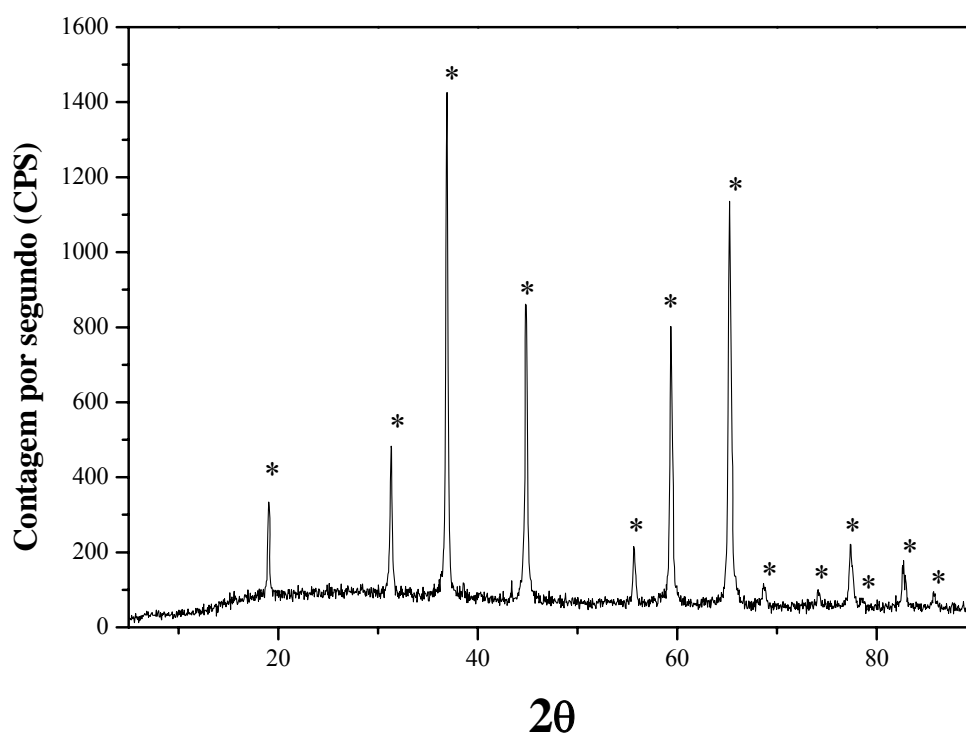


Gráfico 4.6- Difratograma de raio-x do produto sinterizado a 1500°C. \* significa picos do espinélio

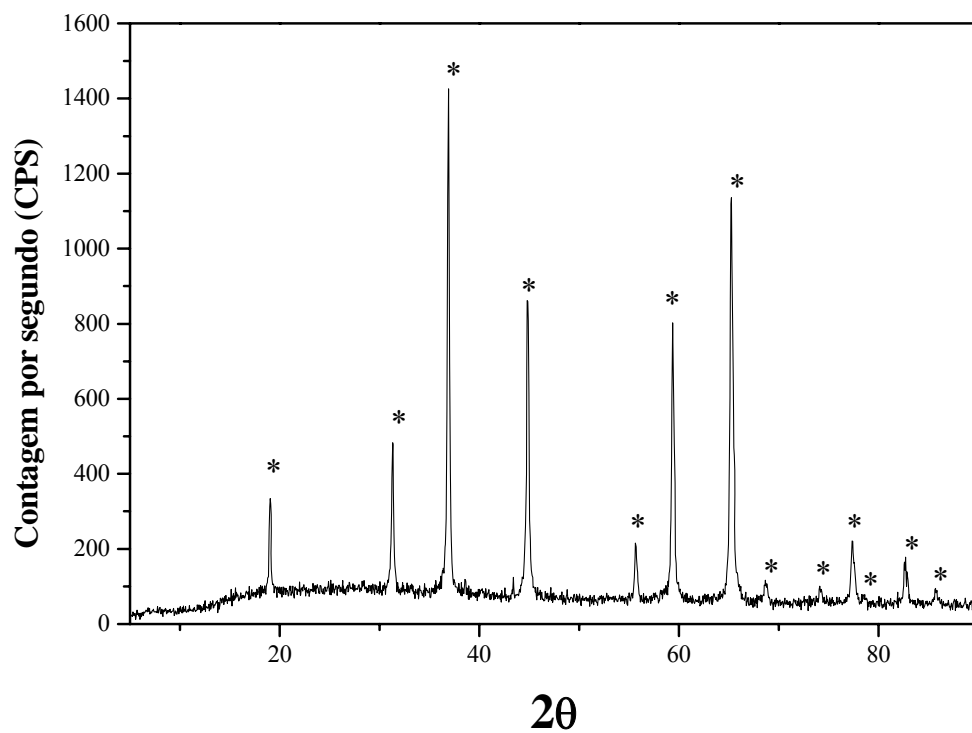


Gráfico 4.7- Difratoograma de raio-x do produto sinterizado a 1600°C. \* significa picos do espinélio

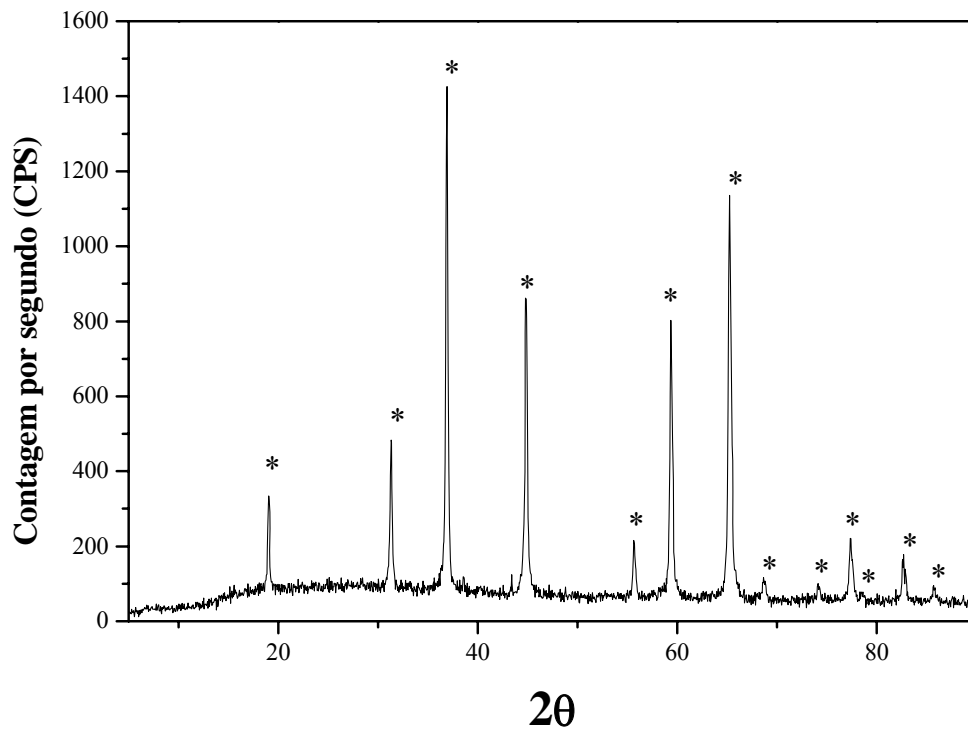


Gráfico 4.8- Difratoograma de raio-x do produto sinterizado a 1700°C. \* significa picos do espinélio

#### 4.2 – Análise dos resultados dos ensaios mecânicos:

##### 4.2.1- Ensaio módulo de elasticidade

A tabela 4.7 mostra os dados obtidos das médias das velocidades longitudinais e cisalhantes das placas de espinélio:

Tabela 4.7- Médias das velocidades longitudinais e cisalhantes das placas de espinélio.

Velocidade Cisalhante	CS	5.019067797 mm/microseg	5019068 mm/s	5.019068 Km/s	5019.068 m/s
Velocidade Longitudinal	CL	8.970766434 mm/microseg	8970766 mm/s	8.970766 Km/s	8970.766 m/s

O módulo de elasticidade revelou-se igual a 243,206 GPa, um valor superior ao do sistema In Ceram® Spinell, que é de 185 GPa como mostra a Tabela 4.8 do próprio fabricante.(50)

Tabela 4.8- Propriedades do Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha Sistema In Ceram® Spinell

<b>Propriedade</b>	<b>Unidade de Medição</b>	<b>Valor</b>
Coefficiente de expansão térmica CTE (20-500°C)	$10^{-6}K^{-1}$	7.7
Solubilidade química (ISO 6872)	$\mu g/cm^2$	1025
Densidade infiltrada	$g/cm^3$	3.57
Resistência flexural (ISO 6872)	MPa	400
Módulo de elasticidade (Método da ressonância)	GPa	185

#### 4.2.2- Ensaio Microdureza Vickers

A microdureza Vickers média encontrada foi de 784,33 HV. Não existem dados de microdureza para o espinélio do sistema In Ceram® Spinell, mesmo porque a densidade deste produto é divulgada após a infiltração de vidro, como mostra a tabela 4.8, sendo este parâmetro decisivo para determinar a microdureza do material.

#### 4.2.3- Ensaio de resistência à flexão

A tabela 4.9 mostra os resultados de tensão máxima de ruptura de cada corpo de prova de cada grupo de sinterização(1500, 1600 e 1700 °C). A tabela 4.10 mostra a média e o desvio padrão para cada grupo, referente aos dados da tabela 4.9.

Tabela 4.9- Tensão máxima de ruptura de cada corpo de prova

Grupos	Tensão de flexão na carga de flexão máxima (MPa)							
	I	45.11	45.25	44.88	39.07	50.14	31.27	41.75
41.69		35.6	47.4	38.74	37.46	32.93		
II	150.83	158.98	112.26	136.42	158	162.72	133.5	
	159.32	143.95	140.1	135.51	226.19	155.7	146.48	171.49
III	122.52	135.23	137.44	112.24	132.79	138.9	143.07	139.17
	132.63	109.59	151.22	180.94	130.98			

Tabela 4.10- Média e desvio padrão da resistência à flexão dentro de cada grupo

Grupos	Média(MPa)	Desvio Padrão (MPa)
1500	40.868	5.669
1600	152.763	25.095
1700	135.902	17.825

Os gráficos a seguir relatam os ensaios que geraram os dados das tabelas anteriores (Tabela 4.9 e 4.10).

Para o Grupo I, ou corpos de prova sinterizados a 1500°C:

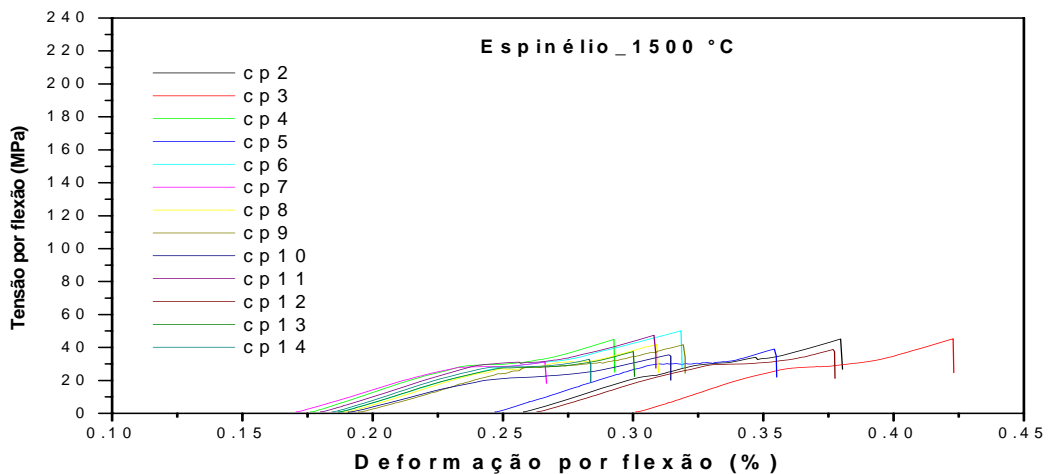


Gráfico 4.9- Curvas de tensão versus deformação dos ensaios de flexão das amostras sinterizadas a 1500°C



Para o Grupo II, ou corpos de prova sinterizados a 1600°C:

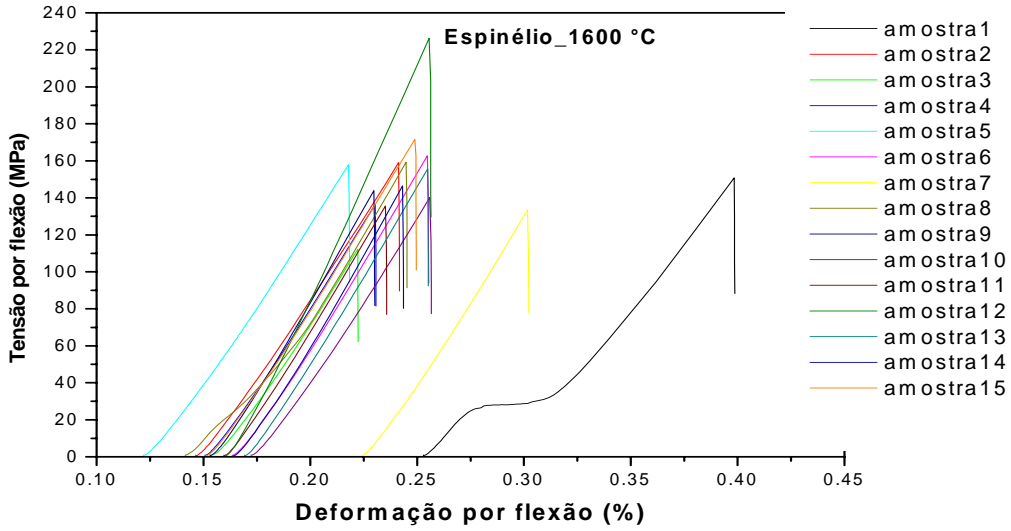


Gráfico 4.10- Curvas de tensão versus deformação dos ensaios de flexão das amostras sinterizadas a 1600°C

Para o Grupo III, ou corpos de prova sinterizados a 1700 °C:

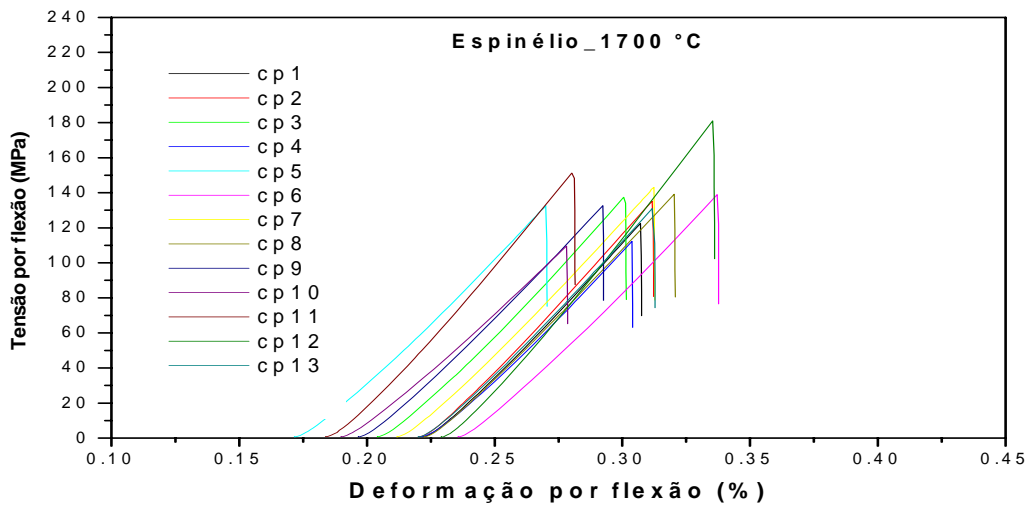


Gráfico 4.11- Curvas de tensão versus deformação dos ensaios de flexão das amostras sinterizadas a 1500°C

A tabela 4.11 mostra os dados tratados estatisticamente por uma análise de variância demonstrando que houve diferença estatisticamente significativa de resistência à flexão entre os grupos I II e III, ou seja, os grupos de amostras sinterizados respectivamente a 1500°C, 1600°C e 1700°C.

Tabela 4.11- Análise de variância dos resultados de flexão dos três grupos de amostras

TABELA ANOVA					
Fonte de variabilidade	soma de quadrados	gdl	Valores quadrados médios	F	p
Entre grupos	93562.8	2	46781.4	133.5	2.2E-17
Dentro dos grupos	12613.0	36	350.4		
Total	106175.8	38			

A figura 4.3 mostra, que houve uma maior proximidade de resultados entre os grupos II e III.

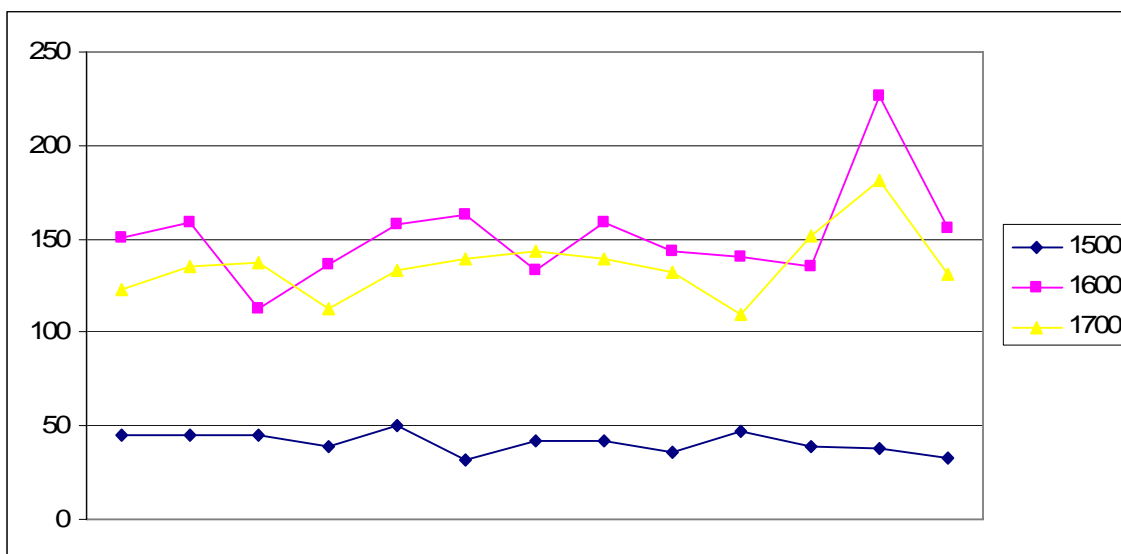


Figura 4.3- Distribuição dos valores de resistência à flexão em cada grupo

Foi realizado um teste t de Student para avaliar a diferença entre as médias destes dois grupos (Grupo II e Grupo III), como demonstra a Tabela 4.12, com o intuito de confirmar esta referida proximidade. O valor p obtido, igual a 0,087, indicou uma fraca evidência estatística de diferença entre os dois grupos.

Tabela 4.12- Teste t de Student entre os resultados dos grupos II e III

Teste t de Student			
	média	Variância	n
Grupo II	151.81	701.21	13
Grupo III	135.90	317.74	13
S	213.5152		
t	1.796009		
gdl	21		
p	0.086896		

### 4.3 – Infiltração de Vidro de Lantânio

A infiltração de vidro ocorreu diferentemente nos três grupos, conforme se esperava, uma vez que havia diferença entre as densidades dos grupos. O que demonstrou essa diferença, foi a avaliação microestrutural quantitativa (MEV) e qualitativa (EDS). As massas aferidas antes e depois da infiltração demonstram a diferença da quantidade de vidro infiltrado de acordo com a tabela 4.13:

Tabela 4.13- Resultados de infiltração de vidro de lantânio nas amostras dos três grupos

Grupos	Massa s/vidro	Massa c/vidro	% infiltrada
I	0,4398 gramas	0,8008 gramas	45,08
II	0,6112 gramas	0,8603 gramas	28,96
III	0,8309 gramas	0,9002 gramas	7,70

#### 4.3.1 – Microanálise quantitativa (MEV)

Numa análise da superfície das amostras dos três grupos, observou-se que houve infiltração de vidro nos três grupos. Porém os cristais de espinélio aparecem impregnados de uma massa branca, que é o vidro, em quantidades maiores para o grupo I, pouco menores para o grupo II e quase inexistentes para o grupo III, como demonstram as figuras 4.4, 4.5 e 4.6, respectivamente.

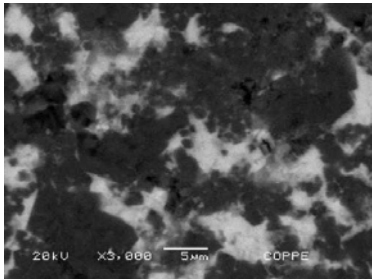


Figura 4.4- MEV da infiltração de vidro em amostra do grupo I.

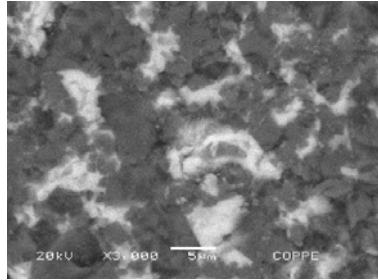


Figura 4.5- MEV da infiltração de vidro em amostra do grupo II.

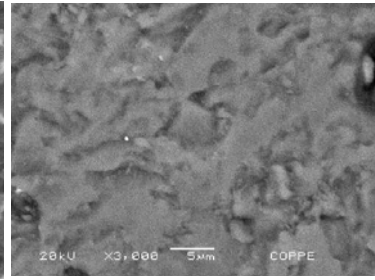


Figura 4.6- MEV da infiltração de vidro em amostra do grupo III.

Uma amostra do Grupo III foi também seccionada no sentido transversal e analisada no MEV para demonstrar a espessura de infiltração de vidro. A microfotografia (Figura 4.7) demonstra que a quantidade infiltrada foi ínfima.

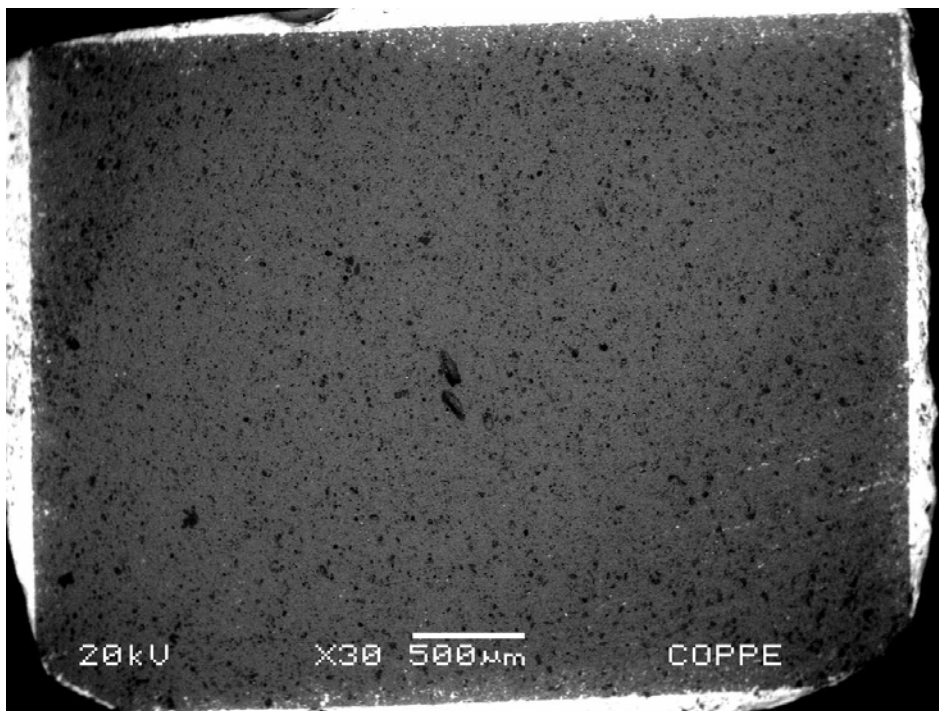


Figura 4.7- Seção transversal de barra do grupo III mostrando quase nenhuma infiltração de vidro de lantânio.

A microfotografia 4.8 mostra a interface até onde infiltrou o vidro e onde deixou de infiltrar numa amostra do grupo II. Isto significa que este grupo não teve uma infiltração completa.

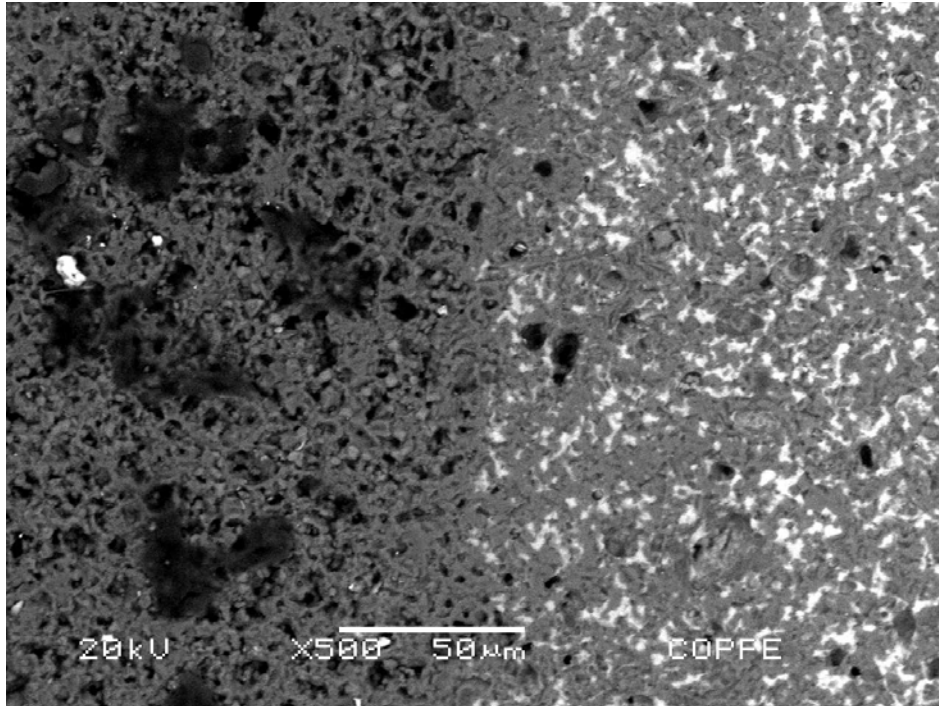


Figura 4.8- Infiltração limitada do vidro de lantânio na seção transversal de barra do grupo II.

A figura 4.9 mostra o centro de uma amostra do grupo I impregnada de vidro, mostrando que a infiltração foi completa nesse grupo.

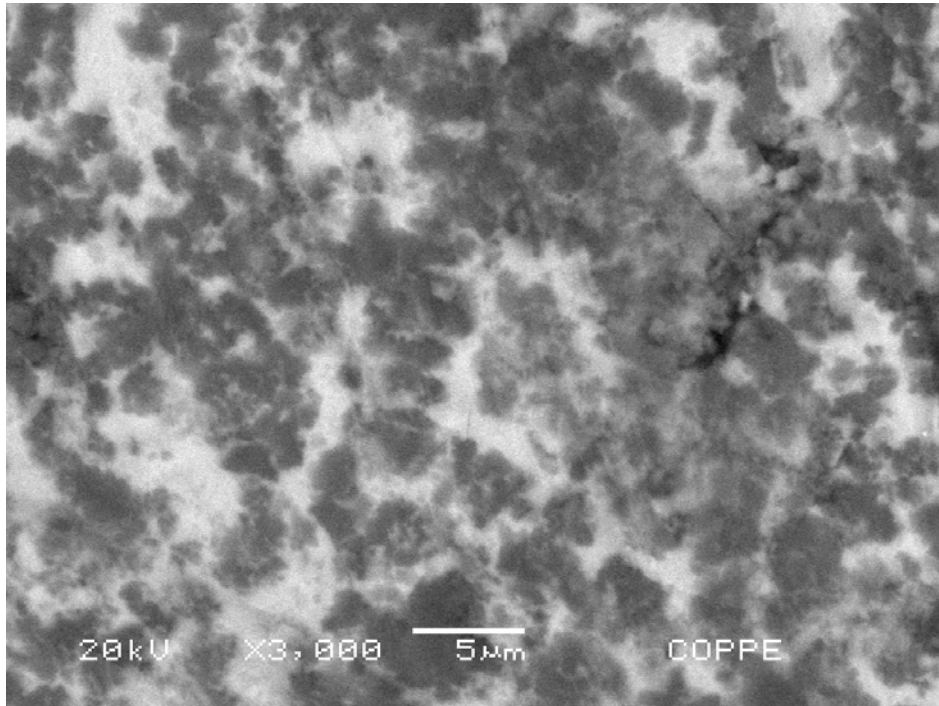
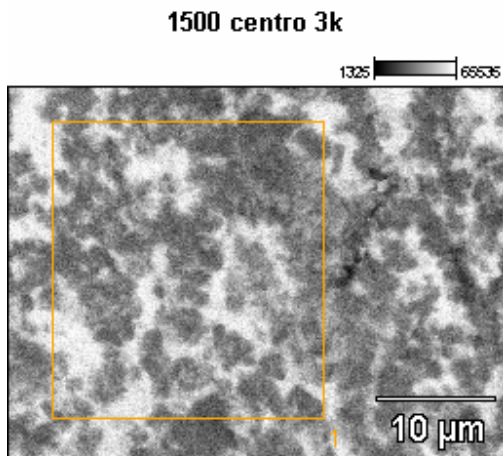


Figura 4.9 – O núcleo da seção transversal de barra do grupo I revelando densa infiltração de vidro de lantânio.

#### 4.3.2 – Microanálise qualitativa (EDS)

Foi feito EDS em três posições ao longo da seção transversal do corpo de prova de cada grupo: Na borda, na interface (entre as regiões infiltradas e não infiltradas pelo vidro) e no centro. No grupo dos sinterizados a 1500°C, não observou-se interface pois a infiltração foi completa como visto anteriormente. Os resultados estão demonstrados nas figuras e gráficos a seguir.



(a)

Image Name: 1500 centro 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2105

1500 centro 3k\_pt1

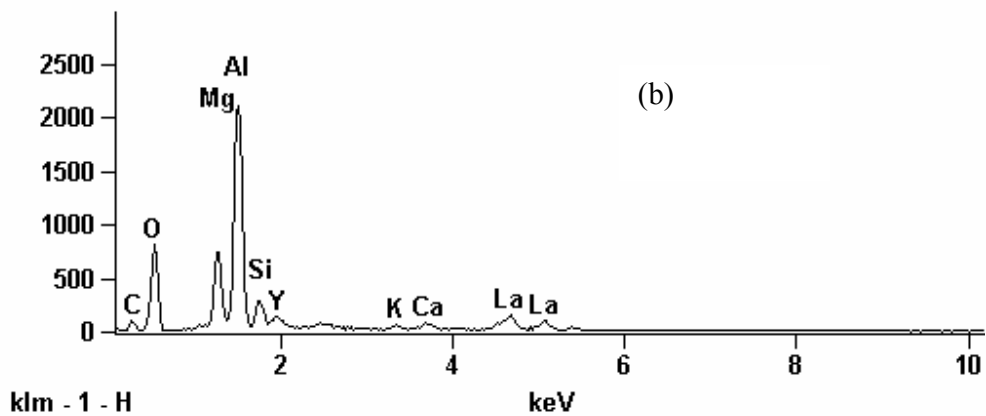


Figura 4.10- Microanálise do centro da seção transversal do corpo de prova do grupo I no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

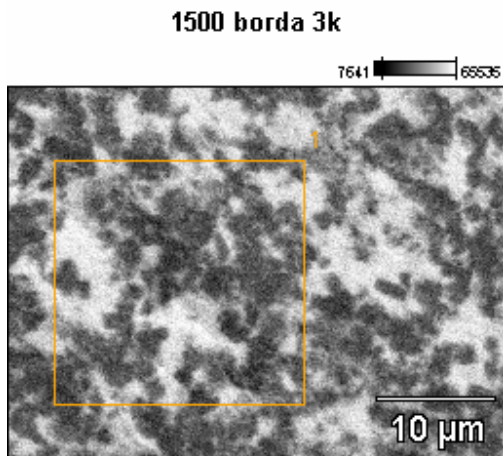
Tabela 4.14- Composição elementar referente a figura 4.10

Weight %

	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1500 centro 3k_pt1</i>	17.26	39.02	6.92	21.53	2.79	0.30	0.79	2.35	9.03

Atom %

	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>K-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1500 centro 3k_pt1</i>	27.76	47.10	5.50	15.42	1.92	0.15	0.38	0.51	1.26



(a)

Image Name: 1500 borda 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2246

1500 borda 3k\_pt1

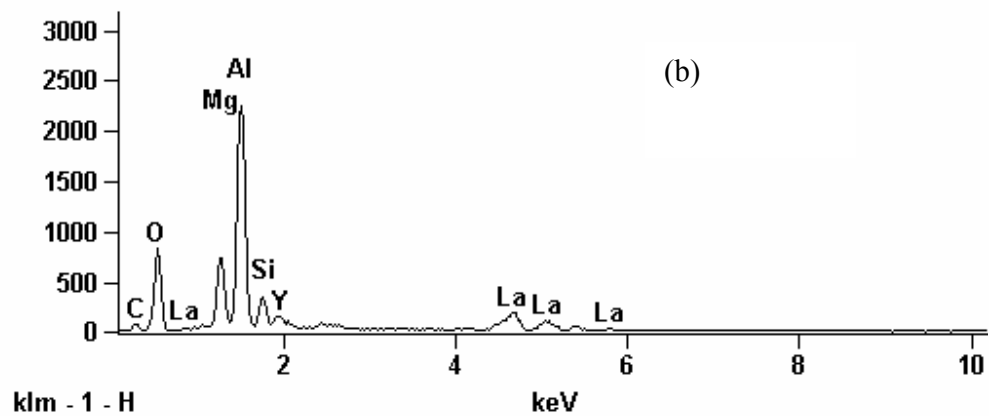


Figura 4.11- Microanálise da borda da seção transversal do corpo de prova do grupo I no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

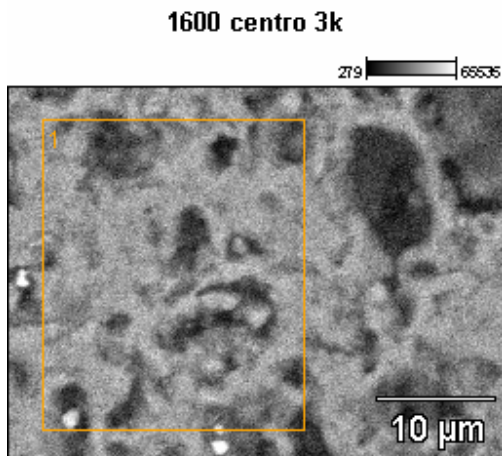
Tabela 4.15- Composição elementar referente a figura 4.11

	Weight %						
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1500 borda 3k_pt1</i>	14.47	37.39	7.10	23.15	3.38	3.00	11.51

	Atom %						
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1500 borda 3k_pt1</i>	24.44	47.41	5.93	17.41	2.44	0.69	1.68





(a)

Image Name: 1600 centro 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2214

1600 centro 3k\_pt1

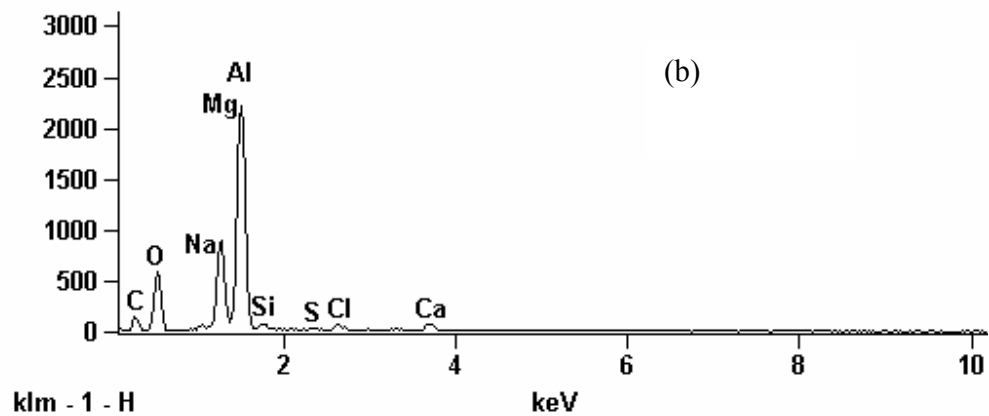


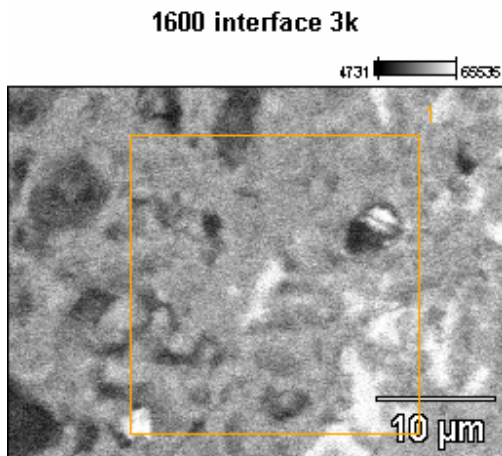
Figura 4.12- Microanálise do centro da seção transversal do corpo de prova do grupo II no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.16- Composição elementar referente a figura 4.12

	Weight %								
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1600 centro 3k_pt1</i>	31.77	37.21	0.26	7.72	20.90	0.52	0.22	0.55	0.85

	Atom %								
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1600 centro 3k_pt1</i>	43.10	37.90	0.18	5.18	12.62	0.30	0.11	0.25	0.34



(a)

Image Name: 1600 interface 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

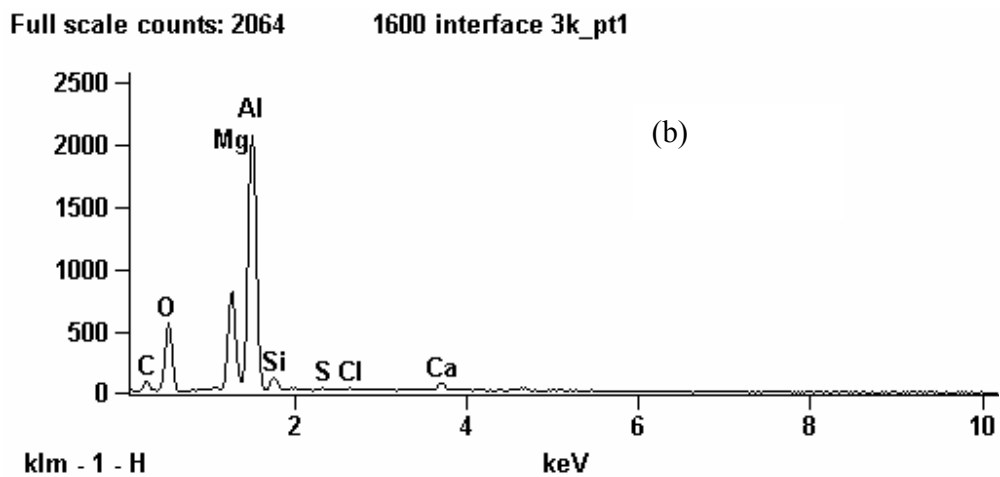


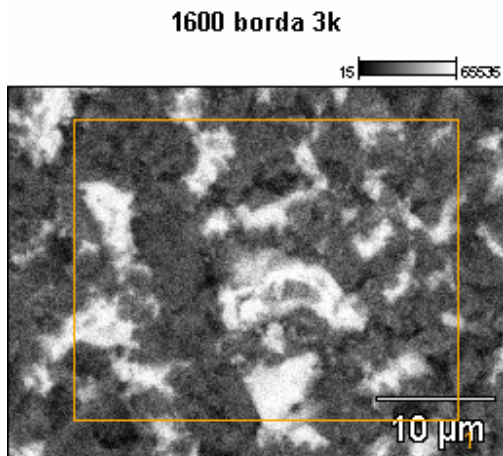
Figura 4.13- Microanálise da interface infiltrada/não infiltrada da seção transversal do corpo de prova do grupo II no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.17- Composição elementar referente a figura 4.13

	Weight %							
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1600 interface 3k_pt1</i>	28.45	38.85	7.65	22.38	1.10	0.17	0.21	1.18

	Atom %							
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>S-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1600 interface 3k_pt1</i>	39.34	40.33	5.23	13.78	0.65	0.09	0.10	0.49



(a)

Image Name: 1600 borda 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2182

1600 borda 3k\_pt1

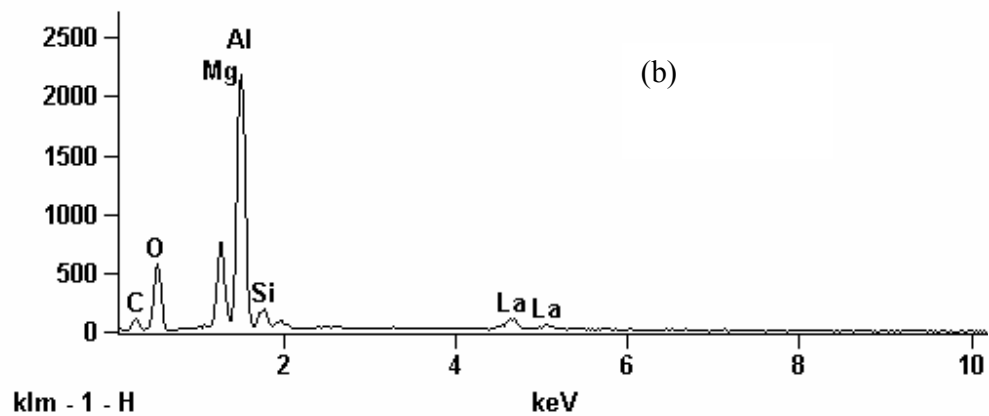


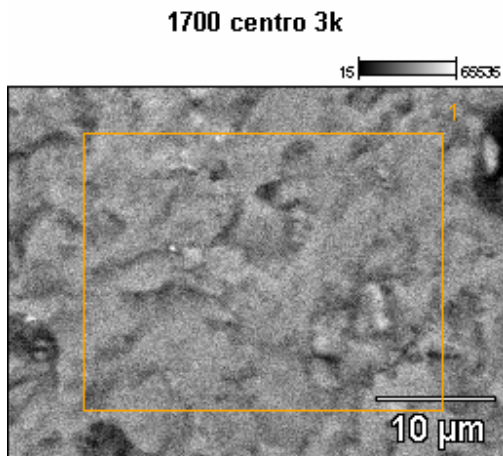
Figura 4.14- Microanálise da borda da seção transversal do corpo de prova do grupo II no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.18- Composição elementar referente a figura 4.14

	Weight %					
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>La-L</i>
<i>1600 borda 3k_pt1</i>	26.48	35.54	6.95	23.03	1.33	6.67

	Atom %					
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>La-L</i>
<i>1600 borda 3k_pt1</i>	38.94	39.24	5.05	15.08	0.83	0.85



(a)

Image Name: 1700 centro 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2296

1700 centro 3k\_pt1

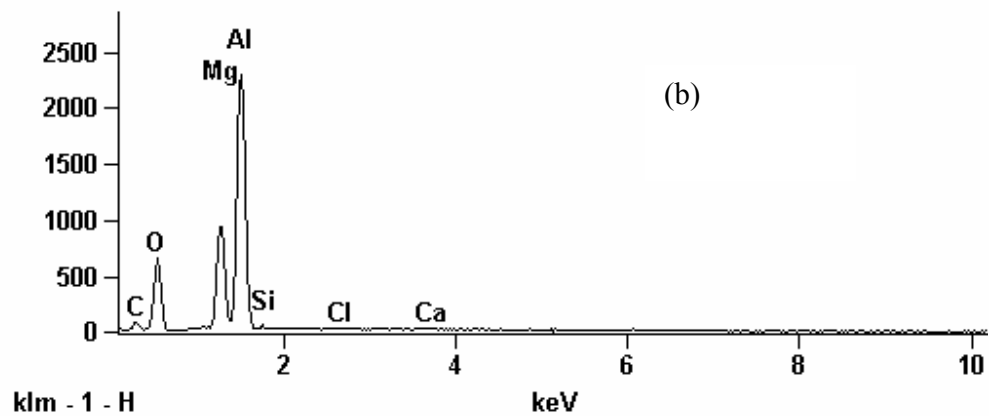


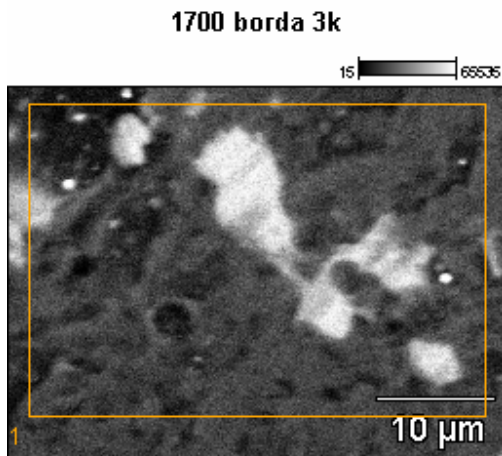
Figura 4.15- Microanálise do centro da seção transversal do corpo de prova do grupo III no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.19- Composição elementar referente a figura 4.15

	Weight %						
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1700 centro 3k_pt1</i>	24.44	40.95	9.14	24.54	0.41	0.22	0.31

	Atom %						
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1700 centro 3k_pt1</i>	34.44	43.32	6.37	15.39	0.24	0.10	0.13



(a)

Image Name: 1700 borda 3k

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2641

1700 borda 3k\_pt1

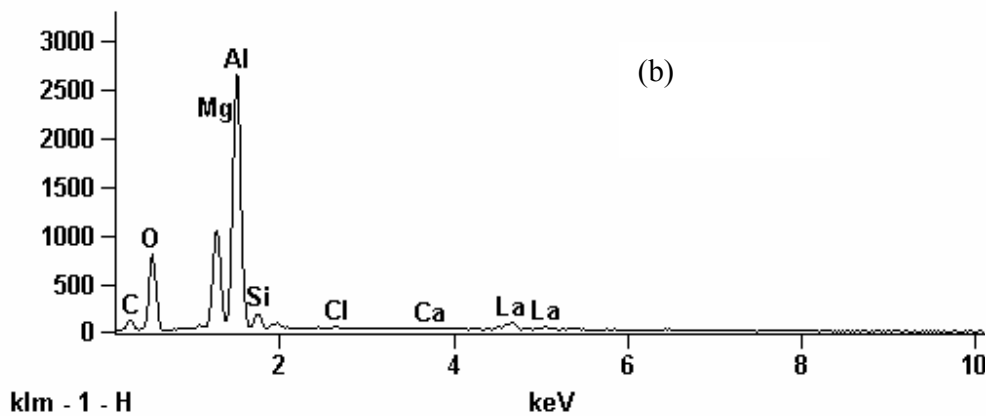


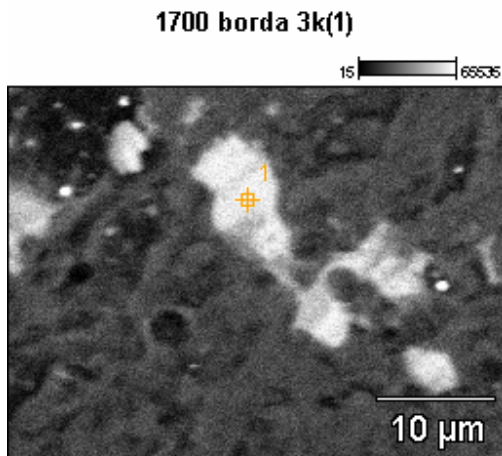
Figura 4.16- Microanálise da borda da seção transversal do corpo de prova do grupo III no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.20- Composição elementar referente a figura 4.16

	Weight %							
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>La-L</i>
<i>1700 borda 3k_pt1</i>	26.36	38.23	8.18	22.17	0.70	0.20	0.32	3.85

	Atom %							
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Cl-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>La-L</i>
<i>1700 borda 3k_pt1</i>	37.78	41.14	5.79	14.15	0.43	0.10	0.14	0.48



(a)

Image Name: 1700 borda 3k(1)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2000

1700 borda 3k(1)\_pt1

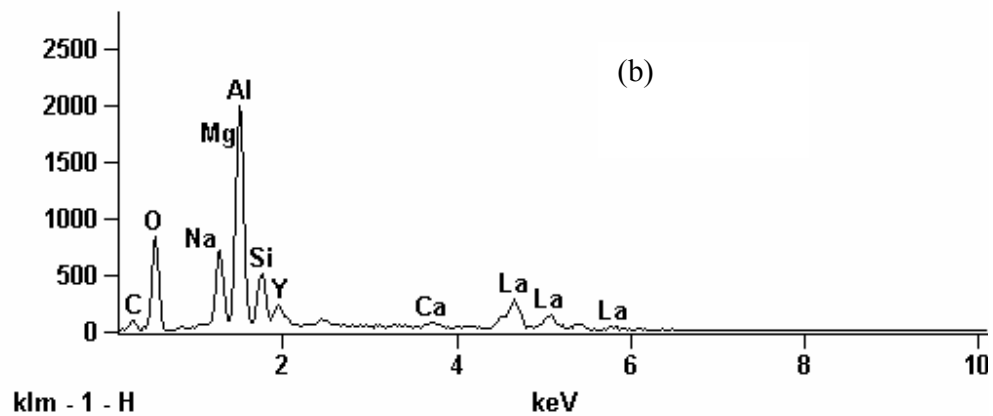


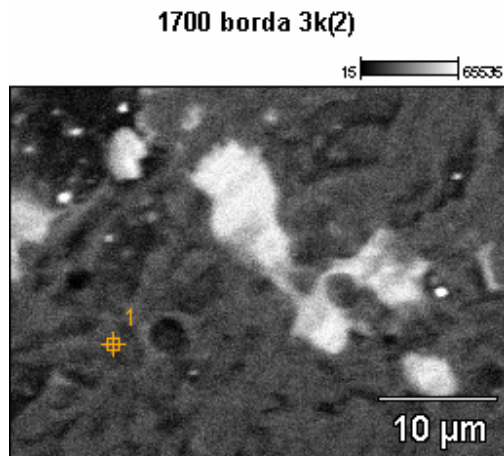
Figura 4.17- Microanálise da borda da seção transversal do corpo de prova do grupo III no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar

Tabela 4.21- Composição elementar referente a figura 4.17

	Weight %								
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1700 borda 3k(1)_pt1</i>	18.55	35.16	0.22	6.00	17.66	4.47	0.84	3.35	13.75

	Atom %								
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Na-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ca-K</i>	<i>Y-L</i>	<i>La-L</i>
<i>1700 borda 3k(1)_pt1</i>	31.08	44.22	0.19	4.97	13.17	3.20	0.42	0.76	1.99



(a)

Image Name: 1700 borda 3k(2)

Accelerating Voltage: 20.0 kV

Magnification: 3000

Full scale counts: 2001

1700 borda 3k(2)\_pt1

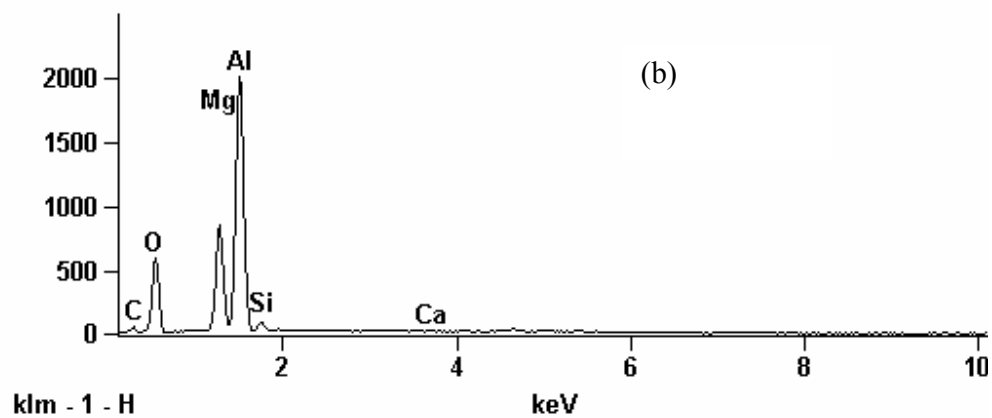


Figura 4.18- Microanálise da borda da seção transversal do corpo de prova do grupo III no seu estado infiltrado pelo vidro. (a) região analisada, (b) espectrograma elementar do ponto destacado

Tabela 4.22- Composição elementar referente a figura 4.18

	Weight %					
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1700 borda 3k(2)_pt1</i>	19.02	42.60	9.82	27.37	0.92	0.26

	Atom %					
	<i>C-K</i>	<i>O-K</i>	<i>Mg-K</i>	<i>Al-K</i>	<i>Si-K</i>	<i>Ca-K</i>
<i>1700 borda 3k(2)_pt1</i>	27.76	46.68	7.08	17.79	0.57	0.12

Pode-se afirmar, com base no EDS acima que nas amostras do Grupo I foi encontrado lantânio, principal constituinte do vidro, em toda a área analisada, sugerindo

assim, que a infiltração de vidro foi total ou completa. Nas amostras do grupo II, encontrou-se lantânio na borda e bem próximo do centro, mas não em todo o centro, sugerindo que a infiltração foi quase total deixando parte do centro sem infiltrar.

Nas amostras do grupo III, encontrou-se lantânio somente na borda (e apenas em pontos isolados da borda), sugerindo que não houve infiltração significativa.

Nota-se então, que amostras do grupo I apresentam a máxima infiltrabilidade de vidro de alumino-silicato de lantânio, merecendo ter determinada a resistência à flexão no estado infiltrado, constituindo numa clara sugestão para a continuação da pesquisa em um outro momento. Cabe também perguntar quanta resistência à flexão do grupo II aumenta no estado infiltrado em relação ao estado apenas sinterizado, uma vez que a infiltração foi substancial mesmo não sendo completa.

Naturalmente, o grupo III praticamente não apresenta infiltrabilidade para o vidro de lantânio, não promovendo desta maneira, nenhuma melhoria plausível na resistência à flexão em relação àquela do estado sinterizado, de 135 MPa, que é menor do que àquela do grupo II. Por que acontece esta inversão da resistência à flexão com o aumento da temperatura de sinterização, mesmo alcançando maior densificação? Apesar de não ter sido caracterizado, muito provavelmente o tamanho médio de grão do produto do grupo III deve ser substancialmente maior do que aquele do grupo II. Uma explicação coerente para a pergunta anterior.

A densificação cerâmica durante a sua sinterização (com fortalecimento das ligações entre os grãos e a redução da porosidade remanescente) conduz, teoricamente, a uma maior resistência mecânica da cerâmica. No caso do espinélio, a temperatura máxima de sinterização aqui utilizada foi de 1700°C (80% da temperatura de fusão do espinélio estequiométrico). Bem, Sarkar & Banerjee [28] já tinham observado que, nem a moagem prolongada do espinélio, nem a sinterização acima de 1600°C, mostrou qualquer efeito significativo sobre a densidade final do produto sinterizado. Também, para espinélio enriquecido com alumina, a temperatura de 1550°C revelou-se inadequada para a sinterização, mesmo para pó cominuído durante 6h em moinho atritor. Assim sendo, temperaturas bem maiores que 1500°C teriam que ser usadas na sinterização juntamente com o uso de um pó de espinélio enriquecido com MgO, que dão solução sólida acima de 1400°C (isto é, sinterização com reação) e resultam em maior densificação na sinterização



a 1600°C durante 2h [2004]. No entanto, para o contexto do sistema In Ceram<sup>®</sup> Spinell, sistema comercial utilizado como base deste estudo, as temperaturas utilizadas não são tão elevadas, pois poderia haver contração da subestrutura o que acarretaria numa desadaptação da peça cerâmica e existe a necessidade da peça ser porosa para a infiltração de vidro de lantânio. Sendo assim, o método de confecção deveria sofrer alterações visando compensar a contração dessa subestrutura.

Outro cuidado que se deve ter é de não aumentar demais a temperatura de infiltração do In Ceram<sup>®</sup> Spinell, pois o vidro poderá sofrer cristalização antes de infiltrar. Isto foi levado em consideração para a infiltração de vidro realizada neste estudo.

Há também a necessidade da análise ceramográfica quantitativa de fases (grão de espinélio, vidro de lantânio e poros) na seção de fratura depois de lixada e polida para se ter uma melhor resolução, tendo-se ainda o cuidado de confrontar a micrografia do centro da seção do corpo de prova com aquela da periferia da mesma seção, o que foi realizado no presente estudo. Tamanho médio de poros, tamanho médio de grãos de espinélio, bem como os volumes relativos de porosidade, vidro e espinélio poderão ser melhor determinados.

## 5- Conclusões

1- O método tradicional de mistura de pós foi eficiente para a produção da fase espinélio no produto final nas três temperaturas de patamar de sinterização utilizadas neste estudo.

2- Uma alta densidade pode ser um indicio de boas propriedades mecânicas de um material cerâmico, mas não necessariamente uma garantia disto, visto que não houve diferença estatisticamente significativa das resistências à flexão entre os grupo II e III.

3- Os valores de resistência mecânica do grupo II ficaram próximos àqueles de um sistema comercial muito utilizado, se for levado em conta que os testes foram feitos com corpos de prova antes da infiltração de vidro de lantânio.

4- Para o uso deste material como blocos usináveis pelo sistema CAD-CAM, aqueles sinterizados a 1600 °C são os mais indicados, pois possuem densidade não tão alta, que traduziria uma maior facilidade para serem usinados, ao mesmo tempo que apresentam boa resistência mecânica

5- Como não houve diferença estatisticamente significativa das resistências à flexão entre os grupos II e III, a proposta de um material cerâmico que fosse infiltrável por vidro, usinável por CAD-CAM e resistente mecanicamente será melhor preenchida pelo grupo II

6- Os valores de resistência à flexão do grupo I estão muito aquém para aplicações dentárias

7- Foi possível produzir um espinélio com matéria-prima nacional

8- A densidade revelada do grupo III está similar àquela de espinélios utilizados em refratários

## **6- Sugestões para trabalhos futuros**

- 1- Como a proposta desse trabalho foi a de reduzir custo, futuramente poderia se fazer análises de custos de um projeto como esse;
- 2- Fazer blocos como os do grupo II e utilizá-los no sistema CAD-CAM para confirmar essa possível usinabilidade do material;
- 3- Infiltrar vidro em amostras dos 3 grupos e realizar teste de flexão para otimizar a temperatura de sinterização, de maneira a proporcionar a maior resistência à flexão;
- 4- Realizar testes de microdureza Vickers em amostras dos três grupos também depois da infiltração;
- 5- Realizar testes de investigação do módulo de elasticidade por eco pulso em amostras também infiltradas por vidro.

## 7- Referências Bibliográficas

- [1] THOMPSON, J. Y. et al. “Fracture surface characterization of clinically failed all-ceramic crowns”, *Journal of Dentistry Research*, v. (12): 1824-1832 – 1994
- [2] SILVA, R.C., BICA, M,V,R., OGASAWARA,T. “Contribuição Termodinâmica sobre a Estabilidade Aquosa da Fase Vítreo de uma Cerâmica Dental Infiltrada com Vidro”. *In Programa e Resumos do III COLAB*, pp.230, Campinas, 27 a 30 de julho de 2004.
- [3] ANUSAVICE, K, J., “*Cerâmicas Odontológicas*”, **In Materiais Dentários**, 11ª edição, capítulo 21, Rio de Janeiro, RJ, Editora Elsevier., 2005.
- [4] THOMPSON, J. Y. et al. “Ceramics for restorative dentistry: Critical aspects for fracture and fatigue resistance”, *Journal of Materials Science and Engineering*, v. 27, pp. 565-569 – 2007
- [5] AL-HIYASAT, A.S., SAUNDERS, W.P., SHARKEY, S.W., SMITH, G.McR., GILMOUR, W.H. “Investigation of human enamel wear against four dental ceramics and gold”, *Journal of Dentistry*, v. 26, pp. 487-495, 1998.
- [6] ANUSAVICE, K.J. Phillips science of Dental Materials, W. B. Saunders Co., 615-74 – 1996
- [7] THIEL,N., DATZMANN,G., “Process for manufacturing Dental Prosthetics Based on Ceramics”, United States Patent no.5,910,273, USA, June 8, 1999.
- [8] XIAO-PING, L. et al. “Strength and Fracture Toughness of MgO-modified Glass Infiltrated Alumina for CAD/CAM”, *Dental Materials*, v.18, pp. 216-20, 2002.

- [9] APHOLT, W., BINDL, A., LÜTHY, H., MÖRMANN, W.H. “Flexural Strength of Cerec 2 Machined and Jointed InCeram-Alumina and InCeram-Zirconia Bars”, *Dental Materials*, v.17, n.3, pp. 260-267, May, 2001.
- [10] RICHERSON, W. D. Modern Ceramic Engineering, third edition, Taylor and Francis Group, 2006
- [11] GANESH, S., BHATTACHARJEE, S., SAHA, B, P., JOHNSON, R., MAHAJAN, Y, R., “A new sintering aid for magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International*, v.27, pp.773-779, 2001.
- [12] CONCEIÇÃO, E,N. et al. Restaurações Estéticas, 1ª ed. Porto Alegre, Ed. Artmed, 2005.
- [13] LUTHARD, R. G. et al. “CAD/CAM- machining effects on Y-TZP zirconia”, *Dental Materials*, v.20 pp. 655-662 – 2004
- [14] SUNDH, A. et al. “Fracture resistance of all ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering”, *Dental Materials*, v. 22, pp. 778 - 784 – 2006
- [15] ROCHA,S.S., ANDRADE,G.S., SEGALLA,J.C.M., “Sistema In Ceram de infra-estruturas totalmente cerâmicas”, *Revista da Faculdade de Odontologia de Lins*, v.16(1), pp. 7-12, 2004
- [16] DE MIRANDA, C.C. “Sistema In-Ceram Alumina”, *Revista Brasileira de Prótese Clínica e Laboratorial*, v.1, n.2, pp. 163-173, 1999.
- [17] BOTTINO, M.A. Estética em Reabilitação Oral Metal Free. 1ª ed. São Paulo, Ed. Arte Médica, 2002.
- [18] CRAIG, R.G., POWERS, J.M. Materiais Dentários Restauradores. 11ª ed. São Paulo, Editora Santos, 2004.

- [19] SANTOS, J.M.M.C, Avaliação clínica de inlays e onlays confeccionadas com dois tipos de cerâmica após 2 anos, tese de D.Sc., USP, Bauru, SP, Brasil, 2003.
- [20] VITA In Ceram Spinell. “Directions for Use Fabrication of Framework in the slip-casting technique” .pp.1-17, Oct.2002.
- [21] TYSZBLAT, M., “Completely ceramic dental prosthesis based on alumina/ magnesia Spinell and a process for manufacture”, United States Patent no. 5447967, USA, September 5, 1995.
- [22] Ryskhewitch, E., In: Oxide Ceramics, Academic Press, New York, 1960, pp.257-274.
- [23] LEE, S, J., KRIVEN, W, M., “Shrinkage-Free Alumina - Glass Dental composites via Aluminium Oxidation”, J. Am. Ceram. Soc., n80, v.8, pp.2141-2147, 1997.
- [24] Zhang S., Jayaseelan D.d., Bhattacharya, Lee W.E., “Molten Salt Synthesis of Magnesium Aluminate ( $MgAl_2O_4$ ) Spinell Powder”, Journal of the American Ceramic Society, 89(5),pp.1724-1726, 2006.
- [25] Van Zyl A. (inventor), Method of Making Spinell Compounds, United States Patent Number 5,525,562, Date of Patent June 11, 1996, Programme 3 Patent Holdings, Luxembourg (Assignee).
- [26] Rezgui S., Gates B.C., “Control of magnesia-alumina properties by acetic acid in sol-gel synthesis”, Journal of Non-Crystalline Solids, 210 (1997), pp. 287-297, 1997.
- [27] Bhaduri, S., Bhaduri, S.b., “Phase and Microstructural Evolution of Heat Treated Nanocrystalline Powders in  $Al_2O_3$ -MgO Binary System”, Nanostructured Materials, V.11, n..4, pp. 469-476, 1999.

[28] SARKAR, R., BANERJEE, G., “The Effect of Compositional Variation and Fineness on the Densification of MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Compacts”, *Journal of the European Ceramic Society*, v.19, pp. 2893-2899, 1999.

[29] Knya, H., Tadashi,O., Zenbee, N., “Effect of starting materials and calcining temperature on the sintering of Spinell ceramics”, *Rep. Res. Lab. Eng. Materials Tokyo Inst. Tech*, v.2, pp.85-94,1977.

[30] SARKAR, T., Chatterjee, S., Mukherjee, B.,Tripathi, H.S., Haldar, M.K., Das S.K.,Ghosh, A. “Effect of alumina reactivity on the densification of reaction sintered nonstoichiometric spinels”, *Ceramics International* v. 29, pp 195-198, 2003.

[31] SARKAR, R., Ghosh, A., Das S.Kr, “Reaction sintered magnesia rich magnesium aluminate spinel: effect of alumina reactivity”, *Ceramics International* v. 29 pp. 407-411, 2003.

[32] SARKAR,R., Das,S.K., Banerjee,G., “Effect of attritor milling on the densification of magnesium aluminate spinel”, *Ceramics International* v.25, pp.485-489,1999.

[33] Tripathi,H,S., Mukherjee,B., Das,S., Haldar,M,K., Das,S,K., Ghosh, A., “Synthesis and densification of magnesium aluminate spinel: effect of MgO reactivity”, *Ceramics International* v.29, pp.915-918, 2003.

[34] Shuzhi,L., bangwei,Z., Xiaolin,S., Yifang,O., Haowen,X., Zhongyu, X., “The structure and infrared spectra of nanostructured MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid solution powders prepared by the chemical method”, *Journal of Materials Processing Technology*, 89-90 , pp.405-409, 1999.

[35] Ganesh I., Olhero, S, M., Rebelo, A.H., Ferreira, J.M.F., “Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of Processing Parameters”, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (6) 1905-1911, 2008.

[36] TYSBLAT, M. "Process for the Preparation of a Dental Prosthesis by Slight Solid Phase Fritting of a Metal Oxide Based Infrastructure"; United States Patent no. 4,772,436,USA, September 20, 1988.

[37] EVANS, D.B., O'BRIEN,, W.F. "Fracture strength of glass infiltrated –magnesia core porcelain". *International Journal Prosthodontic*, v.12, pp. 38-44, jan/fev 1999

[38] BOIS, L., BARRÉ, N., GUILLOPÉ, S., GUITTET, M,J., SOYER-GAUTIER, M., DURAUD, J,P., TROCELLIER, P., VERDIER, P., LAURENT,Y. "Dissolution of lanthanide alumino-silicate oxynitrite glasses", *Journal of Nuclear Materials*, v.277, pp.57-66, 2000.

[39] APHOLT, W., BINDL, A., LUTHY, H.,MORMANN, W, H., "Flexural strength of Cerec machined and jointed InCeram- Alumina and InCeram-Zirconia bars" *Dental Materials*, v.17, pp.260-267, 2001.

[40] Joint Committee on Powder diffraction Standards, International Center of Diffraction Data, Base de dados em CD Rom, 1995.

[41] RICHERSON, W. D. Modern Ceramic Engineering, third edition, Taylor and Francis Group, 2006

[42] SUNDH, A. et al. "A Study of the Bending Resistance of Implant-supported Reinforced Alumina and Machined Zirconia Abutments and Copies", *Dental Materials*, v.24, pp. 611-617, 2008

[43] ASTM: C1259-98 "Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's ratio for advanced ceramics by impulsive excitation of vibration". Annual Book of Standards, vol.15.01: ASTM, West Conshohocken, PA, 1998



[44] Home page: <http://www.olympusndt.com/en/applications-and-solutions/ndt-theory/elastic-modulus-measurement>

[45] PABST, W. et al. “Elasticity of porous ceramics – A critical study of modulus-porosity relations”, *Journal of the European Ceramic Society*, v. 26, pp. 1085-1097 – 2006.

[46] ASTM: E384-89, “Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials”, pp 1-16, 1999

[47] ASTM: C1161-90 “Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature”, pp. 329-335, 1990

[48] CALLISTER, W.D. *Ciência e Engenharia de Materiais: uma Introdução* 374-375 2002

[49] HEFFERMAN, M.J., AQUILINO, S.A., DIAZ-ARNOLD, A.M., et al., “Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials”, *Journal of Prosthetic Dentistry*, vol. 88, no. 1, July, 2002.

[50] Vita Product Information: Product-Physical Data Vita In Ceram® Spinell/In Ceram®Alumina/In Ceram® Zirconia, [www.vitazahnfabrik.com.br](http://www.vitazahnfabrik.com.br); oct10, 2005.

[51] CONRAD, H.J.; SEONE, W-J.; PESUN, I.J., “Current Ceramic Materials and Systems with clinical Recommendations: A Systematic Review” *The Journal of Prosthetic Dentistry*, v.98, n.5, pp.389-404, Nov. 2007