

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE MESTRADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**PEDRO DE FREITAS CASTRO MENDES**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NAS PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA  
ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

**Rio de Janeiro  
2015**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PEDRO DE FREITAS CASTRO MENDES**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NAS PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA  
ESTABILIZADA COM ÍTRIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D. C.

Rio de Janeiro  
2015

c2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

620.11	Mendes, Pedro de Freitas Castro
M538e	Efeito da adição de Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> nas propriedades da Zircônia estabilizada com Ítria / Pedro de Freitas Castro Mendes; orientado por Carlos Nelson Elias – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2015.
	73p.: il.
	Dissertação (Mestrado) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2015.
	1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2. Zircônia. 3. Óxido de ferro. 4. Biomateriais. I. Elias, Carlos Nelson. II. Título. III. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**PEDRO DE FREITAS CASTRO MENDES**

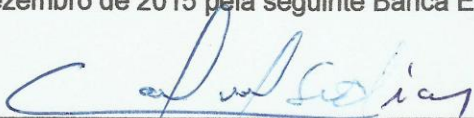
**EFEITO DA ADIÇÃO DE  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  NAS PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA ESTABILIZADA  
COM ÍTRIA**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em  
Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para  
a obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D.C.

Co-orientador: Prof. Daniel Jogaib Fernandes, D.C.

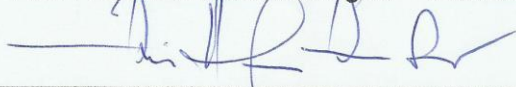
Aprovada em 15 de dezembro de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:



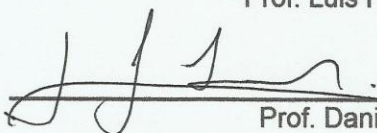
Prof. Carlos Nelson Elias – D.C. do IME – Presidente



Prof. Antonio Marcos Montagner – D.C. da São Leopoldo Mandic



Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph.D. do IME



Prof. Daniel Jogaib Fernandes – D.C. do IME

Rio de Janeiro  
2015

## **AGRADECIMENTOS**

Primeiramente, agradeço a Deus por tornar tudo possível.

À minha família, em especial aos meus pais por me proporcionarem uma educação de qualidade desde o início da minha vida, e à Raquel, minha noiva, por estar presente em todos os momentos, mesmo à distância.

Ao meu orientador, Prof. Carlos Nelson Elias, pelo apoio e incentivos imprescindíveis para a realização desse trabalho.

Aos meus professores Alyne Raybolt, Marcos Schroeder e Fabiana Schanuel que me inspiraram a seguir pelo caminho acadêmico.

Aos técnicos de laboratório do IME, Joel e Leonardo pela ajuda na realização dos ensaios, à técnica do CBPF Cleonice por sua simpatia e colaboração nos ensaios de fluorescência e ao técnico do laboratório de prótese RHB Cacá Vieira por sua ajuda nos ensaios de cor e cordialidade.

A todos os colegas e amigos do laboratório de Biomateriais do IME, Héctor, Daniel, Felipe, Vinícius, Yuri e principalmente, Leonardo e Heraldo, pela companhia sempre agradável e ajuda inestimável.

Aos demais professores do IME que direta ou indiretamente contribuíram para a realização deste trabalho.

“Ver aquilo que temos diante do nariz  
requer uma luta constante.”

George Orwell

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	8
LISTA DE TABELAS .....	10
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	11
RESUMO .....	13
ABSTRACT.....	14
1 INTRODUÇÃO.....	15
2 OBJETIVOS .....	17
3 REVISÃO DE LITERATURA .....	18
3.1 A ZIRCÔNIA .....	18
3.1.1 FASES CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA .....	19
3.1.2 ESTABILIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS E DOPANTES .....	20
3.1.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DA ZIRCÔNIA .....	20
3.2 ZIRCÔNIA MONOLÍTICA .....	22
3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS.....	23
3.4 FUNDAMENTOS DA COR.....	24
3.4.1 AS DIMENSÕES DA COR.....	26
3.4.2 SISTEMAS DE ESCALAS DE COR USADOS NA ODONTOLOGIA .....	27
4 MATERIAIS E MÉTODOS .....	30
4.1 ASPECTOS GERAIS .....	30
4.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA.....	31
4.2.1 CORTE DOS CORPOS DE PROVA .....	31

4.2.2 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	33
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA .....	35
4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX) .....	35
4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS (DRX) .....	36
4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA (MEV) .....	38
4.4 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA .....	39
4.5 DENSIDADE .....	41
4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS .....	42
4.6.1 DUREZA .....	42
4.6.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FRATURA POR FLEXÃO .....	43
4.7 ANÁLISE COLORIMÉTRICA .....	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	49
5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX) .....	49
5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX) .....	50
5.3 TAMANHO MÉDIO DE GRÃO .....	54
5.4 DENSIDADE .....	57
5.5 DUREZA .....	58
5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA A FRATURA POR FLEXÃO .....	60
5.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA .....	63
5.8 ANÁLISE COLORIMÉTRICA .....	66
6 CONCLUSÕES .....	68
7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	70



## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

<b>FIG. 3.1</b> Formas polimórficas da zircônia: (a) Cúbica, (b) Tetragonal e (c) Monoclínica. (HANNIK et al., 2000).....	19
<b>FIG. 3.2</b> Mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase (ANDREIUOLO ET al., 2011) .....	21
<b>FIG 3.3</b> Tenacificação da zircônia com a formação de microtrincas. Em verde, as microtrincas e as setas vermelhas indicando as trincas maiores (ANDREIUOLO et al., 2011) .....	22
<b>FIG 3.4</b> A faixa de comprimentos de luz visível, entre 400 nm (violeta) e 700 nm (vermelho) (CHU, 2010) .....	25
<b>FIG 3.5</b> Espectro de luz visível relativo ao espectro eletromagnético completo (CHU, 2010).....	25
<b>FIG 3.6</b> Círculo de cor de Munsell .....	26
<b>FIG 3.7</b> Escala de cor da Vita Clássica. ....	28
<b>FIG 3.8</b> Escala Vita 3D-Master .....	28
<b>FIG 4.1</b> Dispositivo utilizado para o corte dos blocos de zircônia .....	32
<b>FIG 4.2</b> Aspecto final de alguns corpos de prova pré-sinterizados (2,0 x 1,5 x 25 mm) .....	33
<b>FIG 4.3</b> Gráfico da taxa de aquecimento para a sinterização dos corpos de prova ..	34
<b>FIG 4.4</b> Corpos de prova dos grupos G2 (esquerda), G3, G4 e G5 (direita) .....	34
<b>FIG 4.5</b> Espectrofotômetro PANalytical Axios mAX (CBPF, 2015) .....	35
<b>FIG 4.6</b> Difratorômetro PANalytical X'Pert PRO (CBPF, 2015). ....	36
<b>FIG 4.7</b> Desenho esquemático dos possíveis níveis energia das falhas de materiais cerâmicos, segundo a norma ASTM C1322 (ASTM 2010) .....	40
<b>FIG 4.8</b> Corpo de prova posicionado para o ensaio de flexão por quatro pontos na máquina de ensaios universal, EMIC (IME, 2015).....	44
<b>FIG 4.9</b> Espectrofotômetro Vita Easyshade.....	46

<b>FIG 4.10</b> Espectrofotômetro Easyshade, durante a medição da cor da amostra .....	48
<b>FIG 5.1</b> Difrátograma combinado dos pós utilizados, feitos isoladamente (G1 e G5).. .....	51
<b>FIG 5.2</b> Análise quantitativa das fases cristalinas presentes nos pós (G1 e G5).....	51
<b>FIG 5.3</b> Difrátograma combinado dos corpos de prova pré-sinterizados.....	52
<b>FIG 5.4</b> Análise quantitativa das fases cristalinas presentes nos corpos de prova pré-sinterizados. ....	52
<b>FIG 5.5</b> Difrátograma combinado dos corpos de prova sinterizados, mostrando a ausência de picos referentes a fase monoclinica. ....	53
<b>FIG 5.6</b> Difrátograma combinado dos corpos de prova fraturados.....	54
<b>FIG 5.7</b> Análise quantitativa das fases cristalinas presentes nos corpos de prova fraturados .....	54
<b>FIG 5.8</b> Fotomicrografias típicas utilizadas para contagem dos grãos. (G1 – G5).....	57
<b>FIG 5.9</b> Distribuição de Weibull (G1).....	61
<b>FIG 5.10</b> Distribuição de Weibull (G2) .....	61
<b>FIG 5.11</b> Distribuição de Weibull (G3) .....	62
<b>FIG 5.12</b> Distribuição de Weibull (G4) .....	62
<b>FIG 5.13</b> Distribuição de Weibull (G5) .....	63
<b>FIG 5.14</b> Padrões de fratura encontrados durante a fratura dos corpos de prova nos ensaio de flexão em quatro pontos .....	64
<b>FIG 5.15</b> Superfície de fratura transversal (aumento de 150x).....	65
<b>FIG 5.16</b> Superfície de fratura transversal (aumento de 600x).....	66

## LISTA DE TABELAS

<b>TAB 4.1</b> Propriedades físicas dos pós cerâmicos (valores fornecidos pelo fabricante).....	30
<b>TAB 4.2</b> Composições químicas nominais (%peso) dos pós cerâmicos (valores fornecidos pelo fabricante).....	30
<b>TAB 4.3</b> Grupos dos corpos de prova (% peso).....	31
<b>TAB 4.4</b> Dimensões dos corpos de prova sugeridas pela norma ASTM C1161.....	31
<b>TAB 4.5</b> Parâmetros utilizados para a análise por difração de raios X.....	37
<b>TAB. 5.1</b> Concentração (% peso) dos compostos químicos em cada grupo.....	49
<b>TAB 5.2</b> Relação da concentração (%peso) de $Fe_2O_3$ e do pó TZ-Yellow-SB-E nos grupos.....	50
<b>TAB 5.3</b> Tamanho médio de grão ( $\mu m$ ) dos corpos de prova.....	57
<b>TAB 5.4</b> Densidade aparente e relativa dos grupos de cerâmica analisadas.....	58
<b>TAB 5.5</b> Valores de dureza das amostras pré-sinterizadas de cada grupo.....	59
<b>TAB 5.6</b> Resistência à fratura (MPa) obtida no ensaio de flexão em quatro pontos.	60
<b>TAB 5.7</b> Resultados da análise colorimétrica.....	66

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

3Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3%mol de ítria
ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD/CAM	Computer-aided design/Computer-aided manufacturing
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CIE	<i>Comission Internationale de l'Éclairage</i>
CIF	<i>Crystallographic Information File</i>
CPS	Contagens por segundo
DRX	Difração por Raios X
FRX	Fluorescência por difração de raios X
GOF	<i>Goodness of Fit</i> (qualidade do ajuste)
ICDD	<i>International Centre for Diffraction Data</i>
ICSD	<i>Inorganic Crystal Structure Database</i>
MEV	Microscopia eletrônica por varredura
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada
TG	Tamanho de grão
TSZ	Zircônia totalmente estabilizada
% DT	Percentual da densidade teórica

## SÍMBOLOS

$\rho$	Densidade
wt%	Percentual em peso
mol%	Percentual em mol
cm	Centímetro
kgf	Quilograma força
mm	Milímetro
nm	Nanômetro
$\mu\text{m}$	Micrômetro
g	Grama
$^{\circ}\text{C}$	Graus Celsius
h	Hora
min	Minuto
HV	Dureza Vickers
MPa	Megapascal
GPa	Gigapascal
RPM	Rotações por minuto
N	Newton
$\sigma$	Tensão
E	Módulo de elasticidade
hkl	Índices de Miller
$\lambda$	Tensão média de resistência
m	Módulo de Weibull
W	Watt

## RESUMO

O óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) policristalino parcialmente estabilizado com 3% (mol) de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), ou 3Y-TZP, tem um uso crescente na área da odontologia restauradora. Este material cerâmico une propriedades mecânicas excelentes, ótima biocompatibilidade e aspectos estéticos favoráveis. A 3Y-TZP é uma ótima opção para aplicação alternativa às ligas metálicas. No caso das restaurações protéticas odontológicas, sua indicação ainda é limitada devido à coloração branca e alta opacidade. Para melhorar a estética sem comprometer o desempenho funcional, óxidos como o de ferro ( $Fe_2O_3$ ) são adicionados à zircônia. Esta adição confere uma coloração amarelo-amarronzada próxima da cor dos dentes naturais. Este trabalho avaliou o efeito da adição do  $Fe_2O_3$  na microestrutura, nas propriedades mecânicas e propriedades ópticas da 3Y-TZP. Foram preparados cinco grupos (G1 – G5) contendo diferentes percentuais de  $Fe_2O_3$ . Foi feita a caracterização química dos grupos através do ensaio de fluorescência por raios X (FRX). A caracterização microestrutural foi realizada através de ensaios de densidade e tamanho médio de grão (MEV). As propriedades mecânicas foram avaliadas através dos ensaios de dureza e de resistência a flexão em quatro pontos. A análise quantitativa de transformação de fases foi realizada através do método de Rietveld de análise dos dados dos ensaios de difração de raios X (DRX). Foi também feita uma análise fractográfica no MEV da superfície de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão. A coloração das amostras foi medida através de um espectrofotômetro seguindo os parâmetros universais CIELab. Os resultados mostraram que a adição do  $Fe_2O_3$  influencia na transformação de fase, aumenta a dureza e a resistência à fratura por flexão quando sua concentração se encontra entre 0,02% e 0,17% do peso total. Acima dessa faixa de concentração, as amostras apresentaram perdas no desempenho mecânico. A adição de  $Fe_2O_3$  não induziu mudanças significativas na densidade e no tamanho médio de grão. As amostras contendo entre 0,02% e 0,17% de  $Fe_2O_3$  apresentaram uma coloração mais próxima das encontradas em dentes naturais.

**Palavras-chave:** Zircônia; óxido de ferro; biomateriais.

## ABSTRACT

The zirconium oxide ( $ZrO_2$ ) polycrystalline partially stabilized by yttrium oxide ( $Y_2O_3$ ) at 3mol%, 3Y-TZP, has its use been increased in the field of restorative dentistry. This ceramic material combines excellent mechanical properties, optimal biocompatibility and favorable aesthetics, making zirconia a great option for alternative application to metal alloys. However, as dental prosthetics, its indication is still limited because of its white color and high opacity. Seeking improvements regarding aesthetics without compromising its functional performance, oxides such as iron oxide ( $Fe_2O_3$ ) has been added to the microstructure of zirconia in order to provide a yellow-brownish color similar to natural teeth. This study evaluated the effect of adding  $Fe_2O_3$  on the microstructure and mechanical and optical properties of 3Y-TZP. Five groups were investigated (G1 – G5) containing different concentrations of  $Fe_2O_3$ . Firstly, a chemical characterization of each group was carried out through a X-ray fluorescence test (XRF). Microstructural characterization was performed by density and average grain size measurements. Mechanical properties were evaluated by performing hardness and four points flexural strength tests. Quantitative analysis of phase transformation was done using the Rietveld method, for each group submitted to the test of X-ray diffraction (XRD). Fractography by SEM analysis were also made on the fracture surface of the samples from tensile test. Finally, the color of each group of samples was measured using a spectrophotometer and the obtained color was characterized following CIE Lab parameters. The results showed that the  $Fe_2O_3$  addition influenced the phase transformation process, and proportionally increased the samples hardness and flexural strength when their concentrations varied from 0.02% to 0.17% of the total weight. Above this range, the samples showed losses in their mechanical performance. The  $Fe_2O_3$  additions showed no significant changes in the density and average grain size of 3Y-TZP. Samples containing between 0.02% and 0.17% of  $Fe_2O_3$  had the nearest color from those encountered in natural teeth.

**Keywords:** Zirconia; iron oxide; biomaterials

## 1 INTRODUÇÃO

A zircônia é um material cerâmico policristalino, que possui resistência mecânica e tenacidade à fratura superior aos demais cerâmicos devido à sua capacidade de apresentar transformação de fase tetragonal para monoclinica (t-m) induzida por tensão. Esta característica pode ser amplamente controlada através dos processos de fabricação do produto final. (DENRY e KELLY, 2008)

Entre as diversas áreas onde este material pode ser utilizado, pode-se destacar a área biomédica, devido à sua ótima biocompatibilidade, aliada às propriedades mecânicas satisfatórias. Na odontologia, seu uso ocorre na fabricação de próteses cerâmicas de óxido de zircônio policristalino parcialmente estabilizado por óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) a 3% mol, conhecido como 3Y-TZP. (GUAZZATO et al., 2004)

O objetivo de uma restauração dentária é devolver ao paciente a função mecânica e compor de forma harmoniosa os tecidos perdidos, imitando a estética dos dentes naturais (ZHAO, 2013). Com este intuito, porcelanas e vitrocerâmicas foram as primeiras a serem utilizadas em próteses dentárias, sendo confeccionadas em camadas para recobrir as infraestruturas metálicas. No entanto, as características dos óxidos superficiais desfavoráveis dos metais comprometem a mimetização dos tecidos dentários pela prótese. As cerâmicas a base de óxido de zircônio 3Y-TZP são usadas na odontologia para substituir as ligas metálicas em infra-estruturas de restaurações dentárias. São utilizados sistemas CAD/CAM para a usinagem mecânica com precisão da peça cerâmica pré-sinterizada e confecção das infra-estruturas de zircônia, produzindo resultados esteticamente satisfatórios e clinicamente confiáveis (CHRISTENSEN et al., 1994; SUAREZ et al., 2004; RAIGRODSKI et al., 2006)

A interface de união entre a infraestrutura de zircônia e as cerâmicas vítreas utilizadas para recobrimento tem sido amplamente estudada. A principal desvantagem do uso da zircônia como infraestrutura é o lascamento (*chipping*) da restauração devido às diferenças das propriedades mecânicas entre os materiais utilizados no revestimento. (LIU et al., 2013). Para solucionar este problema, foram idealizadas restaurações inteiras de cerâmicas a base de zircônia em peças



monolíticas. No entanto, a coloração natural branca e o alto grau de opacidade da zircônia dificultam a obtenção das características ópticas encontrados nos dentes naturais humanos. Em um primeiro momento, tentou-se mascarar a restauração com recobrimentos, mas este procedimento produziu resultados pouco satisfatórios, principalmente em dentes anteriores (VICHI et al., 2011). Técnicas de infiltração de pigmentos foram posteriormente testadas, mas se mostraram um trabalho difícil e de baixa precisão, devido aos diferentes tipos comerciais de zircônia, que apresentam diversos graus de porosidade, afetando a cor final da prótese (NING et al., 2012).

Atualmente, além da adição do óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ) para estabilização da fase tetragonal à temperatura ambiente, tem-se focado na criação de pós cerâmicos a base de zircônia pré-coloridos. Nestes casos, faz-se a adição de elementos com a capacidade de alterar a cor da zircônia, como o óxido de ferro ( $Fe_2O_3$ ), que mesmo em baixas concentrações, afetam significativamente a coloração final do corpo cerâmico (KAYA, 2012). Apesar de promissor, há pouca documentação científica sobre o efeito da adição dos óxidos ao pó cerâmico.

Pelo exposto, é de fundamental importância a fabricação de próteses monolíticas de zircônia 3Y-TZP com características ópticas melhores, a definição dos processos ideais de fabricação e a quantificação das mudanças na microestrutura e suas propriedades que podem ocorrer com a adição de novos componentes ao sistema.

## 2 OBJETIVOS

Este trabalho tem como objetivos produzir, caracterizar a microestrutura e avaliar os efeitos da adição de óxido de ferro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nas propriedades mecânicas e ópticas de blocos de zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada com 3% em mol de ítria.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 A ZIRCÔNIA

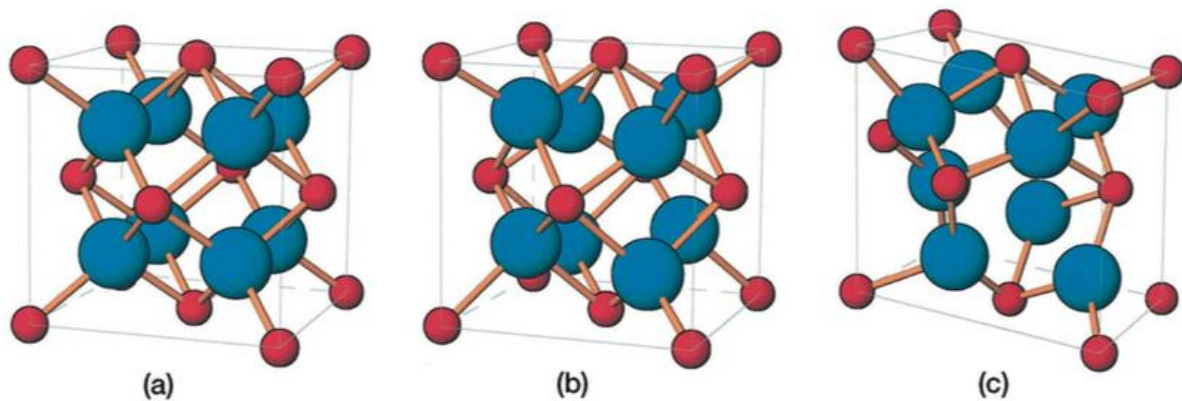
A zircônia, ou dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), é um dos materiais cerâmicos mais estudados nas últimas décadas, e pode ser obtida a partir do mineral badeleíta ou derivada do zircão ( $ZrSiO_4$ ) de forma sintética. A principal aplicação da zircônia é na fabricação de cerâmicas avançadas, abrangendo uma ampla gama de aplicações comerciais (HEUER, 1981; KELLY, 1996; CARDEN, 2011).

Cerâmicas a base de zircônia parcialmente estabilizada possuem propriedades mecânicas similares às do aço inoxidável, como a resistência a tração, variando entre 900-1.200MPa e a resistência a compressão pode chegar a 2.000MPa. Na odontologia, a zircônia é utilizada em próteses dentárias e componentes protéticos, substituindo o uso de metais em infraestruturas de coroas e pontes fixas. Este tipo de restauração une a resistência mecânica da infraestrutura de zircônia às características ópticas da vitrocerâmica de cobertura e tem obtido resultados clínicos satisfatórios (PICCONI, 1999; RAIGRODSKI et al., 2012).

A introdução da tecnologia de fabricação auxiliada por computador, conhecida pela sigla CAD/CAM (computer-aided design/computer-aided manufacturing), possibilitou a difusão do uso da zircônia na odontologia. As peças cerâmicas à base de zircônia possuem um elevado grau de dureza, mas são difíceis de serem usinadas. A observação criteriosa das necessidades clínicas, aliado ao avanço da capacidade de se produzir e modificar materiais de forma cada vez mais detalhada aponta para a zircônia como material cerâmico ideal para o uso em restaurações dentárias. As próteses de zircônia apresentam as condições adequadas da longevidade, biocompatibilidade, estética e principalmente, de restabelecimento da função mastigatória (GIORDANO, 2006).

### 3.1.1 FASES CRISTALINAS DA ZIRCÔNIA

A zircônia pode ter estruturas cristalográficas distintas, dependendo do arranjo espacial de seus átomos (Figura 3.1). Essa característica inerente à alguns materiais é conhecida como polimorfismo. As três estruturas cristalinas que a zircônia pode ter são: monoclinica (M), cúbica (C) e tetragonal (T). Estas formas podem variar de acordo com a temperatura e pressão. Entre 1.170°C – 2.370°C a zircônia possui estrutura cristalina tetragonal. Abaixo dessa faixa de temperatura, a zircônia sofre transformação de fase para a estrutura monoclinica, e acima dela, para sua forma cúbica, permanecendo assim até seu ponto de fusão, em cerca de 2.680°C (VAGKOPOULOU et al., 2009)



**FIG. 3.1** Formas polimórficas da zircônia: (a) Cúbica, (b) Tetragonal e (c) Monoclinica. (HANNIK et al., 2000).

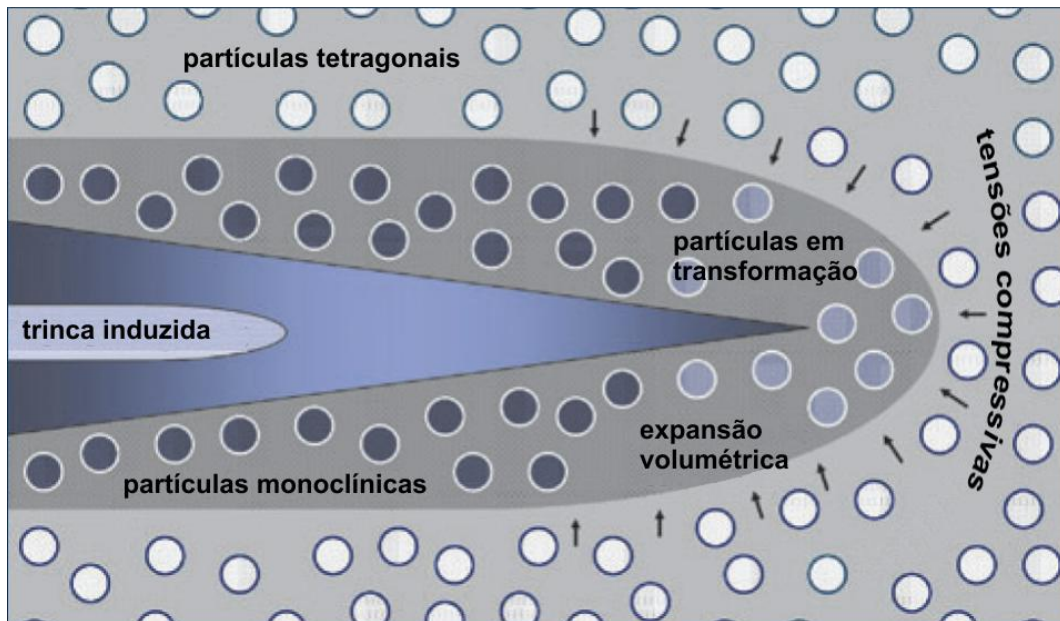
### 3.1.2 ESTABILIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS E DOPANTES

Para viabilizar a utilização da zircônia tetragonal à temperatura ambiente, se faz necessária a adição de óxidos estabilizantes ou dopantes, tais como o óxido de ítria ( $Y_2O_3$ ), o óxido de cálcio (CaO) ou o óxido de magnésio (MgO). Dessa forma, a zircônia permanece estável na forma tetragonal após sinterizada, mesmo à temperatura ambiente. A combinação de diversos tipos de dopantes modifica a microestrutura da peça cerâmica de tal modo que a zircônia alcança resultados excelentes com relação às propriedades mecânicas, sobretudo tenacidade à fratura, resistência à flexão e alta dureza. (PICONI, 1999)

A concentração de dopantes, assim como outros fatores como temperatura, pressão, tamanho de partícula, micro e macroestrutura, afetam na estabilidade da zircônia, que pode se apresentar totalmente estabilizada (TSZ – zircônia totalmente estabilizada) ou parcialmente estabilizada (PSZ – zircônia parcialmente estabilizada). O tamanho crítico de partícula para a PSZ contendo entre 2 – 3% de ítria para manter a forma tetragonal à temperatura ambiente é de 0,2 – 1,0 $\mu$ m. Com partículas menores do que 0,2 $\mu$ m não é possível obter a transformação para a fase monoclinica (DENRY e KELLY, 2008).

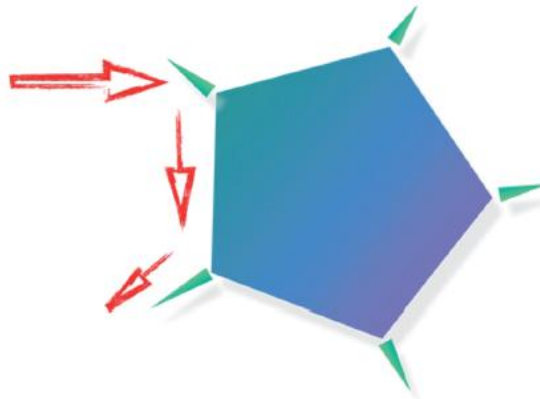
### 3.1.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA DA ZIRCÔNIA

Durante a transformação martensítica da zircônia induzida por tensão, da estrutura tetragonal para monoclinica, ocorre expansão volumétrica de 3 – 4%. Esse aumento no volume cria tensões compressivas nas regiões próximas à trinca, dificultando a sua propagação, uma vez que a energia necessária para a sua propagação aumenta (Figura 3.2). Este processo é conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão (VAGKOPOULOU, 2009).



**FIG. 3.2** Mecanismo de tenacificação da zircônia por transformação de fase (VAGKOPOLOU, 2009).

Além deste mecanismo, o aumento de volume ocasionado pela transformação martensítica dos grãos monoclinicos leva à formação de microtrincas ao redor dos contornos destes grãos (Figura 3.3). Estas microtrincas defletem as trincas maiores, diminuindo sua energia de propagação. Por fim, outro fenômeno que ocorre durante a transformação de fases nas cerâmicas de zircônia é a formação de camadas compressivas na superfície. Esta compressão ocorre devido às transformações tetragonal para monoclinica das partículas de zircônia superficiais, devido a ausência de grãos vizinhos na superfície. Dessa forma, a resistência à fadiga aumenta, pois a tensão residual compressiva se opõe à tensão trativa aplicada sobre ela (ANDREIUOLO et al., 2011)



**FIG 3.3** Tenacificação da zircônia com a formação de microtrincas. As setas indicam as trincas maiores (ANDREIUOLO et al., 2011).

### 3.2 ZIRCÔNIA MONOLÍTICA

Peças monolíticas de cerâmica a base de zircônia usadas para a confecção de coroas ou próteses fixas tem sido cada vez mais usadas com o advento e avanço da tecnologia CAD/CAM. Além disto, houve melhoria das propriedades ópticas da zircônia, excluindo a necessidade de se utilizar uma cerâmica vítrea de cobertura. A principal vantagem da fabricação de peças monolíticas é a eliminação da interface entre a infraestrutura e o material de revestimento, responsável pela maioria das falhas conhecidas como *chipping*, ou lascamento da cerâmica de cobertura (RINKE e FISCHER, 2013).

Por ter resistência mecânica adequada, a zircônia pode ser usada para a confecção de próteses de vários elementos, ao contrário de outras cerâmicas como aquelas a base de leucita ou dissilicato de lítio. Os blocos de zircônia monolítica podem ser feitos em preparos minimamente invasivos, conservando uma maior quantidade de estrutura dentária sadia. Isso ocorre porque a espessura da coroa na região oclusal pode ter até 0,5mm, enquanto que em coroas convencionais multilaminadas essa espessura é da ordem de 1,0 mm (LUO ET al. 1998; LIN, 2012)

### 3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Apesar de possuírem características mecânicas ótimas para o uso na odontologia restauradora, a zircônia sempre foi conhecida por apresentar um alto grau de opacidade, diferente do que é encontrado na estrutura dentária natural. As propriedades de uma cerâmica policristalina são controladas por sua microestrutura, que por sua vez depende do processo de fabricação para produção do corpo verde. Desta forma, a microestrutura obtida no processo de fabricação irá governar as propriedades obtidas na peça cerâmica (VOLPATO, 2011). Alterações na composição do pó cerâmico e nos processos de fabricação possibilitaram a obtenção de peças cerâmicas à base de zircônia com certa translucidez, embora ainda haja controvérsias quanto ao seu uso em restaurações de dentes anteriores, resultados clínicos satisfatórios foram alcançados em dentes posteriores (PECHO et al., 2012; RINKE e FISCHER, 2013).

Além dos aspectos acima descritos, relacionados à passagem e reflexão de luz pela estrutura da zircônia, sua coloração branca característica não permite uma integração estética ideal da prótese com os dentes naturais. Para contornar este problema, tentou-se colorir os corpos verdes pré-sinterizados através da técnica de infiltração. Entretanto, essa técnica se mostrou de difícil execução e baixa precisão, uma vez que cada marca comercial possui um bloco cerâmico com diferente porosidade, além de cada sistema possuir seus próprios tipos de pigmentos. Outras desvantagens eram a vida-útil muito baixa dos pigmentos, limitando seu uso e o alto tempo e custo investido para obtenção de um resultado final razoável (ZHAO, 2013).

Atualmente, tem-se adicionado óxidos para obtenção de pós de zircônia estabilizada com ítria com coloração amarelo-amarronzada, como por exemplo, o  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . No entanto, existem poucos registros na literatura sobre a influência da adição do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na microestrutura, e qual a concentração necessária para atender a diversa gama de colorações encontradas nos dentes humanos. Sabe-se que pós de zircônia contendo entre 0,029 a 0,143 wt% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não apresentam efeitos negativos na formação de sua estrutura tetragonal, e apesar de a quantidade de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  aumentar proporcionalmente a densidade e dureza dos corpos pré-



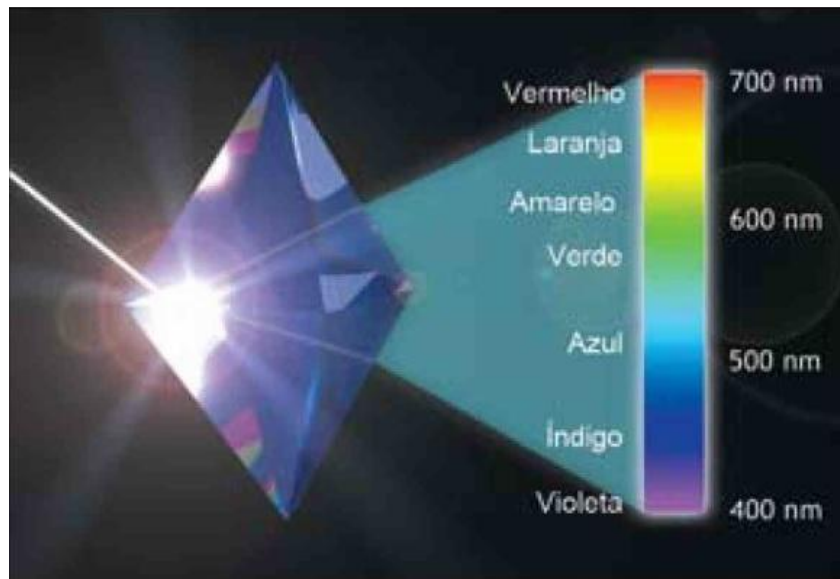
sinterizados, não foram observadas mudanças significativas nas amostras sinterizadas. (KAYA, 2013)

### 3.4 FUNDAMENTOS DA COR

Três elementos devem coexistir para a existência da cor: uma fonte de luz, um objeto e um observador. A ausência de um desses elementos torna a cor indetectável ou irrelevante (no caso da ausência do observador). Na área da odontologia restauradora, a cor assume uma importância crítica no resultado final de uma restauração dentária e conseqüentemente, sua aceitação pelo paciente (SPROULL, 1973)

O estudo da cor é um campo da ciência que começou a ser entendido com Isaac Newton, ao separar as cores de um raio de luz branca, fazendo-o passar por um prisma que o dividiu em vários comprimentos de onda (Figura 3.4). Newton descreveu a série contínua de cores como um espectro e nomeou as cores que podiam ser observadas na ordem: vermelho, laranja, amarelo, verde, azul, índigo e violeta.(CHU, 2010).

Em termos físicos, o comprimento de onda de luz visível por seres humanos tem um alcance de aproximadamente 400 a 700 nm (Figura 3.5). Essa faixa de comprimento de onda é conhecida como *espectro de luz visível*, e compreende o que as células do olho humano conseguem captar do ambiente. Os raios de luz de uma fonte luminosa podem interagir com os objetos sendo transmitidos, refletidos ou absorvidos. Dependendo da estrutura molecular e densidade do material iluminado, os raios refletidos, conferem ao objeto sua cor específica. Por esse motivo o mesmo objeto pode assumir cores diferentes dependendo da fonte de luz que o ilumina. (CHU, 2010).



**FIG 3.4** A faixa de comprimentos de ondas da luz visível, entre 400 nm (violeta) e 700 nm (vermelho) (CHU, 2010).



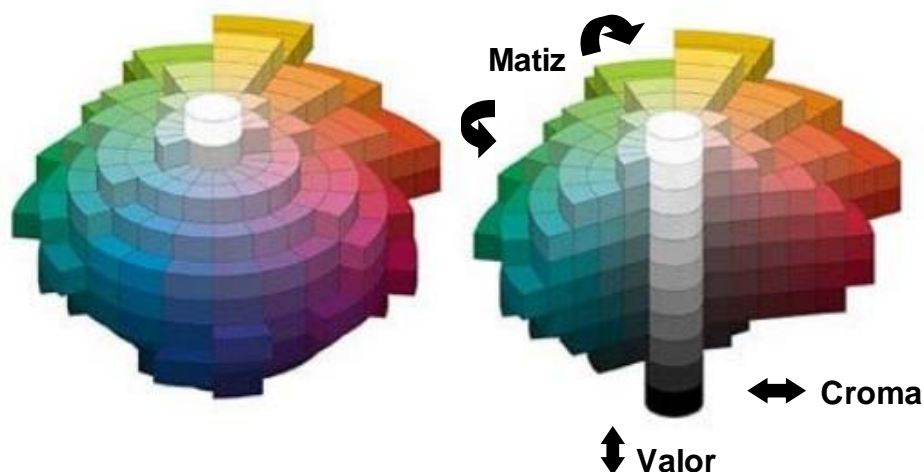
**FIG 3.5** Espectro de luz visível relativo ao espectro eletromagnético completo (CHU, 2010).

### 3.4.1 AS DIMENSÕES DA COR

As cores podem ser caracterizadas através de parâmetros que lhe conferem uma identidade própria, tornando cada sutil diferença entre uma cor e outra detectável. O professor Albert H. Munsell criou um sistema de ordenação de cor que pudesse ser usado internacionalmente para facilitar na percepção e reprodução das cores em diversas áreas do conhecimento. Os três parâmetros fundamentais utilizados pelo sistema Munsell para a ordenação da cor são:

- a) Valor: Está relacionado com a luminosidade (o quão claro ou escuro) é um objeto.
- b) Matiz: Corresponde à tonalidade da cor de determinado objeto
- c) Cromo: A intensidade ou saturação de uma matiz ou tonalidade.

O modelo gráfico criado por Munsell, chamado de círculo de Munsell (Figura 3.6) é usado desde então para definir padrões de cores de forma confiável. A coluna principal (eixo) está relacionada com o valor, cada faixa angular do círculo corresponde a uma matiz, e seu croma é determinado pela distância do eixo, quanto mais longe do eixo, maior o croma. (MUNSELL, 1969)



**FIG 3.6** Círculo de cor de Munsell.

### 3.4.2 SISTEMAS DE ESCALAS DE COR USADOS NA ODONTOLOGIA

Há cerca de cem anos que o processo de escolha da cor de restaurações protéticas na odontologia tem sido guiado por escalas comparativas que apresentam as tonalidades comumente encontradas em dentes de diferentes fenótipos. Ao longo dos anos, muitos fabricantes criaram suas próprias escalas de cor. A escala Vita clássica, criada em 1956, foi a que teve maior aceitação entre os clínicos e foi considerada o padrão “ouro” para comparação da cor do material restaurador com o dente natural do paciente. (SPROULL, 1973).

A escala Vita clássica (Figura 3.7) divide as matizes alfabeticamente, sendo A = Laranja, B = Amarelo, C = Amarelo-acinzentado e D = Laranja-amarronzado. O valor e o croma são apresentados com o sistema numérico: 1 = maior valor, menor croma e 4 = menor valor, maior croma. Esta escala é amplamente utilizada para confecção de restaurações dentárias, sobretudo em resina, e originalmente é arranjada a partir das matizes. Ela pode ainda ser arranjada de acordo com o valor (mais claro para mais escuro), apesar de estudos mostrarem inconsistências ao utilizá-la desta forma. (PARAVINA, 2001).

Com o crescimento da utilização das cerâmicas como material restaurador, aliado ao aumento da exigência estética, tornou-se necessária a criação de uma escala mais precisa, que oferecesse uma forma mais exata de escolha de cor, e menos empírica. Foi então criada a escala Vita 3D-Master, baseada no famoso círculo Munsell, descrito anteriormente (Fig 3.8). Nessa escala, os guias são divididos pelo valor que apresentam (e esse deve ser o elemento a ser definido primariamente, pois é mais detectável pelo olho humano), matiz e croma, através de um sistema utilizando número-letra-número (por exemplo, 2M2). (PARAVINA, 2002)



**FIG 3.7** Escala de cor da Vita Clássica.

Os níveis de valor são divididos em 7 grupos, sendo o nível 0 (zero), o mais claro e o 7 (sete) o mais escuro. Os grupos intermediários (2, 3 e 4) são divididos em três colunas, que são definidas por letras: L (Left) = matiz amarelada, M (Middle) = matiz neutra e R (Right) = matiz avermelhada. Entre os grupos, o croma (saturação) das matizes são expressas pelo número (em ordem decrescente vertical) seguido da letra, sendo: 1 = Baixo croma, 2 = Médio croma e 3 Alto croma. (PARAVINA, 2002).



**FIG 3.8** Escala Vita 3D-Master.

Além da escala Vita clássica e da Vita 3D-Master, outras escalas comparativas foram criadas. Porém as duas escalas da Vita tiveram uma aceitação maior na odontologia restauradora, a última sendo considerada uma escala mais completa do que a primeira. Há duas décadas, com a evolução da tecnologia e da pesquisa clínica, sistemas de mensuração de cor automatizados foram criados para diminuir ainda mais as chances de erro na hora de escolher a cor de um material restaurador. Câmeras digitais, espectrofotômetros e colorímetros são utilizados para auxiliar o dentista na seleção da cor de materiais restauradores odontológicos. (BREWER, 2004).

## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 ASPECTOS GERAIS

No presente trabalho foram confeccionados blocos cerâmicos a partir de misturas de dois tipos de pó cerâmicos produzidos pela Tosoh Corporation (Tóquio, Japão): TZ-3Y-SB-E (lote nº Z301900P) e TZ-Yellow-SB-E (Lote nº X309430S).

Os nomes comerciais se referem, respectivamente, à zircônia tetragonal estabilizada com  $Y_2O_3$  a 3%mol e à zircônia tetragonal estabilizada com  $Y_2O_3$  a 3%mol com adição de 0,2wt% de  $Fe_2O_3$  como agente colorante. As propriedades físicas e características químicas fornecidas pelo fabricante são mostradas nas tabelas 4.1 e 4.2.

**TAB 4.1** Propriedades físicas dos pós cerâmicos (valores fornecidos pelo fabricante).

	Área específica de superfície ( $m^2/g$ )	Tam. Médio de partícula (nm)
TZ-3Y-SB-E	7	34
TZ-Yellow-SB-E	7	35

**TAB 4.2** Composições químicas nominais (%peso) dos pós cerâmicos (valores fornecidos pelo fabricante).

	ZrO <sub>2</sub> + HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Perda por ignição
TZ-3Y-SB-E	91,19	5,21	0,27	0,02	0,01	3,30
TZ-Yellow-SB-E	90,88	5,15	0,25	0,02	0,20	3,50

Para a preparação dos blocos, os pós foram pesados em uma balança de precisão Gehaka, modelo HK300 (Ind.e Com. Eletro-Eletronica Gehaka Ltda., Brasil) e em seguida misturados a seco em moinho de solo em diferentes concentrações por 1 hora e separados em grupos conforme descrito na tabela 4.3.

**TAB 4.3** Grupos dos corpos de prova (% peso).

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
TZ-3Y-SB-E (%)	100	75	50	25	0
TZ-Yellow-SB-E (%)	0	25	50	75	100

Os pós foram compactados na forma de discos cilíndricos para cada grupo. A compactação foi realizada em uma prensa uniaxial para obtenção dos corpos verdes. O processo de pré-sinterização se deu em um forno de mufla (INTI, Brasil).

## 4.2 CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

### 4.2.1 CORTE DOS CORPOS DE PROVA

A partir de cada disco pré-sinterizado, foram cortados 10 corpos de prova com dimensões de 2,0 x 1,5 x 25 mm, conforme configuração A da norma ASTM C1161 para ensaios mecânicos de materiais cerâmicos (Tab 4.4).

**TAB 4.4** Dimensões dos corpos de prova sugeridas pela norma ASTM C1161.

	<b>A</b>	<b>B</b>	<b>C</b>
<b>Altura (mm)</b>	1,5	3,0	6,0
<b>Largura (mm)</b>	2,0	4,0	8,0
<b>Comprimento (mm)</b>	25	45	90

O corte dos discos de zircônia para confecção dos blocos pré-sinterizados foi feito com o uso de um motor de 130W e 18.000 RPM (Bethil Ind. e Com. Ltda, São Paulo, Brasil) acoplado à um disco de borda diamantada (Microdont, São Paulo, Brasil). A distância do mandril que segurava o disco diamantado em relação ao motor era o que definia a espessura do corte da barra de cerâmica (Figura 4.1), sendo usado para essa medição, um paquímetro digital (Mitutoyo, Japão). Um

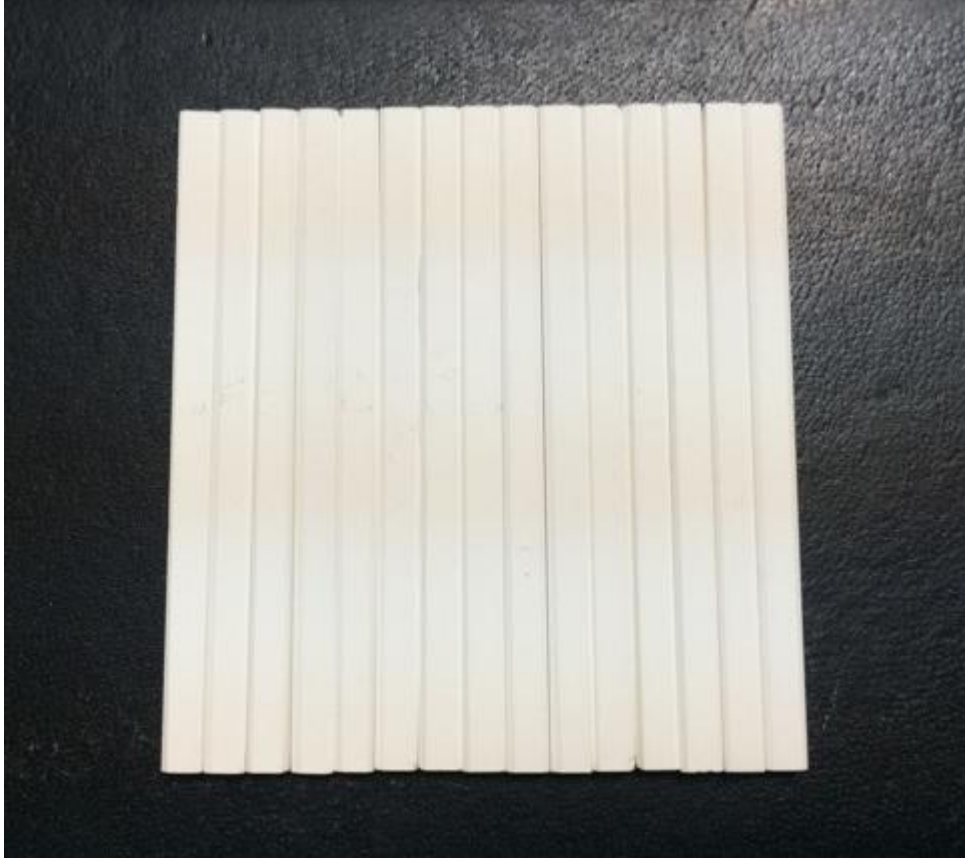


aspirador de pó foi utilizado para evitar o acúmulo de pó na região e evitar o travamento da peça durante o processo de corte.



**FIG 4.1** Dispositivo utilizado para o corte dos blocos de zircônia.

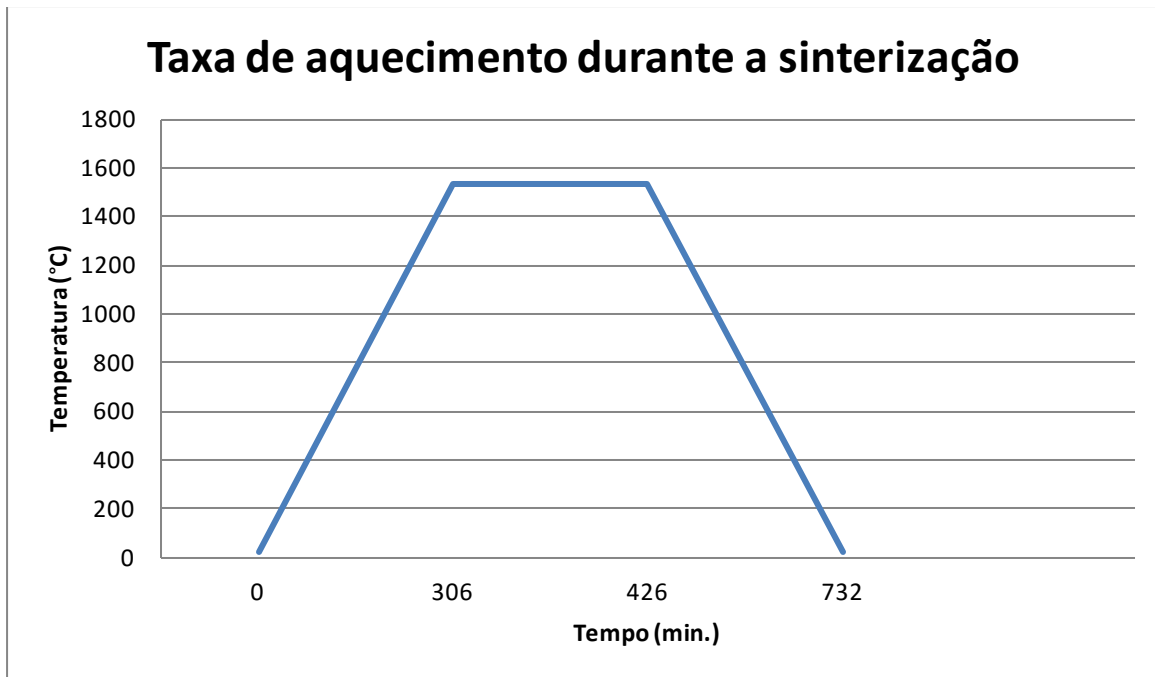
O acabamento final, bem como a obtenção de um chanfro de  $45^\circ$  nas arestas maiores dos corpos de prova, sugerido pela norma ASTM C1161, foi feito com lixas de carboneto de silício de granulação 400, 600, 1200 e 2000. A Figura 4.2 mostra as amostras cortadas.



**FIG 4.2** Aspecto final de alguns corpos de prova pré-sinterizados (2,0 x 1,5 x 25 mm).

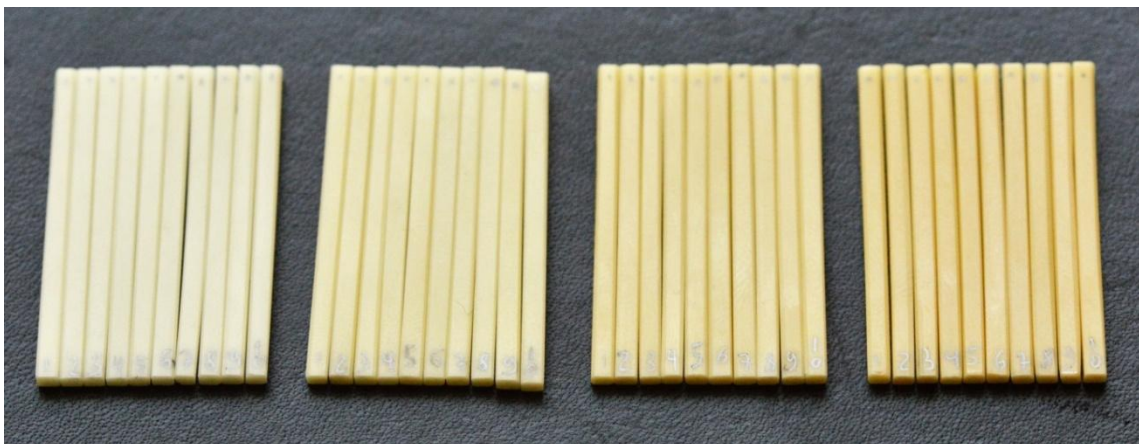
#### 4.2.2 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A sinterização dos corpos de prova foi feita seguindo as normas do fabricante, em um forno NBD 1700C (Henan Nobody Materials Science and Technology Co., Ltd, China), com uma taxa de aquecimento de 5 °C/min. A temperatura do patamar de sinterização foi mantida em 1530 °C por 2 horas e novamente resfriado com taxa de 5°C/min, conforme ilustra o gráfico na Figura 4.3:



**FIG 4.3** Gráfico da taxa de aquecimento para a sinterização dos corpos de prova.

Como esperado, após a sinterização, os corpos de prova apresentaram uma coloração amarronzada proveniente da adição do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . A coloração foi proporcionalmente mais intensa com o aumento da concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (Figura 4.4).



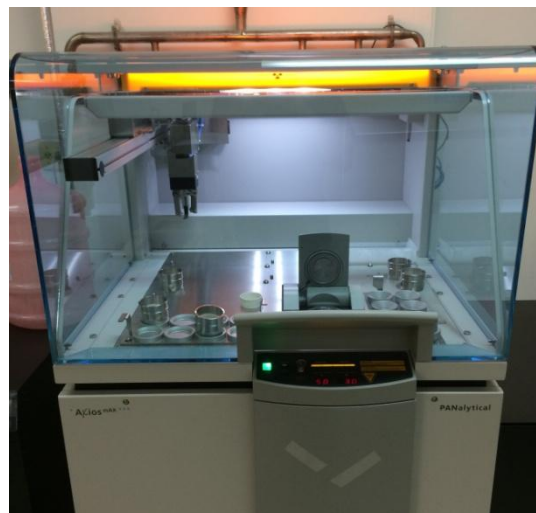
**FIG 4.4** Corpos de prova dos grupos G2 (esquerda), G3, G4 e G5 (direita).

### 4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

#### 4.3.1 CARACTERIZAÇÃO DA COMPOSIÇÃO QUÍMICA (FRX)

Uma análise química semiquantitativa por fluorescência de Raios X foi realizada nas amostras. Esta análise teve como objetivos: verificar se os percentuais químicos correspondiam aos dados fornecidos pelo fabricante, e garantir que a mistura dos pós dos grupos G2, G3 e G4 estavam corretamente distribuídas.

Para tal análise, submeteu-se as amostras ao ensaio de espectrometria de fluorescência de raios X (FRX), usando um espectrofotômetro Axios mAX, do CBPF (Figura 4.5). A análise pode ter fins qualitativos e/ou quantitativos, pois baseia-se nas intensidades dos raios X característicos emitidos pelos elementos que constituem a amostra, quando excitada por partículas (elétrons, prótons ou íons) produzidas em aceleradores de partículas ou ondas eletromagnéticas, além do processo mais usado, que utiliza tubos de raios X (presente no equipamento utilizado).



**FIG 4.5** Espectrofotômetro PANalytical Axios mAX.

#### 4.3.2 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS (DRX)

Para determinar a transformação de fase tetragonal para monoclinica e caracterizar as fases cristalinas do material estudado, foram feitos ensaios de difração de raios X nas seguintes etapas do trabalho:

- a) Pós usados como matéria-prima (correspondente aos grupos G1 e G5, com 100% de cada pó), como recebidos.
- b) Todos os grupos dos corpos de prova pré-sinterizados (G1 ao G5).
- c) Todos os grupos dos corpos de prova após a sinterização (G1 ao G5).
- d) Todos os grupos dos corpos de prova após o ensaio de flexão (G1 ao G5).

O difratômetro utilizado para as medições foi o modelo PANalytical X'Pert PRO, localizado no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) (Figura 4.6). Os parâmetros utilizados foram os mesmos para todos os grupos e estão descritos na Tabela 4.5.



**FIG 4.6** Difratômetro PANalytical X'Pert PRO.

**TAB 4.5** Parâmetros utilizados Na análise por difração de raios X.

Tipo de <i>scan</i>	Contínuo
Ângulo inicial	24,995°
Ângulo final	79,992°
Passo angular ( $2\theta^\circ$ )	0,0167113°
Tempo por passo (s)	30,480
Velocidade de scan ( $^\circ/s$ )	0,069630
Nº de passos	3291
Tempo de <i>scan</i> (h:m:s)	00:13:43

Uma vez obtidos os difratogramas, a análise dos dados para quantificar as fases presentes em cada amostra foi realizada com o *software PANalytical X'Pert HighScore Plus v.3.0e*. Os dados utilizados para a identificação dos picos referentes a cada fase foram obtidos no banco de dados PDF2-2004 do *International Centre for Diffraction Data (ICDD)* e as fichas CIF foram extraídas do *website da Inorganic Crystal Structure Database (ICSD)*.

O refinamento dos parâmetros obtidos a partir das estruturas cristalográficas foi realizado através do método de Rietveld. Esta técnica faz uso do método matemático de mínimos quadrados para refinar os perfis teóricos dos picos de difração até que esses perfis se apresentem muito próximos dos perfis medidos. Foi feito um refinamento manual dos vários parâmetros. Em alguns casos o refinamento foi repetido várias vezes em uma sequência considerada ótima pela literatura. A proximidade dos valores refinados com os valores medidos são avaliados pela GOF (do inglês, *Goodness of Fit*, traduzido livremente para “Qualidade do ajuste”).

Os parâmetros refinados através dessa técnica foram:

- 1) Fator de escala.
- 2) *Background* (4 coeficientes).
- 3) Perfil de pico.
- 4) Assimetria.
- 5) Parâmetros de Cagliotti (U, V e W).
- 6) *Zero shift*.
- 7) Deslocamento da amostra.
- 8) Célula unitária.

### 4.3.3 CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA (MEV)

A caracterização da microestrutura dos corpos de prova sinterizados foi feita através das imagens obtidas no microscópio eletrônico de varredura modelo Quanta FEG 250, da FEI. Foram capturadas imagens da região de fratura dos corpos de prova submetidos ao ensaio de flexão por quatro pontos.

Fez-se necessária a deposição de uma camada de platina de 4mm de espessura na superfície do material a ser analisado no MEV. A deposição foi feita com o equipamento de deposição de filme de alto vácuo da Leica, modelo EM ACE600 (IME), sob uma corrente de 35 mA, uma taxa de *sputter* de 0,18 nm/s, e duração de 22 segundos. Além disso, uma análise da superfície da cerâmica sinterizada, lixada, polida e tratada com ataque térmico foi feita para determinação do tamanho médio de grão, o qual foi determinado conforme sugere a norma ASTM E-112 – 96/2004, através do método da interseção linear de Heyn (ASTM, 2004). Com base neste método, deve-se traçar uma ou mais linhas uniformemente espaçadas, de preferência em direções diferentes da imagem com os grãos delineados, e contar o número de contornos de grãos interceptados. O comprimento das linhas deve ser calculado considerando-se a escala da fotomicrografia.

A escala foi calculada através do *software ImageJ (US National Health Institute)*, e as linhas foram traçadas no *Microsoft Paint (Microsoft)*

A equação que correlaciona o tamanho de grão com o número de grãos interceptados e com o comprimento das linhas traçadas é:

$$TG = \frac{L}{N} \quad (\text{EQ. 4.1})$$

Onde:

TG: tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ),

L: Comprimento real da linha ( $\mu\text{m}$ ),

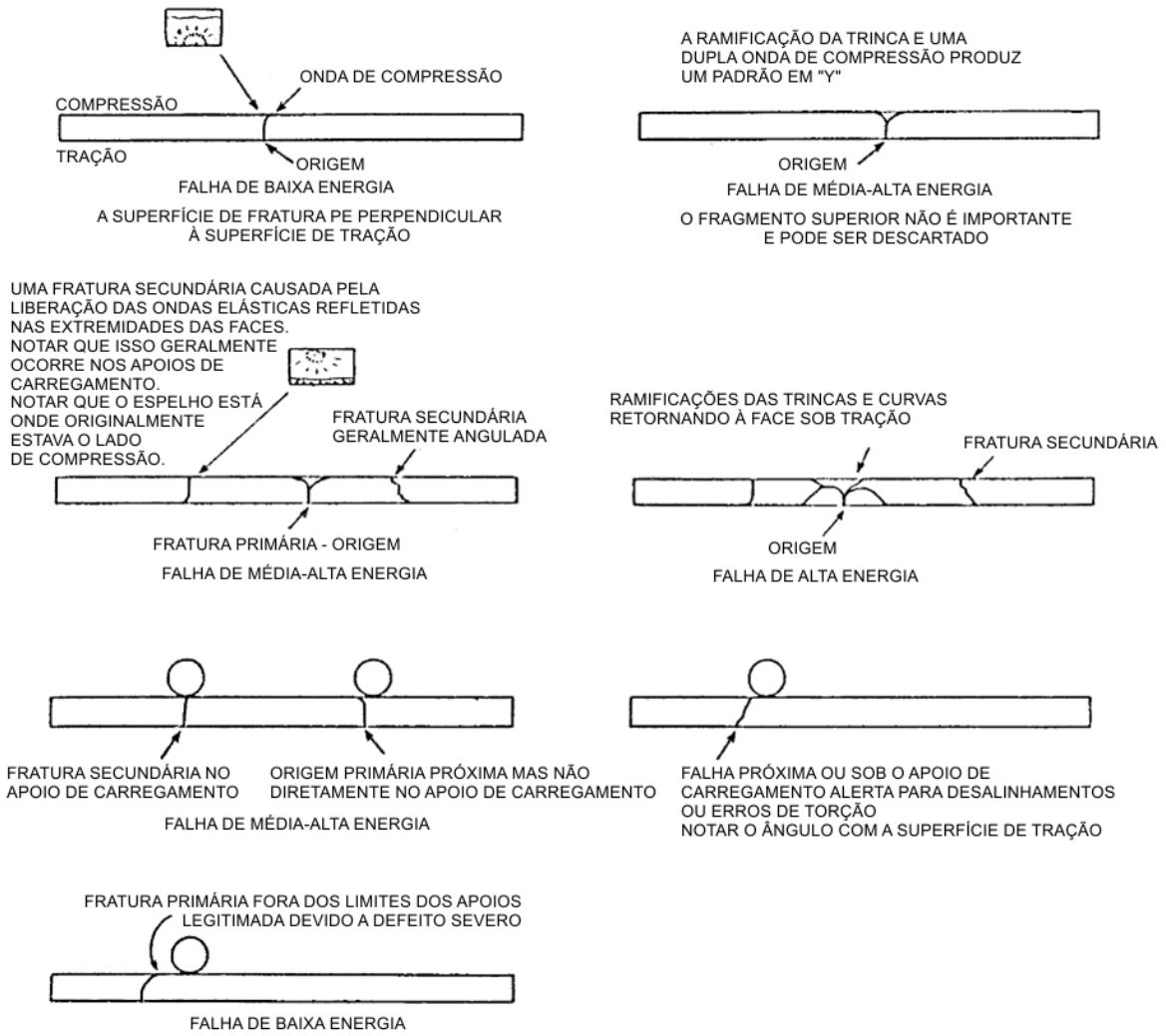
N: Número de grãos interceptados pela linha.

#### 4.4 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA

Com base no padrão de fratura apresentado pelo corpo de prova após o ensaio de flexão por quatro pontos, a norma ASTM C1322 classifica as fraturas dos materiais cerâmicos de três formas: falhas de baixa, média-alta ou alta energia. A figura 4.7 esquematiza os tipos de falha passíveis de ocorrer no ensaio de flexão por quatro pontos.

Após os ensaios de flexão as faces de fratura transversais foram observadas no MEV, para a realização de uma análise qualitativa do tipo de fratura ocorrido durante o ensaio de flexão. A norma utilizada para esta avaliação foi aquela que rege a prática de caracterização de origens de fraturas em cerâmicas avançadas – ASTM C1322 – 05b (ASTM, 2010).





**FIG 4.7** Desenho esquemático dos possíveis níveis energia das falhas de materiais cerâmicos, segundo a norma ASTM C1322 (ASTM 2010).

## 4.5 DENSIDADE

A densidade é uma variável importante nas cerâmicas avançadas, pois está intimamente relacionada às propriedades mecânicas como dureza, resistência à flexão e tenacidade à fratura. Dependendo da aplicação, a densidade deve ser controlada para garantir o melhor desempenho possível do material cerâmico (REED, 1995).

As variáveis do processamento cerâmico que afetam a densidade relativa final da peça cerâmica sinterizada são inúmeros. Dentre eles pode-se destacar: tamanho das partículas do pó utilizado como matéria-prima, propriedades da superfície do pó (relacionada à molhabilidade), distribuição e concentração de agentes dopantes, taxa de variação de temperatura durante a sinterização, temperatura do patamar máximo durante a sinterização, tempo de permanência no patamar máximo. (REED, 1995; MORAES, 2004).

As densidades das amostras após sinterização foram determinadas com base na metodologia de Arquimedes. Para a pesagem foi utilizada uma balança analítica Gehaka BK300. A massa da amostra foi medida com a mesma imersa em água purificada por osmose reversa à 20°C, suspensa por um fio de nylon no primeiro momento, e posteriormente, com a amostra repousando no fundo do recipiente, sem tensão no fio.

A densidade de massa aparente das amostras sinterizadas foi calculada a partir da equação 4.2:

$$\rho_S = \frac{M_2}{M_1} \times \rho_{H_2O(T)} \quad (\text{EQ. 4.2})$$

Onde:

$\rho_S$  : Densidade aparente das amostras

$M_1$  : Massa da amostra imersa suspensa pelo fio

$M_2$  : Massa da amostra à seco repousando no fundo do recipiente

$\rho_{H_2O}$  : Densidade da água na temperatura de 20°C (0,99823 g/cm<sup>3</sup>)

A seguir, foi calculada a densidade relativa das amostras com relação à densidade teórica da zircônia (fornecida pelo fabricante do pó) de 6,09 g/cm<sup>3</sup>. A equação 4.3 relaciona a densidade de massa aparente com a densidade teórica nos fornece a densidade relativa:

$$\rho_R = \left( \frac{\rho_S}{\rho_T} \right) \times 100 [\%] \quad (\text{EQ. 4.3})$$

Onde:

$\rho_R$  : Densidade relativa

$\rho_S$  : Densidade aparente das amostras

$\rho_T$  : Densidade teórica

## 4.6 PROPRIEDADES MECÂNICAS

### 4.6.1 DUREZA

Foram realizados ensaios para determinar a dureza das amostras pré-sinterizadas. A decisão de realizar este ensaio nesta etapa ocorreu pelo fato de ser justamente essa a fase de “trabalho”, onde efetua-se o desgaste das peças de zircônia pelos sistemas CAD/CAM. Uma das preocupações deste estudo foi avaliar a influência da adição do Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na dureza das peças, e conseqüentemente, no desgaste das brocas utilizadas no processo de usinagem.

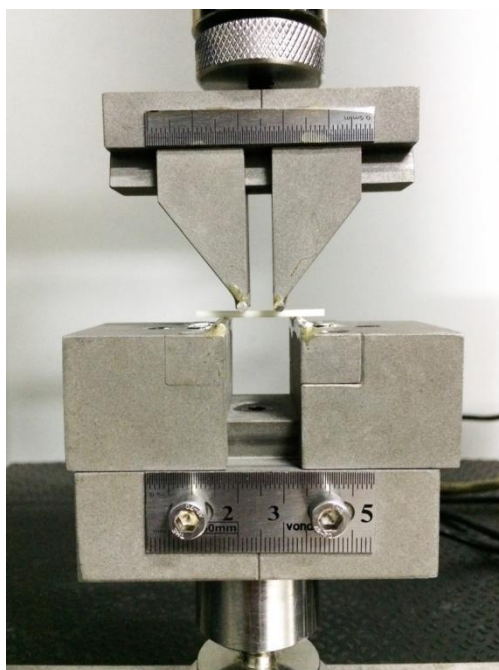
Para o ensaio de dureza utilizou-se um microdurômetro Buehler Micromet 2003. Determinou-se a dureza Vickers do material através de microindentações. A carga utilizada foi de 100g e a microdureza medida em HV0,1. Para cada amostra, foram realizadas 5 medições e a partir de seus valores, foi calculada a média e o desvio padrão. Cada microindentação foi avaliada e medida segundo a norma ASTM 1327-2008 para ensaio de dureza Vickers em cerâmicas avançadas. Ao longo do ensaio, não foram detectadas microindentações fora do padrão de simetria, nem fraturas com origem nos vértices das microindentações.

#### 4.6.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FRATURA POR FLEXÃO

Para este ensaio, foram observadas as recomendações da norma ASTM C1161-2008 para a realização ensaios de flexão em quatro pontos, em que o corpo de prova sofre o carregamento uniaxial em dois pontos situados à uma distância equivalente a  $\frac{1}{4}$  da distância entre os roletes inferiores, conforme ilustrado na Figura 4.8.

Conforme descrito anteriormente durante o processo de confecção dos corpos de prova, foi adotada a configuração A da norma, que determina que a distância L entre os roletes inferiores da base estejam situados à uma distância de 20mm, sendo a distância entre os roletes superiores de L/2 (10mm). A taxa de carregamento adotada foi de 0,2mm/min e a célula de carga utilizada foi de 1000N. Os corpos de prova foram confeccionados com um comprimento de 25mm, tendo portanto, um excesso de 2,5mm de cada lado dos roletes inferiores.

O ensaio foi realizado na máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL-10000 (EMIC, Brasil.).



**FIG 4.8** Corpo de prova posicionado para o ensaio de flexão por quatro pontos na máquina de ensaios universal, EMIC.

O cálculo da resistência à flexão em 4 pontos dos corpos de prova foi feito através da equação 4.5:

$$S = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (\text{EQ. 4.5})$$

Onde:

S : Tensão máxima de flexão (MPa)

P : Força de ruptura (N)

L : Distância entre os apoios (mm)

b : Largura do corpo de prova (mm)

d : Altura do corpo de prova (mm)

Todos os corpos de prova tiveram sua altura e largura medidas em três regiões ao longo de seu comprimento para verificar as discrepâncias nos valores das tensões máximas obtidas devido à possíveis diferenças de dimensões entre os corpos de prova.

O método estatístico escolhido para analisar a distribuição dos valores de resistência à flexão foi o da distribuição de Weibull. Este é um método de distribuição de probabilidade contínua, muito utilizado no cálculo de confiabilidade. Em geral, sua aplicação visa determinar o tempo de vida médio ou probabilidade de falha de um material em função do tempo ou outro fator, no caso, da tensão aplicada sobre a barra (BARSOUM, 2003).

O módulo de Weibull ( $m$ ) é uma medida de espalhamento, ou seja, em uma curva gaussiana, ele corresponde à altura do pico. Quanto maior o módulo de Weibull, menor é o desvio padrão. A relação do módulo de Weibull com a expectativa de sobrevivência é dada pela equação abaixo:

$$S = \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (\text{EQ. 4.6})$$

Onde:

$S$  : Probabilidade de fratura (%)

$m$  : Módulo de Weibull

$\sigma$  : Tensão de fratura (MPa)

$\sigma_0$  : Constante de normalização (MPa)

Notoriamente, é desejável que um material cerâmico tenha um módulo de Weibull alto. A uniformidade da microestrutura, incluindo defeitos, distribuição no tamanho de grão e organização da rede cristalina, é crítica para a obtenção de um módulo de Weibull alto. No entanto, não se deve confundir o “alto módulo de Weibull” com “alta resistência”, pois é possível de se obter um sólido com baixa resistência e com alto módulo de Weibull, e vice-versa.

Além disso, há outro valor importante nas análises de distribuição de Weibull, que exprime a resistência à fratura do material quando a probabilidade de fratura é de 50%. Normalmente, este é o valor dado como a tensão média de resistência da amostra ou grupo de amostras ensaiado. A equação 4.7 relaciona esses valores:

$$\lambda = \sigma_0 \times \left( -\ln \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{m}} \quad (\text{EQ. 4.7})$$

Onde:

$\lambda$  : Tensão média de resistência (MPa)

$\sigma_0$  : Constante de normalização (MPa)

m : Módulo de Weibull

O cálculo do módulo de Weibull (m), da tensão média de resistência ( $\lambda$ ) e da probabilidade de sobrevivência(S), bem como a plotagem do diagrama de Weibull de cada grupo de amostras foi realizado com emprego do *software* Origin Pro 8.5 (OriginLab Corp.).

#### 4.7 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

A análise da cor final das amostras sinterizadas foi realizada com o auxílio de um espectrofotômetro Vita Easyshade (Figura 4.9). Cada amostra passou por 5 medições e teve seus parâmetros de valor, croma e matiz mensurados numericamente através do sistema CIELab. Além disso o programa do equipamento forneceu o padrão de cor da escala Vita 3D-Master mais próximo da cor medida.



**FIG 4.9** Espectrofotômetro Vita Easyshade.

A maioria dos sistemas modernos segue o padrão de cor  $\Delta E$  CIE Lab (do francês, *Commission Internationale de l'Éclairage*) para determinar a diferença de cor entre um dente e determinada tonalidade padrão. O  $\Delta E$  é um elemento crucial para se estabelecer a diferença entre os elementos que definem a cor do dente e da referência e é determinada a partir da equação 4.8:

$$\Delta E_{ab} = (\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2)^{1/2} \quad (\text{EQ. 4.8})$$

Onde:

L: Valor (Luminosidade)

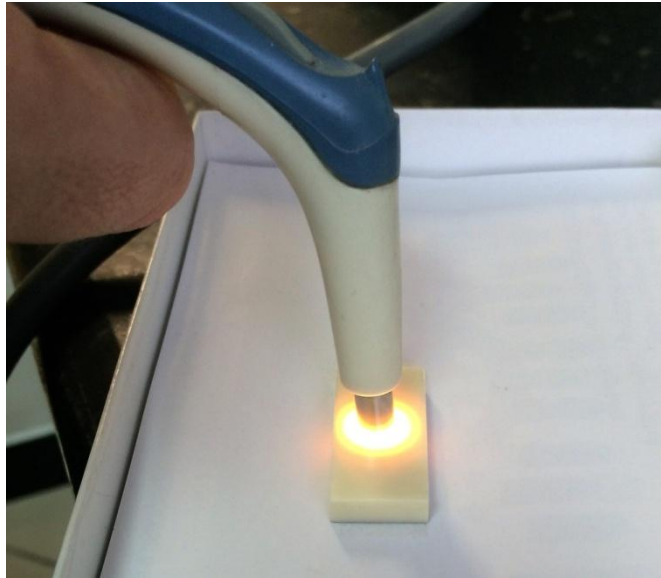
a: croma

b: matiz

Na análise digital, o objetivo é alcançar o menor valor de  $\Delta E$  com precisão. O valor de  $\Delta L$  é o mais impactante, pois o valor de uma cor é o elemento mais perceptível pelo olho humano. Um valor de  $\Delta L$  abaixo de 2.0 e um total de  $\Delta E$  menor do que 4.0 representam uma correspondência apropriada de cores entre dente-restauração. (PAUL, 2002)

Vale notar que as vantagens do uso desse equipamento, além de fornecer valores precisos da escala de cores CIELab, por conta da luz emitida pelo equipamento, garante que não há influência da luz ambiente, nem das cores do ambiente ao redor (Figura 4.10). Os resultados são facilmente reproduzíveis e de fácil documentação.





**FIG 4.10** Espectrofotômetro Easys shade, durante a medição da cor da amostra.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 5.1 FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X (FRX)

A caracterização química através do ensaio de fluorescência por Raios X foi de primordial importância para a validação do uso das amostras nos ensaios subsequentes deste trabalho. Este ensaio, além de ser não-destrutivo permitiu: a) verificar que os valores das espécies químicas contidas nos pós utilizados como matéria-prima correspondiam aos valores fornecidos pelo fabricante, e b) garantir que as proporções das misturas estavam corretas no momento da divisão do pó dos grupos G1-G5.

**TAB. 5.1** Concentração (% peso) dos compostos químicos em cada grupo.

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>	<b>erro (%)</b>
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,33	0,30	0,30	0,30	0,30	0,02
<b>SiO<sub>2</sub></b>	0,09	0,03	0,02	0,04	0,04	0,006
<b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	0,02	0,06	0,13	0,17	0,22	0,007
<b>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>	5,39	5,55	5,59	5,38	5,39	0,07
<b>ZrO<sub>2</sub></b>	91,7	94,0	91,4	91,6	91,6	0,1
<b>HfO<sub>2</sub></b>	2,50	2,56	2,61	2,52	2,48	0,05

Os valores encontrados no ensaio de fluorescência por raios X (Tabela 5.1) foram compatíveis com os dados fornecidos pelo fabricante (Tabela 4.2), considerando-se a margem de erro do equipamento.

Como descrito anteriormente, o grupo G1 corresponde ao pó TZ-3Y-SB-E e o grupo G5 ao pó TZ-Yellow-SB-E. Para verificar se a quantidade de cada pó estava corretamente distribuída entre os demais grupos G2, G3, e G4, foi determinado o aumento gradativo e constante da concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> a partir do grupo G1. A relação da concentração de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> acompanha a relação da concentração do pó TZ-

Yellow-SB-E, que contém cerca de 0,2% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  no grupo G5. A Tabela 5.2 correlaciona esses dois parâmetros:

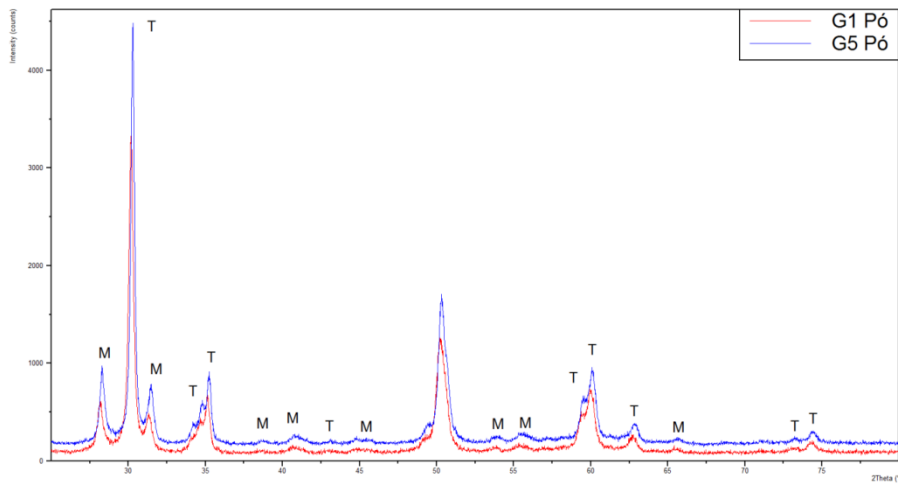
**TAB 5.2** Relação da concentração (%peso) de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  e do pó TZ-Yellow-SB-E nos grupos.

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
<b><math>\text{Fe}_2\text{O}_3</math> (%)</b>	0,02	0,06	0.13	0.17	0,22
<b>TZ-Yellow-SB-E (%)</b>	0	25	50	75	100

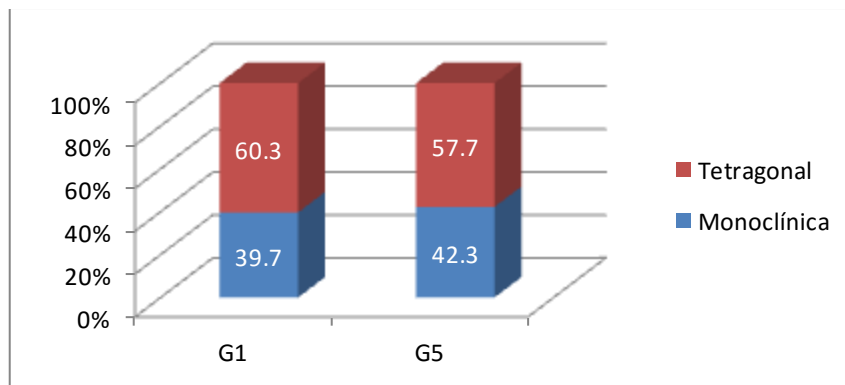
## 5.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS X (DRX)

Inicialmente, foram feitas análises de difração de raios X preliminares dos pós TZ-3Y-SB-E (G1) e TZ-Yellow-SB-E (G2), separadamente. O pó cerâmico apresentou as fases tetragonal e monoclinica, e os picos referentes à cada fase foram identificados no difratograma. A análise quantitativa foi feita baseada no método de refinamento de Rietveld. Para evitar a sobreposição das leituras nos difratogramas combinados, foi acrescentado um *offset* vertical de 100 contagens entre cada grupo.

Os percentuais das fases são mostrados na Figura 5.2. O pó TZ-3Y-SB-E apresentou 39,7% de fase monoclinica e 60,3% de fase tetragonal, enquanto que o pó TZ-Yellow-SB-E apresentou valores de 42,3% e 57,7%, respectivamente. Essa diferença entre a quantidade de fases encontradas em cada pó pode ser explicada devido à diferença de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  presente em cada um. Pode-se observar no difratograma um pequeno deslocamento dos picos referentes ao G5 (azul) para a direita, além de uma diferença considerável na altura dos picos, o que podem ser indícios da influência do  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  na rede cristalina da zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria. (KELLY & DENRY, 2008; VAGKOPOULOS, KOUTAYAS *et al*, 2009).



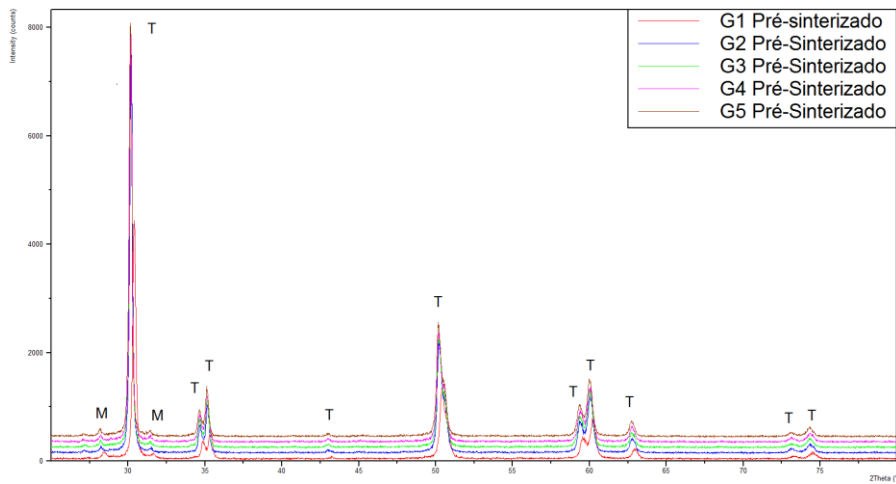
**FIG 5.1** Difratogramas dos pós utilizados (G1 e G5).



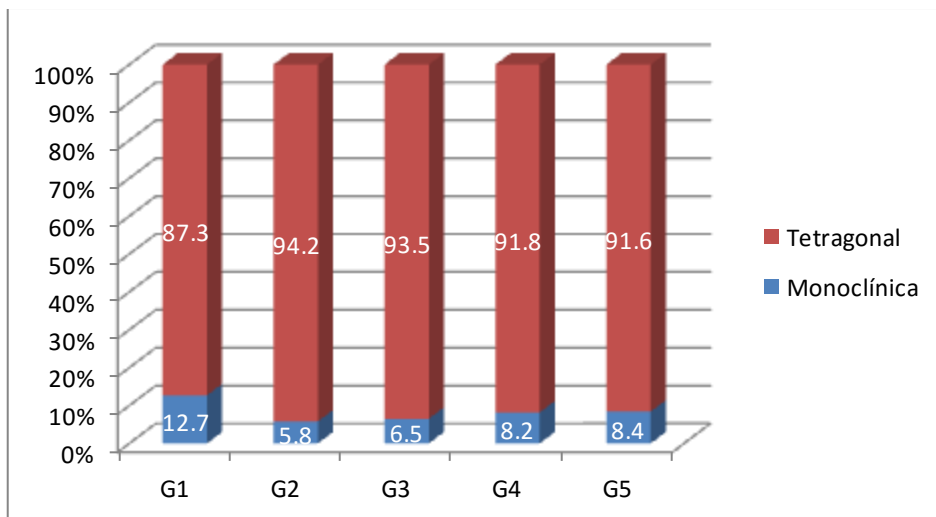
**FIG 5.2** Percentuais das fases cristalinas presentes nos pós (G1 e G5).

Posteriormente, foram feitos ensaios de difração de raios X dos corpos de prova pré-sinterizados. A concentração mais elevada da fase monoclinica no G1, pode ser atribuída ao processo de confecção dos corpos de prova, onde houve cortes, desgastes mecânicos e lixamento, ocasionando a transformação de fase tetragonal para monoclinica induzida por tensão (ZOLOTAR, 1995; SANTOS, 2012).

Entretanto, excluindo-se o G1 (Figura 5.3 e 5.4), é notório o aumento proporcional do teor de fase monoclinica presente em relação ao teor de óxido de ferro em cada grupo de corpos de prova. Este aumento pode estar relacionado com uma melhor capacidade de transformação de fase induzida por tensão do material, tornando, a princípio, a peça cerâmica mais tenaz com o acréscimo de  $Fe_2O_3$ .



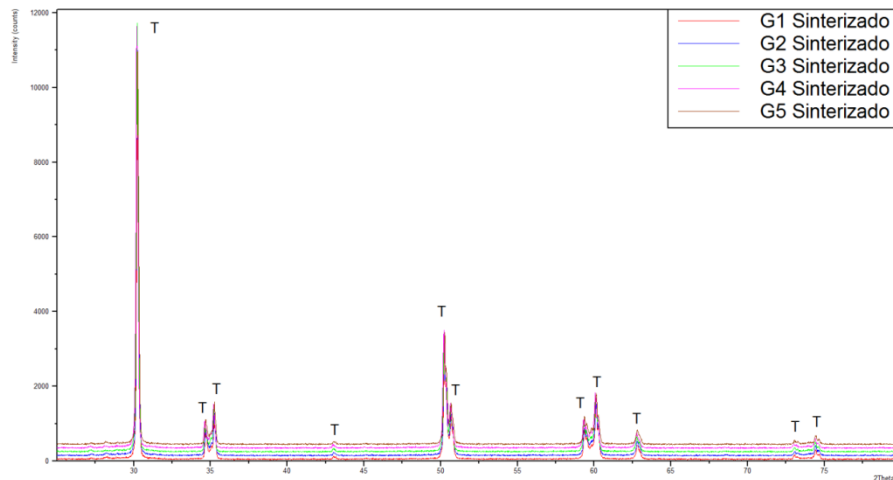
**FIG 5.3** Difractogramas dos corpos de prova pré-sinterizados.



**FIG 5.4** Percentuais das fases cristalinas presentes nos corpos de prova pré-sinterizados.

A análise da difração de raios X dos grupos de corpos de prova sinterizados não revelou a presença de fase monoclinica considerável, uma vez que os picos referentes a essa fase não apresentaram intensidade visível (Figura 5.5). A ausência da fase monoclinica era prevista, uma vez que o processo de sinterização ocorre acima da temperatura de transformação martensítica tetragonal para monoclinica (aproximadamente 1170 °C). Durante o resfriamento, devido ao acréscimo de 3% de

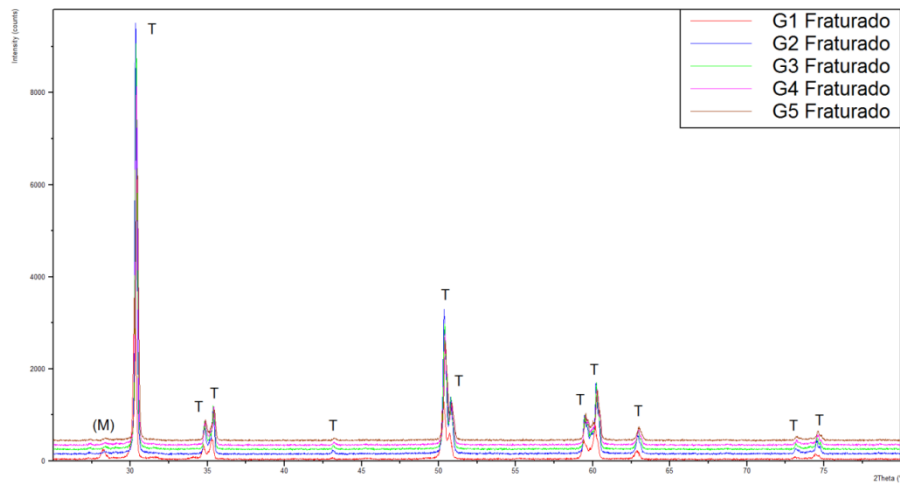
óxido de ítria, a fase tetragonal se manteve estável até atingir a temperatura ambiente. (KELLY & DENRY, 2008).



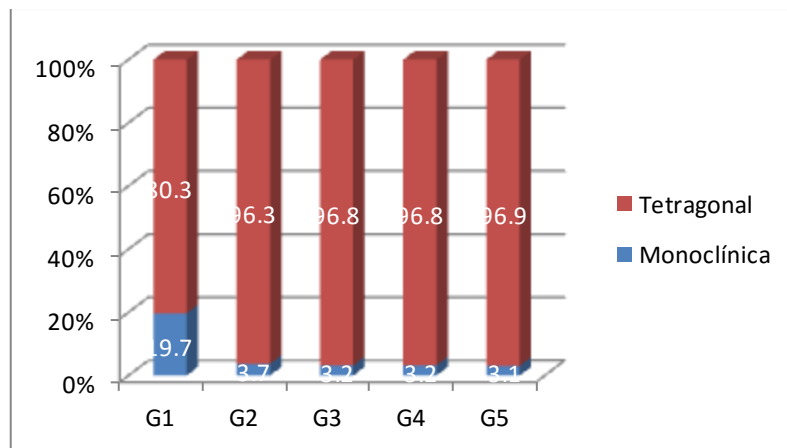
**FIG 5.5** Difractogramas dos corpos de prova sinterizados, mostrando a ausência de picos referentes a fase monoclinica.

Os corpos de prova, após fraturados durante o ensaio de resistência a flexão por quatro pontos, foram novamente submetidos ao ensaio de difração de raios X, para analisar a possível transformação de fase induzida por tensão durante o processo de fratura (Figura 5.6 e 5.7).

O pico referente à fase monoclinica posicionado na posição  $28,2^\circ$  (2Theta) revelou a presença de uma pequena porção de fase monoclinica, sobretudo no corpo de prova do grupo G1, onde a superfície de fratura era consideravelmente maior do que nos corpos de prova dos outros grupos, revelando que a transformação induzida por tensão ocorreu durante os ensaios de flexão.



**FIG 5.6** Difratomogramas combinados dos corpos de prova fraturados.

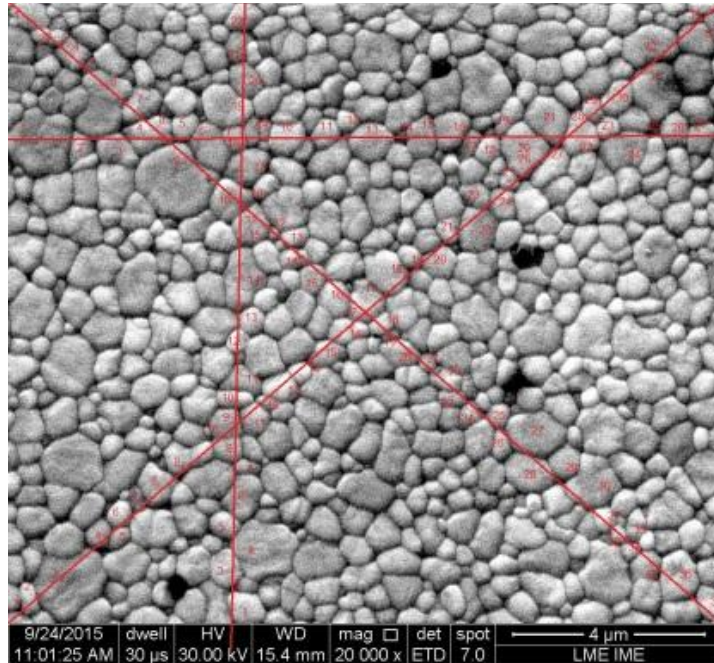


**FIG 5.7** Percentuais das fases cristalinas presentes nos corpos de prova fraturados.

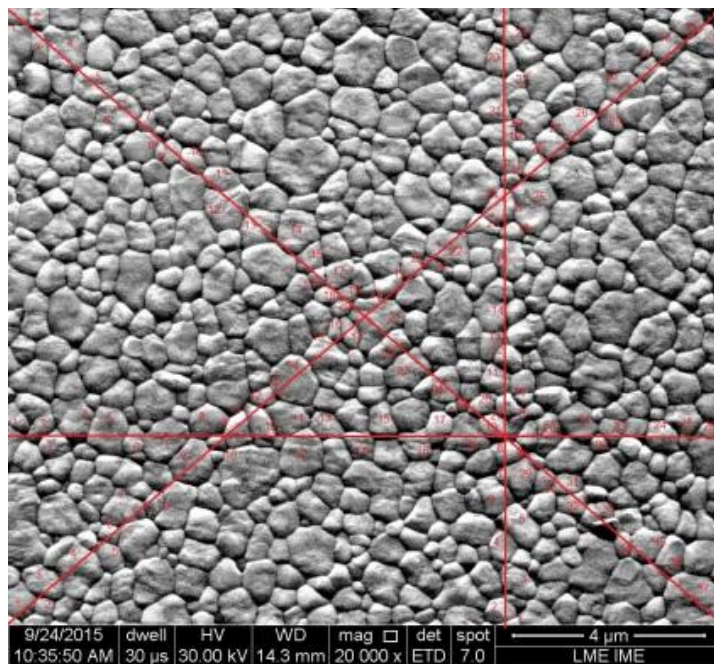
### 5.3 TAMANHO MÉDIO DE GRÃO

O tamanho médio de grão de todas as amostras utilizadas neste trabalho, calculadas através do método da interseção linear de Heyn, apresentou resultados compatíveis com os citados na literatura (entre 0,2  $\mu\text{m}$  e 1,0  $\mu\text{m}$ ). Valores acima dessa faixa podem comprometer as propriedades mecânicas da cerâmica, além de influenciar no processo de transformação de fase, que pode ocorrer espontaneamente à temperatura ambiente em grãos muito grandes. A taxa de

aquecimento/resfriamento e o tempo de permanência no patamar mais alto da curva de temperatura durante a sinterização influenciam proporcionalmente no tamanho de grão final encontrado em peças cerâmicas. (REED, 1995; DENRY & KELLY, 2008).

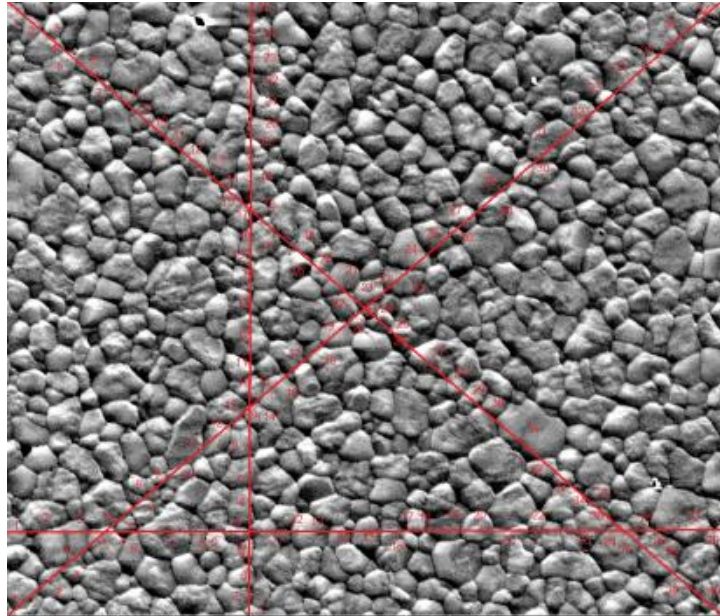


G1

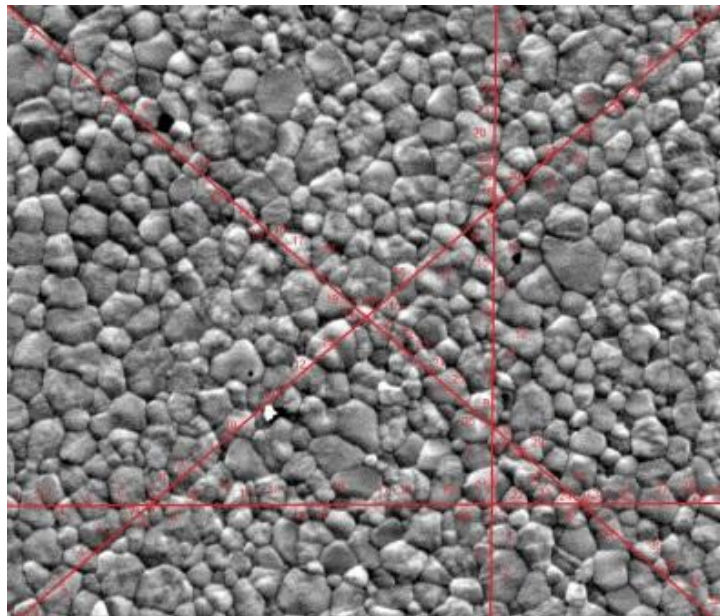


G2

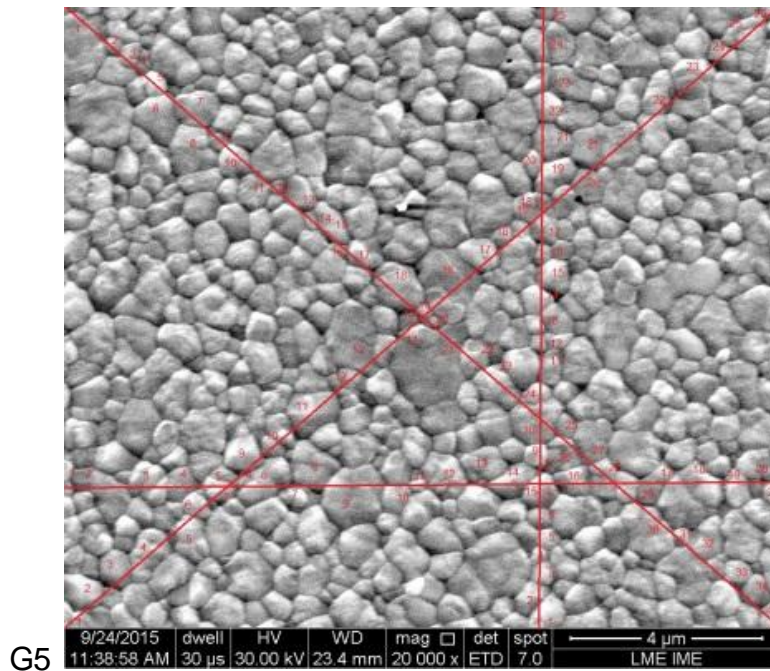




G3



G4



**FIG 5.8** Fotomicrografias típicas das amostras sinterizadas utilizadas para determinar dos grãos. (G1 – G5).

**TAB 5.3** Tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ ) dos corpos de prova.

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
<b>Tamanho Médio de grão</b>	0,594	0,547	0,526	0,560	0,639

Não foi detectada uma diferença significativa na média do tamanho dos grãos entre os 5 grupos de corpos de prova, portanto não foi possível afirmar que o teor de óxido de ferro tenha modificado de maneira efetiva o resultado final deste ensaio. Os resultados estão agrupados na Tabela 5.3, e as fotomicrografias utilizadas para a contagem dos grãos, são mostradas na Figura 5.8.

#### 5.4 DENSIDADE

A densidade de um material cerâmico influencia suas propriedades mecânicas, como a resistência mecânica, dureza e tenacidade. As cerâmicas podem ser densas

ou porosas, dependendo de sua aplicação e processamento. No caso do material estudado, a zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria e considerando sua aplicação em próteses odontológicas, o ideal é que apresente alta densidade. (KELLY & DENRY, 2008).

Os valores da densidade aparente e da densidade relativa foram calculados através do método de Arquimedes, utilizando-se as equações 4.2. e 4.3 descritas anteriormente. A densidade teórica da zircônia, fornecida pelo fabricante do pó (Tosoh, Japão), foi de 6,09 g/cm<sup>3</sup>. Os valores das densidades obtidos são apresentados na tabela 5.4.

**TAB 5.4** Densidade aparente e relativa dos grupos de cerâmica analisadas.

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
<b>Densidade aparente (g/cm<sup>3</sup>)</b>	6,070	6,055	6,069	6,071	6,064
<b>Densidade relativa (%DT)</b>	99,675	99,439	99,667	99,685	99,585

Os valores encontrados, tanto para densidade de massa aparente, quanto para densidade relativa, estão de acordo com valores encontrados na literatura para a zircônia parcialmente estabilizada com ítria a 3%. Não foram detectadas mudanças na densidade que fossem justificadas pela variação na concentração do óxido de ferro das amostras (FRANCISCO, 2009; SANTOS, 2012).

## 5.5 DUREZA

O ensaio de dureza Vickers por microindentação realizado nas amostras pré-sinterizadas revelou que a adição de óxido de ferro influenciou na dureza da zircônia. Foi observada uma elevação proporcional na dureza das peças pré-sinterizadas, em relação ao percentual de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. A exceção à essa regra ocorreu quando se comparou os valores encontrados entre os G4 e G5, onde não foi observado um aumento na dureza, mas sim uma diminuição de seu valor, mesmo

para a amostra referente ao grupo G5 que possui uma concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  maior do que a do grupo G4.

Este resultado sugere que um teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  de até 0,17% pode influenciar no aumento da dureza da peça de zircônia parcialmente estabilizada com ítria a 3%. Valores acima de 0,17% influenciam negativamente na relação dos componentes microestruturais, refletindo nas propriedades mecânicas do material com um comportamento menos confiável.

Os valores de dureza das peças de cerâmica pré-sinterizadas têm relevância na indústria, pois estão relacionados ao desgaste das ferramentas de corte utilizadas para a confecção das próteses cerâmicas através do sistema de fresagem CAD/CAM. Sendo assim, um aumento na dureza não é uma característica desejada, apresentando-se como uma desvantagem no custo-benefício final do produto. Os valores encontrados no ensaio de dureza HV0,1 estão listados na tabela 5.5:

**TAB 5.5** Valores de dureza das amostras pré-sinterizadas de cada grupo.

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
	42,2	49,3	63,3	73,7	64,7
	40,1	49,3	55,3	73,1	74,3
	39,7	44,9	58,5	71,5	73,3
	40,3	50,5	50,5	74,4	68,7
	42,6	47,1	52,9	70,3	71,5
<b>Média (HV0,1)</b>	<b>40,98</b>	<b>48,22</b>	<b>56,1</b>	<b>72,6</b>	<b>70,5</b>
<b>Desvio Padrão</b>	1,3217	2,2253	4,996	1,6733	3,8781

## 5.6 RESISTÊNCIA MECÂNICA A FRATURA POR FLEXÃO

Os resultados dos ensaios de flexão em quatro pontos forneceram informações importantes relacionadas ao comportamento mecânico da zircônia. Este tipo de ensaio simula as condições de carregamento encontradas em próteses dentárias de três ou mais elementos. Na prótese, a região de pântico sofre cargas em mais de um ponto durante os movimentos da mastigação. Além disso, esse é o tipo de ensaio preferido e mais confiável para ser realizado em sistemas de cerâmicas avançadas, de acordo com a norma ASTM C 1161 – 02c para fins de caracterização do material.

A Tabela 5.6 lista os valores encontrados durante o ensaio de flexão em quatro pontos. Foram utilizados 12 corpos de prova para cada grupo. Vale notar que houve uma dispersão considerável nos resultados encontrados, sobretudo no grupo G4, o que pode indicar certa instabilidade nas propriedades mecânicas relacionadas ao teor de  $Fe_2O_3$  presente na microestrutura.

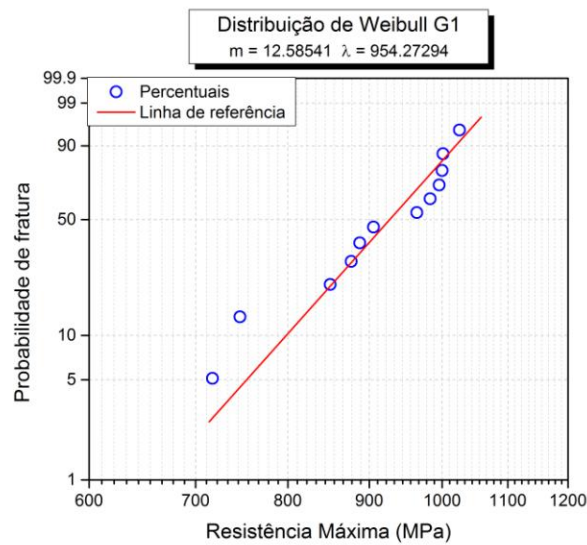
TAB 5.6 Resistência à fratura (MPa) obtida no ensaio de flexão em quatro pontos (G1-G5).

	<b>G1</b>	<b>G2</b>	<b>G3</b>	<b>G4</b>	<b>G5</b>
	1025,65	724,2	847,51	1173,30	987,59
	850,61	752,48	873,75	1545,59	945,94
	887,83	730,71	830,21	1338,71	800,82
	995,78	770,89	857,09	1494,15	874,40
	993,02	797,44	878,80	994,69	1095,44
	905,69	775,555	850,77	937,97	1111,94
	746,58	796,13	923,31	737,96	917,32
	1001,50	718,32	874,24	947,93	704,45
	964,32	731,33	880,34	934,10	976,98
	878,87	842,76	881,85	994,19	927,05
	717,40	737,65	783,55	1062,53	1074,88
	1000,22	755,93	856,46	1095,51	874,97
<b>Média (MPa)</b>	<b>913,96</b>	<b>761,12</b>	<b>861,49</b>	<b>1104,72</b>	<b>940,98</b>
<b>Desvio Padrão</b>	102,56	37,14	33,86	242,65	120,47

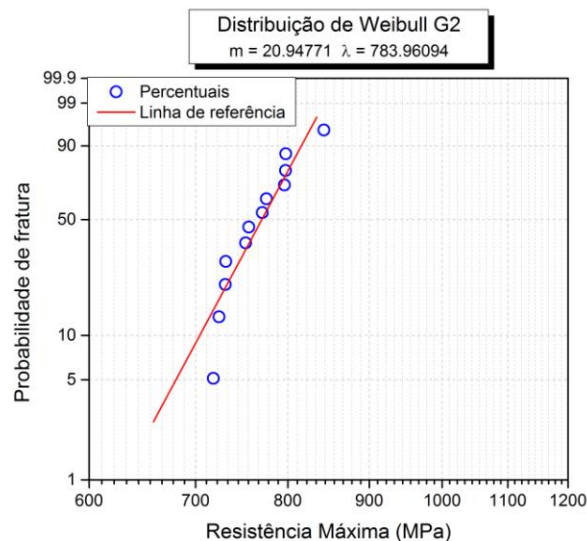
O tratamento estatístico de Weibull foi aplicado aos resultados do ensaio de resistência a flexão para determinar a confiabilidade do material com carregamento.

O módulo de Weibull ( $m$ ) está diretamente relacionado ao espalhamento nos valores de fratura das peças encontrado no ensaio.

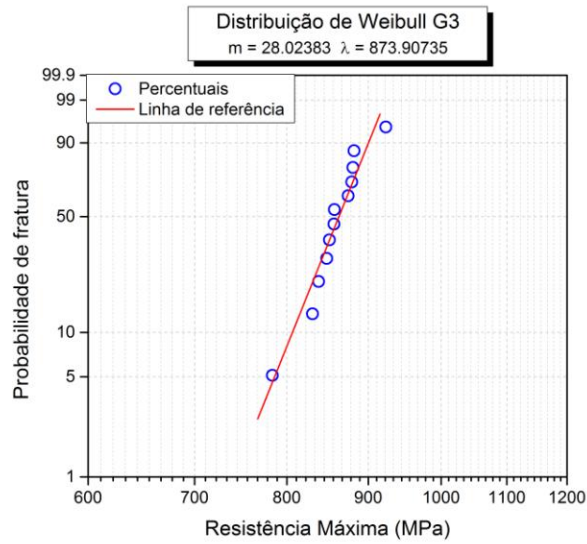
Além disso, a tensão média de resistência, representada por  $\lambda$ , representa a tensão na qual a probabilidade de o material falhar é de 50% e portanto é tomada como medida de resistência final da amostra. Os valores de  $m$  e  $\lambda$  de cada grupo são mostrados nas figuras 5.9 à 5.13.



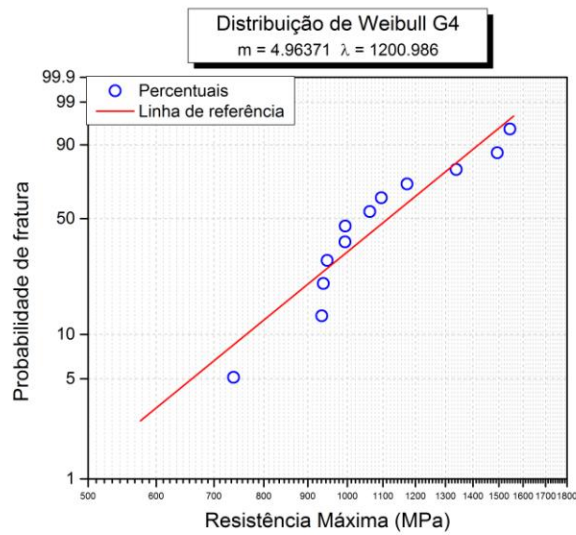
**FIG 5.9** Distribuição de Weibull (G1).



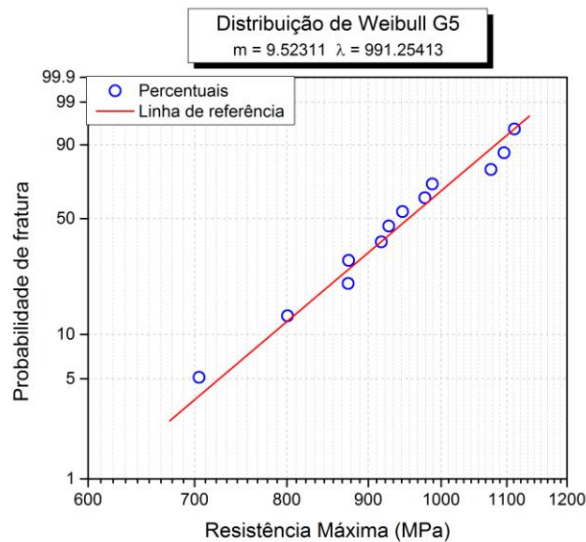
**FIG 5.10** Distribuição de Weibull (G2).



**FIG 5.11** Distribuição de Weibull (G3).



**FIG 5.12** Distribuição de Weibull (G4).



**FIG 5.13** Distribuição de Weibull (G5).

Apesar de apresentarem um aumento na tensão média de resistência ( $\lambda$ ), O valor do módulo de Weibull ( $m$ ) encontrado nos grupos G4 e G5 refletem uma dispersão maior nos resultados obtidos nos ensaios de flexão, o que diminui a confiabilidade de seu uso, já que a chance de fratura sob determinada tensão é maior quando comparado aos demais grupos. Este comportamento também pode ser identificado pela menor inclinação da reta nos diagramas da distribuição de Weibull de cada grupo.

## 5.7 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA DOS CORPOS DE PROVA

Como esperado, as fraturas dos corpos de prova do ensaio de flexão em quatro pontos ocorreram seguindo o padrão de fratura descrito pela norma ASTM C1322. Os padrões de fratura são mostrados na Figura 4.7. A maioria das amostras apresentou padrão de fratura de média-alta energia, produzindo fragmentos duplos ou triplos. As superfícies de fratura apresentaram a fratura primária produzindo uma trinca ramificada (dupla onda de compressão que produz um padrão em “Y”).



A presença da trinca ramificada e/ou da curvatura na trinca próxima à face de compressão comprova que as fraturas tiveram início na superfície de tração do corpo de prova (parte inferior da amostra no ensaio de flexão). As Figuras 5.14 a 5.16 ilustram alguns dos padrões de fratura encontrados durante os ensaios de flexão.



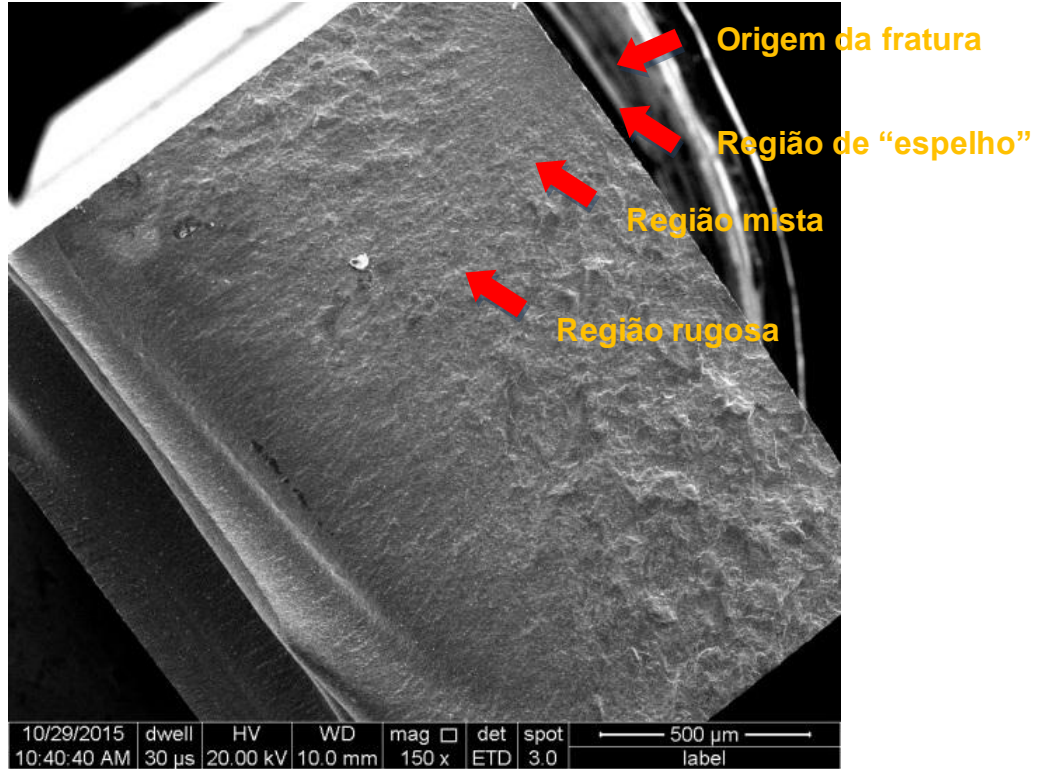
**FIG 5.14** Padrões de fratura encontrados durante a fratura dos corpos de prova nos ensaios de flexão em quatro pontos.

As imagens obtidas no MEV comprovam o caráter frágil e intergranular das fraturas ocorridas nos corpos de prova. As figuras mostram a superfície transversal de fratura de uma peça submetida ao ensaio de flexão em quatro pontos.

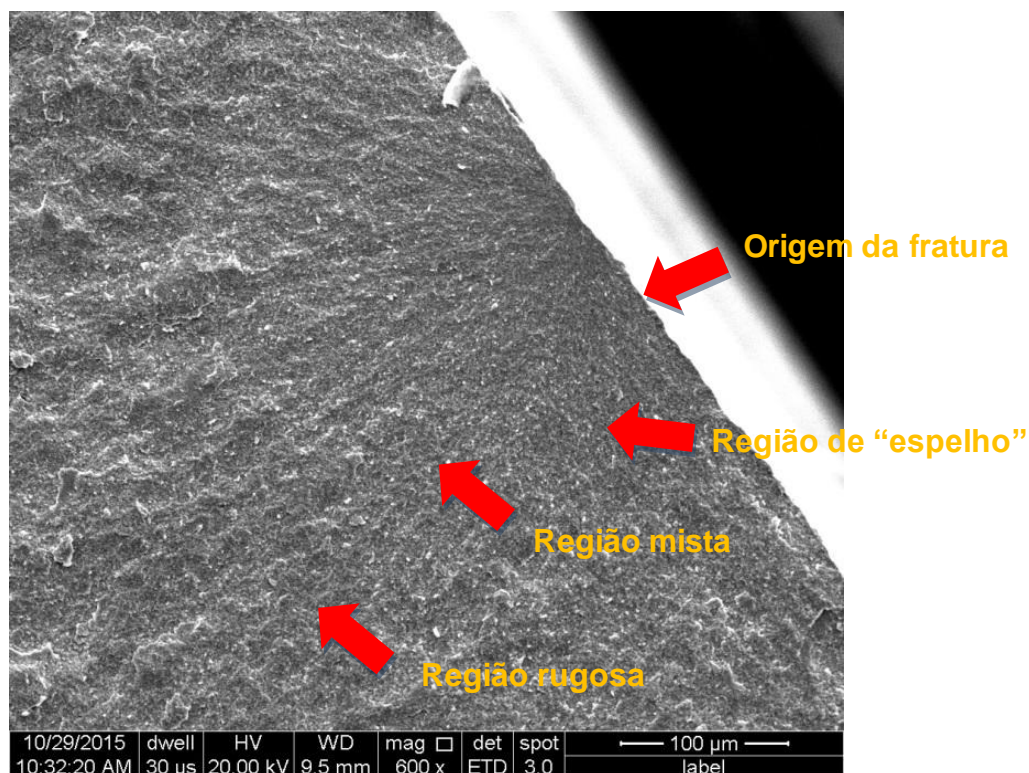
As amostras apresentaram regiões características de uma fratura frágil, típica de materiais cerâmicos densos e com pequeno tamanho de grão. A origem da fratura é o ponto levemente escurecido para onde convergem as linhas de propagação da fratura. Neste caso, a fratura teve origem na superfície, na face do corpo de prova que foi submetida às forças de tração.

A região suave de “espelho” está presente no entorno da origem da fratura, e apresenta uma superfície lisa e planificada. Quanto maior for a espessura dessa região, de maior energia é a fratura. A região “rugosa” possui estrias que se abrem em forma de leque e seguem a direção de propagação da trinca, tornando-se mais grosseiras conforme se afastam da origem da trinca. Entre essas duas regiões,

está presente uma região de transição, onde são observadas estrias, esta região é chamada de região mista (ASTM C1322, 2010)



**FIG 5.15** Superfície de fratura transversal (aumento de 150x).



**FIG 5.16** Superfície de fratura transversal (aumento de 600x).

## 5.8 ANÁLISE COLORIMÉTRICA

Os resultados da análise colorimétrica obtidos através do espectrofotômetro Vita Easysshade forneceram as seguintes informações da cor das amostras após a sinterização. Os parâmetros Valor, Cromo e Matiz foram determinados com base no padrão universal de medição de cor, CIELab. O valor de  $\Delta Lab$  foi calculado a partir da equação 4.8. Além disso, a título de curiosidade, o aparelho correlacionou as cores das amostras com o tom mais próximo encontrado nas escalas Vita Clássica e 3D-Master. Os resultados estão dispostos na tabela 5.8.

**TAB 5.7** Resultados da análise colorimétrica

	G1	G2	G3	G4	G5
--	----	----	----	----	----

Valor	91,30	84,46	77,24	67,06	63,74
Croma	12,90	35,98	43,88	46,3	46,84
Matiz	96,40	91,26	82,34	73,16	66,14
$\Delta$ Lab	133,39	129,44	121,12	109,51	103,10
Clássica	B1	B4	A3,5	C4	A4
3D-Master	0,5M2	3M3	4M3	5M3	5M3

Observa-se um decréscimo quase linear dos parâmetros de Valor e Matiz e um aumento do Croma entre os grupos G1-G3 e uma estabilização entre os grupos G4-G5. Isso ocorre por que o grupo G1 apresenta a zircônia com maior pureza, e portanto, mais próxima de sua coloração original branca (alto brilho (valor) e croma (saturação) muito baixo. A pequena variação entre os grupos G1 e G2 corresponde ao salto na saturação encontrada entre eles.

O acréscimo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , fez com que as amostras apresentassem um decaimento no valor da cor. No entanto, seu croma parece apresentar um limite de saturação. Este comportamento também pode ser observado através dos valores da escala Vita 3D-Master, utilizada principalmente para relacionar a coloração dos dentes humanos com materiais cerâmicos.

O grupo G1 corresponde a coloração 0,5M2, ou seja, a cor mais clara da escala. O grupo G2 já é relacionado com a cor 3M3, que fica situada numa região intermediária da escala. O grupo G4 já apresenta a cor mais escura da escala, sendo portanto relacionado na mesma região de coloração do grupo G5, 5M3.

Conclui-se que a coloração obtida no grupo G5 é encontrada muito raramente nos dentes naturais humanos, por ser muito escura. A coloração mais comum encontrada em dentes humanos se encontra na faixa entre os grupos G1-G3.

## 6 CONCLUSÕES

O presente trabalho determinou a influência da adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  nas propriedades mecânicas, microestrutura e cor da zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria. Os resultados obtidos mostraram que:

- 1) A resistência à fratura por flexão aumenta com a adição de percentual de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , entre 0,02% e 0,17% e reduz com adição de 0,22%;
- 2) Com as adições de 0,17% e 0,22% (grupos G4 e G5), houve um aumento na tensão média de resistência ( $\lambda$ ), porém levaram a menores valores do módulo de Weibull ( $m$ ), indicando uma maior dispersão na resistência mecânica a flexão, e menor confiabilidade no desempenho;
- 3) As durezas das amostras pré-sinterizadas aumentaram proporcionalmente com a adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  entre 0,02% e 0,17% e tiveram ligeira redução com adição de 0,22%.
- 4) Os espectros obtidos na difração de Raios X mostraram que o percentual da fase monoclinica aumenta proporcionalmente com o teor de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ;
- 5) O aumento da fase monoclinica está relacionado com o aumento da transformação de fase induzida por tensão do material, tornando, a princípio, a peça cerâmica mais tenaz com o acréscimo de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Este dado é confirmado pelos outros dois resultados apresentados anteriormente;
- 6) O percentual de adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  não influencia significativamente na densidade nem no tamanho médio de grão das amostras sinterizadas;
- 7) Para todos os grupos estudados, a fratura apresentou característica de frágil e intergranular, típica de materiais cerâmicos densos e com pequeno tamanho de grão;
- 8) A zircônia sem adição de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  apresentou coloração muito clara. As amostras de zircônia com adição acima de 0,17% de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  possuem coloração muito escura, raramente encontrada em dentes naturais. A faixa de

concentração de  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  mais indicada para aplicações odontológicas se encontra entre 0,02% e 0,17%.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ANDREIUOLO, R; GOÇALVES, SA,; DIAS, KRHC.; A zircônia na Odontologia Restauradora. **Rev. Brás. Odontol.**, Rio de Janeiro, v.68, n.1, p.49-53, jan/jul. 2011.

ASTM. Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics. **ASTM International: C1322 – 05b**: p. 1-52. 2010.

ASTM. Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. **ASTM International: E112 – 96**: p. 1-26. 2004.

ASTM. Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. **ASTM International: C1161-08**: p. 1-16. 2008.

ASTM. Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. **ASTM International: C 1327 – 08**: p. 1-8. 2009.

BARSOUM MW.; Fundamentals of Ceramics. 1<sup>st</sup> ed. 2003.

BREWER. JD.; WEE, A.; SEGHI, R.; Advances in color matching. **Dent Clin North Am.** 2004; 48:341-358.

CHRISTENSEN, GJ.; Ceramic vs porcelain-fused-to-metal crowns – give your patients a choice, **Journal of the American Dental Association** 125 (1994) 311-312 314.

CHU, SJ; DEVIGUS, A.; PARAVINA, RD.; MIELESZKO, AJ.; Fundamentals of Color – Shade Matching and Communication in Esthetic Dentistry, 2<sup>nd</sup> ed. **Quintessence Publishing Co, Inc.** p. 7-56. 2010.

CHU, SJ.; Precision shade technology: Contemporary strategies in shade selection. **Pract Proced Aesthet Dent.** 2002. 14: 79-83.

CIE (Comission Internationale de l'Eclairage). **Colorimetry, Official Recommendations of the international Comission on Illumination** [Publication CIE No. 15 (E-1.3.1)]. Paris: Bureau Central de la CIE. 1971.

DENRY, I.; KELLY, J. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 299-307, 2008.

FRANCISCO, M. G.; Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina Contendo Ítrio (Y-TZP) Após Aplicação de Cerâmica. 2009. Tese de Doutorado Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté - SP.

GIORDANO, R. Materials for Chairside CAD/CAM-produced restorations. **JADA**, Vol 137 Sep. 2006.

GUAZZATO, M. Strength, reliability and mode of fracture of bilayered porcelain/zirconia (Y-TZP) dental ceramics. **Biomaterials**. 2004, vol: 25 fasc: 20 pg 5042-5052.

HANNINK, RHJ; KELLY, PM; MUDDLE, BC; (2000), Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, 83: 461–487. doi: 10.1111/j.1151-2916.2000.tb01221.x

HEUER, AH; HOBBS, LW. Advances in Ceramics, Vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*. **American Ceramic Society**, Columbus , OH , 1981.

HEUER, AH.; Transformation Toughening in ZrO<sub>2</sub>-Containing Ceramics. **J. Am Ceram Soc**, 70 [lo] 689-98 (1987)

KAYA, G.; Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks. **Ceramics International** 39 (2013) 511-517.

KELLY, R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **DENTAL MATERIALS**, v. 24, p. 289-298, 2008.

KOUTAYAS, SO.; Zircônia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. **The European Journal of esthetic dentistry**. 2009 vol:4 fasc: 4 pág: 348-380

LIN, W.-S., ERCOLI, C., FENG, C.; MORTON, D. (2012), The Effect of Core Material, Veneering Porcelain, and Fabrication Technique on the Biaxial Flexural Strength and Weibull Analysis of Selected Dental Ceramics. **Journal of Prosthodontics**, 21: 353–362. doi: 10.1111/j.1532-849X.2012.00845.x



LUO, J.; ADAK, S; STEVENS, R. Microstructure evolution and grain growth in the sintering of 3Y-TZP ceramics. **Journal of materials science** 1998 vol:33 pág:5301-5309.

MARTINS, LM. Comportamento Biomecânico das Cerâmicas Odontológicas. **Cerâmica**, São Paulo, v .56, n. 338, p. 148-155, Abr./Junho 2010.

MUNSELL, AH.; A Grammar of Color. New York: Van Nostrand Dreinhold, 1969.

PARAVINA, RD.; POWERS, JM.; FAY, RM.; Dental color standards: shade tab arrangement. **J Esthet Restor Dent**. 2001. 13:254-263.

PARAVINA, RD.; POWERS, JM.; FAY, RM.; Color comparison of two Shade guides. **Int. J Prosthodont**. 2002. 15: 73-78.

PAUL, S.; PETER, A.; PIETROBON, N.; HAMMERLE, CH.; Visual of spectrophotometric shade analysis of human teeth. **J Dent Res**. 2002. . 81:578-592

PECHO, OE; GHINEA, R; IONESCU, AM; CARDONA JC;, PARAVINA, RD; PÉREZ MM; Color and translucency of zirconia ceramics, human dentine and bovine dentine. **Journal of dentistry** 405 (2012) e34-e40.

PICCONI, C.; MACCAURO, G.; Zircônia as a bioceramic material. **Biomaterials** 1999;20:1-25

RAIGROSKI, AJ. Survival and complications of zircônia-based fixed dental prostheses: A systematic review. **Journal of Prosthetic Dentistry** 107 (2012) 170-177.

RAIGRODSKI, AJ. CHICHE, GJ.; POTIKET, N.; HOCHSTEDLER, JL.; MOHAMED, E.; BILLIOT, S.; MERCANTE, DE. The efficacy of posterior three-unit zirconium-oxide-based ceramic fixed partial dental prostheses: a [erspective clinical pilot study, **Journal of Prosthetic Dentistry** 96 (2006) 237-244.

REED, JS.; Principles of Ceramics Processing. 2<sup>nd</sup> ed. 1995.

RINKE, S; FISCHER, C. Range of indications for translucent zirconia modifications: Clinical and technical aspects. **Quintessence Int**. 2013;44:557-566.

SANTOS, HES.; Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica. 2012. Dissertação de Mestrado Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro – RJ.

SPROULL, RC.; Color Matching in dentistry, part I. The three-dimensional nature of color. **J Prosthet Dent.** 1973; 29: 416-424;

SPROULL, RC.; Color Matching in dentistry, part II. Practical applications of the organization of the color. **J Prosthet Dent.** 1973; 29: 556-566.

SUAREZ, MJ. LOZANO, JFL.; SALIDO, MP. ; MARTINEZ, F. Three-year clinical evaluation of in-ceram Zircônia posterior FPDs, **International Journal of Prosthodontics** 17 (2004) 35-38.

VAGKOPOLOU, T; Zircônia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming bioceramic. **The European Journal of esthetic dentistry** 2009 vol: 4 fasc: 2 pág: 130-151

VOLPATO, CAM; GARBELOTTO, LGDA; FREDEL, MC; BONDIOLI, F (2011). Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations, **Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment** Prof. Costas Sikalidis (Ed.), ISBN: 978-953-307-350-7, InTech

ZHAO J; SHEN, Z; SI, W; WANG X. Bi-colored zirconia as dental restoration ceramics. **Ceramics International** 39 (2013) 9277-9283.

ZOLOTAR, M. S.; Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico. 1995. Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas – SP.