

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

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

**RESISTÊNCIA À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA Y-TZP COM REVESTIMENTO
FELDSPÁTICO**

**Rio de Janeiro
2015**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

**RESISTÊNCIA À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA Y-TZP COM REVESTIMENTO
FELDSPÁTICO**

Tese de doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências dos Materiais.

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

Rio de Janeiro

2015

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

SUZANA ARLENO SOUZA SANTOS

**RESISTÊNCIA À FLEXÃO DA ZIRCÔNIA Y-TZP COM
REVESTIMENTO FELDSPÁTICO**

Tese de doutorado apresentada ao curso de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciências em Ciências dos Materiais.

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


Aprovada em 10 de Fevereiro de 2015 pela seguinte Banca Examinadora:



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




Prof. Claudinei dos Santos – D.C. da UERJ




Prof. Sérgio Neves Monteiro – Ph.D. do IME



Prof. Alaelson Vieira Gomes- D.C. do IME



Profa. Aline Raybolt dos Santos – D.C. da UFRJ



Prof. Daniel Jogaib Fernandes – D.C. IME

Rio de Janeiro
2015

Dedico esta Tese, o meu maior sonho, à minha amada mãe Lindônia, ao meu saudoso, inesquecível e herói meu pai José Arleno (in memoriam), minha segunda mãe “Vozinha Morena” (in memoriam), meus sobrinhos que são filhos de coração, Tamiris, Kleber e Kamila, meu querido irmão Pedro, todos os familiares e amigos presentes e ausentes, pelo amor, conforto e incentivo em todas as horas de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço de maneira especial ao Senhor Deus, sem o qual nada seria possível.

Ao meu orientador Prof. Carlos Nelson Elias, pelo estímulo, compreensão e paciência para realização desse trabalho.

Ao tecnologista Leonardo, do LEM, pelos ensaios de flexão e sugestões.

Ao tecnologista Joel Fonseca dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À pesquisadora Valéria Conde Alves Moraes, do CBPF, por disponibilizar o laboratório do CBPF

Ao Sgt Lemos da SE/4, pela dedicação, paciência e amizade.

Ao Cap R/1 Antônio Veltri, pela imensa colaboração que tem prestado a todos da seção ao longo dos anos.

Ao corpo docente da SE/4 pelos conhecimentos transmitidos. Às secretárias da SE/4, Heloísa e Sandra, pela ajuda e dedicação ao longo desse trabalho.

Aos meus amados professores do Ensino Fundamental e Médio, Universidade Federal de Sergipe, em especial, Mércia Barbosa, Edson Leal (pipoca), Jameson Novaes, Mario Ernesto, Zélia, Divanizia, Marcos Couto, Frederico (tio Fred), que me iniciaram no mundo da Ciência e me ajudaram a encontrar um caminho a seguir.

Aos amigos da graduação em Física da Universidade Federal de Sergipe, Gil, Elissandro, Elisângela, Tiago Nery, Plínio, Assis, André, Omar, Eto, Marcelo Pinto, Cleberton, Adilmo, Luciano, Bergson, Francisco(Chico) e Bento pela maravilhosa convivência e incentivo.

Aos amigos de infância, adolescência e juventude, Jacqueline, Vânia, Mariana, Elisabeth, Elaine, Nádja, Miguel e Simone pelo carinho de tantos anos. Aos amigos Dona Tereza, Andressa, ao saudoso Cap Gabina e tia Gina por terem me adotado quando eu cheguei ao Rio.

Aos amigos do IME e de vida com os quais tive a satisfação de conviver durante o período de dissertação e tese: Bruna, Verônica, Jheison, Andreia, Victor, Leticia, Daniele, Daniel, Heraldo, Rodrigo, Rubens, Joe, Rafael, Liz, Bittencourt, Mauro, Cláudia, Adriana, Luciana Maria, Ingrid e as Ten Luciana Moreira e Priscila Backes, Flávia, Aline e Charles.

Dedico a você meu grande amor, que ainda não conheço, e aos meus filhos, que ainda não tive.

A todo o corpo técnico e administrativo da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais do IME.

A CAPES pelo apoio financeiro.

“Se eu vi mais longe, foi por estar
sobre ombros de gigantes.”

Isaac Newton

Sumário

LISTA DE ILUSTRAÇÕES.....	11
LISTA DE TABELAS.....	15
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	16
SÍMBOLOS.....	17
LISTA DE SIGLAS	18
RESUMO	19
ABSTRACT	20
1 – INTRODUÇÃO	21
1.1 OBJETIVO GERAL.....	23
1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	23
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	24
2.1 A ZIRCÔNIA (ZrO_2).....	24
2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA (ZrO_2)	26
2.3 ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA	28
2.4 ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Y_2O_3).....	29
2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA TETRAGONAL PARA A MONOCLÍNICA.....	30
2.6 ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS	33
2.7 MECANISMOS DE AUMENTO DE TENACIDADE À FRATURA DA ZIRCÔNIA	35
2.8 ZIRCÔNIA MICROESTRUTURADA.....	36
2.8.1 OBTENÇÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADOS	36
2.8.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO DE PÓS DE ZIRCÔNIA.....	Erro! Indicador não definido.
2.8.3 COMPACTAÇÃO	37

2.8.4 SINTERIZAÇÃO	38
2.9 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA	40
2.10 DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA EM SALIVA ARTIFICIAL	44
2.11 DESENHO DA INFRAESTRUTURA	44
2.11.1 INFRAESTRUTURAS METÁLICAS	44
2.11.2 INFRAESTRUTURA CERÂMICA	45
2.12 COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICOS E DESENVOLVIMENTO DE TENSÃO RESIDUAL	46
2.13 CARACTERÍSTICAS DAS FALHAS	48
2.14 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS	49
2.15 MÉTODO DE RIETVELD	52
3 MATERIAIS E MÉTODOS	56
3.1 ASPECTOS GERAIS	56
3.2 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA	58
3.3 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	61
3.4 SINTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DE COBERTURA	61
3.5 DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA	63
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA	63
3.6.1 DENSIDADE	63
3.6.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS	65
3.6.3 SOFTWARE TOPAS	66
3.6.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL	67
3.7. RESISTÊNCIA À FRATURA POR FLEXÃO	67
3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS	68
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	69
4.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE FLEXÃO	69
4.2 DENSIDADE	73

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	77
4.4 PROPIEDADES MECÂNICAS	86
4.4.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO	86
4.4.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZIRCÔNIA COM A CERÂMICA DE REVESTIMENTO	91
4.4.3 TENSÕES CISALHANTE E NORMAL NAS AMOSTRAS APÓS FLEXÃO.....	92
4.5 APLICAÇÃO CLÍNICA	54
5 – CONCLUSÃO.....	97
6 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	98

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 2. 1 Facas de zircônia (http://www.manutencao.esuprimentos.com.br/conteudo/6455-caracteristicas-da-zircônia).....	24
FIG 2. 2 Prótese de zircônia (http://www.zirkonzahn.com/pt/zircônia-prettau)	25
FIG 2. 3 Revestimento de porcelana em zircônia antes e depois (http://www.vicenteneto.com/dicas_melhorando-seu-sorriso.php).....	Erro! Indicador não definido.
FIG 2. 4 Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica (BIRRER, 2009).	26
FIG 2. 5 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclínica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura (KISI e HOWARD, 1998).	27
FIG 2. 6 Diagrama de fases Zircônia – Ítria (STUBICAN, 1978)	29
FIG 2. 7 Diagrama de fases resumido do ZrO_2 dopado com Y_2O_3 (ZHUIYKOV, 2008) 30	
FIG 2. 8 Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis. Adaptado (GERMAN, 1994)	Erro! Indicador não definido.
FIG 2. 9 Sinterização: estado sólido e em presença de fase líquida. (Adaptado de SANTOS, 2011)	39
FIG 2. 10 Variação volumétrica com a temperatura durante a sinterização (Adaptado de GROZA, 2002).....	39
FIG 2. 11 A linha pontilhada indica a interface de transformação monoclínica que está ocorrendo em direção ao interior do grão (CHEVALIER, GREMILLARD et al., 2007). 40	
FIG 2. 12 Mecanismo de degradação proposto para a Y-TZP pelo mecanismo da hidroxila (LAWSON, 1995).....	41
FIG 2. 13 Exemplo Coroa metalocerâmica (http://www.alexrohers.com.br/index.php?arquivo=servicos/metalo_ceramica)	45
FIG 2. 14 Zircônia revestida com material transparente (http://www.blog.implantesorais.com.br/implante-de-zircônia-o-implante-dentario-do-futuro-e-branco)	46

FIG 2. 15 Dados cristalográficos disponíveis nas fichas fichas CIF (crystallographic information file) selecionadas para a zircônia tetragonal e monoclinica (Adaptado Santos, 2012).....	49
FIG 2. 16 Difratoograma de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria pré-sinterizada da ProtMat (Adaptado Santos, 2012)	50
FIG. 3. 1 Fluxograma da parte experimental do trabalho.	57
FIG. 3. 2 Configurações dos corpos-de-prova tipo A para os ensaios de flexão (Norma ASTM C1161-2008).	59
FIG. 3. 3 Detalhe do chanfro das arestas dos corpos-de-prova de flexão preconizado para a configuração A (Norma ASTM C1161-2008).....	59
FIG. 3. 4 Dispositivo empregado para fazer o chanfro das arestas dos corpos- de-prova de flexão (SANTOS, 2012).	60
FIG. 3. 5 Corpos-de-prova para o ensaio de flexão.....	60
FIG. 3.6 Forno de sinterização VITA Zyrcomat.	61
FIG. 3. 7 Produção do gabarito para a cobertura de porcelana.....	62
FIG. 3. 8 Produção do corpo-de-prova com cobertura de porcelana.....	62
FIG. 3. 9 Corpos-de-prova com cobertura de cerâmica feldspática após a sinterização	62
FIG. 3. 10 Disposição dos corpos-de-prova para a difratometria	65
FIG. 3. 11 Dispositivo usado no ensaio de flexão em 3 pontos.	67
FIG. 4. 1 Norma ASTM C1322-10.....	69
FIG. 4. 2 Corpos-de-prova do grupo Noritake e Vita em 1 min.....	70
FIG. 4. 3 Corpos-de-prova de prova do grupo Noritake e Vita em 4 min	70
FIG. 4. 4 Corpos-de-prova de prova do grupo Noritake e Vita em 6 min	70
FIG. 4. 5 MEV da amostra Vita 1 min.....	71
FIG. 4. 6 MEV da amostra Vita 4 min.....	71
FIG. 4. 7 MEV da amostra Vita 6 min.....	71
FIG. 4. 8 MEV da amostra Noritake 1 min.....	72

FIG. 4. 9 MEV da amostra Noritake 4 min.....	72
FIG. 4. 10 MEV da amostra Noritake 6 min.....	72
FIG. 4. 11 Gráfico das densidades aparentes das amostras recobertas, em função da tempo de resfriamento das marcas Vita	76
FIG. 4. 12 Gráfico das densidades relativas das amostras recobertas em função do tempo de resfriamento das marcas Noritake.	77
FIG. 4. 13 Difratoograma dos corpos-de-prova da amostra pré-sinterizada da Zircônia	78
FIG. 4. 14 Difratoograma dos corpos-de-prova de zircônia sinterizada de zircônia	78
FIG. 4. 15 Percentuais das fases monoclinica e tetragonal das amostras pré-sinterizadas e sinterizadas.....	78
FIG. 4. 16 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1min. Zircônia totalmente tetragonal.....	79
FIG. 4. 17 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4min. Zircônia totalmente tetragonal.....	79
FIG. 4. 18 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6min. Zircônia totalmente tetragonal.....	80
FIG. 4. 19 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 1min. Zircônia totalmente tetragonal.	80
FIG. 4. 20 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min. Zircônia totalmente tetragonal.	80
FIG. 4. 21 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min	81
FIG. 4. 22 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 1 min degradado em ácido acético.....	82
FIG. 4. 23 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min degradado em ácido acético.....	82
FIG. 4. 24 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min degradado em ácido acético.....	82
FIG. 4. 25 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1 min degradado em ácido acético.....	83
FIG. 4. 26 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4 min degradado em ácido acético.....	83
FIG. 4. 27 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6 min degradado em ácido acético.....	83

FIG. 4. 28 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 1 min degradado em saliva artificial	84
FIG. 4. 29 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min degradado em saliva artificial	84
FIG. 4. 30 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min degradado em saliva artificial	84
FIG. 4. 31 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1 min degradado em saliva artificial	85
FIG. 4. 32 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4 min degradado em saliva artificial	85
FIG. 4. 33 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6 min degradado em saliva artificial	85
FIG. 4. 34 Desenho esquemático obtido por simulação da célula tetragonal de zircônia aditivada com ítria.	86
FIG. 4. 35 Desenho esquemático obtido por simulação da célula monoclinica de zircônia aditivada com ítria.	86
FIG. 4. 36 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 1 min Noritake e Vita.....	90
FIG. 4. 37 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 4 min Noritake e Vita.....	90
FIG. 4. 38 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 6 min Noritake e Vita.....	91
FIG. 4. 39 Composição das amostras de zircônia antes da sinterização.....	91
FIG. 4. 40 Composição das amostras de zircônia após sinterização	91
FIG. 4. 41 Composição das amostras de zircônia recobertas com Noritake.....	92
FIG. 4. 42 Composição das amostras de zircônia recobertas com Vita	92
FIG. 4. 43 Histograma das tensões cisalhantes	95
FIG. 4. 44 Histograma das tensões normais.....	96
FIG. 4. 45 Coroa total sobre o núcleo metálico fundido em segundo molar inferior direito.....	Erro! Indicador não definido.

LISTA DE TABELAS

TAB. 2. 1 Comprimentos cristalográficos da zircônia (ÁLVAREZ, 1998)	27
TAB. 2. 2 Propriedades de três marcas comerciais de Y-TZP e requisitos das normas ISO 13356 e ASTM F1873.....	28
TAB.3. 1 Distribuição e número de corpos-de-prova para os ensaios de flexão	57
TAB.3. 2 Dimensões dos corpos-de-prova recomendados pela norma ASTM C1161-08.	59
TAB.3. 3 Parâmetros utilizados na sinterização da cerâmica de cobertura.	63
TAB.3. 4 Parâmetros usados na difração de raios-X.	65
TAB. 4. 1 Médias, e desvios padrões (DP) das densidades de massa aparente (g/cm^3) e relativa para os diferentes grupos sinterizados.....	73
TAB. 4. 2 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 1min de resfriamento das marcas Noritake e Vita.....	75
TAB. 4. 3 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 4min de resfriamento das marcas Noritake e Vita.....	75
TAB. 4. 4 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 6 min de resfriamento das marcas Noritake e Vita.....	75
TAB. 4. 5 Grupo de amostras, média da resistência à fratura e desvio padrão dos resultados do ensaio de flexão em três pontos e parâmetros calculados (σ_0 , σ_{50} e m) pela distribuição de Weibull	87
TAB. 4. 6 Tensões de cisalhamento (τ) teóricas e tensões normais (σ) máximas obtidas no ensaio de flexão	93

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

- PSZ – *Partially stabilized zirconia* (Zircônia parcialmente estabilizada)
- DZC - Dispersed zirconia ceramics (Cerâmicas reforçadas por zircônia)
- ZTA – *Zirconia toughened by alumina* (Zircônia tenacificada por alumina)
- Y-TZP – *Itria-Tetragonal zirconia partial stabilized* (Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria)
- LTD – Low temperature degradation (Degradação à baixa temperatura)
- CPS - Contagens por segundo
- GOF - *Goodness of fit* (Qualidade do ajuste)
- Rwp - *Weighted profile R-factor* (Indicador estatístico de confiabilidade do ajuste entre o perfil observado e calculado)
- Flex. - Flexão
- LOT - Lote
- ND - Não degradado
- HCl - Meio de degradação ácido clorídrico
- SA - Meio de degradação saliva artificial
- pré-sint - Pré-sinterizado
- pós-sint - Pós-sinterizado
- 1530 - ProtMat 1530°C
- % DT - % *Density theoretical* (Percentual da densidade teórica)

SÍMBOLOS

pH - Potencial hidrogeniônico

ρ - Densidade

bar - Unidade de pressão

atm - Atmosfera

ppm - Partes por milhão

wt% - Percentual em peso

mol% - Percentual em mol

cm - Centímetro

kgf - Quilograma força

mm - Milímetro

nm - Nanômetro

μm - Micrômetro

g - Grama

$^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius

h - Hora

min - Minuto

MPa - Megapascal

N - Newton

σ – Tensão normal

τ - Tensão cisalhante

E - Módulo de elasticidade

hkl - Índices de Miller

λ - Comprimento de onda

eV - Eletrovolt

kV - Quilovolt

mA - Miliamper

LISTA DE SIGLAS

ICSD Inorganic Crystal Structure Database

ICDD International Centre for Diffraction data

ASTM American Society for Testing and Materials

CIF Crystallographic Information File

IME Instituto Militar de Engenharia

MEV Microscópio eletrônico de Varredura

CBPF – Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

RESUMO

As zircônias aditivadas são cerâmicos utilizados como biomateriais. Estas cerâmicas possuem excelentes propriedades mecânicas e são compatíveis para utilização em aplicações odontológicas e na ortopedia, substituindo de forma satisfatória as ligas metálicas em algumas aplicações. O presente trabalho teve como objetivo determinar a influência do revestimento feldspático de marcas diferentes (Noritake e Vita) na resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3% mol de ítria. As amostras foram sinterizadas, resfriadas em tempos diferentes (1, 4 e 6 min) e analisadas antes e após a degradação em autoclave por 20 horas. Utilizou-se como meios de degradação a saliva artificial e o ácido acético com pH 3,5. Foram preparados corpos-de-prova para ensaios de flexão em três pontos a partir dos blocos de zircônia pré-sinterizados. A temperatura de sinterização foi de 1530 °C. Após sinterização, os corpos de prova receberam recobrimento de cerâmica feldspática. Determinou-se a resistência da interface de união da cerâmica feldspática com a zircônia. Foram realizados ensaios para determinar a densidade de massa aparente, identificação das fases por difração de raios X, análise da interface e da composição química. Os resultados mostraram que o aumento do tempo de resfriamento diminuiu a densidade, porém todos os grupos apresentaram densidade acima de 99%. A degradação não influenciou na transformação tetragonal em monoclinica. O aumento do tempo (1, 4 e 6 min) de resfriamento reduz a resistência a flexão da zircônia com revestimento feldspático Noritake (599,61, 544,84 e 488,97 MPa, respectivamente) e Vita (659,37, 645,60 e 623,50MPa, respectivamente).

ABSTRACT

Partially stabilized zirconia is a ceramic used as biomaterials. These ceramics have excellent mechanical properties and are compatible for use in dental applications and orthopedics, replacing satisfactorily metal alloys in some applications. This study aimed to determine the influence of feldspathic coating of different brands (Noritake and Vita) on the flexural strength of tetragonal zirconia polycrystalline stabilized by 3 mol% yttria before and after degradation in an autoclave for 20 hours and cooled at different times (1, 4, and 6 min) after sintering. Samples are submitted to a degradation in artificial saliva and acetic acid to pH 3.5. Specimens of samples were prepared for bending tests on three points from pre-sintered zirconia blocks. The sintering temperature was 1530 ° C. After sintering, the samples received feldspar ceramic coating. It was determined the union interface resistance with feldspar ceramic zirconia. Testing were performed to determine the apparent bulk density, phase identification by X-ray analysis and chemical composition interface. The results show that increasing the cooling time decreased density, but all groups showed density above 99%. The degradation did not influences the tetragonal transformation into monoclinic. The increase in cooling time (1, 4, and 6 min) reduces the flexural strength of the zirconia coating feldspathic Noritake (599.61, 544.84 and 488.97 MPa, respectively) and Vita (659.37, 645, 623,50MPa and 60, respectively).

1 – INTRODUÇÃO

Os resultados das pesquisas mostram que as cerâmicas de revestimento utilizadas na área de odontologia apresentam bons resultados nas restaurações das estruturas dentárias sem perdas estéticas e funcionais (MARTINS, 2010).

Em 1774, na França, o químico Alex Duchateau e o dentista Nicholas Dubois de Chemant foram os primeiros profissionais a utilizar os materiais cerâmicos como material odontológico. Os materiais cerâmicos se adequam facilmente aos tecidos bucais e possuem propriedades ópticas muito próximas aos dentes naturais. Entretanto as cargas oclusais impostas às cerâmicas reduzem o desempenho mecânico e funcional das estruturas cerâmicas (KINA, 2005; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

Alguns mecanismos foram criados para melhorar as propriedades mecânicas e aumentar a tenacidade à fratura das cerâmicas, entre eles é o emprego de aditivos. Entre os biomateriais pesquisados, a zircônia é o que tem mostrado melhor estabilidade química, boa resistência mecânica, módulo de elasticidade e dureza próximos do aço inoxidável (VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009; MUKAEDA, 2010; MUKAEDA, ROBIN *et al.*, 2010; SILVA, SAILER *et al.*, 2010; UMERI, 2010; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

A zircônia possui três tipos polimórficos (monoclínica, tetragonal e cúbica) estáveis em diferentes temperaturas. Cada estrutura possui propriedades mecânicas diferentes. A adição de óxidos metálicos, por exemplo, CaO, MgO, Y₂O₃, Ce₂O₃ altera a temperatura de transformação de fase da zircônia. Dentre estes a ítria é o mais empregado, para se obter a fase metaestável tetragonal à temperatura ambiente (ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011.)

A necessidade de tratamentos dentários em áreas estéticas, como na região anterior da maxila, induziu o desenvolvimento de novos materiais para uso em próteses. As pesquisas recentes ressaltam que os sistemas de fabricação de coroas dentais, totalmente cerâmicas e livres de metais, possuem o potencial de ser mais estético devido às melhores propriedades

ópticas, entre elas a difusão da luz e translucidez (AL-DOHAN *ET AL.*, 2004) (RAPTIS, MICHALAKIS E HIRAYAMA, 2006).

Entre as dificuldades do emprego dos materiais cerâmicos na fabricação das próteses dentárias destacam-se a baixa tenacidade e fratura da estrutura livre de metais. Para melhorar a estética são empregados outros cerâmicos no revestimento da prótese. Apesar da melhor qualidade estética da prótese de zircônia com revestimento, existem situações que ocorre o lascamento do revestimento. Este tipo de falha esta associado à nucleação de trincas na interface da estrutura cerâmica com o revestimento. (THOMPSON *ET AL.*, 1994).

A situação torna-se mais critica quando o material cerâmico da estrutura e do revestimento possuem diferentes coeficientes de contração térmica que induzem a formação de tensões residuais na estrutura. Deste modo o tipo de material cerâmico utilizado para o revestimento influencia diretamente na resistência à formação e propagação de trincas. O desempenho da prótese depende também da espessura, tensão residual induzida por meio do processamento térmico do polimento, da diferença entre o módulo de elasticidade entre a matriz e o revestimento, da amplitude das forcas aplicadas sobre a restauração e o coeficiente de expansão térmica (CET) entre os materiais (CONRAD, SEONG E PESUN, 2007).

O objetivo do presente trabalho é analisar a resistência mecânica à flexão da zircônia usada na fabricação de próteses dentária e analisar a influência do tipo de revestimento estético na degradação em saliva artificial e ácido acético.

1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influencia do revestimento feldspático e do tempo de resfriamento na resistência a flexão da zircônia estabilizada com ítria, usada na fabricação de próteses dentárias.

1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

Comparar a influência de dois tipos de revestimentos cerâmicos da zircônia em relação a:

- a) transformação de fase das amostras de zircônia por meio da difratometria de raios X após o corte, ensaio de flexão e a degradação hidrotérmica.
- b) resistência a flexão
- c) morfologia da superfície de fratura
- d) tipo de falha
- e) máxima tensão normal em flexão 3-pontos e tensão de cisalhamento
- f) densidade aparente

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 A ZIRCÔNIA (ZrO_2)

A zircônia é obtida para fins comerciais a partir de duas matérias primas. A primeira é derivada do mineral badeleíta e a segunda modalidade é derivada da areia de zircônio ($ZrSiO_4$). Nas duas metodologias são usadas reações do de estado sólido (CARDEN, 2011).

No início da década de setenta, os pesquisadores obtiveram cerâmicas à base de zircônia em temperatura ambiente, com uma resistência mecânica à fratura análoga aos aços. Esta propriedade foi conseguida por meio da transformação martensítica induzida por tensão.

Entretanto, para se alcançar uma cerâmica com essas particularidades é imprescindível uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma, de grãos e poros) apropriadas, além de adição de óxidos, tais como MgO , La_2O_3 , CaO , CeO_2 e Y_2O_3 . A adição desses óxidos estabilizantes permite a retenção das fases cúbicas e/ou tetragonal, à temperatura ambiente.

A zircônia é empregada em várias áreas. Na figura 2.1 mostram-se facas feitas de zircônia. Na odontologia é utilizada como material restaurador para infraestruturas (FIG. 2.2). O emprego da zircônia na fabricação das restaurações aumentou a confiabilidade das cerâmicas e melhorou o índice de sucesso das próteses (AL-AMLEH; LYONS; SWAIN, 2010).



FIG 2. 1 Facas de zircônia (<http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6455-caracteristicas-da-zircônia>)



FIG 2. 2 Prótese de zircônia (<http://www.zirkonzahn.com/pt/zircônia-prettau>)

A prótese ideal de zircônia deve unir a resistência mecânica da estrutura metálica e a qualidade estética do material de revestimento. Os resultados das pesquisas mostram que o desempenho das próteses de zircônia melhorou, mas existe um número significativo de falhas (RAIGRODSKI et al. 2012).

Entre as propriedades da zircônia que a indicam no uso das próteses dentárias destacam-se a opacidade, estabilidade química, excelentes propriedades mecânicas em compressão e módulo de elasticidade semelhante ao aço inoxidável (LUO, ADAK, STEVENS, 1998).

Para melhorar a qualidade estética as estruturas da zircônia são revestidas com cerâmicas com fase vítrea e cristalina. Entre os materiais de revestimento destacam-se a fluorapatita, óxido de alumina ou leucita (ABOUSHLIB et al., 2005) e as vitrocerâmicas a base de dissilicato de lítio. Estes materiais são cerâmicas que apresentam baixa tenacidade e resistência mecânica (CHAIYABUTR et al., 2008)

Com os avanços tecnológicos surgiram novas metodologias para fabricar as próteses dentárias. A mais utilizada é denominada CAD/CAM (desenho assistido por computador/fresagem assistida por computador). Nessa metodologia as infraestruturas protéticas são produzidas a partir de blocos de zircônia pré-sinterizados.

Nesta metodologia o modelo de prótese é escaneado e a partir do arquivo obtido o software transfere para a fresadora os dados de usinagem. A estrutura é obtida em alguns minutos com pouca interferência do operador. Entre as vantagens da metodologia destaca-se a rapidez e precisão dimensional da prótese (GUERRA et al., 2007).

2.2 ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA (ZrO₂)

A zircônia possui polimorfismo pode ser monoclinica, tetragonal e cúbica. Em condições atmosféricas normais, a fase monoclinica é estável de 25 °C a 1170 °C. A partir desta temperatura sofre mudança para a fase tetragonal, ficando estável até temperaturas por volta de 2370 °C. Com o aquecimento acima de 2370 °C a zircônia transforma-se em uma estrutura cristalina cúbica, mantendo esta estrutura até a fusão que é em torno de 2680 °C, conforme é mostrada FIG. 2.3. (ZOLOTAR, 1995; BIRRER, 2009; UMERI, 2010; WANG, 2010; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

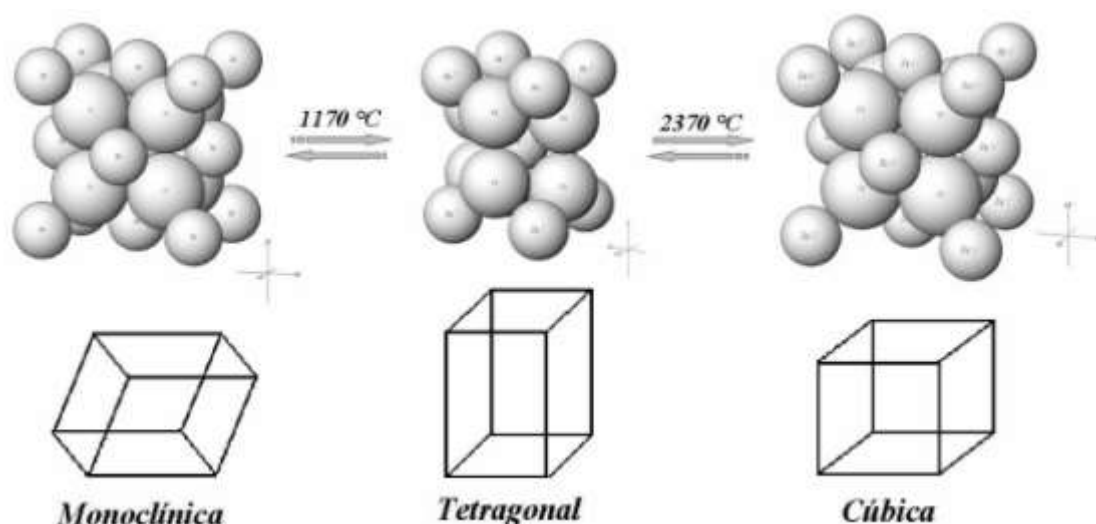


FIG 2. 3 Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica (BIRRER, 2009).

A transformação de fase da zircônia monoclinica para tetragonal é do tipo martensítica com diminuição de volume entre 3% e 3,5%. Na transformação de fase de tetragonal para cúbica a variação volumétrica é desprezível. Mostra-se na FIG. 2.4 a variação volumétrica da zircônia com o aquecimento. A variação volumétrica da estrutura monoclinica é devido à dilatação térmica. Na temperatura de 1443K (1170°C) há contração volumétrica brusca devido a transformação monoclinica–tetragonal, continuando o aquecimento, observa-se apenas a dilatação térmica das fases tetragonal e cúbica (KISI e HOWARD, 1998).

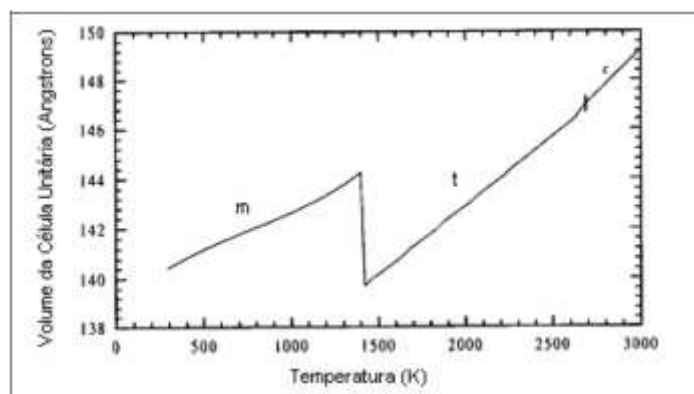


FIG 2. 4 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura (KISI e HOWARD, 1998).

Estudos empregando Espectroscopia Raman “in situ” (ARASHI et al., 1982; ARASHI et al., 1991; KOUROUKLIS et al., 1995) mostram que a zircônia pura à temperatura ambiente tem duas transformações de fases. A zircônia monoclinica sofre transformação de fase quando submetida à pressão de 3,5 GPa e de 15 GPa. A transformação induzida pelas tensões 3,5 e 15 GPa é denominada como tetragonal ou centrossimétrica ortorrômbica (OHTAKA et al. 1990).

A mudança da fase tetragonal para a monoclinica (ÁLVAREZ, 1998) que ocorre durante o resfriamento da zircônia pura, apresenta natureza análoga à transformação martensítica. Essa transformação apresenta algumas características peculiares:

- a fase tetragonal estável em temperatura elevada não é observada em temperatura ambiente por meio de resfriamento brusco;
- a transformação da fase ocorre com uma velocidade similar à velocidade de propagação do som nos sólidos.

Na Tabela 2.1, são apresentados os parâmetros de rede das fases cúbica, tetragonal e monoclinica da zircônia pura.

TAB. 2. 1 Parâmetros cristalográficos da zircônia (ÁLVAREZ, 1998)

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclinica
Parâmetro de Rede*, em Å.	a = 5,124	a = 5,094 c = 5,177	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304

2.3 ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA

A adição de Ce, Ca, Mg, Y e entre outros, possibilita a metaestabilidade das fases cúbica e tetragonal da zircônia, em temperaturas relativamente baixas. O percentual desses elementos adicionados na matriz modifica o comportamento do material. (ZOLOTAR,1995 ; KELLY e DENRY, 2008; BIRRER, 2009; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*,2009; WANG, 2010).

Existe também a possibilidade da adição de zircônia como fase dispersa em outras matrizes, por exemplo, Al₂O₃ (ZTA alumina reforçada por zircônia). A metaestabilidade da fase tetragonal depende no tamanho da partícula, da morfologia e localização intra ou intergranular (ZOLOTAR, 1995; KELLY e DENRY, 2008; WANG, 2010).

A zircônia tetragonal policristalina e estabilizada por ítria (Y-TZP), possui ótimas propriedades mecânicas, físicas e térmicas. A mesma possui comportamento não magnético e é ótimo isolante elétrico e térmico. Seu módulo de Young é comparável ao aço inoxidável e suas elevadas propriedades mecânicas dependem do percentual de fase tetragonal, conforme TAB. 2.2. (KELLY e DENRY, 2008; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009).

A Norma ISO 13356 (ASTM F1873) define as propriedades mecânicas e a metodologia mais adequada dos testes dos materiais cerâmicos indicadas para aplicações como biomateriais. A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria é o cerâmico indicado para a fabricação dos implantes cirúrgicos (VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009).

TAB. 2. 2 Propriedades de três marcas comerciais de Y-TZP e requisitos das normas ISO 13356 e ASTM F1873

(Adaptado BÜHLER-ZEMP e VÖLKE, 2005; SANTOS e ELIAS 2007; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009; KG, 2012.)

Propriedades	Unidade	ProtMat ZrHP	Vita in Ceram YZ	Ivoclar e max ZirCAD	ASTM F1873	ISSO 13356
Densidade após sinterização	g/cm ³	6.05	6,05	6,045 – 6.065	≥ 600	≥ 6,00
Módulo de elasticidade	GPa	205	210	NI	≥ 200	-
Resistência flexural	MPa	920	>900 (ISO 6872)	900 ±50 (biaxial)	>800	≥ 800

Tenacidade à fratura	MPa.m ^{1/2}	9,15 ±0,25	5,9	5,5 ± 0,22	-	-
Tamanho médio de grão	Nm	400-500	~ 500	520 ± 5	≤ 600	≤ 600
Temperatura de sinterização	°C	1530	1530	1530	-	-
Coeficiente de expansão térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	10,5 ±0,2	10,5	10,8± 0,25	-	-
Dureza Vickers	HV	1320 ± 70	1200	1330	>1200	-
Solubilidade química	µg/cm ²	NI	<20	1	-	-

2.4 ZIRCÔNIA ESTABILIZADA COM ÍTRIA (Y₂O₃)

Na zircônia pura a temperatura ambiente, apresenta estrutura cristalina monoclinica. Com a adição dos óxidos estabilizantes ocorre um aumento do volume da fase tetragonal. O diagrama de fases da estrutura zircônia-ítria (STUBICAN, 1978) é mostrado na Fig 2.5.

A principal vantagem do sistema ZrO₂-Y₂O₃ é a diminuição da temperatura de transformação eutetóide (aproximadamente 4,6 % mol) tetragonal-monoclinica adicionando-se ítria. Assim, partículas de zircônia estabilizada podem ficar apreendidas na forma tetragonal metaestável (STEVENS, R., 1986).

Acrescentando ítria à zircônia inibe-se a transformação martensítica. A estabilização da fase tetragonal é influenciada pelo tamanho de partícula, estabilizante, módulo de elasticidade do compósito e sua concentração (SHULMAN, H.S., ET AL., 1998).

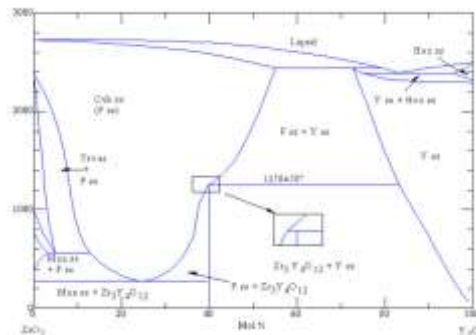


FIG 2. 5 Diagrama de fases Zircônia – Ítria (STUBICAN, 1978)

No diagrama de fases resumido da figura 2.6, pode-se verificar que a zircônia sinterizada a 1500°C tem-se a fase tetragonal, fase que continua estável com acréscimo de ítria de até 4% mol. Contudo, com adições maiores, gera uma combinação das fases tetragonal e cúbica, até atingir sua estabilização da fase cúbica com aproximadamente 9% mol de ítria (ZHUIYKOV, 2008).

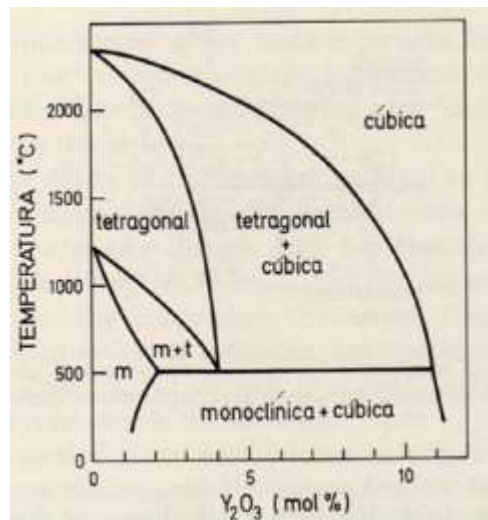


FIG 2. 6 Diagrama de fases resumido do ZrO_2 dopado com Y_2O_3 (ZHUIYKOV, 2008)

A zircônia pode ser decomposta em duas classes: i) zircônia parcialmente estabilizada (PSZ – *Partially Stabilized Zirconia*), que abrange aditivos estabilizantes satisfatórios para admitir a constituição de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica em contagens maiores que 4 % em mol de Y_2O_3 ; zircônia tetragonal policristalina (TZP - *Tetragonal Zirconia Polycrystalline*), com contagem próxima de 100 % da fase cristalina tetragonal, numa temperatura de aproximadamente 25°C, com quantidade de 3 % em mol de Y_2O_3 (LUO, 1999) (MONTANARO, 1996).

2.5 FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA TETRAGONAL PARA A MONOCLÍNICA

A transformação da zircônia com fase tetragonal para fase monoclinica é martensítica, ocorrendo um aumento de volume de 3 a 5 %, sendo suficiente para extrapolar o limite elástico em grãos de zircônia monoclinica e este aumento de volume ocasiona formação de trincas, por isso não se é

recomendado à utilização de zircônia pura. Entretanto se forem utilizados óxidos, por exemplo, a ítria, a fase tetragonal pode ser parcialmente ou totalmente estabilizada.

Esta transformação martensítica ocorre sem difusão, não é termicamente ativada, é do tipo militar, a quantidade transformada não depende do tempo, em uma determinada temperatura, uma fração da fase original se transforma rapidamente, não há mudança do produto ao final deste processo (PORTER, D. A & EASTERLING, K. E, 1992.)

Neste processo surge uma energia de deformação agregada ao grão e ao contorno de grão. Esta energia de deformação gera uma compressão na partícula, adicionando um coeficiente extra à energia livre do sistema, dificultando a transformação. Para que esta transformação avance, o sistema deve ser superresfriado aumentando a força motriz química.

A transformação de fase tetragonal para a fase monoclinica aumenta a tenacidade à fratura da zircônia e depende do controle de diversos parâmetros.

Entre os parâmetros que influenciam na transformação tetragonal → monoclinica de zircônia são destacam-se:

- ❖ Defeitos: A existência dos defeitos e/ou vacâncias de oxigênio, atrapalha a transformação de fases. Os defeitos atuam como barreira dos movimentos atômicos indispensáveis para formar a fase mais estável, no caso a monoclinica.
- ❖ Partículas ou grãos: Os grãos finos são mais predispostos à transformação de fases cristalinas do que grãos maiores. Há uma dimensão crítica do tamanho de grão. Para tamanhos menores que o crítico a transformação de fases não ocorre. Para tamanhos maiores que o crítico a transformação ocorre com mais facilidade (SUBBARAO, 1998). O tamanho crítico depende do tipo de matriz (Si_3N_4 - ZrO_2 , Al_2O_3 , etc.) que a zircônia esta presente.
- ❖ Tipo e dosagem do dopante / estabilizante: Há um percentual adequado de estabilizante de que deve ser acrescentado a ZrO_2 , para aumentar a porção da fase tetragonal metaestável (CHANG, 1997). Essa quantidade é dependente do tipo do estabilizante e da uniformidade da dimensão. O tipo do óxido estabilizante afeta na razão de tetragonalidade (c/a) (LUO,

1999) (KHOR, 1997). À medida que a quantidade de óxido estabilizante aumenta há redução da energia livre durante a transformação. Partículas de maior tamanho aumentam o percentual da fase tetragonal metaestável (STEVENS, 1986).

- ❖ Energia do sistema: A transformação de fase é controlada pela energia do sistema (HIRANO, 1998) a adição de dopantes altera a energia livre de tal forma que a fase cúbica e ou tetragonal pode ficar metaestável a temperatura ambiente. A energia superficial também altera o equilíbrio das fases da zircônia pura e dopadas. Por exemplo, a energia da fase monoclinica é maior que a da tetragonal na zircônia dopada com ítria.
- ❖ Temperatura: As transformações de fase de alguns tipos de partículas são mais dependentes da temperatura. Com a adição de alguns tipos de partículas a transformação pode ocorrer à temperatura ambiente. Por outro lado, existem alguns aditivos que a transformação depende do tamanho da partícula e necessitam de aquecimento (HIRANO, 1998) (EVANS, 1990).

A transformação tetragonal → monoclinica, durante o resfriamento da zircônia pura, apresenta um amplo interesse científico em virtude da sua natureza análoga à transformação martensítica, destacando-se:

- ❖ A transformação martensítica é atérmica, a mesma ocorre em uma faixa de temperatura (EVANS, 1990) (GARVIE, 1985). A fração da fase transformada muda com a variação de temperatura e não modifica com o tempo.
- ❖ A fase tetragonal em altas temperaturas não pode ser estabilizada na temperatura ambiente por meio da redução brusca da temperatura.
- ❖ Transformação ocorre com velocidade similar à velocidade de propagação do som nos sólidos.

A transformação é seguida por aumento de volume da ordem de 5 %. Este aumento de volume induz a formação de tensões superiores ao limite elástico em grãos menores de zircônia monoclinica (EVANS, 1980) (GARVIE, 1985). A dilatação volumétrica gera tensões internas na microestrutura do material, causando microtrincas em torno da partícula transformada, deixando o

cerâmico mais propenso a fratura mecânicas. Entretanto, nas cerâmicas de zircônia com aditivos, as tensões compressivas e induzidas pela transformação de fase aniquilam as tensões externas trativas de menor intensidade e aumentam a tenacidade à fratura.

2.6 ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS

As aplicações das cerâmicas estruturais com elevadas propriedades mecânicas, como sucessoras dos materiais tradicionais, são viáveis. Porém, o principal empecilho para este aproveitamento é a reprodutibilidade das propriedades mecânicas.

Para se conseguir uma cerâmica estrutural com características mecânicas adequadas é imprescindível que ela apresente uma microestrutura com propriedades químicas (constituição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho, forma de grãos e de poros) apropriadas. O objetivo é ter uma cerâmica sinterizada densa com baixo número de defeitos, para permitir a reprodução das características mecânicas e o comportamento do produto cerâmico acabado (EVANS, 1980).

Os materiais cerâmicos possuem ligações atômicas de caráter iônico e/ou covalente. Os óxidos têm ligações predominantemente iônicas e os carbetos e nitretos covalentes. A natureza destas ligações influencia nas propriedades destes materiais, como a alta dureza, ponto de fusão, resistência à abrasão e estabilidade química.

A resistência mecânica e a tenacidade à fratura dependem das falhas estruturais. A tenacidade à fratura é uma propriedade do material que esta relacionada à energia para nuclear e propagar uma trinca no material até a sua fratura. Nas cerâmicas tradicionais esta propriedade possui valores baixos. As falhas estruturais dos cerâmicos ocorrem devido às características químicas e físicas do material do processamento utilizado para a obtenção do pó e do produto (GARVIE, 1985).

Para melhorar a reprodutibilidade das propriedades das cerâmicas, têm sido elaboradas microestruturas que aumentam a resistência à ruptura e a

tenacidade à fratura, e que possam suportar um grande número de defeitos estruturais.

A principal restrição para o emprego das cerâmicas em estruturais não é a rigidez moderada ou a resistência mecânica, é à fragilidade peculiar destes materiais. Esta propriedade advém da facilidade com que as trincas são propagadas (MINEIRO, 2008).

As trincas são nucleadas em defeitos formados durante a produção (poros, inclusões, aglomerados densos), acabamento superficial (retífica, polimento) ou quando é exposto a ambientes agressivos (químicos e mecânicos). Todavia, a propagação das trincas pode ser interrompida quando a sua energia for exaurida, por exemplo, quando elas se deparam com contornos de grão, barreiras, ou acontece uma transformação de fases na extremidade da trinca.

A resistência mecânica da zircônia aumenta com o carregamento na temperatura ambiente. Estes materiais são denominados como cerâmicas tenazes, uma vez que exibe uma pequena deformação plástica, o que aumenta a sua resistência ao impacto (MINEIRO, 2008).

Esta particularidade é proveniente da transformação da fase tetragonal para monoclinica. Com a transformação de fase ocorre aumento do volume, acarretando uma compressão na região transformada. A propagação de uma trinca inicia no interior da cerâmica e o estado de compressão na ponta da trinca reduz a propagação do defeito.

Na década de setenta, os pesquisadores divulgaram que as cerâmicas com matriz de zircônia apresentavam resistência mecânica e tenacidade à fratura a temperatura ambiente, similar aos aços, que sofrem transformação martensítica sob tensão.

A existência da fase tetragonal metaestável e sua transformação para a fase monoclinica é apontado como pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia.

2.7 MECANISMOS DE AUMENTO DE TENACIDADE À FRATURA DA ZIRCÔNIA

Para aumentar a resistência mecânica da zircônia tetragonal metaestável é necessário criar um estado de tensão de compressão, na ponta da trinca que se propaga. A transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica, induzida por tensão não é termodinamicamente constante. Quando a tensão no extremo de um defeito alcança seu valor crítico, gera uma trinca que começa a se propagar, a energia agregada a essa propagação da trinca é satisfatória para romper a barreira de potencial, para transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica termodinamicamente estável.

A transformação de fase nas circunvizinhanças da trinca que se propaga é acompanhada por uma expansão de 4,5% em volume e é restringida pela matriz circundante que cria tensões compressivas que tendem a fechá-la, em sua ponta e no percurso, bloqueando seu crescimento. Assim as transformações martensíticas provocam tensões compressivas e dissipa parte da energia de propagação da trinca, este mecanismo é chamado tenacificação por transformação induzida por tensão (ZOLOTAR, 1995; KELLY e DENRY, 2008; BIRRER, 2009; FRANCISCO, 2009; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009; MUKAEDA, 2010; MUKAEDA, ROBIN *et al.*, 2010; SILVA, SAILER *et al.*, 2010; UMERI, 2010; WANG, 2010; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

No presente trabalho, o aumento da tenacidade é através do mecanismo da transformação da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável. Existem vários procedimentos para aumentar à tenacidade das cerâmicas através do “bloqueio de crescimento de trincas”, entre eles a formação de trincas perpendiculares a direção de crescimento.

Para controlar a composição, tamanho do grão e da taxa de variação da temperatura em função do tempo, a zircônia pode ser densificada em diferentes temperaturas de sinterização. O controle adequado dos parâmetros de sinterização permite que fique metaestável com a formação de grãos individuais ou precipitados, à proporção que ocorre o resfriamento a temperatura ambiente. A fase tetragonal é metaestável a temperatura ambiente

e tem possibilidade de se transformar na fase monoclinica, com aumento volume (GARVIE, 1994).

Durante a propagação das trincas na estrutura tetragonal, são criadas tensões trativas na ponta da trinca. Estas tensões alteram a metaestabilidade da zircônia tetragonal e a energia é suficiente para induzir transformação tetragonal-monoclinica. Este tipo de transformação aumenta o volume da zircônia. Em consequência, a região na frente da trinca sofre compressão e fechamento da ponta da trinca. Este mecanismo caracteriza a tenacificação do cerâmico por transformação de fase.

2.8 ZIRCÔNIA MICROESTRUTURADA

2.8.1 OBTENÇÃO DOS PÓS DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADOS

A maneira mais simples, de se fabricar cerâmicas com multicomponentes é a combinação mecânica dos pós. Esta técnica baseia-se, em misturar os pós das substâncias em moinho de bolas e/ou barras para obter fases mais complexas.

A homogeneidade química e física após o processamento depende do tamanho, da forma das partículas e da união dos pós-iniciais. Com o uso de líquidos, para dispersão dos pós, os aglomerados das partículas são desfeitos e as partículas ficam fracamente ligadas. Esse método é utilizado para acrescentar aditivos aos pós, os quais funcionam como agentes aglomerantes. Os aditivos são indispensáveis para reduzir os gradientes de compactação do pó e aumentar a resistência mecânica do corpo verde (REED, 1998).

A combinação de pós por meio de solventes e suspensões é uma maneira eficaz para a obtenção de pós de zircônia com alta reatividade. Este método tem vantagens para preparação dos pós, entre elas a melhor homogeneidade química e de pureza dos pós.

Para a fabricação de cerâmicas de zircônia estabilizada com cálcio, ítria, ou magnésia, por exemplo, os pós são coprecipitados por meio dos seus sais. Os mesmos podem ser substâncias inorgânicas (cloretos, nitretos, sulfatos) ou composições orgânicas dos metais (organometálicos ou alcóxidos metálicos).

A produção dos pós através da desidratação em soluções salinas aquosas é feita com emprego de fluídos higroscópicos (álcool, acetona) para a retirada do solvente (água). É um método promissor para a manufatura de cerâmicas de zircônia (NONO, 1990). Esta metodologia compreende a coprecipitação de solução de sulfatos de zircônio e adição de óxidos, por exemplo, a ítria, em álcool.

A calcinação do pó é o procedimento térmico usado para estabilizar a estrutura cristalina desejada. Com este processo são obtidos os óxidos de zircônio e os óxidos adicionados à fase (ítria, magnésia, terras raras, etc.). A fase final proveniente da calcinação depende da temperatura, do tempo e da atmosfera do processo.

Geralmente, o aumento da temperatura de calcinação reduz a área superficial das partículas. Isto ocorre devido ao aumento da densidade do pó, exclusão de microporosidades, aumento do tamanho e na densidade dos aglomerados. Durante a calcinação em temperaturas altas, pode acontecer a aceleração da reação de oxidação e aumento da taxa de sinterização das partículas do pó. Estes mecanismos favorecem a formação de aglomerados densos, por meio da difusão e reduzem a fluidez.

Quando a calcinação é feita em uma temperatura baixa, a velocidade da reação tende a ser menor, implicando em pós com pequena homogeneidade química (NORMAN, 1986). Este processo também pode auxiliar na exclusão de resíduos orgânicos e inorgânicos presentes no pó. Esta temperatura de calcinação é aprazada pela temperatura que os óxidos são formados. Na zircônia umidificada esta etapa é feita entre as temperaturas de 300 a 900 °C (WANG, 1976).

2.8.2 COMPACTAÇÃO

A metodologia de compactação dos pós é uma fase crítica. É imprescindível que a compactação seja corretamente planejada e executada, para assim diminuir os gradientes de densidade e a formação de aglomerados de partículas.

O objetivo é reduzir a distância entre as partículas do pó, com a finalidade de minimizar a porosidade residual durante a sinterização. Baixas pressões de compactação implicam em uma baixa densidade, pressões exageradas geram imperfeições na microestrutura. A compactação inadequada leva a formação de defeitos de empacotamento heterogêneos das partículas (regiões mais densas e regiões menos densas) (SUBHASH, 1993).

Na compactação dos pós metálicos e cerâmicos a temperatura ambiente, a etapa de rearranjo das partículas deve exibir comportamento similar para ambos,. Esta etapa é caracterizada pela ruptura e rearranjo dos aglomerados das partículas. Na etapa que ocorrem as deformações elásticas, os pós exibem comportamentos distintos, os metais possuem menor módulo de elasticidade que os cerâmicos e, sofrem maior deformação elástica.

Com o aumento da pressão de compactação, os pós metálicos sofrem deformação plástica e endurecimento por encruamento. Por outro lado, os cerâmicos não sofrem deformação plástica e fraturam por serem frágeis, o estágio final da compactação é semelhante para os pós metálicos e cerâmicos, há redução da porosidade e aumento da densidade (GERMAN, 1994).

2.8.3 SINTERIZAÇÃO

Durante a sinterização há aumento da densidade por meio de difusão seguida por redução de porosidade e aumento do grão. Ocorre a ligação das partículas em contato (BARSOU, 1997). É um procedimento termicamente ativado com aumento da resistência mecânica (REED, 1998).

A sinterização ocorre pela redução de energia livre da superfície. Os mecanismos envolvidos podem ocorrer de duas maneiras (BARSOU,1997). Uma delas advém da diminuição da área superficial total com aumento do tamanho médio das partículas (“coarsening”). A outra é resultado da exclusão das interfaces sólido / vapor e pela geração das interfaces sólido/sólido no contorno dos grãos.

Existem duas categorias de sinterização: estado sólido e em presença de fase líquida. Os procedimentos são díspares, entretanto, ambos densificam o

material. Empregando o método do estado sólido consegue-se uma densificação com porosidade moderada. Na sinterização em presença de fase líquida obtém-se a redução mais eficaz da porosidade. A FIG 2.7 demonstra os mesmos.

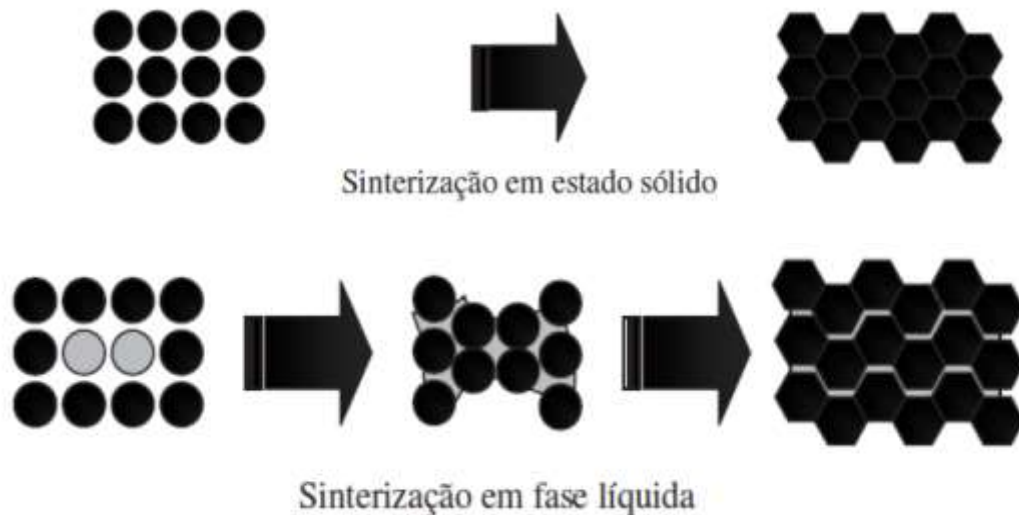


FIG 2. 7 Representação da sinterização: estado sólido e em presença de fase líquida. (Adaptado de SANTOS, 2011)

A utilização de pós cristalinos nanoparticulados permite a utilização de menor temperaturas reduzidas para a sinterização em relação aos pós microparticulados (Figura 2.8). Todavia, o uso de pós nanoparticulados, nem sempre, implica em cerâmicas nanoestruturadas. Vários parâmetros influenciam nas propriedades finais dos materiais sinterizados, por exemplo, como o estado de aglomeração e/ou agregação das nanopartículas antes e durante a conformação, o coeficiente de atrito entre as partículas na prensagem e as propriedades superficiais (GROZA, 2002).

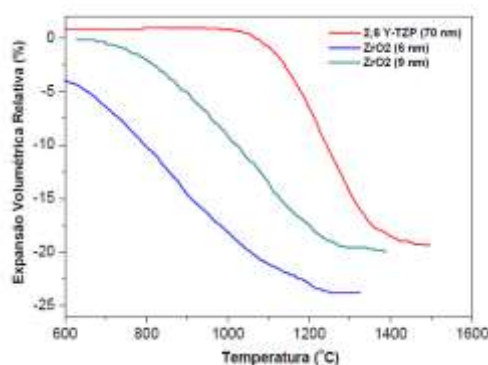


FIG 2. 8 Variação volumétrica com a temperatura durante a sinterização (Adaptado de GROZA, 2002)

2.9 MECANISMOS DE DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA

A degradação da zircônia pode ocorrer em baixas temperaturas (LTD – low temperature degradation). Durante a degradação ocorre a transformação da fase tetragonal para monoclinica sem a necessidade de carregamento externo (UMERI, 2010).

A metaestabilidade termodinâmica, imprescindível para aumentar a tenacidade é a mesma causadora da degradação à baixa temperatura (LUGHI e SERGO, 2010). A degradação inicia na superfície da zircônia e propaga para seu interior por meio do contorno de grão. A transformação de fase em um grão é seguida por aumento de volume que induz o aumento de tensão nos grãos vizinhos e a formação de microtrincas.

A difusão da água aumenta a degradação que se alastra para camadas mais internas. Com a degradação e a transformação de fase são gerados micro e macrotrincas que se propagam para o interior da cerâmica. A rugosidade superficial aumenta e as propriedades mecânicas são alteradas. Mostra-se na FIG. 2.9 um esboço representativo do processo de degradação.

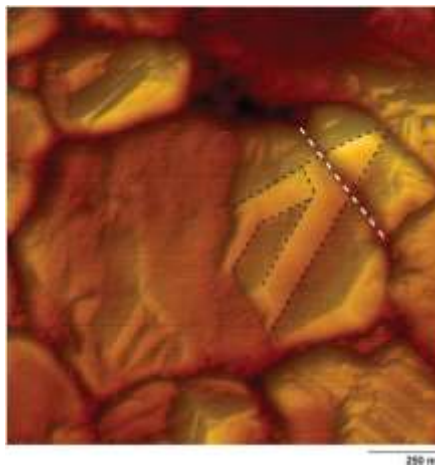


FIG 2. 9 A linha pontilhada indica a interface de transformação monoclinica que está ocorrendo em direção ao interior do grão (CHEVALIER, GREMILLARD *et al.*, 2007).

As pesquisas mostram que o fenômeno de degradação é mais acentuado em temperaturas que variam de 200 a 300 °C. A degradação ocorre com maior concentração de umidade. Nas cerâmicas imersas em água a degradação ocorre em temperaturas mais baixas (65-300°C) (LAWSON, 1995; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009; CATTANI-LORENTE, 2011).

Vários mecanismos foram propostos para explicar a degradação hidrotérmica dos cerâmicos, porém muitos são apenas teóricos (LUGHI e SERGO, 2010). Os fundamentais sugeridos são: quimiossorção de moléculas de água na superfície dos grãos. Neste caso, ocorre a quebra das ligações Zr – O – Zr rearranjo das ligações Zr- OH ou Y-OH e formação de regiões com tensão na superfície. A difusão da hidroxila para a parte interna da microestrutura através dos contornos de grãos e preenchimento das lacunas de oxigênio pelos íons OH produzem defeitos que aceleram a nucleação da fase monoclinica e formação de micro e macro trincas. Este modelo é mostrado FIG. 2.10. (LAWSON, 1995; ZOLOTAR, 1995; LUGHI e SERGO, 2010; MUKAEDA, ROBIN *et al.*, 2010).

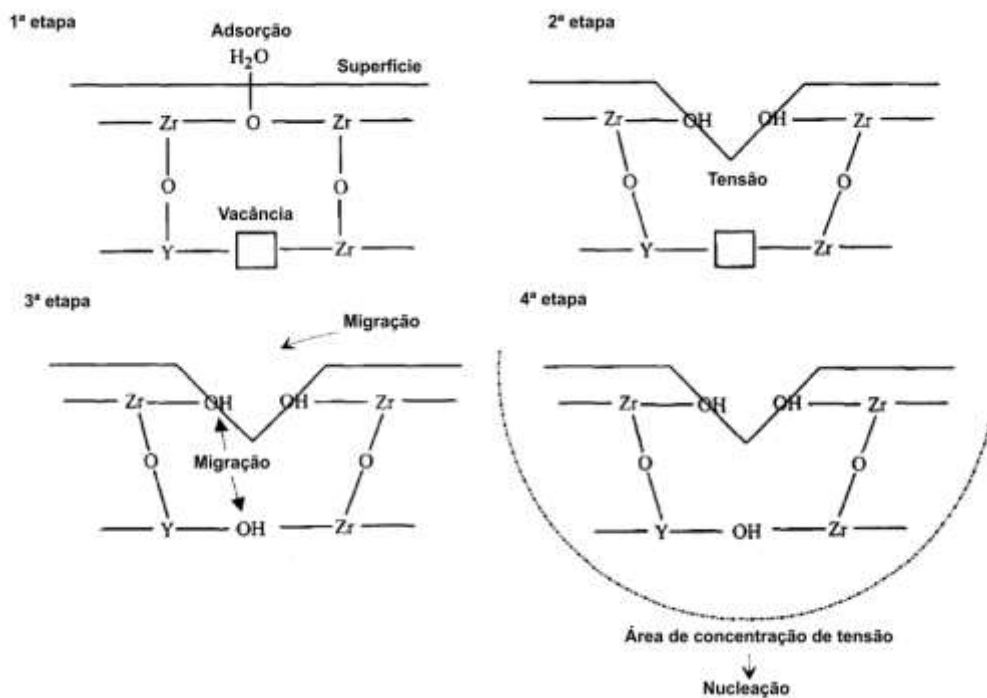


FIG 2. 10 Mecanismo de degradação da Y-TZP pela hidroxila (LAWSON, 1995).

Segundo Chevalier (2007) um dos parâmetros mais importantes no envelhecimento da zircônia é a densidade. Uma menor densidade e a presença de porosidades provoca a difusão, o ingresso das moléculas de água para o interior da zircônia, resultando na degradação não só da superfície como a formação de poros e trincas.

ELSHAZLY (2008) analisou o efeito da adição de alumina à cerâmica 3Y-TZP. A adição da alumina elimina a transformação de fase tetragonal-monoclinica na parte interna da amostra quando submetida ao envelhecimento

em água a 130°C durante 40 h. A metodologia proposta foi que ocorre reação das partículas de Al_2O_3 com a água formando $\text{Al}(\text{OH})_3$ (hidróxido de alumínio). Como a solubilidade na água do $\text{Al}(\text{OH})_3$ é baixa, esta reação mantém na superfície de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_3\text{O}_3)$ a água. Em consequência não ocorre a transformação no estágio inicial.

Segundo Lughì (2010) ainda que algumas pesquisas mostrem que a adição de alumina a zircônia reduz a degradação a baixa temperatura, amostras de alumina/Ce-Tzp submetidas à flexão tiveram transformação de fase tetragonal-monoclínica da ordem de 20%. Esta transformação inicial criou uma tensão trativa na zircônia tetragonal, remanescente da ordem de 700 MPa. Após 100 dias à temperatura ambiente a fase monoclínica aumentou para 35%.

A sinterização entre 750-900°C de cerâmica feldspática (ou vítrea) depositada em YTZP, reduz a resistência à fratura tetragonal para monoclínica (PINHEIRO, 2008).

UMERI (2010) analisou o desempenho de amostras de alumina-zircônia quanto ao seu envelhecimento à temperatura e na atmosfera ambiente. Foram empregadas amostras preparados com a mistura de 2.5Y-PSZ com tamanho médio de grãos de 100 nm e alumina com tamanho médio de grãos de 0.15, 0.5, 1 e 18 μm .

A adição de alumina foi de 5, 10, 15 e 20%. Os espécimes foram compactados uniaxialmente a 30 MPa e sinterizados à 1550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 2 h. As taxas de resfriamento foram de 50, 100, 200, 400 e 800°C/min. As mesmas amostras foram armazenadas por 8 anos à temperatura ambiente (20-25°C com 50% de umidade relativa do ar). A conclusão obtida foi que à temperatura ambiente, às amostras são passíveis à transformação de fase tetragonal-monoclínica, mesmo que esta transformação ocorra lentamente.

Segundo UMERI (2010), após a sinterização a temperaturas de 1550°C, são formados gradientes de tensão entre os grãos de alumina e zircônia. O gradiente de tensão ocorre devido aos coeficientes distintos de expansão térmica da alumina e da zircônia. Os grãos da alumina ficam sob tensões compressivas, enquanto os grãos da zircônia ficam sob tensões trativas.

Os grãos de zircônia são propensos a diminuir essa tensão através da transformação para fase monoclinica, com aumento do volume. A transformação para monoclinica reduz o gradiente de tensão com a alumina. Todavia produziu uma tensão trativa nos grãos tetragonais vizinho. Pela teoria de Le Chatelier as tensões são reduzidas devido à mudança para fase monoclinica, numa resposta em cadeia denominada como efeito autocatalítico.

Quando os compósitos formados com a zircônia e outros cerâmicos com diferentes coeficientes de expansão térmica são aquecidos são geradas tensões térmicas na interface. As tensões são maiores quando o aquecimento é feito em altas temperaturas seguido de resfriamento rápido. Essas tensões podem ser calculadas através da EQ. 2.1:

$$\sigma = \frac{E1}{1 - \nu1} (\alpha1 - \alpha2)(T^{fir} - T^R)$$

(Eq. 2.1)

Sendo:

σ - tensão,

E1- módulo de elasticidade,

$\nu1$ - o coeficiente de Poisson,

α - é o CET,

T^{fir} -a temperatura de queima

T^R – temperatura ambiente

A tensão teórica é de 1,0 GPa quando a zircônia é aditivada com a alumina. Esta tensão é suficiente para iniciar uma transformação da fase tetragonal-monoclinica. A fração volumétrica transformada depende da concentração dos aditivos e do tamanho de grão. Este mesmo método pode ser aplicado quando se utiliza uma cerâmica de cobertura sobre a infraestrutura de zircônia (LUGHI e SERGO, 2010).

UMERI (2010) analisou o comportamento da zircônia comercial (3Y-TZP) submetida à termociclagem em água (5°C e 55°C, com manutenção por 30 s em cada temperatura). Após 20000 ciclos a fase monoclinica começou a ser identificada e aumentou exponencialmente até 50000 ciclos. Acima de 50000 o percentual da fase monoclinica diminuiu, possivelmente devido à perda de material na superfície.

2.10 DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA EM SALIVA ARTIFICIAL

A zircônia tem uma grande vantagem em relação aos demais cerâmicos, em virtude das suas excelentes propriedades mecânicas, biocompatibilidade e boa estética (GREMILLARD, L., 2008; WILLIAMS D. F., 1992).

O meio bucal é extremamente agressivo, para todos os tipos de materiais usados na fabricação das próteses dentárias. A alteração do pH entre 2 e 5,5, e a presença de fluoretos oriundos da ingestão de alimentos podem degradar os cerâmicos. Entre os vários tipos de íons, os fluoretos são os que exercem maiores influência na degradação da zircônia (GUO, X., 1998; GUO, X., 1999).

Os tamanhos dos grãos influenciam na resistência à degradação da zircônia em ambientes aquosos. A zircônia micrométrica tem até 80% de transformação de fase (t-m) após a imersão em água a 140 °C por 20h. A zircônia nanométrica não apresenta alteração significativa nas mesmas condições (MUKAEDA, L. E., 2009A).

A zircônia nanométrica, nas mesmas condições, possui maior estabilidade na água em relação a micrométrica. Comportamento semelhante é observado na saliva artificial, com índices de pHs baixos e altas concentrações de fluoretos. A degradação da zircônia é em função do ambiente (MUKAEDA, L. E., 2009B).

2.11 DESENHO DA INFRAESTRUTURA

2.11.1 INFRAESTRUTURAS METÁLICAS

As cerâmicas de revestimento possuem fragilidade e um alto número de problemas quando usados em próteses totalmente cerâmicas. No começo do século XX, muitas pesquisas foram desenvolvidas para melhorar sua resistência. O sistema mais usual é à combinação de um suporte metálico com porcelana de revestimento, para reduzir o efeito das forças de tração.

O metal usado como infraestrutura deve ser rígido e a anatomia da prótese deve minimizar a concentração de tensões na porcelana. Mostra-se na FIG. 2.11 um exemplo de prótese de metalo-cerâmica. A cerâmica utilizada deve ter adesão ao metal, favorecer a estética e a saúde periodontal (SHELBY, 1962). O

desenho utilizado e a espessura podem modificar a resistência mecânica da coroa metalocerâmica (MUMFORD, 1965).



FIG 2. 11 Exemplo Coroa metalocerâmica
(http://www.alexrohers.com.br/index.php?arquivo=servicos/metalo_ceramica)

As falhas que ocorrem nas restaurações metalocerâmicas, estão associadas ao suporte impróprio da porcelana de cobertura e ao desenho desfavorável da infraestrutura. Segundo a literatura, eles devem apresentar: ângulos internos arredondados para evitar concentração de tensão sob a cerâmica de cobertura, os ângulos externos de junção entre os dois materiais não deve ser em ângulos retos, para evitar a transposição brusca entre os materiais (MUMFORD, 1965).

2.11.2 INFRAESTRUTURA CERÂMICA

A cerâmica de revestimento será denominada como porcelana, uma vez que é esta a designação utilizada na Odontologia. Os materiais cerâmicos utilizados na odontologia, como revestimento de estruturas metálicas e como estrutura das próteses, apresentam fragilidade e grande índice de falhas. Para reduzir os índices de falhas é necessário que sejam adotados procedimentos de segurança, para atender os carregamentos mecânicos que serão submetidos. Anatomicamente a infraestrutura deve ser semelhante ao dente, todavia deve possuir dimensões menores (MCLEAN, 1987).

O avanço das pesquisas levou ao emprego de cerâmicas com maior resistência flexural. Todavia, estes materiais são mais opacos. A necessidade do uso da cerâmica vítrea de cobertura, não exclui o uso dos mesmos requisitos empregados no desenho das estruturas metálicas (MCLEAN, 1998).

O emprego dos sistemas CAD/CAM, na fabricação das estruturas de alumina e zircônia auxiliara na popularização das coroas cerâmicas sem metais. Porém, as fraturas coesivas da cerâmica de cobertura não foram eliminadas (MARCHACK, 2008).

A zircônia apresenta boas propriedades mecânicas, contudo, para ser empregada no meio bucal e apresentar estética é imprescindível o fuso revestimento com uma cerâmica transparente (FIG. 2.12).

A cerâmica de revestimento ficará submetida às cargas mastigatórias e variações térmicas intrínsecas do meio bucal. Assim, como nas coroas metalocerâmicas, a modificação do desenho tem o objetivo de aumentar a resistência da estrutura (MARCHACK, 2008).



FIG 2. 12 Zircônia revestida com material transparente
(<http://www.blog.implantesorais.com.br/implante-de-zircônia-o-implante-dentario-do-futuro-e-branco>).

2.12 COEFICIENTES DE EXPANSÃO TÉRMICOS E DESENVOLVIMENTO DE TENSÃO RESIDUAL

As coroas ou próteses parciais ou fixas, metalocerâmicas ou ceramo-cerâmicas, ficam submetidas aos ciclos térmicos. A temperatura de sinterização e o modo de resfriamento do material influenciam diretamente, nas características e na resistência final da prótese.

A tensão residual nas estruturas metalocerâmicas, advém das diferenças nos coeficientes de expansão térmicos do metal e da porcelana. Uma pequena diferença nos coeficientes de expansão térmicos favorece o desenvolvimento de influencia de tensão residual compressiva.

Coffey (1988) analisou a influencia de taxa de resfriamento, a diferença entre os coeficientes de expansão térmicos do metal e da porcelana, na resistência à flexão nas estruturas metalocerâmicas. Foram utilizadas barras metálicas de níquel cromo ($CET = 14 \times 10^{-6} / ^\circ C$ entre 25-500 $^\circ C$) com dimensões de 0,6 x 7 x 30 mm revestidas com cerâmicas opacas, com diferentes graus de coeficientes de expansão térmicos. As amostras foram divididas em três grupos: cerâmico de baixa contração, contração mediana e alta contração. Todos foram subdivididos em resfriamento rápido e lento. O resfriamento lento foi obtido com a peça no forno fechado até chegar em 25 $^\circ C$. No resfriamento rápido a peça foi retirada do forno logo após a sinterização, deixando-a sobre a bancada.

Os autores observaram que: (1) o grupo cerâmico de elevada contração mostrou as menores resistências; (2) o resfriamento lento, reduziu a resistência.

As análises demonstraram, que a tensão compressiva na cerâmica de cobertura com de coeficiente expansão térmico menor que do metal aumenta à resistência a flexão. Além disso, o resfriamento lento associado às cerâmicas com CET (coeficiente de expansão térmica) maior que a I.E.(infraestruturas) metálicas, estimulam o desenvolvimento de maiores níveis de tensão residuais trativas e redução da resistência à flexão nos sistemas metalocerâmicos.

Segundo Taskonak (2008), a tensão residual nas próteses cerâmicas pode ser causada pela taxa de resfriamento e diferença entre os CETs de seus componentes. Foi observado, por meio de tratamentos térmicos que há formação de campos de tensão compressiva em estruturas de Y-TZP e cerâmica de cobertura.

Os valores de resistência à flexão mostraram que as amostras resfriadas rapidamente, possuíam maior resistência e que todas as amostras submetidas ao resfriamento lento, apresentaram menor resistência. Os espécimes resfriados rapidamente apresentam tensão residual trativas. Parte do valor da

tensão gerada pode ser explicada pela viscosidade e movimentação dos átomos que constituem porcelana inserida, em altas temperaturas. O controle da taxa de resfriamento pode controlar os níveis da tensão residual de compressão, ou tração em sistemas de Y-TZP revestidos por porcelana.

A formação da tensão residual devido à diferença entre os CETs da I.E. cerâmica e da cerâmica de cobertura ocorre durante o resfriamento. A faixa de temperatura entre a Tg até a temperatura ambiente é região predominante que ocorre a formação da tensão residual.

O uso de revestimentos com CET menores do que a zircônia reduz a resistência à fratura, devido à formação de tensão compressiva com intensidade maior que a da resistência da porcelana. Já utilizando revestimento com CET maiores do que o da zircônia há a formação de tensão trativa com desenvolvimento de trincas espontâneas e fraturas coesivas. Assim, os níveis de tensão elevados influenciam na resistência final das restaurações (FISCHER, 2009).

2.13 CARACTERÍSTICAS DAS FALHAS

Segundo Lawn (2002) as cerâmicas são frágeis e suscetíveis a falhas prematuras, principalmente quando são submetidas a carregamentos repetidos em ambiente úmido. As próteses cerâmicas são compostas por uma camada estética frágil de porcelana e um I.E. cerâmica reforçada capaz de promover suporte para a camada superior.

Os danos são formados, quando o carregamento ultrapassa o limite de resistência elástico da cerâmica. As trincas radiais são mais agressivas, geralmente levam a fratura completa da cerâmica (fratura tanto da I.E. quanto da cerâmica de cobertura). A nucleação e a propagação das trincas são associadas com a falta de suporte, para a porcelana de cobertura.

2.14 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

O objetivo do emprego da difração de raios X é identificar as fases e quantificar os percentuais das fases nos materiais inorgânicos ou orgânicos. Os planos difratados dependem das distâncias interplanares e das densidades de átomos (elétrons) de cada plano cristalino.

Um banco de dados, com as informações cristalográficas fundamentais são disponibilizados pelo ICDD (Internationa lCenter for Diffraction Data). Entre as principais informações disponíveis, destacam-se as distâncias interplanares e as intensidades difratadas normalizadas (relativas a 100%) para os múltiplos planos (hkl). Mostra-se na FIG. 2.13 um exemplo das informações, que são disponibilizadas para zircônia estabilizada com ítria.

	CIF 79197-ICSD (Tetragonal)			CIF 89426-ICSD (Monoclínica)		
a	3,601 Å			5,145 Å		
b	3,601 Å			5,202 Å		
c	5,179 Å			5,322 Å		
alpha	90º			90º		
beta	90º			99,15º		
gama	90º			90º		
cell volume	67,15714 Å ³			140,6271 Å ³		
cell formula units Z	2			4		
Symmetry space group	P 42/n m c Z			P 121/c1		
Symmetry Int Tables number	137			14		
Elemento	Zr	Y	O	Zr	O	O
Oxidação	4	3	-2	4	-2	-2
Wyckoff	2b	2b	4d	4e	4e	4e
Multiplicador	2	2	4	4	4	4
x	0,75	0,75	0,25	0,276	0,551	0,072
y	0,25	0,25	0,25	0,0401	0,258	0,333
z	0,25	0,25	0,0436	0,2091	0,024	0,347
SOF	0,963	0,037	0,991	1	1	1
Blso	0,45	0,45	0,72	0,461	0,461	0,461

FIG 2. 13 Dados cristalográficos disponíveis nas fichas CIF (crystallographic information file) selecionados para a zircônia tetragonal e monoclínica (Adaptado Santos, 2012)

Os picos que possuem maior intensidade no padrão de referência necessitam estar presentes no difratograma estudado. É aceito que os picos de menores intensidades não sejam visíveis, em alguns casos os mesmos são

mesclados à linha de base (PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009; SPEAKMAN, 2011b; ANTONIASSI, 2012).

O padrão de difração é geralmente mostrado por meio de um diagrama, onde a abscissa é 2θ e a ordenada a intensidade em CPS (contagens por segundo). Neste modelo difratométrico, o posicionamento angular, a área e a intensidade de cada pico para um sistema de planos hkl são usados para identificar a estrutura cristalina do material. Os picos são realçados em relação à linha de base ou background. O background depende tanto da temperatura da amostra, como da presença de fases de amorfas. Mostra-se na FIG. 2.14 o espectro obtido na difração da zircônia policristalina (CULLITY, 1956; PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009; ANTONIASSI, 2012).

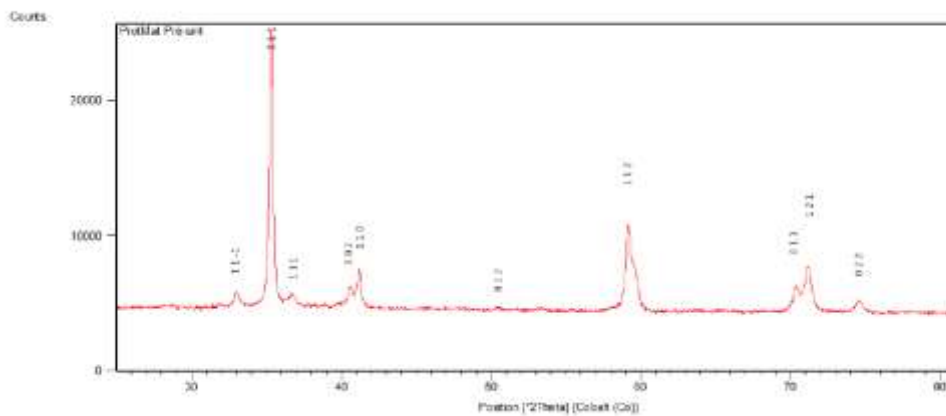


FIG 2. 14 Difratoograma da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria pré-sinterizada da ProtMat (Adaptado Santos, 2012)

A intensidade dos picos de difração é diretamente proporcional ao fator de estrutura, que é medido pela soma do espalhamento feito por todos os átomos na célula unitária para um plano atômico (hkl) (EQ. 2.3 e 2.4):

$$I_{hkl} = [F_{hkl}]^2 \cdot LP \cdot A$$

EQ. 2.3

- LP é uma mesclagem dos elementos de geometria e polarização, que são subordinados a forma experimental,
- A é o termo de retificação de absorção, podendo ou não ser utilizado.

$$F_{hkl} = \sum_{j=1}^{\text{átomos}} N_j \cdot F_j \cdot \exp[2\pi \cdot i \cdot hx_j + ky_j + ly_j].$$

EQ. 2.4

- F_j - fator de estrutura específica.
- x_j , y_j e z_j posição dos átomos nos planos atômicos
- N_j é a porção de cada localização atômica que se assemelha a ocupada pelo átomo j (RUPP, 2005; SPEAKMAN, 2011a)

$$f = f_0 \cdot \exp -B \left(\frac{\text{sen}\theta}{\lambda} \right)^2$$

E.Q. 2.5

- f_0 - O elemento de espalhamento atômico pode ser adquirido por meio de tabelas, equações obtidas de forma experimental ou relacionadas com a mecânica quântica, similares ao número de elétrons na vizinhança do átomo a zero K (RUPP, 2005; CONNOLLY, 2007; SPEAKMAN, 2011b).

Para quantificar o espalhamento f utiliza-se o fator de temperatura de Debye-Waller (B) determinado na EQ. 2.6. O mesmo mede a vibração do átomo com início no seu ponto estável na rede cristalina, o que intervém de forma negativa na sua eficácia de espalhamento, onde U mostra o aumento médio quadrático da vibração (RUPP, 2005; CONNOLLY, 2007; SPEAKMAN, 2011b).

$$B = 8\pi^2 \cdot U^2$$

EQ. 2.6

A amplitude, a configuração e a posição dos picos também dependem de outros parâmetros, podendo ser instrumentais (relativos ao equipamento); intrínsecos à amostra (temperatura, orientação preferencial, tamanho de cristais, micro e macro deformação, etc.) ou relativos à sua preparação (CULLITY, 1956; CONNOLLY, 2007; ANTONIASSI, 2012).

A análise quantitativa indica a concentração das fases existentes no material analisado. Muitas metodologias de análise dos dados obtidos na DRX foram elaboradas. A maioria emprega combinações, com padrões de amostras indisponíveis comercialmente e precisam ser elaboradas para as análises. Diversos fatores podem dificultar a exatidão da análise, como por exemplo, a

granulação, orientação preferencial, elementos de absorção distintos para as inúmeras fases apresentadas, entre outros (CULLITY, 1956; KAHN, 2004a; PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009; ANTONIASSI, 2012).

2.15 MÉTODO DE RIETVELD

Hugo M. Rietveld propôs uma metodologia, para a quantificação do percentual de fases através do DRX (RIETVELD, 1967, 1969). O método é baseado na adaptação do padrão de difração teórico, medido a partir de subsídios cristalográficos.

O ajuste é concretizado por meio da minimização da soma dos quadrados, das diferenças entre as intensidades de difração calculadas e observadas. A metodologia é baseada na equação 2.7.

$$S_y = \sum_i w_i (y_{obs} - y_{calc})^2$$

E.Q. 2.7

Onde;

$w_i = 1/\sqrt{y_{obs}}$ função peso;

y_{obs} : é a intensidade observada no i-ésimo passo;

y_{calc} : é a intensidade calculada no i-ésimo passo.

O valor de y_{obs} é conseguido inteiramente a partir das informações colhidas no difratômetro. A equação 2.8 mostra a obtenção do y_{calc}

$$y_{calc} = S_R \sum_p S_p AB \sum_k |F(hkl)|^2 \phi(2\theta_i - 2\theta_k) ASL_k P_k + y_{bi}$$

E.Q. 2.8

Onde:

S_R - é uma função que considera a influencia da rugosidade de superfície.

S_p - é o termo de escala para a fase p, y_{obs} é diretamente proporcional a y_{calc} ., a constante de proporcionalidade S_p é a relação entre y_{obs} : e y_{calc} ., ressaltada na equação

$$y_{calc} = S_p y_{obs}$$

AB é um fator de absorção;

$F(hkl)$ é o fator de estrutura;

$\sigma(2\theta_i - 2\theta_k)$ é a função do perfil que aborda os efeitos das particularidades instrumentais e da amostra;

AS é uma função da dessimetria de perfil;

Lk considera os fatores de Lorentz, polarização e multiplicidade;

Pk é uma função da direção preferencial;

Ybi é o subsídio da radiação de fundo

Além da análise quantitativa podem-se acertar múltiplos parâmetros e fatores estruturais como listado abaixo (CASTRO, 2007; PECHARSKY e ZAVALIJ, 2009; SPEAKMAN, 2011b; c; ANTONIASSI, 2012):

Parâmetros gerais:

- a) Zero do goniômetro
- b) Deslocamento da amostra
- c) Comprimento de onda
- d) Linhas de base

Parâmetros particulares de cada fase:

- a) Fator de escala
- b) Orientação preferencial
- c) Fator de temperatura geral
- d) Extinção
- e) Perfil instrumental
- f) Porosidade
- g) Rugosidade
- h) Parâmetros de célula unitária
- i) Coordenadas atômicas e fator de ocupação
- j) Parâmetro térmico isotrópico e anisotrópico
- k) Parâmetros de perfil de pico
- l) Parâmetros de Cagliotti (U, V e W)
- m) Assimetria
- n) Mico de formação
- o) Tamanho de cristalito

Múltiplos indicadores estatísticos numéricos são empregados para produzir a qualidade do ajuste do padrão calculado em relação ao refinamento. O

resquício dos mínimos quadrados é dado por R_p , e determina a diferença entre os dados avaliados e observados. R_{wp} é outro identificador, que analisa o resíduo em seu numerador e dá maior peso aos picos de maior amplitude. Considera-se aceitáveis valores para o R_p e R_{wp} abaixo de 10%, pois a existência de ruídos dificulta um ajuste completo entre o padrão observado e o calculado.

O resquício teórico mínimo almejado para o difratograma é considerado pelo indicador R_{exp} , e depende da qualidade dos elementos coletados no padrão difratométrico; a existência de maior intensidade de ruído, ou picos pouco intensos aumenta o valor de R_{exp} . (CASTRO, 2007; SPEAKMAN, 2011e; ANTONIASSI, 2012; TOBY, 2012).

Outro parâmetro importante é o Goodness of fit (GOF), ele mensura quão preciso foi o método utilizado (EQ. 2.9). O ajuste é considerado satisfatório quando exibe um valor de GOF entre 1,0 e 1,7. Abaixo de 1,0 os dados não foram muito precisos e se o valor do GOF está acima de 1,7 os parâmetros utilizados não foram corretos.

$$GOF = \sqrt{\frac{R_{wp}}{R_{exp}}}$$

E.Q. 2.9

4.5 APLICAÇÃO CLÍNICA

Para exemplificar a viabilidade do emprego clínico dos materiais analisados no presente trabalho, foi feita a preparação de uma coroa total de zircônia sobre o núcleo metálico fundido em segundo molar inferior direito. As dimensões da prótese foram as recomendadas pelo fabricante, ou seja, espessura de 1,5 mm para cerâmica de cobertura e 0,7 mm para substrutura usinada em zircônia. Após a sinterização da substrutura de zircônia fez-se o teste de adaptação em vivo. Após os ajustes dimensionais, a substrutura foi levada para laboratório para aplicação da cerâmica de revestimento. A preferência laboratorial para o material de revestimento da zircônia foi a nano flúor apatita.

Após o recobrimento e verificação do acabamento e cor, a prótese foi cimentada com o sistema multilink® mesclada, com cimento auto polimerizável e adesivo autocondicionante. Após o jateamento com Al_2O_3 com tamanho médio das partículas de 50μ , fez-se a aplicação do Primer zircônia® como agente de união. Antes da cimentação final foram aguardados 180 segundos, conforme as recomendações do fabricante.

Após 6 meses, a prótese foi analisada e não foram observadas anomalias que indicassem a necessidade de correção. Alguns meses após a visita do paciente, ocorreu a delaminação na interface recobrimento-zircônia.

Para a análise da prótese fraturada, foi feita a moldagem com silicone de adição, ivoclarvivadent virtual®. Foram tomados os cuidados recomendados na metodologia do passo duplo, consistindo entre outras atividades, da espera de 2 horas e recobrimento do molde com resina epóxi para que a peça não fosse removida para análise fractográfica.

A FIG 2.15 mostra a prótese danificada. Pode-se observar o lascamento do revestimento. A falha foi iniciada devido as condições de produção. Com base nos resultados dos ensaios de flexão obtidos no presente trabalho, é possível afirmar que as condições de aquecimento e resfriamento da prótese induziram o carregamento com predominância da tensão normal, uma vez que foram observados resíduos na prótese. No caso de ocorrer a predominância de tensões cisalhantes não seriam observados resíduos de revestimento na superfície da prótese.

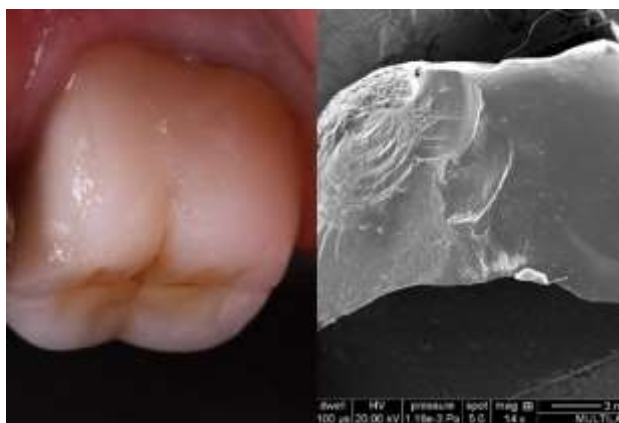


FIG 2. 15 Coroa total sobre o núcleo metálico fundido em segundo molar inferior direito.

Os resíduos, no revestimento na prótese de zircônia indicam que o coeficiente de expansão térmica da nano-flúor-apatita é menor que a zircônia.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 ASPECTOS GERAIS

Neste trabalho foram empregados blocos pré-sinterizados de zircônia tetragonal policristalina com 3 % mol de ítria (3Y-TZP), fabricados pela empresa ProtMat Materiais Avançados LTDA (Juiz de Fora, MG) e produzidos com pós com tamanho médio de partículas aproximadamente de 600nm. Todas as características fornecidas pelo fabricante encontra-se na TAB. 3.1.

Na FiG. 3.1 é apresentado o fluxograma da metodologia usada no presente trabalho, iniciando pelo corte dos blocos de zircônia para obter os corpos-de-prova.

TAB.3. 1 Características do bloco Protmat (dados fornecidos pelo fabricante)

Propriedades	Unidade	
Densidade após sinterização	g/cm ³	6.05
Módulo de elasticidade	GPa	205
Resistência flexural	MPa	920
Tenacidade à fratura	MPa.m ^{1/2}	9,15 ±0,25
Tamanho médio de grão	Nm	400-500
Temperatura de sinterização	°C	1530
Coefficiente de expansão térmica	10 ⁻⁶ K ⁻¹	10,5 ±0,2
Dureza Vickers	HV	1320 ± 70
Solubilidade química	µg/cm ²	NI

Dois blocos de 3Y-TZP com dimensões de 78x36x16 (mm) foram cortados em 144 corpos-de-prova. Após o corte os corpos-de-prova foram sinterizados a 1530°C. A seguir, para simular a aplicação clínica os corpos-de-prova foram divididos em 2 grupos e recobertos com duas cerâmicas feldspáticas (Noritake e Vita) usadas em próteses dentárias. Os revestimentos foram sinterizados a diferentes temperaturas (930 e 910°C) e tempo de resfriamento (1, 4 e 6 min). O objetivo da variação do tempo de resfriamento foi induzir a formação de tensões residuais na zircônia, no revestimento e na interface revestimento-zircônia.

Para analisar a influencia da degradação na resistência mecânica, os corpos-de-prova foram colocados em frascos contendo (saliva artificial e

solução ácida) e submetidos ao envelhecimento em autoclave. Um grupo de amostra não sofreu envelhecimento.



FIG. 3. 1 Fluxograma da parte experimental do trabalho.

Os 144 corpos-de-prova para os ensaios de flexão foram divididos em grupos conforme é mostrado na TAB. 3.1:

TAB.3. 2 Distribuição e número de corpos-de-prova para os ensaios de flexão

Sinterização do revestimento	Noritake			Vita		
	930 °C			910°C		
Tempo	1min	4min	6min	1 min	4min	6 min
Não degradada	8	8	8	8	8	8
Saliva artificial	8	8	8	8	8	8
Acido acético	8	8	8	8	8	8

A caracterização dos corpos-de-prova foi realizada por meio das seguintes técnicas:

- a) Difração de raios X para identificação e quantificação das fases antes e após a sinterização, degradação, sinterização do recobrimento e ensaio de flexão;
- b) Microscopia eletrônica de varredura para a análise da morfologia antes e após a sinterização, degradação, sinterização do recobrimento e ensaio de flexão;

Os ensaios foram efetuados nos laboratórios do Instituto Militar de Engenharia (IME) e no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF).

3.2 PREPARO DOS CORPOS-DE-PROVA

O corte dos blocos de zircônia pré-sinterizados foi feito empregando um dispositivo formado por um motor (Bethil Indústria e Comércio Ltda, Marília, São Paulo, Brasil) para prótese dentária (130W e 18.000 rpm), fixado em uma bancada de madeira. A parte para o apoio dos blocos de zircônia foi revestida por placas de vidro, com um batente vertical cuja distância em relação ao disco de corte definia a espessura dos corpos-de-prova. A espessura de corte foi controlada por meio da marcação do mandril do disco de corte ao motor com uso de um paquímetro digital Starrett modelo 799. A precisão dimensional no corte foi de 0,01 mm

Para o corte foram empregados discos diamantados com diâmetros de 22 mm e 0,15 mm de espessuras da empresa Microdont Micro Usinagem de Precisão Ltda (Brasil) e de 45 mm X 0,20 mm de espessura Comercial Importadora de Peças Ltda.

Para o ensaio de flexão foram observadas as recomendações da norma ASTM C1161-08, a qual descreve o método para determinar a resistência à flexão de cerâmicos à temperatura ambiente. A norma recomenda três dimensões para os corpos-de-prova (TAB. 3.2).

TAB.3. 3 Dimensões dos corpos-de-prova recomendados pela norma ASTM C1161-08.

Tipo	Largura (mm)	Altura (mm)	Comprimento (mm)
A	2	1,5	25
B	4	3	45
C	8	6	90

Para os ensaios de flexão foram usados os corpos-de-prova do tipo A com tolerâncias dimensionais de $\pm 0,05$ mm para as medidas da seção transversal e de $\pm 0,015$ mm para o paralelismo nas quatro faces (FIG. 3.2). A norma recomenda que o corpo-de-prova deve ter um chanfro ou arestas arredondadas. O chanfro foi confeccionado com um ângulo de 45° com as faces, 0,12 mm de extensão e tolerância de $\pm 0,03$ mm (FIG. 3.3).

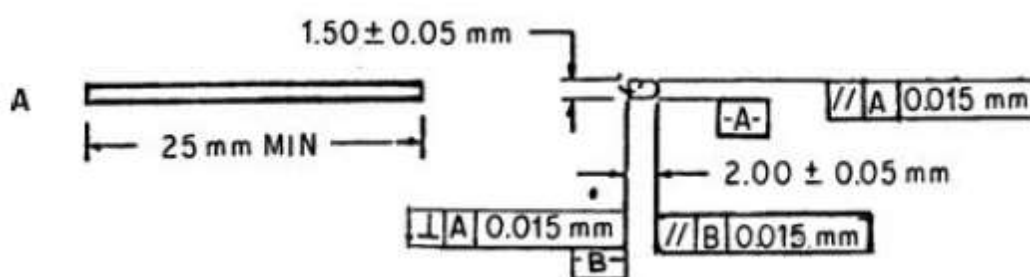


FIG. 3. 2 Configurações dos corpos-de-prova tipo A para os ensaios de flexão (Norma ASTM C1161-2008).

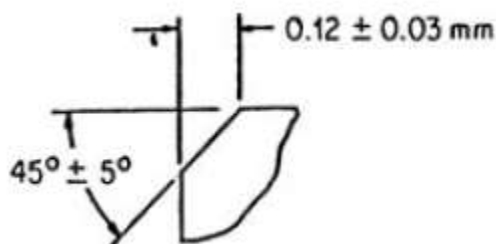


FIG. 3. 3 Detalhe do chanfro das arestas dos corpos-de-prova de flexão preconizado para a configuração A (Norma ASTM C1161-2008).

Devido à variação volumétrica com a sinterização, os corpos-de-prova foram cortados com dimensões maiores que as preconizadas pela norma

ASTM. O coeficiente de contração (25%) considerado foi o informado pelo fabricante dos blocos.

Após o corte com disco diamantado, o ajuste do tamanho dos corpos-de-prova foi obtido com o emprego de lixas de carbetto de silício. Nesta etapa foram aplicadas lixas com três granulometrias: 600, 1000 e 2000 mesh. O polimento foi manual, e uma molde de vidro de 3 mm de espessura foi usado como apoio para retificar prováveis alterações na geometria.

Para fazer o chanfro nas arestas dos corpos-de-prova adequou-se uma mesa com regulagem e foi utilizado o aparato do acessório do articulador semi-ajustável modelo 8600PL da firma GNATUS instrumento médicos-odontológicos Ltda., com a regulagem de 45°. Nos níveis da mesa foram adequadas chapas de aço cobertas com uma lixa de carbetto de silício em um dos batentes para a efetuação da atrição, e com uma folha de polipropileno no outro para contribuir para o deslizamento do corpo-de-prova. (FIG. 3.4). A FIG. 3.5 mostra os corpos-de-prova para o ensaio de flexão partidas e com suas medidas precisas.



FIG. 3. 4 Dispositivo empregado para fazer o chanfro das arestas dos corpos- de-prova de flexão (SANTOS, 2012).



FIG. 3. 5 Corpos-de-prova para o ensaio de flexão.

3.3 SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A sinterização dos corpos-de-prova cortados e polidos foi feita no forno VITA Zyrcomat (VITA Zahnfabrik H. Rauter GmbH & Co. KG, BadSäckingen, Alemanha) (FIG. 3.6). Todos os corpos-de-prova foram sinterizados na temperatura de 1530°C, tempo no patamar de 120 min e taxa de aquecimento de 5 °C/min.



FIG. 3.6 Forno de sinterização VITA Zyrcomat.

3.4 SINTERIZAÇÃO DA CERÂMICA DE COBERTURA

Após a sinterização, uma parte de um dos lados dos corpos-de-prova foi revestida com dois tipos com cerâmica feldspática: Cerabien CZR (Noritake-shinmachi, Nagoya, Japão) e Vita VM9. O revestimento foi de 2 mm de espessura, largura de 2 mm e comprimento de 3 mm. Para garantir a homogeneidade nas dimensões do revestimento, a cerâmica feldspática foi injetada na abertura de um gabarito de silicone de condensação Zetalabor (Zhermack SpA, Badia Polesine, Italy). O processo de produção está demonstrado nas FIG. 3.7 e 3.8.

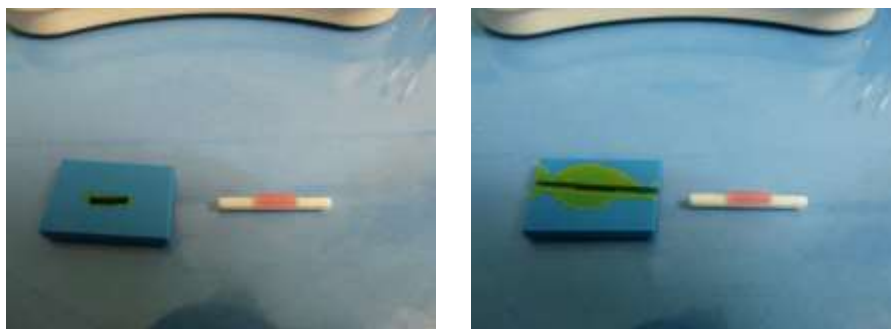


FIG. 3. 7 Produção do gabarito para a cobertura de porcelana



FIG. 3. 8 Produção do corpo-de-prova com cobertura de porcelana

A sinterização da cerâmica de revestimento foi feita em forno EDG modelo FV1 (EDG Equipamentos e Controles Ltda, Brasil) conforme as orientações do fornecedor da cerâmica.

Antes de injetar a cerâmica feldspática, o lado do corpo-de-prova que foi revestido foi jateado com óxido de alumínio de 50 μm , e limpo com acetona ($\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$, B Herzog) em imersão ultrassônica por 5 minutos.

Imediatamente após a injeção da cerâmica feldspática e limpeza, os corpos-de-prova foram colocados no forno para a sinterização do revestimento (FIG. 3.9). Os parâmetros usados na sinterização do revestimento são mostrados na TAB.3.3.



FIG. 3. 9 Corpos-de-prova com cobertura de cerâmica feldspática após a sinterização

TAB.3. 4 Parâmetros utilizados na sinterização da cerâmica de cobertura.

Tipo de cobertura	Tempo de elevação da plataforma	Temperatura inicial	Início do vácuo	Vácuo	Taxa De aquecimento	Temperatura De sinterização	Patamar De sinterização	Tempo De abertura do forno		
								1min	4min	6min
Noritake	6min	600 °C	600°C	80cmHg	45°C/min	930 °C	1min.Sem vácuo	1min	4min	6min
Vita	6min	500°C	500°C	80cmHg	55°C/min	910°C	1min.Sem vácuo	1min	4min	6min

3.5 DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA

Foram empregados como meios de degradação a saliva artificial e ácido acético glacial (CH₃COOH) com pH ajustado em 3,5. A saliva artificial foi produzida pelo curso Farmácia da UFRJ. Para preparar um litro de saliva foi usado: cloreto de sódio 0,67 g, cloreto de cálcio 0,1168 g, carboximetil celulose 8 g, cloreto de magnésio 0,0408 g, cloreto de potássio 0,96 g, metilparabeno 1 g, sorbitol líquido 24 g, água destilada 964,938 ml e fosfato de potássio monobásico 0,274 g. O pH da solução ácida foi mantido em 3,5. O pH foi controlado com fita indicadora de pH.

A degradação dos corpos-de-prova foi feita em autoclave Brasdonto modelo brclave 12 I (Empresa Brasileira de Cirurgia Veterinária Ltda, Paulínia, SP, Brasil), a 125°C; 1,5 kgf/cm² de pressão durante 20 horas.

Pesquisas mostram que uma hora de degradação hidrotérmica nos padrões de temperatura e pressão utilizadas, equivalem por volta de 3 a 4 anos de degradação à temperatura e pressão ambiente (CHEVALIER, GREMILLARD *et al.*, 2007; UMERI, 2010). O tempo de 20 horas de degradação equivale aproximadamente 60 anos a temperatura ambiente.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

3.6.1 DENSIDADE

A densidade massa aparente (d.m.a), expressa em g/cm³, é definida pela norma como o quociente da massa seca (ms) pelo volume aparente (v.a), que

é o volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados, em cm³. Usaram-se as EQ. 3.1 e 3.2, onde me é a massa específica da água com o valor de 1 g/cm³, de acordo com a norma. O valor teórico da densidade é de 6,05g/cm³.

$$d. m. a = \frac{ms}{v. a}$$

EQ. 3.1

$$v. a = \frac{(mu - mi)}{me}$$

E.Q. 3.2

A densidade relativa foi calculada pela correlação entre a densidade de massa aparente dos corpos-de-prova de zircônia após a sinterização e a densidade de massa aparente teórica de acordo com a equação 3.3.

$$\rho = \left(\frac{\rho_{sint}}{\rho_{teórica}} \right) \times 100 \%$$

EQ. 3.3.

ρ - Densidade relativa,

ρ_{sint} → Densidade de massa aparente dos corpos-de-prova sinterizados,

$\rho_{teórica}$ → Densidade de massa aparente teórica da zircônia.

A densidade da massa aparente dos corpos-de-prova sinterizados foi mensurada pelo princípio de Arquimedes, empregando uma balança analítica Gehaka modelo AG200 (Ind.e Com. Eletro-Eletronica Gehaka Ltda., Brasil) com precisão de 10⁻⁴ g.

Foram feitas seis medições para cada conjunto de zircônia sinterizada. As amostras foram fervidas por 1 hora em água destilada e resfriadas até a temperatura ambiente. A massa imersa (mi) foi medida com a amostra mergulhada em 200 mL de água destilada. Após a leitura, as amostras foram removidas com uma pinça e envolvidas em um pano úmido (Perfex ®) para retirar o excesso de água de sua superfície e para medir a massa saturada (mu). Em seguida, os corpos de prova foram secos em estufa à 110 °C, por duas horas para a medida de massa seca (ms).

3.6.2 IDENTIFICAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS

Para a difração de raios X as amostras foram divididas nos grupos: pré-sinterizadas, sinterizadas, sinterizadas com a cerâmica de recobrimento, degradadas em autoclave e após o ensaio de flexão. Para a difração foram usados os parâmetros instrumentais mostrados na TAB. 3.4. Para a medida foram utilizados quatro corpos-de-prova dispostos lado a lado, no porta amostras, para se obter uma área adequada para a varredura do feixe, pode-se observar a disposição na FIG. 3.10.

TAB.3. 5 Parâmetros usados na difração de raios-X.

Parâmetro	Valor
Configuração	$\Theta - 2\Theta$
Anodo	Cu
K-Alpha1 [Å]	1,78901
K-Alpha2 [Å]	1,7929
K-Beta [Å]	1,62083
Razão K-A2 / K-A1	0,5
Energia no tubo	45 mA, 40 kV
Faixa angular ($^{\circ}2\theta$)	25 a 100 $^{\circ}$
Passo angular ($^{\circ}2\theta$)	0,02 $^{\circ}$
Tempo do passo	99,45 s
Compensação	-0,685
Velocidade	0,05 $^{\circ}$ /s
Tempo de varredura	35 min
Filtro	Ferro



FIG. 3. 10 Disposição dos corpos-de-prova para a difratometria

3.6.3 SOFTWARE TOPAS

Os ajustes dos parâmetros de difração foram feitos com o software TOPAS Academic, versão 4.1, o qual emprega o método de Rietveld para refinamento. As fichas aplicadas foram as do banco de dados Inorganic Crystal Structure Database (ICSD). Por meio dos difratogramas foi possível identificar as fases das amostras nas diferentes condições.

Para as análises de Rietveld, o software TOPAS permite as combinações dos Parâmetros Fundamentais do Perfil (fundamental parameters profile fitting - FPPF), ajuste dos parâmetros de rede e refinamento do perfil de linha. Normalmente, o FPPF é empregado em difratogramas convencionais, para analisar os dados da difração de nêutrons, ou em resultados adquiridos em sincrotron. Entretanto, a aplicação do FPPF no TOPAS concede uma diversidade de funções que estão acessíveis no programa, concebendo que os ajustes sejam conciliáveis com os difratogramas. A técnica de FPPF certifica os cálculos de convoluções, os torna funcionais, soluciona os cálculos de múltiplas variáveis com espaço de 2θ , reduz o tempo de cálculo, refina os valores e aumenta a precisão dos cálculos sugeridos por Rietveld (CHEARY, COELHO, CLINE, 2004).

Em geral, podem ser utilizados parâmetros distintos para a modelagem e até mesmo as funções da forma do pico (peak shape functions- PSF). Entretanto as aberrações e as diferentes contribuições da amostra são levadas em consideração para se obter parâmetros exatos.

Os delineamentos dos ajustes podem ser classificados em duas classes, que são o Método de convolução direta (Direct convolution approach) e o Traço de perfil analítico (*Analytical profile fitting*).

Traço de perfil analítico: a caracterização e o equacionamento são de forma simples, monitorando e diferenciando minuciosamente cada parâmetro no método. Os PSF mais utilizados na formação do perfil analítico são as lorentzianas, as gaussianas e funções de Voigt, além de outras, todas têm a submissão do modelo do pico dado por variadas funções de 2θ , todavia estas funções mesmo que adequadas, são complicadas para se atingir o ajustamento em perfis longos de raio X.

Em relação à difratometria do pó, as funções $F_i(2\theta)$ podem ser desenvolvidas tanto como funções de aberração quanto como dispares auxiliares da amostra, contudo, usualmente, uma associação conveniente de funções é mais utilizada (COELHO, Users Manual, 2007).

Por meio desse Software foi feita a simulação da estrutura cristalina da zircônia, para verificação dos sítios e a classificação de tetragonal e monoclinica.

3.6.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL

As microestruturas dos corpos-de-prova, dos grupos sinterizados com a cobertura de porcelana, foram avaliados por meio do microscópio eletrônico de varredura (FEG250 Quanta) com EDS acoplado. Para as análises os corpos-de-prova foram recobertos com platina pelo processo de “sputtering”.

3.7. RESISTÊNCIA À FRATURA POR FLEXÃO

A resistência mecânica dos corpos-de-prova foi determinada pelo ensaio de flexão em 3 pontos fazendo-se uma adaptação da norma ASTM C 1161-08, que padroniza a determinação da resistência à flexão de materiais cerâmicos avançados à temperatura ambiente.

Foram usados corpos-de-prova com comprimento de 25 mm. O ensaio foi executado na máquina de ensaio universal EMIC modelo DL10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA, São José dos Pinhais, PR), com taxa de carregamento de 0,2 mm/min e célula de carga de 1000 N (FIG. 3.11).



FIG. 3. 11 Dispositivo usado no ensaio de flexão em 3 pontos.

Para o cálculo da resistência à flexão dos corpos-de-prova utilizou-se a EQ. 3.4, conforme recomenda a norma ASTM C 1161-08.

$$S = \frac{3PL}{2bd^2}$$

EQ. 3.4

S- resistência a flexão (MPa)

P – força(N)

L – distância entre os pontos de apoio (mm)

b- largura(mm)

d – espessura (mm)

Antes dos ensaios, todos os corpos-de-prova foram identificados e as dimensões medidas com micrômetro digital Pantec 13101(Panambra Zwick Comércio de Máqs E Equipamentos Ltda, São Bernardo do Campo, SP) com precisão de 0,001 mm.

Com fratura dos corpos-de-prova ocorreu à formação de fragmentos, os quais foram coletados para análise fractográfica. A mesma foi feita em conformidade com a norma ASTM C1322-10, que recomenda o método para observar e caracterizar o princípio de fratura em cerâmicos avançados.

3.8 TRATAMENTO ESTATÍSTICO DOS DADOS

Os dados obtidos nos ensaios foram submetidos à análise de variância (ANOVA), utilizando o software OriginPro 8.5 (OriginLab Corporation) com classe de significância de 0,05.

A variação dos valores da resistência à flexão foi analisada adaptando-se a estatística de Weibull com emprego do excel. A constante de Weibull permite avaliar a confiabilidade e dispersão da resistência mecânica. Quanto maior o parâmetro de Weibull, menor a variação das tensões de ruptura e mais homogêneo o comportamento dos corpos-de-prova (ABERNETHY, 2001).

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 ANÁLISE DA SUPERFÍCIE DE FRATURA DE FLEXÃO

A norma ASTM C1322-10 cita que a fratura em flexão dos materiais cerâmicos pode ocorrer de várias maneiras. No presente trabalho foi observado que todas as fraturas iniciaram na superfície que sofreu tensões trativas e foram limitadas à região entre os roletes do dispositivo de ensaio e próximo ao centro dos corpos-de-prova. A norma ASTM C1322 classifica a modos de falha no ensaio de flexão com base na origem da nucleação das trincas de fraturas dos cerâmicos avançados (ASTM, 2010). De acordo com a mesma, as falhas são classificadas como de baixa energia, média-alta energia e alta energia de acordo com os padrões de fratura mostrados na Fig.4.1.

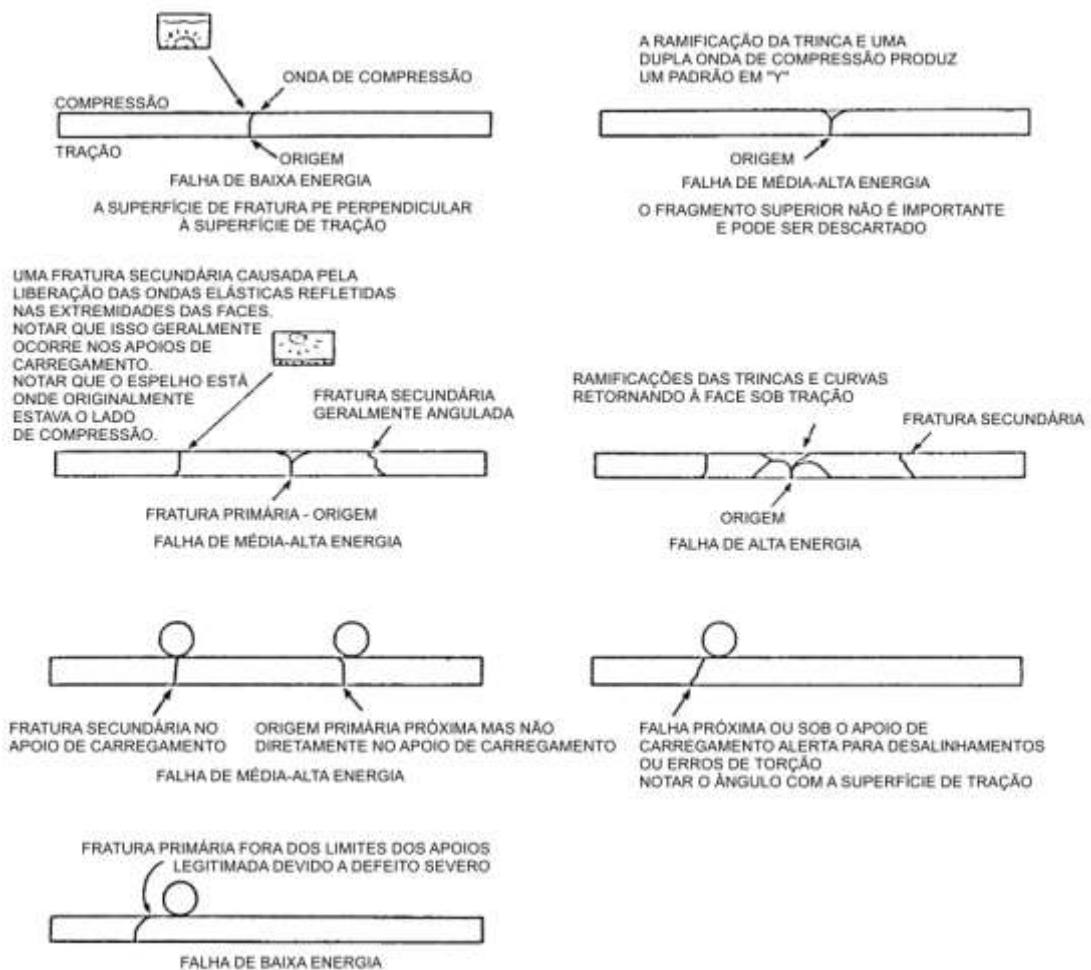


Fig. 4. 1 Norma ASTM C1322-10

Com base na classificação ASTM C1322 todos os corpos-de-prova analisados apresentaram falha do tipo de baixa energia, conforme mostrado nas FIG. 4.2, 4.3 e 4.4 para as diferentes condições de resfriamento.

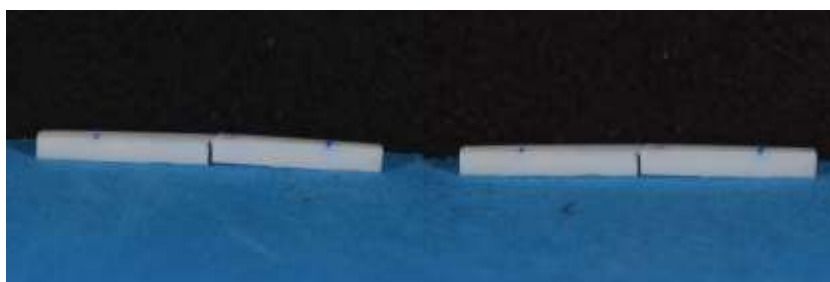


FIG. 4. 2 Corpos-de-prova do grupo Noritake e Vita em 1 min

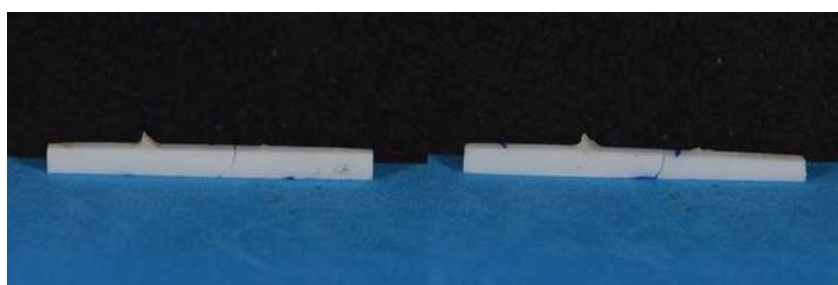


FIG. 4. 3 Corpos-de-prova de prova do grupo Noritake e Vita em 4 min

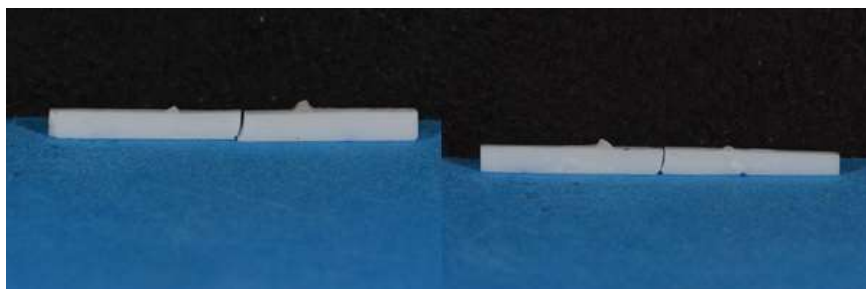


FIG. 4. 4 Corpos-de-prova de prova do grupo Noritake e Vita em 6 min

As análises executadas no MEV mostraram que as fraturas foram do tipo frágil e intergranular. Face aos cuidados tomados na preparação dos corpos-de-prova com revestimento feldspático, esperava-se um bom acabamento superficial. No entanto, foram identificados defeitos superficiais e porosidades, tanto na superfície da zircônia como no revestimento. Os defeitos superficiais induziram a nucleação de trincas e deram o início da fratura (FIG. 4.5 a FIG. 4.10).

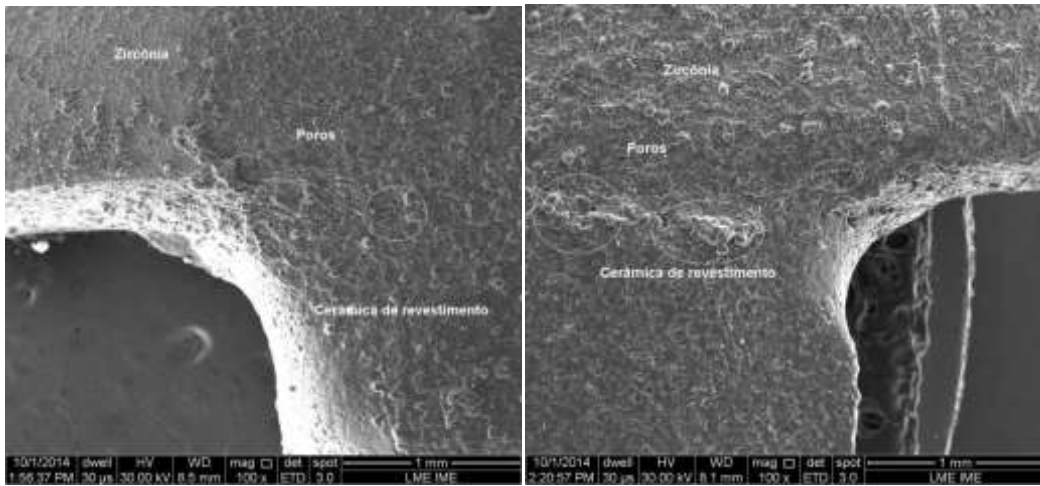


FIG. 4. 5 MEV da amostra Vita 1 min

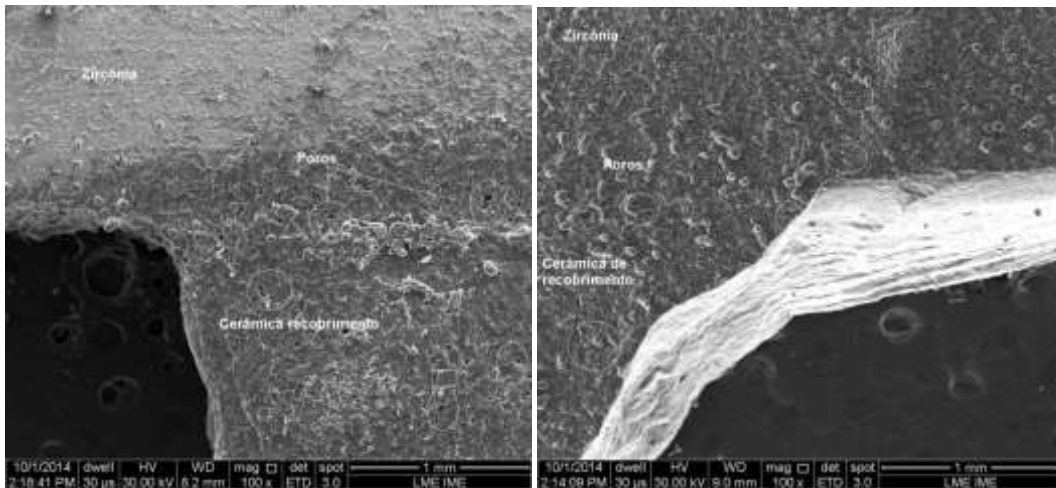


FIG. 4. 6 MEV da amostra Vita 4 min

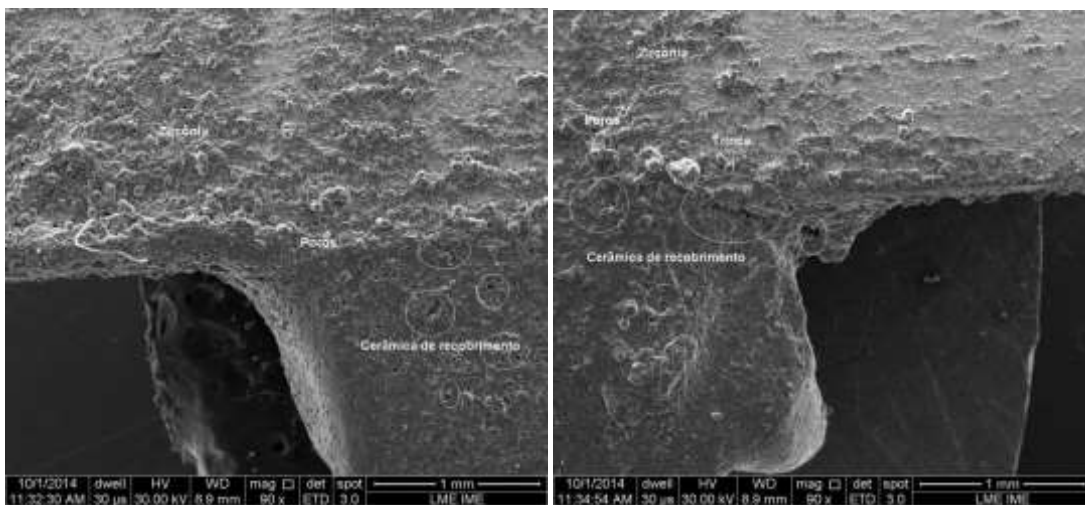


FIG. 4. 7 MEV da amostra Vita 6 min

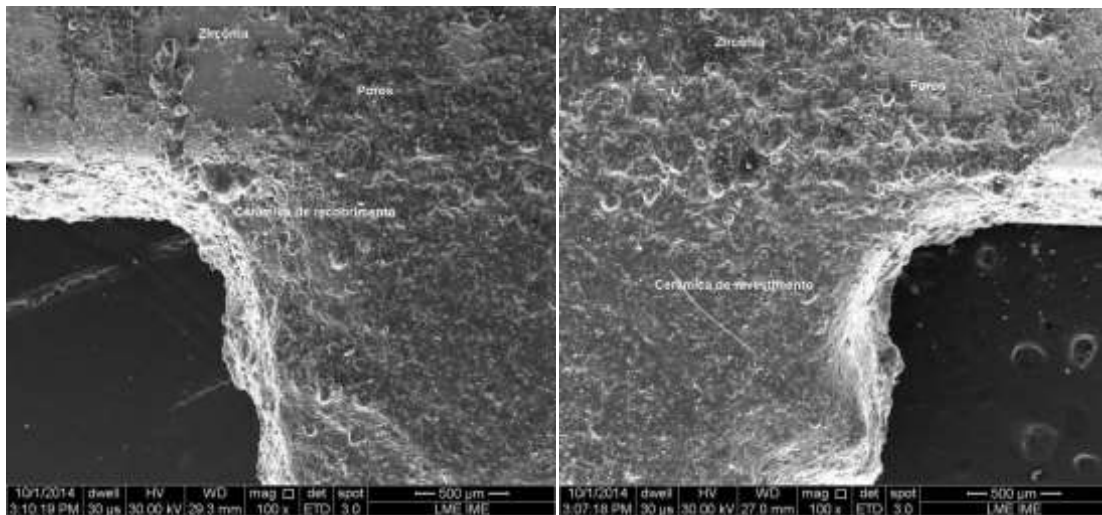


FIG. 4. 8 MEV da amostra Noritake 1 min

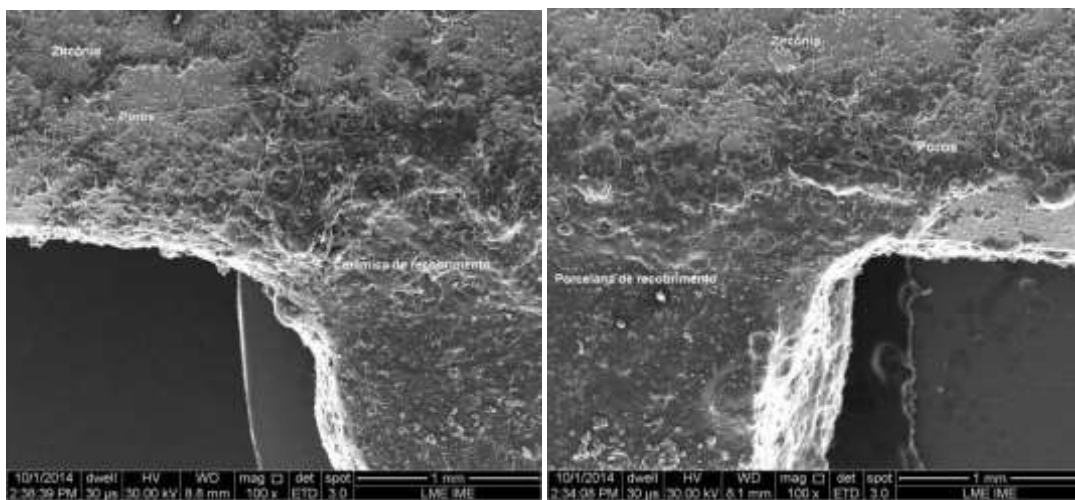


FIG. 4. 9 MEV da amostra Noritake 4 min

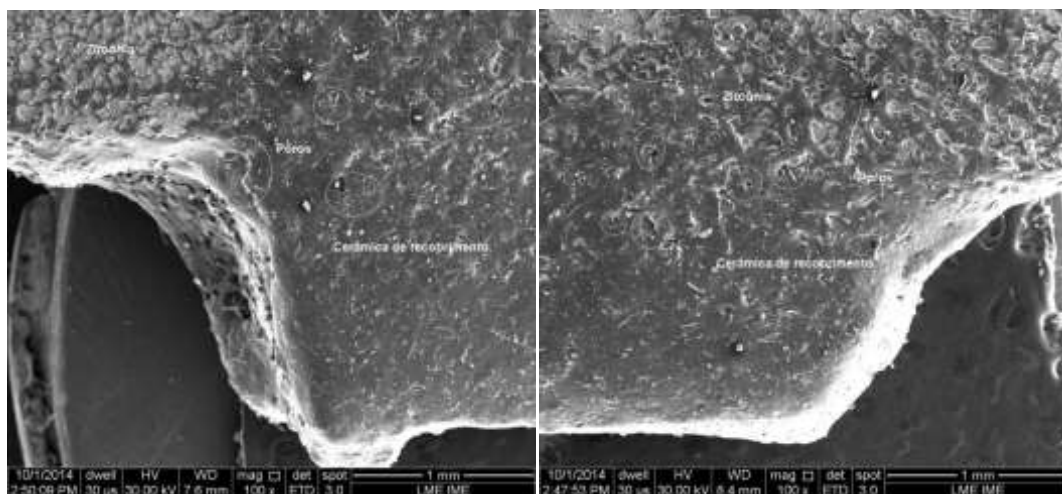


FIG. 4. 10 MEV da amostra Noritake 6 min

4.2 DENSIDADE

A densidade influencia significativamente nas propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, entre elas na dureza, resistências à flexão, resistência à degradação e tenacidade à fratura. As porosidades existentes no interior do material reduzem a seção resistente, funcionam como concentradores de tensões e facilitam a difusão de água, esta induz a degradação de alguns tipos de zircônia (CHEVALIER, GREMILLARD *et al.*, 2007).

A TAB. 4.1 mostra a média e desvio padrão dos cálculos das densidades de massa relativa, determinada pelo método de Arquimedes para os diferentes grupos de zircônia com a cerâmica de revestimento.

TAB. 4. 1 Médias e desvios padrões (DP) das densidades de massa aparente (g/cm^3) e relativa para os diferentes grupos sinterizados

Marca/tempo de resfriamento	Densidade de massa aparente		Densidade relativa (% DT)	
	Média	DP	Média	DP
Vita – 1 min	6,0231	0,00671	99,5553	0,1811
Vita – 4 min	6,0201	0,00241	99,5057	0,1911
Vita – 6 min	6,0102	0,00211	99,3735	0,1522
Noritake – 1 min	6,0211	0,00201	99,5222	0,1121
Noritake – 4 min	6,0124	0,00124	99,37848	0,1845
Noritake – 6 min	6,0111	0,00421	99,35699	0,1714
Vita – 1 min - degradado com ácido acético	6,0131	0,00661	99,3900	0,1811
Vita – 4 min - degradado com ácido acético	6,0101	0,00241	99,3404	0,1911
Vita – 6 min -	6,0100	0,00211	99,3388	0,1522

degradado com ácido acético				
Noritake – 1 min degradado com ácido acético	6,0111	0,00201	99,3570	0,1121
Noritake – 4 min degradado com ácido acético	6,0110	0,00124	99,3563	0,1845
Noritake – 6 min degradado com ácido acético	6,0101	0,00421	99,3404	0,1714
Vita – 1 min-degradado com saliva artificial	6,0221	0,00661	99,5388	0,1811
Vita – 4 min - degradado com saliva artificial	6,0201	0,00241	99,5057	0,1911
Vita – 6 min - degradado com saliva artificial	6,0190	0,00211	99,4876	0,1522
Noritake – 1 min-degradado com saliva artificial	6,0209	0,00661	99,5188	0,1811
Noritake – 4 min - degradado com saliva artificial	6,0205	0,00241	99,5023	0,1911
Noritake – 6 min - degradado com saliva artificial	6,0181	0,00211	99,4727	0,1522

O maior valor da densidade tende para o grupo Vita 1 min e o menor para o grupo Noritake 6 min. Entretanto, todos os grupos apresentaram densidade relativa acima de 99%. Este resultado indica que a sinterização foi adequada, pois gerou uma boa densificação e assim, um material com menos porosidade.

Pesquisas relatam que a densidade relativa da zircônia é função da temperatura de sinterização e do patamar da isoterma. Isto é observado nos seis grupos em que foram feitas as medições de densidade, de acordo com a temperatura de sinterização empregada. Melo (2010) conseguiu o valor de 99,3% para densidade relativa com a zircônia microestruturada da ProtMat sinterizada a 1530°C, no presente trabalho foi de 99,33% (Vita degradada em ácido acético) até 99,55% (sem degradação e resfriada em 1 min).

A análise de variância (ANOVA) foi realizada entre os diferentes grupos estudados, agrupados por tempo de resfriamento, (1min, 4min e 6 min). (TAB.4.2, TAB. 4.3 e 4.4). Apesar da pequena diferença na densidade entre os grupos a análise de variância indicou que não existe diferença estatística significativa entre os diferentes grupos testados.

TAB. 4. 2 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 1min de resfriamento das marcas Noritake e Vita

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P - valor
Modelo	10	3,6E-6	3,6E-6	0,12796	0,74424
Erro	5	8,44E-5	2,81333E-5		
Total	15	8,8E-5			

TAB. 4. 3 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 4min de resfriamento das marcas Noritake e Vita.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P - valor
Modelo	10	3,6864E-5	3,6864E-5	1,74413	0,27833
Erro	5	6,3408E-5	2,1136E-5		
Total	15	1,00272E-4			

TAB. 4. 4 Análise de variância dos valores de densidade de massa aparente para grupo estudado com 6 min de resfriamento das marcas Noritake e Vita.

	Graus de liberdade	Soma dos quadrados	Quadrado médio	Estatística F	P - valor
Modelo	10	1,7161E-5	1,7161E-5	0,12529	0,74678

Erro	5	4,10907E-4	1,36969E-4		
Total	15	4,28068E-4			

As figuras 4.11. e 4.12 mostram os gráficos das densidades aparentes e relativas das amostras recobertas em função do tempo de resfriamento das marcas Noritake e Vita, respectivamente. Pode-se observar que quanto menor o tempo de resfriamento, a curva mostra uma tendência a uma maior densidade.

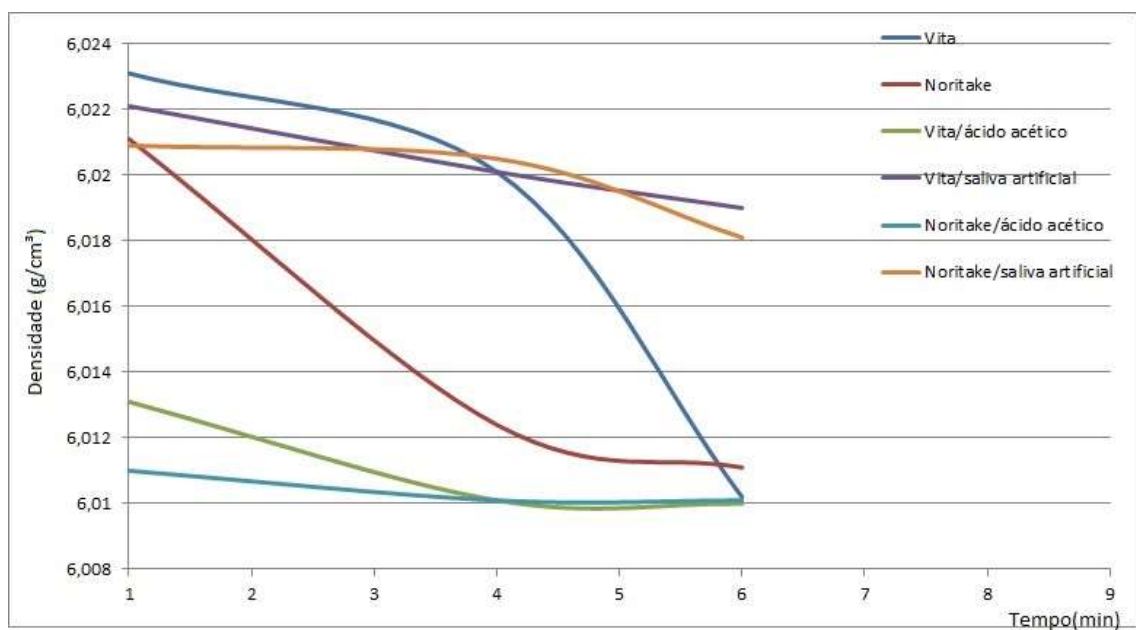


FIG. 4. 11 Gráfico das densidades aparentes das amostras recobertas, em função da tempo de resfriamento das marcas Vita

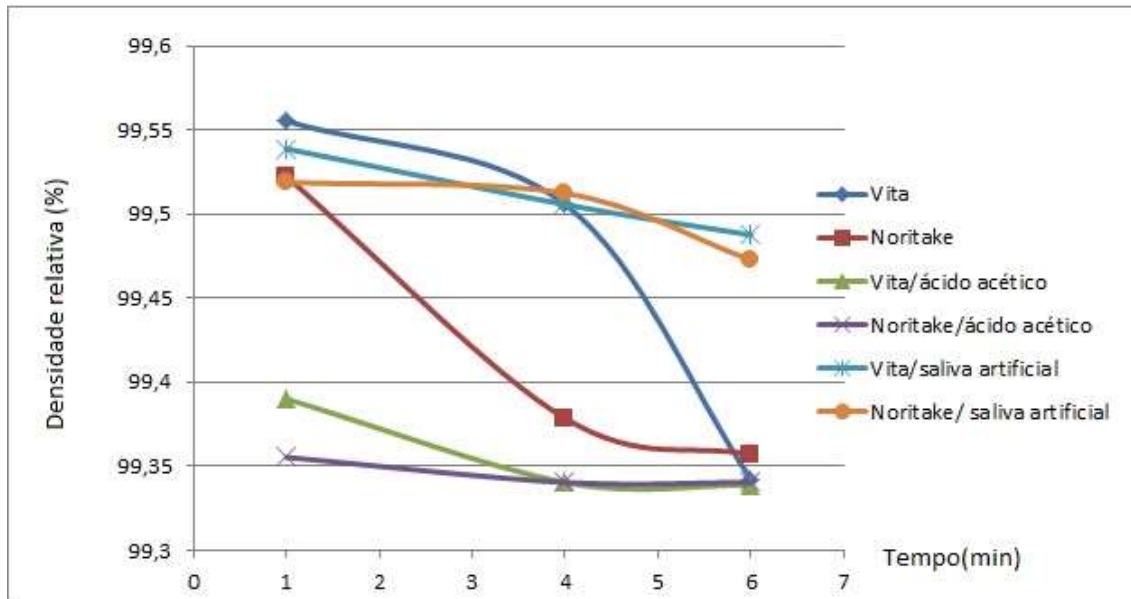


FIG. 4. 12 Gráfico das densidades relativas das amostras recobertas em função do tempo de resfriamento das marcas Noritake.

4.3 CARACTERIZAÇÃO POR DIFRAÇÃO DE RAIOS X

As fases encontradas nos corpos-de-prova foram detectadas por difração de raios X e quantificadas pelo método de Rietveld antes, após a sinterização, depois do recobrimento, após a degradação e o ensaio de flexão.

O padrão dos refinamentos foi monitorado e auxiliado pelos valores de Rwp e GOF, além do gráfico demonstra o resíduo (difference plot). As medidas de GOF ficaram entre 1 e 1,7 e a proporcionalidade com relação ao gráfico do resíduo permaneceu abaixo dos 10% da escala do espectro de difração. Se este valor ficar abaixo de 1,0 significa que os dados possuem baixa confiabilidade e se o valor do GOF está acima de 1,7 os parâmetros utilizados não foram apropriados (YOUNG, 1995, COELHO, 2007).

Os difratogramas dos corpos-de-prova ProtMat antes e após a sinterização a 1530 °C mostraram os picos mais importantes das fases presentes (FIG. 4.13 e 4.14). O gráfico da FIG. 4.15 mostra os percentuais das fases tetragonal e monoclinica para este mesmo grupo na análise quantitativa.

As fases tetragonal e monoclinica foram encontradas nos corpos-de-prova pré-sinterizados. O percentual de fase monoclinica foi de 8,89%, este resultado pode ser associado à metodologia de preparação que envolveu o corte e lixamento dos corpos-de-prova, o que proporcionou a transformação de fase tetragonal-monoclinica induzida por tensão (ZOLOTAR, 1995; KELLY e DENRY, 2008; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009; MUKAEDA, ROBIN *et al.*, 2010; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

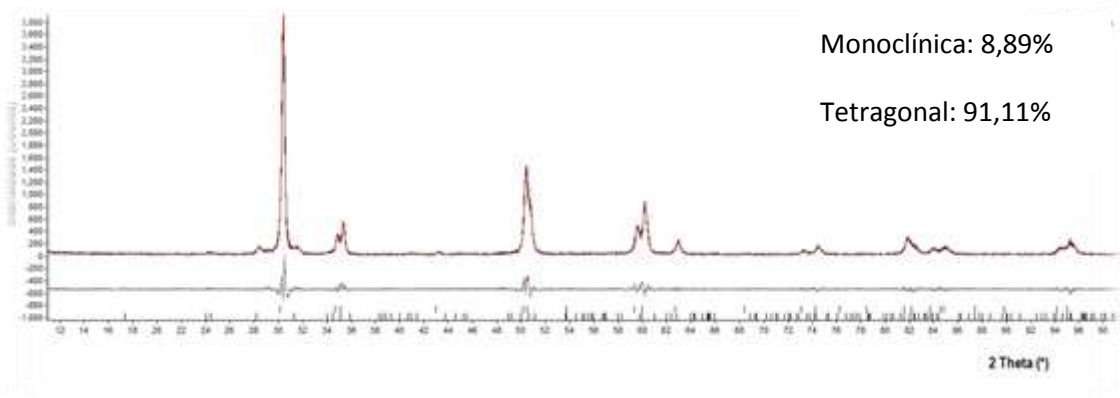


FIG. 4. 13 Difratoograma dos corpos-de-prova da amostra pré-sinterizada da Zircônia

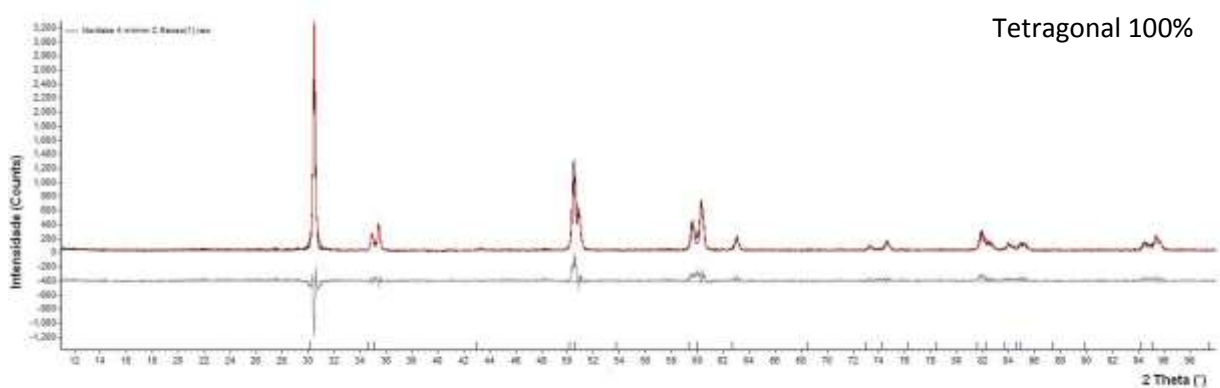


FIG. 4. 14 Difratoograma dos corpos-de-prova de zircônia sinterizada de zircônia

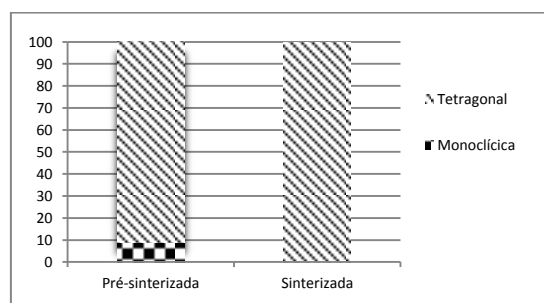


FIG. 4. 15 Percentuais das fases monoclinica e tetragonal das amostras pré-sinterizadas e sinterizadas.

Os difratogramas de todas as amostras sinterizadas indicaram a presença da fase tetragonal, corroborando com os dados da literatura. A temperatura sinterização empregada no presente trabalho (1530 °C) é maior que a da transformação tetragonal-monoclínica (1170°C). Os dados da literatura mostram que a fase tetragonal permanece metaestável após o resfriamento até a temperatura ambiente devido à adição de ítria (KELLY e DENRY, 2008; VAGKOPOULOUS, KOUTAYAS *et al.*, 2009).

Mostra-se nas FIG. 4.16, 4.17 e 4.18 os difratogramas dos corpos-de-prova de zircônia sinterizados com a cerâmica de recobrimento Noritake resfriados em 1 min, 4 min e 6 min, respectivamente.

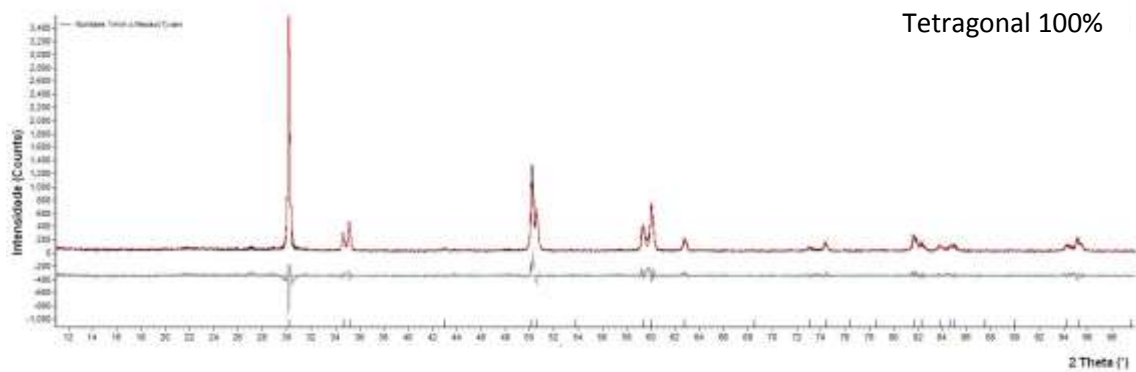


FIG. 4. 16 Difratograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1min. Zircônia totalmente tetragonal.

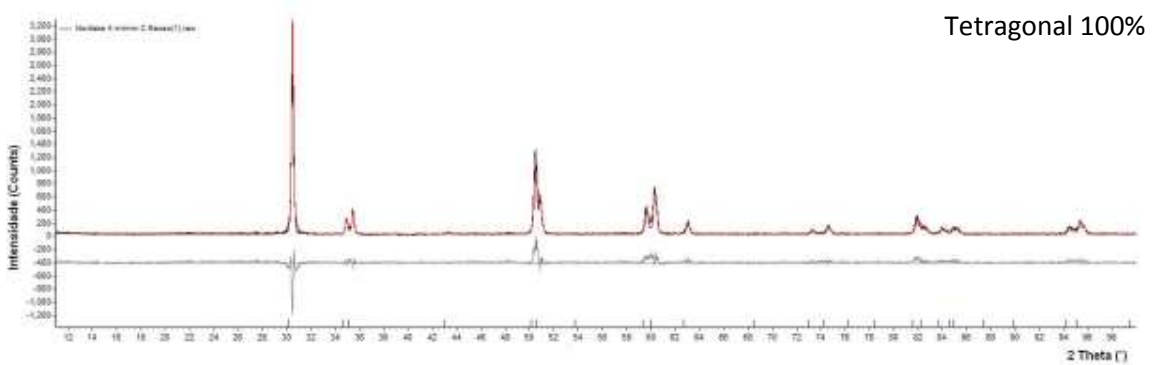


FIG. 4. 17 Difratograma do corpo-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4min. Zircônia totalmente tetragonal.

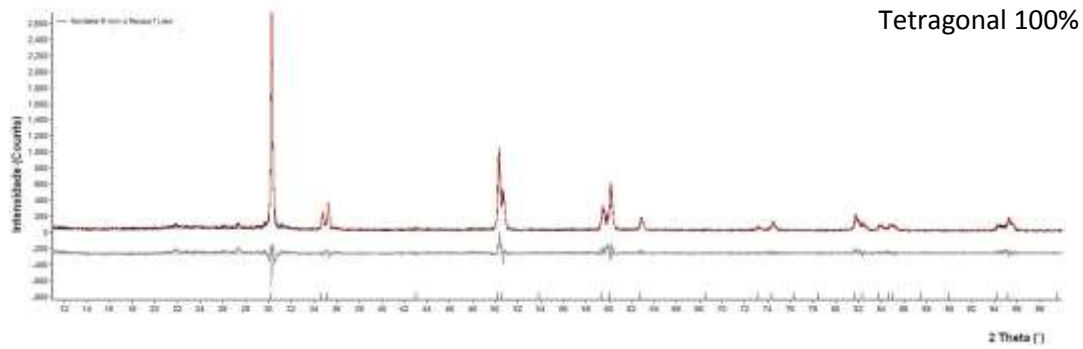


FIG. 4. 18 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6min. Zircônia totalmente tetragonal.

Têm-se nas FIG. 4.19, 4.20 e 4.21 os difratogramas dos corpos-de-prova zircônia sinterizado com a cerâmica de recobrimento Vita resfriado em 1 min, 4 min e 6 min respectivamente.

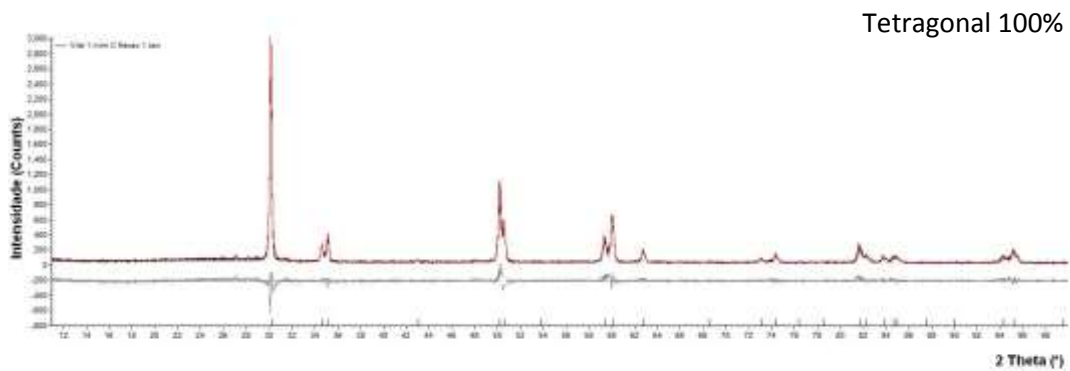


FIG. 4. 19 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 1min. Zircônia totalmente tetragonal.

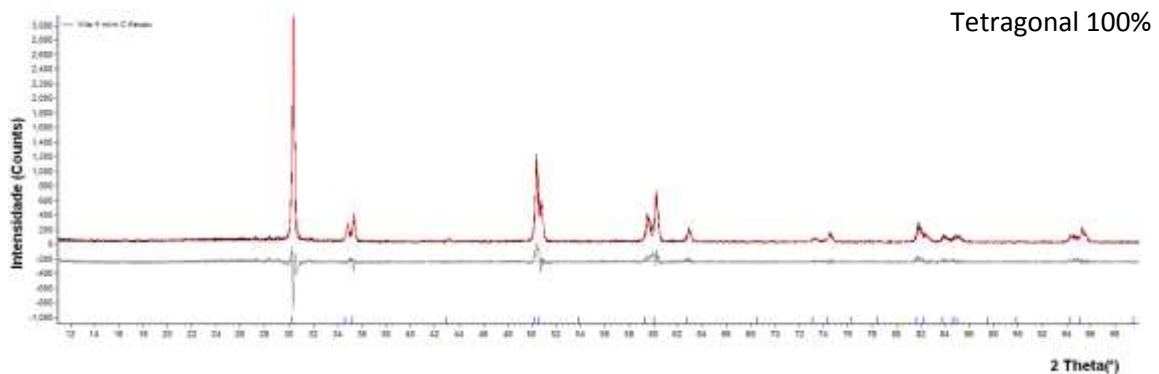


FIG. 4. 20 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min. Zircônia totalmente tetragonal.

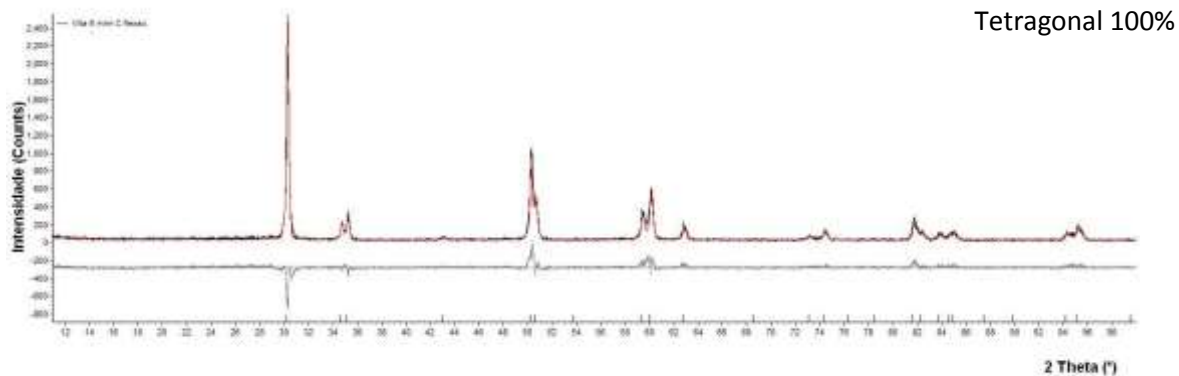


FIG. 4. 21 Difratoograma do corpo-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min

Era esperada a transformação de fase tetragonal-monoclínica com a degradação. No entanto, após o ensaio de degradação hidrotérmica nos dois meios, ácido acético e saliva artificial, todas as amostras não apresentaram a presença da fase monoclínica. Possivelmente, este resultado deve-se ao fato que a quantidade de água na solução de ácido acético foi baixa, e não houve a formação de hidroxilas para induzir a degradação. Segundo Li(1998) a degradação ocorre devido a reação entre as moléculas de água e Y_2O_3 na superfície dos grãos de Zircônia, com adição de Ítria ($ZrO_2(Y_2O_3)$) formando cristaltos de $Y(OH)_3$ de tamanho nanométrico (20 e 50 nm). Esta dissolução preferencial de Y no contorno de grão não estabiliza a fase tetragonal nestas regiões as quais são sítios de nucleação para a modificação tetragonal-monoclínica dentro dos grãos.

As amostras degradadas na saliva artificial não apresentaram transformação de fase, como esperado. Este resultado pode ser associado ao tempo de imersão (20 h) e a proteção da porcelana que não permitiu naquela região, a penetração da saliva artificial, para induzir a transformação. Os difratogramas dos corpos-de-prova após a degradação são mostrados nas FIG. 4.22 a 4.33. A ausência da degradação pode ser associada também a pureza da zircônia empregada, tamanho das partículas do pó, à metodologia (pressão) empregada na preparação dos discos e sinterização (temperatura, taxa de aquecimento e tempo) dos corpos-de-prova.

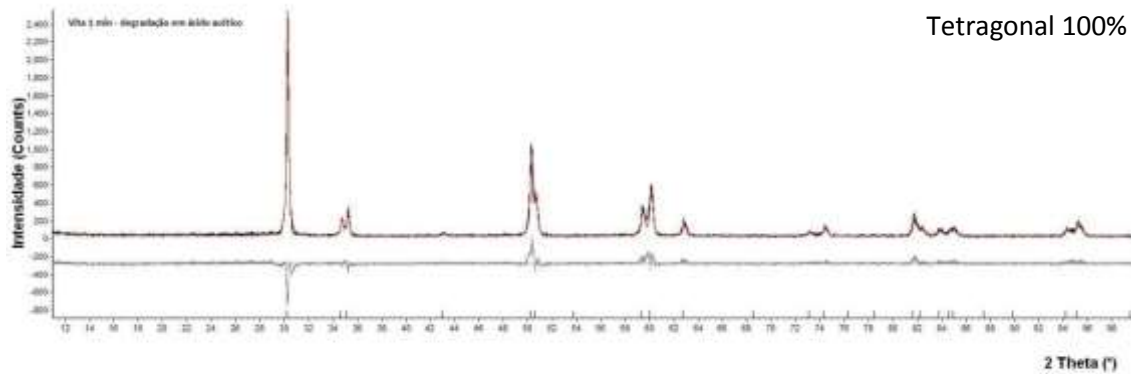


FIG. 4. 22 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 1 min degradado em ácido acético

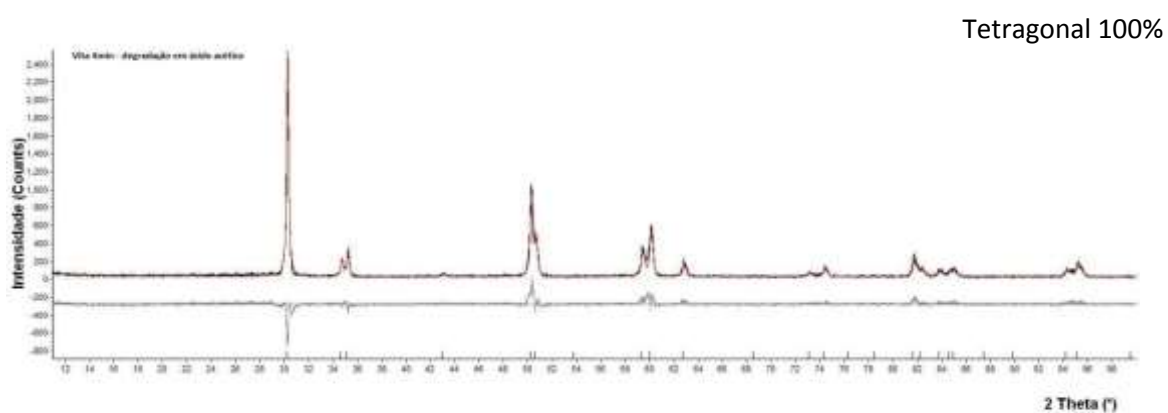


FIG. 4. 23 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min degradado em ácido acético

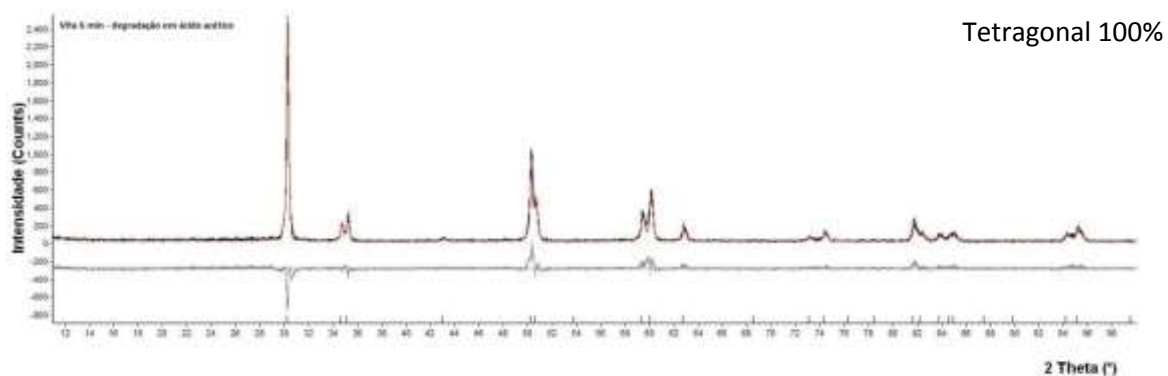


FIG. 4. 24 Difratoograma do corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min degradado em ácido acético

Tetragonal 100%

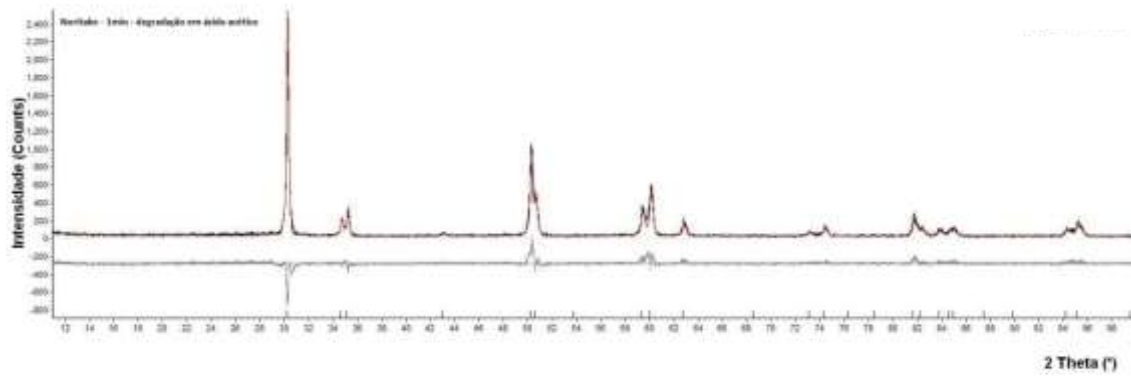


FIG. 4. 25 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1 min degradado em ácido acético

Tetragonal 100%

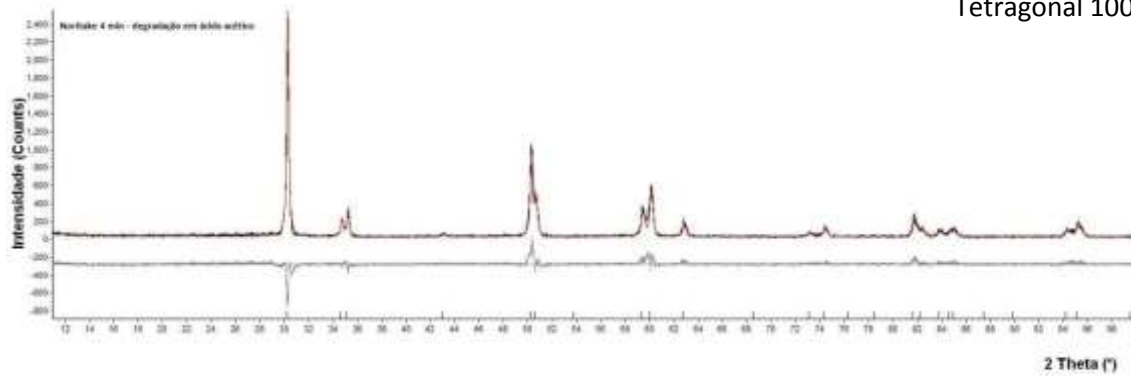


FIG. 4. 26 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4 min degradado em ácido acético

Tetragonal 100%

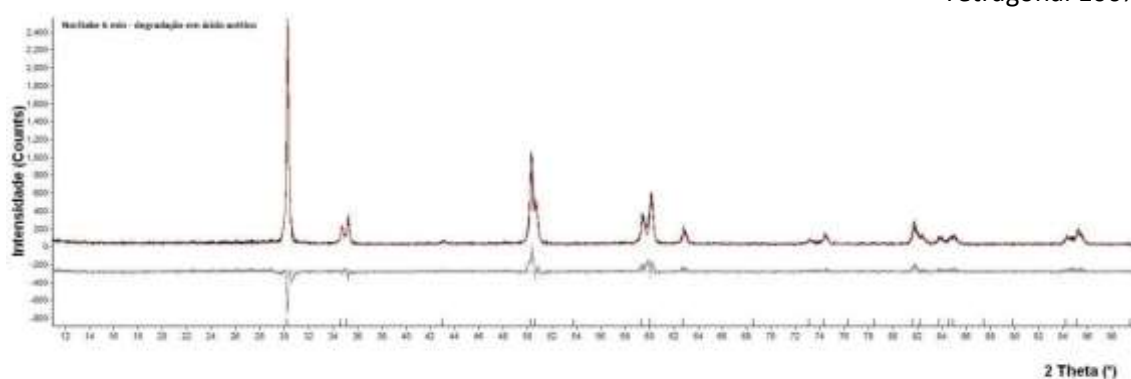


FIG. 4. 27 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6 min degradado em ácido acético

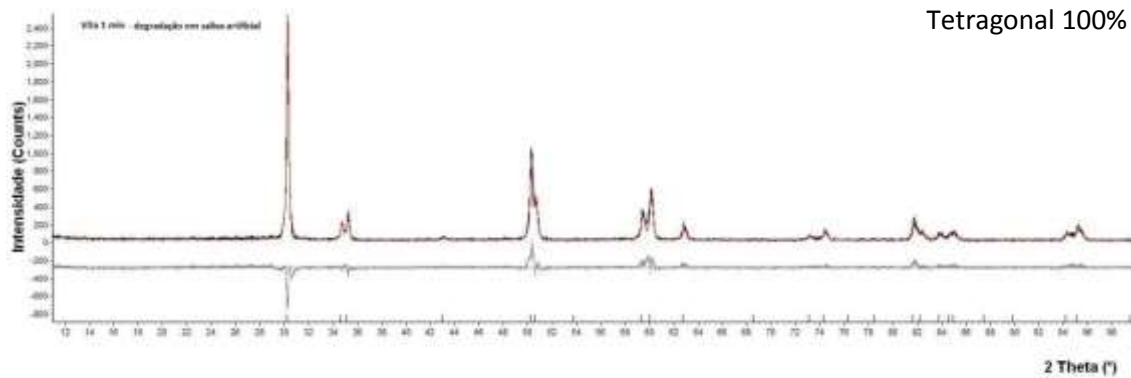


FIG. 4. 28 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 1 min degradado em saliva artificial

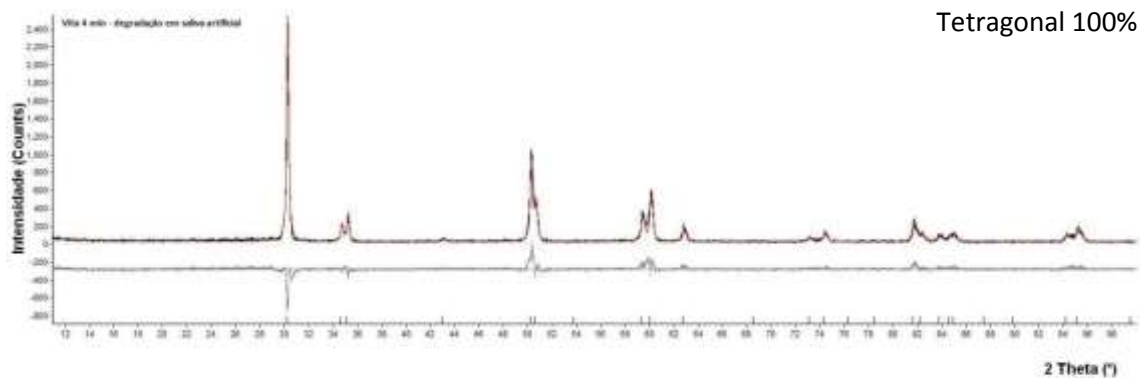


FIG. 4. 29 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 4 min degradado em saliva artificial

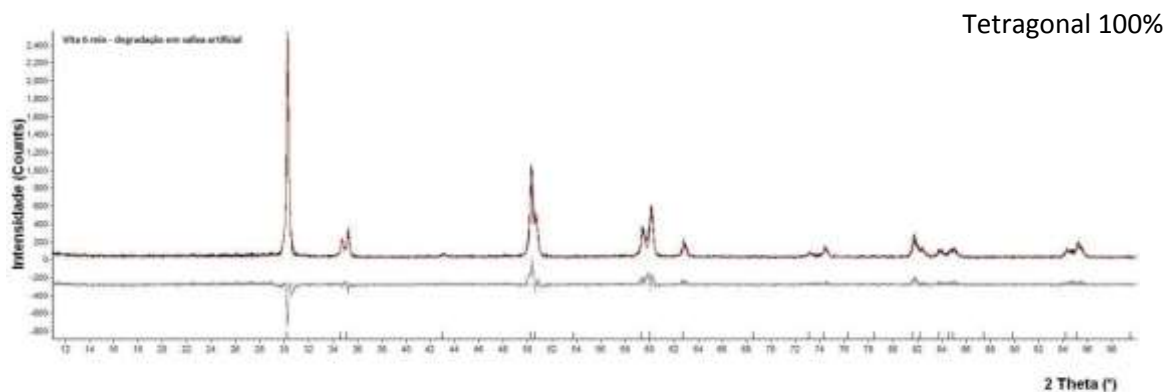


FIG. 4. 30 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Vita resfriado em 6 min degradado em saliva artificial

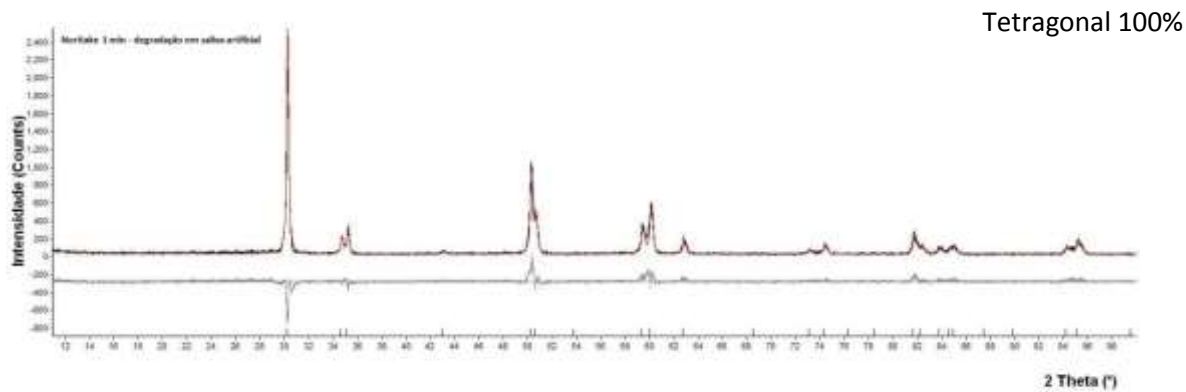


FIG. 4. 31 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 1 min degradado em saliva artificial

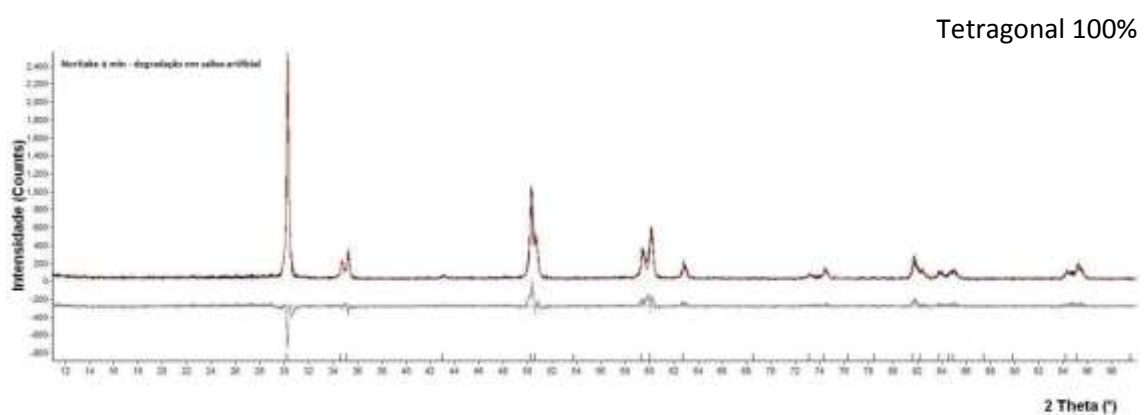


FIG. 4. 32 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 4 min degradado em saliva artificial

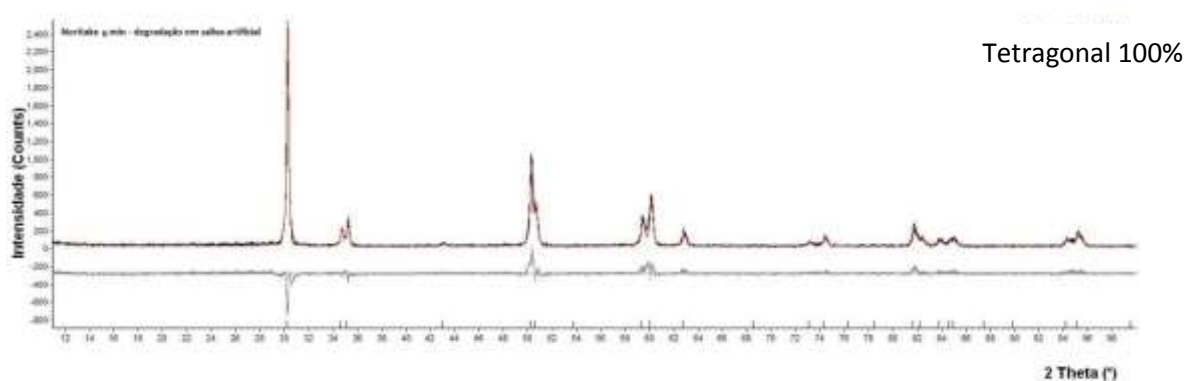


FIG. 4. 33 Difratoograma dos corpos-de-prova do grupo Noritake resfriado em 6 min degradado em saliva artificial

Com o emprego do programa TOPA foi feita a simulação para obter-se os desenhos esquemáticos das células cristalinas unitárias da zircônia. Para as

simulações foram usados resultados encontrados na difratometria, ou seja, a zircônia nas fases tetragonal e monoclinica. As mesmas são mostradas nas FIG. 4.34 e 4.35. Após os ensaios de flexão as amostras sinterizadas e degradadas apresentaram apenas a tetragonal, já as amostras antes da sinterização apresentaram as estruturas tetragonal e monoclinica.

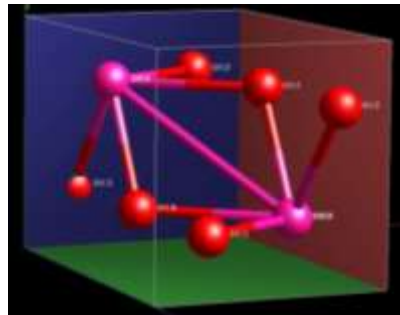


FIG. 4. 34 Desenho esquemático obtido por simulação da célula tetragonal de zircônia aditivada com ítria.

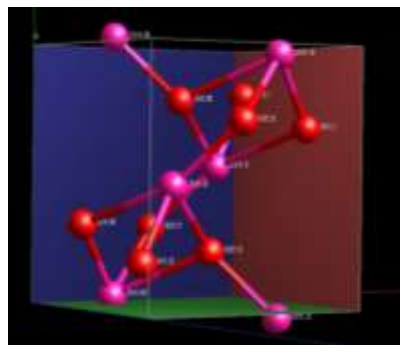


FIG. 4. 35 Desenho esquemático obtido por simulação da célula monoclinica de zircônia aditivada com ítria.

4.4 PROPIEDADES MECÂNICAS

4.4.1 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

Os valores da resistência à fratura em ensaios mecânicos de determinados materiais frágeis apresentam grande dispersão. No presente trabalho os resultados dos ensaios de flexão em três pontos foram submetidos e adaptados à análise de Weibull.

A distribuição de probabilidades de falhas proposta por Ernest Weibull é conhecida como distribuição de Weibull, e está expressa na EQ.4.1 (ABERNETHY,

$$F = 1 - \exp \left[\frac{\sigma}{\sigma_0} \right]^m$$

EQ. 4.1

Onde,

F: Probabilidade de fratura

σ : Tensão de fratura

σ_0 : Constante de normalização

m : Módulo de Weibull

A constante de normalização (σ_0) ou a vida característica é o valor da tensão para a probabilidade de 63,2% de fratura da amostra. O módulo de Weibull (m) é uma constante adimensional que estima a dispersão dos valores de resistência analisados. Quanto maior o valor de (m) menor o espalhamento das tensões de ruptura obtida nos ensaios, aumentando assim a credibilidade do desempenho do material estudado (ABERNETHY, 2001). Com base na distribuição Weibull, a tensão média de resistência (σ_{50}) nominal é a tensão na qual a probabilidade de fratura é de 50% (EQ. 4.2)

$$\sigma_{50} = \sigma_0 \times \left(-\ln \frac{1}{2} \right)^{\frac{1}{m}}$$

EQ. 4.2

Os valores da resistência a fratura obtidos no ensaio de flexão em três pontos são mostradas na TAB. 4.5. Nesta tabela tem-se também a média dos valores da tensão de fratura e o desvio padrão, bem como o módulo de Weibull (m), a constante de normalização (σ_0) e a tensão média de resistência (σ_{50}).

TAB. 4. 5 Grupo de amostras, média da resistência à fratura e desvio padrão dos resultados do ensaio de flexão em três pontos e parâmetros calculados (σ_0 , σ_{50} e m) pela distribuição de Weibull

Grupo	Média (MPa)	Desvio Padrão	Constante De Normalização (MPa)	Tensão Média de Resistência (MPa)	Módulo de Weibull
Vita 1 min	659,37	208,06	710,41	653,08	2,89
Vita 4 min	645,60	272,61	711,34	638,35	2,81

Vita 6 min	623,50	226,82	701,23	613,24	2,74
Noritake 1 min	599,61	160,60	625,23	585,81	2,66
Noritake 4 min	544,84	192,51	601,98	543,20	2,49
Noritake 6 min	488,97	112,60	502,34	487,23	2,13
Vita 1 min degradada com ácido acético	651,32	207,16	708,41	650,08	2,87
Vita 4 min degradada com ácido acético	643,63	262,67	715,34	634,32	2,60
Vita 6 min degradada com ácido acético	620,30	221,92	707,73	611,02	2,73
Noritake 1 min degradada com ácido acético	590,21	164,01	629,13	582,31	2,62
Noritake 4 min degradada com ácido acético	549,84	195,02	600,48	542,60	2,03
Noritake 6 min degradada com ácido acético	481,97	117,70	501,04	487,33	2,02
Vita 1 min degradada com saliva	654,92	201,26	708,61	652,98	2,85

artificial					
Vita 4 min degradada com saliva artificial	640,43	262,67	710,34	631,92	2,77
Vita 6 min degradada com saliva artificial	621,00	227,32	700,23	614,92	2,12
Noritake 1 min degradada com saliva artificial	598,61	162,91	628,53	580,41	2,26
Noritake 4 min degradada com saliva artificial	540,34	191,92	607,78	541,00	2,73
Noritake 6 min degradada com saliva artificial	480,27	114,90	501,24	488,63	2,29

Os valores da resistência à fratura em flexão da zircônia dependem do tipo de revestimento feldspático e do tempo de resfriamento (TAB. 4.4). A resistência mecânica diminui com o tempo de resfriamento e com o tipo de revestimento. A maior queda foi para as amostras com o revestimento Noritake. As diferenças nas resistências das amostras Vita e Noritake tendem a aumentar em função do tempo.

Este resultado é justificado devido aos materiais de revestimento da Vita e Noritake possuírem coeficientes de expansão térmica diferentes em relação a zircônia Protmat. O coeficiente da Vita é $9,2 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, da Noritake $10,1 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ e da zircônia Protmat $10,6 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$. As cerâmicas usadas na confecção de restaurações são resfriadas abaixo da temperatura de transição vítrea, desse ponto em diante, qualquer diferença no coeficiente de expansão

produzirá tensões residuais na cerâmica de revestimento dependendo do tipo de discrepância.

Neste trabalho o CET da zircônia é maior que o CET das cerâmicas de revestimento estudadas, assim a zircônia tem maior contração que as cerâmicas que a revestem, colocando as mesmas em um estado de compressão. Este estado de tensão reduz consideravelmente a formação de trincas nas mesmas. Porém, a diferença não pode ser muito grande, pois podem induzir a formação de trincas ou fraturas nas cerâmicas (NOORT, 2004).

Numa abordagem clínica a melhor combinação, é aquela em que o CET da cerâmica é um pouco menor que a zircônia, pois os resíduos remanescentes na prótese permitem reparos da cerâmica fraturada, sem necessidade de haver remoção da prótese. Este comportamento é observado nas cerâmicas estudadas nesta pesquisa. Porém, a Vita possui um CET um pouco menor que a Noritake, assim a mesma está em um estado de compressão maior, gerando uma menor formação de trincas, conforme verificado nas FIG.4.5 a 4.10.

Os diagramas de Weibull para os resultados obtidos no ensaio são apresentados da FIG. 4.36 à FIG. 4.38.

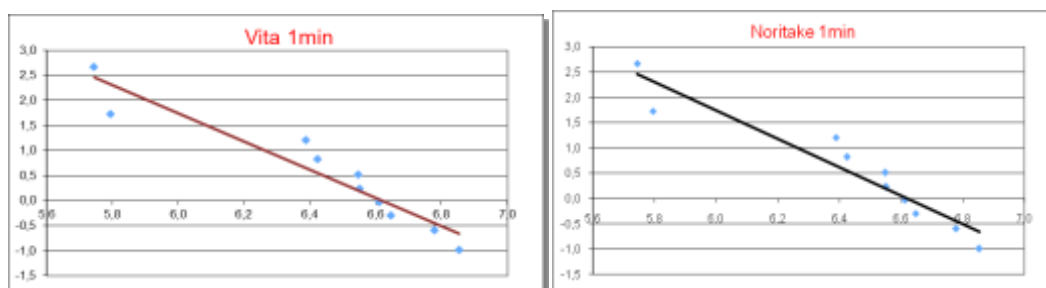


FIG. 4. 36 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 1 min Noritake e Vita

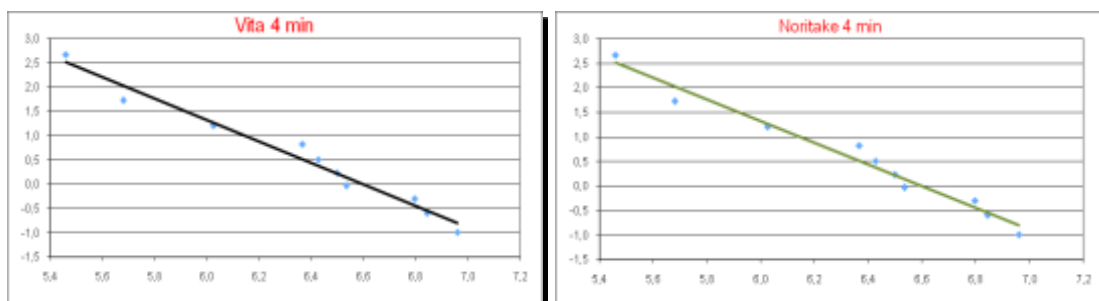


FIG. 4. 37 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 4 min Noritake e Vita

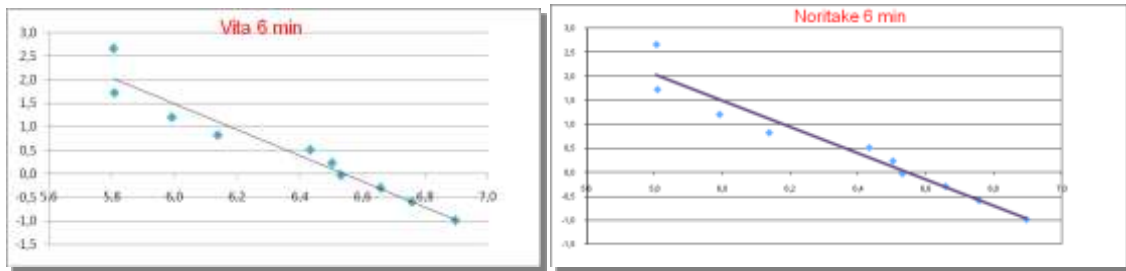


FIG. 4. 38 Gráficos dos diagramas de Weibull para o grupo de resfriamento em 6 min Noritake e Vita

4.4.2 ANÁLISE DA COMPOSIÇÃO DAS AMOSTRAS DE ZIRCÔNIA COM A CERÂMICA DE REVESTIMENTO

Foram realizadas análises químicas semiquantitativas com EDS (espectroscopia de energia dispersa), antes e após a sinterização. As amostras apresentaram zircônia, ítria, carbono e oxigênio (FIG 4.39 e 4.40).

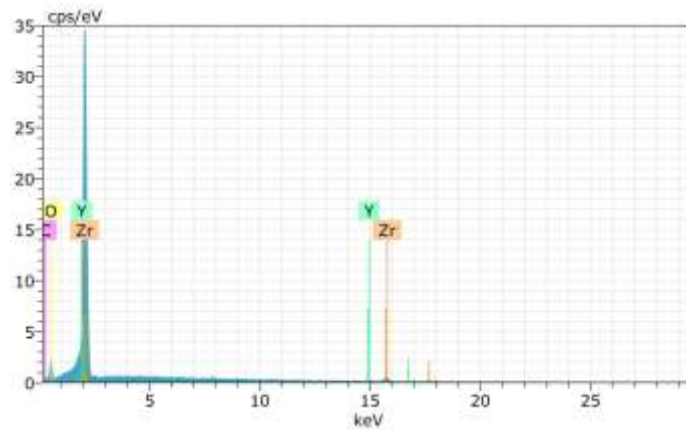


FIG. 4. 39 Composição das amostras de zircônia antes da sinterização

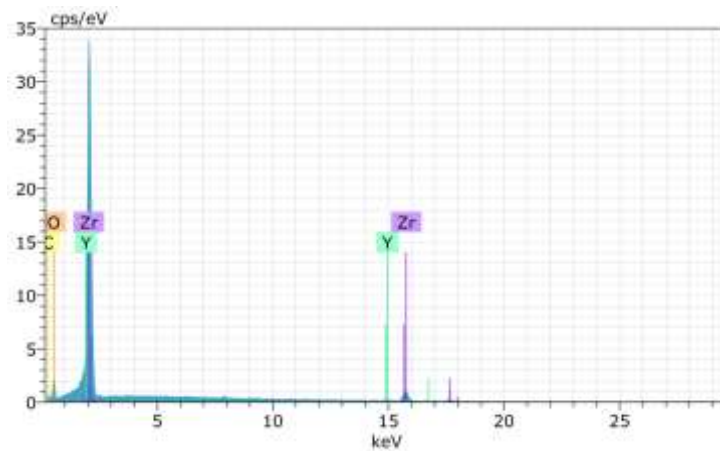


FIG. 4. 40 Composição das amostras de zircônia após sinterização

Após o recobrimento com as cerâmicas de revestimento Noritake e Vita, as amostras apresentaram oxigênio, sódio, alumínio, silício, zircônia e potássio. Mostram-se nas Fig 4.41 e 4.42 os espectros obtidos nas análises com EDS respectivamente. O alumínio pode ser associado ao jateamento dos corpos-de-prova antes do recobrimento com cerâmica feldspática.

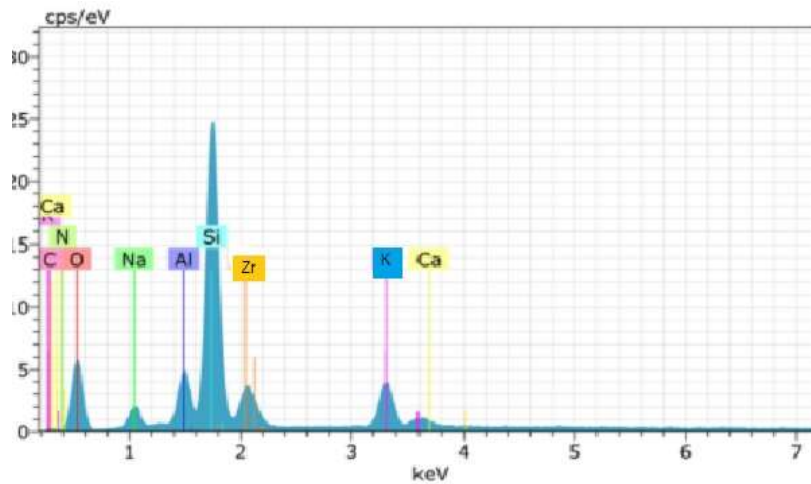


FIG. 4. 41 Composição das amostras de zircônia recobertas com Noritake

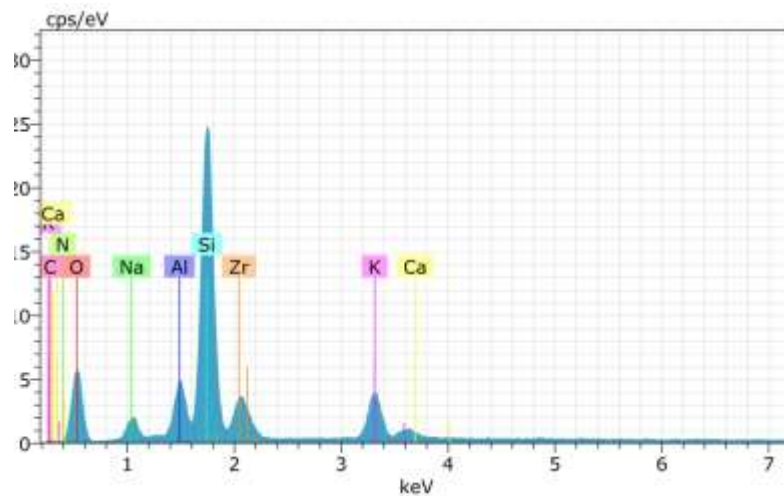


FIG. 4. 42 Composição das amostras de zircônia recobertas com Vita

4.4.3 TENSÕES CISALHANTE E NORMAL NAS AMOSTRAS APÓS FLEXÃO

Na tabela 4.6 são apresentados os valores das tensões normais e as tensões de cisalhamento para os grupos Noritake e Vita.

TAB. 4. 6 Tensões de cisalhamento (τ) teóricas e tensões normais (σ) máximas obtidas no ensaio de flexão

Grupos	τ (MPa)	σ (MPa)
Noritake 6min	271,58	401,9
Noritake 4min	297,91	403,5
Noritake 1 min	529,11	349,22
Vita 6min	280,61	436,92
Vita 4min	299,29	438,91
Vita 1min	559,08	354,31
Noritake 6min degradada com ácido acético	272,68	400,39
Noritake 4min degradada com ácido acético	291,91	407,71
Noritake 1 min degradada com ácido acético	521,01	347,32
Vita 6min degradada com ácido acético	280,21	434,92
Vita 4min degradada com ácido acético	291,29	438,61
Vita 1min degradada com ácido acético	552,98	358,51
Noritake 6min degradada com saliva artificial	270,48	401,09
Noritake 4min degradada com ácido acético	297,31	400,21
Noritake 1 min degradada com ácido acético	524,01	349,12
Vita 6min degradada com ácido acético	282,81	436,22
Vita 4min degradada com ácido acético	291,29	438,61
Vita 1min degradada com ácido acético	559,28	355,81

Para o cálculo das tensões cisalhantes máximas e tensões normais máximas no ensaio de flexão mostrados na TAB 4.6, levou-se em consideração os conceitos básicos da resistência dos materiais. No caso de flexão simples os corpos-de-prova ficam submetidos a forças coplanares normais ao eixo da peça e situados em um plano que contém o eixo principal de inércia das seções. Os esforços atuantes são o momento fletor M e a força cortante Q , as quais provocam tensões σ (normal) e τ (cisalhante), respectivamente.

Em cada ponto da secção transversal da peça, atuam duas tensões perpendiculares, uma no plano da secção (τ) e outra dirigida segundo a normal à secção (σ). A influência da tensão de cisalhamento é pequena em relação a tensão normal. Além disso, nos pontos em que (τ) é máxima, a tensão normal é mínima e vice-versa em ensaios de tração e compressão (ROCHA, 1974).

As equações 4.3 e 4.4 representam a tensão cisalhante (τ) e a tensão normal (σ) respectivamente.

$$\tau = \frac{Q.M_s}{b.j}$$

EQ.4.3

Onde:

τ – Tensão de cisalhamento (MPa)

Q – Força cortante (N)

b – Largura da secção paralela a linha neutra (mm)

J – momento de inércia (mm⁴)

Ms – momento isostático (mm³)

$$\sigma = \frac{M}{J}$$

EQ. 4.4

Onde:

σ - tensão normal (MPa)

M – momento fletor (N.mm)

J – momento de inércia (mm⁴)

A resistência à flexão pode ser associada à morfologia das amostras. Pode-se observar nas FiG 4.6, 4.7, 4.9 e 4.10 que os corpos-de-prova dos grupos 4 e 6 min, das duas marcas, apresentaram várias trincas e poros, formados durante o recobrimento. Na TAB. 4.6, os valores da tensão normal são maiores que a de cisalhamento e após o ensaio de flexão ficaram resíduos na zircônia da cerâmica de recobrimento (FiG.4.3 e 4.4). A existência de resíduos indica que não ocorreu o descolamento do revestimento pela tensão de cisalhamento.

Para o grupo de 1 min, a tensão de cisalhamento foi superior à tensão normal. As amostras deste grupo apresentaram menor número de trincas e

poros, a superfície apresentou melhor acabamento e homogeneidade (FIG. 4.5 e 4.8). Após os ensaios de flexão as amostras não apresentaram resíduo na zircônia do material de revestimento. A ausência de resíduos pode ser associada à aplicação de maior tensão de cisalhamento, que induziu o descolamento do revestimento. Mostra-se nas FIG. 4.43 e FIG. 4.44 os histogramas das tensões cisalhantes e normais.

Pode-se observar que os grupos com múltiplos de 3 (resfriados em 1 min) tendem a uma maior tensão cisalhante e a uma menor tensão normal. Estes grupos foram os que apresentaram maior constante de normalização e maior tensão media de resistência à fratura por flexão (TAB. 4.5)

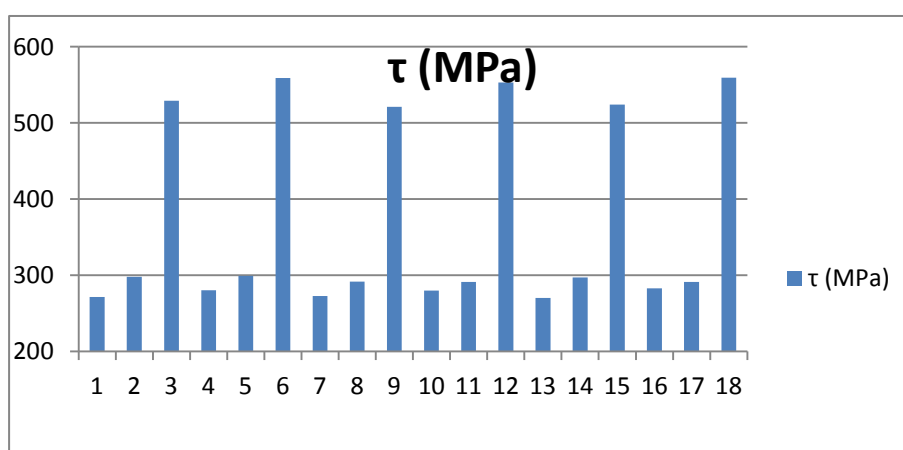


FIG. 4. 43 Histograma das tensões cisalhantes

Legenda:

Grupos	Legenda
Noritake 6min	1
Noritake 4min	2
Noritake 1 min	3
Vita 6min	4
Vita 4min	5
Vita 1min	6
Noritake 6min degradada com ácido acético	7
Noritake 4min degradada com ácido acético	8
Noritake 1 min degradada com ácido acético	9
Vita 6min degradada com ácido acético	10

Vita 4min degradada com ácido acético	11
Vita 1min degradada com ácido acético	12
Noritake 6min degradada com saliva artificial	13
Noritake 4min degradada com ácido acético	14
Noritake 1 min degradada com ácido acético	15
Vita 6min degradada com ácido acético	16
Vita 4min degradada com ácido acético	17
Vita 1min degradada com ácido acético	18

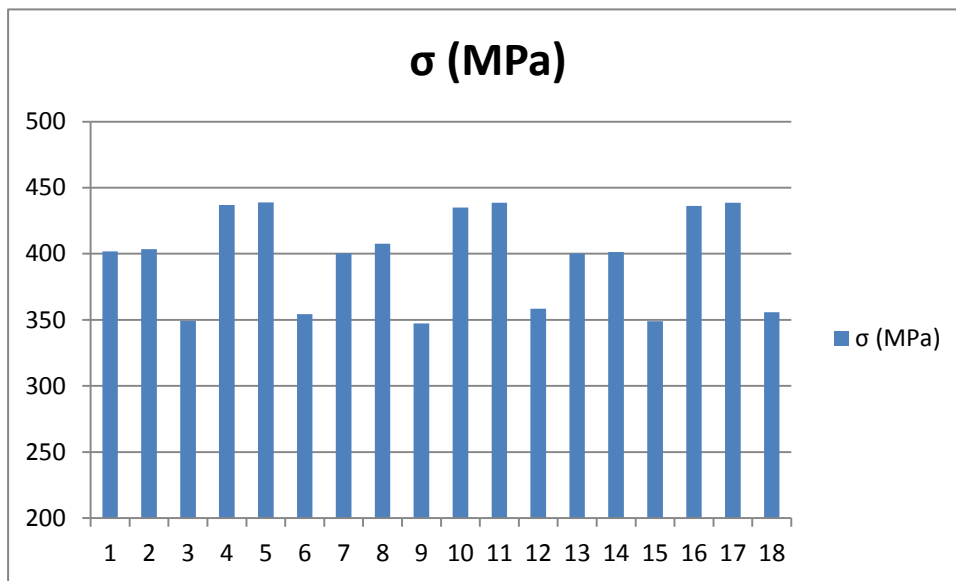


FIG. 4. 44 Histograma das tensões normais

5 – CONCLUSÃO

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que:

a) Após o corte dos blocos pré-sinterizados, a zircônia da ProtMat apresenta 8,89% da fase monoclinica e após a sinterização em 1530 °C a estrutura cristalina é 100 % tetragonal.

b) A degradação hidrotérmica em saliva artificial e em solução de ácido acético não promoveu a transformação parcial da fase tetragonal para monoclinica;

c) A degradação não influenciou de forma significativa na resistência à flexão, tensão de cisalhamento e normal.

d) A zircônia com o revestimento Noritake resfriado nos tempos de 1min, 4min e 6 min apresentaram menor resistência à flexão do que a com revestimento da marca Vita resfriada nos mesmos tempos.

e) O aumento do tempo (1, 4 e 6 min) de resfriamento reduz a resistência a flexão da zircônia com revestimento feldspático Noritake (599,61, 544,84 e 488,97 MPa, respectivamente) e Vita (659,37, 645,60 e 623,50MPa, respectivamente).

f) As superfícies de fratura das cerâmicas com revestimento das diferentes marcas apresentaram trincas e poros.

g) A fratura na interface zircônia-revestimento foi do tipo frágil intergranular.

h) O revestimento que apresenta melhor desempenho em flexão foi da Vita, a qual possui coeficiente de expansão térmica menor que a Noritake e que a zircônia. Com esta combinação a zircônia ficou sobre estado de tração e a cerâmica de revestimento sobre estado de compressão, reduziu-se a formação de trincas e aumentou-se a resistência à fratura por flexão.

6 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

- ABERNETHY, R. B. **The New Weibull Handbook**. 4. Robert B Abernethy, 2001.
- ABOUSHELIB, M.N., KLEVERLAAN C.J., FEILZER A.J. **Microtensile Bond Strength of Diferente Components of Core Veneered All-Ceramic Restorations**. Part 3:double veneer technique. *J Prosthodont.*; 17 (1):9–13 2008b.
- AL-AMLEH, B., LYONS, K., SWAIN, M., **Clinical Trials in Zircônia: A Systematic Review**. *Journal Oral Rehabil.*; 37(8):641–652, 2010.
- ÁLVAREZ, M.R., LANDA, A.R., et al. **Structural and Textural Study on ZrO₂-Y₂O₃ Powders**. *J. Eur Ceram Soc.*, v.18, p.1201-1210, 1998.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. **A zircônia na Odontologia Restauradora**. *Rev. bras. odontol.*, v. 68, n. 1, p. 49-53, 2011.
- ANTONIASSI, J. L. **A Difração De Raios X Com O Método De Rietveld Aplicada A Bauxitas De Porto Trombetas, Pa.**. Dissertação de Mestrado Universidade de São Paulo, São Paulo 2012.
- ARASHI, H.; ISHIGAME, M. *Phys. Stat. Sol.* v.71; p.313; 1982.
- ARASHI, H. YAGI, T.; AKIMOTO, S. *J. Am. Ceram. Soc.* v.74, p.520; 1991.
- ASTM C1322 - **Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics. (2010)**
- ASTM F-1873-98, **Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide polycrystal(Y-TZP) for surgical implant applications**. p.1349-1351;1998.
- BARSOUM, M. W., **Fundamentals of Ceramics**, the Mc Graw-Hill Companies Inc., 1997.
- BIRRER, N. M. R. **Materiales Cerámicos del Sistema Mullita Zircônia Zircón; Propiedades Mecánicas, de Fractura y Comportamiento Frente al Choque Térmico**. Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 2009.
- BÜHLER-ZEMP, P.; VÖLKEL, T. **IPS e.max ZirCAD Scientific Documentation**. AG, I. V. Liechtenstein 2005.
- CATTANI-LORENTE, M. **Low Temperature Degradation of a Y-TZP Dental Ceramic**. *Acta Biomaterialia*, v. 7, p. 858-865, 2011.

- CARDEN R. A. **Changing Direction In Dentistry:Full-Contour Zircônia.** *J Dent Technol*:14-16. 2011
- COFFEY, J. P. et al. **Influence of Contraction Mismatch and Cooling Rate on Flexural Failure of PFM Systems.** *J Dent Res*, v. 67, n. 1, p. 61-5, Jan 1988.
- CHAIYABUTR Y., MCGOWAN S., PHILLIPS K.M, KOIS J.C, GIORDANO R.A. **The Effect of Hydrofluoric Acid Surface Treatment and Bond Strength of a Zircônia Veneering Ceramic.** *The Journal of Prosthet Dentist.*; 100(3): 195-202. 2008
- CHANG, E., CHANG, W.J., WANG, B.C. and YANG, C.Y., **“Plasma Spraying of Zircônia - Reinforce Hydroxyapatite Composite Coatings on Titanium”**, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, Vol. 8, pp. 201-211, 1997.
- CASTRO, A. C. D. **Determinação Quantitativa de Fases e m $ZrO_2 - MgO - Y_2O_3$ Utilizando o Método de Rietveld.** Dissertação de Mestrado Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007
- COELHO A., **Users Manual Topas Academic - Versão 4.1, BRUKER**, 36 p., 2007.
- CONNOLLY, J. R. **Introduction to X-Ray Powder Diffraction.** 2007. Disponível em: <<http://epswww.unm.edu/xrd/xrdclass/01-XRD-Intro.pdf> >. Acesso em: 1 nov.2014
- CONRAD, H. J.; SEONG, W. J.; PESUN, I. J. **Current Ceramic Materials and Systems With Clinical Recommendations: A Systematic Review.** *J Prosthet Dent*, v. 98, n. 5, p. 389-404, Nov 2007.
- CHEARY R. W., COELHO A. A., CLINE J. P., **Fundamental Parameters Line Profile Fitting In Laboratory Diffractometers**, *Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology*, v. 109, nº 1, 2004, p. 1 – 25.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. **Low-Temperature Degradation of Zircônia and Implications for Biomedical Implants.** *Annual Review of Materials Research*, v. 37, n. 1, p. 1-32. ISSN 1531-7331 / 1545-4118, 2007
- CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction.** USA: ADDISON-WESLEY PUBLISHING COMPANY, Inc., 1956

- DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. **Influence of Surface Finish and Residual Stresses on the Ageing Sensitivity of Biomedical Grade Zircônia**. *Biomaterials*, v. 27, n. 10, p. 2186-2192, 2006. ISSN 01429612.
- DENRY I., KELLY J.R. **State of the Art of Zircônia for Dental Applications**. *Dent Mater.* 24(3):299-307. 2008
- ELIAS, C. N.; LOPES, H. P. **Materiais Dentários Ensaio Mecânicos**. São Paulo: Livraria Editora Santos,. ISBN 978-85-7288-636-9. 2007
- ELSHAZLY, E. S.; ALI, M. E.-S.; EL-HOUT, S. M. **Alumina Effect on the Phase Transformation of 3Y-TZP Ceramics**. *J. Mater. Sci. Technol.*, v. 24, n. 6, p. 873-877, 2008.
- EVANS, A.G., HEUER, A. H.; **Transformation Toughening in Ceramics: Martensitic Transformation in Crack –TIP Stress Fields**. *J Americ. Ceram. Soc.* v.63, n.5, p.241-248, 1980.
- FISCHER, J. et al. **Impact of Thermal Properties of Veneering Ceramics on the Fracture Load of Layered Ce-TZP/A Nanocomposite Frameworks**. *Dent Mater*, v. 25, n.3, p. 326-30, Mar 2009.
- FISCHER, J. et al. **Impact of Thermal Misfit on Shear Strength of Veneering Ceramic/Zircônia Composites**. *Dent Mater*, v. 25, n. 4, p. 419-23, Apr 2009.
- FRANCISCO, M. G. **Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina Contendo Ítrio (Y-TZP) Após Aplicação de Cerâmica**, 89. Tese de Doutorado Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté - SP. 2009
- GARVIE, R.C. **Thermodynamic Analysis of the Tetragonal to Monoclinic Transformation in a Constrained Zircônia Microcrystal. Part 2: In the Presence Of An Applied Stress**. *J Materials Science*, v.20, p.3479-3486, 1985.
- GERMAN, M.R.; **Powder Metallurgy Science**. 2nd. Ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
- GROZA, J. R. **Nanocrystalline Powder Consolidation Methods**. In Koch, C. C. **Nanostructured Materials: Processing, Properties And Potential Applications**. New York: William Andrew Publishing/Noyes, p. 115–178. 2002
- GUERRA C.M.F., NEVES C.A.F., DE ALMEIDA E.C.B., VALONES M.A.A., GUIMARAES R.P. **Estágio Atual das Cerâmicas Odontológicas**. *Int J Dent.*; 6(3):90-95. 2007
- GUO, X. **Low Temperature Degradation Mechanism of Tetragonal Zircônia Ceramics in Water: Role of Oxygen Vacancies**, *Solid State Ionics* 112, p. 113-116. (1998)

- GUO, X, **On the Degradation of Zircônia Ceramics During Low-Temperature Annealing in Water or Water Vapor**, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60, p.539-546. 1999
- GUPTA, T. K., LANGE, F. F., BECHTOLD, J. H. **Effect of Stress-Induced Phase Transformation on Properties of Polycrystalline Zircônia Containing Metastable Tetragonal Phase**. J. Mater. Sci., 13, p. 1464-1470. 1978
- HIRANO, M.; WATANABE, S.; KATO, E.; MIZUTANI, Y.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y. **Fabrication Electrical Conductivity and Mechanical Properties 132 Of Sc₂O₃-Doped Tetragonal Zircônia Ceramics**. Solid State Ionics, v.111, n.1, p.161-169, 1998.
- <http://www.manutencaoesuprimentos.com.br/conteudo/6455caracteristicas-da-zircônia>. Disponível em Agosto de 2014.
- <http://www.zirkonzahn.com/pt/zircônia-prettau>. Disponível em Agosto de 2014
- KAHN, H. **DIFRAÇÃO DE RAIOS X**. 2004a. disponível em:<http://www.angelfire.com/crazy3/qfl2308/1_multipart_xf8ff_2_difracao.pdf>. acesso em: 21 jul. 2014
- KELLY R, DENRY I. **Stabilized Zircônia as a Structural Ceramic: An Overview**. Dent Mater. 24(3):289-298. 2008
- KG, V. Z. H. R. G. C. **VITA In-Ceram YZ Working Instructions**. KG, V. Z. H. R. G.C. Germany 2012.
- KHO, K. A.; YANG, J. **Lattice Parameters, Tetragonality (C/A) and Transformability of Tetragonal Zircônia Phase in Plasma-Sprayed ZrO₂-Er₂O₃ Coatings**. Materials Letters, v.31, p.23-27, 1997.
- KINA, S. **Cerâmicas dentárias**. R. Denta.l Press. Estét., v. 2, n. 2, p. 112-128, 2005.
- KISI, E. H.; HOWARD, C. J. **Crystal Structure of Zircônia Phases and Their Inter-Relation**. Key Engineering Materials. v. 153-154, p.1-36, 1998.
- KOUROUKLIS, G. A. E.; LIAROKAPIS, **Journal Am. Ceram. Soc.**; v.78, p.445, 1995.
- KOUTAYAS SO, VAGKOPOULOS T, PELEKANOS S, KOIDIS P, STRUB JR. **Zircônia Indentistry:Part 2. Evidence-Based Clinical Breakthrough**. Eur J Esthet Dent.; 4(4):348-380. 2009
- LAWN, B. R. et al. **Materials Design of Ceramic-Based Layer Structures for Crowns**. JDent Res, v. 81, n. 6, p. 433-8, Junho, 2002.

- LAWN, B. R. et al. **Overview: Damage in Brittle Layer Structures from Concentrated Loads.** Journal of materials research, v. 17, n. 12, p. 3019-3036, 2002.
- LAWSON, S. **Environmental Degradation of Zircônia Ceramics.** Journal Of The European Ceramic Society, v. 15, 1995.
- LI, J. F., WATANABE, R., **Phase Transformation in Y2O3-ParriallyStabilizedZrO2 Polycrystals of Various Grain Size during Low-Temperature Aging in Water.** J. Am. Ceram. Soc. 81 [10] p. 2687-91. 1998.
- LUO J, ADAK S, STEVENS R. **Microstructure Evolution and Grain Growth in the Sintering Of 3Y-TZP Zircônia.** J Mater Sci.; 33:5301-5309 1998
- LUO J., STEVENS R.: „**Porosity-Dependence of Elastic Moduli and Hardness of 3Y-TZP Ceramics**”, Ceram. Int., 25,, 281-286, 1999
- LUGHI, V.; SERGO, V. **Low Temperature Degradation -Aging- of Zircônia: A Critical Review of the Relevant Aspects in Dentistry. Dental Materials,** v. 26, n. 8, p. 807- 820, ISSN 01095641, 2010.
- MALISKA, A. M. Microscopia Eletrônica de Varredura, UFSC, 2002
- MANNHEIMER, W.A., Microscopia dos Materiais uma Introdução, 2002.
- MARCHACK, B. W. et al. **Customization Of Milled Zircônia Copings for All-Ceramic Crowns: A Clinical Report.** J Prosthet Dent, v. 99, n. 3, p. 169-73, Mar 2008
- MARTINS, L. M. **Comportamento Biomecânico das Cerâmicas Odontológicas.** Cerâmica, São Paulo, v. 56, n. 338, p. 148-155, Abr./Junho 2010.
- MCLAREN, E. A. **All-Ceramic Alternatives to Conventional Metal-Ceramic Restorations.** Compend Contin Educ Dent, v. 19, n. 3, p. 307-8, 310, 312 passim; quiz 326, Mar 1998.
- MCLEAN, J. W. K., M.L. **High-strenght ceramics:** Quintessence Int. 18: 97-106 p. 1987.
- MELO, A. S. D. M. **Caracterização Microestrutural de Zircônia Micro e Nanoparticulada e Análise das Propriedades Mecânicas em Próteses Usinadas em CAD/CAM.** Dissertação de Mestrado Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2010.
- MINEIRO, S. L. **Processamento e Caracterização Física e Mecânica de Cerâmicas de Zircônia-Ítria Total e Parcialmente Nanoestruturadas. 2008. 198 F.** Tese (Doutorado em Engenharia e Tecnologias Espaciais) -

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, Ministério da Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2008.

MUMFORD, G. **The Porcelain Fused To Metal Restoration**. Dent Clin North Am, v.23, p. 241-9, Mar 1965.

MONTANARO L.: **At All, Porous Alumina and Zircônia Bodies Obtained by a Novel Gel-Casting Process**, Proc. 32nd Int. Conf. & Expo. on Advanced Ceramics and Composites, Daytona Beach (FL), USA, 2008.

MUKAEDA, L. E. **Effect of ph and Fluoride on Behavior of Dental ZrO₂ Ceramics in Artificial Saliva**. Materials Science Forum, v. 660-661, p. 879-884, 2010.

NBR 6220, **Material refratário denso – Determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida**, ABNT, 1996.

NORMAN, C.J. **Dehydration Of Hydrous Zircônia With Nethanol**. J. la. Ceram. Soc. 71 (4): C190-191, 1986.

NONO, M. C. A. **Cerâmicas à Base de Zircônia Tetragonal Policristalina do Sistema Ceo₂-Zro₂ (Ce-TZP)**. Tese (Doutorado) - ITA-CTA, S.J.Campos. 1990.

NOORT, R. V. **Introdução aos MATERIAIS DENTÁRIOS**, trad. Luiz Narciso Baratieri – 2ªed. – Porto alegre: Artmed, 2004.

OHTAKA, O.; YAMANAKA T.; KUME, S.; HARA, N.; ASANO, H.; IZUMIE, F. **Proc. Japan Acad. Ser. B**, v. 66, p. 193, 1990.

PALMEIRA, A. A. **Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃**. Tese de Doutorado Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP. 2012.

PECHARSKY, V. K.; ZAVALIJ, P. Y. **Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials**. 2. Springer Science+Business Media, 2009. ISBN 978-0-387-09578-3. 2009

PINHEIRO, T. B. **Processamento e Caracterização da Microestrutura e de algumas Propriedades Mecânicas da Zircônia Parcialmente Estabilizada com Ítria e da Parcialmente Estabilizada com Magnésia**. Dissertação de Mestrado Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Rio de Janeiro, 2008.

PORTER, D. A. & EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. Chapman & Hall, 2º Edition, 1992.

- RAIGRODSKI AJ, HILLSTEAD MB, MENG GK, CHUNG K-H. **Survival and Complications Of Zircônia-Based Fixed Dental Prostheses: A Systematic Review.** J Prosthet Dent. 107(3):170-177. 2012;
- RAPTIS, N. V.; MICHALAKIS, K. X.; HIRAYAMA, H. **Optical Behavior of Current Ceramic Systems.** Int J Periodontics Restorative Dent, v. 26, n. 1, p. 31-41, Feb 2006.
- REED, J. S., **Principles of Ceramics Processing**, John Wiley & Sons, 1995
- ROCHA. A. M. **Resistência dos Materiais**, Volume 1, Editora científica, 1974.
- RUPP, B. **Crystallography 101 an Introductory Course by Bernhard Rupp.** 2005. Disponível em: < <http://www.ruppweb.org/Xray/101index.html> >. Acesso em: 21 junho, 2014.
- SANTOS, C. D.; ELIAS, C. N. **Comparação das Propriedades e Biocompatibilidade de Blocos de Zircônia Nacionais e Importados para Uso em Prótese Dentárias.** Rev. Bras. Implant, v. 13, n. 3, p. 13-16, 2007.
- SANTOS, H. E. S. **Propriedades Mecânicas da Zircônia Tetragonal Policristalina Estabilizada por Ítria Submetida à Degradação Hidrotérmica, 2012**, (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2012.
- SANTOS, S. A. S. **Sinterização do SiC Aditivado com Pós Nanométricos De Al_2O_3 - Y_2O_3 .** 2011. 131 f. Dissertação (Mestrado em Ciências dos Materiais) - Departamento de Ciência e Tecnologia, Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2011.
- SCHERRER, S. S. et al. **Failure Analysis of Ceramic Clinical Cases Using Qualitative Fractography.** Int J Prosthodont, v. 19, n. 2, p. 185-92, Mar-Apr 2006.
- SHELBY, D. S. **Practical Considerations And Design Of The Porcelain Fused To Metal.** J Prosthet Dent, v. 12, n. 3, p. 542-548, 1962.
- SHULMAN, H. S., RYAN M..J., BAXTER N.I., BROWN I.W.M. **Zirconia Toughened Alumina (ZTA) – Optimisation of the Toughening Mechanism.** Journal of the Australasian Ceramic Society, Vol. 34, no. 2, p. 127-31 ,1998.
- SPEAKMAN, S. A. **Basics Of X-Ray Powder Diffraction. Massachusetts USA.** Disponível em:< [http://prism.mit.edu/xray/Basics %20of%20XRay%20Powder%20Diffraction.pdf](http://prism.mit.edu/xray/Basics%20of%20XRay%20Powder%20Diffraction.pdf) >. 2011
- SILVA, N. R. F. A. et al. **Performance of Zircônia for Dental Healthcare.** Materials, v. 3, n. 2, p. 863-896, 2010. ISSN 1996-1944.

- STEVENS, R. **An Introduction to Zircônia: Zircônia and Zircônia Ceramics.** [S.L.]. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.
- STUBICAN, V. S.; HINK, R. C.; RAY, S. P. **Phase Equilibriums and Ordering in the System Zircônia-Ytria.** In: Journal Of The American Ceramic Society. Vol 61, n.1-2,(17-21) 1978
- SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. **Uniaxial Stress Behaviour of Y-TZP.** Journal of Materials Science, v. 28, p. 5949-5952, 1993.
- SWAIN M.V. **Unstable Cracking (Chipping) of Veneering Porcelain on All-Ceramic Dental Crowns and Fixed Partial Dentures.** Acta Biomaterialia.;5(5):1668-1677. 2009
- SUBBARAO E. C., **In Advances in Ceramics V. 3, Science and Tecnology of Zircônia I,** ed. A. H. Heuer, L. W. Hobbs, Am. Ceram. Soc., Columbus, Ohio p. 1-24. 1981
- TASKONAK, B. et al. **The Effects of Viscoelastic Parameters on Residual Stress Development in a Zircônia/Glass Bilayer Dental Ceramic.** Dent Mater, v. 24, n. 9, p. 1149-55, Sep 2008.
- TOBY, B. H. R **Factors In Rietveld Analysis: How Good Is Good Enough Powder Diffraction,** v. 21, n. 01, p. 67-70,. ISSN 0885-7156 / 1945-7413. 2012
- THOMPSON, J. Y. et al. **Fracture Surface Characterization of Clinically Failed Allceramic Crowns.** J Dent Res, v. 73, n. 12, p. 1824-32, Dec 1994.
- UMERI, A. **Study of Zircônia'S Ageing for Applications in Dentistry.** Tese de Doutorado Università degli Studi di Trieste 2010
- VAGKOPOULOS T, KOUTAYAS SO, KOIDS P, STRUB JR. **Zircônia in Dentistry:Part 1. Discovering the Nature of an Upcoming Bioceramic.** Eur J esthet dent.; 4(2);131-151. 2009
- ZOLOTAR, M. S. **Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico.** Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP. 1995
- ZHU, P., LIN, Z., CHEN, G., KIYOHICO, I. Int J Fatigue 26; 1109-14. 2004
- WANG, X. **Phase Transformation in TZP-ZrO₂ Under Local Stress and Numerical Simulation..** Tese de Doutorado 7 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Tübingen. 2010.