



COPPE/UFRJ

CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Fabiana Ribeiro da Silva

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

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Rio de Janeiro
Março de 2010

CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA PARA APLICAÇÕES
ODONTOLÓGICAS

Fabiana Ribeiro da Silva

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

Examinada por:

Prof. Luiz Carlos Pereira, D.Sc.

Prof. Wilson Acchar, Ph.D.

Prof. Rodrigo Sant' Anna de Aguiar dos Reis, D.Sc.

Prof. Telmo Roberto Strohaecker, D. Sc.

Prof. Célio Albano da Costa Neto, Ph.D.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL
MARÇO DE 2010

Silva, Fabiana Ribeiro da
Caracterização de Zircônia Estabilizada por Ítria
para Aplicações Odontológicas/Fabiana Ribeiro da
Silva. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2010.

XIX, 139 p.: il.; 29,7 cm.

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2010.

Referências Bibliográficas: p. 116-136.

1. Tenacidade à fratura. 2. Zircônia. 3. Prótese
Dentária. I. Pereira, Luiz Carlos. II. Universidade Federal
do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Nada se sabe...

...tudo se imagina.

Fernando Pessoa

“Nós somos do tamanho dos nossos sonhos.”

Fernando Pessoa

DEDICATÓRIA

À Deus,
pela luz que abre os meus olhos todas as manhãs.

Aos meus pais,
por me presentearem com a vida e pelo apoio e incentivo constante

As minhas avós (*in memoriam*) que se foram antes da conclusão de meu curso, mas de onde elas estiverem sei que estão muito felizes com esta conquista.

AGRADECIMENTOS

Ao meu orientador Prof. Dr. Luiz Carlos Pereira pelos ensinamentos durante todos estes anos.

Aos professores do Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais COPPE/UFRJ pelos ensinamentos na área de Engenharia.

Ao meu grande amigo Prof. Rodrigo Sant'Anna A. dos Reis por ser o meu eterno professor de Materiais Dentários. Foi me espelhando em você que tudo começou. Em 1996 você despertou em mim a vontade de seguir o caminho nesta bela e importante área da Odontologia. Obrigada por continuar me acompanhando nesses 14 anos.

Ao professor Tsuneharu pelos ensinamentos na área da cerâmica e pela grandiosa ajuda em todos os momentos que precisei. Sou sua fã!

Ao querido professor Wilson Acchar que acreditou no meu projeto e colaborou de forma excepcional na realização do meu trabalho. Muito obrigada por tudo.

Ao professor Célio Albano por permitir a utilização dos equipamentos do seu laboratório para realização de alguns ensaios e pela boa vontade e disposição que sempre me recebeu.

Ao técnico e amigo Laércio Rosignoli Guzela por estar sempre pronto para ajudar a solucionar qualquer problema.

Aos técnicos de Laboratório: Robson, Jackson, Evaldo, Roberto, Osvaldo e João pela colaboração de sempre.

Ao colega Cláudio Vasconcellos pela enorme boa vontade com que me recebeu e pela ajuda na confecção dos corpos de prova.

Ao colega George, aluno de Doutorado (COPPE/UFRJ), pelo carinho e pela ajuda no ensaio de Difração de Raios-X. Muito Obrigada!

Ao amigo Rodrigo Pinto (Dentsply Brasil) pela ajuda nos cálculos estatísticos. Não tenho palavras que agradeçam tudo que você fez por mim.

Aos meus irmãos (Flavinha e Fabinho) pelo apoio e incentivo que sempre me foi dado. Amo vocês dois!

Ao meu amigo que se tornou meu noivo Johnny um agradecimento mais que especial. Você que participou efetivamente neste último ano de meu doutorado sempre me apoiando com muita compreensão e paciência. Peço desculpas pela minha ausência e prometo suprir tudo após a defesa. TE AMO!

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

CARACTERIZAÇÃO DE ZIRCÔNIA ESTABILIZADA POR ÍTRIA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

Fabiana Ribeiro da Silva

Março/2010

Orientador: Luiz Carlos Pereira

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

O objetivo deste estudo foi avaliar a influência das condições de sinterização (tempo e temperatura) nas propriedades mecânicas e microestruturais de uma zircônia estabilizada por ítria. Para tanto utilizou-se seis blocos pré-sinterizados de zircônia estabilizada por ítria da marca Cercon (Dentsply Degudent, Hanau, Alemanha) e estes foram divididos aleatoriamente em 3 grupos. Os blocos pertencentes ao grupo 1 foram sinterizados sob as condições preconizada pelo fabricante (1350°C durante 6 horas), os do grupo 2 foram sinterizados sob 1500°C durante 6 horas e os do grupo 3 sob a mesma temperatura do grupo 2, porém sob um tempo maior (11,5 horas). Todos os blocos foram devidamente usinados e polidos e originaram corpos de prova que foram submetidos aos seguintes ensaios: medição da densidade e porosidade aparente, difração de raios-X, avaliação do tamanho de grão, resistência mecânica à flexão, medição de dureza, avaliação da tenacidade à fratura e análise fractográfica. Foi possível observar que as condições de sinterização influenciaram nas propriedades mecânicas e microestruturais da zircônia estabilizada por ítria e que as três condições de sinterização analisadas neste estudo aparentam permitir que o material em questão desempenhe sua função clínica.

Abstract of Thesis presented to COPPE/UFRJ as a partial fulfillment of the requirements for the degree of Doctor of Science (D.Sc.)

STABILIZED ZIRCONIA BY YTTRIA CHARACTERIZATION TO DENTISTRY APPLICATIONS

Fabiana Ribeiro da Silva

March/2010

Advisor: Luiz Carlos Pereira

Department: Metallurgical and Materials Engineering

The aim of this study was to evaluate the influence of sintering conditions (time and temperature) on mechanical properties and microstructure of stabilized zirconia by yttria. To do so, six blocks of pre-sintered of stabilized zirconia by yttria were used by DeguDent Dentsply, Germany (Cercon), which were randomly divided into 3 groups. The blocks belonging to group 1 were sintered under the recommended conditions by the manufacturer (1350°C for 6 hours). The blocks of group 2 were sintered under 1500°C for 6 hours. The blocks of Group 3 were sintered under the same temperature in group 2, however it took a longer time (11.5 hours). All the blocks were properly machined and polished and resulted in specimens that underwent the following tests: density and porosity, X-ray diffraction, grain size, flexural strength, Vickers hardness, fracture toughness and fractography. It was observed that the sintering conditions influenced the mechanical properties and microstructure of stabilized zirconia by yttria. The three sintering conditions analyzed in this study allow the material to perform its clinical function.

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS

LISTA DE TABELAS

LISTA DE SIGLAS E ABREVIACÕES

RESUMO

SUMMARY

1	INTRODUÇÃO	01
2	REVISÃO DA LITERATURA	03
2.1	MATERIAIS CERÂMICOS.....	03
2.2	DEFEITOS ESTRUTURAIS NAS CERÂMICAS.....	04
2.3	ZIRCÔNIA	06
	2.3.1 Zircônia Monoclínica.....	08
	2.3.2 Zircônia Tetragonal.....	09
	2.3.3 Zircônia Cúbica.....	10
2.4	EQUILÍBRIO DA FASE BINÁRIA.....	12
	2.4.1 Zircônia Pura	12
2.5	ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA COM ÍTRIA.....	14
2.6	TRANSFORMAÇÃO DE FASE (TETRAGONAL – MONOCLÍNICA)	16
2.7	MICROTRINCAS.....	18
2.8	FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DE FASE TETRAGONAL	19
2.9	SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS	20
	2.9.1 Sinterização via Estado Sólido.....	21
2.10	CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS À BASE DE ZIRCÔNIA.....	22
	2.10.1 Sistema Slip-Cast (In-Ceram Zircônia).....	23
	2.10.2 Sistema CAD/CAM (Computer Aided Designer/Computer Aided.....	25
	2.10.2.1 Sistema Procera All Zirkon	25
	2.10.2.2 Sistema Cerec.....	28
	2.10.2.3 Sistema ZirkonZahn	30
	2.10.2.4 Sistema Ceramill	31
	2.10.2.5 Sistema Cubo.....	33
	2.10.2.6 Sistema Lava	33

	2.10.2.7 Sistema Cercon.....	34
2.11	PROPRIEDADE MECÂNICA DAS CERÂMICAS	39
	2.11.1 Módulo de Elasticidade	39
	2.11.2 Dureza	39
	2.11.3 Resistência à Flexão	43
	2.11.4 Fratura Frágil das Cerâmicas	46
	2.11.5 Influência da Porosidade nas Propriedades Mecânicas	47
	2.11.6 Mecânica da Fratura	49
	2.11.7 Ensaio de Tenacidade à Fratura em Material Cerâmico.....	51
	2.11.8 Técnica para Determinação da Tenacidade à Fratura por Identação Vickers	53
	2.11.9 Geometria das Trincas	53
3	PROPOSIÇÃO	57
4	MATERIAIS E MÉTODOS	58
4.1	DIVISÃO DOS GRUPOS	58
	4.1.1 Caracterização dos Blocos de Zircônia (Cercon).....	58
4.2	SINTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP'S).....	58
4.3	CONFECÇÃO DOS CORPOS DE PROVA (CP'S).....	62
4.4	AVALIAÇÃO FÍSICA E MICROESTRUTURAL.....	65
	4.4.1 Medição da Densidade e Porosidade Aparente.....	65
	4.4.2 Difração de Raios-X.....	66
	4.4.3 Avaliação do Tamanho de Grão.....	67
	4.4.3.1 Técnica de Ataque Térmico para revelar a Microestrutura	67
	4.4.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	69
	4.4.3.3 Técnica Quantitativa para Análise de Tamanho de Grão ..	69
4.5	TÉCNICAS PARA AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	70
	4.5.1 Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão	70
	4.5.2 Medição de Dureza.....	73
	4.5.3 Avaliação de Tenacidade à Fratura	74
4.6	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	75
4.7	ANÁLISE ESTATÍSTICA	77
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	78
5.1	CHARACTERIZAÇÃO DO BLOCO CERCON.....	78
	5.1.1 Difração de Raios-X.....	78
	5.1.2 Contração dos Blocos durante a Sinterização.....	82

	5.1.3	Medição de Densidade e Porosidade Aparente	82
	5.1.4	Avaliação de Tamanho de Grão	84
5.2		PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	91
	5.2.1	Resistência à Flexão	91
	5.2.1.1	Análise de Weibull	95
	5.2.2	Medição de Dureza	96
	5.2.3	Tenacidade à Fratura	98
	5.2.3.1	Metodologia de Ensaio	98
	5.2.3.2	Geometria das Trincas	100
	5.2.3.3	Determinação da Equação Específica para obtenção de K _{IC} pelo Método de Identação	100
	5.2.4	Análise da Fratura	104
5.3		ANÁLISE FRACTOGRÁFICA	108
6		CONCLUSÕES	113
7		SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	115
8		REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	116
9		ANEXOS	137

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1	Relação entre tensão de ruptura e a localização dos defeitos em uma cerâmica estrutural de Si_3N_4	4
FIGURA 2	Temperaturas de transformação de fase da zircônia.....	8
FIGURA 3	Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.....	9
FIGURA 4	Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.....	10
FIGURA 5	Estrutura cristalina da zircônia cúbica	11
FIGURA 6	Diferentes estruturas cristalinas da ZrO_2 (cúbica, tetragonal e monoclinica).....	11
FIGURA 7	Diagrama de fases para o óxido de zircônio dopado com óxido de Ítrio.....	15
FIGURA 8	As setas azuis indicam a atuação de componentes compressivos após a mudança de fase da zircônia (tetragonal (t) → monoclinica (m))	18
FIGURA 9	Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclinica transformada e a ponta da trinca.....	18
FIGURA 10	Representações esquemáticas dos três estágios de sinterização e a conseqüente retração linear durante as etapas de sinterização .	21
FIGURA 11	Gráfico comparativo entre alguns sistemas cerâmicos utilizados em odontologia.....	23
FIGURA 12	Aplicação da barbotina sobre o troquel (a), aspecto após sinterização (b), demonstração da infiltração com vidro fundido (c), núcleo In-Ceram após infiltração com vidro (d) e coroa In-Ceram revestida com cerâmica Vitadur Alpha (e)	24
FIGURA 13	Scanner Procera (a) e o troquel posicionado para leitura (b).....	25
FIGURA 14	Imagem tridimensional do núcleo posicionado sobre o troquel.....	26
FIGURA 15	Etapas para obtenção do núcleo Procera, onde a seta de cor roxa (D) corresponde às etapas realizadas pelo dentista, a verde (T) as realizadas por um técnico e as azuis (L) pelo laboratório da central de produção	27
FIGURA 16	Sistema Cerec.....	28
FIGURA 17	Fresagem do Sistema Cerec	29
FIGURA 18	Blocos utilizados no sistema Sirona Cerec	29
FIGURA 19	Operador fresando manualmente.....	30
FIGURA 20	Unidade fresadora do sistema ZirkonZahn e seu forno	31
FIGURA 21	Unidade fresadora do sistema Ceramill.....	32

FIGURA 22	Imagem do forno do sistema Ceramill	32
FIGURA 23	Instalações do Sistema Cubo em São Paulo.....	33
FIGURA 24	Unidade Fresadora do Sistema Lava	34
FIGURA 25	A infraestrutura encerada sendo fixada na grade em B aspersão de pó de prata para facilitar a leitura ótica.....	35
FIGURA 26	Bloco de zircônia (a) e o processo de fresagem (b)	35
FIGURA 27	MEV da zircônia fresada (parcialmente sinterizada) e após sinterização final. Notar maior aproximação dos grãos aumentando a densidade do material	36
FIGURA 28	Estrutura pronta para aplicação da cerâmica de recobrimento estético	36
FIGURA 29	Digitalização do troquel de gesso por um leitor ótico.....	37
FIGURA 30	Infraestrutura indo ao forno para sinterização.....	37
FIGURA 31	Contração da Infraestrutura após sinterização	38
FIGURA 32	Ilustração esquemática de uma fratura produzida pelo sistema de impressão Vickers, com carga máxima P, mostrando as dimensões características c e a do prolongamento das trincas radial/mediana e impressão de dureza respectivamente	42
FIGURA 33	Força cisalhante e diagramas de momento de flexão para uma viga ensaiada em teste de flexão a 4 pontos	45
FIGURA 34	Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente.....	48
FIGURA 35	Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio em temperatura ambiente	48
FIGURA 36	Distribuição de tensão na ponta da trinca.....	50
FIGURA 37	Modos de Fratura.....	50
FIGURA 38	Corpo de Prova para ensaio de Tenacidade à Fratura tipo Chevron	52
FIGURA 39	Comparação das geometrias das trincas de Palmqvist (b) e radial-mediana (a) produzidas por um penetrador Vickers	54
FIGURA 40	Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do Grupo 1	59
FIGURA 41	Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do Grupo 2	60
FIGURA 42	Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do Grupo 3	61
FIGURA 43	Dimensões do corpo de prova utilizado neste estudo. L= 40 mm, B= 4 mm, W= 3mm e o comprimento total da barra foi de 45mm ..	63

FIGURA 44	Geometria do cp utilizado neste estudo para realização dos ensaios (unidades em mm)	64
FIGURA 45	Fluxograma de divisão das barras para realização de cada ensaio.	64
FIGURA 46	Posicionamento padronizado das linhas traçadas em cada imagem para obtenção do valor médio de tamanho de grão	70
FIGURA 47	Configuração do dispositivo para Ensaio de Flexão a 4 pontos e corpo de prova posicionado no dispositivo para realização do ensaio	71
FIGURA 48	Desenho esquemático do sistema IF produzido por um indentador Vickers	75
FIGURA 49	Difração de Raios-X da superfície sinterizada dos três grupos G1 (a), G2 (b) e G3 (c).....	79
FIGURA 50	Distribuição dos valores de tamanho de grão encontrados nos três grupos G1, G2 e G3.....	84
FIGURA 51	Grupo 1. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1250	86
FIGURA 52	Grupo 1. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1200 °C	87
FIGURA 53	Grupo 1. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1150 °C	87
FIGURA 54	Grupo 2. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1400 °C.....	88
FIGURA 55	Grupo 2. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1350 °C	88
FIGURA 56	Grupo 2. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1300 °C	89
FIGURA 57	Grupo 3. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1400 °C	89
FIGURA 58	Grupo 3. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1350 °C	90
FIGURA 59	Grupo 3. Amostra 1. Temperatura de ataque: 1300 °C	90
FIGURA 60	Gráfico representativo do ensaio realizado	92
FIGURA 61	Gráfico de Weibull dos resultados de resistência à flexão dos três grupos estudados (G1, G2 e G3).....	95
FIGURA 62	Característica da Impressão Vickers utilizado neste trabalho.....	97
FIGURA 63	Comparação dos valores de tenacidade à fratura obtidos através da utilização de Equações distintas	102
FIGURA 64	Imagem da Propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo 1 – Intergranular e intragranular	105
FIGURA 65	Imagem da Propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo 2- Intergranular e intragranular	105
FIGURA 66	Imagem da Propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo 3 – Intergranular e intragranular	106
FIGURA 67	Imagem da extremidade da trinca (Grupo 1)	107

FIGURA 68	Imagem da extremidade da trinca (Grupo 2)	107
FIGURA 69	Imagem da extremidade da trinca (Grupo 3)	108
FIGURA 70	Origem da fratura para amostra do Grupo 3: Aglomerado.....	109
FIGURA 71	Origem da fratura para amostra do Grupo 2: Poro	109
FIGURA 72	Origem da fratura para amostra do Grupo 1: Irregularidade na borda de superfície de tração e pequenos agregados.....	110
FIGURA 73	Imagem referente a forma e tamanho dos poros/defeitos encontrados no grupo G1	111
FIGURA 74	Imagem referente a forma e tamanho dos poros/defeitos encontrados no grupo G2	112
FIGURA 75	Imagem referente a forma e tamanho dos poros/defeitos encontrados no grupo G3	112

LISTA DE TABELAS

TABELA 1	Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio.....	13
TABELA 2	Alguns sistemas cerâmicos que utilizam Zircônia em sua composição.....	16
TABELA 3	Valores de Módulo de Elasticidade de alguns materiais cerâmicos	39
TABELA 4	Escala de Mohs.....	40
TABELA 5	Metodologia aplicada para ensaio de dureza em cada material	41
TABELA 6	Equações utilizadas para determinação de K_{IC}	55
TABELA 7	Resumo das Condições de sinterização para cada grupo	62
TABELA 8	Temperaturas utilizadas para ataque térmico nos três grupos.....	68
TABELA 9	Percentual de fases cristalinas encontrada para os 3 grupos analisados.....	80
TABELA 10	Percentual de fase cristalina de cerâmicas de marcas comerciais distintas disponíveis no mercado	81
TABELA 11	Análise Comparativa de contração dos blocos após a sinterização	82
TABELA 12	Valores de densidade de Archimedes e Porosidade Aparente para os três grupos (G1, G2 e G3).....	83
TABELA 13	Valores Médios de Tamanho de grão para G1, G2 e G3.....	85
TABELA 14	Valores Médios de Resistência à Flexão (MPa) encontrados para os três grupos (G1, G2 e G3).....	92
TABELA 15	Valores encontrados para Dureza Vickers nos três grupos (G1, G2 e G3).....	96
TABELA 16	Valores médios de tenacidade à fratura e desvio-padrão obtidos através da utilização da Equação de Antis <i>et al.</i> (1981) (Equação 7), da Equação de CASSELAS <i>et al.</i> (1997) (Equação 8) e da Equação Universal (Equação 11).....	98

LISTA DE ABREVIÇÕES E SIGLAS

A	Tamanho da diagonal em mm
Å	Angström
a	Semi-diagonal da impressão Vickers
a _c	Comprimento crítico do defeito
c	Comprimento da trinca
cp	Corpo de prova
cp's	Corpos de prova
DT	Ensaio de torção Dupla
E	Módulo de elasticidade
EDS	Espectroscopia Dispersiva de Energia
g/cm ³	grama por centímetro cúbico
GPa	Gigapascal
H	Dureza
H _v	Dureza Vickers
H _{v_n}	Dureza Vickers obtida pela indentação n
K	Fator de intensidade de tensões
KW	Quilowatts
l	Comprimento da trinca
L	Vão Externo
Li	Comprimento das linhas usadas pelo método quantitativo
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mm	milímetro
mm ³	milímetro cúbico
MPa	Megapascal
N	Newton
n	número de corpos de prova
i	número de interceptos ao longo de Li
P	carga aplicada
P _f	Probabilidade de Fratura
PA	Porosidade Aparente
P _i	Peso imerso
P _u	Peso úmido
P _s	Peso seco
PSZ	Zircônia Parcialmente Estabilizada

TZP	Zircônia Tetragonal Policristalina
S	Resistência Mecânica de viga em flexão
ρ	densidade
ρ	raio de curvatura na extremidade do defeito
rpm	rotações por minuto
s	Distância entre os roletes do suporte para ensaio de tenacidade à fratura
SENB	Ensaio em barra de flexão em três pontos
W	Altura do corpo de prova
ξ	característica da geometria da deformação
σ_c	tensão crítica
μm	micrometro
$^{\circ}\text{C}$	grau Celsius
$^{\circ}\text{C}/\text{min}$	grau Celsius por minuto
σ	Tensão
σ_0	Resistência característica
σ_f	Tensão de fratura
d	deformação

1 INTRODUÇÃO

A estética utilizando cerâmicas odontológicas pode ser considerada uma arte que foi desenvolvida ao longo dos anos por meio de treinamentos e experiências. Sua história tem cerca de 200 anos e se iniciou no século XVIII, quando foi empregada inicialmente para a confecção de próteses totais e de dentes para reproduzir a cor e a translucidez dos elementos naturais. Desde sua introdução na odontologia, as cerâmicas têm merecido atenção e destaque e a principal razão para isso é que dificilmente algum outro material conseguirá reproduzir a beleza e a naturalidade dos dentes (CONCEIÇÃO, 2005).

Com o surgimento das restaurações metalocerâmicas, a cerâmica passou a ser largamente utilizada, tanto na confecção de restaurações unitárias como em próteses fixas de vários elementos. Porém, é observado uma crescente busca de restaurações em que, na parte estética busque-se a perfeição, pois assim, seria possível chegar cada vez mais próximo do aspecto de um dente natural. Para tanto, se torna necessário a substituição de materiais metálicos por outro de aparência com maior similaridade com o elemento dentário (MACLEAN, 1997).

A confecção de restaurações em cerâmica livre de metal tornou-se possível graças ao desenvolvimento da adesão dessas peças protéticas às estruturas dentais e de cerâmicas “reforçadas” através de diversos métodos (maior valor de resistência mecânica e tenacidade).

A tecnologia das cerâmicas odontológicas se desenvolve muito rapidamente no campo das pesquisas e, sendo assim, foi possível a obtenção de um material com excelente estética associada a características fundamentais para aplicabilidade clínica. Dentre estas características podemos citar a biocompatibilidade, a resistência mecânica adequada para restaurações posteriores, a tenacidade à fratura e a translucidez (THOMPSON *et al.*, 2006).

Desde a metade do século passado, a zircônia ou dióxido de zircônio (ZrO_2) tem atraído a atenção de um grande número de pesquisadores devido as suas excelentes propriedades mecânicas (CASELLAS *et al.*, 2001). Estas propriedades permitem sua utilização em aplicações que vão desde ferramentas de corte até sensores de oxigênio.

Na área da saúde, a zircônia é utilizada na confecção de prótese da cabeça do fêmur e na odontologia, vem conquistando uma ampla utilização como alternativa às infra-estruturas protéticas metálicas, fato este que se deve a suas propriedades mecânicas, alta capacidade estética, longevidade clínica, radiopacidade e biocompatibilidade, sendo

considerada atualmente como a melhor opção para infra-estruturas de próteses parciais fixas “*metal-free*” de longa extensão, bem como para coroas unitárias (KELLY, 1997, TOKSAVUL *et al.*, 2004).

Devido a esta ampla utilização da zircônia na área odontológica, várias empresas investiram em sistemas e tecnologias para o processamento desta cerâmica (usinagem e sinterização) e atualmente observa-se no mercado diversas marcas comerciais com similaridades e diferenças entre si.

Neste estudo, será possível conhecer os sistemas à base de zircônia estabilizada por ítria disponíveis no mercado nacional e as alterações microestruturais e mecânicas que podem ocorrer no material quando a condição de sinterização é alterada.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 MATERIAIS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos possuem propriedades desejáveis em aplicações estruturais, tais como a dureza e ponto de fusão altos, estabilidade química e resistência à abrasão, podendo ser empregados em ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes ósseos e restaurações odontológicas. Isso ocorre pela natureza de suas ligações atômicas, de caráter iônico e/ou covalente, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. Simultaneamente, às fortes energias de ligação que mantêm os átomos coesos, também são responsáveis pelo caráter frágil do comportamento mecânico das cerâmicas.

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia mecânica necessária para iniciar e propagar uma trinca no material até que ocorra a sua ruptura (SUNDH e SJÖGREN, 2005). Nas cerâmicas esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos quando comparados aos metais.

A presença de defeitos é decorrente, principalmente, do tipo de processamento utilizado para a obtenção tanto do pó inicial como da cerâmica sinterizada. Nas cerâmicas, este tipo de falha é proveniente de defeitos microestruturais, que podem ser: poros, microtrincas, segundas fases mais frágeis, que atuam diminuindo o valor da resistência mecânica esperada para o material sinterizado (GUAZZATO *et al.*, 2005a).

A principal limitação das cerâmicas está na baixa reprodutibilidade de seus valores de resistência mecânica, devido à relação direta com quantidade e distribuição de defeitos intrínsecos e extrínsecos presentes em sua estrutura e também com as características inerentes de um material frágil. Nestes materiais, as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos geralmente durante o processo de fabricação (poros, inclusões e/ou agregados), acabamento superficial (polimentos) ou durante a sua exposição à ambientes quimicamente agressivos. Entretanto, as trincas podem ser interrompidas ou ter sua velocidade de propagação reduzida se sua energia puder ser absorvida por eventos como o encontro com inclusões, contornos de grão, ou ainda, em uma transformação de fase cristalina na região da ponta da trinca que possa alterar o campo de tensões, sendo este último fenômeno aquele que ocorre nas cerâmicas de zircônia parcial ou totalmente composta pela fase tetragonal (HANNINK, 2000).

2.2 DEFEITOS ESTRUTURAIS NAS CERÂMICAS

Os defeitos presentes na microestrutura de uma cerâmica são altamente deletérios, necessitando assim de um controle rigoroso no processamento desde a obtenção do pó até a fabricação do corpo cerâmico final. Esses defeitos, quando presentes na microestrutura de um material frágil, são responsáveis pelo início das trincas que se propagam pelo material. Os microdefeitos atuam como concentradores de tensões e é possível afirmar que o campo de tensões é amplificado quando o material é submetido a uma tensão externa. Esta amplificação é diretamente proporcional ao tamanho do defeito. Os defeitos superficiais são mais críticos do que os defeitos internos (MARSHALL e RITTER, 1987), como mostram as curvas de tensão de ruptura x tamanho de defeitos (Figura 1).

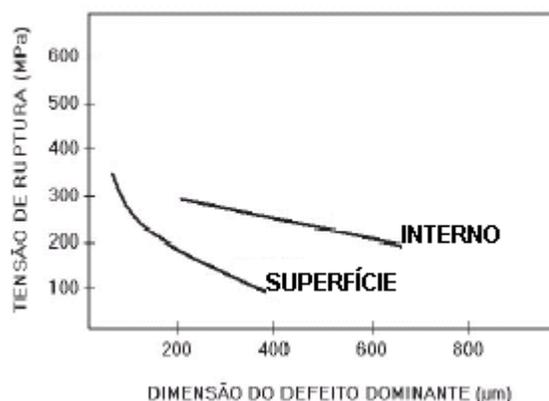


FIGURA 1 – Relação entre tensão de ruptura e a localização dos defeitos em uma cerâmica estrutural de Si_3N_4 . Gráfico extraído e modificado de MARSHALL e RITTER, 1987.

Desta forma, para se ter um aumento da resistência mecânica e da confiabilidade do material é necessário a diminuição do tamanho dos defeitos estruturais (NONO,1990).

Entre os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das cerâmicas podem ser citados aqueles de características:

A) QUÍMICAS:

- Inclusão: está ligada à pureza química do pó. Os pós podem conter inclusões orgânicas e/ou inorgânicas provenientes da matéria-prima ou podem ser adquiridos durante a preparação do pó (EVANS, 1995). Algumas dessas heterogeneidades são introduzidas quando o pó é moído para reduzir o tamanho de aglomerados ou quando eles são expostos ao ambiente. As inclusões orgânicas desaparecem durante o tratamento térmico de sinterização, deixando vazios na microestrutura da cerâmica. Estes vazios podem originar a fratura. As inclusões inorgânicas podem reagir com o pó durante a sinterização e/ou produzir microtrincas durante o aquecimento ou resfriamento.

- Gradiente de composição: originado pela não homogeneidade de composição química do pó inicial.

B) FÍSICAS:

- Tamanho e forma dos grãos: têm influência determinante nas propriedades mecânicas do produto final sinterizado. Os grãos com tamanhos grandes na microestrutura devem ser evitados, pois tendem a diminuir a resistência à fadiga e a tenacidade à fratura (SCHWARTZ, 1992, EVANS, 1995). Estes grãos, quando no interior de uma matriz formada por grãos pequenos tornam-se comumente os precursores de fratura. É conhecido que a tensão de fratura média é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão. Tensões localizadas surgem dentro e nos contornos dos grãos, devido à expansão térmica e anisotropia elástica. O controle do tamanho do grão é necessário, visto que existe um tamanho crítico que pode gerar microtrincas durante o resfriamento. As partículas de tamanhos pequenos favorecem a densificação e necessitam de temperatura de sinterização mais baixa em função da alta energia superficial que caracterizam estas partículas. A distribuição de tamanho dos grãos também é importante, pois tamanhos uniformes atuam como inibidores de crescimento dos grãos. Quanto à forma, as partículas angulares e aciculares tornam o empacotamento do corpo a verde difícil e, conseqüentemente, prejudicam a densificação (via estado sólido) e exigem uma maior quantidade de fase vítrea na sinterização (via fase líquida) (SCHWARTZ, 1992).

- Aglomerados e agregados: se não forem destruídos podem contribuir para diminuir o valor das propriedades mecânicas, pois resultam em uma densificação não homogênea. Os agregados são formados por partículas parcialmente sinterizadas, difíceis de serem destruídas na compactação. Exigem tempo maior e/ou temperaturas mais altas de sinterização para minimizar a diferença de densidade com a matriz (a densidade na região do agregado é maior) (SCHWARTZ, 1992). Estas áreas se retraem de maneira diferente em relação à matriz circundante, e conseqüentemente, podem dar origem a vazios residuais na microestrutura, que contribuem para a diminuição da resistência mecânica da cerâmica (RHODES, 1981, GROOT-ZEVERT *et al.*, 1990). Os aglomerados são grupos de partículas unidas fracamente por forças de Van der Waals, fáceis de serem destruídos durante a prensagem. No entanto, em alguns tipos de conformação de cerâmicas como *slip casting*, *tape casting* ou extrusão eles podem permanecer intactos apresentando resultados parecidos aos agregados.

- Poros: os poros têm sua origem no tipo de empacotamento das partículas do pó durante a etapa de conformação da cerâmica. Nas regiões em que existem faltas de contatos entre as partículas não ocorre a transferência de massa durante a sinterização via estado sólido, prejudicando a densificação da cerâmica. Para minimizar esse fato, o aumento da temperatura de sinterização seria indicado, mas o crescimento do grão a partir dos contatos já existentes nem sempre elimina os vazios. A presença de grãos grandes e/ou vazios remanescentes na microestrutura do material sinterizado podem prejudicar a sua resistência mecânica. A aplicação de uma tensão de compressão externa durante a sinterização pode minimizar o efeito de formação de poros e o crescimento de grãos. Uma distribuição adequada de tamanhos de partículas dos pós (partículas menores irão preencher os vazios deixados pelo empacotamento das partículas maiores) permite a obtenção de um empacotamento melhor o que resulta em uma cerâmica sinterizada mais densa (RHODES, 1981).

2.3 ZIRCÔNIA

Desde que GARVIE *et al.* (1975) anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura semelhante aos metais, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a produção desse tipo de cerâmica. O objetivo é ter um material que apresente mecanismos que permitam um maior poder de

absorção e dissipação da energia mecânica aplicada que resultará em uma maior resistência à fratura e a fadiga.

Muitos estudos foram e continuam sendo feitos no sentido de aperfeiçoar as técnicas de processamento cerâmico existentes e desenvolver técnicas não-convencionais que possibilitem a obtenção de pós adequados para a fabricação de cerâmicas com menores quantidade e tamanho de defeitos estruturais aliados a maiores homogeneidades física e química.

O óxido de zircônio é obtido pela extração do mineral zircão ($ZrSiO_4$) encontrado na Índia, Austrália e Estados Unidos ou da badeleíta (80% ZrO_2 + 20% de TiO_2 , HfO_2 , SiO_2 e FeO_3) descoberta no Brasil por Hussak em 1892. Devido à sua natureza, a zircônia é um material que apresenta boa resistência ao calor e à passagem de eletricidade.

Além de bom isolante térmico e elétrico, o óxido de zircônio também apresenta outras características como: baixo coeficiente de dilatação térmica (alta estabilidade dimensional), alta resistência à abrasão, à oxidação e elevada dureza (RICHERSON, 1992), que serão discutidos em seguida:

Alta estabilidade dimensional

A alta estabilidade dimensional apresentada pelo óxido de zircônio tem relação direta com a sua dureza, que na escala Vickers está por volta de 1400, e pelas acomodações de sua microestrutura. Estas acomodações são estáveis devido à força de suas ligações.

Coeficiente de expansão

O coeficiente de expansão térmica de um determinado material está diretamente ligado à forma como os átomos estão organizados em sua estrutura cristalina e às forças de ligações interatômicas. Nos materiais cerâmicos como a zircônia, prevalecem as ligações iônicas (cerca de 80%), que são extremamente fortes, pois, possuem uma distância interatômica onde as forças de atração entre os átomos são iguais as forças de repulsão, ou seja, estão em uma região onde há um gasto mínimo de energia. Sendo assim, é necessário fornecer uma grande quantidade de energia ao material, para que sua distância interatômica seja alterada e o material conseqüentemente seja deformado.

Alta resistência à abrasão

A energia necessária para se retirar um elétron de um material cerâmico precisa ser muito alta, ou seja, apenas fontes de energia de alta intensidade conseguem afetar sua

estrutura. Deste modo, a resistência à abrasão de um material cerâmico como o óxido de zircônio é muito alta. Já em materiais que apresentam ligações metálicas, a energia necessária é muito menor.

Resistência à oxidação e dureza elevada

Essas duas características estão diretamente relacionadas às forças de ligações químicas presentes que, por serem predominantemente iônicas tornam o material “inerte” à mistura espontânea com outros materiais, no caso da resistência à oxidação; impedem que os íons se separem facilmente, tornando o material mais resistente.

Além de todas as características citadas acima, este material cerâmico apresenta três formas alotrópicas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica (GUAZZATO *et al.*, 2005b). Em seu estado natural a zircônia se apresenta com simetria monoclinica que é estável até temperaturas de aproximadamente 1170°C. Entre 1170°C e 2370°C exibe a estrutura tetragonal que apresenta um volume reduzido quando comparada à monoclinica. Acima de 2370°C e até a fusão ($2689 \pm 15^\circ\text{C}$) a zircônia se encontra na fase cúbica (KOSMAK, 1999, VENA *et al.*, 2006), conforme mostra a Figura 2. Em altas pressões e temperaturas ou após resfriamento rápido até temperaturas próximas ou inferiores à do nitrogênio líquido, observa-se uma estrutura com simetria ortorrômbica.

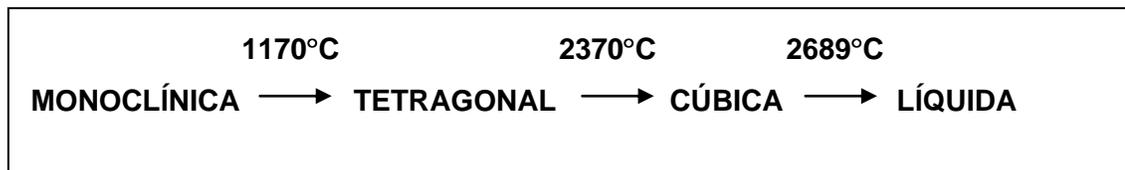


FIGURA 2: Temperaturas das transformações de fase da zircônia.

2.3.1 Zircônia Monoclinica

A forma natural da zircônia, a badeleita (“baddeleyite”), apresentada na Figura 3 contém aproximadamente 2% de HfO_2 (óxido de háfnio), o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito sobre sua estrutura (STEVENS, 1981).

Os íons Zr^{4+} tem número de coordenação sete com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedrais, sendo que a distância média entre o íon de zircônia e três dos sete

íons de oxigênio é de 2,07 Å . Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21 Å. Assim, um dos ângulos (134,3°) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral (109,5°).

Desta forma, a estrutura dos íons oxigênio não é planar e uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é completamente irregular.

Este fato pode ser útil na explicação do comportamento de maclagem da badeleita, onde é pouco comum cristais não maclados. O plano de maclação é composto de íons oxigênio os quais se movem de sua posição de equilíbrio resultando em uma distorção mínima (STEVENS, 1981).

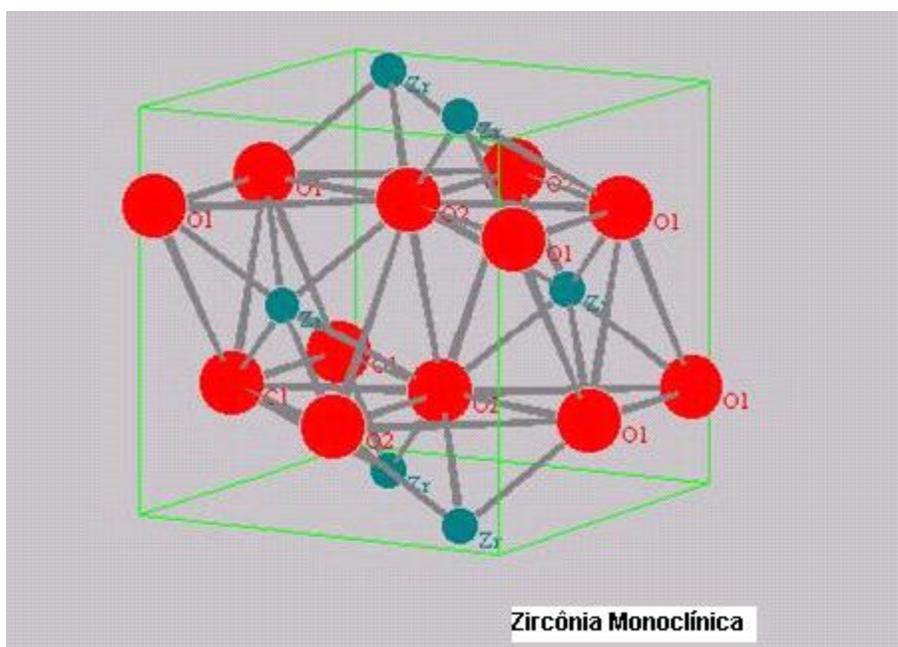


FIGURA 3: Estrutura cristalina da zircônia monoclinica. Imagem extraída e modificada de MORAES, 2004.

2.3.2 Zircônia Tetragonal

Na sua forma tetragonal (Figura 4), os íons Zr^{4+} apresentam número de coordenação oito onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distância de 2,065 Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455 Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90°.

Por simplicidade, os parâmetros da rede para a forma tetragonal têm sido freqüentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com o objetivo de relacionar com a estrutura de face centrada fluorita (CaF_2) (STEVENS, 1981).

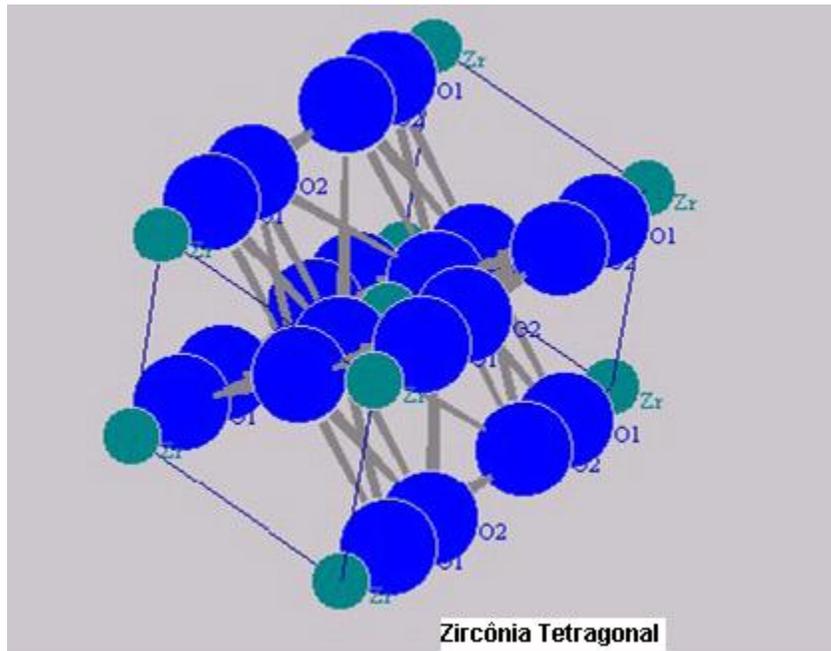


FIGURA 4: Estrutura cristalina da zircônia tetragonal. Imagem extraída e modificada de MORAES, 2004.

2.3.3 Zircônia Cúbica

A estrutura cúbica da zircônia (fluorita) pode ser vista na Figura 5 como uma rede cúbica simples com oito íons de oxigênio, os quais são rodeados por um arranjo cúbico de cátions, isto é, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions (FEIGHERY e IRVINE, 1999). Na Figura 6 são apresentadas as três estruturas cristalinas da zircônia.

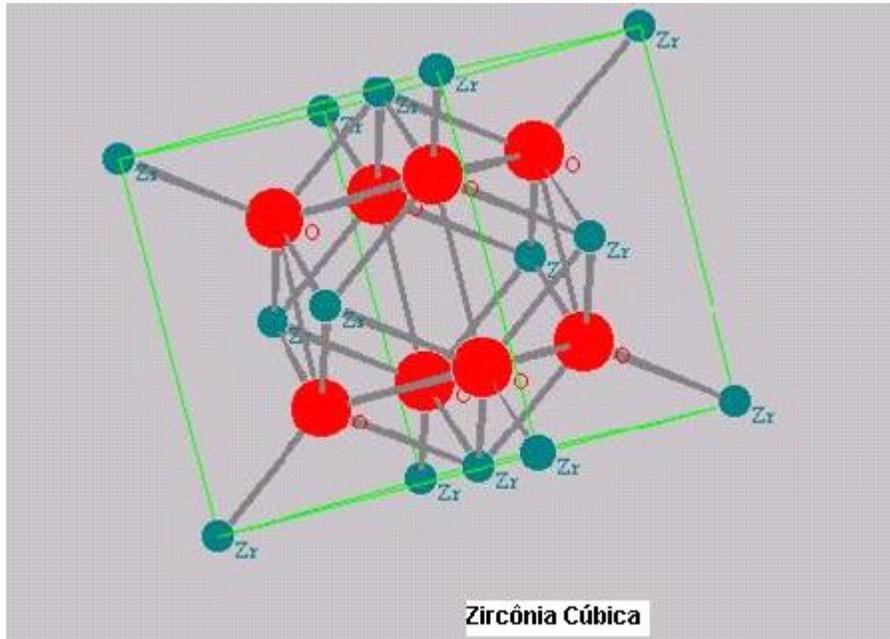


FIGURA 5: Estrutura cristalina da zircônia cúbica. Imagem extraída e modificada de MORAES, 2004.

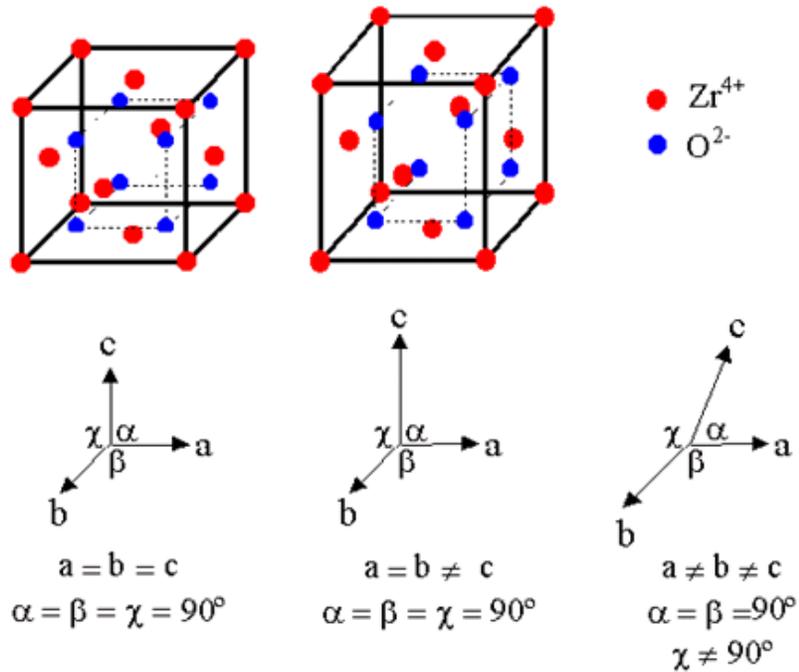


FIGURA 6: Diferentes estruturas cristalinas da ZrO_2 (cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente). Imagem extraída e modificada de MORAES, 2004.

2.4 EQUILÍBRIO DA FASE BINÁRIA

2.4.1 Zircônia Pura

A zircônia pura tem um alto ponto de fusão (2680°C) e uma baixa condutividade térmica. O polimorfismo da zircônia restringe o seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações podem provocar tensões externas e até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações.

Adições de certas quantidades de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes como CaO, CeO₂, MgO e Y₂O₃ estabilizam a forma cúbica evitando transformações de fase durante o aquecimento e resfriamento. Os estabilizantes mais adequados são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e a razão da diferença entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior a 40% (OLIVEIRA, 1997). A Tabela 1 apresenta alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais.

TABELA 1: Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio.

Elemento	Raio iônico (Å)	R(%)
Zr ⁴⁺	0,84	-
Ba ²⁺	1,42	+69
Ca ²⁺	1,12	+33
Ce ⁴⁺	0,97	+15
Hf ⁴⁺	0,83	-1
Mg ²⁺	0,89	+6
Sc ³⁺	0,87	+3,6
Sr ²⁺	1,26	+50
Y ³⁺	1,019	+21
Yb ³⁺	1,125	+36

Os sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como precipitados e de soluções sólidas. Os sistemas precipitados são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 760^{\circ}\text{C}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes (ex: Ca e Mg) em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal e monoclinica.

Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante (ex: Y_2O_3 e CeO_2) é tal que cessa a mobilidade do cátion e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Estes sistemas podem formar policristais de zircônia tetragonal, dependendo do teor de estabilizante.

A capacidade de transformação reversível da zircônia tetragonal em monoclinica quando submetida a uma temperatura ambiente vem sendo intensamente estudada nas últimas quatro décadas pelas mais variadas técnicas (difração de raios X e de elétrons, microscopia ótica e eletrônica, resistividade elétrica, etc.) principalmente pelo interesse em compreender a grande expansão volumétrica anisotrópica, devido ao aumento

abrupto nos parâmetros de rede da célula unitária (de 3 a 5%) associado a essa transformação (CLAUSSEN, 1984, GUPTA *et al.*, 1997, GUAZZATO *et al.*, 2004). Alguns autores afirmam que este fenômeno é influenciado pela temperatura, pressão, tamanho de grão, micro e macro trincas existentes no material e a concentração do óxido estabilizador utilizado (CHEVALIER *et al.*, 1999, SUNDH *et al.*, 2005).

Para garantir que o fenômeno de mudança de fases associada ao aumento de volume ocorra na zircônia esta vem sendo dopada com ítria (Y_2O_3) ou Céria (CeO_2) e assim, melhores propriedades mecânicas são alcançadas (MINEIRO, 2000).

2.5 ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA COM ÍTRIA

Os primeiros estudos envolvendo a adição de óxidos de terras raras e óxidos contendo cátions aliovalentes à zircônia (como por exemplo: Ca, Mg, Y e Ce) revelaram que a temperatura de transição da fase monoclinica em tetragonal é substancialmente reduzida (PICONI *et al.*, 1999), permitindo a obtenção, em temperatura ambiente, da fase tetragonal (RICHERSON, 1992).

O grau de estabilização da zircônia tetragonal depende da quantidade de estabilizador adicionado, podendo assim ser classificada como zircônia totalmente ou parcialmente estabilizada.

A zircônia parcialmente estabilizada geralmente consiste em uma mistura das estruturas cúbica e monoclinica ou tetragonal (YANAGIDA *et al.*, 1996, GREEN *et al.*, 1998). O interesse nas zircônias parcialmente estabilizadas é grande devido ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal-monoclinica para aumentar a resistência, tenacidade à fratura, coeficiente de expansão térmica e estabilidade química dessa cerâmica quando comparada com outras (UO *et al.*, 2003).

Na zircônia tetragonal os íons de zircônia ocupam sítios de rede tetragonal de face centrada, onde a distribuição dos íons de oxigênio se desvia levemente do plano promovendo uma aparência tetragonal. Quando o óxido de ítrio é adicionado a rede de zircônia, alguns dos íons de zircônia são substituídos por íons de ítrio, gerando um número de vazios de oxigênio, garantindo a neutralidade iônica do conjunto (VLACK, 1984).

A quantidade de íons Zr^{4+} substituídos por Y^{3+} , determina em qual fase polimórfica o material permanecerá, conforme o esquema:

Quantidade de íons substituídos (QIS)

QIS > **QIS** > **QIS**
Cúbica **Tetragonal** **Monoclínica**

O diagrama de fases (Figura 7), para a zircônia-íttria, mostra a região de processamento e a(s) fase(s) contidas após a dopagem.

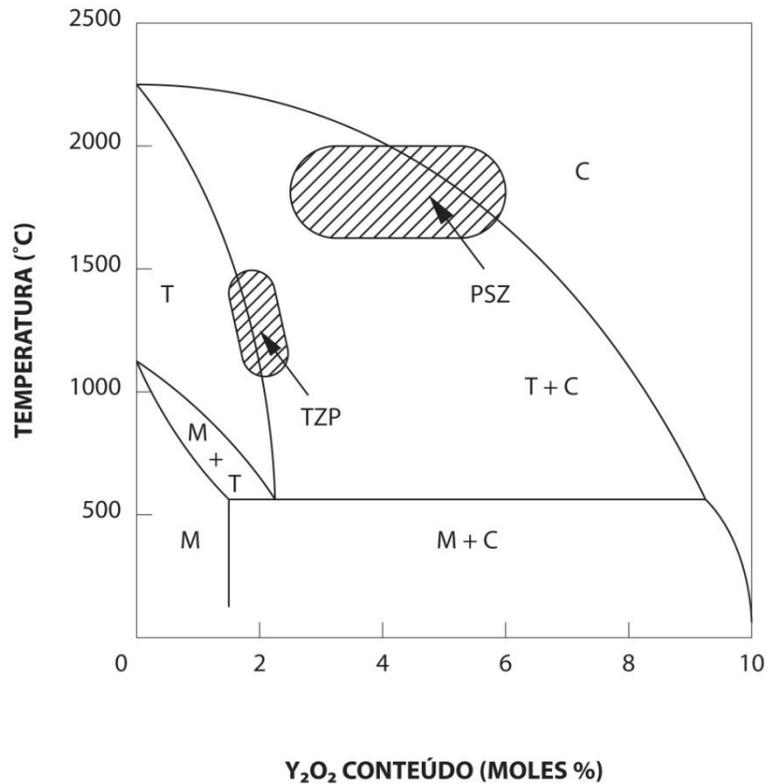


FIGURA 7: Diagrama de fases para o óxido de zircônio dopado com óxido de ítria e a presença das fases: cúbica (C), fase monoclínica (M) e fase tetragonal (T). Imagem extraída e modificada de CHAN, 1993.

É importante salientar que a região PSZ (hachurada) é a região para o processamento da zircônia-íttria parcialmente estabilizada e que permite ao material apresentar, após a sinterização, uma estrutura onde estão presentes as fases monoclínica e cúbica, que é responsável por gerar uma dureza próxima de 13,6 GPa, (aproximadamente 1400 Vickers) (FREITAS *et al.* 2001, 2002 e 2003, MINEIRO *et al.* 2000, 2001 e 2003).

O óxido de ítria utilizado para a estabilização parcial da zircônia deve estar na faixa de 3 a 6% (ESQUIVIAS *et al.*, 1996). Em baixas concentrações de ítria, uma distribuição

homogênea é crítica para um comportamento mecânico satisfatório (ESQUIVIAS *et al.*, 1996).

Na Tabela abaixo é possível observar alguns sistemas cerâmicos odontológicos que utilizam a zircônia estabilizada por ítria em sua composição.

TABELA 2. Alguns sistemas cerâmicos que utilizam Zircônia em sua composição. Extraído e modificado de REIS *et al.*, 2006.

Sistema	Fabricante	Composição Aproximada	Tipo de Estabilização
Cercon	Degudent Dentsply	94% ZrO ₂ 5% YO ₂ 1% outros óxidos	Parcial com Ítria
Procera All Zirkon	Nobel Biocare	94,9% ZrO ₂ 5,1% YO ₂	Parcial com Ítria
In Ceram YZ Cubes	Vita	92% ZrO ₂ 5% YO ₂ 3% Outros óxidos	Parcial com Ítria
Lava Ceram	3M - ESPE	95% ZrO ₂ 5% YO ₂	Parcial com Ítria

2.6 TRANSFORMAÇÃO DE FASE (TETRAGONAL – MONOCLÍNICA)

A descoberta de uma transformação martensítica que ocorre nos grãos da zircônia induzida por tensões localizadas na ponta de uma trinca em propagação impulsionou o desenvolvimento de uma classe de materiais com alto desempenho mecânico e relativa tolerância à propagação de trincas (ARDLIN, 2002).

O desempenho destes materiais é influenciado pela fase cristalina presente no corpo cerâmico onde a zircônia tetragonal transformável pode ser dispersa em uma matriz de alta resistência do mesmo material (zircônia cúbica).

Este fenômeno de mudança de fases ocorre devido a dois mecanismos específicos: O primeiro está relacionado à presença de defeitos microestruturais que podem ser trincas ou porosidades e assim, quando um material é submetido a uma tensão considerada crítica, nas extremidades destes defeitos ocorre o desenvolvimento de um campo de tensões magnificado, principalmente quando ρ (raio de curvatura na extremidade do defeito) tender a zero.

O valor de tenacidade à fratura (K_{IC}) dos materiais deve ser calculado através da seguinte expressão:

$$K_{IC} = \sigma_c \sqrt{\pi a_c} \quad (\text{Equação 1})$$

Onde: σ_c = Tensão crítica

a_c = Comprimento crítico para os defeitos.

Antes de ocorrer a fratura do material, um campo de tensões de tração (com deformação elástica) é gerado ao redor do defeito, principalmente na sua extremidade podendo levar à fratura catastrófica do material (STUDART *et al.*, 2007). Logo, se uma cerâmica for submetida a uma tensão considerada crítica para um dado comprimento de defeito originará um valor de K (fator de intensidade de tensões) superior ao crítico (K_{IC}) e o defeito irá se propagar.

O segundo mecanismo também ocorre devido à transformação de fases da zircônia. A zircônia monoclinica apresenta um maior volume quando comparado a zircônia tetragonal, gerando um campo de tensão compressiva contrapondo a tensão trativa necessária para propagação da trinca, conforme mostra o esquema da Figura 8 (YIN *et al.*, 2003, LUTHARDT *et al.*, 2004, CURTIS *et al.*, 2006).

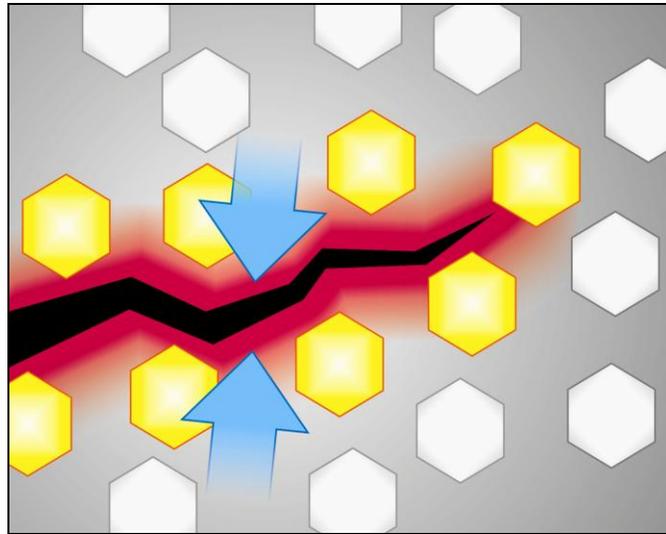


FIGURA 8: As setas indicam a atuação de componentes compressivos após a mudança de fase da zircônia (tetragonal (T) → monoclinica (M)) na região próxima a trinca. Imagem extraída e modificada de REIS *et al.*, 2006.

2.7 MICROTRINCAS

O aumento do volume resultante da transformação tetragonal monoclinica gera tensões tangenciais ao redor do grão ou precipitado transformado, que induz ao aparecimento de microtrincas (Figura 9) (STEVENS, 1981, NONO, 1990).

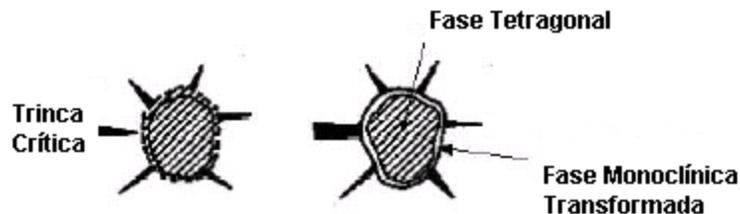


FIGURA 9 - Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclinica transformada e a ponta da trinca. Imagem extraída e modificada de NONO, 1990.

A trinca propaga-se até encontrar um grão de fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada, absorvendo parte da energia de fratura associada à propagação inicial. Esta capacidade de absorver ou dissipar a energia da trinca propagante resulta em um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica.

2.8 FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE TETRAGONAL

Nas cerâmicas de zircônia, a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ainda não foi completamente explicada, embora a ocorrência dessa fase tetragonal em altas temperaturas esteja amplamente divulgada na literatura (QIN e HUANG, 2000, HUANG *et al.*, 2005). Sabe-se que a fase tetragonal quando se transforma em monoclinica é a responsável pelo desenvolvimento da alta tenacidade à fratura dessas cerâmicas e sofre a influência de alguns fatores, que atuam em conjunto para ocorrência ou não da transformação desta fase cristalina.

Para um estudo adequado desta transformação, estes fatores devem ser analisados de forma independente, conforme mostrado abaixo:

a) Defeitos estruturais:

- A presença de defeitos do tipo lacunas de oxigênio nestas cerâmicas evita a transformação desta fase cristalina através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável na etapa de resfriamento.

b) Tamanho do grão ou precipitado:

- A transformação de fase está relacionada ao tamanho de grão. Existe um tamanho de grão crítico. Abaixo deste tamanho não ocorre a transformação (permanece tetragonal) e acima deste tamanho a transformação ocorre espontaneamente. Este tamanho crítico é dependente do tipo de matriz (Si_3N_4 , ZrO_2 , Al_2O_3 , etc) em que estão contidos os grãos ou precipitados de zircônia (SUBBARAO, 1998, JANSEN, 1998).

c) Tipo e quantidade do dopante estabilizante de fases cristalinas:

- Cada espécie de estabilizante possui uma quantidade adequada que deve ser adicionada à cerâmica de ZrO_2 para otimizar a quantidade da fase cristalina tetragonal metaestável presente (XIA *et al.*, 2000). Essa quantidade é dependente do tipo de microestrutura, do dopante usado, da uniformidade e distribuição do tamanho de partículas do óxido estabilizante. O óxido estabilizante influencia a razão de

tetragonalidade que permite identificar a quantidade de fase tetragonal presente na cerâmica (LIU, 1999).

c) Energia do sistema:

- A transformação da partícula é governada pela energia do sistema grão (ou precipitado) / matriz, que corresponde à soma das energias livre de Gibbs + superficial + química. Com a adição de dopantes a energia química livre muda de maneira a permitir que a fase cúbica e/ou tetragonal possa ser estabilizada na temperatura ambiente. A energia superficial também contribui para a estabilidade das fases em zircônias puras e dopadas, pois a energia correspondente à fase monoclinica é mais alta que a da fase tetragonal em zircônia dopada com ítria (HIRANO *et al.*, 1998).

d) Temperatura de transformação de fases cristalinas:

- Alguns grãos ou precipitados de fase tetragonal cristalina são dependentes da temperatura para a transformação de fase. Existem partículas que se transformam na temperatura ambiente, e outras, que devido ao seu tamanho necessitam de um aumento na temperatura para a transformação (HIRANO *et al.*, 1998).

2.9 SINTERIZAÇÃO DAS CERÂMICAS

A sinterização é um tratamento térmico em que a temperatura varia de acordo com os componentes do pó inicial e dos processamentos anteriores a esta etapa (FLORIO e MUCCIHO, 1999). Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma estrutura sólida. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem, normalmente por processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão preenchendo a região de contato interpartículas (poros) (VAN DE GRAAF *et al.*, 1985).

Na etapa de sinterização são obtidas as fases cristalinas e a microestrutura da cerâmica final e é também nessa etapa, que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico (CUTLER *et al.*, 1992).

A sinterização das cerâmicas é normalmente realizada em fornos convencionais com um dispositivo que permita uma queima de forma uniforme, podendo ou não ser utilizado um controle da atmosfera através de um gás adequado (BERTZ, 2000).

O objetivo principal da sinterização é realizar uma forte união entre as partículas do pó inicial por ativação térmica. O processo de sinterização ocorre em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material (caso contrário, seria fusão simples) (RAHAMAN, 1995).

2.9.1 Sinterização Via Estado Sólido

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios (CHIANG *et al.*, 1997; RING, 1996) (Figura 10):

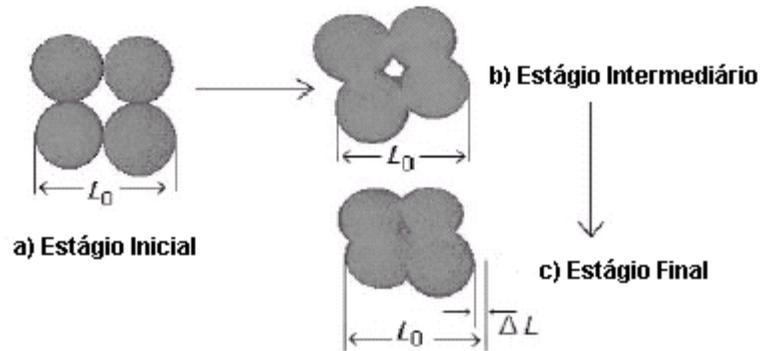


FIGURA 10 - Representações esquemáticas dos três estágios de sinterização e a conseqüente retração linear durante as etapas de sinterização. Imagem extraída e modificada de RING, *et al.*, 1996.

a) Estágio inicial: Este estágio é caracterizado pela formação de contatos entre as partículas do pó compactado pela ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e o crescimento de conexões (“pescoços”) até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Como conseqüência, há uma diminuição dos tamanhos dos poros intercomunicantes (redução da área superficial de poros) e aumento da interface entre as partículas.

b) Estágio intermediário: Este estágio é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados. Há um alargamento dos pescoços,

canais de poros são fechados e os poros tendem a se tornar esféricos. A intercomunicação entre os poros praticamente desaparece.

c) Estágio final: é caracterizado pela eliminação gradual dos poros residuais.

2.10 CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

Com a crescente demanda por estética aliada ao cumprimento de requisitos funcionais, as próteses fixas do tipo “*metal-free*” ganham cada vez mais destaque dentro da odontologia. Na Figura 11 é possível observar e comparar a resistência à flexão de algumas cerâmicas utilizadas em infra-estrutura de próteses. Nota-se que sistemas que utilizam alumina (Procera-All Ceram) possuem resistência mecânica inferior aos de zircônia (Procera All-Zirkon, Lava e Cercon), sendo indicados somente para coroas unitárias e prótese fixas de curta extensão em casos clinicamente selecionados (TAKAGI *et al.*, 1985, TINSCHERT *et al.*, 2002). Já os sistemas de zircônia estabilizados por ítria podem ser utilizados em prótese fixas de longa extensão, além de serem indicados também para coroas unitárias (WHITE *et al.*, 2005).

Estudos comparativos entre marcas comerciais de cerâmica à base de zircônia estabilizada por ítria mostram que o material que apresentou maior resistência à flexão foi o Cercon (Dentsly Degudent, Hanau, Alemanha) com 900 MPa, seguido do Lava (3M/ESPE, EUA) com 751,9 MPa e Procera All - Zirkon (Nobel Biocare,) com 536,4 MPa (CHAPMAN, 2005).

É possível afirmar que há uma tendência das empresas fabricantes de materiais dentários em concentrar seus esforços em pesquisas e desenvolvimento de materiais cerâmicos em produtos à base de zircônia, visando substituir a alumina progressivamente.

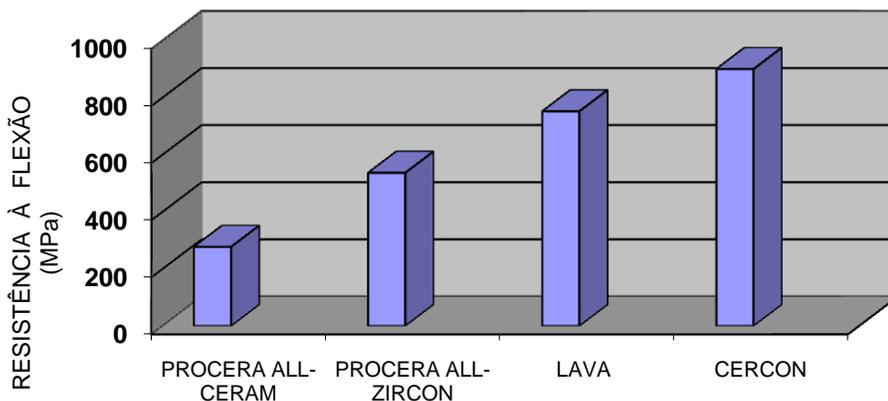


FIGURA 11: Gráfico comparativo entre alguns sistemas cerâmicos utilizados em odontologia. Os nomes dos produtos que aparecem no gráfico são marcas registradas dos seus respectivos fabricantes. Imagem extraída e modificada de REIS *et al.*, 2006.

2.10.1 Sistema Slip-Cast (In-Ceram Zircônia)

A técnica In-Ceram foi desenvolvida por M. Sadoun, dentista e pesquisador de materiais dentários inspirado pela clássica técnica da barbotina utilizada pela indústria cerâmica. Este sistema foi introduzido no mercado em 1989 pela VITA ZAHNFABRIK (Alemanha) e é conhecida como técnica de cerâmica infiltrada por vidro.

O meio inicial desta técnica é denominado barbotina e consiste em uma suspensão aquosa composta por partículas finas que podem ser de alumina, zircônia ou espinélio adicionadas de agentes de dispersão (ROSENSTIEDL *et al.*, 2002). Esta é aplicada e sinterizada sobre um troquel de gesso poroso que atua absorvendo a água, tornando a aglomeração das partículas sobre a superfície do troquel mais densa. Desta maneira, a restauração já recebe o seu contorno interior definitivo e uma adaptação precisa. Em seguida, o núcleo é infiltrado por vidro de lantânio de sódio fundido que se insere nos poros por capilaridade em altas temperaturas (~1150°C). Após esta etapa, o núcleo é recoberto por uma cerâmica específica que irá garantir uma estética semelhante ao dente natural. Todas as etapas para confecção do núcleo cerâmico infiltrado por vidro podem ser observadas na Figura 12.

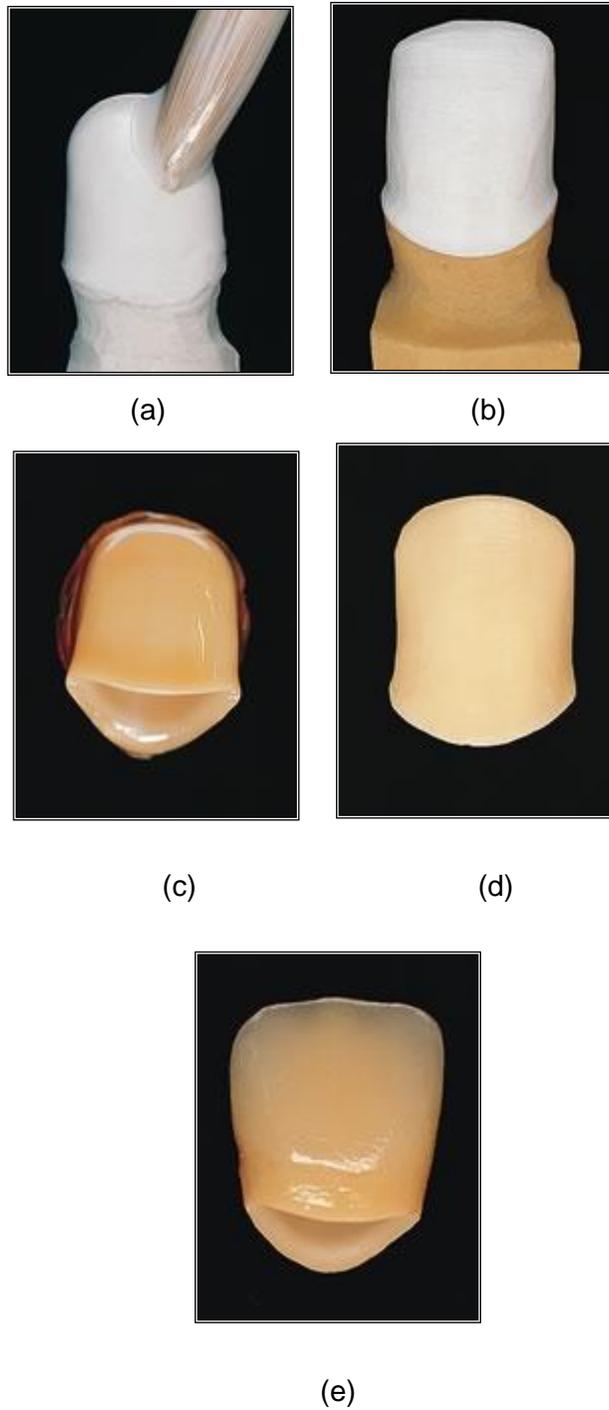


FIGURA 12: Aplicação da barbotina sobre o troquel (a), aspecto após sinterização (b), demonstração da infiltração com vidro fundido (c), núcleo In-Ceram após infiltração com vidro (d) e coroa In-Ceram revestida com a cerâmica Vitadur Alpha (e). Modificada da Fonte: <http://www.phuminlab.com/index.php?lay=show&ac=article&Id=146041&Ntype=5>, acessada em 10/02/2010.

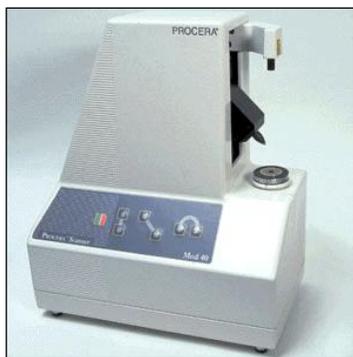
O desenvolvimento do pó In-Ceram Zircônia, que contém ZrO_2 como fase cristalina principal e combina uma elevada tenacidade à fratura com boas propriedades mecânicas (SORENSEN *et al.*, 1998), foi especialmente para confecção de estruturas que suportem esforços mecânicos elevados.

Durante todo processo de fabricação do núcleo cerâmico por esta técnica não ocorre o aumento de volume e posterior contração devido à fresagem comandada por software seguida por sinterização e sendo assim, as dimensões da estrutura permanecem inalteradas tanto durante a sinterização quanto durante a infiltração pelo vidro.

2.10.2 Sistema CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacture)

2.10.2.1 Sistema Procera All Zirkon

Este sistema envolve o processo industrial do tipo CAD/CAM onde o desenho em computador é realizado através da leitura, por uma ponta de rubi acoplada a um leitor digital (“scanner”), de toda superfície de um troquel de gesso obtido pelo dentista após o preparo do dente (Figura 13).



(a)



(b)

FIGURA 13: Scanner Procera (a) e o troquel posicionado para leitura (b). Modificada da Fonte: www.laboratorioalianca.com.br/procera_artigo.htm, acessada em 07/02/2010.

Este scanner lê toda a periferia do troquel, desde o bordo cervical até a porção oclusal ou incisal. Esta leitura pode levar cerca de 2 a 3 minutos e registrar cerca de 50.000 pontos que são armazenados em um *software* próprio. Estes pontos fornecem uma imagem tridimensional que pode ser analisada e trabalhada pelo técnico de laboratório e

dar início à confecção virtual da estrutura cerâmica através da escolha e marcação de um ponto no limite cervical da imagem. Com este ponto determinado, o computador tem condições de traçar uma linha que corresponde ao término cervical do preparo dental. Através da magnificação e rotação da imagem virtual, o técnico pode então visualizar e retificar ponto-a-ponto todo limite cervical.

Após esta etapa, passa-se a seleção no computador do tipo e espessura do *coping*, que foram determinados pelo cirurgião dentista, baseado na solicitação mecânica e estética de cada caso clínico.

A imagem virtual do *coping* e troquel (Figura 14) é então enviada por via digital (juntamente com os dados do paciente e do laboratório que a enviou) a uma das unidades de produção (EUA ou Suécia), onde um troquel em gesso, com cerca de 30% de aumento para compensar a contração que ocorre durante sinterização, é fresado.

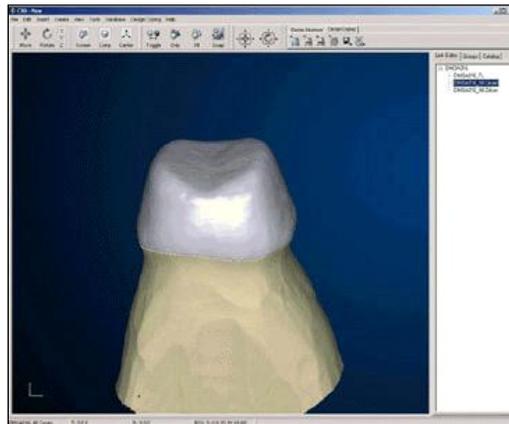


FIGURA 14: Imagem tridimensional do *coping* posicionado sobre o troquel. Modificada da Fonte www.laboratorioalianca.com.br/procera_artigo.htm, acessada em 07/02/2010.

A estrutura cerâmica pode ser industrialmente produzida através de duas metodologias distintas, de acordo com o tipo de trabalho que será confeccionado, são eles:

1) Para obtenção de *coping* e *abutment* o pó de óxido de zircônio pré-sinterizado é compactado sobre um troquel confeccionado com gesso especial (material refratário) aumentado em aproximadamente 20%. O formato do núcleo cerâmico é obtido por meio de prensagem deste pó a seco (carga de 2 toneladas), mas mesmo assim, este núcleo necessita ser usinado para remoção dos excessos. Em seguida, este sofre uma pré-secagem durante dois minutos sob 600°C e assim a peça se desprende do troquel

seguinto-se da etapa de sinterização em forno sob a temperatura de aproximadamente 1500°C durante 2 horas. Nesta etapa ocorre a contração da estrutura.

2) Para obtenção de prótese fixa de 3 elementos ou mais um bloco pré-sinterizado é fresado à úmido (para que se obtenha uma superfície mais uniforme e lisa com um término mais definido) com um aumento de aproximadamente 30% seguindo-se da sinterização sob a temperatura de aproximadamente 1500°C durante 2 horas.

Após a inspeção de qualidade, a prótese é enviada para o país de origem, onde será testada no paciente pelo dentista e receberá a aplicação da cerâmica de recobrimento por um técnico em prótese dental.

As etapas para obtenção do núcleo cerâmico (*coping*) pelo sistema Procera pode ser observado na Figura 15.

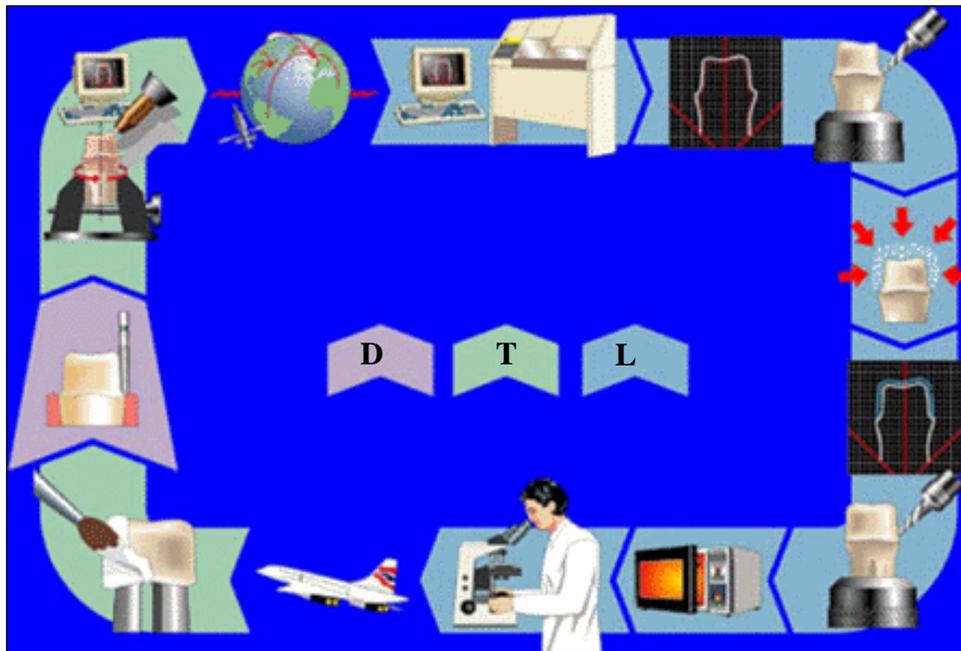


FIGURA 15: Etapas para obtenção do núcleo Procera, onde a seta com a letra (D) corresponde às etapas realizadas pelo dentista, letra (T) as realizadas por um técnico e a letra (L) pelo laboratório da central de produção. Modificada da Fonte: www.laboratorioalianca.com.br/procera_artigo.htm, acessada em 07/02/2010.

As restaurações confeccionadas pela técnica Procera parecem ter bom desempenho clínico (MAY, 1998) e boa adaptação marginal, desde que a varredura do troquel de gesso seja feita corretamente pelo *scanner* (ODEN, 1998).

Segundo HAAG (2004), JOKSTAD (2004) e NAERT (2005) o sistema Procera mostrou sucesso em 98% dos casos quando observado durante 5 anos e 92% após 10 anos em função na cavidade bucal. Alguns estudos apresentam bons resultados deste mesmo sistema quando empregado em dentes posteriores (ODEN, 1998, ÖDMAN *et al.*, 2001, FRADEANI *et al.*, 2005). Boa adaptação marginal foi mostrada por TAKAHASHI e GUNNE (2003) e QUINTAS (2004).

O Procera All Zirkon para coroas foi lançado em 2001 e para próteses parciais fixas em 2004. Segundo SIERRAALTA (2003) a zircônia apresenta uma resistência à flexão e tenacidade à fratura duas vezes maior que a alumina e mantém uma boa adaptação marginal sendo indicada para regiões que recebem força mastigatória elevada.

2.10.2.2 Sistema Cerec

Desenvolvido na década de 80, o sistema Cerec vem sendo alterado desde então e atualmente apresenta uma configuração modular que nos permite fazer coroas, facetas, *inlays*, *onlays* e estruturas para coroas e pontes.

Fabricado pela marca Sirona (EUA), Cerec InLab é um sistema CAD/CAM que utiliza blocos pré-sinterizados para a produção de estruturas “*metal-free*” com In-Ceram Alumina e In-Ceram Zircônia. A produção começa com o escaneamento do troquel através de raio laser que produz um modelo ou troquel virtual no computador. Este modelo será utilizado para o desenho da restauração através do processo CAD (desenho auxiliado por computador), como pode ser observado na Figura 16.

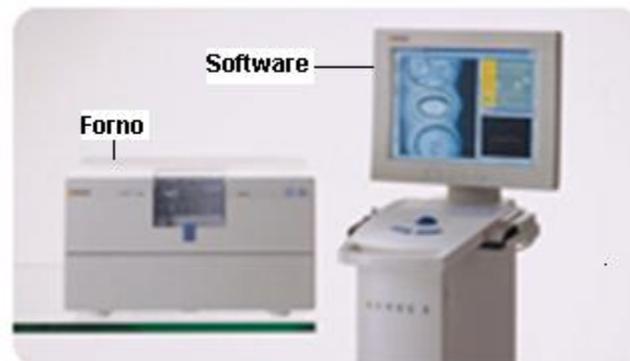


FIGURA 16: Sistema Cerec. Modificada da Fonte: http://br.nvidia.com/object/sirona_success_br.html, acessada em 07/02/2010.

Uma vez definida a restauração, a fresagem se inicia automaticamente (Figura 17) e é totalmente gerenciada por um *software* que controla o contorno e espessura da estrutura e, além disso, calcula as dimensões corretas que compensarão as contrações do processo de sinterização assegurando a adaptação final.



FIGURA 17: Fresagem do Sistema Cerec. Modificada da Fonte: <http://www.cerec3d.it/page7/page7.html>, acessada em 07/02/2010.

O sistema utiliza os blocos Vita Blocks (In-Ceram e Vita YZ) e também sistema inLab pode trabalhar com blocos fabricados pela marca Ivoclar Vivadent (EUA) (ProCAD e ProCAD TopTouch) e 3M ESPE (Paradigm). Os blocos podem ser observados na Figura 18.



FIGURA 18: Blocos utilizados no sistema Cerec. Modificada da Fonte: <http://dentesabio.com/metal-free-ips-empres/>, acessada em 07/02/2010.

Este sistema é considerado como um sistema aberto, onde o “software” foi desenvolvido por uma Empresa, a unidade fresadora por outra e, além disso, podem-se utilizar blocos cerâmicos à base de zircônia de diversas marcas. Logo, quando algum problema é detectado, não se consegue distinguir de onde pode ter surgido. Há dificuldade em definir responsabilidades pelo insucesso da prótese.

2.10.2.3 Sistema ZirkonZahn

O sistema ZirkonZahn é de origem italiana e foi desenvolvido por Enrico Steger. Este sistema passou a ser comercializado recentemente no Brasil e é conhecido como “*Manually Aided Design/Manually Aided Manufacturing*” ou na linguagem popular como MAD/MAM. Segundo o fabricante este sistema proporciona precisão absoluta em micro dimensão. Na figura abaixo é apresentado um operador realizando a fresagem manualmente, fato este que não ocorre nos sistemas CAD/CAM.



FIGURA 19: Operador fresando manualmente. Modificada da Fonte: <http://www.talladium.com.br>, acessada em 07/02/2010.

O sistema consiste em uma unidade fresadora chamada Volksfraser que é uma máquina projetada para manufatura de estruturas de coroas e pontes. Esta unidade é compacta e cabe facilmente em qualquer bancada do laboratório (Figura 20).



FIGURA 20: Unidade fresadora do sistema ZirkonZahn e seu forno. Modificada da Fonte: <http://www.talladiumdobrasil.com.br>, acessada em 07/02/2010.

Após a estrutura ter sido fresada é preciso realizar a sinterização por oito horas em um forno especial na temperatura máxima de 1500°C.

Segundo informações do fabricante, para pigmentar os blocos utilizados por este sistema, este precisa ser mergulhado nos líquidos de pigmentação e secado utilizando a lâmpada de secagem antes da sinterização. No ano de 2009, a Empresa lançou no mercado odontológico o sistema Zirkon-Zahn fresado por CAD/CAM, sendo que este sistema é o único do mercado que opera com ar comprimido que não fornece precisão no corte.

2.10.2.4 Sistema Ceramill

O sistema Ceramill foi desenvolvido pela Empresa Amann Girrbach (Alemanha) e é muito similar ao sistema ZirkonZahn onde a fresagem é realizada de forma manual.

Nas Figuras abaixo são apresentados a unidade fresadora e o forno do sistema Ceramill.



FIGURA 21: Unidade fresadora do sistema Ceramill. Modificada da Fonte: <http://www.proital.cl/productos/images/ceramill%20portal.bmp>, acessada em 07/02/2010.

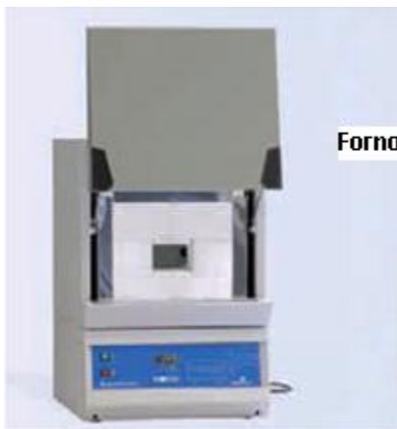


FIGURA 22: Imagem do forno do sistema Ceramill. Imagem Modificada da Fonte: <http://www.proital.cl/productos/images/ceramill%20portal.bmp>, acessada em 07/02/2010.

A Empresa Amman Girrbach lançou no mercado nacional um sistema CAD/CAM e de acordo com a extensão da peça protética o fabricante recomenda temperaturas diferentes de sinterização.

2.10.2.5 Sistema Cubo

O sistema Cubo (Brasil) é conhecido por ser uma pequena empresa e possui uma única Central de Usinagem especializada em Odontologia instalada em São Paulo (Figura 23).

O sistema Cubo vende “*scanners*” que atuam como satélites (unidades de escaneamento em locais estratégicos) em todo Brasil e possui uma única unidade fresadora na matriz. Segundo o fabricante o sistema foi lançado após 5 anos de investimento e planejamento.

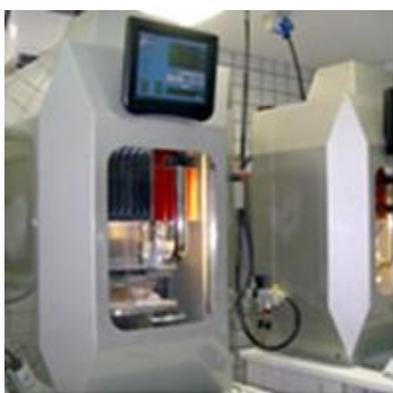


FIGURA 23: Instalações do Sistema Cubo em São Paulo. Modificada da Fonte: <http://www.centraldeusinagem.com>, acessada em 07/02/2010.

2.10.2.6 Sistema Lava

O sistema Lava é um sistema CAD/CAM para digitalização e confecção de estruturas em zircônia pura para coroas, pontes e *abutments*. É um sistema considerado fechado, pois todos os seus componentes são da marca 3MESPE (EUA). Abaixo é observada sua unidade fresadora (Figura 24) que é de grande porte.



FIGURA 24: Unidade Fresadora do Sistema Lava. Modificada da Fonte: http://solutions.3m.com.br/wps/portal/3M/pt_BR/Laboratorios/Home/ProdutosLaboratorios/Lava/Equipamentos/, acessada em 07/02/2010.

Este sistema apresenta como desvantagem relativa o longo tempo de sinterização (aproximadamente 11 horas) sob alta temperatura (1500°C) e a imersão de seu bloco em solução pigmentante para caracterização estética.

2.10.2.7 Sistema Cercon

No sistema Cercon o bloco de zircônia parcialmente sinterizado é fresado a seco na forma de *coping* ou prótese parcial fixa. Existem duas metodologias para confecção da peça protética utilizando este sistema. São elas:

Digitalização de Padrões de Cera e Fresagem

Neste método o técnico encera a infra-estrutura de maneira usual sobre os troqueis. Posteriormente o enceramento é cuidadosamente colocado em uma grade (“*frame*”) e sobre este padrão de cera é aspergido um pó de prata para facilitar a leitura ótica e digitalização do mesmo (Figura 25). O computador (Cercon Brain) seleciona o tamanho do bloco de zircônia (Cercon Base) apropriado e este é colocado na unidade fresadora que corta o bloco no formato do padrão de cera. A seqüência abaixo ilustra os passos de confecção (Figura 25, 26, 27 e 28).



(a)



(b)

FIGURA 25 – (a) infraestrutura encerada sendo fixada na grade (b) aspersão de pó de prata para facilitar a leitura ótica. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.



(a)



(b)

FIGURA 26 - Bloco de zircônia (a) e o processo de fresagem (b). Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.

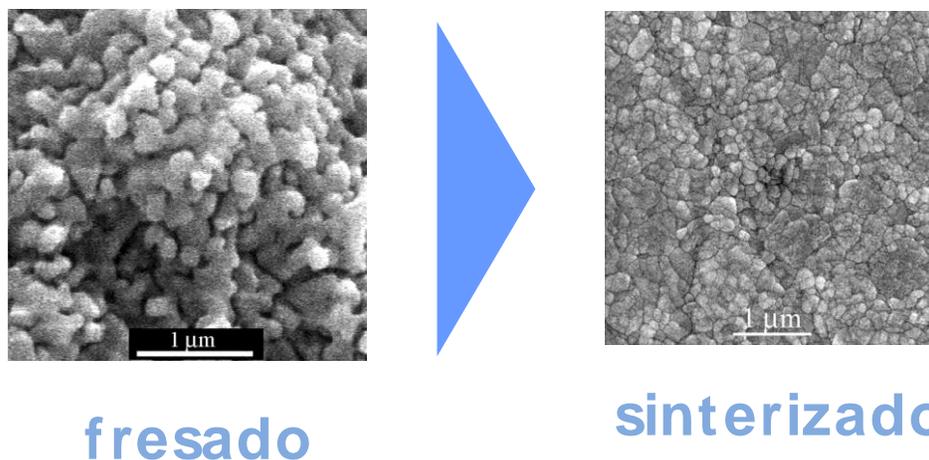


FIGURA 27 - MEV da zircônia fresada (parcialmente sinterizada) e após sinterização final. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.



FIGURA 28 – Estrutura pronta para aplicação da cerâmica de recobrimento estético. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.

Digitalização de Troqueis

Neste método não há necessidade de se confeccionar padrões em cera ou resina acrílica das infra-estruturas. Os troqueis são digitalizados por uma unidade de leitura ótica a laser do equipamento (Figura 29) e as imagens capturadas por 3 câmeras. Os dados da leitura são transferidos para um computador (Cercon Art).

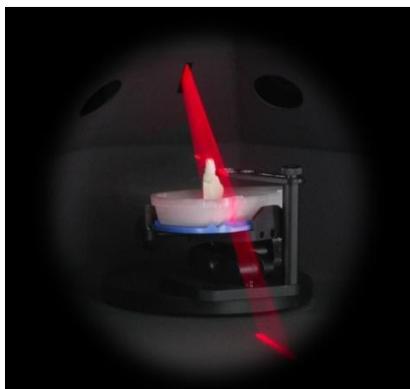


FIGURA 29: Digitalização de troquel de gesso por um leitor ótico. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.

Estas informações são passadas para a unidade fresadora do equipamento que prosseguirá com a fresagem. Há requisitos de que o preparo esteja bem uniforme, com a conicidade adequada e terminação cervical nítida para que se obtenha o resultado desejado.

Após a fresagem a estrutura vai a um forno onde a peça protética fica suspensa (Figura 30) sob a temperatura de 1350°C durante 6 horas, para a sinterização uniforme da estrutura. Neste momento ocorre uma precisa contração que é informada através do código de barra fixado no bloco, geralmente esta é de aproximadamente 30% (Figura 31).

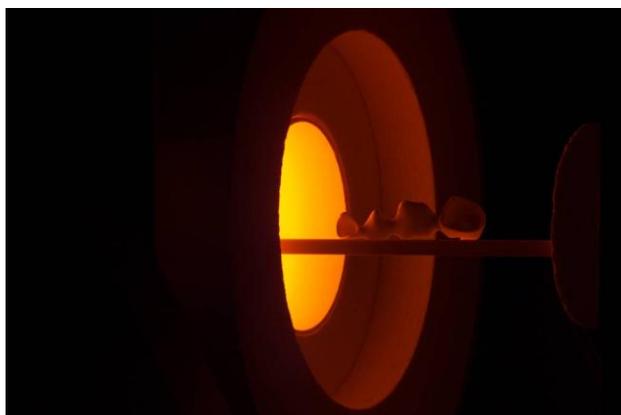


FIGURA 30: Infraestrutura indo ao forno para sinterização. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.

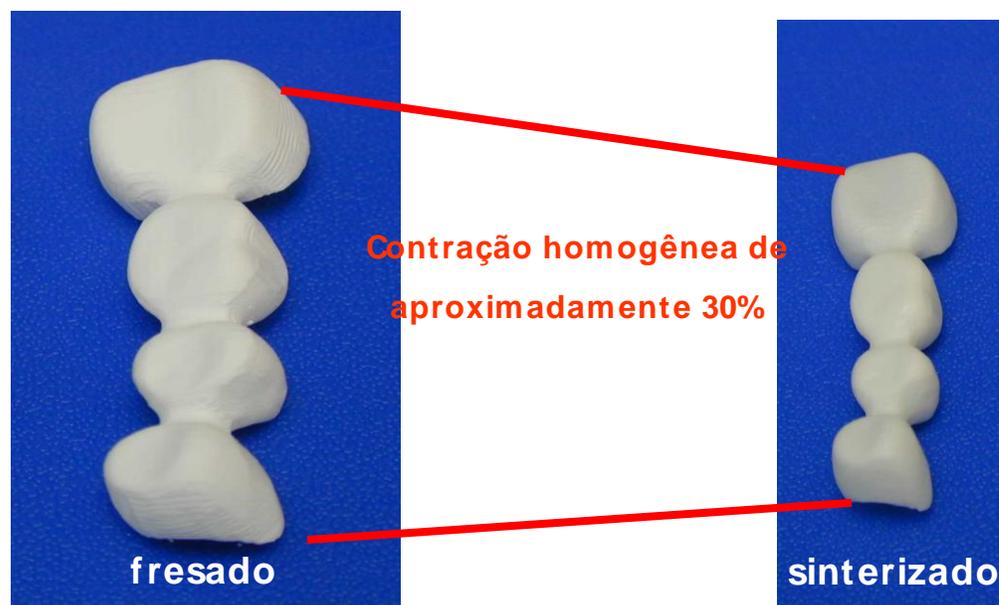


FIGURA 31: Contração da Infraestrutura após sinterização. Imagem extraída e modificada do material de divulgação utilizado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) para a marca Cercon.

Técnicas de Aplicação da cerâmica de Recobrimento

Após a sinterização da estrutura de zircônia e antes da aplicação da cerâmica, alguns ajustes podem ser eventualmente necessários. Estes pequenos desgastes devem ser feitos com brocas específicas sob alta-rotação e com refrigeração água-ar abundantes. No entanto, se o preparo estiver adequado, as demais etapas clínicas e laboratoriais forem feitas segundo um rigoroso protocolo, e o equipamento Cercon estiver bem calibrado, estes ajustes se tornam desnecessários e a adaptação marginal compara-se a trabalhos feitos com ligas metálicas nobres.

O sistema Cercon é atualmente utilizado na confecção de coroas unitárias anteriores e posteriores, prótese parcial fixa de longa extensão, próteses parciais fixas posteriores com retentores tipo inlay e coroas telescópicas.

2.11 PROPRIEDADE MECÂNICA DAS CERÂMICAS

2.11.1 Módulo de Elasticidade

Os materiais cerâmicos apresentam em temperatura ambiente alta fragilidade e fraturam praticamente sem deformação plástica. Essa falta de plasticidade está relacionada à sua estrutura atômica. Essas características conferem aos materiais cerâmicos valores elevados do módulo de elasticidade (Tabela 3) (ACCHAR, 2000).

TABELA 3: Valores de Módulo de Elasticidade de alguns materiais cerâmicos (ACCHAR, 2000).

Material	E (GPa)
Ligas de Alumínio	69
Nylon	2.8
Si ₃ N ₄	350
SiC	414
Al ₂ O ₃	380
Mulita	180
ZrO ₂	200

2.11.2 Dureza

A dureza pode ser avaliada a partir da capacidade de um material “riscar” o outro. Abaixo é apresentada a escala desenvolvida por Frederich Mohs em 1812 para os minerais. Esta tabela é arbitrada de 1 a 15 em escala crescente a partir do talco ao diamante que é o material que apresenta maior valor de dureza.

TABELA 4: Escala de MOHS (1812).

Escala de Mohs	Mineral	Dureza absoluta
1	<u>Talco</u> ($Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$)	1
2	<u>Gipsita</u> ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	3
3	<u>Calcita</u> ($CaCO_3$)	9
4	<u>Fluorita</u> (CaF_2)	21
5	<u>Apatita</u> ($Ca_5(PO_4)_3(OH, Cl, F)$)	48
6	<u>Feldspato Ortoclásio</u> ($KAlSi_3O_8$)	72
7	<u>Quartzo</u> (SiO_2)	100
8	<u>Topázio</u> ($Al_2SiO_4(OH, F)_2$)	200
9	<u>Coríndon</u> (Al_2O_3)	400
10	<u>Diamante</u> (C)	1500

Utiliza-se o chamado ensaio de penetração para a medição da dureza (ASKELAND, 1990). Abaixo é apresentada uma tabela que mostra a técnica mais adequada para o ensaio de dureza associada a cada tipo de material.

TABELA 5: Metodologia aplicada para ensaio de dureza em cada material.

Dureza	Materiais
Brinell	Metais
Rockwell	Metais
Meyer	Metais
Vickers	Metais, Cerâmicas
Knoop	Metais, Cerâmicas
Shore	Polímeros, Elastômeros, Borrachas
Barcol	Alumínio, Borrachas, Couro, Resinas
IRHD	Borrachas

A dureza pode ser definida pela pressão de indentação, a qual pode ser obtida pela razão entre a carga de indentação aplicada e a área da impressão superficial residual (TANAKA *et al.*, 1999).

As técnicas de impressão elástica ou técnicas de indentação são as mais usuais para medir a dureza de um material, por sua simplicidade e por poder ser realizada em pequenas amostras (ANTON e SUBHASH, 2000, JIANG e SUN, 2001). O indentador é forçado contra a superfície da amostra por um intervalo de tempo determinado e mede-se o tamanho da impressão plástica residual na superfície do material após a remoção do penetrador.

No processo de impressão Vickers, o trabalho externo aplicado pelo indentedor é consumido na deformação e no processo de fratura do material. O trabalho é convertido em um componente de energia de deformação, proporcional ao volume da pirâmide Vickers, e um componente de energia superficial, proporcional à área de contato da pirâmide (MARCHI, 1999).

Este teste tem como vantagem a possibilidade de medir, também, a micro tenacidade à fratura (relativa à escala de defeitos do material), requer uma pequena amostra de material, é simples e de baixo custo (CHANTIKUL *et al.*, 1981). A Figura 32 ilustra uma fratura e impressão típica deste ensaio e as dimensões a serem medidas.

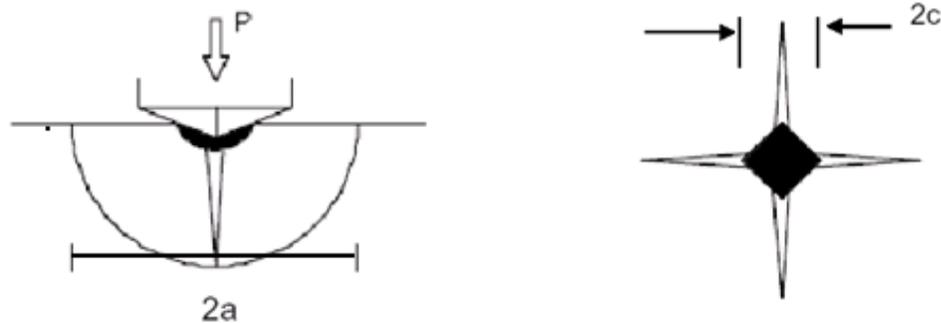


FIGURA 32: Ilustração esquemática de uma fratura produzida pelo sistema de impressão Vickers, com carga máxima P, mostrando as dimensões características c e a do prolongamento das trincas radial/mediana e impressão de dureza respectivamente. Imagem extraída e modificada de CHANTIKUL *et al.*, 1981.

A tenacidade à fratura é calculada através da equação abaixo. Sabe-se que com o aumento da tenacidade à fratura aumenta a capacidade de absorção de energia do material (ANTIS *et al.*, 1981).

$$K_{IC} = \xi \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{C^{3/2}} \quad \text{(Equação 2)}$$

Onde:

K_{IC} = Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{m}$)

ξ = Característica da geometria da deformação, independente do material ($\xi=0,016$ a $0,022$); na maioria dos casos $\xi=0,016$ (ANTIS *et al.*, 1981)

E = Módulo de elasticidade (GPa)

C = Comprimento da trinca (m)

P = Carga aplicada (N)

H = Dureza Vickers (GPa), que pode ser lida diretamente no microdurômetro.

A dureza é definida pela relação da carga pela área projetada na superfície e é dada pela equação abaixo:

$$H = \frac{2P}{2a^2} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde:

H = Dureza Vickers

P = Carga aplicada (N)

a = Tamanho da diagonal resultante (mm)

2.11.3 Resistência à Flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga compressiva na direção perpendicular ao eixo longitudinal do corpo de prova com o objetivo de avaliar sua resistência a deflexão (deformação elástica). No ensaio de flexão determina-se: limite de resistência à flexão, módulo de elasticidade e rigidez (ELIAS e LOPES, 2007).

A avaliação da resistência mecânica de materiais cerâmicos é difícil de executar devido à fragilidade inerente destes materiais (QUINN, 1990). Teste de tração, compressão e flexão são as principais técnicas empregadas na medição de resistência mecânica. O teste de tração requer alinhamento extremamente preciso entre as garras, equipamento e corpo de prova de maneira a evitar o dobramento; além disso, o custo para preparação das amostras de tração é muito alto. O teste de compressão evita os problemas de alinhamento do teste de tração, mas outros fatores devem ser considerados, incluindo: empenamento, tensões de fricção entre a mostra e equipamento

e a grande resistência das cerâmicas à compressão, comparada à tração (ROCHA, 2004).

O ensaio de flexão é o teste mais empregado na caracterização de cerâmicas, pois submete o material ao estado de tração e compressão. Muitos estudos tem utilizado ensaio de resistência à flexão a três, quatro pontos ou em extremidade livre (cantiléver) (ZENG *et al.*, 1996, DRUMOND *et al.*, 2000, APHOLT *et al.*, 2001 e CHONG *et al.*, 2002, GUAZZATO *et al.*, 2004, GUAZZATO *et al.*, 2005, ELIAS e LOPES, 2007) e nestes casos as amostras geralmente são barras de seção retangular com os cantos chanfrados ou arredondados.

Uma desvantagem do ensaio de flexão é relativa dificuldade para obtenção e preparação dos corpos de prova. Qualquer defeito superficial de fabricação no corpo de prova pode comprometer a confiabilidade do ensaio. Assim, a obtenção dos corpos de prova eleva o custo da realização deste tipo de ensaio, mas mesmo assim, o custo é menor quando comparado com o custo de preparação de amostras para ensaio de tração.

Em 2008, SINVAL *et al.* utilizaram corpos de prova de resina composta para comparar os valores de resistência à flexão utilizando barras com três e quatro pontos. Observou-se que os resultados encontrados nos ensaios utilizando quatro pontos foram menores quando comparado ao de três pontos. Fato este, que pode estar relacionado ao momento fletor ser constante entre os pontos de carga internos, resultando em uma distribuição de tensões constante e a completa ausência de tensões de contato nesta região (Figura 33) (ROCHA, 2004).

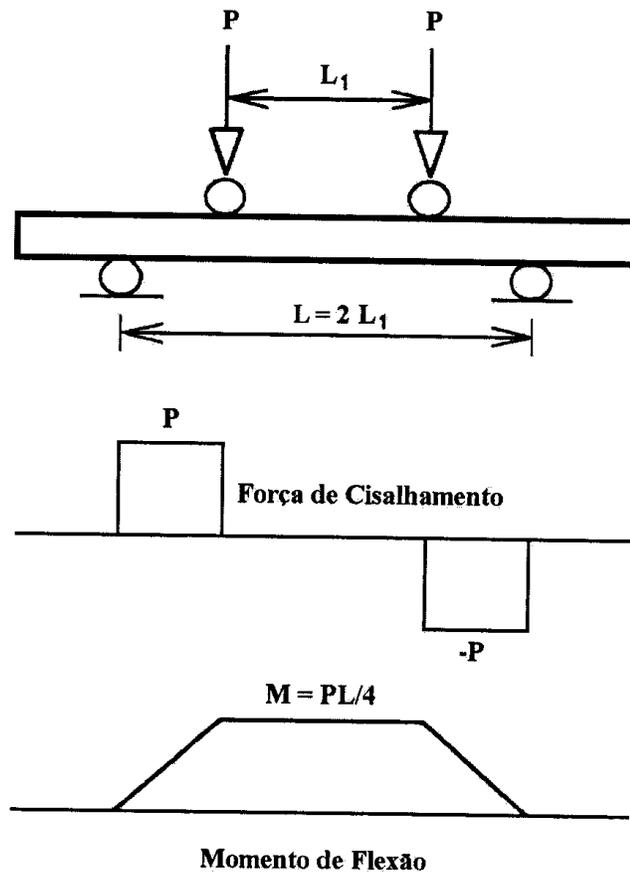


FIGURA 33: Força cisalhante e diagramas de momento de flexão para uma viga ensaiada em teste de flexão a 4 pontos. Imagem extraída e modificada de ROCHA, 2004.

Uma segunda vantagem da configuração de carregamento a 4 pontos é que para corpos de prova de tamanhos idênticos, a área e o volume que podem estar sob tensão são maiores que na geometria a 3 pontos. Conseqüentemente, carregamento a 3 pontos é menos efetivo para amostras com defeitos de superfície e volume. Neste aspecto, a pequena área e volume sob tensão tornam a geometria de carregamento a 3 pontos mais susceptível a desvios locais da distribuição de tensão idealizada. Por exemplo, tensões de contato geradas abaixo e acima do ponto de carga, podem perturbar a distribuição de tensão idealizada. Embora perturbações similares ocorram em flexão a 4 pontos, os efeitos estão localizados nas regiões sob os pinos de carga internos e então representam somente uma pequena fração da superfície tensionada total (FERVER *et al.*, 1998, ROCHA, 2004).

Em outros estudos, são utilizados os ensaios de flexão biaxial (WAGNER e CHU, 1996, CATTELL *et al.*, 1997, KOSMAC *et al.*, 1999, WEN *et al.*, 1999, GUAZZATO *et al.*, 2002, ALBAKRY *et al.*, 2003, ITINOCHE *et al.*, 2006). Alguns autores mostraram que o ensaio de flexão biaxial são menos sensíveis aos defeitos superficiais oriundos da preparação dos corpos de prova quando comparados com os ensaios de três ou quatro pontos (BAN e ANUSAVICE, 1990, WEN *et al.*, 1999).

2.11.4 Fratura Frágil das Cerâmicas

Na temperatura ambiente, as cerâmicas quase sempre fraturam antes que ocorra qualquer deformação plástica. O processo de fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas através do material como resposta à carga aplicada (THOMPSON *et al.*, 2006). O crescimento da trinca em cerâmicas policristalinas geralmente ocorre nos contornos grãos e/ou ao longo de planos cristalográficos específicos (planos de clivagem).

A resistência à fratura medida para os materiais cerâmicos são substancialmente inferiores àquelas estimadas pela teoria a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos presentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões, ou seja, pontos onde a magnitude de uma tensão aplicada é amplificada chegando a ordem de grandeza dos valores teóricos de fratura (SAKAI e BRADT, 1993).

O grau de amplificação da tensão depende do tamanho, forma e posição do defeito, com relação à direção do carregamento, sendo maior no caso de defeitos longos e pontiagudos. Esses concentradores de tensão podem ser pequenos defeitos de superfície ou defeitos internos, como por exemplo, poros e arestas de grãos, os quais são muito difíceis de serem eliminados. Uma concentração de tensões na extremidade de um defeito pode causar a formação de uma trinca, a qual pode se propagar até a fratura total do material (HU e WITTMANN, 2000).

Há uma variação e uma dispersão alta dos valores de resistência à fratura dos materiais cerâmicos. Isso ocorre pela existência de um número significativo de microdefeitos capazes de iniciar uma trinca, mas que apresenta uma grande variabilidade de ocorrência em cada amostra (MATSUZAWA e HORIBE, 2002). Essa variação de valores de tenacidade à fratura de uma amostra para outra de um mesmo material é também dependente da técnica de confecção dos corpos de prova cerâmicos. O tamanho ou volume do corpo de prova também influencia a resistência à fratura, visto que, quanto

maior for o espécime, maior será essa probabilidade da existência de defeitos e menor a resistência à fratura.

2.11.5 Influência da Porosidade nas Propriedades Mecânicas

Após a conformação dos corpos cerâmicos é possível encontrar poros ou espaços vazios entre as partículas. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deverá ser eliminada. Entretanto, é freqüente a ocorrência de eliminação incompleta dos poros. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre o comportamento elástico como sobre a resistência mecânica da cerâmica sinterizada (THOMPSON *et al.*, 2006).

A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência mecânica principalmente devido a dois motivos: i) os poros reduzem a área de seção reta (ocupada pela fase sólida) na qual a carga é aplicada e ii) os poros também agem como concentradores de tensões, influenciando tanto no módulo de elasticidade como na resistência e tenacidade à fratura das cerâmicas (CALLISTER, 2002).

Foi observado para alguns materiais cerâmicos que a magnitude do módulo de elasticidade (E) diminui em função da fração volumétrica da porosidade (P), de acordo com a expressão

$$E = E_0(1 - 1,9P + 0,9P^2) \quad (\text{Equação 4})$$

Onde E_0 representa o módulo de elasticidade para o material sem porosidade. A influência da fração volumétrica da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio está mostrada na Figura 34; a curva representada na figura está de acordo com a Equação 4 (CALLISTER, 2002).

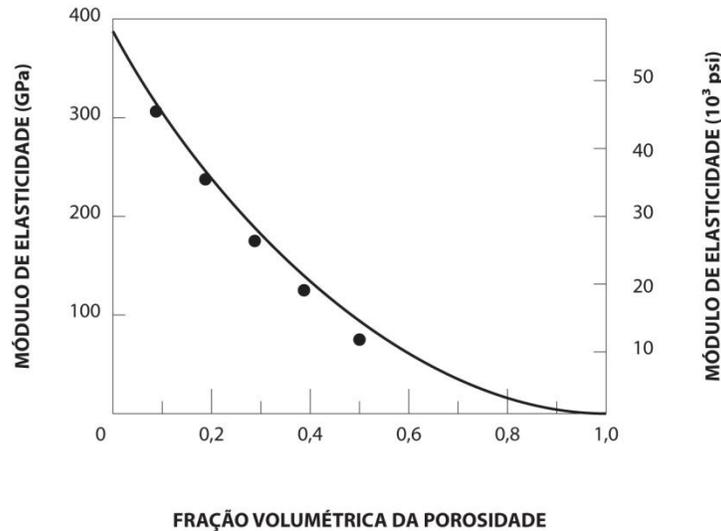


FIGURA 34: Influência da porosidade sobre o módulo de elasticidade para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. Gráfico extraído e modificado de COBLE e KINGERY, 1956.

O grau de influência do volume dos poros sobre a resistência à flexão está demonstrado na Figura 35, novamente para o óxido de alumínio. Experimentalmente, tem sido mostrado que a resistência à flexão diminui exponencialmente em função da fração volumétrica da porosidade (P) de acordo com a relação (CALLISTER, 2002):

$$\Sigma_{rf} = \sigma_0 \exp(-nP) \quad \text{(Equação 5)}$$

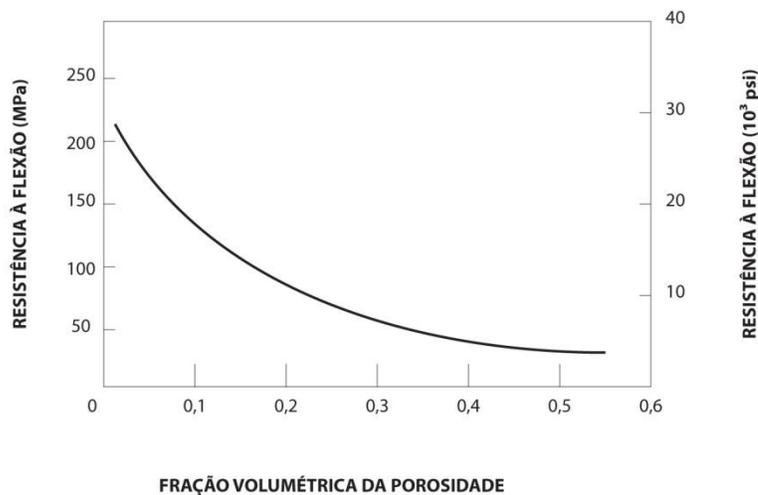


FIGURA 35: Influência da porosidade sobre a resistência à flexão para o óxido de alumínio à temperatura ambiente. Gráfico extraído e modificado de COBLE e KINGERY, 1956.

2.11.6 Mecânica da Fratura

A análise da fratura está embasada na mecânica da fratura que é a ciência que estuda a forma como se desenvolvem e distribuem as tensões em corpos submetidos a um carregamento mecânico e como estes fraturam (THOMPSON *et al.*, 2006). A teoria da mecânica da fratura assume a pré-existência de uma trinca e desenvolve critérios para o crescimento e comportamento catastrófico destas falhas (BARSOU, 1996).

A aplicação de uma carga em qualquer sólido irá resultar inicialmente em uma deformação elástica reversível que pode ser seguida por uma fratura com e sem muita deformação plástica. As cerâmicas e os vidros estão incluídos na primeira categoria sendo, portanto, considerados sólidos frágeis, enquanto a maioria dos metais e polímeros (acima de sua temperatura de transição vítrea) pertence a última categoria (KVAM *et al.*, 1991). A inabilidade das cerâmicas em apresentar deformações plásticas está associada às forças interatômicas de alta magnitude presentes nesses materiais (GREEN *et al.*, 1998).

Além disso, existem muito poucos sistemas de escorregamento (planos e direções cristalográficas dentro daqueles planos) ao longo dos quais as discordâncias podem se mover. Para o escorregamento em algumas direções, os íons de mesma carga são colocados próximos uns aos outros; devido a repulsão eletrostática, essa modalidade de escorregamento é muito restrita. Ou seja, no caso das cerâmicas, em que a ligação é altamente covalente, o escorregamento é difícil e o material é frágil pelas seguintes razões: (1) ligações covalentes são relativamente fortes; (2) existe também um número limitado de sistemas de escorregamento; e (3) as estruturas das discordâncias são complexas (CALLISTER, 2002).

O cálculo da tensão teórica sob a qual se espera que uma cerâmica frature pode ser aproximadamente estimado dividindo-se seu módulo de Young por 10. Dado que o valor desse módulo pode variar entre 100 e 500 GPa (GREEN *et al.*, 1998), é possível inferir que a tensão de fratura teórica para esses materiais seja da ordem de 10 a 50 GPa. Porém, a presença de defeitos na superfície e no interior dos materiais cerâmicos reduz muito o valor de sua tensão de fratura. Assim, a presença de defeitos nos materiais leva à sua fratura sob tensões que são muito menores do que a tensão teórica calculada com base no módulo de elasticidade (AZA, 2003).

Em um sólido sem defeitos, cada ligação atômica suporta uma parte de uma carga aplicada. Nesse caso, diz-se que as tensões geradas estão uniformemente distribuídas. A

introdução de uma trinca no interior do material resulta em uma redistribuição das tensões ao redor do defeito de modo que a tensão passa a ser concentrada em algumas ligações na extremidade da trinca, ou seja, a presença do defeito resulta na ampliação da tensão nessa região. Conforme a carga aplicada é aumentada, a tensão na ponta da trinca também aumenta até atingir um valor máximo, a partir do qual a situação se torna instável, resultando em uma fratura rápida (GUAZZATO *et al.*, 2004).

Os microdefeitos existentes nos materiais cerâmicos são sujeitos, quando submetidos a uma tensão aplicada, a um fator de intensidade de tensão K_I , o qual atua nas extremidades de cada microdefeito (Figura 36). A Figura 37 mostra os modos de fratura existentes. O modo I é o usado na avaliação do comportamento mecânico dos materiais cerâmicos (ACCHAR, 2000).

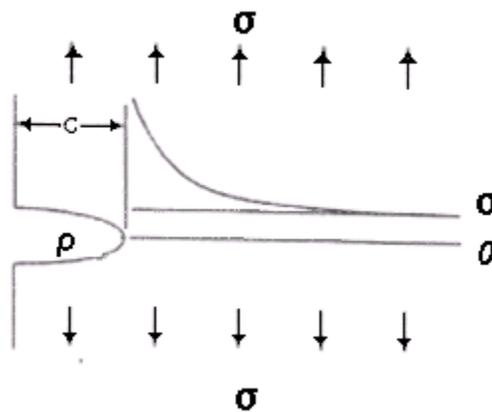


FIGURA 36: Distribuição de tensões na ponta da trinca. Imagem extraída e modificada de DAVIDGE, 1980.

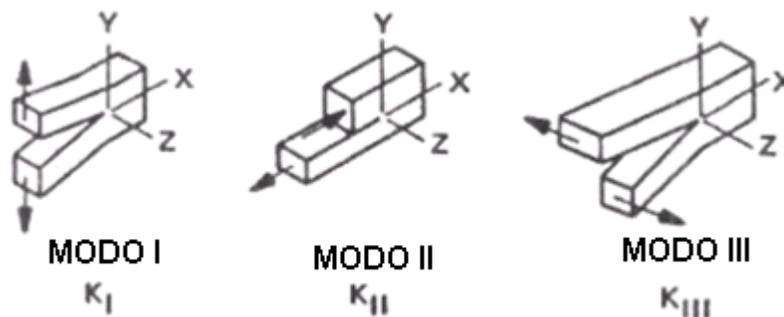


FIGURA 37: Modos de fratura. Imagem extraída e modificada de RICHERSON, 1982.

Uma crescente carga mecânica acarreta um aumento dos valores de K_I e para um dado valor de a (tamanho do defeito), poderá ser alcançado o valor crítico K_{IC} e o material fratura (ACCHAR, 2000).

A equação básica da mecânica da fratura que define a tensão de fratura (σ_f) nos materiais cerâmicos foi proposta por Griffith em 1920 e modificada por DAVIDGE e EVANS (1970), e pode ser descrita como:

$$\sigma_f = (1/y)(2y_i E/a_c) \quad (\text{Equação 6})$$

Onde:

y = Constante adimensional que depende da geometria da amostra

y_i = Energia de fratura por unidade de área necessária para iniciar a fratura

E = Módulo de elasticidade

a_c = Tamanho crítico de um defeito interno que provoca a fratura

Dois aspectos direcionam os estudos da mecânica da fratura: o primeiro é o esclarecimento dos detalhes do processo de fratura em si, de forma a aumentar os conhecimentos dos princípios básicos de fratura e a resistência mecânica; o segundo é a análise das causas da fratura, na procura e detecção de defeitos que provocam as falhas. Pode-se, portanto, avaliar pela observação direta ou indireta da superfície de fratura, a sua textura, diferenciar a fratura intergranular da transgranular, o papel dos poros, das segundas fases etc., de forma a se atingir um aumento relevante do conhecimento sobre o comportamento de materiais cerâmicos quando utilizados em aplicações estruturais (PIORINO *et al.*, 1990).

2.11.7 Ensaio de Tenacidade à Fratura em Material Cerâmico

A norma ASTM para ensaios de tenacidade à fratura indica a técnica Chevron (FIGURA 38) como a mais acurada em cerâmicas odontológicas avançadas (WANG *et al.*, 2007). Porém, existe uma dificuldade muito grande em confeccionar os corpos de prova, pois a trinca (entalhe) precisa apresentar um ângulo específico ($\theta = 60 \pm 1.5^\circ$) conforme mostra a Figura 38.

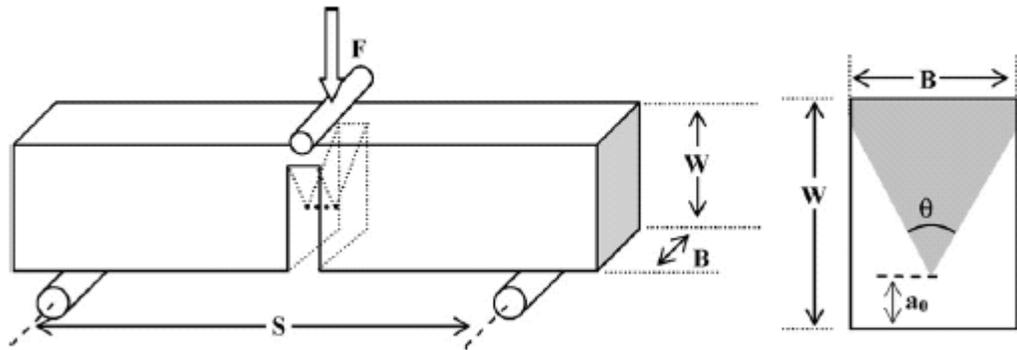


FIGURA 38: Corpo e prova para ensaio de tenacidade à fratura tipo Chevron. Imagem extraída e modificada de WANG *et al.*, 2007.

Várias outras metodologias podem ser utilizadas para realização deste tipo de ensaio. Dentre elas destacam-se: barra de flexão em três pontos (SENB), resistência por indentação Vickers ou Knoop (IS), de torção dupla (DT) e fratura por indentação (IF).

Sendo que, as metodologias mais freqüentemente utilizadas para este tipo de ensaio em odontologia para cerâmicas avançadas são IF, SENB e IS (KVAN *et al.*, 1991, SCHERRER *et al.*, 1998, 2001 e 2002, SCHERRER *et al.*, 1999, FISHER e MARX, 2002 e ALBAKRY *et al.*, 2003b).

O método IS e IF são realizados a partir de um ensaio de dureza e tem sido utilizado na grande maioria dos estudos pela facilidade na confecção dos corpos de prova quando comparado aos outros métodos e simplicidade na realização do ensaio (PIORINO NETO *et al.*, 1990, GOGOTSI, G.A., 1998, CASELLAS *et al.*, 2001, MATSUZAWA, 2002, GUAZZATO *et al.*, 2004).

Estudos mostram que utilizando metodologias diferentes para um mesmo material não se conseguiu reproduzir o mesmo resultado (KVAN *et al.*, 1991, SCHERRER *et al.*, 1998 e 1999, GUAZZATO *et al.*, 2002, FISHER e MARX, 2002 e ALBAKRY *et al.*, 2003b) e isso mostra que a metodologia para os ensaios nem sempre é tão acurada. Outros trabalhos afirmam que não é o tipo de teste realizado que influencia no resultado final e sim as dimensões do corpo de prova, a metodologia que o corpo de prova foi confeccionado e sua configuração (ORANGE *et al.*, 1987, MASHIO e RITTER, 1989, AWAJI *et al.* 1992, QUINN *et al.* 1997, MUKHOPADHYAY *et al.*, 1999, QUINN e SALEM, 2002, GOGOTSI, 2003).

2.11.8 Técnica para Determinação de Tenacidade à Fratura por Identação Vickers

O método de determinação da tenacidade à fratura por indentação consiste em induzir trincas superficiais por indentador esférico ou indentador agudo. A forma da impressão depende do tipo de penetrador usado que pode ser do tipo: Vickers, Knoop, Berkovich, Rockwell, etc. (MARSHALL e RITER, 1987, MCCOLM, 1990, QUIN e QUIN, 1997).

Uma importante diferença entre penetradores esféricos e agudos é que uma tensão residual permanece depois do contato com um penetrador agudo. Esta tensão residual fornece a força motriz para formar as trincas durante a remoção do penetrador, e continua a influenciar as trincas subsequentemente (MARSHALL e RITER, 1987).

Dentre os penetradores pontiagudos mais usados para teste de tenacidade à fratura em materiais frágeis, destacam-se os penetradores Vickers devido a sua facilidade de reproduzir trincas radiais bem definidas, formadas quando cargas acima de uma carga crítica (P^*) são aplicadas (ANSTIS *et al.*, 1981, LIANG *et al.*, 1990).

A determinação dos valores de K_{IC} pelo método da impressão Vickers é possível por meio da medida dos parâmetros da indentação, tais como a semi-diagonal da impressão Vickers (que é utilizada para a obtenção do valor da dureza), o comprimento da trinca e a carga aplicada, e pela utilização de uma das várias equações que foram desenvolvidas por diferentes autores (PONTON e RAWLINGS, 1989). O uso dessas fórmulas é, entretanto, limitado porque algumas delas são restritas a certos materiais e a maioria está associada ao tipo de trinca induzida no ensaio (LIANG *et al.*, 1990).

Para a determinação da tenacidade à fratura por impressão, em materiais frágeis, além de utilizar as equações, o perfil da trinca deve ser identificado como radial-mediano ou como Palmqvist (PONTON e RAWLINGS, 1989, LIANG *et al.*, 1990).

2.11.9 Geometria de Trincas

A literatura mostra que existem algumas geometrias de trincas que podem ser formadas pelo carregamento por penetradores pontiagudos (COOK e PHARR, 1990). A forma de desenvolvimento de duas delas está descrito abaixo.

O desenvolvimento das trincas radiais-medianas (“half-penny”) pode ser consequência do crescimento da trinca mediana em direção à superfície, da propagação das trincas radiais para o interior ou da coalescência dos dois conjuntos de trincas. Fractografias de

superfícies de fratura por indentação sugerem, entretanto, que a morfologia mais comum de trincas é a radial/mediana (Figura 39a) (COOK e PHARR, 1990).

Em 1957, Palmqvist estudando impressões Vickers, Knoop e esféricas, sobre superfícies de WC-Co, verificou a formação das trincas radiais, que por este motivo são também denominadas de trincas Palmqvist (Figura 39b) (COOK e PHARR, 1990).

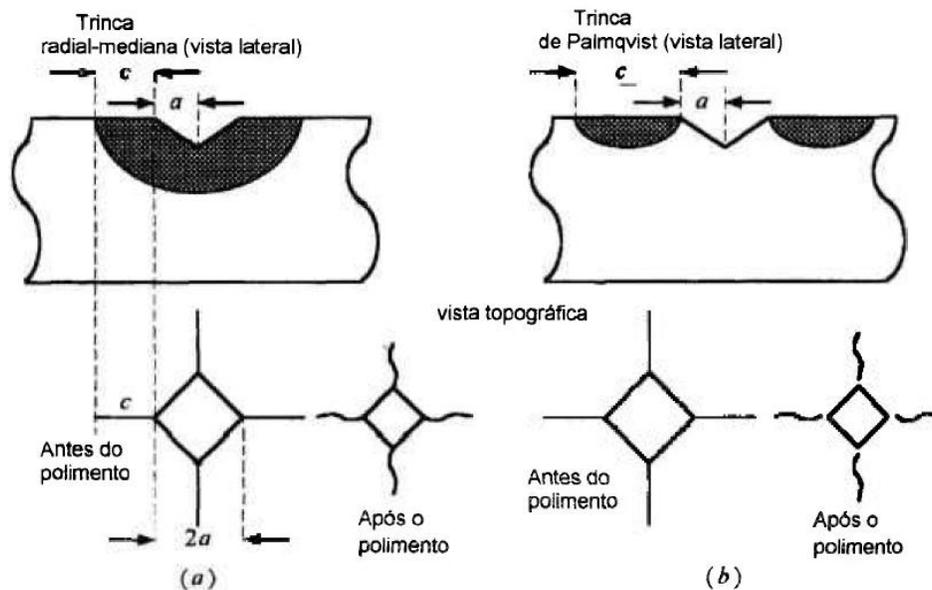


FIGURA 39: Comparação das geometrias das trincas radial-mediana (a) e de Palmqvist (b) produzidas por um penetrador Vickers. Imagem extraída e modificada de BARSOUM (1997).

A geometria da trinca induzida em um determinado ensaio de indentação depende, dentre outros fatores: do material, do penetrador e da carga de contato, sendo que qualquer um ou todos dos sistemas citados podem estar presentes pelas diferentes combinações de variáveis. O aumento da intensidade da carga aplicada, por exemplo, pode mudar o modo da trinca, de Palmqvist para radial/mediano (COOK e PHARR, 1990, LIANG *et al.*, 1990).

O indentador Vickers produz pelo menos dois tipos de sistemas de trincas, isto é, um sistema de trinca radial/mediano (“half-penny”) ou um sistema de trinca Palmqvist. De maneira geral, o material com baixa tenacidade apresenta sistema radial/mediano enquanto que o material com alta tenacidade apresenta o sistema Palmqvist.

De fato, a maioria dos materiais irá exibir ambos os sistemas de trincas dependendo da carga aplicada. O trabalho de BRAVO-LEON *et al.* (2002) mostra a presença do sistema Palmqvist para cerâmicas de zircônia tetragonal dopada com ítria (Y-TZP),

utilizando uma carga de 198 N. Outros autores também encontraram o sistema Palmqvist para este mesmo material em cargas de indentação inferiores a 625 N, o que indicaria a prevalência do sistema Palmqvist em cerâmicas Y-TZP.

As amostras de nitreto de silício analisadas no estudo realizado por ROCHA (2004) mostrou ambos os tipos de trincas e que estes são dependentes do valor da carga aplicada durante a indentação. O sistema de trinca Palmqvist ocorreu para baixas cargas ($\leq 49,03\text{N}$) enquanto a trinca “half-penny” ocorreu para altas cargas ($\geq 98,07\text{N}$). A região compreendida entre as duas cargas citadas representa a região de transição.

Uma das maneiras de se verificar o sistema de trinca presente no material é através da razão c/a . Se essa razão for menor que 2,5 é do tipo Palmqvist. Se maior que 2,5 é do tipo radial/mediano (NIIHARA *et al.*, 1983, NIIHARA, 1983, WANG, *et al.*, 2002).

Algumas das equações propostas na literatura e utilizadas para o cálculo de valores de tenacidade à fratura são apresentados na Tabela 6.

TABELA 6: Equações utilizadas para determinação de K_{IC} .

Referência Bibliográfica	Equação Proposta de tenacidade à fratura (K_{IC}).
ANTIS <i>et al.</i> , 1981	$K_{IC} = 0,016(E/H)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$ (Equação 7)
CASSELAS <i>et al.</i> , 1997	$K_{IC} = 0,024(E/H)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}}$ (Equação 8)
NIIHARA, 1983 a e b.	$K_{IC} = 0,129 (c/a)^{3/2} (E\emptyset/H)^{2/5} (Ha^{0,5}/\emptyset)$ para $c/a \geq 2,5$ (Equação 9)
	$K_{IC} = 0,035(l/a)^{1/2} (E\emptyset/H)^{2/5} \alpha(Ha^{0,5}/\emptyset)$ para $0,25 \leq l/a \leq 2,5$ (Equação 10)
Equação UNIVERSAL (EVANS e CHARLES, 1976)	$K_{IC} = 0,0732 \left(\frac{E}{H}\right)^{0,4} Ha^{0,5} \left[\left(\frac{c}{a}\right)^{-1,5}\right]$ (Equação 11)

Onde:

K_{IC} = tenacidade à fratura do material ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$);

P = carga aplicada (N);

E = módulo de elasticidade do material (GPa);

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

l = comprimento da trinca (m);

$c = l + a$ (m);

H = dureza do material (GPa) calculada conforme equação 10 .

3 PROPOSIÇÃO

O presente estudo propõe-se em caracterizar uma zircônia estabilizada por ítria utilizada para confecção de próteses odontológicas analisando sua microestrutura e algumas propriedades físicas e mecânicas relevantes quando esta é sinterizada sob as condições (tempo e temperatura) preconizadas pelo fabricante e comparar com dois outros grupos onde esta mesma zircônia estabilizada por ítria foi sinterizada sob as condições (tempo e temperatura) preconizadas por duas outras marcas distintas para zircônias com composição química similar.

É definido, na área odontológica que todas as zircônias são iguais e que o fator determinante de suas propriedades físicas e mecânicas após a sinterização é a metodologia e tecnologia de usinagem das próteses odontológicas.

O objetivo deste estudo é mostrar que quando um mesmo material (zircônia) é submetido a diferentes condições de sinterização (tempo e temperatura), poderá apresentar características microestruturais e propriedades diferenciadas.

Para tanto, foram realizados os seguintes ensaios:

- 1) Resistência à Flexão;
- 2) Densidade de Archimedes;
- 3) Porosidade Aparente;
- 4) Tamanho de Grão;
- 5) Difração de Raios-X;
- 6) Análise Fractográfica;
- 7) Dureza;
- 8) Tenacidade à Fratura;
- 9) Análise do tipo de Fratura.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Divisão dos Grupos

Para realização deste trabalho utilizou-se seis blocos pré-sinterizados de zircônia estabilizada com 3% de ítria da marca Cercon (Dentsply Degudent, Hanau, Alemanha) que foram divididos aleatoriamente em três grupos. Os blocos antes da sinterização apresentavam as seguintes dimensões: 40x4x3mm.

4.1.1 Caracterização dos Blocos de Zircônia (Cercon) antes da sinterização

Composição Química (Dados fornecidos pelo fabricante)

Zircônia ~ 94%

Óxido de ítrio ~ 5%

Óxido de Hafnium < 0,8%

Óxido de alumínio e óxido de silício < 0,2%

Fases Presentes

Os blocos pré-sinterizados são constituídos por fases de zircônia e fases de ítria.

Granulometria

O tamanho médio das partículas do pó de zircônia parcialmente estabilizada com ítria, segundo o fabricante é de 0,1 µm.

Grau de pré-sinterização

Os blocos são comercializados sob a forma parcialmente pré-sinterizada e o fabricante não divulga a temperatura e o tempo utilizados nessa pré-sinterização. O método de prensagem utilizado é sob pressão biaxial.

4.2 Sinterização dos Corpos de Prova

Cada grupo foi sinterizado sob tempo e temperatura de sinterização distintos. Os valores utilizados referem-se às condições de sinterização de diferentes fabricantes para um mesmo material (zircônia estabilizada por ítria) que apresentam composição química

similar. Na sinterização foi utilizado o forno da marca Jung sem controle de atmosfera, modelo 0916, apresentando temperatura máxima 1600°C, com controlador de temperatura N1100 acoplado a este forno.

O tempo e temperatura utilizados para sinterização dos blocos pertencentes ao Grupo G1 seguiram as recomendações do fabricante (Dentsply Degudent, Hanau, Alemanha) e o aquecimento do forno seguiu a seguinte rota:

- 1) Taxa de aquecimento de 11°C/min da temperatura ambiente até 1350°C;
- 2) Manutenção da temperatura de 1350°C durante 2 horas, para promover sinterização do corpo de prova e diminuição da porosidade aberta e/ou residual;
- 3) Taxa de resfriamento de 11°C/min até a temperatura ambiente.

A Figura 40 mostra o ciclo de sinterização para o grupo G1.

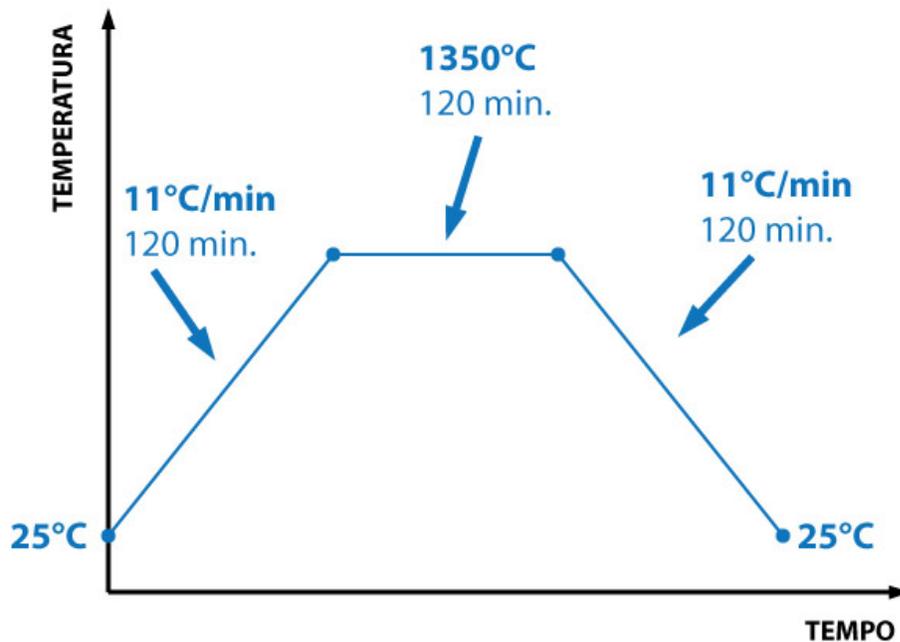


FIGURA 40: Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do grupo G1.

Os blocos do Grupo G2 foram sinterizados sob condições similares a preconizada para zircônia estabilizada por ítria da marca Procera AllZirkon (Nobel Biocare, Suécia). A rota de aquecimento foi a seguinte:

- 1) Taxa de aquecimento de 12°C/min da temperatura ambiente até 1500°C;
- 2) Manutenção da temperatura de 1500°C durante 2 horas, para promover sinterização do corpo de prova e diminuição da porosidade aberta e/ou residual;

- 3) Taxa de resfriamento de $12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

A Figura 41 mostra o ciclo de sinterização para o grupo G2.

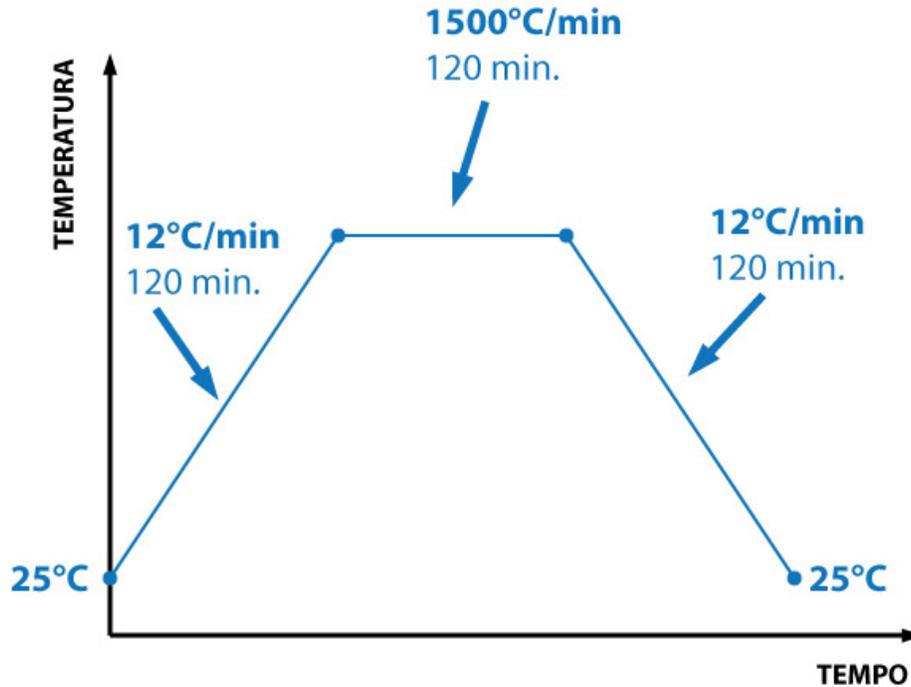


FIGURA 41: Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do grupo G2.

Os blocos pertencentes ao Grupo G3 seguiram rota de aquecimento similar a preconizada para zircônia estabilizada por ítria da marca Lava (3M ESPE, Estados Unidos). Segue descrição abaixo:

- 1) Taxa de aquecimento de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ da temperatura ambiente até 1500°C ;
- 2) Manutenção da temperatura de 1500°C durante 3,5 horas, para promover sinterização do corpo de prova e diminuição da porosidade aberta e/ou residual;
- 3) Taxa de resfriamento de $7^{\circ}\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

A Figura 42 mostra o ciclo de sinterização para o Grupo G3.

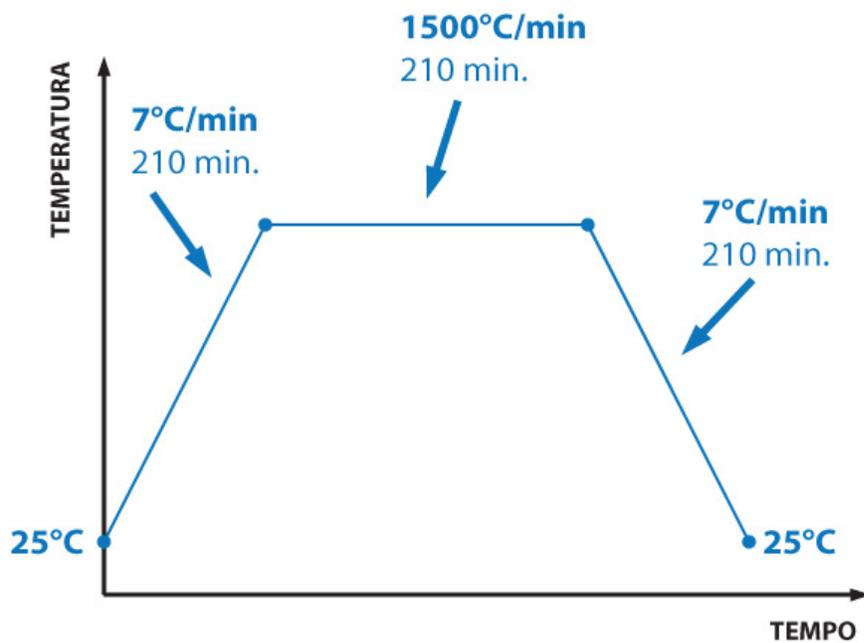


FIGURA 42: Gráfico ilustrativo da rampa de sinterização do grupo G3.

Na Tabela 7 é apresentado um resumo da condição de sinterização utilizada para cada um dos grupos estudados.

TABELA 7: Resumo das condições de sinterização para cada grupo estudado.

G1			
	Rampa de Subida	Rampa de Manutenção	Rampa de Descida
Temperatura (°C)	25 à 1350	1350	1350 à 250
Tempo (min)	120	120	120
°C/min	11		11
G2			
	Rampa de Subida	Rampa de Manutenção	Rampa de Descida
Temperatura (°C)	25 à 1500	1500	1500 à 250
Tempo (min)	120	120	120
°C/min	12		12
G3			
	Rampa de Subida	Rampa de Manutenção	Rampa de Descida
Temperatura (°C)	25 à 1500	1500	1500 à 250
Tempo (min)	210	210	210
°C/min	7		7

Todas as dimensões (comprimento, altura e espessura) dos blocos foram medidas por paquímetro antes e depois da etapa de sinterização com o objetivo de avaliar a contração que ocorre no processo final do tratamento térmico.

4.3 Confeção dos Corpos de Prova (cp's)

Para realização dos ensaios mecânicos e de tenacidade à fratura se faz necessário a usinagem dos blocos em barras. Todas as dimensões propostas para confecção destas barras, além do tipo de ensaio mecânico e os aparatos para realização do ensaio de resistência à flexão estão baseados nas Normas ASTM C 1161/90 (1991), conforme preconizado pela Norma ASTM C 1421/01b (2007).

As dimensões destas barras, que também foram utilizadas como corpos de prova para o ensaio de resistência à flexão a quatro pontos, estão apresentadas abaixo:

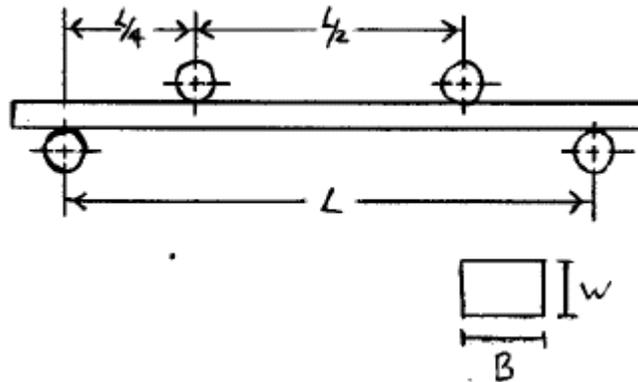


FIGURA 43: Dimensões do corpo de prova utilizado neste estudo. $L = 40$ mm, $B = 4$ mm, $W = 3$ mm e o comprimento total da barra foi de 45 mm.

Os blocos de zircônia estabilizada por ítria já sinterizados foram cortados com disco de diamante de alta velocidade em Cortadeira Buehler, Modelo Isomet 4000. A tolerância dimensional aceita para seção transversal foi de $\pm 0,13$ mm.

A usinagem (retífica) foi executada em dois estágios, variando de grosseiras até finas quantidades de material removido. Toda usinagem foi em direção longitudinal ao corpo de prova. O equipamento usado foi a Retificadora Plana Tangencial de Precisão (MELLO, Modelo P36) com rebolo diamantado granulação 500.

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

As quinas dos 4 lados do corpo de prova foram chanfradas a 45° , com comprimento de aproximadamente 0,12 mm, como mostrado no detalhe da Figura 44. O acabamento das quinas foi similar ao das superfícies dos corpos de prova.

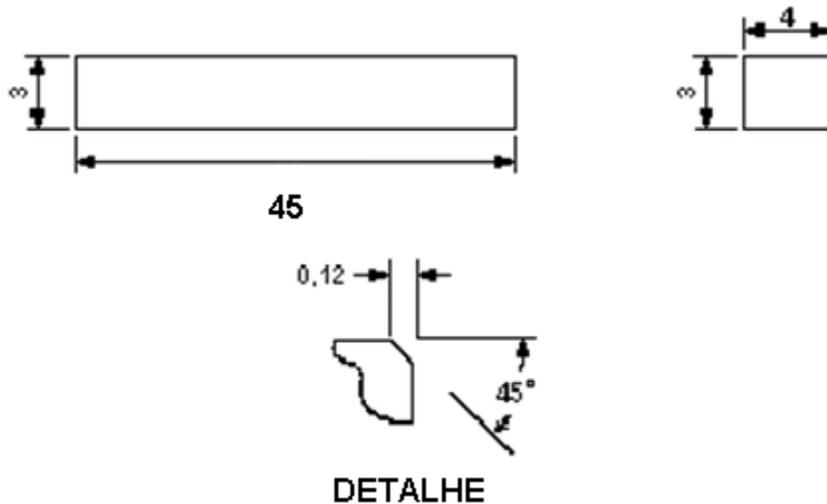


FIGURA 44 - Geometria do cp utilizado neste estudo para realização dos ensaios mecânicos (unidades em mm).

Cuidados foram tomados na estocagem e manipulação dos corpos de prova cortados e polidos para evitar a introdução de defeitos gerados pela colisão entre os mesmos.

Para manutenção de uma margem de segurança relacionada a quantidade dos cp's a serem utilizados neste estudo, foram confeccionadas 50 barras e estas foram divididas conforme o fluxograma abaixo:

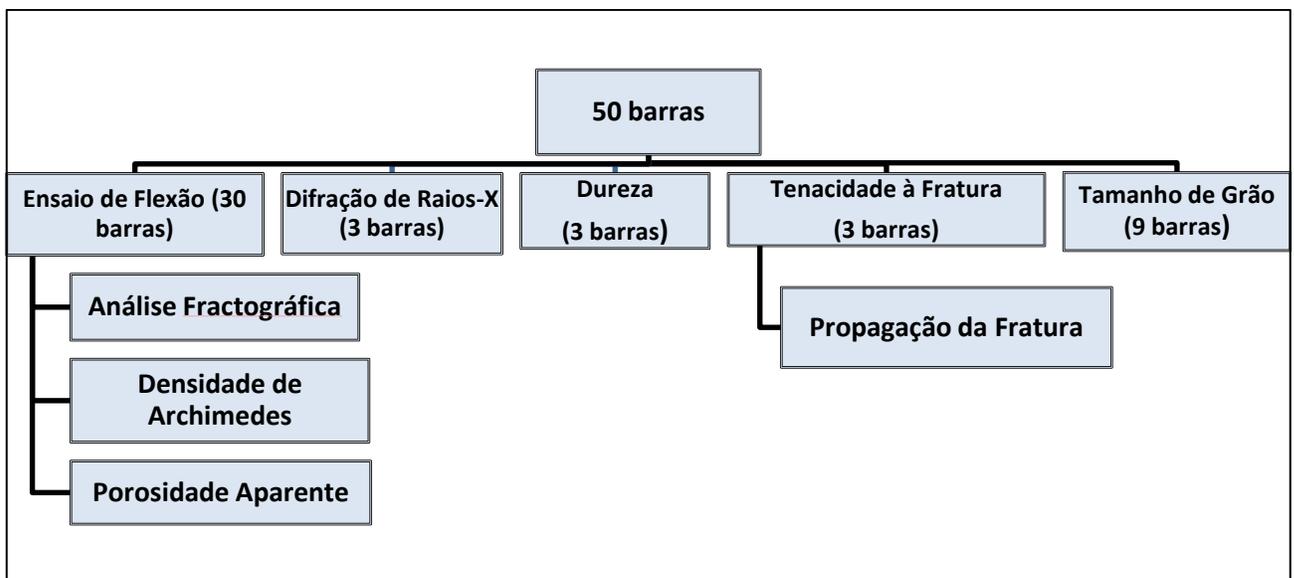


FIGURA 45: Fluxograma de divisão das barras para realização de cada ensaio.

4.4 Avaliação Física e Microestrutural

Para a avaliação das propriedades de um material cerâmico é de suma importância um estudo detalhado de sua microestrutura. Neste estudo, realizou-se análise de densidade (Archimedes), porosidade aparente, difração de raios-X e análise de tamanho de grão em amostras pertencentes a cada grupo.

4.4.1 Medição da Densidade e Porosidade Aparente

A medição da densidade foi realizada em três amostras de cada grupo. Estas amostras foram obtidas após realização de ensaio de resistência à flexão. Utilizou-se o princípio de Archimedes e seguiu-se a Norma ISO 10545/3, 1991. O procedimento consistiu nas amostras serem colocadas em um béquer com água destilada e fervidas durante 60 minutos.

Foi usada Balança Gehaka (Modelo AG200) dotada com dispositivos para medição de densidade de Archimedes. As amostras foram pesadas dentro do béquer, ainda imersas (peso imerso, P_i), retiradas do béquer, levemente secas (retirado excesso de água) e novamente pesadas (peso úmido, P_u). As amostras foram colocadas em uma estufa sob temperatura maior que 110°C por pelo menos 60 minutos para promover secagem e pesadas novamente (peso seco, P_s). A equação usada para calcular a densidade foi:

$$\rho = \frac{P_s}{P_u - P_i} \rho_{H_2O} \quad (\text{Equação 12})$$

A partir da Norma ISO 10545-3, 1991 foi possível calcular a porosidade aparente (PA) utilizando-se a equação abaixo:

$$PA = \frac{P_u - P_s}{P_u - P_i} \times 100 \quad (\text{Equação 13})$$

Onde:

ρ – Densidade (g/cm³)

P_s – Peso seco (g)

P_u – Peso úmido (g)

Pi – Peso imerso (g)

4.4.2 Difração de Raios-X

A caracterização cristalográfica da zircônia estabilizada por ítria foi obtida utilizando o Difratorômetro de Raios-X Shimadzu modelo XED 6000. As amostras foram analisadas com radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática com comprimento de onda $\lambda = 1,542\text{\AA}$ e monocromática de grafite. Um feixe de raios-X incidente de 30KV/30mA varreu de 3,0 a 80°. Devido a sua alta dureza, as amostras foram avaliadas na forma sólida, pois a moagem poderia introduzir contaminantes.

O objetivo do uso da técnica de difração de raios-X foi verificar as fases cristalinas presentes no corpo de prova sinterizado. Análise dos difratogramas foi assistida por computador pela comparação dos valores de 'd' (espaçamento entre os planos cristalinos) e intensidades relativas como aquelas listadas na biblioteca de espectro de referência do *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (JCPDS).

Para obtenção do percentual de cada fase cristalina presente nas amostras dos três grupos sinterizados utilizou-se a análise de RIETVELD (1967).

Existem cálculos para obtenção de frações volumétricas de zircônia realizados a partir de métodos tradicionais, como por exemplo, o método interno. Neste método é feita a deconvolução de picos isolados, utilizando a intensidade integrada de cada pico para o cálculo das frações volumétricas. Já o método de RIETVELD utiliza o padrão de difração total, integrando a área sob os picos com uma função matemática que considera o caráter gaussiano e lorentziano das curvas. Assim, os resultados obtidos através deste método são considerados mais precisos (FRÂNCIO e LIMA, 2002).

Para a realização do ajuste pelo método de RIETVELD, não foi considerada nenhuma orientação preferencial das fases em estudo, assim como o tamanho do cristalito. A existência de uma orientação preferencial pode alterar a concentração de uma fase presente resultando na diminuição da concentração da mesma. Ainda, a redução do tamanho do cristalito acarreta um aumento da largura do pico a meia altura, promovendo um aumento da área integrada sob o mesmo e assim, um aumento da concentração da fase (MORAES, 2004).

Com o objetivo de comparar os resultados obtidos neste estudo com o percentual de fase cristalina da zircônia preconizada por sistemas distintos quando usinada e sinterizada sob as condições preconizadas por cada fabricante confeccionou-se um

coping zircônia de cada marca específica. São elas Cercon (bloco de zircônia utilizada neste estudo sinterizada sob tempo e temperatura similar ao grupo G1), Procera (bloco de zircônia utilizado pelo sistema Procera sinterizado sob tempo e temperatura similar ao grupo G2) e Lava (bloco de zircônia utilizado pelo sistema Lava sinterizado sob tempo e temperatura similar ao grupo G3).

4.4.3 Avaliação de Tamanho de Grão

4.4.3.1 Técnica de Ataque Térmico para Revelar a Microestrutura

Para análise quantitativa do tamanho de grão, as amostras receberam polimento metalográfico específico complementar à etapa de retífica o que permitiu as análises da microestrutura. Após, esta preparação metalográfica as amostras foram atacadas termicamente.

A execução do polimento é muito importante porque as tensões desenvolvidas durante a usinagem são parcialmente ou totalmente removidas da superfície da amostra. Assim, após o último polimento a amostra será representativa do material sem essas tensões residuais.

O processo de polimento foi iniciado com pano específico com pasta de diamante de 6 μm para remoção dos riscos superficiais adquiridos durante o processo de usinagem. Em seguida, foi repetida a técnica para a pasta de diamante de 3 μm . Para finalizar, foi utilizada a pasta de diamante de 1 μm . Os panos de polimento utilizados neste estudo foram do tipo macio para assegurar que até mesmo os riscos menores sobre a superfície do corpo de prova fossem removidos e que tensões residuais fossem minimizadas.

O equipamento utilizado para o polimento foi Politriz Struers Modelo DP-10. O fluido de polimento usado foi a base de etanol, que permite alta taxa de remoção além de auxiliar no resfriamento da superfície.

Em cada etapa do polimento as amostras foram submetidas à limpeza por ultrassom para remoção de quaisquer resíduos e/ou impurezas e foram analisadas em microscopia ótica (Marca OLYMPUS, modelo BX60M) para verificar a ausência de riscos na superfície polida.

Após análise da literatura pertinente, observou-se que a temperatura para o ataque térmico utilizada para revelação de grãos da zircônia estabilizada por ítria sofria

variações. Estudos que utilizam o mesmo material apresentam temperatura e tempo de ataque completamente diferentes. Seguem abaixo alguns destes estudos:

YOSHIMURA *et al.* (2007) sinterizaram os corpos de prova de seu estudo sob três temperaturas diferentes (1500°, 1600° e 1700°C). Porém, a temperatura de ataque para revelação dos grãos foi a mesma em ambos os grupos (1420°C) por 10 minutos.

LAZAR *et al.* (2008) sinterizou suas amostras à 1500°C durante 1 hora e o ataque térmico para revelação do grão foi realizado durante 30 minutos sob 1450°C. HJERPPE *et al.* (2009) dividiu os corpos de prova de seu estudo em dois grupos. No primeiro sinterizou as amostras sob 1500°C durante 2 horas e o segundo utilizou a mesma temperatura, porém durante 3 horas. O ataque para revelação dos grãos foi realizado sob a mesma temperatura de sinterização durante 30 minutos.

MAZAHERI *et al.* (2008a e b) estudou a densificação e crescimento de grão de zircônia nanocristalina parcialmente estabilizada por ítria durante 2 passos na etapa de sinterização. Nestes dois passos a temperatura variou entre 1100 - 1500°C e a temperatura de ataque foi 50°C abaixo da temperatura de sinterização. MATSUI *et al.* (2003) também atacou suas amostras sob 50°C abaixo da temperatura de sinterização.

Alguns autores informaram em sua metodologia de trabalho que foi realizado ataque térmico para revelação de grão, mas não informaram a temperatura utilizada e nem o tempo (TSALOUCHOU *et al.*, 2008, MAZAHERI *et al.*, 2009).

Com o objetivo de avaliar qual temperatura atuaria melhor no realce dos contornos dos grãos de zircônia estabilizada por ítria, foram utilizados 3 corpos de prova com as dimensões descritas no item 4.3 de cada grupo (G1, G2 e G3) e cada um dos cp's foram submetidos às temperaturas de acordo com a Tabela 8, permanecendo nesta temperatura por 10 minutos, com resfriamento no próprio forno. O forno utilizado para o ataque foi o mesmo descrito no item 4.2.

TABELA 8: Temperaturas utilizadas para ataque térmico nos três grupos.

G1	G2	G3
1150°C	1300°C	1300°C
1200°C	1350°C	1350°C
1250°C	1400°C	1400°C

Antes de proceder ao ataque térmico, foi realizada avaliação microscópica da superfície do material com objetivo de verificar possível presença de porosidade, contaminação, inclusões e/ou trincas.

4.4.3.2 Análises por Microscopia Eletrônica de Varredura

A Microscopia Eletrônica de Varredura (Marca JOEL, modelo JSM-6040LV) foi usada na caracterização microestrutural das amostras de zircônia estabilizada por ítria. Foi realizado recobrimento em ouro para prevenir carregamento elétrico na superfície durante análise por MEV.

Foram capturadas 10 imagens aleatórias em cada cp de cada grupo utilizando-se aumento de 30.000X.

4.4.3.3 Técnica Quantitativa para Análise de Tamanho de Grão

O tamanho de grão foi determinado pelo método quantitativo de interseções lineares, de acordo com a Norma ASTM E 112/96 (1998). Para quantificação do intercepto linear foi utilizado o programa de análise de imagens Image Pro Plus. Foi feita a calibração das imagens e utilizando ferramentas do programa, foram traçadas oito linhas para cada imagem capturada, conforme mostra a Figura 46, e todos os contornos que fizeram interseção com estas oito linhas foram quantificados. Para o cálculo foi utilizada a seguinte equação:

$$TG = Li / i \quad \text{(Equação 14)}$$

Onde:

TG = tamanho de grão;

Li = comprimento das linhas usadas pelo método quantitativo;

i = o número de interceptos ao longo da Li;

O valor de tamanho de grão médio para cada imagem capturada foi calculado e obtido o valor médio de tamanho de grão para as 10 imagens para cada grupo em questão.

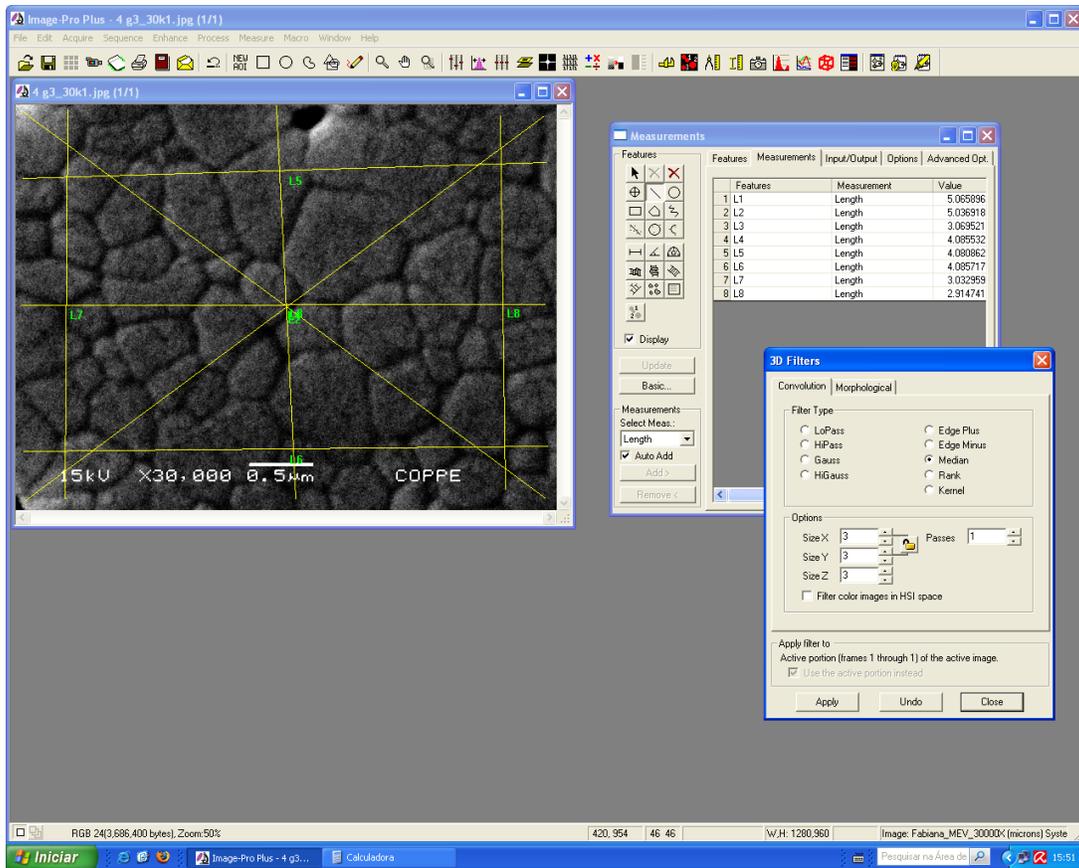


FIGURA 46: Posicionamento padronizado das linhas traçadas em cada imagem para obtenção do valor médio de tamanho de grão.

4.5 Técnicas para Avaliação das Propriedades Mecânicas

4.5.1 Avaliação da Resistência Mecânica à Flexão

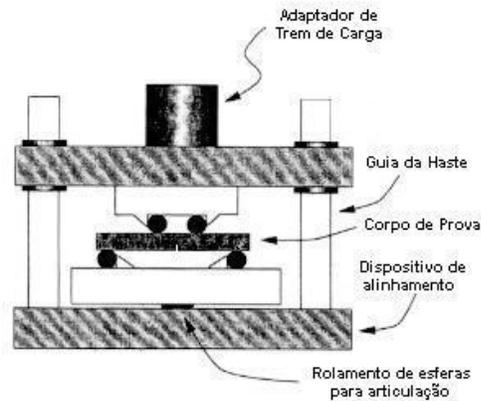
Dez corpos de prova de cada grupo foram submetidos a ensaio conforme estabelecido pela Norma ASTM C 1161/90 (1991).

A literatura mostra diversas técnicas para análise do valor de resistência à flexão de materiais cerâmicos. Entre elas podemos destacar os seguintes testes: resistência à flexão biaxial, teste de flexão em três pontos e teste de flexão em quatro pontos.

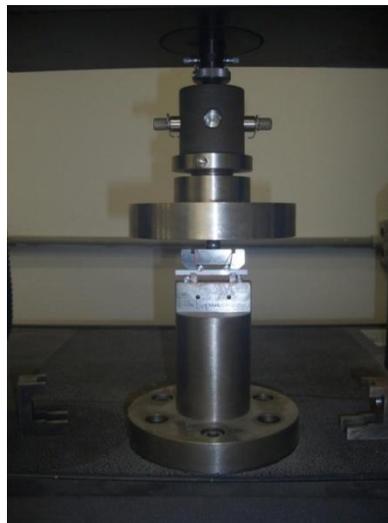
O tipo de ensaio utilizado neste estudo foi flexão em quatro pontos, onde os corpos de prova apresentam as mesmas dimensões das amostras que são ensaiadas no teste de flexão em três pontos. A diferença entre os dois ensaios é que a configuração da carga quando submetida sobre uma barra com apoio superior de dois roletes e apoio inferior de dois roletes (4 pontos) concentra mais tensões em uma determinada região e a

probabilidade de existência de algum defeito crítico é maior . Por este motivo é esperado que valores mais altos de resistência à flexão sejam obtidos em ensaios de flexão em três pontos (JUNIOR *et al.*, 2008, WACHTMAN *et al.*, 2009).

Os corpos de prova foram ensaiados em máquina de teste Instron, modelo 5567, com taxa de carregamento de 0,05 mm/min. A representação esquemática do dispositivo de flexão usado para ensaio à temperatura ambiente é mostrada na Figura 47a. O corpo de prova posicionado no dispositivo pode ser observado na Figura 47b.



(a)



(b)

FIGURA 47 – Configuração do dispositivo para ensaio de flexão a 4 pontos (a) e o corpo de prova posicionado no dispositivo para realização do ensaio de flexão a 4 pontos (b).

Roletes cilíndricos foram usados como suporte dos corpos de prova e para aplicação de carga. Estes roletes apresentaram dureza de HRC 50. O comprimento dos roletes foi 30 mm com diâmetro de 5 mm. As partes do dispositivo de teste que suportam os roletes

foram endurecidas para prevenir deformação permanente. Os requisitos acima foram planejados para assegurar que cerâmicas com resistências mecânicas de até 1400 MPa e módulo de elasticidade da ordem de 480 GPa pudessem ser testadas sem danos ao dispositivo.

Os roletes foram cuidadosamente posicionados de forma que o espaço entre eles tivesse a precisão de $\pm 0,1$ mm. Os roletes ficaram livres para girar de maneira a aliviar forças friccionais. Tiras de borracha foram usadas para puxar os roletes contra os calços de posicionamento. Foram inspecionados os pontos de contato entre os roletes e o corpo de prova para assegurar linha de carregamento igual e que nenhuma sujeira e/ou contaminação estivessem presentes. Foram usados dispositivos completamente articulados para amenizar desalinhamento.

As superfícies dos corpos de prova foram marcadas com lápis para identificar os pontos de aplicação de carga e também para que as faces de tração e compressão pudessem ser distinguidas após os ensaios.

Cuidados foram tomados para prevenir que pedaços fossem projetados para fora do dispositivo durante a fratura. Este procedimento ajudou a garantir segurança ao operador e preservar as partes dos corpos de prova para subseqüentes análises fractográficas.

Após a fratura, foram realizadas medidas de espessura e largura de todos os corpos de prova. A região escolhida para executar as medidas foi um ponto próximo à origem da fratura.

A fórmula usada para avaliação da resistência mecânica de viga em flexão a 4 pontos foi:

$$S = \frac{3PL}{4BW^2} \quad (\text{Equação 15})$$

A fórmula usada para cálculo do desvio padrão (S.D.) foi:

$$S.D. = \frac{\sqrt{\sum_1^n (S - S')^2}}{n - 1} \quad (\text{Equação 16})$$

Onde:

S – Resistência Mecânica (Pa)

P – Carga para a fratura (N)

L – Vão Externo (m)

B – Largura do corpo de prova (m)

W – Altura do corpo de prova (m)

n – Número de corpos de prova

4.5.2 Medição de Dureza

Para realização do ensaio de dureza, um corpo de prova com as dimensões descritas no item 4.3 de cada um dos grupos (G1, G2 e G3) recebeu polimento metalográfico específico conforme descrito no item 4.4.3.1.

A Norma adotada para cálculo da dureza foi a ASTM C 1327/03 (2008). Para validação deste ensaio a amostra deve ter espessura superior a 10 vezes a profundidade de indentação. As amostras utilizadas para realização deste ensaio possuíam 4mm de espessura, valor suficiente para não comprometer os resultados.

Após realização do polimento nas amostras, foram executados os ensaios de indentação em Durômetro marca LEITZ modelo L758. O corpo de prova foi colocado sobre a mesa da máquina de forma que nenhum deslocamento fosse feito durante o ensaio. O ensaio consistiu na aplicação de um indentador de diamante piramidal com ângulos de face específicos, sob uma carga pré-determinada na superfície do material a ser testado e medidas as diagonais da indentação sobre a superfície da amostra após a carga ser removida. A carga utilizada neste ensaio foi de 10N e o tempo de aplicação de carga de 15 segundos. O indentador foi limpo após cada série de ensaios e para tanto foi utilizado um cotonete embebido em etanol.

Foi obedecida a distância de pelo menos 4 vezes o comprimento da diagonal entre os centros das indentações. Em casos de trincamento das indentações, o espaçamento foi aumentado para 5 vezes o comprimento das trincas. Pelo menos dez indentações aceitáveis foram feitas para cada grupo de amostras.

Após aplicação da carga as amostras indentadas foram levadas ao Microscópio Óptico. A câmera Nikon Coolpix 950 foi acoplada ao microscópio para a obtenção das imagens digitais. Para algumas indentações foram obtidas imagens em Microscopia Eletrônica de Varredura. A dureza Vickers em unidade de GPa foi calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$H_V = 0,0018544P/d^2 \quad \text{(Equação 17)}$$

Onde:

P – Carga (N)

d – Comprimento médio das duas diagonais da indentação (mm)

A dureza média foi calculada como:

$$\overline{H_V} = \frac{\sum H_{Vn}}{n} \quad (\text{Equação 18})$$

Onde:

n – número de indentações

H_{Vn} – H_V obtida pela indentação n

4.5.3 Avaliação da Tenacidade à Fratura

Para realização deste ensaio uma carga é aplicada através de um indentador de diamante sobre a superfície do corpo de prova a ser testado. Os tamanhos das trincas que emanam das bordas da indentação foram medidos. Essas trincas são indicativas das propriedades de fratura dos materiais (ROCHA, 2004).

Amostras referentes a cada grupo (G1, G2 e G3) e devidamente polidas como descrito no item 4.4.3.1 receberam dez impressões Vickers com carga de 20N.

Com o objetivo de evitar o crescimento lento da trinca iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento (MARCHI, 1999), imediatamente após realização das impressões, imagens foram capturadas utilizando a câmera Nikon Coolpix 950. Em seguida, a análise das medidas das trincas foi realizada utilizando o programa de análise de imagem Image Pro-Plus 6.

A Figura 48 mostra um desenho esquemático do padrão de indentação fratura/deformação para impressão Vickers: a e c são as dimensões características da impressão plástica e trinca radial/mediana, respectivamente. Em uma análise dimensional pode ser demonstrado que esses parâmetros estão relacionados diretamente com a dureza (H) e a tenacidade à fratura (K_{IC}) do material.

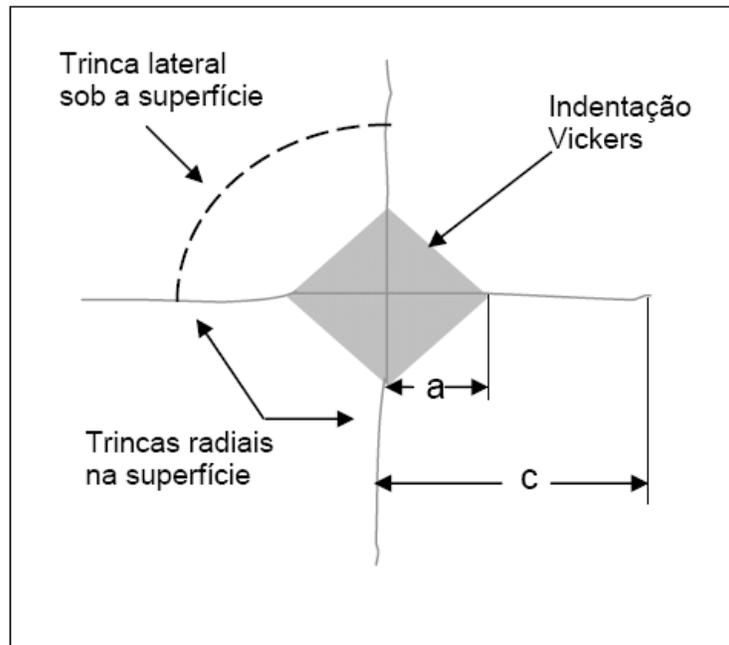


FIGURA 48: Desenho esquemático do sistema IF produzido por um indentedor Vickers. Imagem extraída e modificada de MORAES, 2004.

Neste estudo foram escolhidas três equações dentre as diversas existentes. São elas: equação de ANTIS (Equação 7), equação de CASSELAS (Equação 8) e equação UNIVERSAL (Equação 11). Os valores obtidos a partir destas equações foram comparados.

O Anexo 1 mostra os valores encontrados para razão c/a de cada ensaio realizado para cada grupo. Vale lembrar que as medidas do comprimento de c e a foram realizadas através do uso de microscopia ótica com auxílio do programa de análise de imagens Image-Pro Plus 6.0.

O valor do módulo de elasticidade utilizado nas equações para calcular o valor de tenacidade à fratura dos três grupos (G1, G2 e G3) foi retirado da literatura. O valor usado foi 200GPa (ACCHAR, 2000).

4.6 Análise Fractográfica

O objetivo da fractografia é permitir uma eficiente e consistente metodologia para localizar e caracterizar as origens de fratura em cerâmicas avançadas. Em cerâmicas, a fratura começa em uma localização única que é a origem da fratura. A origem normalmente é uma irregularidade ou singularidade no material, que age como um

concentrador de tensão. Essas irregularidades podem ser chamadas de falhas ou defeitos.

Neste estudo, adotou-se a Norma ASTM C 1322/05b (2007), para auxiliar nos estudos fractográficos de amostra de zircônia estabilizada por ítria.

Análises em Microscopia Eletrônica de Varredura foram realizadas sobre as superfícies de fratura após os ensaios de flexão para identificação do tipo, tamanho e localização dos defeitos que iniciaram a fratura, e se defeitos de superfície ou de borda estavam ausentes.

Sabe-se que as fraturas podem ser originadas de defeitos do tipo interno (inclusões, agregados ou grãos grandes) ou defeitos do tipo superfície (defeitos de usinagem ou de manipulação). A fractografia tem mostrado que a causa mais comum de “origem da fratura” em materiais cerâmicos são os defeitos superficiais introduzidos pelo polimento dos corpos de prova (WACHTMAN *et al.*, 2009).

Os passos envolvidos na análise fractográfica foram:

- Antes do ensaio de flexão, marcações foram feitas sobre os corpos de prova para manter um ponto de referência e ajudar na reconstrução dos mesmos após a fratura. Cuidado foi tomado para que as marcações não danificassem ou contaminassem os corpos de prova.
- Após a fratura, preservaram-se a superfície de fratura primária e todos os fragmentos associados para análise fractográfica posterior.
- As duas metades do corpo de prova foram cuidadosamente manipuladas e armazenadas para minimizar danos adicionais ou contaminação das superfícies de fratura. Danos por impacto acidental nas superfícies de fratura podem destruir a origem da fratura, alterar seu aparecimento, ou causar fraturas secundárias. Evitou-se manipulação, pois óleo e fragmentos da pele podem facilmente mudar ou ocultar o caráter da superfície fraturada.
- As duas metades fraturadas do corpo de prova foram montadas no porta-amostra com cola a base de prata.
- Na análise por MEV (10 a 2000X) foi caracterizada a origem da fratura pelo tipo, localização e/ou tamanho.

4.7 Análise Estatística

Todos os resultados obtidos neste estudo foram analisados estatisticamente utilizando o teste “t” de Student. Este teste analisa a viabilidade de médias de um valor dado a alguma hipótese. Seu objetivo é testar a igualdade entre duas médias.

Os resultados de resistência à flexão obtidos nos três grupos (G1, G2 e G3) foram analisados pela estatística de Weibull de dois parâmetros (módulo de Weibull, m e resistência característica, σ_0) segundo a equação abaixo:

$$P_f = 1 - \exp [-(\sigma_f/\sigma_0)^m] \quad (\text{Equação 19})$$

Onde:

P_f = probabilidade de fratura

Foi empregado o método da regressão linear para determinação dos parâmetros de Weibull.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

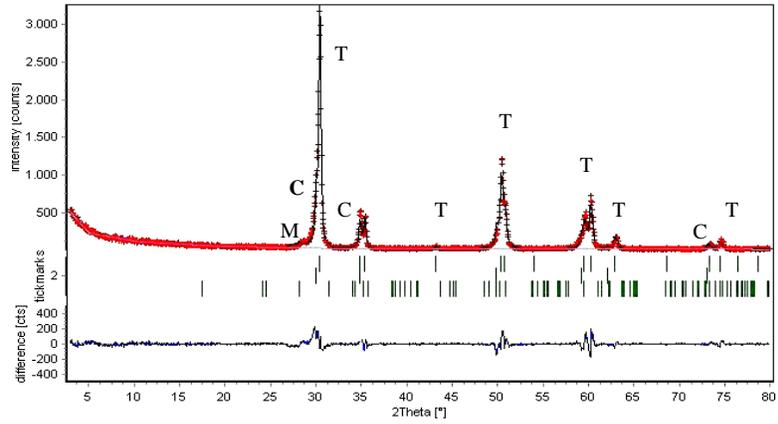
5.1 Caracterização do Bloco Cercon

5.1.1 Difração de Raios-X

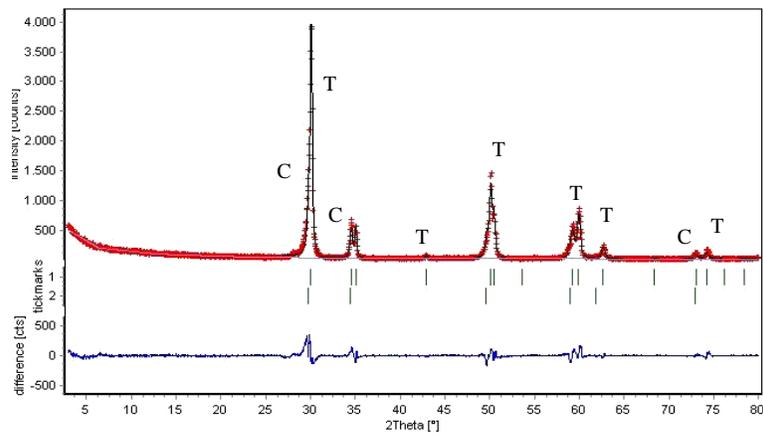
A interpretação de difratogramas de raios-X em zircônia estabilizada por ítria é dificultada devido ao número de fases cristalinas, sobreposição de picos característicos, quantidade e orientação preferencial das fases presentes nas amostras.

Neste trabalho utilizou-se a difração de raios-X e para quantificação das fases usou-se o método de RIETVELD (1967).

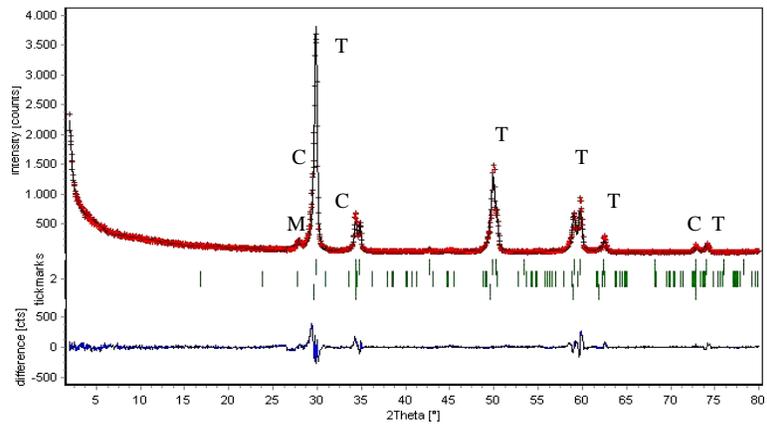
O difratograma das amostras de cada grupo após a sinterização é apresentado na Figura 49.



(a)



(b)



(c)

FIGURA 49: Difração de Raios-X da superfície sinterizada dos três grupos G1 (a), G2 (b) e G3 (c) onde T representa fase tetragonal, C fase cúbica e M fase monoclinica.

Na Tabela 9, é apresentado o percentual de cada fase cristalina presente em cada grupo (G1, G2 e G3). A fração de zircônia tetragonal retida após a sinterização das amostras foi bastante superior quando comparada as demais fases investigadas. É possível observar que houve, para todos os grupos, a presença predominante de fase tetragonal (~80%) e cúbica (~18%) com presença minoritária de fase monoclinica (1,8 – 3,3%).

TABELA 9: Percentual de fases cristalinas encontrada para os três grupos analisados.

	ZrYO – tetragonal (%)	ZrYO – cúbico (%)	ZrYO – monoclinico (%)
G1	83,12 ± 0,27 ^(a)	15,10 ± 0,57	1,78 ± 2,74
G2	80,67 ± 0,31 ^(a)	19,33 ± 0,45	-----
G3	78,58 ± 0,32 ^(a)	18,21 ± 0,78	3,20 ± 1,22

Colunas verticais com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$).

Segundo SOUZA (2007) as fases cristalinas estão relacionadas com a temperatura de sinterização e quanto maior a quantidade de fase cúbica menor será a vida em fadiga da zircônia.

CHEVALIER *et al.* (2004) mostraram que com o enriquecimento da zircônia com fase cúbica ocorre um esvaziamento de ítria da fase tetragonal presente. A ítria migra para a área de contorno de grão da fase cúbica (MATSUI *et al.*, 2003) e com isso a estabilidade da zircônia diminui e a capacidade de transformação de fase de tetragonal para monoclinica também é afetada (LAZAR, 2008). Além disso, quando em contato com a saliva pode ocorrer uma degradação principalmente na periferia da fase cúbica, o que pode levar ao insucesso da restauração (CHEVALIER *et al.*, 2004 e MATSUI *et al.*, 2003).

Ambas as fases (tetragonal e cúbica) estão presentes na zircônia estabilizada por 3% de ítria (MATSUI *et al.*, 2003, CHEVALIER *et al.*, 2004). A presença majoritária de fase tetragonal na zircônia é muito importante, pois o mecanismo principal de tenacificação deste material é a transformação da fase tetragonal para monoclinica (STEVENS, 1981). Portanto, os resultados demonstram que as temperaturas de sinterização utilizadas se mostraram adequadas quanto ao percentual das fases cristalinas presentes no material.

MATSUI *et al.* (2003) reportou que o percentual de zircônia cúbica quando sinterizado à 1300°C foi de 12,7% e quando elevou a temperatura de sinterização para 1500°C o percentual subiu para 18,6%. Valores próximos a este foram obtidos neste estudo sob temperatura de sinterização similares e utilizando a mesma técnica para quantificação de fases cristalinas (RIETVELD, 1967).

Observa-se na Tabela 9 que os resultados deste estudo estão de acordo com os dados obtidos por CHEVALIER *et al.* (2004), mostrando um aumento do percentual de fase cúbica quando o material é submetido à tempo e temperatura de sinterização maiores.

Analisando o percentual de fases cristalinas medidas por difração de raios-X de *copings* confeccionados pelos sistemas Procera, Cercon e Lava, usando a zircônia, usinagem e sinterização preconizados por cada fabricante (Tabela 10), foi possível observar um percentual reduzido de zircônia na fase cúbica quando comparado ao percentual encontrado para os grupos G1, G2 e G3 (Tabela 9). Estes resultados mostram que as condições de sinterização e a zircônia utilizada influenciam no percentual de fase tetragonal. As condições do forno de cada sistema permite uma distribuição uniforme e distinta do calor, sendo esta diferente da metodologia utilizada no presente trabalho e cujos resultados estão apresentados na Tabela 9.

Pode ser observado na Tabela 10 que para o grupo correspondente a marca Cercon, a presença de fase monoclinica não foi detectada após a usinagem e sinterização e o percentual de fase tetragonal foi superior aos demais grupos. Sendo assim, acredita-se que quando o material pertencente a este grupo estiver em uso, o potencial de transformação de fase e propriedades mecânicas sejam superiores quando comparado aos demais.

TABELA 10: Percentual de fase cristalina de cerâmicas de marcas comerciais distintas disponíveis no mercado.

	ZrYO – tetragonal (%)	ZrYO – cúbico (%)	ZrYO – monoclinico (%)
LAVA	93,07 ± 0,44	3,21 ± 1,28	3,72 ± 1,15
PROCERA	86,96 ± 0,65	7,48 ± 1,39	5,56 ± 1,82
CERCON	95,23 ± 0,54	4,77 ± 2,21	-----

5.1.2 Contração dos Blocos durante a Sinterização

As dimensões dos blocos de zircônia estabilizada com ítria pré-sinterizados foram medidas e o valor médio encontrado foi de 40x4x3mm. Após sinterização, estes blocos foram novamente medidos e na tabela abaixo é apresentado o percentual de contração dos blocos de Zircônia após a sinterização.

TABELA 11: Análise comparativa de contração dos blocos após a sinterização.

Média	G1	G2	G3
Contração (%)	21,12± 0,03 ^(a)	21,47 ± 0,01 ^(a)	21,34 ± 0,02 ^(a)

Coluna horizontal com a mesma letra minúscula não difere estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=6.

O grupo G1 apresentou percentual de contração ligeiramente inferior quando comparado aos demais, porém sem diferença estatisticamente significativa (teste “t” de Student, $\alpha=5\%$).

Quanto menor for à contração do bloco durante a fase de sinterização melhor será a adaptação da prótese quando cimentada na cavidade bucal e, além disso, menor será a regulagem da fresa para usinagem do bloco de zircônia durante a confecção da infraestrutura, minimizando, assim, a possibilidade de falhas durante o processo de fabricação. Se houver grande contração, a adaptação da peça protética ao preparo dentário pode ser comprometido.

O fabricante do produto Cercon (Dentsply Degudent, Hanau, Alemanha) informa que o material pode sofrer até 30% de contração e o percentual exato de contração vem especificado no código de barra de cada bloco.

Os resultados mostram que mesmo alterando o tempo e a temperatura de sinterização preconizada pelo fabricante, os blocos apresentaram um percentual de contração dentro do esperado.

5.1.3 - Medição da Densidade e Porosidade Aparente

Os valores de densidade de Archimedes e porosidade aparente dos três grupos (G1, G2 e G3) são apresentados na tabela que se segue.

TABELA 12: Valores Médios de densidade de Archimedes e Porosidade Aparente para os três grupos (G1, G2 e G3).

Grupo	Densidade (g/cm³)	Porosidade Aparente (%)
G1	5,94 ± 0,11 ^(a)	0,3 ± 0,1 ^(a)
G2	5,89 ± 0,51 ^(a,b)	0,1 ± 0,1 ^(b)
G3	5,64 ± 0,35 ^(b)	0,1 ± 0,07 ^(b)

Colunas verticais com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=10.

A Tabela 12 mostra que o grupo G2 apresentou uma menor porosidade quando comparado ao grupo G1. Este comportamento está relacionado com a maior temperatura de sinterização utilizado no grupo G2 (1500°C). Apesar disso, o material pertencente ao grupo G1 apresentou uma densidade maior que os grupos G2 e G3. Esta aparente incoerência está relacionada com as diferentes densidades das fases cristalinas da zircônia. Os corpos de prova do grupo G1 apresentaram uma proporção superior da fase tetragonal do que fase monoclinica em relação ao grupo G2. A diferença de densidade das fases cristalinas explica esta diferença de densidade entre os grupos, fato este reportado na literatura (KURANAGA *et al.*, 2005, HABIBE *et al.*, 2008).

Estudos recentes mostram que a zircônia estabilizada com 3% de ítria, quando sinterizada sob elevada temperatura, tem sua densidade diminuída (TRUNEC e CHLUP, 2009). Esse fenômeno foi reportado recentemente e acredita-se ser resultado de um aumento de volume devido à oxidação do carbono residual na cerâmica (EICHLER *et al.*, 2007 e TRUNEC, 2008).

Os valores encontrados neste estudo estão de acordo com os valores encontrados na literatura para o mesmo material. LIU e CHEN (2004) encontraram valores de densidade de Archimedes que variavam entre 5,58 e 5,68 g/cm³ quando as amostras foram sinterizadas à 1500°C. YOSHIMURA *et al.* (2007) encontraram valores que variavam entre 5,3 e 5,8 g/cm³ sob sinterização em diferentes temperaturas (1500°, 1600° e 1700°C). O valor da densidade do material Cercon informado pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) é de 6,01 g/cm³.

Utilizando o teste “t” de Student não foi observada diferença estatisticamente significativa entre os valores de densidade encontrados quando os grupos G1 e G2 e G2 e G3 foram comparados ($H_0 < 2,10$, $\alpha=5\%$). Porém, quando G1 foi comparado a G3, notou-se diferença estatisticamente significativa ($H_0 > 2,10$, $\alpha=5\%$). Fato este que pode estar relacionado ao percentual diferente das fases cristalinas presente nos grupos.

YOSHIMURA *et al.* (2007) observaram em seu estudo que, aumentando a temperatura de sinterização, as amostras apresentavam uma diminuição da densidade e aumento da porosidade aparente, principalmente nas amostras sinterizadas à 1700°C. Os mesmos autores relataram que os altos valores de porosidade aparente parecem estar relacionados com microtrincas superficiais, uma vez que não foram observadas quantidades significativa de poros abertos nas amostras, excetuando as amostras sinterizadas à 1500°C que apresentaram baixos valores de porosidade aparente, cerca de 1% ou menos.

Uma possível explicação para a diminuição da densidade é a ocorrência de crescimento e coalescimento de poros em altas temperaturas, que leva à diminuição da pressão interna dos gases (pelo aumento do raio do poro) e, como consequência, resulta em expansão do volume dos gases e dos poros, o que pode causar diminuição da densidade (YOSHIMURA *et al.*, 2002).

Neste estudo observa-se que com o aumento da temperatura de sinterização (de 1350° para 1500°C) houve uma diminuição da porosidade aparente que se manteve quando a temperatura de 1500°C permaneceu por um tempo maior de sinterização.

5.1.4 Avaliação de Tamanho de Grão

A distribuição dos valores de tamanho de grão (μm) para os três grupos (G1, G2 e G3) podem ser observados no gráfico abaixo.

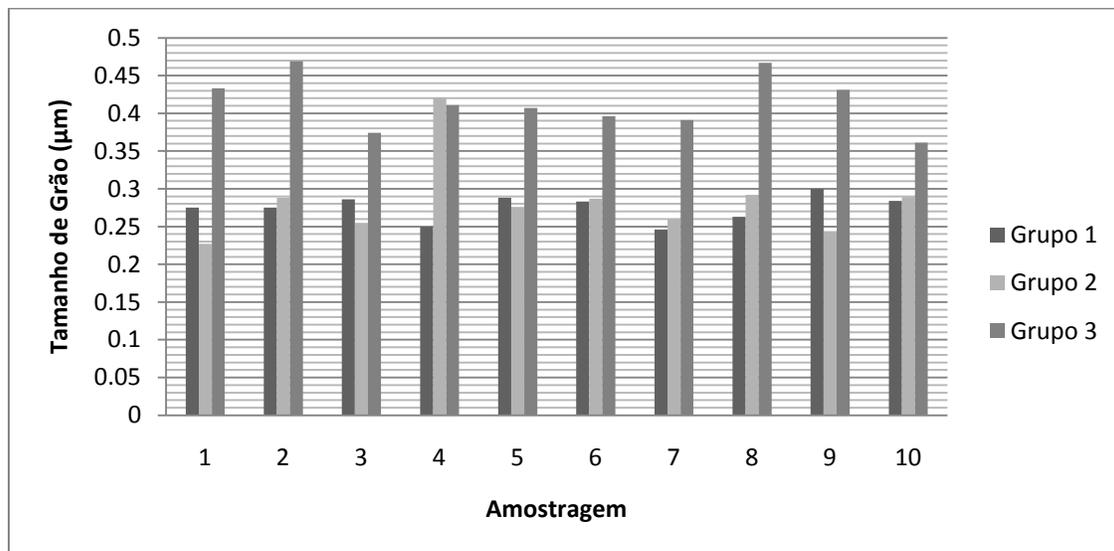


FIGURA 50: Distribuição dos valores de tamanho de grão (μm) encontrados nos três grupos G1, G2 e G3 para amostragem de 10 cp's para cada grupo.

A Tabela 13 apresenta os tamanhos médios de grãos de zircônia para os três grupos analisados neste trabalho.

TABELA 13: Valores Médios de Tamanho de grão para os grupos G1, G2 e G3.

Média	G1	G2	G3
Tamanho de Grão (μm)	$0,2 \pm 0,02^{(a)}$	$0,3 \pm 0,05^{(b)}$	$0,4 \pm 0,03^{(c)}$

Coluna horizontal com a mesma letra minúscula não difere estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=10.

Os valores de tamanho de grão para os três grupos foram obtidos através do método de interseções lineares. Para tanto, foram utilizadas dez imagens de microscopia eletrônica de varredura com mesmo aumento (30.000X) para cada amostra preparada e termicamente atacada de acordo com o item 4.4.3.1.

MORAES (2004) em seu estudo quantificou 150 grãos utilizando a mesma metodologia. Já YOSHIMURA *et al.* (2007) analisou pelo menos 500 grãos. Neste estudo, as áreas foram selecionadas aleatoriamente e para contagem dos grãos cada imagem recebeu 8 linhas retas de mesmo tamanho, ou seja, cada grupo recebeu 80 desenhos lineares.

Para o grupo G1 o valor médio de tamanho de grão foi obtido após análise de 1176 interseções. Para o grupo G2 e G3 foram analisadas 1117 e 782 interseções respectivamente.

A literatura mostra que a maioria dos autores utilizaram em seus estudos temperatura de ataque térmico 50°C abaixo da temperatura de sinterização. Porém, alguns autores utilizam outras temperaturas de ataque para mesma finalidade, não existindo, assim, uma padronização para este procedimento (MATSUI *et al.*, 2003, MORAES, 2004, YOSHIMURA *et al.*, 2007, LAZAR *et al.*, 2008, TSALOUCHOU *et al.*, 2008, HJERPPE *et al.*, 2009, MAZAHARI *et al.*, 2008, 2009).

Neste trabalho foram realizados testes preliminares visando obter a condição mais adequada para revelar os contornos de grão do material. Uma amostra de cada grupo foi atacada termicamente durante 10 minutos sob as temperaturas de 100°, 150° e 200°C abaixo da temperatura de sinterização. Observou-se que a melhor condição para a revelação de contorno de grão foi obtida quando o ataque foi feito a 100°C abaixo da temperatura de sinterização durante 10 minutos.

As Figuras 51 a 59 ilustram as micrografias do grupo G1, G2 e G3 quando atacadas em diferentes temperaturas. Pode-se notar que as temperaturas de 1250°C, 1400°C e 1400°C foram as que melhores caracterizaram a microestrutura do grupo G1 (Figura 53), G2 (Figura 56) e G3 (Figura 59), respectivamente.

As imagens obtidas para os três grupos mostram uma microestrutura de grãos uniformes, sem ocorrência de crescimento anormal de grãos. Pode-se notar que o aumento da temperatura proporcionou uma microestrutura de tamanho de grão maior, o que é esperado pela teoria de sinterização (KINGERY *et al.*, 1976).

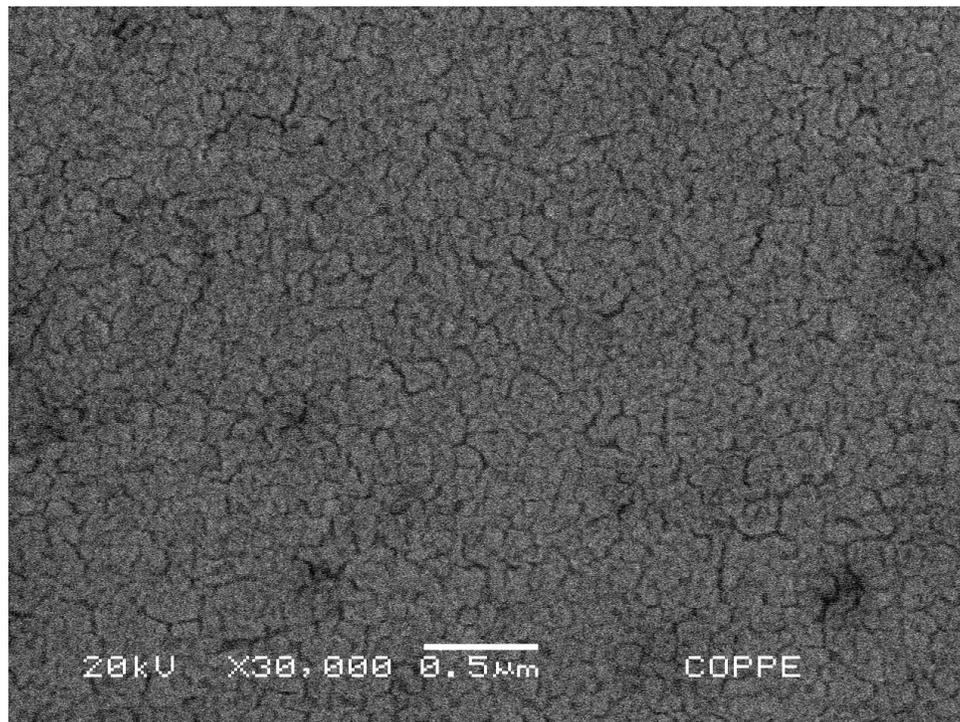


FIGURA 51: Grupo G1 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1150 °C.

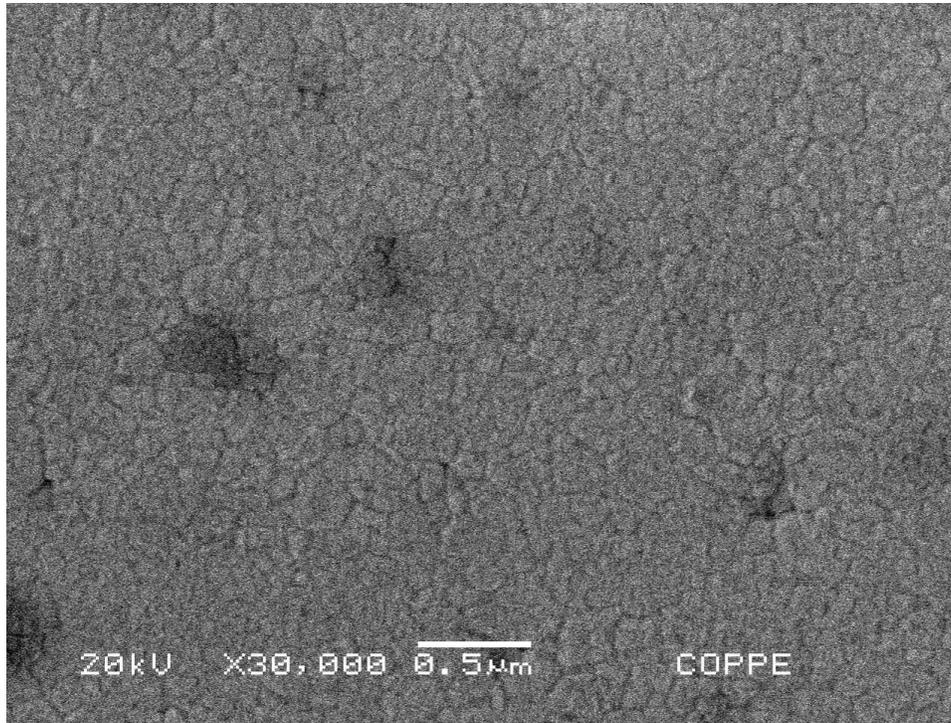


FIGURA 52: Grupo G1– Amostra 1. Temperatura de ataque: 1200 °C.

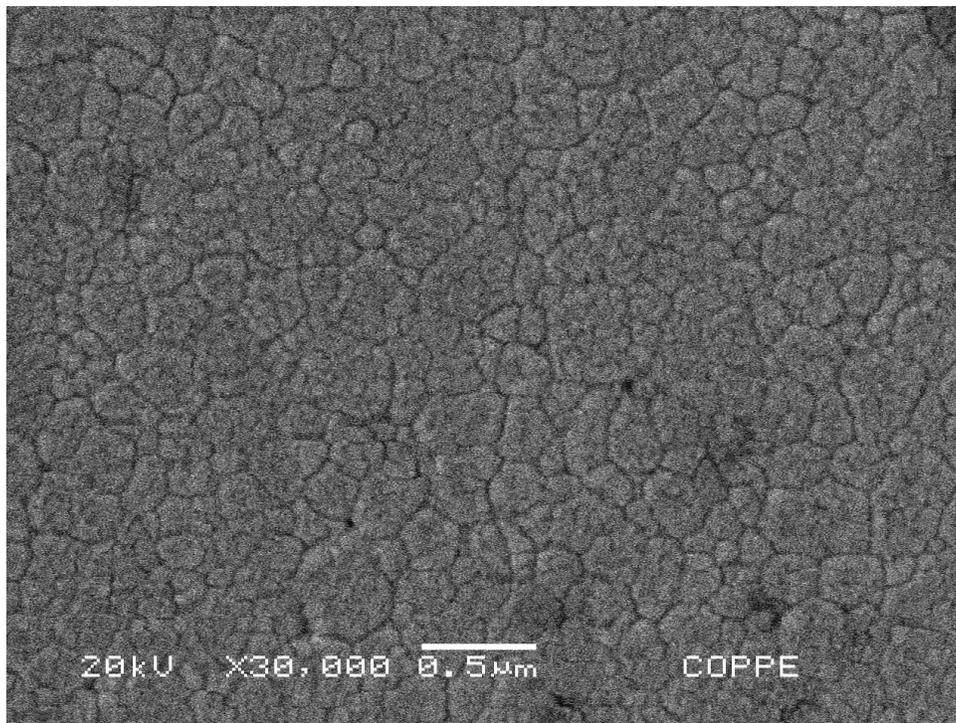


FIGURA 53: Grupo G1– Amostra 1. Temperatura de ataque: 1250 °C.

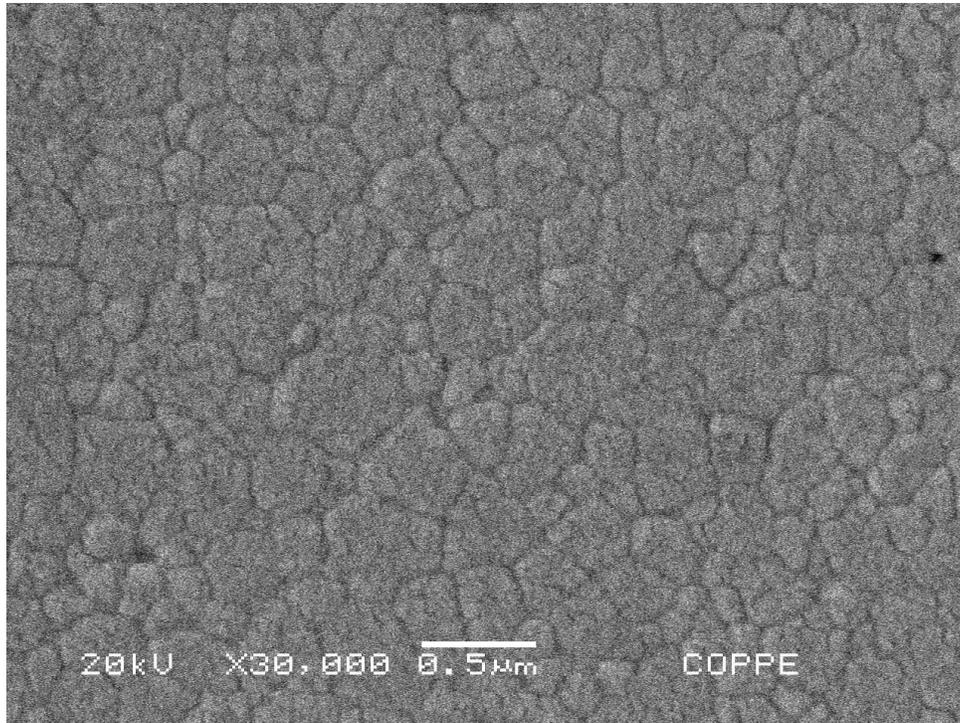


FIGURA 54: Grupo G2 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1300 °C.

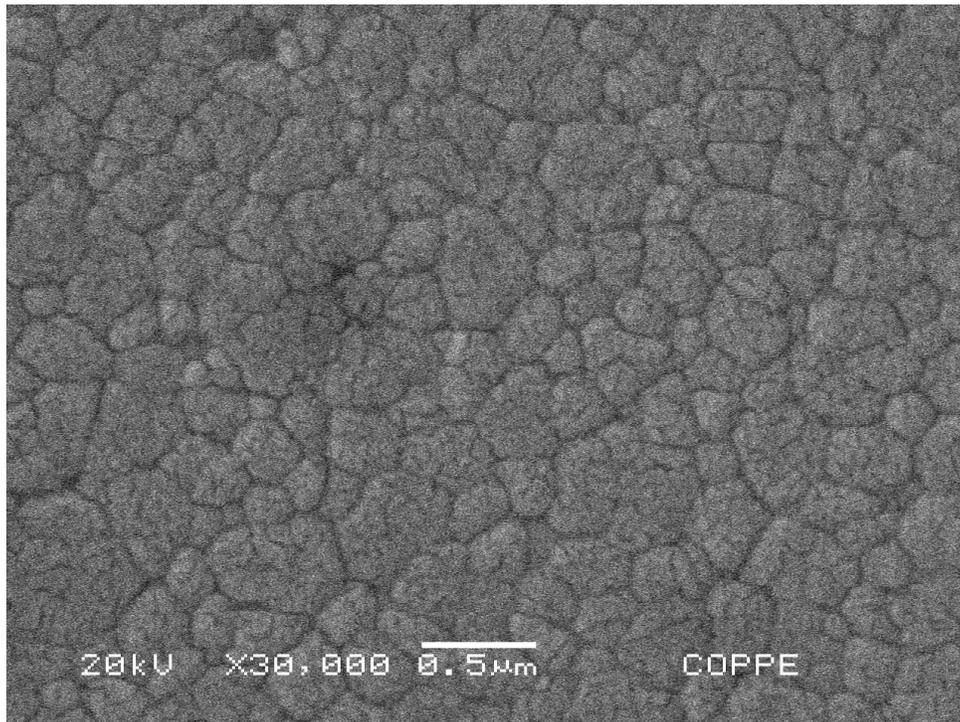


FIGURA 55: Grupo G2 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1350 °C.

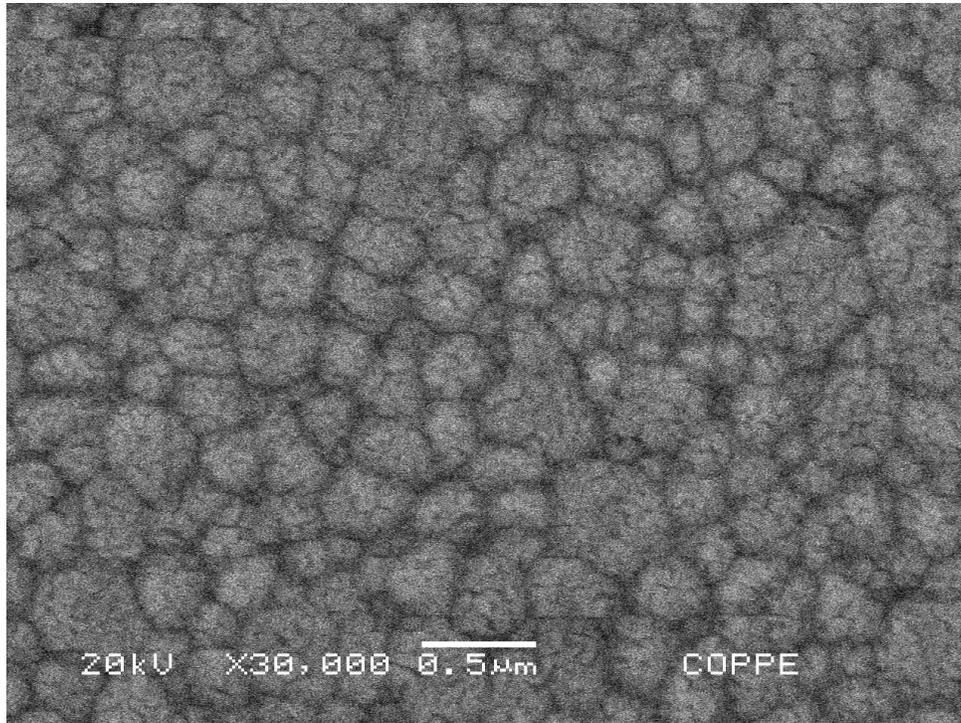


FIGURA 56: Grupo G2 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1400 °C.

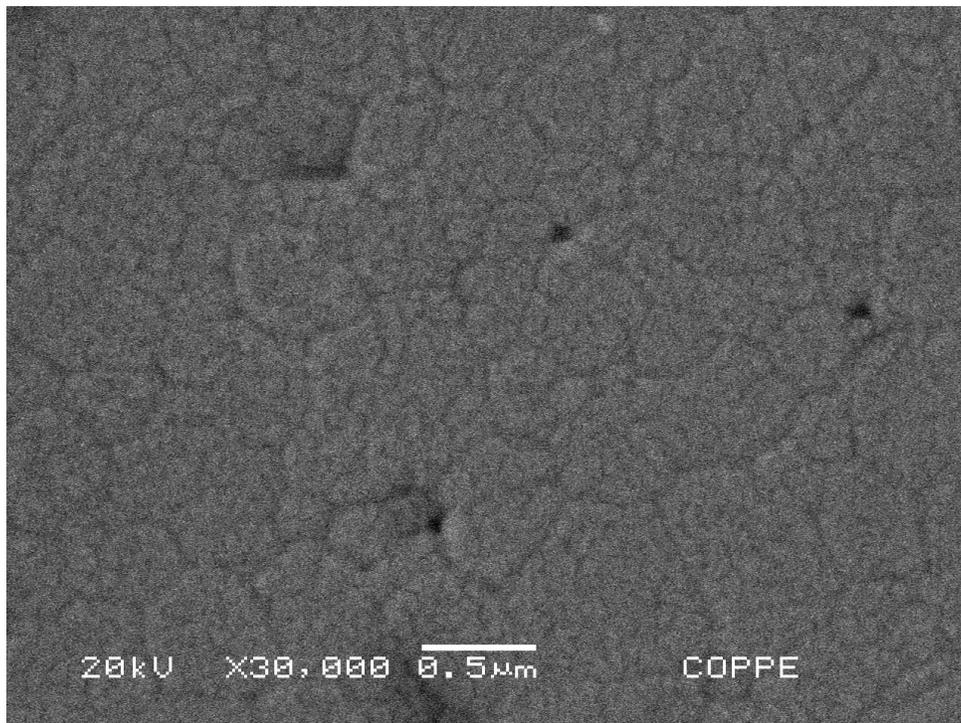


FIGURA 57: Grupo G3 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1300 °C.

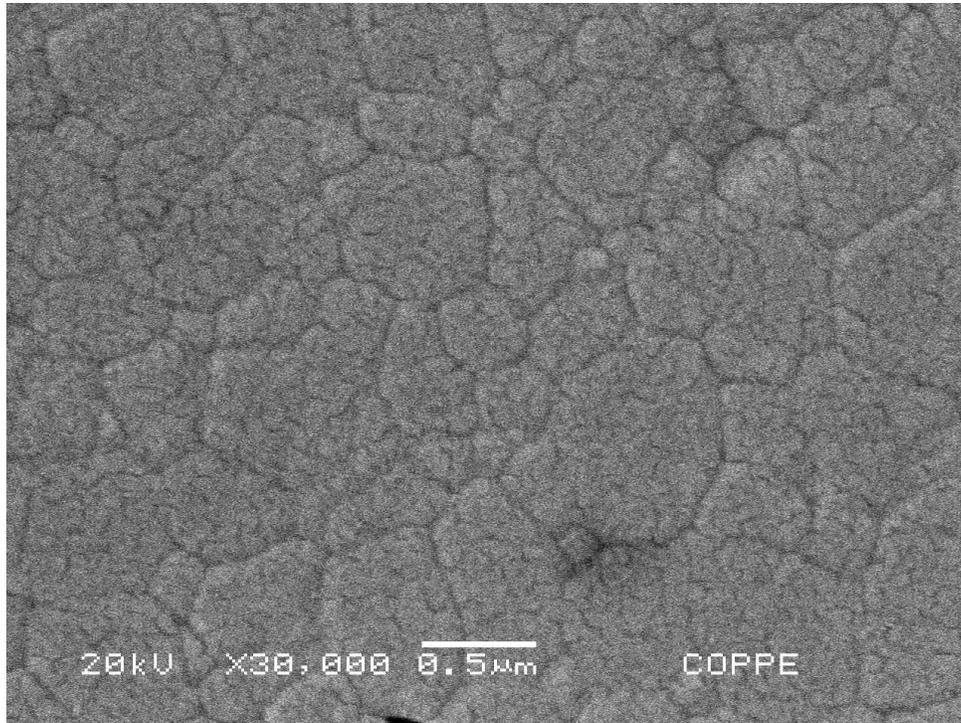


FIGURA 58: Grupo G3 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1350 °C.

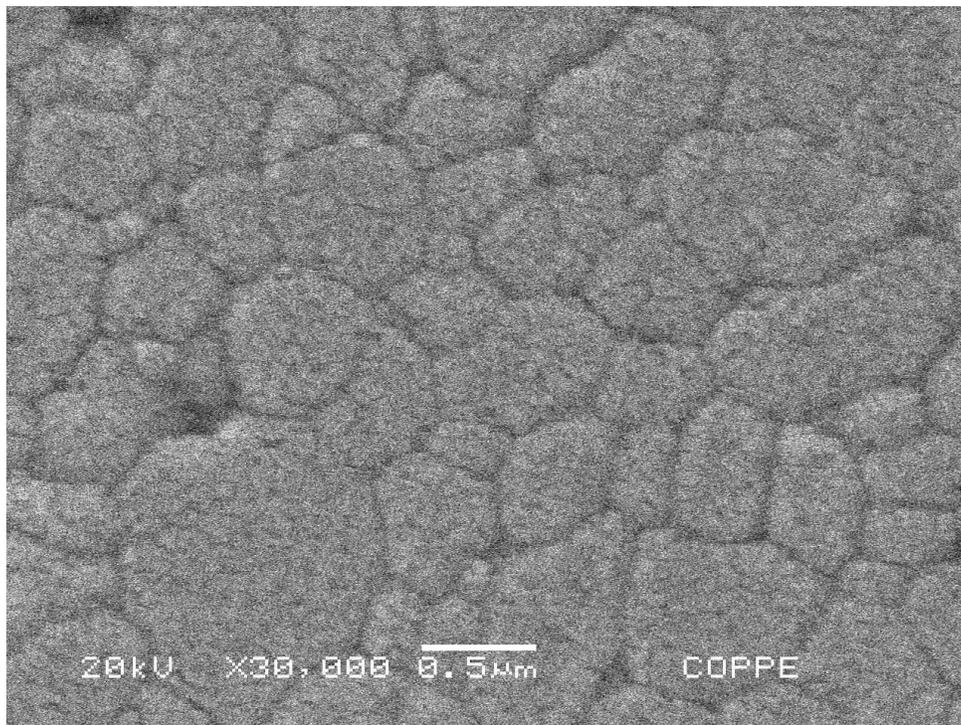


FIGURA 59: Grupo G3 – Amostra 1. Temperatura de ataque: 1400 °C.

Após levantamento bibliográfico sobre valor médio de tamanho de grão para zircônia estabilizada por ítria foi possível verificar que os resultados são muito diferentes daqueles reportados na literatura, para as mesmas condições de sinterização utilizadas neste estudo (CHRASKA *et al.*, 2000, CHEVALIER *et al.*, 2000, AZA *et al.*, 2002, ROEBBEN *et al.*, 2003, MORAES *et al.*, 2004, YOSHIMURA *et al.*, 2007, AGUANO *et al.*, 2007, TSALOUCHOU *et al.*, 2008, MAZAHERI *et al.*, 2008, LAZAR *et al.*, 2008, TRUNEC e CHLUP, 2009, MAZAHERI *et al.*, 2009, HJERPPE *et al.*, 2009). Tal fato deve-se às variáveis relacionadas ao processo de sinterização: tamanho de partícula inicial e tempo de sinterização.

Com o aumento da temperatura de sinterização os grãos se tornam maiores e grãos grandes representam as maiores anomalias encontradas na microestrutura. Quanto maior for o tamanho do grão menor será a tensão de fratura ($TG \uparrow = \sigma_f \downarrow$) (ACCHAR, 2000). Neste estudo encontrou-se valor de tensão de fratura maior para o grupo G3 que apresentou grãos maiores. Esta incoerência pode estar relacionada à influência de outros parâmetros microestruturais, como por exemplo: o percentual de porosidade - menor no grupo G3. Sabe-se que quanto menor for o percentual de poros mais resistente à fratura será o material (FIGURA 36) (COBLE e KINGERY, 1956).

A magnitude do módulo de elasticidade diminui em função da fração volumétrica de porosidade. Além disso, a porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão pelos poros reduzirem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada e também atuam como concentradores de tensões. A influência da porosidade sobre a resistência à flexão de materiais cerâmicos é relativamente drástica (CALLISTER, 2002).

Neste estudo obteve-se um maior percentual de poros para o grupo G1, este mesmo grupo apresentou o menor valor de σ_f , o menor valor de tenacidade à fratura e menor valor de módulo de elasticidade, o que está de acordo com os dados da literatura.

5.2 Propriedades Mecânicas

5.2.1 Resistência à Flexão

A Figura 60 ilustra um gráfico ($\sigma \times \epsilon$) representativo do ensaio realizado neste estudo e a curva encontrada para o material em questão.

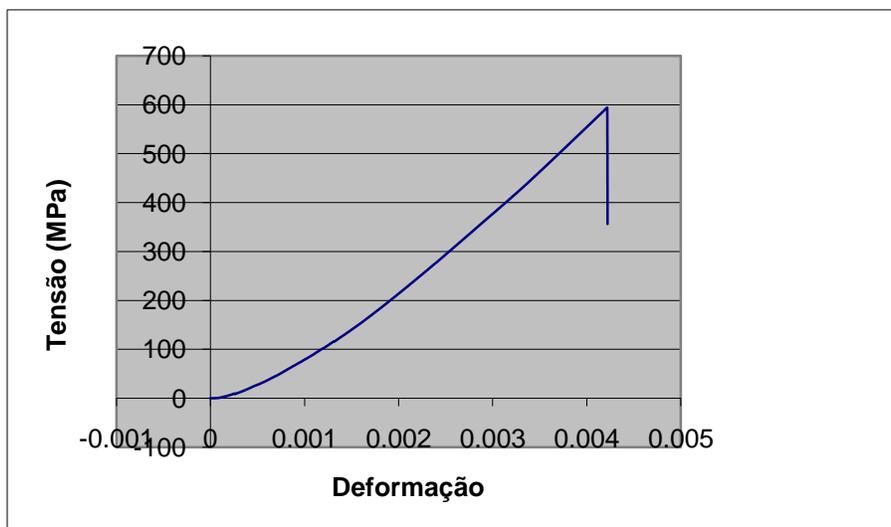


FIGURA 60: Gráfico representativo do ensaio realizado. Curva representativa do ensaio do cp 8 (Grupo G1).

Na tabela abaixo são apresentados os valores médios encontrados neste estudo para resistência à flexão.

TABELA 14: Valores médios de Resistência à Flexão (MPa) encontrados para os três grupos (G1, G2 e G3).

Média	G1	G2	G3
Resistência à Flexão (MPa)	522,77 ± 32 ^(a)	557,05 ± 54 ^(a)	563,90 ± 72 ^(a)

Coluna horizontal com a mesma letra minúscula não difere estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=10.

Os resultados encontrados na literatura para testes de resistência à flexão variam muito de acordo com o tipo de ensaio realizado, tempo e temperatura de sinterização (YILMAZ *et al.*, 2007, CHEN *et al.*, 2008, HJERPPE *et al.*, 2009). Para o ensaio de flexão biaxial foram encontrados valores que variaram de 910,5 ± 95 MPa à 1140,89 ± 121,33 MPa quando sinterizados de 1350°C à 1500°C (YILMAZ *et al.*, 2007, CHEN *et al.*, 2008, ROSA *et al.*, 2009).

Trabalhos que avaliaram a resistência à flexão através de flexão em quatro pontos encontraram valores mais baixos. SILVA *et al.* (2008) encontraram valores de 492,27 ± 66,34 MPa quando as amostras foram sinterizadas a 1500°C. GOGOTSI (1997)

encontrou o valor de 425 MPa em amostras confeccionadas em zircônia parcialmente estabilizada com 3% de ítria.

O valor de resistência à flexão informado pela empresa Dentsply/Degudent (Hanau, Alemanha) para a cerâmica Cercon (zircônia estabilizada por 3% de ítria) é de aproximadamente 900 MPa. Os valores encontrados neste estudo para os três grupos foram inferiores ao valor informado acima. Estes valores mais baixos podem ter ocorrido devido a alguns fatores. São eles:

- 1) Proporção presente de fase tetragonal nas amostras ser inferior aos dos trabalhos realizados pela empresa Dentsply Degudent (Hanau, Alemanha) (vide Tabelas 9 e 10);
- 2) Sinterização – O forno utilizado neste estudo para a sinterização dos blocos de zircônia não apresenta as mesmas condições do forno utilizado para sinterização dos sistemas CAD/CAM disponíveis no mercado. Nestes a amostra fica suspensa em uma plataforma onde o calor se espalha sobre toda peça de forma uniforme. Neste estudo, os corpos de prova foram sinterizados apoiados na base do forno. Nestas condições o calor pode não ter sido distribuído de forma uniforme sobre a amostra, podendo ter originado uma sinterização de forma desigual em um mesmo bloco. Com isso, os corpos de prova analisados neste estudo podem ter sido cortados tanto da camada mais distante da base (mais densa) como da camada mais próxima à base (menos densa). Sendo assim, poderá haver valores de resistência à flexão diferentes de acordo com a localização do corte dos cp's. Não foi feito mapeamento dos corpos de prova quanto ao posicionamento no forno;
- 3) Tipo de ensaio – O ensaio realizado neste estudo foi do tipo quatro pontos. A empresa Dentsply/Degudent (Hanau, Alemanha) utiliza o teste tipo flexão em três pontos. O ensaio de resistência à flexão sob quatro pontos expõe as tensões em uma maior área do material quando comparado ao ensaio realizado sob 3 pontos. Assim, uma maior extensão do elemento ensaiado está sujeito ao momento fletor máximo. Sendo assim, espera-se que valores de resistência maiores sejam obtidos quando são utilizados ensaio de 3 pontos (JUNIOR *et al.*, 2008, WACHTMAN *et al.*, 2009);
- 4) Tamanho do corpo de prova – Normalmente as empresas realizam ensaios mecânicos de flexão em corpos-de-prova de tamanho inferior ao utilizado neste trabalho. O volume do material submetido a esforços mecânicos de tração terá

influência nestes resultados (maior a probabilidade de o material apresentar um defeito crítico que leve à fratura) (DAVIDGE, 1978, WACHTMAN *et al.*, 2009);

- 5) Microestrutura e tratamento térmico posterior – As empresas não informam a microestrutura dos corpos de prova e nem se houve algum tratamento térmico posterior a sinterização. Estes podem alterar significativamente o desempenho mecânico das amostras;
- 6) Característica da matéria prima - O tamanho de partícula do pó de zircônia é um parâmetro importante que influencia significativamente a sinterização (BRITO *et al.*, 2007). Este parâmetro geralmente não é conhecido e nem descrito pelas empresas;
- 7) Também não foi informado se a Empresa utilizou condições de ensaio equivalentes.

O Grupo G1 que apresentou valor de porosidade superior aos demais (Tabela 11) mostrou também o menor valor de resistência à flexão, o que está coerente com a mecânica da fratura (KINGERY *et al.*, 1976). A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão pelos poros reduzirem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada e também atuam como concentradores de tensões.

Não houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($H_0 < 2,10$, $\alpha = 5\%$) (Teste “t” de Student).

Com relação ao desempenho clínico da zircônia estabilizada por ítria na cavidade bucal, sabe-se que a intensidade da força mastigatória na cavidade bucal varia de 11 à 50N com picos de 200N na região anterior, 350N na região posterior e 1000N em indivíduos com hábitos parafuncionais. Restaurações dentárias estão diariamente submetidas a forças acima de 200N e em pacientes com hábitos parafuncionais como o apertamento e bruxismo este valor pode chegar a 1221N (YILMAZ *et al.*, 2007). Os sistemas cerâmicos devem ter resistência às forças mastigatórias acima dos valores de pico para que seja classificado como seguro e previsível a longo prazo.

Os resultados de resistência à flexão obtidos para os três grupos (G1, G2 e G3) indicam que a zircônia estabilizada por ítria da marca Cercon (Dentsply Degudent), é capaz de desempenhar a função clínica restauradora adequadamente mesmo quando o tempo e temperatura de sinterização forem alterados (G2 e G3).

Um dos fatores decisivos para alteração das condições de sinterização pode ser o custo/benefício. Sinterizar em temperaturas superiores, na ordem de 1500°C, durante período de tempo longo, poderá acarretar em um pequeno acréscimo nas propriedades mecânicas. Porém, em contra partida, ocorrerá um acréscimo significativo nos custos laboratoriais para produção da peça protética, além de possível diminuição da vida útil do forno.

5.2.1.1 Análise de Weibull

O gráfico de Weibull dos resultados de resistência à flexão dos três grupos estudados (G1, G2 e G3) é apresentado na Figura 61. É possível notar que a alteração das condições de sinterização afetou o parâmetro de Módulo de Weibull (m).

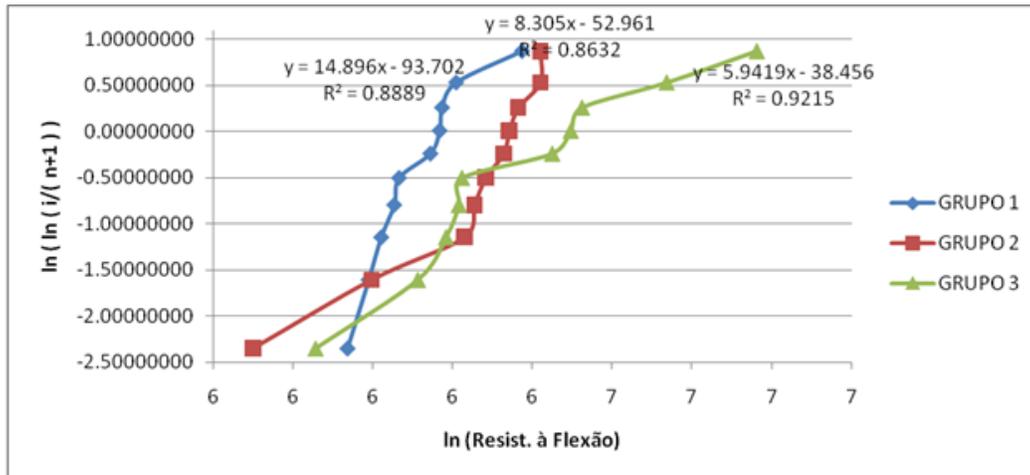


FIGURA 61: Gráfico de Weibull dos resultados de resistência à flexão dos três grupos estudados (G1, G2 e G3).

Observou-se neste estudo que utilizando a menor temperatura e tempo de sinterização o valor de m foi maior (m=14,896) quando comparado com os demais grupos (G2 e G3). Assim, pode-se concluir que apesar de G1 apresentar o menor valor de resistência à flexão e maior percentual de porosidade a distribuição dos defeitos neste grupo foi mais homogênea na microestrutura do material estudado.

Quando a temperatura foi aumentada para 1500°C e o tempo de sinterização mantido (grupo G2) foi possível notar uma diminuição de m (m=8,305) e quando a temperatura foi mantida em 1500°C e o tempo de sinterização aumentado, o valor de m diminuiu ainda mais (m=5,942).

O grupo G3 apesar de apresentar o maior valor de resistência à flexão mostrou uma maior variabilidade dos resultados. Sabe-se que o módulo de Weibull caracteriza a variância na resistência do material, sendo análogo ao desvio padrão da resistência. Neste estudo os resultados obtidos corroboram com esta afirmação.

Analisando os resultados obtidos após a análise de Weibull pode-se afirmar que o grupo G1 terá um comportamento mais uniforme (homogêneo) quando comparado aos outros grupos (G2 e G3). Além disso, é um material com desempenho mais previsível. Em G2 e G3 pode ocorrer fratura com igual probabilidade para qualquer nível de tensão.

5.2.2 Medição de Dureza

A dureza é um importante parâmetro utilizado para definir as propriedades de um material. Porém, observa-se uma variação do valor de dureza com a carga de teste aplicada. Em geral as medições mostram que a variação nos valores de dureza do material tende a aumentar com a diminuição da carga (LIN e DUH, 2002 e GONG e GUAN, 1998).

A dependência da dureza com a carga pode ser baseada em vários fenômenos, incluindo a carga para iniciar a deformação plástica, efeitos de superfície, recuperação elástica da indentação, a resolução óptica da lente objetiva usada, microtrincamento causado pela indentação, entre outros fatores (GONG e GUAN, 1998 e ROCHA, 2004).

Os valores de dureza para as amostras analisadas podem ser observados na tabela abaixo:

TABELA 15: Valores médios encontrados para Dureza Vickers nos três grupos (G1, G2 e G3).

Média	G1	G2	G3
Dureza Vickers (GPa)	9,61 ± 0,25 ^(a)	11,73 ± 0,93 ^(b)	10,62 ± 0,50 ^(c)

Coluna horizontal com a mesma letra minúscula não difere estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=10.

Observa-se que o Grupo G1 apresentou um valor menor de dureza, fato este coerente, já que este foi o grupo que apresentou maior porosidade aparente (Tabela 12).

A presença de porosidade produz efeitos adversos nas propriedades mecânicas, pois a existência de poros pode resultar no decréscimo da dureza (YANG e WEI, 2000).

Utilizando o teste “t” de Student ($H_0 > 2,10$, $\alpha = 5\%$) observa-se que todos os grupos apresentaram resultados estatisticamente distintos. Logo, pode-se concluir que os valores de dureza estão diretamente relacionados com a temperatura e tempo de sinterização e percentual de porosidade.

Quanto maior foi a temperatura de sinterização maiores foram os valores encontrados para dureza e menores os valores de porosidade aparente.

Os resultados obtidos neste estudo estão de acordo com os valores encontrados na literatura para o mesmo material. Estes valores variaram de 8,5 à 13,05 GPa (LIU e CHEN, 2004, YOSHIMURA *et al.*, 2007, SILVA *et al.*, 2008, e LAZAR *et al.*, 2008 e TRUNEC e CHLUP, 2009).

Alguns autores afirmam que o valor de dureza do material pode ser aumentado quando o tamanho de grão aumentar, fato este que pode ser devido à condição de síntese do pó ou pelas condições de sinterização (BURGER *et al.*, 1997, PIWOWARCZYK *et al.*, 2005 e DAGUANO *et al.*, 2006 e 2007). Neste estudo os maiores valores de dureza foram encontrados nos grupos que originaram grãos maiores, corroborando assim, com os autores citados acima.

Um exemplo da Impressão Vickers realizada neste trabalho pode ser observado na Figura 62.

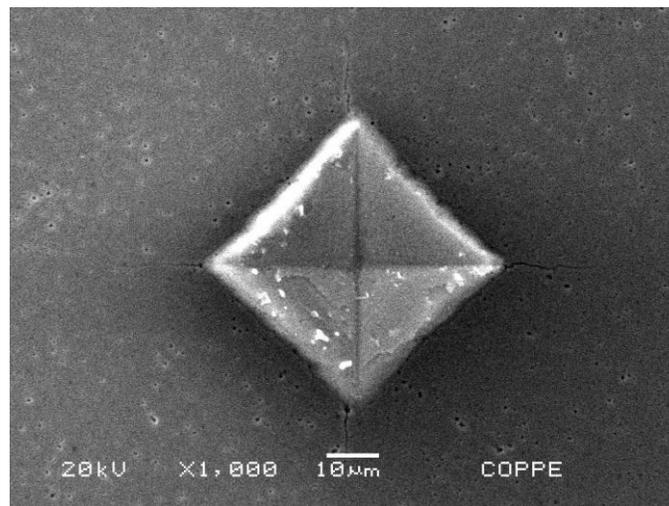


FIGURA 62: Característica da Impressão Vickers utilizada realizada neste estudo.

5.2.3 Tenacidade à Fratura

A Tabela 16 apresenta os valores médios de tenacidade à fratura obtidos para os grupos analisados utilizando o método de indentação e três diferentes equações propostas na literatura (ANTIS, CASSELAS e UNIVERSAL) respectivamente.

TABELA 16: Valores médios de tenacidade à fratura e desvio-padrão obtidos através da utilização da Equação de ANTIS *et al.* (1981) (Equação 7), da Equação de CASSELAS *et al.* (1997) (Equação 8) e da Equação Universal (Equação 11).

	Média	G1	G2	G3
K_{Ic} (MPa \sqrt{m})	Eq. 7	4,98 \pm 0,33	4,48 \pm 0,32	5,12 \pm 0,32
	Eq. 8	7,47 \pm 0,49 ^(a)	6,72 \pm 0,49 ^(a,b)	7,68 \pm 0,48 ^(b)
	Eq.11	8,32 \pm 0,74	7,82 \pm 0,61	8,91 \pm 0,82

Colunas horizontais com a mesma letra minúscula não diferem estatisticamente entre si ($\alpha=5\%$). N=10.

O Anexo 2 mostra os valores de tenacidade à fratura (MPa \sqrt{m}) encontrados para os 10 ensaios realizados para cada grupo utilizando três equações (Equação 7, 8 e 11).

5.2.3.1 Metodologia de Ensaio

Segundo ROCHA (2004) o método para determinação da tenacidade à fratura por indentação tem caído em descrédito nos últimos anos devido aos numerosos problemas associados com essa técnica. Primeiro, existe a incerteza sobre o comprimento da trinca e da técnica de medida no microscópio óptico. Segundo, a incerteza associada às diferentes equações disponíveis propostas para os cálculos. Além disso, as constantes presentes nessas equações são estritamente empíricas, determinadas por um ajuste de dados para cerâmicas policristalinas. Em terceiro lugar, existiram incertezas fundamentais no procedimento por causa da natureza anisotrópica do cristal. Esta combinação de fatores ainda não permitiu que a mesma fosse normalizada.

Em 2009 TRUNEC e CHLUP realizaram um trabalho comparativo utilizando o método de fratura por indentação e o método de viga entalhada tipo Chevron para análise de tenacidade à fratura. Para os autores não foi surpresa que os valores encontrados fossem completamente diferentes, já que acreditam que o método de fratura por indentação não

avalia os valores de tenacidade à fratura corretamente. Porém, para estes autores o mais importante fato foi que, apesar de resultarem em valores distintos a conclusão dos resultados foi a mesma para ambos os métodos. As diferenças nos valores de K_{IC} de um dado valor são relevantes, pois a partir destes valores é possível calcular a tensão crítica de fratura e tamanho crítico de defeitos dos componentes produzidos com este material (neste caso pode ser considerado o componente da prótese).

No trabalho realizado por ROCHA (2004) os valores de tenacidade à fratura avaliados pelo método da indentação e pelo método da viga entalhada em V em um único lado foram semelhantes, pelo menos para as amostras pertencentes a dois grupos específicos, e nos demais a discrepância ficou próxima a 15%.

Apesar de todas as restrições e questionamentos quanto a veracidade dos resultados de tenacidade à fratura encontrados com a utilização do método da indentação, este é o método mais utilizado pelos pesquisadores e conseqüentemente o mais observado na literatura (GOGOTSI, 1997, PAGANI *et al.*, 2003, ROCHA, 2004, MORAES, 2004, YILMAZ *et al.*, 2007, LAZAR *et al.*, 2008, YOSHIMURA *et al.*, 2007, SILVA *et al.*, 2008, TRUNEC e CHLUP, 2009). ACCHAR *et al.* (2010) mostrou que o teste experimental de tenacidade à fratura varia da ordem de até 300% para alumina, evidenciando também que é praticamente impossível comparar os valores de tenacidade realizados com diferentes metodologias.

GOGOTSI (1997) comparou em seu estudo quatro métodos para análise de tenacidade à fratura e mostrou as vantagens e desvantagens para cada um deles. O método da indentação foi classificado como o método que requer a menor quantidade de corpos de prova para análise. Quanto à confiabilidade dos resultados, o autor afirma que, se a equação escolhida para o cálculo estiver de acordo com a classificação do tipo de trinca encontrado, os resultados são considerados válidos.

Vale lembrar que, além de todas as vantagens citadas pelo autor acima, o método de fratura por indentação proporciona a possibilidade de análise em MEV do tipo de propagação da trinca (intergranular ou transgranular).

Neste trabalho optou-se pela utilização do método de fratura por indentação. É importante que a decisão sobre qual o método a ser utilizado deve ser baseada no conhecimento das limitações conceituais e dificuldades técnicas inerentes a cada tipo de teste.

5.2.3.2 Geometria das Trincas

Com a finalidade de se determinar se o tipo de trinca presente no sistema estudado neste trabalho era Palmqvist ou “half-penny” a razão c/a foi avaliada, conforme preconizado pelo estudo de NIIHARA *et al.* (1982), para o qual a trinca Palmqvist pode ser observada quando c/a for menor que 2,5 e a trinca “half-penny” quando a razão c/a for maior que 2,5. Neste estudo a razão c/a foi inferior a 2,5 em todos os grupos, caracterizando a trinca do tipo Palmqvist.

Para cada amostra, o valor de a (semi-diagonal da indentação) é aproximadamente constante e, desta forma, a razão c/a aumenta com o aumento do comprimento da trinca (WANG *et al.*, 2002).

Observou-se neste estudo que, quanto maior a razão c/a , maior é o comprimento da trinca e menor é a tenacidade à fratura da amostra analisada.

5.2.3.3 Determinação da Equação Específica para Obtenção de K_{IC} pelo Método de Indentação

Foi possível observar a partir dos resultados encontrados para tenacidade à fratura das amostras analisadas, que existem diferenças entre os valores obtidos pelo método de indentação em função da equação utilizada.

Nota-se que os resultados de tenacidade à fratura quando é utilizada a equação proposta por ANSTIS *et al.* (1981) (Equação 7) são inferiores quando comparado aos demais. Este fato confirma a necessidade de se indicar a equação utilizada para determinação do valor de tenacidade à fratura por indentação devido às discrepâncias associadas às equações utilizadas.

O baixo K_{IC} obtido pode ser atribuído ao fato de que a equação proposta por ANSTIS *et al.* (1981) os parâmetros $A=0,016 \pm 0,004$ e $n=0,5$, subestima o campo de tensões residuais. Apesar da equação de ANSTIS *et al.* (1981) ser largamente aplicada para os cálculos da tenacidade à fratura por indentação (CASSELAS *et al.*, 2003, CHEN *et al.*, 2004) seus resultados são somente números médios calculados para ajustar os resultados para uma ampla faixa de materiais. Desta forma, desvios podem ser esperados para materiais específicos.

Para trabalhos utilizando cerâmicas à base de alumina, a equação de ANSTIS *et al.* (1981) pode ser utilizada e apresenta bons resultados. Por outro lado, em cerâmicas a

base de zircônia, que apresentam transformação de fase induzida por tensão, o uso desta equação não leva a valores de tenacidade à fratura reais (KALISZEWSKI *et al.*, 1994).

Além disso, de acordo com SAKAI e BRADT (1993) equações como a equação de ANSTIS (1981), só devem ser aplicadas a sistemas que apresentem trincas induzidas por indentação do tipo medial/radiano ou “half-penny”.

Para cerâmicas a base de zircônia, o valor da constante A em todas as equações deve ser aumentado em pelo menos 20%. Assim, os resultados levarão em conta a força motriz adicional da trinca devido à transformação induzida por tensão. Desta forma, é proposto que o valor da constante A seja maior do que o valor proposto por ANSTIS *et al.* (1981). KALISZEWSKI *et al.* (1994) propuseram uma correção na equação, onde a constante A seria igual a 0,025. Este valor é similar ao da constante usada por RAMACHANDRAN e SHETTY (1991) em um estudo sobre alumina e carbetos de silício tenacificados com *wiskers*, no qual os autores encontraram o valor da constante A = 0,023.

CASSELAS *et al.* (1997) estudaram três diferentes equações para a constante A e utilizaram em seus cálculos de tenacidade à fratura os valores de 0,024 e 0,5 para os parâmetros A e n, respectivamente.

Neste trabalho utilizou-se na equação o valor da constante preconizada por ANSTIS *et al.* (1981) mesmo sabendo-se que não estava adequado ao sistema de trinca encontrado e os resultados obtidos para tenacidade à fratura foram realmente mais baixos quando comparados com os demais encontrados utilizando equações adequadas. Os resultados foram mais baixos do que os encontrados na literatura para zircônia estabilizada por ítria. É comprovado, assim, que a escolha da equação para o cálculo do valor da tenacidade à fratura influencia nos resultados de K_{IC} .

Utilizando a constante proposta por CASELLAS *et al.* (1997) (Equação 8) foram obtidos valores de tenacidade à fratura mais elevados e condizentes aos encontrados na literatura, o que mostra a importância da utilização da metodologia adequada associada ao uso equação específica para o material estudado.

Neste estudo utilizou-se também a equação empírica universal proposta por EVANS e CHARLES (1976) (Equação 11). Esta equação foi ajustada para uma larga faixa de valores de c/a (~1,5 a 7) e foi proposta pelos autores para o tipo de trinca radial-mediana (EVANS e CHARLES, 1976). NIIHARA *et al.* (1982) observaram que na faixa de baixos valores de c/a a trinca radial é do tipo Palmqvist e propuseram uma equação semi analítica para a faixa de c/a de ~1,25 a 3,0 utilizando entre outros, os resultados de

EVANS e CHARLES (1976). Assim a equação empírica pode ser considerada uma equação empírica Universal tanto para faixa de trinca radial do tipo mediana como Palmqvist.

Os resultados encontrados nesta pesquisa utilizando a equação empírica Universal (Equação 11) foram muito similares aos resultados obtidos usando a equação proposta por CASSELAS *et al.* (1997) (Equação 8), sendo a discrepância de aproximadamente 11,5% para os três grupos.

Pode-se notar que os valores de tenacidade à fratura apresentam uma forte dependência da equação/metodologia utilizada. Observa-se também que os valores foram muito similares mostrando homogeneidade nesses resultados de tenacidade à fratura.

O gráfico abaixo compara os três resultados médios de K_{IC} obtidos para cada grupo utilizando equações distintas.

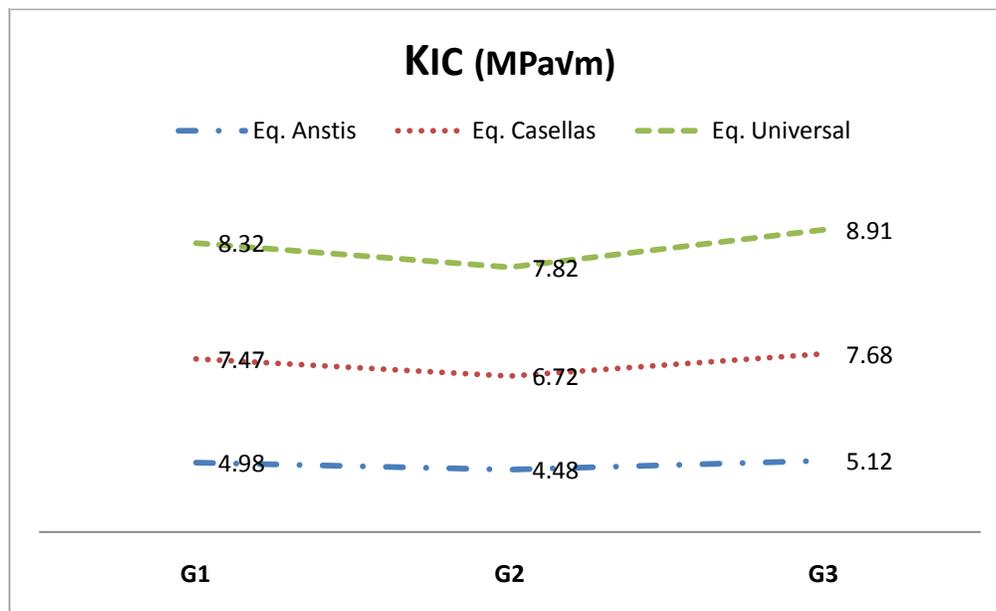


FIGURA 63: Comparação dos valores de tenacidade à fratura obtidos através da utilização de Equações distintas.

Os valores de tenacidade à fratura encontrados neste estudo estão de acordo com os valores encontrados na literatura. YOSHIMURA *et al.* (2007) analisaram as propriedades mecânicas da Zircônia estabilizada por ítria com percentual de aditivo de 6,4% e o valor obtido de tenacidade à fratura utilizando o método da indentação Vickers e a equação Universal foi de aproximadamente 6MPa√m quando as amostras foram sinterizadas sob temperatura de 1500°C durante cinco horas. Quando as amostras foram sinterizadas a

1700°C durante o mesmo tempo observou-se uma queda no valor de tenacidade à fratura ($\sim 4\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$). Estes mesmos autores acreditam que a diminuição da tenacidade à fratura com o aumento da temperatura de sinterização parece estar relacionada à fração de fase tetragonal presente na amostra.

MORAES (2004) estudou as propriedades mecânicas de implantes cerâmicos à base de zircônia estabilizada com 3% de ítria e encontrou valores variando de 4 à $5,08\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ utilizando a equação de ANTIS (Equação 7) e de $6,10$ à $7,8\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ utilizando a equação de CASSELAS (Equação 8). O método de fratura utilizado foi o ensaio de tenacidade à fratura por indentação Vickers.

YILMAZ *et al.* (2007) comparou o valor de tenacidade à fratura de diversas cerâmicas odontológicas, a base de leucita, alumina, zircônia infiltrada por vidro e zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Cercon) e o maior valor de tenacidade à fratura foi observado no grupo CZ (Zircônia parcialmente estabilizada por ítria). O valor encontrado para este grupo foi de $6,27\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. O método utilizado neste estudo foi o de fratura por indentação e a equação foi a proposta por ANSTIS em 1981. Os corpos de prova foram sinterizados sob a temperatura preconizada pelo fabricante (Dentsply Degudent).

Neste estudo foi utilizado o mesmo material utilizado no trabalho proposto por YILMAZ *et al.* (2007) sob as mesmas condições propostas pelo fabricante (Dentsply Degudent), porém, o valor de tenacidade à fratura encontrado utilizando a mesma equação foi inferior ao encontrado por YILMAZ *et al.* (2007). Este fato pode ser devido às condições de sinterização diferentes, já que em seu artigo YILMAZ *et al.* (2007) não expõe informações completas quanto à rampa de sinterização utilizada e esta condição pode atuar diretamente no tamanho do grão da amostra que, conseqüentemente, pode interferir nesta propriedade. Outro fator importante é o método de confecção do corpo de prova: neste trabalho foram sinterizados os blocos e posteriormente usinada as amostras. Além disso, o polimento superficial das amostras também podem ter influenciado os resultados.

A literatura mostra que, dentre todos os métodos para medição da tenacidade à fratura em materiais cerâmicos, o método de indentação quando comparado com outros métodos, apresenta os menores valores de K_{IC} (MADRUGA *et al.*, 1986, CASSELAS *et al.*, 1999).

A afirmativa acima foi comprovada pelo estudo realizado por TRUNEC e CHLUP (2009) que estudaram as propriedades mecânicas da zircônia estabilizada com 3% de ítria e o valor encontrado para tenacidade à fratura utilizando o método de indentação foi de $5,7\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$. A carga utilizada durante a indentação foi de 294 N e a equação foi a

proposta por NIIHARA *et al.* (1983) para trincas do tipo Palmqvist. Utilizando o método de flexão com amostras com entalhe Chevron o valor encontrado para a mesma propriedade e para o mesmo grupo foi de $6,5 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$.

Neste estudo observou-se que, com o aumento da temperatura de sinterização, houve um ligeiro aumento no valor de tenacidade à fratura e uma diminuição no percentual de poros. Houve diferença estatisticamente significativa entre os grupos (G2 e G3) e (G1 e G3) ($H_0 > 2,10$, $\alpha = 5\%$ – Teste “t” de Student). Os grupos G1 e G2 não apresentaram diferença estatística ($H_0 < 2,10$, $\alpha = 5\%$ – Teste “t” de Student).

Segundo WACHTMAN *et al.* (2009) o valor de K_{IC} está relacionado com o tamanho do grão. Quanto maior o tamanho do grão deste material maior é a capacidade de transformação de fase tetragonal para monoclinica e, no entanto, o valor de tenacidade à fratura é aumentado. Neste estudo obtiveram-se os maiores valores de K_{IC} nos grupos que apresentaram grãos maiores.

O K_{IC} encontrado para o grupo G3 foi maior que o encontrado para o grupo G2 sendo que ambos os grupos foram sinterizados a 1500°C e o tamanho de grão foi o mesmo. Porém, o grupo G3 foi submetido a um tempo maior de sinterização, fato que pode ter alterado o formato dos poros/defeitos neste grupo. Sabe-se que a forma do poro difere de acordo com as condições de processamento (WACHTMAN, 2009).

5.2.4 Análise da Fratura

O modo de fratura intergranular e/ou transgranular foi investigado para cada amostra nas análises por MEV, das trincas introduzidas em suas superfícies. Os resultados encontrados mostraram que a fratura ocorreu de forma intergranular e transgranular para os três grupos como apresentado nas Figuras 64, 65 e 66. Verifica-se que a propagação de trinca, nas amostras após indentação Vickers, se apresentaram tanto de forma intergranular quanto transgranular. Segundo MORAES (2004) a existência de formas de propagação tanto intergranular quanto transgranular ocorre devido à deflexão e ponteamto da trinca pela presença de partículas equiaxiais de ZrO_2 . Assim, as trincas neste material estariam mais sujeitas a estes mecanismos (deflexão e ponteamto), os quais estariam contribuindo para o aumento da resistência à fratura. Para SILVA *et al.* (2008) a predominância de fratura intergranular caracteriza cerâmicas com bons valores de tenacidade à fratura e resistência à flexão. Este mesmo tipo de fratura também foi encontrado por LAZAR *et al.* (2008).

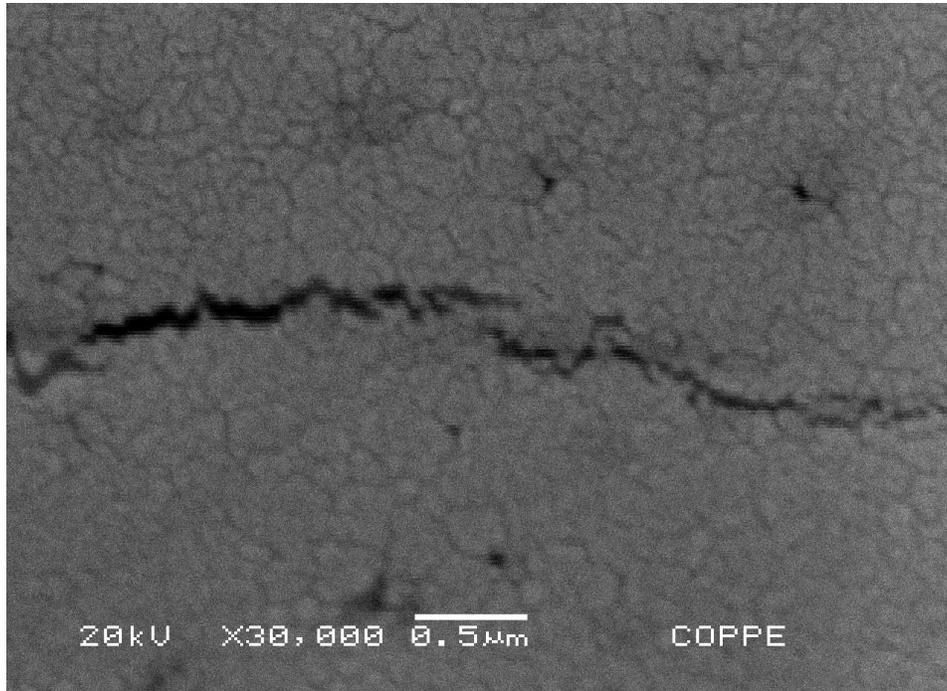


FIGURA 64: Imagem da propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo G1 – Intergranular e transgranular.

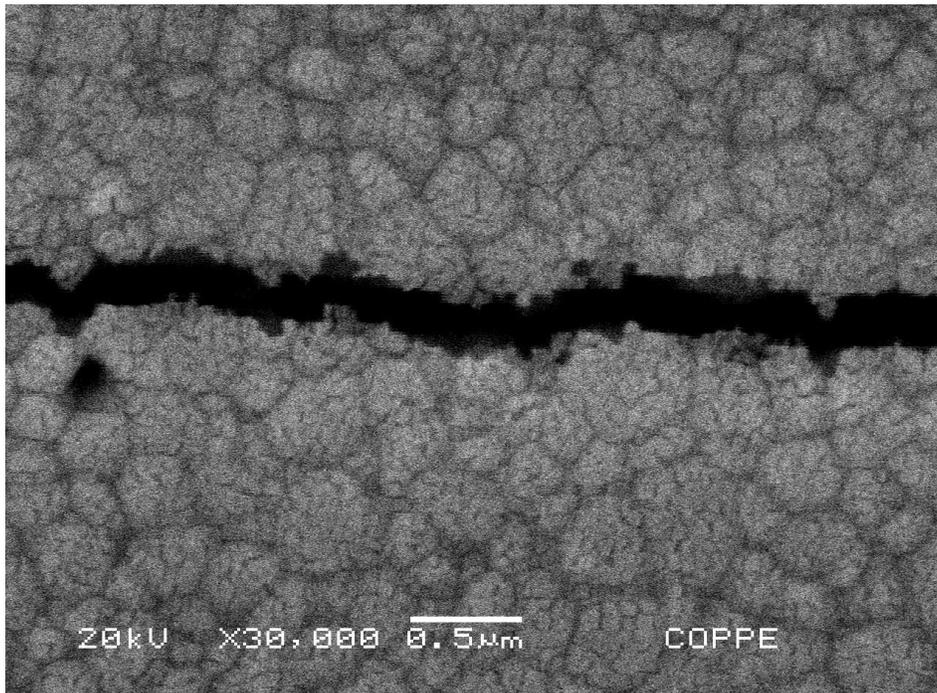


FIGURA 65: Imagem da propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo G2 – Intergranular e transgranular.

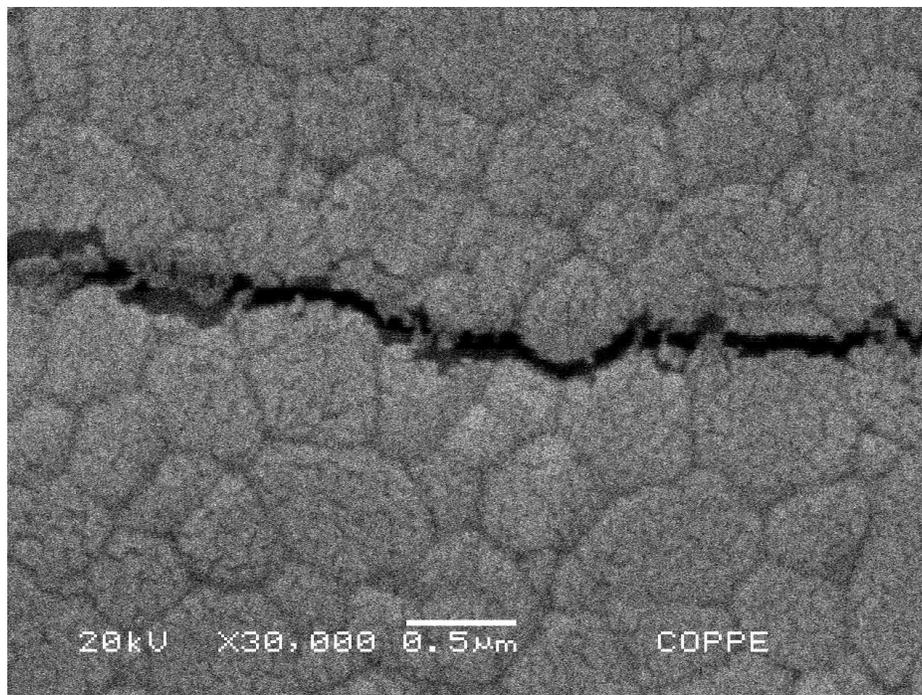


FIGURA 66: Imagem da propagação da fratura que ocorreu nas amostras do Grupo G3 – Intergranular e transgranular.

Segundo GUAZZATO *et al.* (2004) quando a cerâmica é mais densa, com poros de diâmetro pequeno, geralmente de forma esférica e localizados na região de contorno de grão, o padrão de fratura é intergranular e transgranular. Cerâmicas que apresentam uma maior quantidade de poros e de forma alongada o padrão de fratura é quase exclusivamente intergranular com trincas ocasionalmente se propagando através de partículas menores.

Quando a trajetória de propagação da trinca se apresenta similar a uma linha reta é uma evidência que a propagação ocorreu alternadamente entre os grãos transformados e na região de contorno de grão. Assim, amostras que apresentam os dois tipos de propagação de trinca (transgranular e intergranular) mostram que a transformação de fase tetragonal-monoclínica foi significativa (GUAZZATO *et al.*, 2004). Neste estudo, ambos os grupos apresentaram trajetória de propagação de trinca de forma intergranular e transgranular.

Como se vê nas Figuras 67, 68 e 69 a possível transformação de fase tetragonal para monoclínica, ocorrida durante a propagação da trinca, originou microtrincas na matriz que gerou a ramificação da trinca principal.

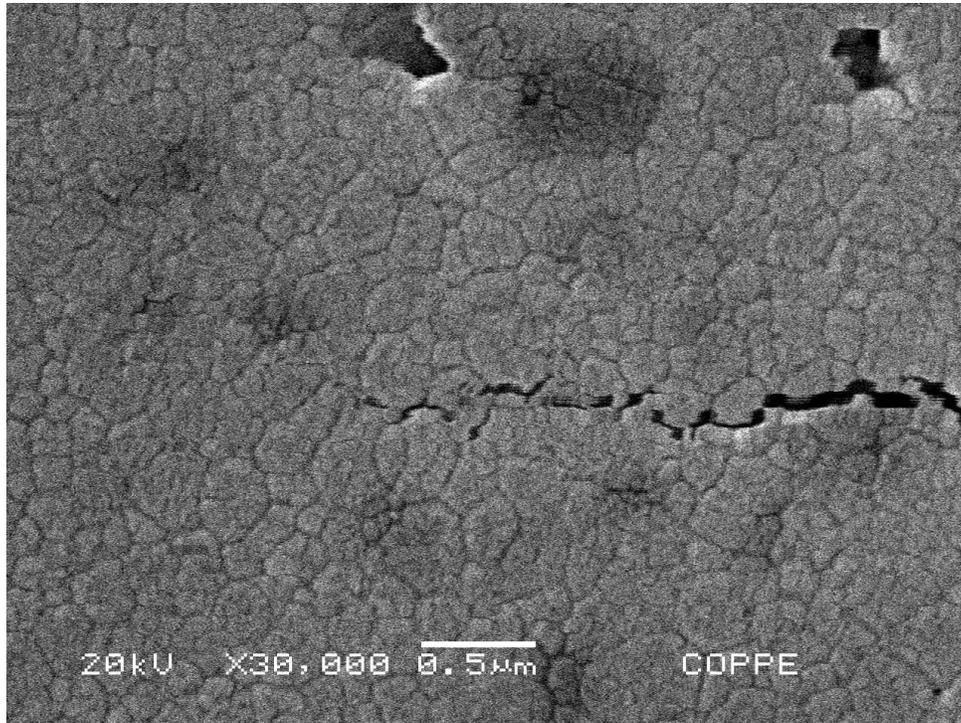


FIGURA 67: Imagem da extremidade da trinca (Grupo G1).

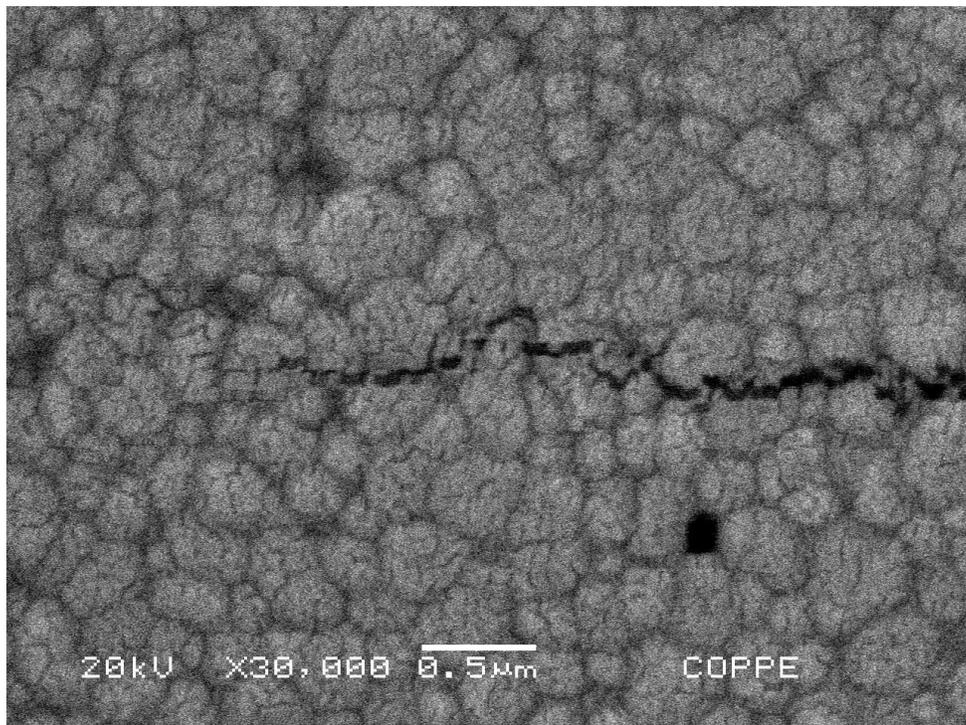


FIGURA 68: Imagem da extremidade da trinca (Grupo G2).

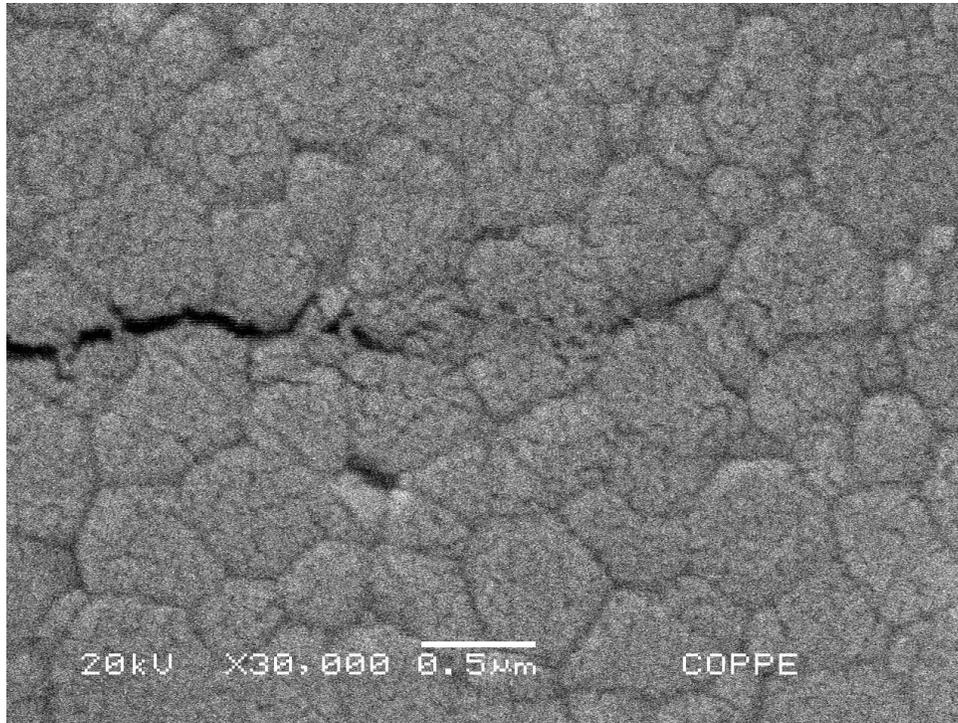


FIGURA 69: Imagem da extremidade da trinca (Grupo G3).

5.3 Análise Fractográfica

Fractografia é o estudo da topografia da superfície de fratura e é freqüentemente usada em análise de falha de cerâmicas e metais para identificar a origem da fratura e para caracterizar a região de iniciação de fratura e o modo de propagação da fratura (EXNER *et al.*, 2004).

Uma característica do material cerâmico é a grande dispersão dos resultados de resistência mecânica causado pela presença de uma população de micro-defeitos, que é característico destes materiais. Os microdefeitos são distribuídos na amostra e são caracterizados pelo tipo, forma, orientação, posição e tamanho (FISCHER *et al.*, 2002).

Algumas superfícies de fratura analisadas neste trabalho podem ser observadas nas Figuras 70, 71 e 72. Estas imagens foram obtidas em corpos de prova submetidos aos ensaios de flexão em quatro pontos.

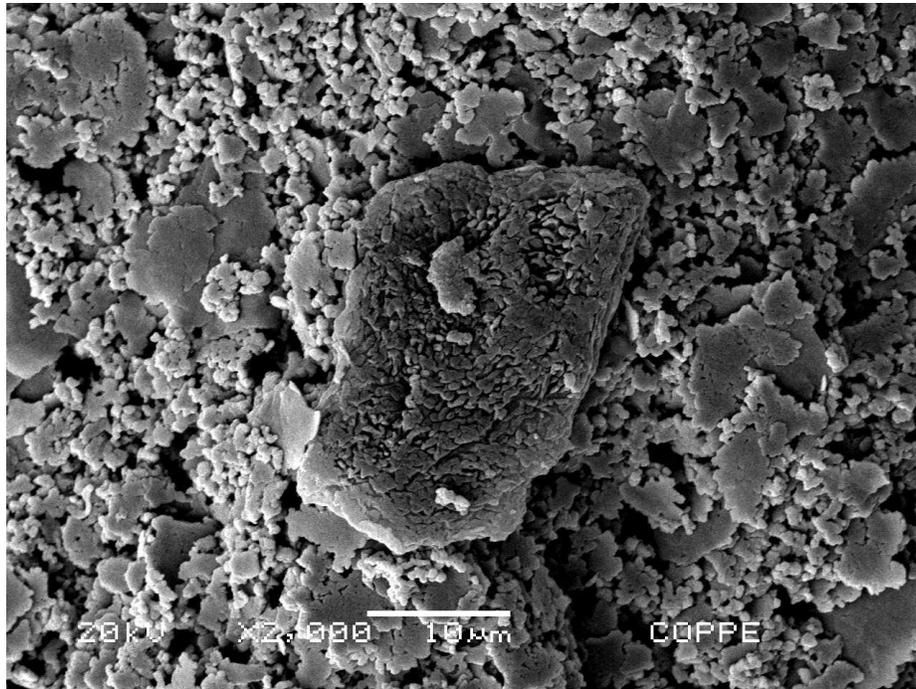


FIGURA 70: Possibilidade de origem da fratura para amostra do Grupo 3: Aglomerado localizado na região de tração

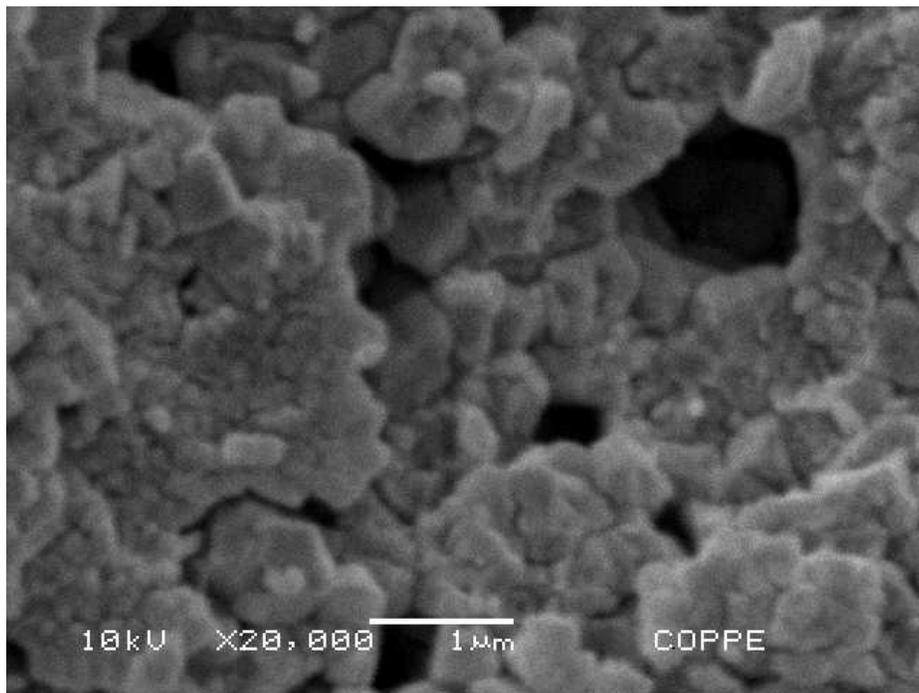


FIGURA 71: Possibilidade de origem da fratura para amostra do Grupo 2: Poro localizado na região de tração.

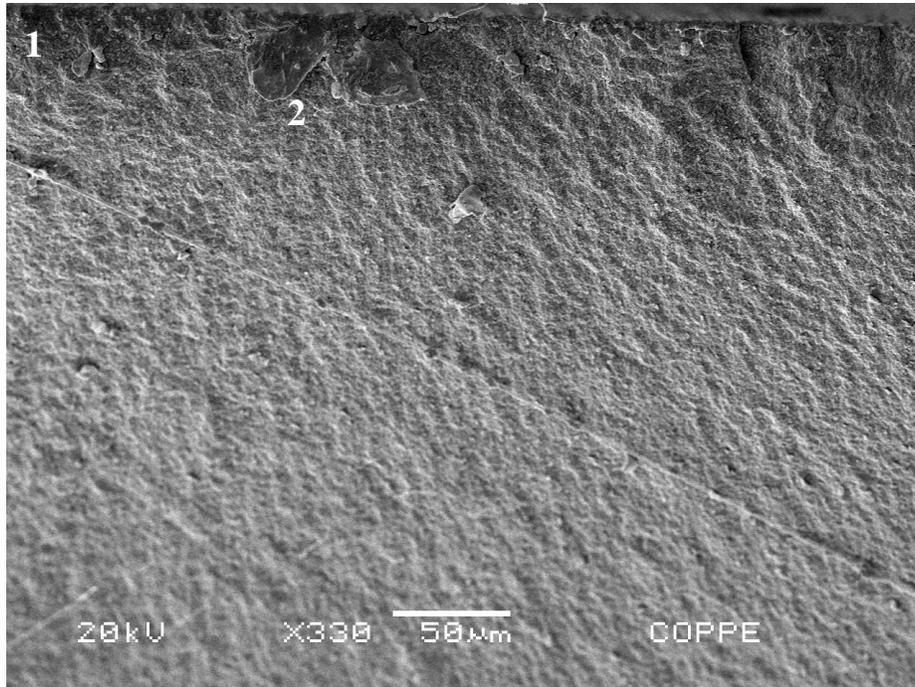


FIGURA 72: Possibilidade de origem da fratura para amostra do Grupo 1: Irregularidade na borda de superfície de tração ligado ao processo de usinagem (1) e pequenos agregados (2) localizados na região de tração.

ROSA *et al.* (2009) observaram em análise fractográfica que em suas amostras a fratura foi oriunda de defeitos de forma semi-elíptica formados durante o polimento superficial. SINVAL *et al.* (2008) afirmaram que as amostras analisadas em seu trabalho que apresentaram defeitos internos (poros ou aglomerados) estavam associadas aos valores moderados e altos de resistência a fratura. Ambos os pesquisadores analisaram a zircônia estabilizada por ítria.

Através da análise fractográfica foi possível observar a modificação do tamanho e forma dos poros de acordo com o aumento do tempo e temperatura de sinterização. A Figura 73, correspondente a amostra do grupo G1, observa-se um defeito (falha) maior e mais alongado quando comparado aos demais grupos. Neste mesmo grupo foi possível observar os menores valores de resistência à flexão, tenacidade à fratura e dureza.

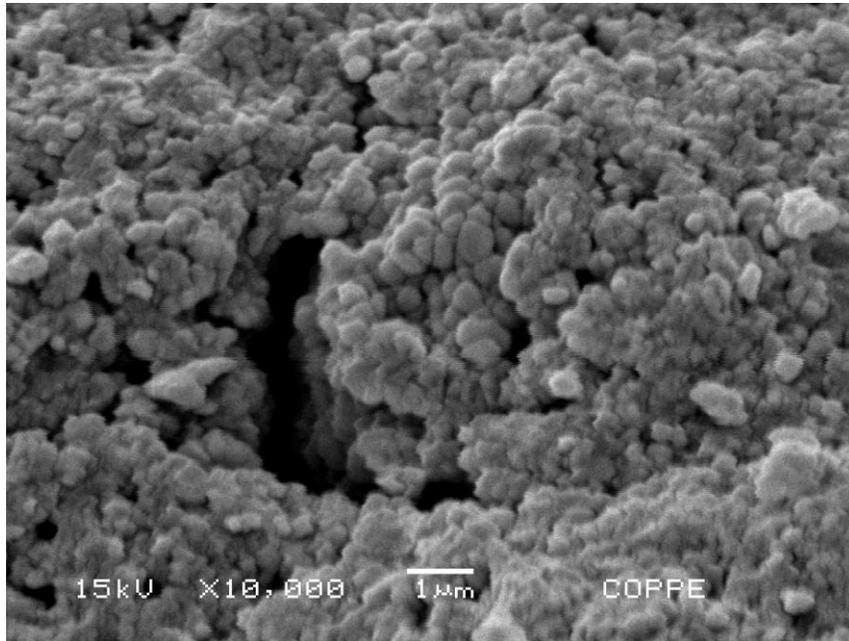


FIGURA 73: Imagem referente à forma e tamanho dos poros (defeitos) encontrados no grupo G1.

A Figura 74, correspondente ao grupo G2, mostra poros de tamanho menor quando comparado ao grupo G1, porém de forma alongada. A Figura 75 mostra poros menores e de tamanho arredondado. Esta imagem é correspondente ao grupo G3 que foi sinterizado sob maiores valores de temperatura e tempo de sinterização.

No grupo G3 obteve-se o maior valor de tenacidade à fratura quando comparado a G2 que apresentou o mesmo percentual de porosidade aparente que G3 e foram sinterizados sob a mesma temperatura. Fato este que pode estar relacionado a forma dos poros: no grupo G3 o tempo de sinterização foi maior que G2.

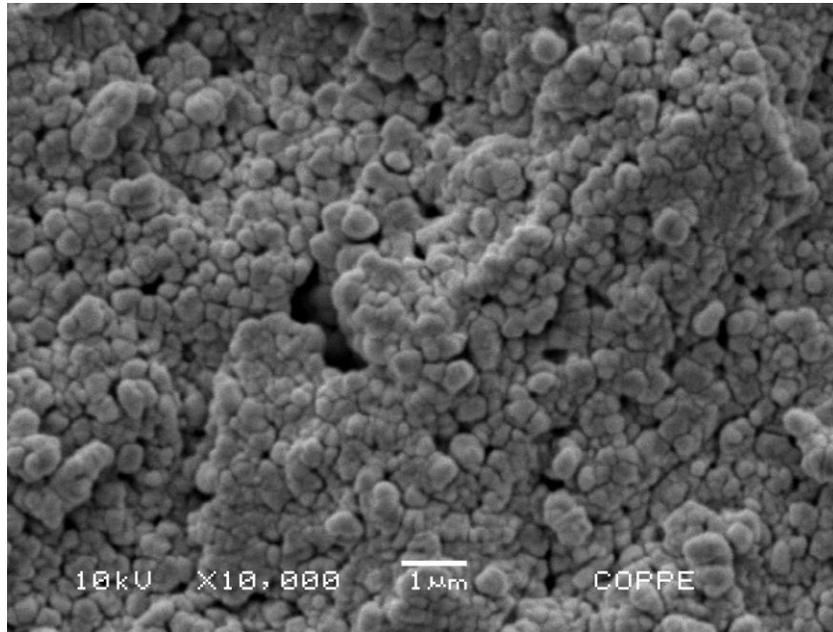


FIGURA 74: Imagem referente à forma e tamanho dos poros (defeitos) encontrados no grupo G2.

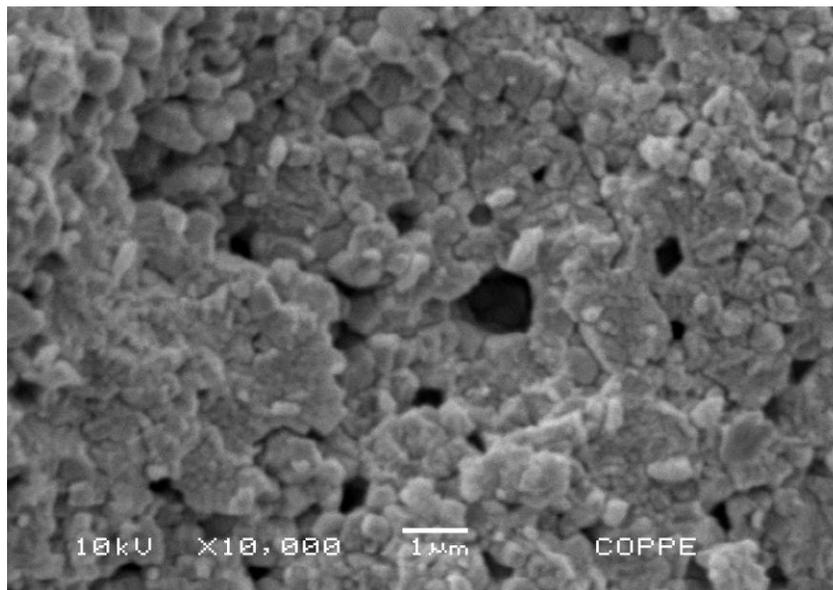


FIGURA 75: Imagem referente à forma e tamanho dos poros (defeitos) encontrados no grupo G2.

6 CONCLUSÕES

Pode-se concluir neste trabalho que a alteração das condições de sinterização (temperatura e tempo) influenciou na microestrutura e nas propriedades mecânicas de uma zircônia estabilizada por ítria. Foi possível observar que:

1 - Aumentando o tempo e temperatura de sinterização obteve-se um material com propriedades mecânicas melhoradas.

2 - Com o aumento da temperatura notou-se um aumento do tamanho de grão e uma diminuição da porosidade aparente.

3 - O percentual de fase tetragonal nos três grupos (G1, G2 e G3) não apresentou diferença estatística significativa quando o tempo e a temperatura de sinterização foram alterados.

4 - Com o aumento da temperatura de sinterização observou-se um aumento no valor de resistência à flexão, dureza e tenacidade à fratura.

5 - Os valores de porosidade aparente, densidade, tamanho de grão, percentual de fase cristalina, dureza e tenacidade à fratura encontrados para os três grupos sinterizados com condições distintas apresentaram valores similares aos encontrados na literatura.

6 - Utilizando um bloco de zircônia de uma marca específica e sinterizando com ciclos térmicos preconizados por outras marcas não necessariamente se obtém um material com as mesmas propriedades de quando utiliza-se o protocolo de uma determinada empresa (bloco de zircônia, ciclo térmico, usinagem, etc.). Independente de ter composição química similar existem outros fatores que influenciam no resultado final (microestrutura e propriedades mecânicas) como, por exemplo, o tamanho de grão inicial.

7 – O bloco de zircônia utilizado pela marca Procera e pela marca Lava não são iguais ao da marca Cercon, apesar de apresentarem composição química similares.

Se assim fosse, os resultados encontrados neste estudo para os grupos G1, G2 e G3 seriam similares aos encontrados quando o fabricante realiza todo o processo para obtenção de *copings* ou infraestrutura protética.

7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

1 – Avaliação da translucidez e lisura superficial da zircônia estabilizada por ítria quando esta for sinterizada sob tempo e temperatura distintos. Acredita-se que quanto maior for a temperatura de sinterização mais translúcido será o material e, por conseguinte mais liso.

2 – Avaliação da resistência mecânica e química da região de interface entre a zircônia estabilizada por ítria utilizada para infraestrutura e a cerâmica de recobrimento quando a infraestrutura for sinterizada sob condições diferentes. Com o objetivo de avaliar a resistência à união.

3 – Avaliação das propriedades mecânicas, físicas e estruturais da zircônia estabilizada por ítria quando sinterizada sob condições diferentes e submetida a fadiga cíclica. Assim, poderemos analisar a possibilidade de maior deteriorização do material quando o percentual de zircônia na forma cúbica for aumentado.

8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ACCHAR, W., 2000, **Materiais Cerâmicos: Ciência e Tecnologia**. 1 ed. Natal, RN, Brasil. EDUFRN.
- ACCHAR, W., SILVA, Y.B.F., CAIRO, C.A., 2010, “Mechanical Properties of Hot-Pressed ZrO₂ Reinforced with (W,Ti)C and Al₂O₃ Additions”, **Journal of Material Science and Engineering**, v. 527, pp. 480-484.
- ALBAKRY, M., GUAZZATO, M., SWAIN, M.V., 2003, “Fracture and Hardness Evaluation of Three Pressable All-Ceramic Dental Materials”, **Journal of Dentistry**, v. 31, pp. 181-188.
- ALBAKRY, M., GUAZZATO, M., SWAIN, M.V., 2003, “Biaxial Flexural Strength, Elastic Moduli, and X-ray Diffraction Characterization of Three Pressable All-Ceramic Material”, **Journal Prosthetic Dental**, v.89, pp. 374-380.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM E 399-74), 1983, Standard Test Method for Plain-Strain Fracture Toughness of Metallic Materials. Annual Book of ASTM Standards, pp. 923-36.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM E 112-96), 1998, Standard Test Methods for Determining Average Grain Size. Annual Book of ASTM Standards, pp. 229-251.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM C 1161-90), 1991, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. Annual Book of ASTM Standards, pp.333-339.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM C 1327-03), 2008, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. Annual Book of ASTM Standards, pp. 465-472.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM C 1421-01b), 2007, Standard Test Method for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. Annual Book of ASTM Standards, pp.1-34.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING MATERIALS (ASTM C 1322-05b), 2007, Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics. Annual Book of ASTM Standards, pp. 1-50.

ANSTIS, G.R., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., *et al.*, 1981, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements". **Journal American Ceramic Society**, v. 64, n. 9, pp. 533-538.

ANTON, R. J., SUBHASH, G., 2000, "Dynamic Vickers Indentation of Brittle Materials". **Wear**, v. 239, pp. 27-35.

APHOLT, W., BINDL, A., LUTHY, H., *et al.*, 2001, "Flexural Strength of Cerec 2 Machined and Jointed In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia bars". **Dental Materials**, v.17, pp. 260-267.

ARDLIN, B.I., 2002, "Transformation-Toughened Zirconia for Dental Inlays, Crowns and Bridges: Chemical Stability and Effect of Low-Temperature Aging on Flexural Strength and Surface Structure", **Dental Materials**, v.18, pp. 590-595.

ASKELAND, D.R., 1992, **The Science and Engineering of Materials**. 2 ed. London, Chapman e Hall.

AZA, A.H., CHEVALIER, J., FANTOZZI, G., 2003, "Slow-Crack-Growth Behavior of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics Processed by Different Methods", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 1, pp. 115-120.

BAN, S., ANUSAVICE, K.J., 1990, "Influence of Test Method on the Failure Stress of Brittle Dental Materials", **Jounal of Dental Research**, v. 69, pp. 1791-1799.

BARSOUM, M.W., 1996, **Fundamental of Ceramics**. 1 ed. Singapore, McGraw Hill.

- BERTZ, U., STURM, A., LÖFFLER, J.F., *et al.*, 2000, “Microstructural Development During Final – Stage Sintering of Nanostructured Zirconia Based Ceramics”, **Materials Science and Engineering A**, v.38, n. 281, pp. 68-74.
- BRAVO-LEON, A., MORIKAWA, Y., KAWAHARA, M., *et al.*, 2002, “Fracture Toughness of Nanocrystalline Tetragonal Zirconia with Low Yttria Content”, **Acta Materialia**, v. 50, pp. 4555-4562.
- BRITO, F.I.G., MEDEIROS, K.F., LOURENÇO, J.M. , 2007, “Um Estudo Teórico sobre a Sinterização na Metalurgia do Pó”. **Holos**, v. 3, pp. 204-211.
- BROPHY, J.H., 1972, **Ciência dos Materiais – Propriedades Termodinâmicas**. 1 ed. Rio de Janeiro, Livros Técnicos e Científicos.
- BURGER, W., RICHTER, H.G., PICONI, C., *et al.*, 1997, “New Y-TZP Powders for Medical Grade Zirconia”, **Journal of Material Science**, v. 8, pp. 113-118.
- CALLISTER, W.D., 2002, “Estruturas e Propriedades das Cerâmicas”. In: SOARES, S.M.S., MIRANDA, P.E.V. (eds), **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução**, 5 ed., chapter 13, Brasil, LTC.
- CASELLAS, D., NAGL, M.M., 1997, “Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina”, **Key Engineering Materials**, v. 127-131, pp. 895-902.
- CASELLAS, D., RÀFOLS, I., LLANES, L., *et al.*, 1999, “Fracture Toughness of Zirconia-Alumina Composites”, **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v.17, pp. 11-20.
- CASELLAS, D., FEDER, A., LLANES, L., *et al.*, 2001, “Fracture Toughness and Mechanical Strength of Y-TZP/PSZ Ceramics”, **Scripta Materialia**, v. 45, pp. 213-220.

- CASELLAS, D., CUMBRERA, F.L., SANCHEZ - BAJO, F., *et al.*, 2003, "On the Transformation Toughening of Y - ZrO₂ Ceramics with Mixed Y - TZP/PSZ Microstructures", **Journal European Ceramic Society**, v. 21, pp. 765-77.
- CATTEL, M.J., CLARKE, R.L., LYNCH, E.J., 1997, "The Biaxial Flexure Strength and Reliability of Four Dental Ceramics. Part II", **Journal of Dentistry**, v. 25, pp. 409-414.
- CHAN, R.W., HAASEN, P., KRAMER, E.J., 1993, **Material Science and Technology**. 2 ed. Philadelphia, VHC.
- CHANTIKUL, P., ANSTIS, G.R., LAWN, B.R., *et al.*, 1981, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", **Journal of American Ceramic Society**, v. 64, pp. 539-43.
- CHAPMAN, J.L., BULOT, D.A., SADAN, A., *et al.*, 2005, "Flexural Strength Ceramics after Sandblasting". In: **IADR Meeting**, pp. 1757, Baltimore, USA, março.
- CHEN, Z., CHAWLA, K.K., KOOPMAN, M., 2004, "Microstructure and Mechanical Properties of in situ Synthesized Alumina/Ba-β-alumina/Zirconia Composites", **Materials Science and Engineering A**, v. 367, pp. 24-32.
- CHEN, Y.M., SMALES, R.J., YIP, H.K., *et al.*, 2008, "Translucency and Biaxial Flexural Strength of Four Ceramic Core Materials", **Dental Materials**, v. 24, pp.1506-1511.
- CHEVALIER, J., CALES, B., DROUIN, J.M., 1999, "Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, pp. 2150-4.
- CHEVALIER, J., DEVILLE, S., MÜNCH, E., *et al.*, 2004, "Critical Effect of Cubic Phase on Aging in 3 mol% yttria-stabilized Zirconia Ceramics for Hip Replacement Prosthesis". **Biomaterials**, v. 25, pp.5539-5545.
- CHIANG, Y.M., BIRNIE I.D., KINGERY, W. D., 1997, **Physical Ceramics - Principles for Ceramic Science and Engineering**. 1 ed. New York, John Wiley and Sons.

- CHONG, K.H., CHAI, J., TAKAHASHI, Y., *et al.*, 2002 “Flexural Strength of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia Core Materials”, **International Journal Prosthodontic**, v. 15, pp. 183-188.
- CLAUSSEN, N., RÜHLE. M., HEUER, A.N., 1984, “Advances in Ceramic”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33, n. 4, pp. 325-351.
- COBLE, R.L., KINGERY, W.D., 1956, “Effect of porosity on Physical Properties of Sintered Alumina”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 39, n.11, pp. 381-392.
- CONCEIÇÃO, E.N., 2005, “Fundamentos dos Sistemas Cerâmicos”. In: MASSOTI, A., NUNES, M.F. (eds), **Restaurações Estéticas – Compósitos, Cerâmicas e Implantes**, 1 ed., capítulo 8, São Paulo, Brasil, Artmed.
- COOK, R.F., PHARR, G.M. “Direct Observation and Analysis of Indentation Cracking in Glasses and Ceramics”. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 4, p. 787-817, 1990.
- CURTIS, A.R., WRIGHT, A.J., FLEMING, G.J.P., 2006, “The Influence of Simulated Masticatory Loading Regimes on the Biaxial Flexure Strength and Reability of a Y-TZP Dental Ceramics”, **Journal of Dentistry**, v. 34, pp. 317-325.
- CUTLER, R.A., REYNOLDS, J.R., JONES, A., 1992, “Sintering and Characterization of Polycrystalline Monoclinic, Tetragonal, and Cubic Zirconia”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 8, pp. 2173-83.
- DAGUANO, J.K.M.F., TEIXEIRA, L.H.P., SANTOS, C., *et al.*, 2006, “O Compósito ZrO₂-Al₂O₃ para Aplicação como Implante Odontológico”, **Matéria (RJ)**, v. 11, n. 4., pp. 356-363.
- DAGUANO, J.K.M.F., SANTOS, C., SOUZA, R.C., *et al.*, 2007, “Properties of ZrO₂-Al₂O₃ Composite as a Function of Isothermal Holding Time”. **International Journal Refract Met Hard Materials**, v. 25, p. 374-379.

- DAVIDGE, R.W., 1978, **Fracture Mechanisms of Ceramics**. 2 ed. New York, Plenum Press.
- DAVIDGE, R.W., EVANS, A.G., 1970, "The Strength of Ceramics: Review Paper", **Materials Science and Engineering**, v. 6, pp. 281-298.
- DRUMMOND, J.L., KING, T.J., BAPNA, M.S., *et al.*, 2000, "Mechanical Property Evaluation of Pressable Restorative Ceramics", **Dental Materials**, v.16, pp. 226-233.
- EICHLER, J., RÖDEL, J., EISELE, U., *et al.*, 2007, "Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation", **Journal of the Ceramic Society**, v. 90, pp. 2830-2836.
- ELIAS, C.N.; LOPES, H.P., 2007, **Materiais Dentários – Ensaio Mecânicos**. 1 ed. Brasil, Editora Santos.
- ESQUIVIAS, L., BARRERA-SOLANO, C., PINERO, M., 1996, "Short-range Order of Yttria Doped Zirconia Powders Studied by X-ray Absorption (II)", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 239, pp. 71-76.
- EVANS, A.G.; CHARLES, E.A., 1976, "Fracture Toughness Determinations by Indentation", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 59, pp.371-72.
- EVANS, A. G., 1985, "Engineering Property Requirements for High Performance Ceramics", **Materials Science Engineering**, v. 71, n. 1-2, pp. 3-21.
- EXNER, H.E., SIGL, L., FRIPAN, M., 2001, "Fractography of Critical and Subcritical Cracks in Hard Materials", **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**, v.19, pp. 329-334.
- FEIGHERY, A.J., IRVINE, J.T.S., 1999, "Effect of Alumina Additions upon Electrical Properties of 8% mol Yttria-stabilised Zirconia", **Solid State Ionics**, v.121, pp. 209 - 216.

- FERVER, M.K., WERESZCZAK, A.A., JENKIS, M.G., 1998, "**Fracture Strenght**", 1 ed. New York, Marcel Dekker, Inc.
- FISCHER, H.; RENTZSCH, W.; MARX, R., 2002, "A modified Size Effect Model for Brittle Nonmetallic Materials", **Engineering Fracture Mechanics**, v. 69, p. 781-791.
- FISCHER, H. MARX, R., 2002, "Fracture Toughness of Dental Ceramics: Comparison of Bending and Indentation Method", **Dental Materials**, v. 18, pp.12-19.
- FLORIO, D.Z., MUCCILLO, R., 1999, "Sintering of Zirconia-yttria Ceramics Studied by Impedance Spectroscopy", **Solid State Ionics**, v. 123, pp. 301-305.
- FRADEANI, M., 2005, "Five-year Follow-up with Procera All-Ceramic Crowns", **Quintessence International**, v. 36, pp. 105-113.
- FRÂNCIO, E., LIMA, B.N., 2002, "Comparação dos Resultados Obtidos para Análise Quantitativa de Fases dos Polimorfos da Zircônia por Difração de Raios X com Aplicação do Método de Rietvel e Métodos Tradicionais". Capturado em: < <http://www.nit.ufscar.br/cbecimat/resumos/ceramica/TC101-034.htm> >. Acesso em: 04/10/02.
- FREIMAN, S.W., 1996, **Science of Withewares**. 1 ed. Ohio, Westerville.
- FREITAS, D., NONO, M.C.A., NONO, M.C.A., *et al.*, 2001, "Study of the Stabilization of the ZrO₂ Cubic Phase as a Function of the Yttrium and of Rare Earth Oxides Content Key", **Engineering Materials**, v.189, n.1, pp. 198-202.
- FREITAS, D., NONO, M.C.A., NONO, M.C.A., 2002, "Microstructure Quantitative Analysis of Cubic Polycrystalline Zirconia Stabilized with Yttrium an Rare Earth Oxides Mixtures". **Acta Microscópica**, v. 11, n. Supl A, pp. 133-134.
- FREITAS, D., NONO, M.C.A., NONO, M. C. A., 2003, "Cubic Polycrystalline Zirconia Stabilized with Yttrium and Rare Earth Oxide Mixture: Processing, Phase and Microstructure Characterization", **Materials Science Forum**, v. 416, n.1, pp. 525-530.

- GARVIE, R.C., HANNINK, R.H., 1975, "Ceramic Steel", **Nature**, v. 258, pp.703-704.
- GOGOTSI, G.A., 1998, "Mechanical Behaviour of Yttria-ferric Oxide Doped Zirconia at Different Temperatures", **Ceramics International**, v. 24, n. 3, pp. 589-595.
- GOGOTSI, G.A., 2003, "Fracture Toughness of Ceramics and Ceramic Composites", **Ceramic International**, v. 29, pp. 777-784.
- GOGOTSI, G.A., MUDRIK, S.P., 2009, "Fracture Barrier Estimation by the Edge Fracture Test Method", **Ceramic International**, v. 35, p.1871-1875.
- GONG, J., WU, J., GUAN, Z., 1998, "Load Dependence of the Apparent Hardness of Silicon Nitride in a wide Range of Loads", **Materials Letters**, v. 35, pp. 58-61.
- GREEN, D.J., HANNINK, R.H.J., SWAIN, M.V., 1998, **Transformation Toughening of Ceramics**. 1 ed. Boca Raton, CRC Press.
- GROOT-ZEVERT, W.F.M., WIIUBST A.J.A., THEUNISSEN, G.S.A.M., *et al.*, 1990, "Powder Preparation and Compaction Behavior of Finegrained Y-TZP", **Journal of Materials Science**, v. 25, n.1, pp. 3449-3455.
- GUAZZATO, M., QUACH, L., ALBAKRY M., *et al.*, 2002, "Mechanical Properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia", **International Journal Prosthodont**, v.15, n. 4, pp.339-346.
- GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S.P., *et al.*, 2004, "Strength, Fracture Toughness and Microestructure of a Selection of All-Ceramic Materials. Part II. Zirconia-Based Dental Ceramics", **Dental Materials**, v. 20, pp. 441-448.
- GUAZZATO, M., QUACH, L., ALBAKRY M., SWAIN, M.V., 2005, "Influence of Surface and Heat Treatments on the Flexural Strength of Y-TZP Dental Ceramic", **Journal of Dentistry**, v. 33, pp.9-18.

- GUAZZATO, M., ALBAKRY M., QUACH, L., SWAIN, M.V., 2005, "Influence of Surface and Heat Treatments on the Flexural Strength of a Glass Infiltrated Alumina/Zirconia-Reinforced Dental Ceramic", **Dental Materials**, v. 21, pp.454-463.
- GUPTA, T.K., BECHTOLD, J.H., KUZNICKI, R.C., *et al.*, 1997, "Stabilization of Tetragonal in Polycrystalline Zirconia", **Journal of Materials Science**, v. 12, n.1, pp. 2421-2426.
- HAAG, P., 2004, "15 years of Clinical Experience with Procera Alumina. A Review", **Appl Osseointegrat Res**, v. 4, pp.7-12.
- HABIBE, A.F., SOUZA, R.C., MAEDA, L.D., *et al.*, 2008, "Biocerâmicas à base de ZrO₂-Tetragonal Obtidas por Sinterização via Fase Líquida", **Tecnologia em Metalurgia e Materiais**, v. 4, n. 3, pp. 23-29.
- HANNINK, R.H.J., KELLY, P.M., MUDDLE, B.C., 2000, "Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, pp.461-487.
- HELLER, G., MARTINS, A. Biomecânica da reabilitação Protética Implanto-Suportada. MedCenter.comOdontologia, v.23, 2002.
- HIRANO, M., WATANABE, S., KATO, E., *et al.*, 1998, "Fabrication, Electrical Conductivity and Mechanical Properties of Sc₂O₃-doped Tetragonal Ceramics", **Solid State Ionics**, v. 111, n.1, pp. 161-169.
- HJERPPE, J., VALLITTU, P.K., FRÖBERG, K., *et al*, 2009, "Effect of Sintering Time on Biaxial Strength of Zirconium Dioxide", **Dental Materials**, v. 25, pp. 166-171.
- HU, X., WITTMANN, F., 2000, "Size Effect on Toughness Induced by Crack Close to Free Surface", **Engineering Fracture Mechanics**, v. 65, pp. 209-221.
- HUANG, X.W., YU, J.C., LI, Q., 2005, "Microstructure and Mechanical Properties of 3Y-TZP/Al₂O₃ Composites Fabricated by Liquid Phase Sintering", **Journal of Materials Science**, v. 40, n. 3, pp.1693-1697.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARD. ISO 10545-3 (EN 99), 1991, Determination of water absorption, apparent porosity, apparent relative density and bulk density of ceramics tiles, Geneva.

ITINOCHE, K.M., ÖZCAN, M., BOTTINO, M.A., *et al.*, 2006, "Effect of Mechanical Cycling on the Flexural Strength of Densely Sintered Ceramics", **Dental Materials**, v. 22, n.11, pp.1029-34.

JANSEN, S.R., WINNUBST, Y.J.H.E., VERWEIJ, H., *et al.*, 1998, "Effects of Grain Size and Ceria Addition on Ageing Behaviour and Tribological Properties of Y-TZP Ceramics", **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n. 4, pp. 557-563.

JIANG, L.Z., SUN, C.T., 2001, "Analysis of indentation cracking in piezoceramics", **International Journal of Solids and Structures**, v.38, pp. 1903-1918,.

JOKSTAD A., 2004, "A Split-Mouth Randomized Clinical Trial of Single Crowns Retained with Resin-Modified Glass-Ionomer and Zinc Phosphate Luting Cements", **International Prosthodont**, v.17, pp.411-416.

JUNIOR, S.A.R., FERRACANE, J.L., BONA, A.D., 2008, "Flexural Strength and Weibull Analysis of a Microhybrid and a Nanofill Composite Evaluated by 3 and 4 Point Bending Tests", **Dental Materials**, v. 24, pp.426-431.

KALISZEWSKI, M.S., BEHRENS G., HEUER A.H., *et al.*, 1994, "Indentation Studies on Y_2O_3 – Stabilised ZrO_2 : I. Development of Indentation-Induced Cracks", **Journal of the American Ceramic Society**, n. 77, pp. 1185-1193.

KELLY, J.R., 1997, "Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry", **Material Science**, v. 27, pp.443-468.

KELLY, J.R., DENRY, I., 2008, "Stabilized Zirconia as a Structural Ceramic: An Overview", **Dental Materials**, v. 24, pp. 289-298.

- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMAN, D.R., 1976, **Introduction to Ceramics**. 1 ed. New York-USA, John Willey & Sons.
- KOSMAK, T., OBLAK, C., JEVIKAR, P., *et al.*, 1999, "The Effect of Surface Grinding and Sandblasting on Flexural Strength and Reliability of Y-TZP Ceramic", **Dental Materials**, v.15, n. 6, pp. 426-433.
- KURANAGA, C., RIBEIRO, F.S., FILGUEIRA, M., 2005, "Estudo da Sinterização da Zircônia dopada com Óxidos de Terras Raras a 5 GPa de Pressão", **Cerâmica**, v. 51, n. 318, pp. 145-157.
- KVAM, K., HERO, H., OILO, G., 1991, "Fracture Toughness Measurements of some Dental Core Ceramics: a Methodologic Study", **Scandinavian Journal of dental Research**, v. 99, n. 6, pp.527-532.
- LAZAR, D.R.R., BOTTINO, M.C., ÖZCAN, M., *et al.*, 2008, "Y-TZP Ceramic Processing from Coprecipitated Powders: A Comparative Study with Three Commercial Dental Ceramics", **Dental Materials**, v. 24, pp.1676-1685.
- LIANG, K.M., ORANGE, G., FANTOZZI, G., 1990, "Evaluation by Indentation of Fracture Toughness of Ceramic Materials", **Journal of Materials Science**, v. 25, pp. 207-214.
- LIN, J.D., DUH, J.G., 2002, "Fracture Toughness and Hardness of Ceria- and Ytria-Doped Tetragonal Zirconia Ceramics", **Materials Chemistry and Physics**, v. 78, pp. 253-261.
- LIU, D. M., 1999, "Adsorption Rheology, Packing, and Sintering of Nanosize Ceramic Powders", **Ceramics International**, v. 25, n. 3, pp. 107-113.
- LIU, X.Q., CHEN, X.M., 2004, "Microstructures and Mechanical Properties of 8 Y-FSZ Ceramics with BaTiO₃ Additive", **Ceramics International**, v. 30, pp.2269-2275.
- LUTHARDT, R.G., HOLZHÜTER, M.S., RUDOLPH, H., *et al.*, 2004, "CAD/CAM-Machining Effects on Y-TZP Zirconia", **Dental Materials**, v. 20, pp.655-662.

- MADRUGA, T. P., COSTA, R. C., ACCHAR, W., 1986, “Estudo da Influência da Prétrínca no Valor de Tenacidade à Fratura de Alumina Sinterizada de Alta Pureza”, **Cerâmica**, v. 32, pp.105-108.
- MACLEAN, J.M., 1997, “Development of esthetics in aluminous porcelain restorations”. **Journal Esthetic Dental**, v. 9, pp. 208-214.
- MARCHI, J., 1999, **Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio**. Tese de mestrado, IPEN, São Paulo, SP, Brasil.
- MARSHALL, D.B., RITTER, J.E., 1987, “Reability of Advanced Structural Ceramics and Ceramic Matrix Composites – a Review”, **American Ceramic Society Bulletin**, v. 66, n.13, pp. 309-312.
- MASHIO, S., SBAIZERO, O., 1989, “Fracture Toughness of (Ce) Stabilized ZrO_2/Al_2O_3 Composites”, **Ceramic International**, v.15, pp. 363-8.
- MATSUI, K., HORIKOSHI, H., OHMICH, N., *et al.*, 2003, “Cubic-formation and Grain-Growth Mechanisms in Tetragonal Zirconia Polycrystal”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 8, pp.1401-1408.
- MATSUZAWA, M., HORIBE, S., 2002, “Resistance Against Crack Nucleation and Propagation in Y_2O_3 Doped Tetragonal Zirconia Ceramics”, **Materials Science & Engineering A**. 333, pp. 199-207.
- MAZAHARI, M., SIMCHI, A., DOURANDISH, M., *et al.*, 2008, “Densification and Grain Growth of Nanocrystalline 3Y-TZP During two-step Sintering”, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, pp. 2933-2939.
- MAZAHARI, M., ZAHEDI, A.M., SADRNEZHAAD, S.K., 2008, “Two Steps Sintering of Nanocrystalline ZnO Compacts: Effect of Temperature on Densification and Grain Growth”, **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, pp. 56-63.

- MAZAHERI, M., SIMCHI, A., DOURANDISH, M., *et al.*, 2009, "Master Sintering Curves of a Nanoscale 3Y-TZP Powder Compacts", **Ceramics International**, v. 35, pp.547-554.
- MCCOLM, I.J., 1990, **Ceramic Hardness**. 1 ed. New York and London, Plenum Press.
- MINEIRO, S.L., 2000, **Processamento e Caracterização de Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina Estabilizada com Mistura de Óxidos de Ítrio e de Terras Raras**. Dissertação de Mestrado, Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, SP.
- MINEIRO, S.L., NONO, M.C.A., KURANAGA, C., 2001, "Compaction Properties of Ytria and Rare Earth Oxide Doped Zirconia by Coprecipitation Method", **Key Engineering Materials**, v. 189, n.1, pp. 54-59.
- MINEIRO, S.L., NONO, M.C.A., NONO, M.C.A., *et al.*, 2003, "Sintering Behavior of Tetragonal Zirconia Ceramic Stabilized with Ytria and Rare Earth Oxide (YRE) Mixtures", **Materials Science Forum**, v. 416, n. 1, pp. 609-614.
- MORAES, M.C.C.S.B., 2004, **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Prótese Dentária**. Tese de Doutorado, IME, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- NAERT, I., 2005, "Precision of Fit Clinical Evaluation of All-Ceramic Full Restorations Followed Between 0,5 and 5 years", **Journal Oral Rehabilitation**, v. 32, pp.51-57.
- NARONG P., 2004, "In Vitro Fracture Strength of Teeth with Different All-Ceramic Crown Systems", **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 94, p. 491-495.
- NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMAN, D.P.H., 1982, "Evaluation of KIC of Brittle Solid by the Indentation Method with Low Crack- to - Ident Ratios", **Journal of Materials Science**, v.1, p.13-16.
- NIIHARA, K., 1983a, "Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvistcrack in ceramics", **Journal of Materials Science**, v. 2, pp. 221-223.

- NIIHARA, K., MORENA, R., HASSELMAN D.P.H. 1983b, In: Bradt R.C., Evans, A.G., Hasselman D.P.H, Lange, F.F. (eds), **Fracture mechanics of ceramics**, 1 ed. Chapter 3, NewYork, Plenum: 5.
- NONO, M.C.A., 1990, **Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina no Sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)**. Tese de Doutorado, Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, SP, Brasil.
- ODEN, A., 1998, "Five Year Clinical Evaluation of Procera AllCeram Crowns", **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 80, pp.450-461.
- ÖDMAN, P., ANDERSSON, B., 2001, "Procera AllCeram Crows Followed for 5 to 10,5 Years: a Prospective Clinical Study", **International Journal of Prosthodontic**, v.14, pp.504-509.
- OLIVEIRA, A.P.A., 1997, **Influência de Fatores Físico-Químicos na Produção de Pós de Zircônia**. Tese de doutorado, Universidade Católica do Rio de Janeiro (PUC),Rio de Janeiro, RJ, Brasil.
- ORANGE, G., TANAKA, H., FANTOZZI, G., 1987, "Fracture Toughness of Pressureless Sintered Silicon Carbide: a Comparison of K_{IC} Measurement Methods", **Ceramic International**, v.13, pp. 159-165.
- PAGANI, C., MIRANDA, C.B., BOTTINO, M.C., 2003, "Avaliação da Tenacidade à Fratura de Diferentes Sistemas Cerâmicos", **Journal of Apply Oral Science**, v.11, n. 1, pp. 69-75.
- PICONI, C., MACCAURO, G., 1999, "Zirconia as Ceramic Biomaterials", **Biomaterials** v. 20, n.1, pp.1-25.
- PIORINO NETO, F., FURLAM, J.J.P., CUNHA, P.A., *et al.*, 1990, "Estudo Comparativo para Ensaio de Tenacidade à Fratura em Cerâmicos de Alto Desempenho", **Cerâmica**, v. 36, n.1, pp. 245-258.

- PIWOWARCZYK, A., OTTL, P., LAUER, H., *et al.*, 2005, "A Critical Report and Overview of Scientific Studies and Clinical Procedures Conducted on 3M ESPE Lava All Ceramic System", **Journal of Prosthodontic**, v.14, pp.39-45.
- PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D., 1989, "Vickers Indentation Fracture Toughness Test: Part 1. Review of Literature and Formulation of Standardized Indentation Toughness Equations", **Material Science Technology**, v. 5, pp. 865-872.
- QIN, H., HUANG, X., 2000, "Microstructure and Bending Strength of 3Y-TZP/12Ce- TZP Ceramics Fabricated by Liquid-Phase Sintering at Low Temperature", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n.11, pp. 2281-2283.
- QUINN, G.D., 1990, "Flexure Strong of Advanced Structural Ceramics: A Round Robin", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 8, pp. 2374-2384.
- QUINN, G.D., SWAB, J.J., HILL, M.D., 1997, "Fracture Toughness by the Surface Crack in Flexure (SCF) Method: New Test Results", **Ceramic Engineering Science Procedure**, v.18, p.163-72.
- QUINN, J.B., QUINN, G.D., 1997, "Indentation Brittleness of Ceramics: A Fresh Approach", **Journal of Materials Science**, v. 32, pp. 4331-4346.
- QUINN, G.D., SALEM, J.A., 2002, "Effect of Lateral cracks on Fracture Toughness Determined by the Surface-crack-in-Flexure Method", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 85, pp. 873-80.
- QUINTAS, A.F., 2004, "Vertical Marginal Discrepancy of Ceramic Copings with Different Ceramic Materials, Finish lines, and Luting Agents: an in vitro Evaluation", **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, pp.250-257.
- RAHAMAN, M.N., 1991, **Sintering Technology, Sintering and Grain Growth of ultra Fine Ceramics Powder**. 1 ed. U.K., Markel Dekker.
- RAHAMAN, M.N., 1995, **Ceramic Processing and Sintering**. 2 ed. New York, Marcel Dekker.

RAMACHANDRAN, N., SHETTY, D.K., 1991, "Rising Crack-Growth-Resistance (R-curve) Behaviour of Toughened Alumina and Silicon Carbide", **Journal of the American Ceramic Society**, v.74, pp. 2634-2641.

REIS, R.S., CASEMIRO, L., SILVA; F.R., 2006, "Sistema Cercon – Sistema de Zircônia Fresada por Computador para Prótese Fixa "Metal-Free". In: DIN, L.L., SADDY, M.S. eds), **Atualização Clínica em Odontologia**, 1 ed., capítulo 21, São Paulo, Brasil.

RHODES, W.H., 1981, "Agglomerate and Particle Size Effects on Sintering Ytria-Stabilized Zirconia", **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 3, pp. 19-22.

RICHERSON, D.W., 1992, **Modern Ceramic Engineering: Properties, Processing, and Use in Design**. 1 ed. New York, Marcel Dekker.

RIETVELD, H.M., 1967, "Line Profiles of Neutron Powder-Diffraction Peaks for Structure Refinement", **Acta Crystallografic**, v. 22, pp. 151-152.

RING, T.A., 1996, **Fundamentals of Ceramic Powder Processing and Synthesis**. 2 ed. New York, Academic Press.

ROCHA, C.V., 1994, **Correlação entre a Microestrutura e a Tenacidade à Fratura do Nitreto de Silício sob Diferentes Condições de Sinterização**. Tese de Doutorado, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

ROSA, V., YOSHIMURA, H.N., PINTO, M.M., *et al.*, 2009, "Effect of íon Exchange on Strength and Slow Crack Growth of a Dental Porcelain", **Dental Materials**, v. 25, p.736-743.

SAKAI, M., BRADT, R.C., 1993, "Fracture Toughness Testing of Brittle Materials", **International Materials Reviews**, v.38, n.2, p. 53-78.

- SCHERRER, S.S.; DENRY, I.L., WISKOTT, H.W., 1998, "Comparison of Three Fracture Toughness Testing Techniques using a Dental glass and a Dental Ceramic", **Dental Materials**, n.14, pp. 246-255.
- SCHERRER, S.S., KELLY, J.R., QUINN G.D., *et al.*, 1999, "Fracture Toughness of a Dental Porcelain Determined by Fractographic Analysis", **Dental Materials**, v.15, n. 5, pp. 342-348.
- SCHERRER, S.S., DENRY, I.L., WISKOTT, H.W., *et al.*, 2001, "Effect of Water Exposure on the Fracture Toughness and Flexure Strength of a Dental Glass", **Dental Materials**, n.17, pp. 367-371.
- SCHWARTZ, H., 1992, "Application for Ceramic Materials and Processes", **Structural Ceramics**, v. 14, n. 8, pp. 8.1-8.85.
- SCHWARTZ, M., 1992, **Handbook of Structural Ceramics**. 1 ed. New York, McGraw-Hill.
- SIERRAALTA, M., 2003, "Material Strength of Zirconia Produced with Two Methods", **Journal Dentistry Research**, v. 82, pp. 450-462.
- SINVAL, A.R.J., FERRACANE, J.L., BONNA, A.D., 2008, "Flexural Strength and Weibull Analysis of a Microhybrid and a Nanofill Composite Evaluated 3- and 4- Point Bending Tests", **Dental Materials**, v. 24, n. 3, pp. 426-431.
- SILVA, A.M.B., MACHADO, J.P.B., TAGUCHI, S.P., 2008, "Caracterização Mecânica de Cerâmicas de Zircônia Estabilizada com 3% mol de Ítria Sintetizada pelo Processo Sol-Gel. In: **18 Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais**, pp. 101-110, Porto de Galinhas, Pernambuco, Brasil, Nov.
- SORENSEN, J.A., 1998, "In-Ceram Fixed Partial Dentures: Three year Clinical Trial Results", **Journal of California Dentistry Association**, v. 26, pp. 207-218.
- SOUZA, C.F., 2007, **Resistência à Fratura de Subestruturas para Próteses Parciais Fixas posteriores de Zircônia Densa sob Testes de Fadiga Cíclica**. Tese de

Mestrado, Universidade Federal do Rio de Janeiro COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil.

STEVENS, R., 1981, "Zirconia: Second Phase Particle Transformation Toughening of Ceramics", **British Ceramics**, v. 80, n. 4, p. 81-85.

STUDART, A.R., FILSER, F., KOSHER, P., *et al.*, 2007, "Fatigue of Zirconia under Cyclic Loading in Water and its Implications for the Design of Dental Bridges", **Dental Materials**, v. 23, pp. 106-119.

SUBBARAO, E.C., 1998, "Grain Size of Effects in Advanced Ceramics", **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, v.133, n.3, pp. 3-11.

SUNDH, A., MOLIN, M., SJÖGREN, G., 2005, "Fracture Resistance of Yttrium Oxide Partially-Stabilized Zirconia All-Ceramic Bridges after Veneering and Mechanical Fatigue Testing", **Dental Materials**, v. 21, p. 476-482.

TADOKORO, S.K., MUCCILLO, E.N.S., 2001, "Zircônia Tetragonal Policristalina. Parte II: Microestrutura e Resistividade Elétrica", **Cerâmica**, v.47, n. 302, pp. 38-49.

TAKAGI, H., NISHIOKA, K., KAWANAMI, T., *et al.*, 1985, "The Properties of a Closely Sintered Zircônia", **Ceramic Forum International**, v. 62, p.195-198.

TAKAHASHI, T., GUNNE, J., 2003, "Fit of Implant Frameworks: an in Vitro Comparison between Two Fabrication Techniques", **Journal Prosthetic Dentistry**, v. 89, pp. 256-260.

TADOKORO, S.K., MUCCILLO, E.N.S., 2002, "Synthesis and Characterization of Nanosized Powders of Ytria-Doped Zirconia", **Journal of Alloys and Compounds**, v. 344, pp. 186-189.

TANAKA, K., KANARI, M., MATSUI, N., 1999, "A Continuum Dislocation Model of Vickers Indentation on a Zirconia", **Acta Materials**, v. 47, n. 7. pp. 2243-2257.

- TINSCHERT, J., ZWEZ, D., MARX, R., ANUSAVICE, K.J., 2002, "Structural Reliability of Alumina-, Feldspar-, Leucite-, Mica- and Zirconia-based Ceramics", **Journal of Dentistry**, v. 28, pp. 529-535.
- TOKSAVUL, S., TÜRKÜN, M., TOMAN, M., 2004, "Esthetic Enhancement of Ceramic Crowns with Zirconia Dowels and Cores: A Clinical Report", **The Journal Prosthetic Dentistry**, v. 92, pp.116-119.
- THOMPSON, J.Y., STONER, B.R., PIASCIK, J.R., 2006, "Ceramics for Restorative Dentistry: Critical Aspects for Fracture and Fatigue Resistance", **Materials Science Engineering**, v. 5, n. 3, pp. 327-334.
- TRUNEC, M., 2008, "Effect of powder treatment on injection moulded Zirconia Ceramics. **Ceramics**. v. 52, pp. 165-174.
- TRUNEC, M., CHLUP., 2009, "Higher Fracture Toughness of Tetragonal Zirconia Ceramics Through Nanocrystalline Structure", **Scripta Materialia**, v. 61, pp. 56-59.
- TSALOUCHOU, E., CATTELL, M.J., KNOWLES, C., *et al.*, 2008, "Fatigue and Fracture Properties of Yttria Partially Stabilized Zirconia Crown Systems", **Dental Materials**, v. 24, pp. 308-318.
- UO, M., SJOREN, G., SUNDH, A., *et al.*, 2003, "Cytotoxicity and Bonding Property of Dental Ceramics", **Dental Materials**, v. 19, pp. 487-492.
- VAN DE GRAAF, M.A.C.G., TERMAAT, J.H.H., BURGGRAAF, A.J., 1985, "Microstructure and Sintering Kinetics of Highly Reactive ZrO_2 - Y_2O_3 Ceramics", **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 4, p.1407-1418.
- VENA, P., GASTALDI, D., CONTRO, R., *et al.*, 2006, "Finite Element Analysis of the Fatigue Crack Growth Rate in Transformation Toughening Ceramics", **International Journal of Plasticity**, v. 22, pp. 895-920.

- VLACK, L.H.V., 1984, **Propriedades dos Materiais Cerâmicos**, 1 ed. São Paulo, Edgard Blucher Ltda.
- XIA, B., DUAN, L., XIE, Y., 2000, "ZrO₂ Nanopowders Prepared by Low-Temperature Vapor-Phase Hydrolysis", **Journal of Materials Science**, v. 83, n. 5, pp. 1077-1080.
- YANAGIDA, H., KAWAMOTO, K., MIYAYAMA, M., 1996, **Chemistry of Ceramics**, 1 ed. Chichester, Wiley.
- YANG, C.C.T., WEI, W.C.J., 2000, "Effects of Material Properties and Testing Parameters on Wear Properties of Fine-Grain Zirconia (TZP)", **Wear**, v. 242, pp. 97-104.
- YILMAZ, H., AYDIN, C., GUL, B.E., 2007, "Flexural Strength and Fracture Toughness of Dental Core Ceramics", **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 98, n. 2, pp. 457-468.
- YIN, L., JAHANMIR, S., IVES, L.K., 2003, "Abrasive Machining of Porcelain and Zirconia with a Dental Handpiece", **Wear**, v. 255, pp. 975-989.
- YOSHIMURA, H.N., CRUZ, A.C., ZHOU, Y., *et al.*, 2002, "An Investigation on DC Conduction in Ceramic. **Journal of Materials Science**. v. 37, pp.1521-1541.
- YOSHIMURA, H.N., MOLISANI, A.L., NARITA, N.E., *et al.*, 2007, "Zircônia Parcialmente Estabilizada de Baixo Custo Produzida por Meio de Mistura de Pós com Aditivos do Sistema MgO-Y₂O₃-CaO", **Cerâmica**, v. 53, p.116-132.
- WANG, H., PALLAV, P., ISGRO, G., 2007, "Fracture Toughness Comparison of Three Test Methods with Four Dental Porcelains", **Dental Materials**, v. 23, p. 905-910.
- WAGNER, W.C., CHU, T.M., 1996, "Biaxial Flexural Strength and Indentation Fracture Toughness of Three new Dental Core Ceramics", **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.76, n.140-144.

- WEN, M.Y., MUELLER, H.J., CHAI, J., *et al.*, 1999, "Comparative Mechanical Property Characterization of 3 All-Ceramic Core Materials", **International Journal Prosthodontic**, v. 12, p. 234-241.
- WACHTMAN, J.B., CANNON, W.R., MATTHEWSON, M.J., 2009, **Mechanical Properties of Ceramics**, 2 ed. United States, A John Wiley & Sons, INC.
- WHITE, S.N., MIKLUS, V.G., MCLAREN, E.A., *et al.*, 2005, "Flexural Strength of a Layered Zirconia and Porcelain Dental All-Ceramic System", **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 94, pp.125-131.
- WHITTEMORE, O.J., 1981, "Mercury porosimetry of ceramics", **Powder Technology**, v. 29, n. 4, pp.167-175.
- ZENG, K., ODEN, A., ROWCLIFFE, D., 1996, "Flexural Tests on Dental Ceramics", **International Journal Prosthodontic**, v. 9, n. 434-439.
- ZHOU, J., MAH, J., SHROTRIYA, P., *et al.*, 2007, "Contact Damage in an Yttria Stabilized Zirconia: Implications for Biomedical Applications", **Journal Material Science Material Med**, v.18, n.1, pp. 71-78.

9 ANEXOS

ANEXO 1

Razão entre c/a para detectar o tipo de trinca encontrado em cada grupo. Os valores de c e a foram obtidos através do uso de microscópio ótico com auxílio do analisador de imagens.

c/a		
G1	G2	G3
1,33950617	1,617329	1,391892
1,43769968	1,434164	1,513699
1,33438486	1,4811	1,344371
1,36513158	1,484848	1,379085
1,45928339	1,597222	1,265176
1,42539683	1,421769	1,300319
1,22222222	1,571918	1,37013
1,34104046	1,377104	1,379747
1,48196721	1,588629	1,207006
1,35093168	1,503401	1,374593

ANEXO 2

Valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) obtidos pela Equação de Antis para os três grupos.

G1	G2	G3
5.007059	4.321286	5.149570
4.742404	5.064918	4.634291
5.203634	4.579458	5.264143
5.354824	4.424581	4.967617
4.774197	4.153300	5.464796
4.758256	4.794746	5.244754
5.744795	4.166880	4.967617
4.529397	4.953875	4.730282
4.710963	3.958126	5.836573
4.989803	4.409574	4.967617

Valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) obtidos pela Equação de Casellas para os três grupos.

G1	G2	G3
7.510589	6.481929	7.724354
7.113606	7.597377	6.951437
7.805451	6.869187	7.896215
8.032235	6.636871	7.451425
7.161295	6.229949	8.197194
7.137384	7.192119	7.867131
8.617193	6.250320	7.451425
6.794095	7.430812	7.095423
7.066444	5.937189	8.754860
7.484705	6.614360	7.451425

Valores de tenacidade à fratura ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$) obtidos pela Equação Universal para os três grupos.

G1	G2	G3
8.6978625	6.8319457	8.3336525
7.6882415	8.2405644	7.2984408
8.6529678	7.9904633	8.8679375
8.1890238	8.0418673	8.5915588
7.4458939	7.0982308	9.8888021
7.8128360	8.5394937	9.4906258
9.9793982	7.3206318	8.7042338
8.9728899	9.0038826	8.7245336
7.2518554	7.2912812	10.6291435
8.5612064	7.8534981	8.6478045