

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NA QUALIDADE ADESIVA
DA INTERFACE DE CERÂMICA Y-TZP COM CIMENTO RESINOSO

Paula Nunes Guimarães Paes

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.

Orientadores: Paula Mendes Jardim
Fernando Luiz Bastian

Rio de Janeiro
Junho de 2017

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NA QUALIDADE ADESIVA
DA INTERFACE DE CERÂMICA Y-TZP COM CIMENTO RESINOSO

Paula Nunes Guimarães Paes

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.

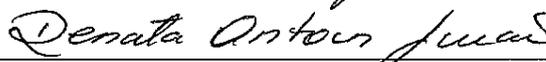
Examinada por:



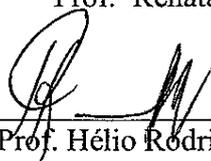
Prof.^a Paula Mendes Jardim, D.Sc.



Prof. Fernando Luiz Bastian, Ph.D.



Prof.^a Renata Antoun Simão, D.Sc.



Prof. Hélio Rodrigues Sampaio Filho, D.Sc.



Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, D.Sc.

RIO DE JANEIRO, RJ – BRASIL

JUNHO DE 2017

Paes, Paula Nunes Guimarães

Influência do Tratamento de Superfície na Qualidade Adesiva da Interface de Cerâmica Y-TZP com Cimento Resinoso/ Paula Nunes Guimarães Paes. – Rio de Janeiro: UFRJ/COPPE, 2017.

XIV, 93 p.: il.; 29,7 cm.

Orientadores: Paula Mendes Jardim

Fernando Luiz Bastian

Tese (doutorado) – UFRJ/ COPPE/ Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, 2017.

Referências Bibliográficas: p. 87-93.

1. Tenacidade à Fratura. 2. Y-TZP. 3. AFM. I. Jardim, Paula Mendes *et al.* II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, COPPE, Programa de Engenharia Metalúrgica e de Materiais. III. Título.

Dedicatória

Aos meus filhos Antônio e Gustavo

Agradecimentos

Ao meu amor Rafael pelo seu apoio e incentivo, e aos meus pais, Paulo e Lucy, que sempre torceram muito por mim.

Aos meus orientadores: prof. Bastian, que é um exemplo de conduta tanto no meio acadêmico quanto pessoal, e à Prof^a. Paula Jardim, por todo empenho e contribuição intelectual e pessoal dedicada à essa tese.

Ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica e de Materiais da COPPE/UFRJ, e a todos os professores pelo conhecimento transmitido.

Aos membros das bancas de qualificação e de defesa por suas contribuições: professores Renata Antoun Simão, Hélio Rodrigues Sampaio Filho e Marcelo Henrique Prado da Silva.

Aos técnicos e funcionários do PEMM/COPPE/UFRJ que contribuíram direta ou indiretamente para esta tese, em especial ao Robson, Heleno, Laércio, Marcus, Sônia, Adriana, Manuel, Carla, Francisco e Bruno.

Aos meus colegas alunos da pós-graduação: Rafael Levi, Rafael Cidade, Guilherme, Maria Eliza, Isabella, Mônica Luiz, Marceli, Aldecir, Agmar e Fabrício.

Ao laboratório de prótese dentária RHB, em especial ao Renan Hufnagel Bela pelo suporte na sinterização e usinagem dos corpos de prova.

Ao CNPq pelo apoio financeiro nos dois primeiros anos do curso.

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

INFLUÊNCIA DO TRATAMENTO DE SUPERFÍCIE NA QUALIDADE ADESIVA DA INTERFACE DE CERÂMICA Y-TZP COM CIMENTO RESINOSO

Paula Nunes Guimarães Paes

Junho/2017

Orientadores: Paula Mendes Jardim

Fernando Luiz Bastian

Programa: Engenharia Metalúrgica e de Materiais

A eficácia do tratamento de infiltração seletiva de vidro (Selective Infiltration Etching - SIE) em modificar a superfície de zircônia resultando maior resistência à fratura interfacial foi avaliada. A amostra de Y-TZP foi usinada por CAD/CAM e após sinterização foi dividida em 5 grupos de acordo com o tratamento dado à superfície, sendo esses: nenhum tratamento (G1), SIE (G2), ataque térmico a 750 °C (G3), ácido fluorídrico (G4) e jateamento com partículas de alumina (G5). O efeito do tratamento superficial na rugosidade foi avaliado por Microscopia de Força Atômica, fornecendo três parâmetros diferentes: Ra, Rsk e aumento percentual de área superficial. A interface cerâmica/cimento resinoso foi analisada por tenacidade à fratura com modo de falha determinado por análise fractográfica. A análise de Weibull foi realizada para avaliar a integridade estrutural da zona adesiva. As amostras G2 e G4 apresentaram valores de R_a altos e estatisticamente semelhantes, mas com variação de área superficial diferente (33% para G2 e 13% para G4) e maior tenacidade à fratura (K_{IC}) dentre todos os grupos avaliados. A análise de Weibull mostrou tendência de G2 (SIE) a exibir valores de tenacidade mais elevados dentre os grupos, mas com maior dispersão de dados e maior probabilidade de falha precoce que G4. O tratamento SIE foi efetivo na modificação da rugosidade da superfície de zircônia, aumentando a área superficial e, portanto, as imbricações mecânicas na interface zircônia/cimento resultando em maiores valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) quando são esperadas taxas de probabilidade de falha acima de 20%.

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

THE INFLUENCE OF Y-TZP SURFACE TREATMENT ON CERAMIC/RESIN
CEMENT INTERFACIAL FRACTURE TOUGHNESS

Paula Nunes Guimarães Paes

June/2017

Advisors: Paula Mendes Jardim

Fernando Luiz Bastian

Department: Metallurgical and Materials Engineering

Consider the efficacy of Selective Infiltration Etching (SIE) treatment as a procedure to modify the zirconia surface resulting in higher interfacial fracture toughness. After sintering, the CAD/CAM Y-TZP was subjected to 5 different surface treatments consisting of no treatment group (G1), SIE followed by hydrofluoric acid treatment (G2), heat treated at 750 °C (G3), hydrofluoric acid treated (G4) and airborne-particle abrasion with alumina particles (G5). Atomic Force Microscopy evaluated the effect of surface treatment on roughness by three different parameters: R_a , R_{sk} and surface area variation. The ceramic/resin cement interface was analyzed by Fracture Mechanics K_{Ic} test with failure mode determined by fractography analysis. Weibull's analysis was also performed to evaluate the structural integrity of the adhesion zone. G2 and G4 specimens showed very similar, and high R_a values but different surface area variation (33% for G2 and 13% for G4) and they presented the highest fracture toughness (K_{Ic}). Weibull's analysis showed G2 (SIE) tendency to exhibit higher K_{Ic} values than the other groups but with more data scatter and a higher early failure probability than G4 specimens. Selective glass infiltration etching surface treatment was effective in modifying the zirconia surface roughness, increasing the bonding area and hence mechanical imbrications at the zirconia/resin cement interface resulting in higher fracture toughness (K_{Ic}) values with higher K_{Ic} values obtained when failure probability above 20% is expected.

Sumário

1. Introdução	1
2. Revisão de Literatura	6
2.1. Histórico e primeiras aplicações	6
2.2. Estrutura cristalina da zircônia	7
2.2.1. Estabilização de fase da ZrO_2	8
2.2.2. Tenacificação por mudança de fase	9
2.3. Propriedades da Zircônia	10
2.3.1. Módulo de Elasticidade	10
2.3.2. Temperatura de fusão.....	11
2.3.3. Coeficiente de expansão térmica.	11
2.3.4. Resistência à flexão	12
2.4. Caracterização da superfície da cerâmica 3Y-TZP.....	15
2.4.1. Análise Difração por Raios X.....	15
2.4.2. Análise microscopia de força atômica (AFM).....	17
2.5. Tratamentos superficiais na zircônia.	25
2.6. Interface zircônia/cimento resinoso	27
2.6.1. Microtração	27
2.6.2. Mecânica da fratura	30
3. Proposição.....	33
4. Materiais e métodos	34
4.1. Delineamento experimental	34
4.2. Divisão dos grupos.....	34
4.3. Microscopia de força atômica.....	37
4.4. Difração de Raios X (DRX).....	39
4.5. Ensaio mecânico de tenacidade à fratura	39
4.5.1. Confeção do corpo de prova	39
4.5.2. Ensaio de tenacidade à fratura.	44
4.5.3. Fractografia	47
4.6. Análise estatística	48
4.6.1. Dados não paramétricos	48
4.6.2. Dados paramétricos.....	49

4.6.3. Distribuição de Weibull	50
5. Resultados e Discussão	52
5.1. Microscopia de força atômica (AFM)	52
5.2. Simetria do perfil de alturas (R_{sk})	56
5.3. Aumento percentual de área superficial.....	57
5.4. Difração de Raios X.....	58
5.5. Mecânica da fratura	60
5.5.1. Tenacidade à fratura.....	60
5.5.2. Fractografia	64
5.6. Distribuição de Weibull	76
6. Conclusões	85
7. Trabalhos futuros	86
8. Bibliografia	87

Lista de Figuras

Figura 1 Redes cristalinas do dióxido de zircônio: cúbico (A), tetragonal (B) e monoclinico (C). Sendo a, b e c parâmetros de rede e β o ângulo interaxial com valor igual a 99°	7
Figura 2 Transformação de fase t→m. Zona transformada a frente e em volta da trinca propagante (a) e transformação martensítica na superfície da zircônia gerando tensões compressivas que aumentam a tenacidade à fratura (b)	10
Figura 3 Comportamento de trincas em materiais frágeis em ensaio de tração (a) ou compressão (b).....	13
Figura 4 Representação da reentrância superficial formada por 2 grãos e um limite de grão. A reentrância a esquerda representa configuração em equilíbrio com interface em contato com ar e a da direita em contato com vidro	18
Figura 5 Desvio médio aritmético a partir da linha média em uma unidade de comprimento (L).....	20
Figura 6 Perfis de diferentes superfícies com o mesmo valor de R_a	23
Figura 7 Representação de dois perfis com diferentes simetrias. Ao lado de cada perfil, está o gráfico de densidade de probabilidade de ocorrência de valores de alturas no eixo Z.....	24
Figura 8 Representação gráfica do corpo de prova do tipo C(T) modificado	40
Figura 9 Relógio comparador digital Mitutoyo Absolute.	41
Figura 10 Montagem do corpo de prova no dispositivo de ensaio.....	45
Figura 11 Foto do corpo de prova montado na máquina EMIC.....	46
Figura 12 Modos de Fratura	48
Figura 13 Imagens de microscopia de força atômica dos grupos experimentais. Sendo, Coluna A imagens 3D e coluna B traçado dos perfis das alturas do relevo superficial dos grupos.	54
Figura 14 Imagens 3D obtidas a partir de AFM dos grupos G2 e G4. Na coluna A detalhes do relevo de alturas (tons mais claros valores maiores) e na coluna B alturas maiores cor verde, intermediários em vermelho e menores em azul.	55
Figura 15 Perfil traçado de alturas do G2 e do G4.	58
Figura 16 Difrátogramas de cada grupo experimental.	59

Figura 17 Curvas carga × deslocamento dos dez corpos de prova dos grupos experimentais.....	61
Figura 18 Gráfico dos valores médios de K_{IC} e barras de erro (desvio padrão) para cada grupo.....	62
Figura 19 Microscopia estereoscópica de superfície (G1) após fratura adesiva com início e propagação da trinca, totalmente na interface.	65
Figura 20 Fotomicrografia (MEV) das faces da região de união da Figura 19 após fratura adesiva com início e propagação da trinca totalmente na interface, o retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca e as setas brancas apontam no cimento resinoso, marcas da superfície da zircônia que foram moldadas.....	65
Figura 21 Imagem do MEV mostrando área de fratura adesiva sem evidência de fratura coesiva no cimento.	66
Figura 22 Imagem de microscopia estereoscópica de superfície característica de fratura adesiva Modo 2, com metade da fratura ocorrida em uma interface e outra metade na interface oposta. Em (a) está a imagem sem intervenção e em (b) as áreas de cimento e cerâmica foram destacadas com desenho de linha tracejada delimitando-as.....	67
Figura 23 Imagem MEV mostrando área de fratura adesiva com evidência de fratura coesiva nas bordas da camada de cimento resinoso (seta pretas) em corpo de prova do G3. O retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca.	68
Figura 24 Imagem do MEV mostrando área de fratura adesiva com evidência de fratura coesiva nas bordas da camada de cimento resinoso (seta preta) em corpo de prova do G5. O retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca.	68
Figura 25 Imagem de microscopia ótica de superfície característica de fratura adesiva com início da fratura ocorrida em interface e restante coesiva na camada de cimento. Em (a) está a imagem sem intervenção gráfica e em (b) as áreas de cimento e cerâmica foram destacadas com desenho de linha tracejada delimitando-as.....	69
Figura 26 Imagens de MEV mostrando área de fratura mista com evidência de extensa fratura coesiva no cimento (setas) típica dos grupos 2 e 4	67
Figura 27 Formação de asperezas e debris na superfície da zircônia após jateamento com partículas de óxido de alumínio.....	69
Figura 28 Fotomicrografia MEV da superfície do G5.	70
Figura 29 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) de superfície do G5	71

Figura 30 Dispersão dos pontos Weibull para os grupos experimentais, mostrando suas respectivas equações das retas.....	74
Figura 31 Curvas de distribuição cumulativa de Weibull para cada grupo de tratamento.	76
Figura 32 Densidade de probabilidade de falha para os 5 grupos experimentais.	78
Figura 33 Curvas de sobrevivência à falha dos grupos experimentais.....	78
Figura 34 Distribuição de Weibull para todos os grupos experimentais. As linhas tracejadas horizontais indicam taxas de probabilidade de falha de 63% e 10%.....	79

Lista de Tabelas

Tabela 1 Parâmetros de rede dos polimorfos de ZrO ₂ . (Adaptado de [39] e base de dados ICSD 18190, 72955 e 66781)	8
Tabela 2 Composição química da cerâmica (Ceramill Zi). Dados fornecidos pelo fabricante.	35
Tabela 3 Grupos experimentais.	35
Tabela 4 Composição da pasta catalizadora do cimento resinoso autoadesivo (Rely-X U200). Dados fornecidos pelo fabricante	42
Tabela 5 Composição da pasta base do cimento resinoso autoadesivo (Rely-X U200), dados fornecidos pelo fabricante	43
Tabela 6 Classificação dos modos de fratura adaptado, de [32]	48
Tabela 7 Valores de R _a , para cada grupo, seguido do valor de desvio padrão e resultados da estatística de Mann-Whitney. Grupos com mesma letra maiúscula na coluna de Mann-Whitney apresentam valores de R _a médios estatisticamente iguais ($\alpha=0,05$).....	52
Tabela 8 Resultados de Simetria (R _{sk}).....	56
Tabela 9 Valores médios de variação de área em porcentagem (área %) com desvio padrão (DP) e estatística de Mann-Whitney (MW), na qual, letras iguais em linha representam igualdade estatística entre as médias.....	57
Tabela 10 Resultado DRX para massa de teor monoclinico pelo método Rietveld.....	59
Tabela 11 Valores de K _{IC} para cada corpo de prova, acompanhados de valores de médias e desvio padrão para cada grupo de tratamento	62
Tabela 12 Análise de Variância ANOVA um fator.....	63
Tabela 13 Teste de múltiplas comparações de Tukey	63
Tabela 14 Resultados dos valores médios de tenacidade à fratura e desvio padrão para cada grupo de tratamento com índices da estatística de Tukey. Valores médios de K _{IC} acompanhados por letras maiúsculas iguais na coluna Tukey indicam igualdade estatística ($\alpha=0,05$) entre as médias.....	64
Tabela 15 Modos de fratura e valores médios de tenacidade à fratura. Valores de K _{IC} acompanhados de letras maiúsculas iguais sobrescritas na mesma coluna revelam semelhança estatística segundo o teste de Tukey.	71
Tabela 16 Tamanho da amostra (N), coeficiente linear e Parâmetros de Weibull de cada grupo.....	79

Tabela 17 Valores de tenacidade a fratura (MPa.m) para taxas de 36,8% e 90% de sobrevivência.....	81
---	----

1. Introdução

O uso de cerâmicas em próteses fixas é muito difundido na odontologia, pois além de serem materiais estéticos com capacidade de mimetizar a estrutura dentária perdida, também possuem estabilidade química, biocompatibilidade [1] e excelentes propriedades mecânicas [2]. Tais propriedades fornecem maior longevidade da prótese, fazendo com que o emprego na clínica odontológica de próteses de cerâmica pura (livre de subestrutura de metal) seja mais vantajoso em relação a outros materiais estéticos, como as resinas compósitas indiretas [3–6].

Como exemplos das excelentes propriedades mecânicas das cerâmicas dentárias utilizadas na confecção de próteses de cerâmica pura, destacam-se as propriedades das cerâmicas à base de óxido de zircônio cujo módulo de elasticidade é em torno de 200 GPa, com resistência à flexão na faixa de 700-1200 MPa [7–10] e tenacidade à fratura de 7-10 MPa·√m [5,11,12].

A zircônia (dióxido de zircônio) é utilizada como biomaterial, desde o final da década de 1960, para confecção de próteses de quadril e cabeça de fêmur. Atualmente, seu uso e pesquisa está muito centrado na área de biomateriais odontológicos, onde há predomínio do emprego da zircônia estabilizada na fase tetragonal por ítria (óxido de ítrio) que forma, em temperatura ambiente, microestrutura policristalina de zircônia tetragonal (Y-TZP) [10].

A alta tenacidade à fratura da Y-TZP em relação às demais cerâmicas ocorre devido à transformação de fase do tipo martensítica, ou também chamada displaciva, na qual os grãos tetragonais – metaestáveis à temperatura ambiente – podem sofrer mudança para a fase monoclínica quando submetidos a esforços mecânicos e/ou térmicos. Essa transformação de fase (tetragonal para monoclínica) é acompanhada de expansão volumétrica em torno de 4% que gera um campo de tensões compressivas ao redor da ponta da trinca. Tal tensão compressiva compete ou anula a tensão trativa necessária à propagação da trinca. Assim, a transformação de fase resulta na tenacificação (aumento da tenacidade à fratura) da Y-TZP [10,13].

Atualmente, um dos maiores desafios em relação ao uso das próteses dentárias de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), quando não há retenção mecânica, é a efetiva união dessa com o cimento resinoso utilizado para a

fixação das próteses na estrutura dentária/implante. A cerâmica Y-TZP é muito estável quimicamente e resistente a ataque ácido (por não possuir teor vítreo) [14]. Dessa forma, técnicas usuais de condicionamento por ácido muito empregadas com outras cerâmicas dentárias – como o uso do ácido fluorídrico em gel a 10% seguido de agente de união silano – não são eficazes em promover a união na Y-TZP [3].

Como alternativa, vários métodos para melhorar a união adesiva da cerâmica Y-TZP foram estudados e testados na literatura, como o aumento da rugosidade da superfície, promoção de união química através de deposição de camada de sílica (*coating*), uso de agentes de união silano e plasma [2,15–20]. Com isso, o consenso atual é que o método de tratamento da zircônia, que tem resultados mais satisfatórios na qualidade e resistência da união – tornando-se o estado da arte na metodologia – é a abrasão sob baixa pressão com partículas finas de alumina (óxido de alumínio) seguida do uso de adesivo que contenha monômeros ácidos como, por exemplo, o éster fosfatado MDP (10-metacrilóiloxidecil dihidrogênio fosfato) [21,22]. Já que os cimentos à base de monômeros ácidos fosfatados são reconhecidos na literatura como agentes de primeira escolha para união com a zircônia por promoverem união adesiva com alta resistência à microtração [23].

Porém, segundo alguns autores, apesar de alcançar bons valores de resistência de união à tração/microtração e cisalhamento imediatos (24h), o método de abrasão da superfície da zircônia ainda é falho em relação a sua durabilidade sob função, já que a superfície jateada pode apresentar menor resistência de união com o processo de envelhecimento [14,24]. Vale ressaltar que, apesar dos inúmeros testes laboratoriais avaliando a resistência de união da zircônia após jateamento, há na literatura poucos artigos com avaliações clínicas da durabilidade *in vivo* de tal união.

Além da durabilidade da união com o envelhecimento, o jateamento da superfície da zircônia dental leva a duas preocupações principais: a provável indução de transformação de fase e o efeito ainda controverso – alguns autores relatam aumento [25] e outros perda [21] – do jateamento na resistência mecânica da zircônia. No entanto, de acordo com a literatura recente, os efeitos clinicamente relevantes do jateamento na resistência mecânica da zircônia podem ser evitados se partículas refinadas e baixa pressão de aplicação forem utilizados [22].

Como alternativa para criação de uma superfície mais rugosa e quimicamente ativa que promova a união entre a Y-TZP e o cimento adesivo resinoso, foi proposto um tratamento denominado *Selective Infiltration Etching* (SIE) [14], que é um ataque térmico da superfície da cerâmica, *Heat Induced Maturation* (HIM), durante infiltração seletiva de vidro (SIE), que segundo resultados de resistência de união por microtração (μ TBS) [14], foi capaz de promover maior resistência da união comparativamente ao uso de outros métodos para tratamento da zircônia, dentre esses o jateamento, mesmo após dois anos de envelhecimento artificial. Porém, não foi realizada análise da rugosidade da superfície formada após o tratamento com SIE. [15,26]

Em Casucci *et al.* [23], a microscopia de força atômica (AFM) foi usada para medir a rugosidade superficial da superfície da zircônia após SIE. No entanto, apenas a rugosidade superficial aritmética (Ra) isoladamente foi analisada, não a correlacionando com outros parâmetros de rugosidade. Além disso, não houve nenhuma investigação sobre o papel do vidro na formação da rugosidade ou o efeito, na superfície de zircônia, do banho ultrassônico com ácido fluorídrico (metodologia para remoção de vidro no tratamento SIE).

Uma análise mais completa do relevo de superfície após SIE, que inclua não apenas o valor de rugosidade aritmética, mas também o cálculo do aumento percentual da área superficial e análise de parâmetros de terceira ordem, como a simetria (Rsk) do traçado do perfil de alturas é necessária e, portanto, tornou-se objetivo da análise AFM realizada nesta tese junto com a avaliação da eficácia da união da interface 3Y-TZP/cimento resinoso após tratamento infiltração seletiva de vidro (SIE).

Alguns autores investigaram a resistência de união da zircônia tratada com SIE a cimentos resinosos. Todavia, todas as investigações quantificaram a resistência mecânica nominal (testes de microtração ou cisalhamento) das interfaces adesivas [21,22,27,28]. Tais testes de resistência mecânica nominal são validados para avaliar a resistência de união, se forem realizados sob estado de tensão homogêneo. Infelizmente, esta situação dificilmente ocorre durante os ensaios mecânicos nominais previamente descritos na literatura [29].

Scherrer *et al.* [29], já mostraram que o ensaio de tensão/microtração nominal não permite concentrações de tensões na interface adesiva. Além deste estado de tensão não-homogêneo, os espécimes de microtração são difíceis de obter - muitas vezes se

descolam antes do teste - e tem uma grande variabilidade tanto na localização da origem da fratura quanto do modo de falha, mesmo quando a mesma interface adesiva é avaliada. Esses achados corroboram com a teoria de dependência dos valores obtidos à taxa de carregamento e geometria dos espécimes o que frequentemente invalida os resultados obtidos por testes de resistência nominal e torna impossível comparar os valores de resistência à microtração (μ MTS) entre estudos diferentes.

Uma alternativa à utilização da resistência nominal como medida da resistência interfacial da união pode ser a tenacidade à fratura interfacial (K_{IC}), que é uma propriedade intrínseca de uma interface associada à sua capacidade de resistir à propagação da trinca. Por esta razão, segundo alguns autores [27,30–32] a tenacidade à fratura seria uma forma adequada de medir a qualidade e união da interface adesiva.

Alguns autores [30–34] sugerem que o teste de tenacidade à fratura da interface têm maior capacidade discriminativa do que outros testes, como a microtração. Ou seja, a tenacidade à fratura pode detectar diferenças entre tratamentos de superfície, não detectados por outros testes. Além do teste de tenacidade à fratura permitir a concentração de tensões na interface adesiva em contraste com a abordagem de resistência nominal.

O corpo de prova compacto (C(T)) é sugerido para o teste K_{IC} de materiais dentários porque a sua geometria possibilita o uso de espécimes menores sem prejuízo da condição plana de deformação necessária para realizar o teste adequadamente. Além disso, sua geometria facilita a aplicação dos tratamentos de superfície e o procedimento de cimentação quando comparado com as geometrias de outros espécimes, apesar de tais vantagens, o espécime C(T) ainda não foi usado para testar interfaces de zircônia/cimento e é tradicionalmente usado na odontologia para avaliação da K_{IC} para materiais resilientes como dentina e compósitos resinosos [35,36].

A análise da distribuição de Weibull em conjunto com o modo de falha e análise fractográfica é sugerida por [32] como ferramenta importante para avaliar a integridade estrutural da zona adesiva, uma vez que, fornece o módulo de Weibull da distribuição, o que dá uma indicação da confiabilidade dos valores obtidos, bem como a probabilidade de falha, que pode ser tomada como um indicador da qualidade da união levando a predições de limites de desempenho clínico, independentemente dos valores médios de resistência à fratura [32].

Esta tese tem como objetivo aplicar o teste C(T) para correlacionar a resistência à fratura (K_{IC}) da interface zircônia/cimento resinoso com os parâmetros de topografia da superfície Y-TZP, analisados por AFM após tratamentos de superfície. Como contribuições adicionais a literatura acadêmica e aos estudos futuros na área a presente tese pretende estudar o papel do vidro tanto na criação do relevo superficial da zircônia quanto na promoção da união adesiva da interface zircônia/cimento resinoso quando há o emprego da técnica SIE, além de propor à comunidade científica o emprego do corpo de prova do tipo tração compacto modificado C(T) para ensaio de tenacidade à fratura interfacial como alternativa ao ensaio de microtração buscando assim análise completa da qualidade adesiva da união da Y-TZP com o cimento resinoso e não apenas sua resistência nominal.

2. Revisão de Literatura

2.1. Histórico e primeiras aplicações

Na odontologia, a cerâmica é utilizada há três séculos para repor substrato dentário perdido. Em 1788, foi patenteada a primeira prótese total de arco dentário (dentadura) de porcelana, fabricada pelo dentista francês Nicholas Dubois de Chemant para substituir próteses tradicionalmente feitas de marfim que eram pouco higiênicas, degradando-se em uso pela ação de bactérias [37].

Mais de cem anos passaram até que o dentista Charles Land, em 1903, criou a primeira prótese unitária de porcelana (dente artificial). Essa prótese unitária era composta por uma folha de platina (Pt) sobre a qual camadas de porcelana feldspática eram depositadas e fundidas repetidamente até alcançar a forma anatômica do dente a ser substituído.

Com o intuito de confeccionar próteses unitárias sem tal suporte de metal – que comprometia a estética – mas ainda assim, com resistência mecânica suficiente para não fraturar durante o esforço mastigatório, em 1965 McLean e Hughes fabricaram a primeira prótese unitária dentária livre de metal formada a partir do núcleo cerâmico [38]. Esse núcleo cerâmico era obtido após processo chamado de ceramização que formava cristais de Al_2O_3 (alumina) dispersos em matriz vítrea.

Ultimamente, o uso de cerâmicas na odontologia vem se expandindo e novos materiais formulados para a confecção de próteses de cerâmica pura altamente estéticas têm se difundido.

Nesse contexto, surgiu nas últimas décadas a prótese dentária de cerâmica pura a base de óxidos de zircônio estabilizados com ítria. Esse material possui elevada resistência à degradação química e excelentes propriedades mecânicas [10,39].

Apesar das propriedades mecânicas superiores – em comparação com as cerâmicas vítreas (porcelanas) rotineiramente utilizadas na odontologia – o grande desafio do uso da zircônia na clínica odontológica como material para próteses dentárias é a promoção da união de sua superfície inerte com os sistemas adesivos e cimentos resinosos disponíveis no mercado de materiais dentários.

2.2. Estrutura cristalina da zircônia

A zircônia utilizada como infraestrutura/estrutura de próteses dentárias, em geral, é o dióxido de zircônio com fórmula química ZrO_2 , estabilizado à temperatura ambiente na fase tetragonal por dopagem com ítria (Y_2O_3).

O dióxido de zircônio ou simplesmente zircônia é formado por ligações químicas muito fortes com caráter predominantemente iônico entre seus átomos, o que confere ao material boa parte de suas excelentes propriedades.

Materiais com a mesma fórmula química podem ter arranjos atômicos com diferentes redes cristalinas dependendo da temperatura e/ou pressão na qual se encontram. Cada uma dessas diferentes estruturas é chamada de polimorfo e têm características físico-químicas distintas.

Os três polimorfos à baixa pressão do dióxido de zircônio (ZrO_2) puro (sem dopantes) são cúbico, tetragonal e monoclinico, cujas redes tridimensionais estão representadas na Figura 1.

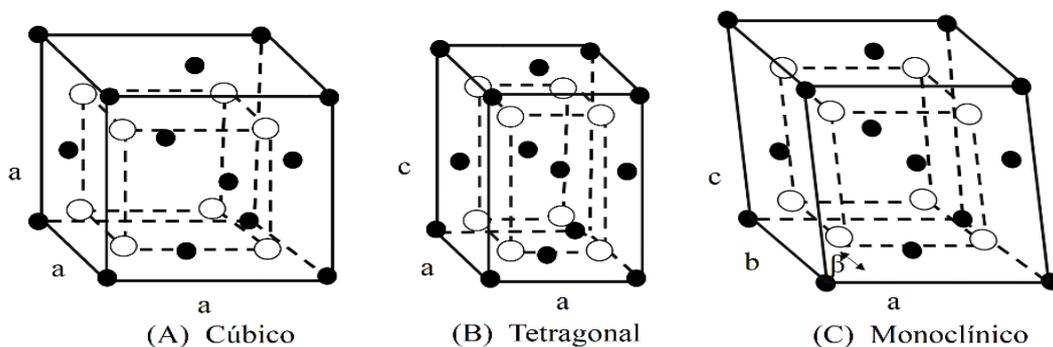


Figura 1 Redes cristalinas do dióxido de zircônio: cúbico (A), tetragonal (B) e monoclinico (C). Sendo a , b e c parâmetros de rede e β o ângulo interaxial com valor igual a 99° (Adaptado de [39])

O dióxido de zircônio monoclinico ($m-ZrO_2$) conhecido como Badeleita, é termodinamicamente estável na faixa da temperatura ambiente até aproximadamente $1170^\circ C$, já o polimorfo tetragonal ($t-ZrO_2$) é estável na faixa de temperatura entre

1170°C e 2370 °C e a fase cúbica é encontrada de forma estável a temperaturas acima de 2370 °C até 2680 °C quando ocorrerá a fusão da zircônia.

Na estrutura cristalina da zircônia (ZrO₂) representada na Figura 1, verifica-se que apesar das diferentes fases da zircônia serem estequiometricamente iguais, dependendo da rede cristalina adotada, diferentes parâmetros de rede característicos estarão presentes como é mostrado na Tabela 1 na qual a observação de tais valores diferentes dos parâmetros de rede indica que a fase monoclinica apresenta maior volume em comparação com a fase tetragonal.

Tabela 1- Parâmetros de rede dos polimorfos de ZrO₂. (Adaptado de [39] e base de dados *Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD*)

Parâmetros	Redes cristalinas		
	Cúbica a=b=c	Tetragonal a=b≠c	Monoclinica a≠b≠c
a	5.1291 Å	3.5960 Å	5.145 Å
b	5.1291 Å	3.5960 Å	5.2075 Å
c	5.1291 Å	5.1841 Å	5.3107 Å
Ângulos interaxiais	α=β=γ=90°	α=β=γ=90°	α=γ=90° β=99,2°

2.2.1. Estabilização de fase da ZrO₂

A fase monoclinica – única forma de ZrO₂ pura estável à temperatura ambiente – é um material frágil pois sofre formação de trincas durante o resfriamento após a transformação t→m, devido à ausência de deformação plástica para acomodar as tensões geradas pelo aumento de volume. Para contornar tal problema é necessário que a zircônia seja estabilizada ou parcialmente estabilizada, a temperatura ambiente, na fase tetragonal ou cúbica – o que é feito com a adição de estabilizador químico (dopante) que são comumente os óxidos de Cálcio (CaO), Magnésio (MgO), Cério (CeO₂) e Ítrio (Y₂O₃) sendo este último o oxido utilizado na odontologia formando solução sólida com a ZrO₂.

A ZrO₂, quando é totalmente estabilizada à temperatura ambiente na fase tetragonal pela incorporação de 3% molar de Y₂O₃, é chamada de zircônia tetragonal policristalina (3Y-TZP). Todavia, tal estabilização não tem caráter irreversível. Por

exemplo, quando o cristal metaestável (tetragonal) é submetido a tensões trativas, aumento da temperatura ou presença de umidade, a reversão do grão tetragonal a monoclinico poderá ocorrer [39].

2.2.2. Tenacificação por mudança de fase

A característica de reversibilidade da estabilização da fase tetragonal é fundamental para aprimorar algumas propriedades mecânicas da 3Y-TZP, em relação às demais cerâmicas dentárias, como a tenacidade à fratura e a resistência à flexão.

O aumento da tenacidade à fratura da 3Y-TZP por transformação de fase poderá ocorrer, por exemplo, quando houver a propagação de uma trinca na zircônia que gerará, ao seu redor, a formação de tensões trativas, como demonstrado na Figura 2. Caso essas tensões trativas excedam o valor da tensão limite para ocorrência da transformação de fase dos grãos ao redor da trinca, haverá mudança da estrutura tetragonal para monoclinica. Com a transformação da fase tetragonal a monoclinica ocorrerá aumento de volume do cristal em torno de 4%, gerando campo de tensões compressivas ao redor da trinca, o que acarretará em aumento da tenacidade à fratura da cerâmica 3Y-TZP uma vez que dificultará a formação e propagação das trincas.

Outra forma de aumento da tenacidade à fratura da cerâmica 3Y-TZP ocorre quando há a transformação $t \rightarrow m$ apenas nos grãos da superfície da zircônia gerando tensões compressivas em toda a superfície como está demonstrado na Figura 2 (b). Os dois exemplos expostos acima estão representados na Figura 2.

A transformação $t \rightarrow m$ também pode aumentar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos de matriz não transformável que possuam carga formada por partículas de 3Y-TZP. Tal tenacificação advém da formação de microtrincas na matriz ao redor dos grãos transformados ($t \rightarrow m$) que atuam dissipando a energia necessária ao crescimento de uma trinca propagante. Porém, este tipo de mecanismo de tenacificação é característico de cerâmicas do tipo zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) ou compósitos cerâmicos de alumina reforçada com zircônia (ZTA) [10] e não se aplica à zircônia dental estudada nesta tese.

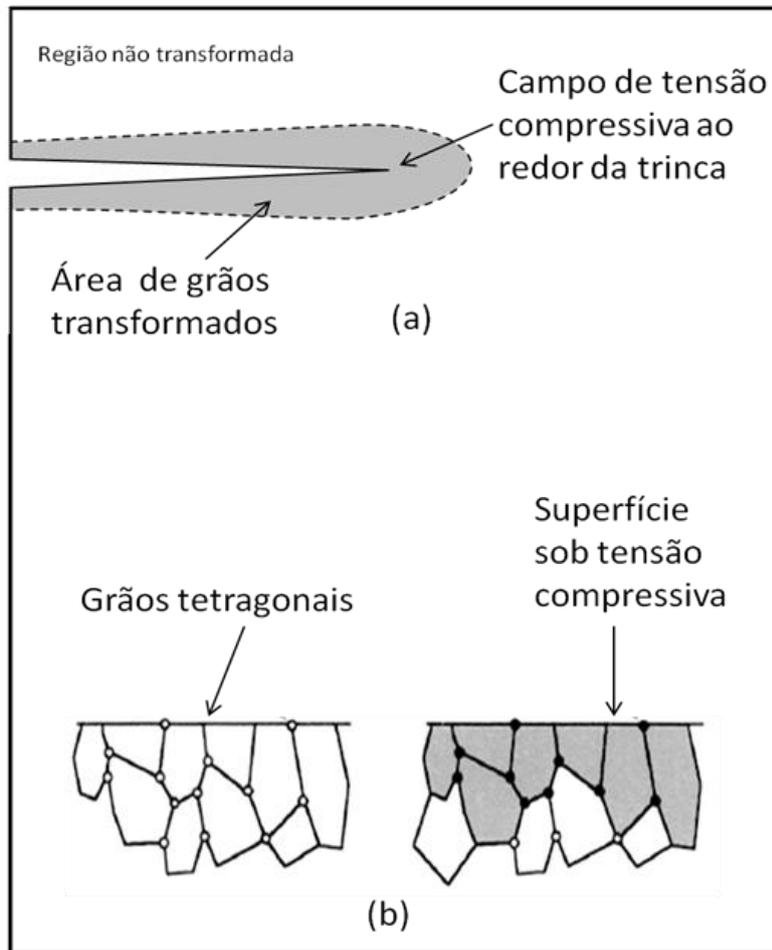


Figura 2- Transformação de fase $t \rightarrow m$. Zona transformada a frente e em volta da trinca propagante (a) e transformação martensítica na superfície da zircônia gerando tensões compressivas que aumentam a tenacidade à fratura (b). (Adaptado de [39])

2.3. Propriedades da Zircônia

2.3.1. Módulo de Elasticidade

O módulo de elasticidade dos materiais é diretamente relacionado com a força das ligações químicas entre seus átomos. Em cerâmicas, há predomínio de ligações

iônicas, que são ligações químicas muito fortes entre átomos. Dessa forma, altos módulos de elasticidade são observados em materiais cerâmicos.

Porém, o módulo de elasticidade de cerâmicas calculado segundo a abordagem das ligações químicas é visto como uma aproximação, pois não contempla em seus cálculos o fato do material ser policristalino, por exemplo, o que resultará em um módulo de elasticidade diferente para cada orientação dos seus grãos (anisotropia).

A presença de poros também deve ser considerada ao se tratar de materiais policristalinos. Afinal, poros atuarão como uma segunda fase que terá módulo de elasticidade zero. Por isso, condições de processamento e características do pó que originará a cerâmica policristalina (obtenção de material com o mínimo de poros) alterarão o módulo de elasticidade da zircônia independente de sua formulação.

2.3.2. Temperatura de fusão

Além do módulo de elasticidade, que está relacionado com a resistência elástica de suas ligações químicas (como exposto na seção 2.3.1), a temperatura de fusão também tem relação com as ligações entre os átomos. Quanto maior for a energia de ligação entre os átomos (E_0), maior será a temperatura necessária para haver o rompimento dessa ligação. A temperatura na qual ocorre o rompimento de todas as ligações primárias dentro do cristal da cerâmica, restando apenas uma cerâmica amorfa fundida, é definida como a temperatura de fusão.

A zircônia tem um alto módulo de elasticidade 200 GPa e altíssima temperatura de fusão (acima de 2370 °C).

2.3.3. Coeficiente de expansão térmica.

A expansão térmica é a capacidade do material de aumentar de volume quando submetido a aumento de temperatura. É também uma propriedade intrínseca dos materiais, já que, da mesma forma que o módulo de elasticidade e a temperatura de fusão, a expansão térmica está ligada à força da ligação interatômica.

Com isso, a zircônia, que tem altos módulo de elasticidade e temperatura de fusão, apresenta baixa expansão térmica caracterizada pelo seu baixo valor de

coeficiente de expansão térmica linear $\alpha = 90-100 \times 10^{-7} \text{ K}^{-1}$ de 25 °C a 500 °C, demonstrado na Equação 1:

$$\alpha = \frac{\Delta l}{\Delta T l_0} \quad (\text{Equação 1})$$

onde, Δl =Variação de comprimento; l_0 = Comprimento inicial e ΔT =Variação de temperatura.

A microestrutura é especialmente importante também para a expansão térmica quando se trata de cerâmicas policristalinas já que em função de diferenças estruturais, cada direção do cristal apresenta um α diferente (anisotropia de coeficiente térmico).

2.3.4. Resistência à flexão

A resistência à flexão é também uma propriedade mecânica influenciada pela microestrutura. Quando se trata de materiais cerâmicos, que são extremamente frágeis, a resistência à flexão é um dado importante na avaliação da resistência desses materiais devido principalmente a algumas características das cerâmicas, como a presença de defeitos.

Tomando-se um sólido sem defeitos, a fratura ocorrerá quando a tensão aplicada para separar dois planos atômicos ultrapassar a resistência teórica da união desses planos atômicos. Tal resistência teórica σ_{th} é uma correlação entre a energia das superfícies formadas com a criação da trinca (γ), o módulo de elasticidade do material (E) e o espaçamento interplanar (a_0), de acordo com a Equação 2 (Orowan):

$$\sigma_{th} = \left(\frac{E\gamma}{a_0} \right)^{0,5} \quad (\text{Equação 2})$$

Arbitrando-se para γ e a_0 valores médios de materiais cerâmicos é alcançada a expressão reduzida $\sigma_{th} = E/5$ a $E/10$ para valores de tensão de fratura teóricos de cerâmicas.

Assim, a resistência teórica esperada para zircônia seria de valores entre 20-40 GPa. Todavia, todas as cerâmicas têm defeitos e assim sendo, da mesma forma que o

módulo de elasticidade, a resistência empírica encontrada nos materiais cerâmicos é sempre muito menor que a teórica.

O papel dos defeitos no caráter frágil das cerâmicas torna-se ainda mais crítico em materiais policristalinos, já que, nesses materiais, a nucleação de trincas se dá em regiões de contorno de grãos, além dos locais concentradores de tensões (poros e trincas), como está representado na Figura 3.

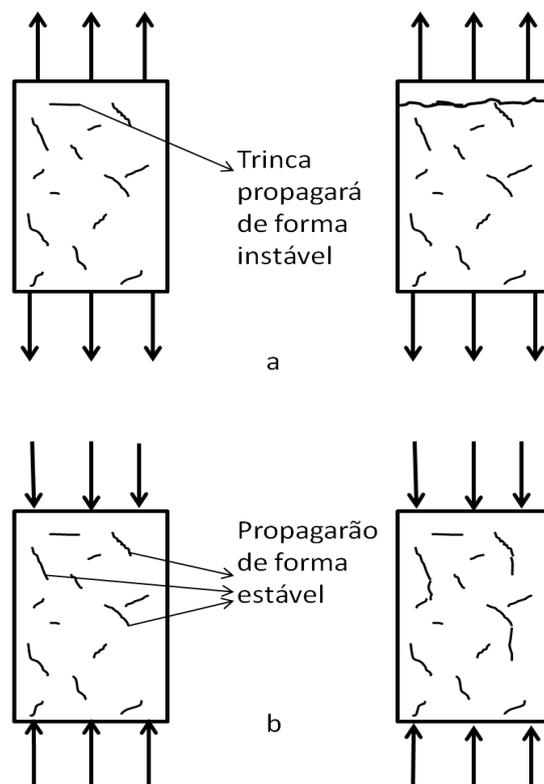


Figura 3- Comportamento de trincas em materiais frágeis em ensaio de tração (a) ou compressão (b). Adaptado de [39]

Um efeito prático do comportamento frágil mostrado na Figura 3 é fato das cerâmicas terem resistência à compressão muito superior à resistência à tração. Sob tensões compressivas, as trincas e/ou defeitos preexistentes com orientação perpendicular ao longo do eixo de carregamento são fechadas pelas forças compressivas e sofrem mudança na sua orientação original, tornando-se estáveis (Figura 3b). Por outro lado, em tração, estas mesmas trincas e/ou defeitos preexistentes com orientação perpendicular ao eixo de carregamento sofrerão propagação instável com rápido crescimento e maior taxa de nucleação (Figura 3a).

A baixa resistência à tensão de tração restringe o uso das cerâmicas como materiais estruturais e assim o sendo, o conhecimento do limite de resistência à tração (resistência máxima à tração/flexão) torna-se de suma relevância para quem trabalha com materiais frágeis como as cerâmicas.

O ensaio de tração uniaxial de materiais cerâmicos é extremamente difícil de ser realizado, pois o posicionamento do corpo de prova cerâmico nas garras da máquina para o ensaio muitas vezes gera pequenas trincas que contribuem para erros nos valores de resistência obtidos.

Assim, uma forma de obter a resistência à tração de uma cerâmica é com o ensaio de flexão, no qual, ao mesmo tempo em que a parte superior do corpo de prova é submetida a tensões de compressão, a parte inferior é submetida à tração e será o local de início da trinca.

2.3.5. Tenacidade à fratura

A fratura em cerâmicas é do tipo clivagem, pois é normal ao plano de tensão e é frágil porque está associada à quantidade praticamente nula de energia absorvida no processo de fratura, ou seja, não há praticamente nenhuma deformação plástica nas regiões circunvizinhas às superfícies de fratura. Por isso, toda análise de tenacidade à fratura em materiais cerâmicos é baseada nos princípios da fratura linear elástica, que é a tenacidade à fratura medida pelo fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}).

Uma forma direta de averiguar a tenacidade à fratura de cerâmicas como a zircônia é o método da indentação.

Guazzato *et al.* [40] utilizaram a metodologia baseada no comprimento de trincas formadas por indentação para cálculo de tenacidade à fratura de cerâmicas dentárias a base de zircônia. Os autores chegaram à conclusão que as diferenças de tenacidade à fratura entre materiais com o mesmo teor cristalino estão relacionadas com a quantidade de porosidade e com diferentes mecanismos de aumento de tenacidade.

Lee *et al.* [41] testaram a tenacidade à fratura da 3Y-TZP pelo método de crescimento de trincas por indentação do tipo Vickers e o valor de K_{IC} da 3Y-TZP encontrado foi de $7,6 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$.

Trunec e Chlup [42] avaliaram a tenacidade à fratura da 1.5Y-TZP nanométrica e 3Y-TZP submicrométrica com a intenção de averiguar a influência do tamanho de grão nesta propriedade. Para tal, foi utilizado mais uma vez, o método de indentação Vickers. O método Chevron (flexão de barra com entalhe) também foi utilizado, pois segundo os autores seria mais confiável do que a indentação. Os autores encontraram relação entre o tamanho do grão e a tenacidade à fratura. As cerâmicas com granulação nanométrica apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura do que as submicrométricas, independentemente do tipo de ensaio realizado. Isso foi relacionado com a maior quantidade de regiões intergranulares que dissipariam a tensão das trincas e ao menor tamanho do grão que acomodaria melhor as tensões geradas durante a transformação de fase tetragonal para monoclinica permitindo que tais cerâmicas tivessem uma maior quantidade de grãos transformados em monoclinicos, o que foi comprovado pela maior quantidade de fase monoclinica encontrada na superfície dessas cerâmicas nanométricas após a indentação.

Bravo-Leon *et al.* [43] também utilizaram a indentação Vickers. Os autores verificaram que quanto menor o tamanho de grão, maior a tenacidade à fratura. Porém, ressaltaram que atenção especial deverá ser dada a tamanhos de grão muito pequenos que estejam muito próximos ao tamanho limite para que ocorra a transformação de fase tetragonal para zircônia monoclinica [18, 19].

Uma vez transformado, o grão pode retornar a sua configuração tetragonal estabilizada caso seja submetido a tratamento térmico. Porém tanto a resistência à flexão, quanto a tenacidade à fratura da zircônia que teve sua transformação de fase revertida, não serão recuperadas como observado por [45] que estudou a resistência à flexão de um nanocompósito de carga de zircônia estabilizada com cério e matriz de alumina.

2.4. Caracterização da superfície da cerâmica 3Y-TZP

2.4.1. Análise Difração por raios X

A análise de difração por raios X (DRX) é frequentemente usada para identificar quais as fases cristalinas presentes na superfície da zircônia, com análise DRX são

obtidos difratogramas que revelam por meio de picos específicos dos planos cristalinos qual a fase cristalográfica presente. Como cada fase da cerâmica 3Y-TZP é formada por cristal com estrutura específica, a análise dos difratogramas permite identificar e quantificar em porcentagem de massa cada fase cristalina com o auxílio de softwares específicos.

Alghazzawi *et al.* [46] verificaram a porcentagem de fase monoclinica de uma cerâmica 3Y-TZP antes e após tratamento de envelhecimento por sete dias em saliva artificial à 100 °C. Os autores comprovaram aumento no teor de fase monoclinica das amostras envelhecidas em relação ao grupo controle cujo os valores passaram de 2% para 21%. Os autores relataram ainda que os baixos valores da fração monoclinica no grupo controle, mesmo após usinagem, deveu-se provavelmente ao tratamento térmico à temperatura de 910 °C a que foi submetida toda a amostra com o objetivo de reverter possíveis grãos já transformados à tetragonais novamente.

Tsubakino *et al.* [47] utilizaram análise DRX para verificar a porcentagem de fase monoclinica da cerâmica Y-PSZ após tratamento térmico a 400 ou 473 K por longos períodos de tempo. Antes de calcular a quantidade de fase monoclinica por DRX, a amostra foi submetida a polimento mecânico e a condicionamento térmico a 1773 K durante 10 minutos para evidenciação do contorno de grão, já que os autores utilizaram a mesma amostra tanto para análise DRX quanto para análise AFM e dessa forma houve a necessidade de polimento da amostra. A microscopia de força atômica teve como finalidade observar como a transformação $t \rightarrow m$ se comporta sob temperatura constante durante diferentes intervalos de tempo. Os autores concluíram que não havia teor monoclinico antes dos tratamentos térmicos e que quanto maior o tempo de envelhecimento da amostra, maior a quantidade de fase monoclinica encontrada, podendo chegar a 70% em tempos mais longos de envelhecimento.

Trunec e Chlup [42] analisaram a quantidade de fase monoclinica de zircônia por DRX e detectaram que zircônias com grãos tetragonais mais refinados (85 nm) sofriam mais transformação de fase, chegando a apresentar uma porcentagem de 89% de fase monoclinica em comparação com grãos tetragonais de tamanhos submicrométricos (780 nm) que apresentaram valores de 70% de fase monoclinica na superfície após indentação. O método utilizado para quantificar a fase monoclinica foi o refinamento pelo método de Rietveld. A maior porcentagem de transformação

monoclínica na cerâmica 3Y-TZP com grãos nanométricos foi relacionada com o maior volume de regiões intergranulares que teriam capacidade de acomodar tensões geradas durante a transformação $t \rightarrow m$, possibilitando assim, maior porcentagem de transformação durante indentação.

O método de Rietveld é tido como o mais apropriado para cálculo de quantidade de fase monoclínica na zircônia uma vez que outros métodos tendem a apresentar valores menos conservadores.

2.4.2. Análise microscopia de força atômica (AFM)

A presente tese tem como um dos objetivos investigar alterações na rugosidade superficial da zircônia, causadas por tratamentos superficiais.

O tratamento SIE, criado por Aboushelib *et al.* [14], tem como finalidade promover aumento na rugosidade superficial da zircônia Y-TZP através de alargamento e aprofundamento de regiões intergranulares.

Por ser uma cerâmica policristalina, a superfície da 3Y-TZP é formada pela união de vários grãos e cada grão é definido como região com dada orientação cristalográfica de curto alcance e a interface entre esses cristais é chamada de contorno de grão (CG).

2.4.2.1. Reentrância superficial (*groove*)

O CG na 3Y-TZP pode ser entendido como a interface entre as superfícies de dois grãos tetragonais (mesma composição química e estrutura cristalina), que são regiões de maior energia superficial e menor densidade atômica em relação ao cristal, e por isso, são locais que concentram as impurezas, dopantes e segundas fases.

A aplicação prática da verificação da maior energia superficial do CG em relação ao interior do grão se dá quando a superfície de uma cerâmica ou metal é condicionada (atacada) com ácidos para melhor visualização dos contornos de grão em microscópio, prática comum em metalurgia física [39]. A reentrância presente na superfície externa da zircônia na região do contorno de grão é chamado de *groove*, e tem sua geometria demonstrada na Figura 4.

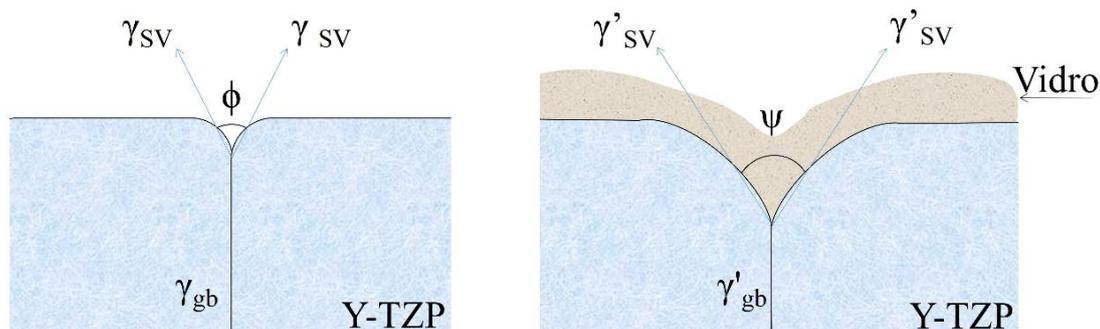


Figura 4- Representação da reentrância superficial formada por 2 grãos e um limite de grão. A reentrância a esquerda representa configuração em equilíbrio com interface em contato com ar e a da direita em contato com vidro (Adaptado de [39]).

2.4.2.2. Evidenciação de contorno de grão superficial

Uma forma muito comum de evidenciar as regiões intergranulares em metalurgia é por ataque ácido. Durante a evidenciação de contornos de grãos por ataque ácido, a superfície do material é exposta a um ácido forte e então a região de contorno de grão – que tem a maior energia superficial – é preferencialmente atacada.

Outra forma usual de evidenciação de contorno de grão é por ataque térmico, no qual o material é exposto a temperaturas que permitirão a difusão limitada de átomos até que a superfície atinja sua configuração de equilíbrio.

Ambas as formas de evidenciação de região intergranular citadas tem como resultado uma variação no perfil de alturas do relevo superficial onde áreas de contorno de grão formarão as regiões de vales e reentrâncias.

O método SIE parte do princípio que alterando quimicamente – pela infiltração seletiva de vidro – a região de contorno de grão, seria possível intensificar tais alterações de altura no relevo da zircônia a ponto de conferir uma maior rugosidade superficial em relação a superfícies não tratadas [14].

No tratamento SIE, alega-se que o vidro de baixa fusão, quando aplicado sobre a cerâmica à base de óxidos, pode servir como veículo de transporte de dopantes que teoricamente poderiam diminuir a energia do contorno de grão que forma a reentrância

superficial e assim, aumentar o ângulo diedro da reentrância aumentando a largura e a profundidade do contorno de grão.

Com o esquema da geometria da reentrância representado na Figura 4, é possível ver a relação entre a energia do contorno de grão (Y_{CG}) e as energias das superfícies (Y_{sv}).

Segundo a teoria, mantendo as energias de superfície estáveis (Y_{sv}) e com a diminuição da energia do contorno de grão (Y_{CG}) o cosseno do ângulo Ψ deverá ser menor, ou seja, o ângulo aumentaria, de acordo com a Equação 3.

$$\gamma_{gb} = 2\gamma_{sv}\cos\left(\frac{\theta}{2}\right) \quad (\text{Equação 3})$$

Outra hipótese é que o contato com o vidro fundido no lugar do ar poderia alterar a energia das superfícies da 3Y-TZP (Y_{sv}), aumentando-as. O aumento da energia das superfícies através do contato com o vidro, como demonstrado na Figura 4 possibilitaria assim o aumento da profundidade das reentrâncias de forma permanente até mesmo após esfriamento e solidificação do vidro.

Uma vez que a morfologia dos contornos de grãos e reentrâncias tenha sido alterada – seguindo a teoria de infiltração seletiva de vidro (SIE) – o vidro poderia ser então removido com uso de ácido fluorídrico (HF) e as estruturas da zircônia permaneceriam alteradas formando uma superfície mais reativa e com maior nanorugosidade. Tais mudanças poderiam estar ligadas a aumentos na resistência de união da 3Y-TZP com cimentos resinosos observadas por alguns autores [14].

2.4.2.3. Rugosidade superficial

Uma forma direta de verificar alteração na escala nanométrica do relevo superficial de materiais é através da microscopia de força atômica (AFM).

A microscopia de força atômica, também chamada de microscopia de varredura de força (*scanning force microscope – SFM*), consiste em uma ponta de prova (fina) acoplada a uma haste flexível que varre a superfície da amostra e permite o registro das

variações nas forças de interação entre os átomos da superfície e os átomos da ponta de prova.

A partir dos registros de variação das forças de interação da ponta com a superfície, são obtidas tanto imagens da topografia da superfície quanto informações sobre as variações da resposta visco-elástica da amostra e imagens representativas de variações de composição química e fricção.

Uma forma muito utilizada para verificar e comparar a rugosidade de superfícies é através do cálculo do desvio médio aritmético dos valores de altura do perfil (R_a) de acordo com a Equação 4:

$$R_a = \frac{1}{N} \sum_{j=1}^N |r_j| \quad (\text{Equação 4})$$

Na Equação 4, R_a é o valor médio de desvio aritmético dos valores de altura da superfície em relação a uma linha média no perfil, N é o número de pontos de diferentes alturas da linha do perfil e $|r_j|$ é o valor em módulo de cada ponto na linha do perfil.

A Figura 5 ilustra o traçado do perfil da superfície pelo método da linha média. A linha média é uma linha de referência paralela ao plano da superfície que está situada de forma que a área (entre o traçado do perfil e a linha média) acima da linha média seja igual a área (compreendida entre a linha média e o perfil) abaixo da linha média

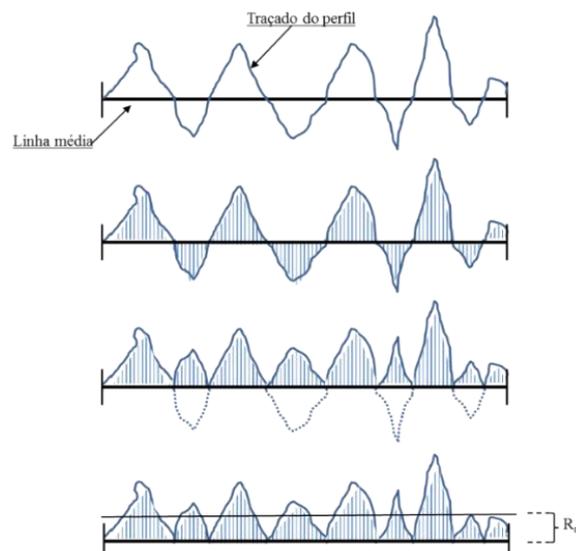


Figura 5- Desvio médio aritmético a partir da linha média em uma unidade de comprimento (L)

A análise AFM é utilizada frequentemente para obter informações a respeito do perfil de alturas do relevo de superfícies e a partir das imagens geradas é possível calcular – com o uso de softwares específicos como o software livre *Gwyddion* [48] – tanto os valores de R_a quanto de outros parâmetros de amplitude da superfície. O parâmetro R_a é muito útil para comparar tratamentos superficiais, e amplamente empregado na literatura científica [49].

Alghazzawi *et al.* [46] utilizaram análise AFM para verificar alterações no relevo de superfície de cerâmicas 3Y-TZP submetidas ou não ao tratamento térmico de aceleração de envelhecimento por sete dias em saliva artificial a 100 °C. Foram obtidos dados de rugosidade média (R_a) e os resultados provaram que o tratamento de envelhecimento aumentou a rugosidade da superfície de 12 nm para 22 nm (R_a), o que foi associado à transformação de fase tetragonal para monoclinica.

Como se trata de um fenômeno na escala nanométrica, a análise por AFM também é utilizada para verificar alterações do relevo da superfície causadas pela transformação $t \rightarrow m$, como foi indicado por Chevalier *et al.* [50] que analisaram mudanças na superfície da zircônia estabilizada por cério (Ce-TZP) quando a mesma foi submetida à tratamento térmico em autoclave. Os autores evidenciaram alguns parâmetros que devem ser seguidos para uma análise confiável da superfície. Entre os quais, está a rugosidade superficial (R_a) que deve estar em torno de 1–2 nm. Outro parâmetro importante está relacionado à angulação da varredura e ao formato e dimensão da ponta, que deve ser o mais fina possível, para evitar erros de leitura.

Tsubakino *et al.* [47] utilizaram AFM para verificar como a transformação de fase (martensítica isotérmica) avança na cerâmica Y-TZP com maiores tempos de tratamento térmico. A mesma região da amostra foi analisada após diferentes intervalos de tempo de tratamento e os autores chegaram à conclusão que a transformação de fase ocorreu nas amostras tratadas por mais tempo, por um processo de nucleação na periferia do grão que depois se propagou para o interior do grão.

Chevalier *et al.* [50] avaliaram alterações na superfície de 3Y-TZP utilizadas como próteses ortopédicas de quadril. Tal cerâmica foi sinterizada a duas temperaturas diferentes (1450 °C e 1550 °C) por 2 ou 5 horas e submetida a tratamento em autoclave para simular envelhecimento por 4 anos em função. Para evidenciação da

microestrutura, a amostra foi termicamente tratada a uma temperatura de 1300 °C por 30 minutos. Os autores observaram grãos cúbicos presentes na amostra sinterizada a 1550 °C e tratada por 5 horas que atuaram como regiões de nucleação da transformação $t \rightarrow m$. A presença desses grãos cúbicos induziram a transformação dos grãos tetragonais ao redor das regiões cúbicas. A justificativa dada pelos autores é baseada na descoberta de diferenças no teor de ítrio de cada fase envolvida. Ou seja, os grãos cúbicos apresentaram maior teor de ítrio em relação às regiões tetragonais a sua volta, uma vez que as regiões cúbicas tiraram ítrio das regiões tetragonais adjacentes e assim sendo, essas regiões tetragonais com reduzido teor de ítrio foram menos estáveis e por isso sofreram transformação para fase monoclinica, comprovando o papel negativo da fase cúbica sobre as propriedades mecânicas das 3Y-TZP.

Como relatado anteriormente, o parâmetro R_a é uma ferramenta para quantificar a rugosidade média de superfícies. Porém, assim como outros parâmetros de amplitude, o parâmetro R_a quando avaliado isoladamente não é capaz de prover todas as informações do relevo de uma superfície, uma vez que não dá nenhuma informação a respeito da forma, tamanho, frequência e regularidade de ocorrência das asperezas na superfície [49].

A Figura 6 – na qual todos os perfis de superfície compartilham do mesmo valor de R_a – ilustra muito bem as deficiências desse parâmetro como ferramenta quando se busca uma caracterização completa de perfil de uma superfície. Por exemplo, o perfil (4) da Figura 6 é claramente formado principalmente por vales (reentrâncias) e tem o mesmo valor de R_a do perfil (5), que tem sua rugosidade majoritariamente causada por picos (saliências).

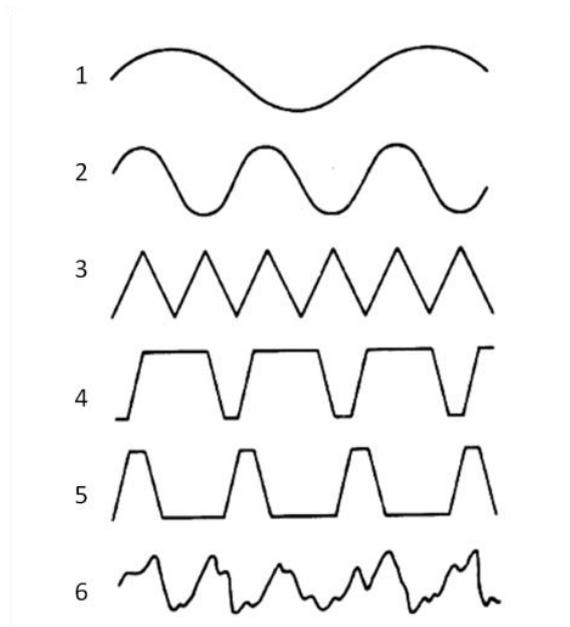


Figura 6- Perfis de diferentes superfícies com o mesmo valor de R_a . Adaptado de [49].

A despeito do extenso uso da microscopia eletrônica de varredura para verificar alterações no relevo da cerâmica 3Y-TZP após tratamento superficial, não existem dados na literatura que comprovem a relação da SIE com mudanças a nível nanométrico na geometria das reentrâncias da superfície da zircônia. Tais mudanças teriam relação com possíveis alargamentos e aprofundamentos das reentrâncias e não estariam ligadas a transformação de fases, o que contribuiria, segundo Aboushelib *et al.* [14], para a criação de uma superfície mais rugosa e receptiva à união com o cimento.

Além do parâmetro R_a , a ferramenta *Statistical Quantities* do programa *Gwyddion* que segue a norma ISO 4287/1-1997, utiliza a Equação 5 para o cálculo da simetria (R_{sk}) do perfil de uma imagem AFM e seu valor é adimensional.

$$R_{sk} = \frac{1}{NR_q^3} \sum_{j=1}^N r_j^3 \quad (\text{Equação 5})$$

Na Equação 5, R_{sk} é a simetria do perfil, N é o número de pontos da linha do perfil, R_q é o desvio quadrático médio (raiz quadrada da média dos quadrados das alturas do perfil) e r_j é a variação entre o valor de altura na linha do perfil e a sua linha média.

Duas superfícies com perfis com simetria diferente estão representadas na Figura 7, cujo primeiro perfil tem simetria positiva e o segundo perfil tem simetria negativa.

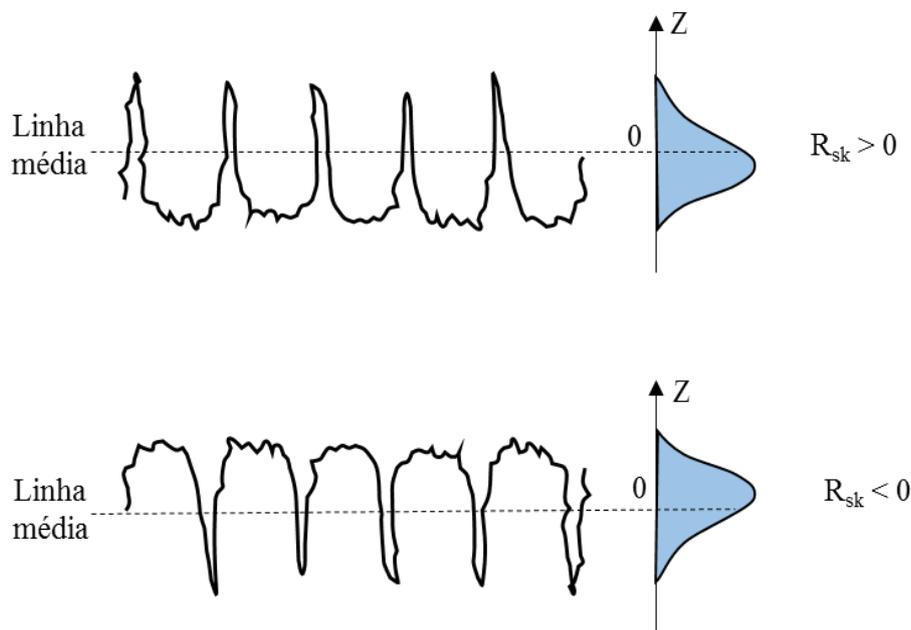


Figura 7- Representação de dois perfis com diferentes simetrias. Ao lado de cada perfil, está o gráfico de densidade de probabilidade de ocorrência de valores de alturas no eixo Z.

Valores nulos de simetria configuram distribuição gaussiana de valores de altura do perfil com distribuição homogênea de pico e vales. Já valores negativos de simetria, revelam uma superfície na qual os vales e reentrâncias têm maior contribuição na rugosidade. Por consequência, valores de simetria positivos indicam predominância de sobressaltos na superfície como está demonstrado na Figura 7.

Para melhor compreensão do papel do aumento da rugosidade na união adesiva da zircônia com o cimento resinoso, o cálculo da variação na área superficial após um tratamento que tem intenção de aumentar a rugosidade é outra ótima ferramenta obtida com a análise das imagens adquiridas por AFM, que contribuem para melhor caracterização do relevo da zircônia.

A área de superfície relativa (A_{Rel}) foi estimada pelo software de análise de dados AFM Gwyddion seguindo o método do esquema de triangulação [48]. Já o

aumento da área superficial (Área%) obtido em relação à área projetada ($5 \times 5 \mu\text{m}^2$), foi obtido pela Equação 6.

$$\text{Área}(\%) = 100 \times A_{\text{Rel}} - 25/25 \quad (\text{Equação 6})$$

onde, Área (%) é o aumento da área, A_{Rel} é a área superficial relativa e 25 é a área projetada calculada das imagens AFM.

2.5. Tratamentos superficiais na zircônia.

Para compreensão de todos os fatores inerentes à microestrutura e transformação de fases da cerâmica 3Y-TZP que caracterizam tal material como uma das cerâmicas mais resistentes e indicadas para uso como próteses dentárias, é necessário relacionar características morfológicas com as propriedades mecânicas tanto da zircônia, quanto da união dessa com o cimento resinoso (interface adesiva).

Na literatura, há uma enorme variedade de tratamentos superficiais da cerâmica Y-TZP que objetivam aumentar a união adesiva com o cimento resinoso, para isso tais tratamentos propõem-se a gerar aumento da rugosidade da superfície, promoção de união química através de deposição de camada de sílica (*coating*), uso de agentes de união silano e uso plasma dentre outros [2,15–20].

Aboushelib *et al.* [26] verificaram a resistência de união da cerâmica a base de zircônia a blocos de resina. Para tal foram utilizados quatro tipos diferentes de agentes de união silanos especiais para cerâmicas, seguidos do uso de cimento resinoso contendo o monômero fosfatado MDP (Panavia F 2.0, Kuraray, Osaka, Japão). Foi verificado que, independente do tipo de agente de união, a resistência da união à microtração sofreu grande redução quando a amostra foi estocada em água com finalidade de envelhecimento. Sendo assim, a durabilidade da união da zircônia tratada com silano foi colocada em questão.

Aboushelib *et al.* [14] analisaram a resistência de união (μTBS) de cerâmica 3Y-TZP aderida a resina compósita restauradora (Filtek Z250) por meio de diferentes cimentos resinosos. O diferencial desse estudo foi que, após abrasão com partículas de óxido de alumínio com granulação de 110- μm , a amostra foi dividida em 4 grupos dos

quais o grupo 1 recebeu tratamento adicional em sua superfície de Infiltração Seletiva de Vidro (SIE) antes da aplicação do cimento Panavia F 2.0. O SIE foi descrito pelos autores como uma conjugação entre o tratamento térmico utilizado para metalografia com objetivo de evidenciar o contorno de grão e a infiltração de vidro de baixa temperatura de fusão com a intenção de promover alargamento e aprofundamento dos contornos de grãos da superfície da zircônia. A cerâmica recoberta pelo vidro foi submetida a tratamento térmico a 760 °C, depois resfriada até 650 °C por um minuto e finalmente reaquecida a 750 °C por mais um minuto, para então ser resfriada até a temperatura ambiente. Após resfriar, o vidro (que foi fundido) foi removido da cerâmica com ácido fluorídrico a 5% por 15 minutos seguido de lavagem com água. Como resultado, os autores obtiveram valores estatisticamente superiores de resistência de união imediata (após 24h) quando utilizaram o tratamento SIE em relação aos grupos só jateados com alumina e unidos com 3 tipos diferentes de cimentos resinosos (Panavia F 2.0, RelyX ARC e Bistite II DC). O grupo submetido ao SIE também foi o único que manteve seus valores de resistência de união inalterados mesmo após estocagem por um mês em água mostrando boa durabilidade da união.

Aboushelib *et al.* [51] verificaram aumento na resistência da união de cerâmicas 3Y-TZP à resina compósita unidas com cimento resinoso (Panavia F 2.0) quando a cerâmica recebeu o tratamento SIE antes do procedimento de união. Em tal estudo foram criados dois grupos, o primeiro grupo não sofreu nenhum tipo de tratamento superficial na cerâmica e a mesma foi apenas coberta com fina camada de um dos 5 tipos de agentes de união silano utilizados pelos autores antes do procedimento de união com o cimento resinoso. Antes de aplicar o silano, o segundo grupo foi tratado com a técnica SIE. Independente do tipo de silano utilizado, os valores de resistência de união encontrados para o grupo tratado com SIE foram muito maiores que os valores dos grupos sem o SIE. Os valores em MPa encontrados foram: para o silano 1 (31,2 e 3,1), para o silano 2 (32,4 e 2,9), para o silano 3 (28 e 2,8), para o silano 4 (40,6 e 2,6) e para o silano 5 (32,6 e 2,9), nos quais o primeiro valor refere-se ao uso do silano associado com SIE e o segundo valor ao uso do silano puro. Os autores analisaram a região de fratura dos palitos no microscópio eletrônico de varredura (MEV) após o ensaio de microtração e chegaram à conclusão que houve uma prevalência de fratura do tipo adesiva na amostra submetida ao tratamento SIE. O estudo com microscopia eletrônica

de varredura da superfície da cerâmica após o SIE realizado pelos autores estabeleceu que ocorreram mudanças nessa superfície, que seriam indicativas de aumento de rugosidade. Consequentemente, justificariam a maior resistência de união obtida para essas superfícies. Porém, é válido reforçar, neste momento, que os autores, que fizeram o uso da técnica SIE, não realizaram uma caracterização da região de contorno de grão, a fim de comprovar se de fato o SIE alterou os contornos de grão promovendo um maior aprofundamento das reentrâncias de superfície. Além disso, os autores também não verificaram se houve transformação de fase $t \rightarrow m$ após o SIE, o que poderia ter aumentado a rugosidade da superfície, porém também poderia causar danos em relação à durabilidade desta união [24].

Gomes *et al.* [52] verificaram que os maiores valores de união para a cerâmica 3Y-TZP, foram obtidos quando a zircônia foi tratada com abrasão com partículas de óxido de alumínio (não importando a granulação do óxido) em comparação com a cerâmica sem tratamento.

A abrasão com partículas de óxido de alumínio é considerada atualmente como o tratamento mais adequado para promoção de união entre a zircônia e o cimento resinoso.

2.6. Interface zircônia/cimento resinoso

2.6.1. Microtração

Além de avaliar as alterações ocorridas na microestrutura em função do tratamento superficial realizado, esta tese também tem como objetivo avaliar a efetividade do tratamento com infiltração seletiva de vidro (SIE) no aumento da tenacidade à fratura da interface de união entre a 3Y-TZP e o cimento resinoso. Para isso, é necessária revisão da literatura envolvida de alguma forma com a obtenção da resistência adesiva dessa união.

A resistência mecânica nominal da união adesiva da zircônia com o cimento resinoso, comumente chamada de resistência adesiva, tem sido extensamente usada com a intenção de prever a performance clínica de próteses cerâmicas. Vários testes são utilizados para avaliar a união entre a zircônia e o compósito de matriz polimérica com

carga inorgânica (cimento resinoso). Os testes mais comuns são de tração/microtração e cisalhamento/microcisalhamento [22,27,29].

O teste de microtração foi descrito pela primeira vez na literatura odontológica pelo professor japonês H. Sano em Sano *et al.* [53,54], como forma de obter a resistência da união dentina e resina compósita restauradora dental. Tal teste seria, segundo os autores, mais confiável do que um teste de tração convencional, pois sua reduzida área de união diminuiria estatisticamente a possibilidade de ocorrência de defeitos na área adesiva. Além disso, a menor área possibilitaria a confecção de mais de um corpo de prova por dente, que teoricamente diminuiria a dispersão dos dados.

A microtração é extensamente utilizada na odontologia desde 1999, como destacado por Scherrer *et al.* [29] em sua revisão de literatura acerca dos diferentes métodos para avaliar a resistência da união adesiva. Os autores [55,56] utilizaram o teste de microtração para verificar os valores de resistência da união à tração entre cerâmica à base de zircônia de corpo e a porcelana de recobrimento.

O ensaio de microtração só é válido como forma de avaliar a resistência da união adesiva, assumindo-se que o teste seja realizado sob um estado homogêneo de tensões, uma vez que, os valores máximos de resistência à tração (μ MTS) são obtidos dividindo-se a carga máxima no momento da fratura pela área da região adesiva.

Estudos usando elementos finitos [57], já mostraram que o ensaio de tração/microtração nominal não possibilita concentração de tensão apenas na interface adesiva, apresentando tensões não homogêneas na região da união do corpo de prova com a garra da máquina de ensaios. Isso origina locais de concentração de tensões que facilmente excedem os valores de resistência à tração obtida (μ MTS). Além do exposto, o teste de microtração é de difícil obtenção dos corpos de prova, que muitas vezes descolam antes do ensaio ser realizado. Esse ensaio apresenta uma grande variabilidade nos resultados tanto na localização da origem da trinca quanto no tipo de fratura para a mesma interface adesiva [26, 27, 29].

Dentro das possíveis causas dos elevados valores de coeficiente de variação dos dados de microtração encontrados na literatura, pode ser destacado segundo [29] o estado não uniforme de concentração das tensões.

O cisalhamento/microcisalhamento também não apresenta uma distribuição homogênea das tensões além de gerar grandes tensões trativas no substrato que acabam por causar fraturas coesivas e não adesivas [27, 32].

Esses achados muitas vezes invalidam os resultados e tornam os valores de resistência a microtração (μ MTS) impossíveis de serem comparados entre estudos diferentes, já que valores de resistência da união adesiva nominal variam de acordo com a geometria dos corpos de prova, carregamento e propriedades dos materiais [26–28, 30, 31].

Aboushelib *et al.*[26] fizeram uso da técnica de microtração (μ TBS), para verificar a resistência de união de blocos de resina à cerâmica a base de zircônia tratada com diferentes agentes de união silanos especiais para cerâmicas, unidos com cimento resinoso contendo o monômero fosfatado MDP (Panavia F 2.0, Kuraray, Osaka, Japão).

Aboushelib *et al.* [14] também analisaram a resistência de união (μ TBS) de cerâmica 3Y-TZP unida a uma resina compósita restauradora (Filtek Z250) por diferentes cimentos resinosos. Um dos tratamentos superficiais desse estudo foi a Infiltração Seletiva de Vidro (SIE) antes da aplicação do cimento Panavia F 2.0. Como resultado, os autores obtiveram valores estatisticamente maiores de resistência de união imediata (24h) quando utilizaram a tratamento SIE em relação aos grupos só jateados com alumina e unidos com 3 tipos diferentes de cimentos resinosos (Panavia F 2.0, RelyX ARC e Bistite II DC).

Aboushelib *et al.* [51] verificaram aumento na resistência da união por microtração de cerâmicas 3Y-TZP a resina compósita unidas com cimento resinoso (Panavia F 2.0) quando a cerâmica recebeu ou não o tratamento SIE antes da aplicação de fina camada de um dos 5 tipos de agentes de união silano. Independentemente do tipo de silano utilizado, os valores de resistência de união encontrados para o grupo submetido ao SIE foram muito maiores que os valores dos grupos sem o SIE. Os autores analisaram no microscópio eletrônico de varredura (MEV) a região de fratura dos palitos após o ensaio de microtração.

Gomes *et al.* [52] verificaram que os maiores valores de microtração para a cerâmica 3Y-TZP, foram obtidos quando a zircônia foi tratada com abrasão com partículas de óxido de alumínio (não importando a granulação do óxido), em comparação com a cerâmica sem tratamento. O artigo também evidencia diferenças na

resistência de união quando outro tipo de cimento sem o monômero MDP foi utilizado. A resistência adesiva nominal, obtida com os testes citados acima, modifica seus valores de acordo com a geometria do corpo de prova e design do teste. Por isso, não pode ser considerada uma propriedade da interface [26, 29].

2.6.2. Mecânica da fratura

Quando a zircônia forma uma interface com o cimento resinoso, se houver união efetiva do ponto de vista mecânico, é formada uma zona adesiva [32]. Tal zona adesiva constitui-se, nesta tese, de duas partes espessas de zircônia unidas por uma camada fina de cimento resinoso, e é esperado que a interface tenha comportamento mecânico mais próximo ao comportamento esperado para a zircônia que é o material mais rígido (alto módulo elástico), e com maior espessura.

As cerâmicas são materiais frágeis que, em virtude da dificuldade de movimentação das discordâncias, praticamente não sofrem deformação plástica antes da falha mecânica [39].

Em um material sem defeitos, a tensão aplicada ao sólido ou interface é dividida por todas as suas ligações químicas de forma uniforme, mas quando há um defeito como uma trinca no sólido/interface, as tensões ao redor da trinca são redistribuídas e as ligações na extremidade da trinca ficam sujeitas a maiores tensões. Com aumento da tensão aplicada, maior será a tensão na extremidade da trinca até que a tensão máxima (σ_{\max}) seja alcançada. Uma vez alcançada a tensão máxima, a trinca se propagará de forma rápida e instável até a fratura catastrófica. O campo que estuda os critérios para crescimento e comportamento das trincas é a mecânica da fratura.

Estudos indicam que a melhor maneira de avaliar a união adesiva seria através da mecânica da fratura, obtendo valores de tenacidade à fratura da interface adesiva [29,30,59,61,42]. A tenacidade à fratura é relacionada com a habilidade do material/interface resistir tanto a formação quanto à propagação instável de trincas [58]. Dessa forma, a tenacidade à fratura fornece informação tanto acerca da união da interface adesiva quanto da presença de defeitos críticos próximos ou na interface, o que tem maior relevância clínica quando pretende-se avaliar as propriedades de uma

interface protética [30]. A tenacidade à fratura é um teste com maior força discriminativa, ou seja, diferenças que são classificadas como estatisticamente significantes são encontradas entre grupos estatisticamente semelhantes à luz de outros testes como o de microtração. Sendo assim, conclui-se que a mecânica da fratura é um método mais apropriado para caracterização da interface adesiva que os métodos de resistência nominal à tração ou cisalhamento [32–34].

Em 1993, Tam e Pilliar [31] compararam os ensaios de microtração e de tenacidade à fratura com corpos de prova do tipo *short-rod* (mini SR) e observaram que no ensaio de microtração houve predomínio de fratura coesiva parcial ou mista, o que não ocorreu no teste de tenacidade à fratura, que apresentou fratura adesiva ao longo da interface. Com isso os autores apontaram maior confiabilidade do teste de tenacidade à fratura para caracterização da união adesiva.

Já Della Bona e Dal Bello [62], utilizaram a mecânica da fratura para estimar se a tenacidade à fratura aparente da interface estaria relacionada com diferentes tratamentos superficiais da cerâmica. A interface adesiva analisada foi da união de cerâmica dentária à base de feldspato com um cimento resinoso. A tenacidade à fratura interfacial foi obtida com o ensaio do tipo flexão no qual impressões Vickers foram feitas na interface (dentro da camada de cimento) e a tenacidade à fratura foi calculada a partir do crescimento das trincas nas extremidades das impressões Vickers após ensaio de flexão. Os autores confirmaram que a tenacidade à fratura da interface é uma propriedade intrínseca, que varia de acordo com o tratamento sofrido pela cerâmica. Porém, deve-se ressaltar que a microtração é mais versátil que a mecânica da fratura, e ainda pode ser considerada um meio de obter informações a respeito da eficácia da união adesiva principalmente quando não se espera um ensaio que tenha alto poder discriminativo [30].

A tenacidade à fratura é obtida com o valor do fator de intensidade de tensões que poderá ser K_I , K_{II} ou K_{III} , dependendo do modo de propagação da trinca e considerando que os materiais envolvidos irão apresentar comportamento característico do regime linear elástico [27].

No caso desta tese, foi usado o K_I como modo de abertura da trinca no qual a tensão é aplicada normal ao plano da trinca. Como tanto a 3Y-TZP quanto o cimento resinoso são materiais que praticamente não apresentam deformação plástica

significativa antes da fratura, foi proposto obter o valor mínimo crítico do fator de intensidade de tensões, o K_{IC} no regime linear elástico considerando o estado plano de deformação (*plane strain*) seguindo a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM E 399-90) [63].

J. Jancar [64] utilizou dois testes de resistência de união – *Double lap joint* e C(T) modificado – para verificar se esses eram capazes de refletir propriedade intrínseca da interface adesiva sem sofrerem interferências em relação à espessura de adesivo dentário utilizado. Foi verificado que tanto a resistência ao cisalhamento quanto a tenacidade à fratura aumentaram proporcionalmente com o aumento da espessura do cimento até uma espessura máxima limite. Valores de espessura de cimento acima dos valores de espessura máxima tenderam a valores menores de resistência adesiva para ambos os testes. Assim, pode ser determinado que a tenacidade à fratura da interface corresponde à propriedade intrínseca da interface, não sendo influenciada por geometria.

3. Proposição

O presente estudo tem como objetivo apresentar o teste de tração compacto (C(T)) para correlacionar a tenacidade à fratura (K_{IC}) da interface zircônia/cimento resinoso com parâmetros topográficos, avaliados por Microscopia de Força Atômica (AFM), da superfície da zircônia submetida a cinco diferentes tratamentos superficiais. Adicionalmente, o estudo tem também como objetivo contribuir para um melhor entendimento do papel de cada passo do tratamento SIE na formação de topografia da superfície da zircônia com objetivo de aumentar tanto a tenacidade à fratura da união zircônia/cimento resinoso quanto a qualidade adesiva de tal interface.

Para tanto, foram realizadas as seguintes análises:

Difração de raios X;

Microscopia de força atômica;

Tenacidade à fratura;

Análise do tipo de fratura.

4. Materiais e métodos

4.1. Delineamento experimental

O fator avaliado na primeira etapa foi o tratamento da superfície da zircônia Y-TZP em 5 níveis – sem tratamento (controle), infiltração seletiva de vidro (SIE), tratamento térmico, tratamento com ácido fluorídrico e jateamento com óxido de alumínio – e cinco grupos experimentais foram formados com corpo de prova único (n=1). As variáveis resposta dessa etapa foram rugosidade superficial média (R_a) em nanômetros e porcentagem de aumento de área superficial.

Na segunda etapa, o fator avaliado também foi o tratamento de superfície da zircônia Y-TZP nos mesmos 5 níveis, porém formando cinco grupos experimentais com 10 corpos de prova cada (n=10). O cimento resinoso utilizado foi o U200 e a variável resposta foi a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$).

4.2. Divisão dos grupos

Foram utilizados blocos pré-sinterizados (corpo verde) de zircônia estabilizada por ítria da marca Ceramill Zi (Amanngirrbach, Áustria) cuja composição é mostrada na Tabela 2. Os espécimes foram usinados em máquina CAD-CAM modelo Ceramill Motion (Amanngirrbach, Áustria) de forma que, após o processo completo de sinterização, foram obtidos 100 blocos de dimensões 20 mm de comprimento por 9 mm de largura e 8 mm de espessura para serem utilizados no ensaio mecânico de tenacidade à fratura.

Foram ainda confeccionados, da mesma maneira que os blocos, 5 corpos de prova em formato de disco com 10 mm de altura e 10 mm de diâmetro com os quais foram realizadas as análises de microscopia por força atômica (AFM) e difração de raios X (DRX) para caracterização da cerâmica após os tratamentos de superfície propostos nesta tese.

Tabela-2 Composição química da cerâmica (Ceramill Zi). Dados fornecidos pelo fabricante.

Componente	Quantidade (% por peso)
ZrO ₂ + HfO ₂ + Y ₂ O ₃	≥ 99,9
Óxido de ítrio	4,5-5,6
Óxido de háfnium	≤ 5
Óxido de alumínio	≤ 0,5
Outros óxidos	< 0,5

A sinterização final foi realizada de acordo com as instruções do fabricante seguindo o Programme 1 – programa padrão para sinterização disponibilizado no menu do forno Ceramill Motion – cuja taxa de aquecimento foi de 8 °C por minuto, elevando a temperatura ambiente até a temperatura de 1450 °C na qual a cerâmica permaneceu por 2 horas e então começou seu esfriamento lentamente, até a temperatura ambiente de 25 °C. O tempo total de sinterização do aquecimento até o esfriamento foi de 10 horas.

As amostras foram submetidas à limpeza em cuba ultrassônica com álcool etílico absoluto PA durante 10 minutos. Em seguida foram secas com jato de ar livre de óleo e poeira.

Após a limpeza, todos os corpos de prova foram divididos, aleatoriamente nos 5 grupos experimentais, de acordo com o tratamento superficial empregado, como é mostrado na Tabela 3.

Tabela-3 Grupos experimentais.

Grupo experimental	Tratamento
G1 (controle)	Armazenamento à temperatura ambiente.
G2 (SIE)	Aplicação de vidro com baixa temperatura de fusão (750 °C por 3 minutos com taxa de aquecimento de 30 °C/min.) + remoção do vidro em banho na cuba ultrassônica com solução de ácido HF 10% por 50 minutos.
G3 (tratamento térmico-HIM)	Tratamento térmico (750 °C por 3 minutos com taxa de aquecimento 30 °C/min.).
G4 (ácido)	Banho na cuba ultrassônica com solução de ácido HF 10% por 50 minutos.
G5 (jateado)	Jateamento Al ₂ O ₃ (50 µm, 2,5 bar por 15 s) de acordo com [24].

No grupo 1 (controle), os corpos de prova (após limpeza) foram mantidos à temperatura ambiente em ar, até a realização das análises/testes.

O grupo 2 (SIE) recebeu tratamento de superfície proposto por Aboushelib *et al.* [14], ou seja, tiveram a superfície adesiva recoberta por vidro de baixa temperatura de fusão (IPS e.max® Ceram Glaze paste) cuja composição, segundo fabricante é em porcentagem em massa de SiO₂ (61-68%); Al₂O₃ (5-8%); Na₂O (5-8%); K₂O (5-8%); ZnO (2-4%); outros óxidos (3-17%); Pigmentos (0-1%); Glicerina (20-25%) e 1,3 – Butandiol (15-20%).

No grupo 2, após aplicação de fina camada do vidro (aproximadamente 5 g ± 1 g) com auxílio de mini pincel (Microbrush), a zircônia foi aquecida a partir da temperatura ambiente até 750 °C (taxa de aquecimento de 30 °C/min) onde permaneceu por 3 minutos. Após esfriar, o vidro foi removido da cerâmica com banho em cuba ultrassônica com solução de ácido fluorídrico a 10% por 50 minutos. Feito isso, efetuou-se lavagem abundante com água corrente destilada.

Já o grupo 3 (HIM), passou pelo tratamento térmico descrito no grupo 2 – sem a incorporação do vidro de baixa temperatura de fusão – para justamente possibilitar avaliação da real utilidade do vidro na promoção de alargamento e aprofundamento das reentrâncias nos contornos de grão na superfície da zircônia. Sendo assim, os corpos de prova do G3, foram aquecidos a partir da temperatura ambiente até 750 °C (taxa de 30 °C/min.) onde permaneceram por 3 minutos.

No grupo 4 (ácido), os corpos de prova, após procedimento de limpeza, foram submetidos a ataque ácido com o mesmo protocolo utilizado para remoção do vidro no grupo 2. Ou seja, banho em cuba ultrassônica com solução de ácido fluorídrico a 10% por 50 minutos, seguido de lavagem com água destilada corrente. A intenção foi verificar o papel do ácido tanto no relevo quanto na união adesiva da superfície de zircônia.

O grupo 5 (jateado) teve a superfície da cerâmica jateada com óxido de alumínio de 50 µm de granulação, com pressão de 2,5 bar a 10 mm de distância por 15 segundos. A seguir, a amostra foi submetida à limpeza com banho em cuba ultrassônica em álcool etílico absoluto PA durante 10 minutos e depois foi seca com jato de ar livre de óleo e poeira [24].

4.3. Microscopia de força atômica

A análise por microscopia de força atômica (AFM) foi efetuada com sonda de nitreto de silício POINTPROBE® NCSTR-10 (NanoWorld, Neuchâtel, Switzerland) com ponta com raio de curvatura ≤ 8 nm, no modo não contato (contato intermitente). O uso da análise AFM teve como objetivo avaliar, com maior confiabilidade, variações na escala nanométrica de valores de altura do relevo superficial da zircônia (nanorugosidade).

Antes da microscopia AFM, a superfície foi polida para padronizar a amostra e conferir rugosidade mínima evitando danos a ponta AFM. O polimento da amostra é um importante passo quando há a intenção de avaliar variações do relevo na escala nanométrica uma vez que sem tal polimento a rugosidade micrométrica deixada pela usinagem da amostra mascara o padrão de relevo nanométrico [50]. Tal fato foi observado pelos autores ao analisar imagens de superfícies não polidas submetidas aos mesmos tratamentos superficiais desta tese com as quais não houve diferença estatística entre os valores de Ra e aumento de área superficial dentre os grupos.

Um corpo de prova – em forma de disco – de cada grupo de tratamento recebeu polimento com lixas d'água de carbetto de silício nas granulações 220, 320, 400, 600 e 1200 sob água corrente em lixadeira. Feito isso, a amostra foi polida com sequência de pasta diamantada de 3, 1 e 0,5 micra no disco de feltro lubrificado e arrefecido com etanol.

Após o procedimento de polimento padrão (descrito no parágrafo anterior), foi realizada a limpeza de cada corpo de prova, com banho em cuba ultrassônica, imerso em álcool por 10 minutos para depois serem os mesmos secos com jatos de ar livre de poeiras e óleos. Por fim, após polimento e limpeza, foi realizado ataque térmico para evidenciar os contornos de grãos da superfície da zircônia.

O ataque térmico consistiu em aquecimento (taxa de 30 °C/min) das amostras em forno cerâmico até a temperatura de 1350 °C (100 °C abaixo da temperatura de sinterização), permanecendo nesta temperatura máxima por 10 minutos. Tal procedimento foi escolhido por promover ótima “evidenciação” dos contornos de grãos

sem possibilitar intensa difusão de átomos ou mudanças de fases como observado por [65].

A microscopia de força atômica, no modo de contato intermitente (ar) com frequência de vibração da haste de 40 Hz, foi realizada para avaliar o efeito dos tratamentos experimentais na superfície da zircônia e foram obtidas 5 imagens de 5 μm X 5 μm de cada grupo experimental.

4.3.1. Desvio médio aritmético de rugosidade (R_a)

Os valores médios de rugosidade superficial das imagens obtidas pela análise AFM através do parâmetro desvio médio aritmético (R_a), foram obtidos utilizando-se a ferramenta *Statistical Quantities* do programa Gwyddion que segue as normas ASME B46.1-1995, ASME B46.1-1985, ISO 4287-1997, ISO 4287/1-1997 para cálculo do valor médio de R_a .

4.3.2. Simetria (R_{sk})

Outro parâmetro analisado foi a simetria (R_{sk}) do perfil de alturas. O valor de R_{sk} também foi obtido com a ferramenta *Statistical Quantities* do programa Gwyddion e é um valor adimensional utilizado para verificar se há uma predominância de picos ou vales no perfil da superfície.

4.3.3. Variação de área

Além dos parâmetros de rugosidade, a imagem AFM foi utilizada para cálculo da área de superfície. Como o comprimento e largura da área linear projetada (A_{Proj}) é conhecido (5 μm x 5 μm) tal área foi definida como 25 μm^2 . Já a área total da superfície analisada (A_{Rel}) foi calculada através do perfil de variações de altura da superfície obtido com a imagem AFM pelo software de análise de dados AFM Gwyddion seguindo o método do esquema de triangulação [48]. Valores da diferença entre as duas áreas em μm^2 de cada imagem foram obtidos ($A_{Rel} - A_{Proj}$) e divididos por 25 e multiplicado por 100 como demonstrado na Equação 6. As diferenças na área das 5

imagens obtidas foram tabuladas como valores médios percentuais de aumento de área para cada grupo experimental.

4.4. Difração de raios X (DRX)

A caracterização cristalográfica da 3Y-TZP utilizou o difratômetro de raios X (DRX) Shimadzu modelo XED 6000, com radiação $\text{CuK}\alpha$ monocromática, ($\lambda = 0.154$ nm). Foi feita varredura de 10° até 80° , com passo de 0.02° e duração de 1,5 s por passo [66].

O objetivo do uso da análise de difração de Raios X foi verificar quais eram as diferentes fases cristalinas presentes no corpo de prova tanto do grupo controle (sem tratamento) quanto nos demais grupos estudados. Os difratogramas obtidos por DRX foram analisados comparando-se os valores da distância interplanar obtidos com valores e dados da estrutura do cristal contidos na base de dados de estrutura de cristais inorgânicos (*Inorganic Crystal Structure Data Base – ICSD*).

A análise quantitativa de fases monoclinica e tetragonal presentes foi efetuada pelo método Rietveld [42,65,66] utilizando o programa Topas Academic [67].

4.5. Ensaio mecânico de tenacidade à fratura

4.5.1. Confecção do corpo de prova

Para avaliar a qualidade da união adesiva, foi obtido valor médio de tenacidade à fratura através do K_{IC} que é o fator de intensidade de tensões no modo de abertura tipo I (tensão aplicada normal ao plano da trinca).

Como tanto a 3Y-TZP quanto o cimento resinoso são materiais que praticamente não apresentam deformação plástica significativa antes da fratura, foi proposto obter o valor mínimo crítico do fator de intensidade de tensões, o K_{IC} no regime linear elástico considerando o estado plano de deformação (*plane strain*) seguindo a norma da *American Society for Testing and Materials* (ASTM E 399-90) [63].

O corpo de prova padrão descrito na ASTM E 399-90 e que foi utilizado neste estudo é o compacto de tração (C(T)), com as dimensões mostradas na Figura 8, onde todos os valores estão em milímetros.

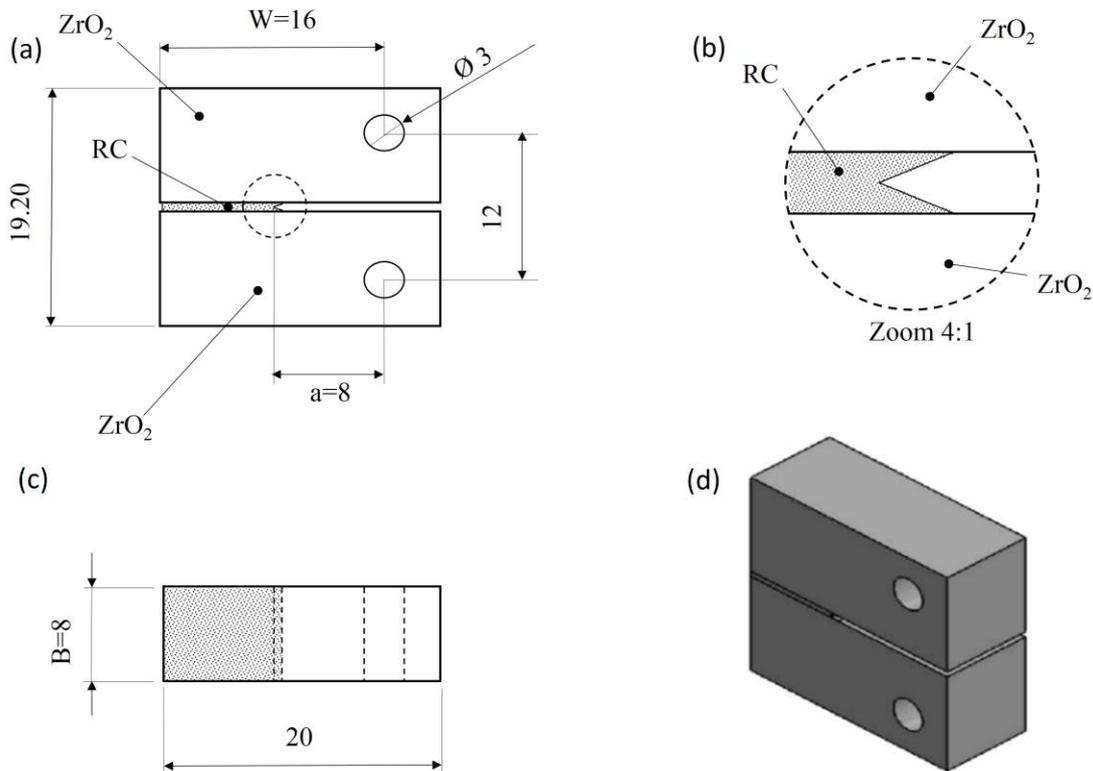


Figura 8- Representação gráfica do corpo de prova do tipo C(T) modificado

Como apresentado na Figura 8 (a), o corpo de prova possui 16 mm de comprimento linear (W) e 8 mm de entalhe (a), observam-se ainda orifícios de 3 mm de diâmetro pelos quais o corpo de prova foi preso durante o teste de tração. Em (b) temos a região de entalhe em destaque na qual RC é a camada de cimento resinoso, na Figura 8 (c) é apresentada visão da área adesiva com destaque para a espessura do corpo de prova (B) de 8 mm e em (d) está representado o corpo de prova após cimentação das duas partes de cerâmica.

Foram separados 20 blocos cerâmicos para cada grupo, que após tratamento de superfície adequado, foram submetidos ao procedimento de cimentação das duas partes para formarem então o conjunto de 10 corpos de prova de cada grupo ($N=10$).

Para a confecção do entalhe no corpo de prova, foi colocado como espaçador uma lâmina de Gillette® cortada exatamente na largura do corpo de prova. Tal lâmina foi selecionada por formar na sua ponta um ângulo de 60° (entalhe tipo Chevron) e ter espessura mínima de 0,09 mm aferida com relógio comparador digital Mitutoyo Absolute, como demonstrado na Figura 9.



Figura 9- Relógio comparador digital Mitutoyo Absolute.

A criação do entalhe a partir do uso de espaçador – que moldou o cimento resinoso no formato do entalhe tipo Chevron (60°) – foi escolhida com a intenção de minimizar a variabilidade dos resultados entre os corpos de prova, além de evitar tensões interfaciais residuais ou até mesmo trincas que poderiam ser criadas caso um entalhe fosse introduzido por corte na interface [31].

Não houve pré-trinca por fadiga e o entalhe formado pelo espaçador usado (dentro da camada de cimento) entre as duas metades do corpo de prova formou a trinca inicial.

Por ser um corpo de prova C(T) modificado (dimensões reduzidas) não foi possível o uso de extensômetro de fratura (“clip-gage”). O deslocamento do travessão da máquina foi plotado no eixo X do gráfico tensão X deformação, no lugar dos valores de abertura da boca do entalhe.

A superfície adesiva teve seção quadrada com 8 mm de lado – como demonstrado na Figura 8 (c) – e área de 64 mm². Para evitar que houvesse união entre as superfícies do entalhe e o espaçador, o conjunto foi isolado com fina camada de vaselina sólida.

As Tabelas 4 e 5 apresentam a composição química das pastas base e catalizadora do cimento Rely-X U200.

Tabela 4- Composição da pasta catalizadora do cimento resinoso autoadesivo (Rely-X U200). Dados fornecidos pelo fabricante

Ingrediente (catalizador)	% por massa
Pó de vidro com superfície modificada com 2-propenóico, 2 metil-3-(trimetoxissilil) propílico.	50-70
Dimetacrilato substituída.	20-30
P-Toluenosulfonato de sódio.	< 5
Ácido 2-propanóico, 2-metil[(3-metoxipropil)imino]di-2,1-etanodiil éster.	< 2
Amina metacrilada.	< 0.5
Hidróxido de cálcio.	< 2
1,12-Dodecano dimetacrilato.	< 5
Sílica tratada de silano.	< 5
2,4,6(1H,3H,5H) Pirimidinetriona, 5-fenil-1-(fenilmetil) sal de cálcio (2:1)	< 5

Dióxido de titânio	< 0.5
--------------------	-------

Tabela 5- Composição da pasta base do cimento resinoso autoadesivo (Rely-X U200), dados fornecidos pelo fabricante

Ingrediente (pasta base)	% por massa
Pó de vidro com superfície modificada com 2-propenóico, 2 metil-3-(trimetoxissilil) propílico e feniltrimetoxi silano	45-55
2-Ácido propenóico, 2-metil-,1,1' - [1- (hidroximetil) -1,2-etanodiil] éster.	20-30
Dimetacrilato de trietilenoglicol (TEGDMA).	10-20
Sílica tratada por silano.	1-10
Persulfato de sódio.	< 3
Óxidos de vidro químico (não fibrosos).	< 3
Terc-butil 3,5,5-trimetil peroxihexanoato.	< 0,5
2,4,6(1H,3H,5H) Pirimidinetriona, 5-fenil-1- (fenilmetil) sal de cálcio (2:1).	< 5
Dióxido de titânio.	< 0.5

O cimento resinoso autocondicionante Rely-X U200 (3M-ESPE Dental, St. Paul, MN, USA), com número de lote 1518200193, foi utilizado por ser indicado para cimentação de próteses de zircônia e possuir os monômeros 2-Ácido propenóico, 2-metil-,1,1' - [1-(hidroximetil)-1,2-etanodiil] éster, que possibilitam união química entre esses monômeros éster fosfatados e os grupos de hidroxilas presentes na superfície da zircônia.

O cimento Rely-X U200 é apresentado em forma pasta-pasta com sistema clicker que possibilita a proporção exata de quantidades das pastas base e ativadora.

Para cimentação de cada corpo de prova, uma porção de cimento foi manipulada em temperatura ambiente, na faixa de 21 °C a 25 °C. As pastas foram misturadas

durante 20 segundos e depositada camada fina na região adesiva (previamente delimitada) em cada face das duas metades dos corpos de prova (CP).

Então, uma metade do CP com o espaçador posicionado, foi colocada em um molde bipartido de acrílico transparente que permitiu a padronização (espacial) do processo de cimentação. A segunda parte do CP, foi posicionada exatamente em cima da parte inferior.

O conjunto (molde e duas metades do corpo de prova já cimentados) foi levado para prensa de carga estática para que fosse assentado sob pressão constante de 40 g/cm². O corpo de prova permaneceu sob tal pressão até o final do tempo de trabalho de 6 minutos e então foi retirado do molde de acrílico e os excessos de cimento extravasados foram removidos com uso de instrumento esculpido Hollenback 3SS Duflex - SS White afiado.

Feita a remoção dos excessos, o corpo de prova foi levado à câmara de luz led UniXS (Heraeus Kulzer GmbH, Hanau, Alemanha) onde foram fotoativados por 180 segundos.

Após procedimento de cimentação, o corpo de prova foi imediatamente armazenado em água destilada em estufa a 37 °C por 24 horas antes do ensaio mecânico com finalidade de aguardar o tempo total de presa do material [23].

4.5.2. Ensaio de tenacidade à fratura.

Os ensaios de tenacidade à fratura foram realizados em máquina universal de ensaios EMIC DL 10000 no modo tração com velocidade reduzida de 0,1 mm/s (ensaio estático) e os valores em Newton (N) foram obtidos a partir de célula de carga de 500 N.

O corpo de prova foi preso à máquina de ensaios por dispositivo feito exclusivamente para uso com corpos de prova C(T) modificados, ilustrados na Figura 10.

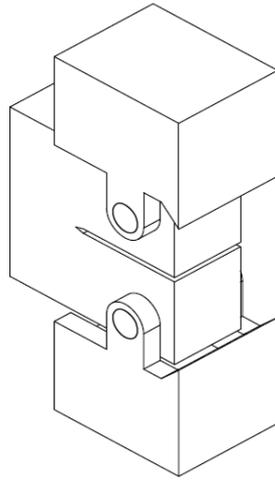


Figura 10- Montagem do corpo de prova no dispositivo de ensaio.

A Figura 11 apresenta foto do corpo de prova posicionado no dispositivo de encaixe e na máquina universal de ensaios EMIC momentos antes do início do ensaio.



Figura 11- Foto do corpo de prova montado na máquina EMIC.

Os corpos de prova foram submetidos à tração até fratura. A carga máxima registrada pela célula de carga durante o ensaio de cada corpo de prova foi registrado a partir das curvas carga X deslocamento. Para o cálculo da tenacidade à fratura (K_{IC}) para cada um dos corpos de prova de cada grupo, foram utilizados os valores de carga máxima ($P_{m\acute{a}x}$), gerados pelo ensaio de tração, C(T), em Newton, aplicados na Equação 7.

$$K_{IC} = \left(\frac{P_{m\acute{a}x}}{BW^2} \right) \times f\left(\frac{a}{W}\right) \quad \text{(Equação 7)}$$

onde, K_{IC} é a tenacidade à fratura, $P_{m\acute{a}x}$ é a carga máxima registrada durante o ensaio de tração em kN e os valores referentes à geometria dos corpos de prova são a função $f(a/W)$, obtida a partir de tabela da norma ASTM [45] e B e W são

respectivamente espessura e comprimento da área adesiva mais entalhe, do corpo de prova em cm.

Os valores de K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\sqrt{m}$) foram estimados para cada corpo de prova e a partir deles um valor médio de tenacidade à fratura para cada um dos 5 grupos experimentais foi obtido.

4.5.3. Fractografia

Após o ensaio mecânico, cada uma das superfícies de fratura foi analisada em microscópio estereoscópico para verificar o modo de fratura e presença de defeitos críticos. Além disso, as superfícies foram levadas ao microscópio eletrônico de varredura (MEV) para verificar se realmente não havia vestígios de cimento nas superfícies de cerâmica e averiguar se não realmente não ocorreram áreas de fratura na zircônia.

O modo de fratura foi classificado como Modo 1, Modo 2, Modo 3 e Modo 4 de acordo com o artigo de [32] e a revisão de literatura [29].

O modo de fratura coesiva, no caso da zona adesiva avaliada nesta tese (zircônia/cimento/zircônia), foi considerado apenas para as fraturas que viessem a ocorrer dentro da camada de cimento resinoso, visto que, fratura coesiva no substrato cerâmico indicaria clara presença de defeito crítico na zircônia – trinca pré existente, grande porosidade ou presença de segunda fase – que não tem relação com a união adesiva. Por isso, os casos em que houvesse fratura coesiva da zircônia ou os corpos de prova que viessem a sofrer desunião antes do ensaio mecânico não teriam seus valores incluídos no conjunto de dados caso tivessem ocorrido.

Uma particularidade da zona adesiva avaliada nesta tese é a presença de um único tipo de interface (zircônia/cimento) já que foram cimentadas juntas duas peças de zircônia. Com isso, o Modo 5 de fratura classificado por [32], onde a fratura começaria em uma interface (compósito/cimento) e depois passaria para a outra interface (cerâmica/cimento), não existiu. Fraturas que “cruzaram” o cimento foram classificadas como Modo 1 (adesivas) e dessa forma, o modo 5 de fratura, originalmente preconizado por Della Bona *et al.* [32] foi eliminado por não haver uma segunda interface.

A classificação dos modos de fratura utilizada nesta tese está ilustrada na Figura 12 e descrita na Tabela 6.

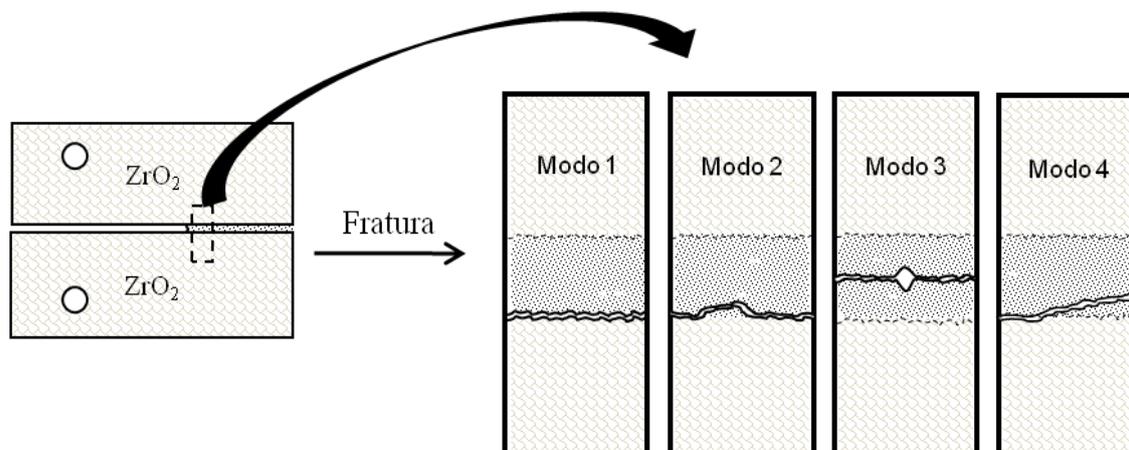


Figura 12- Modos de Fratura, adaptado de [32].

Tabela 6- Classificação dos modos de fratura adaptado, de [32]

Classificação	Descrição
Modo 1	Separação adesiva ao longo da interface zircônia-cimento resinoso.
Modo 2	A trinca inicia-se na interface zircônia-cimento resinoso, “caminha” para coesiva dentro do cimento e volta para a interface.
Modo 3	Coesiva com fratura no cimento resinoso com início da trinca em um defeito interno do cimento.
Modo 4	A trinca inicia-se na interface zircônia-cimento resinoso passando para coesiva dentro do cimento.

4.6. Análise estatística

4.6.1. Dados não paramétricos

Os valores de R_a e percentual de aumento de área foram rejeitados na hipótese de serem paramétricos (Kolmogorov–Smirnov e Levene). Por isso, foi realizada análise não paramétrica de Kruskal-Wallis que apontou diferenças entre os grupos e as

comparações de Mann-Whitney apontaram quais foram os grupos que apresentaram valores estatisticamente diferentes entre si.

4.6.2. Dados paramétricos

Os valores médios de K_{IC} para a interface adesiva na literatura odontológica seguem a distribuição normal e isto foi comprovado através dos testes de normalidade e igualdades de variância Kolmogorov–Smirnov e Levene realizados. Consequentemente, as médias de K_{IC} e respectivas variâncias foram analisadas estatisticamente com o teste paramétrico ANOVA um fator.

O teste ANOVA é utilizado quando há o interesse em testar se há diferenças entre as médias de tratamentos, ou seja, testar as hipóteses. A hipótese nula (H_0) preconiza haver igualdade de valores médios (μ) entre grupos e quando aceita, todos os tratamentos terão médias de K_{IC} iguais estatisticamente.

A análise de variância ANOVA indica, através das somas dos quadrados, as causas da variação dos valores da variável resposta. Atribui, assim, partes da variação causadas pelos tratamentos (variação entre grupos) e causas de variação baseadas no erro experimental (variação dentro do mesmo grupo).

Com a tabela ANOVA foi calculado o valor de p . Caso p encontrado fosse menor que o α atribuído para 95% de certeza estatística ($\alpha= 0,05$) a hipótese nula (valores sem diferenças estatísticas) seria rejeitada e o teste de múltiplas comparações deveria ser realizado para definir quais grupos de tratamento teriam médias de valores diferentes entre si.

Foi usado o teste de Tukey para apontar quais foram os grupos de tratamentos diferentes entre si com intervalo de confiança de 95% em caso de rejeição da hipótese nula.

O teste de Tukey se baseia na diferença mínima significativa (DMS) para testar qualquer variação entre duas médias. Para demonstrar os resultados de Tukey, letras foram atribuídas ao valor médio da variável resposta, de modo ordenado, com o maior valor, recebendo a letra A. Em seguida, comparando a diferença, entre as médias dos grupos seguintes, no caso da diferença ter sido superior ao valor de DMS, a próxima

média recebeu a letra B e caso a diferença tenha sido menor que a DMS, as médias foram consideradas iguais e receberam a mesma letra.

4.6.3. Distribuição de Weibull

A equação da distribuição de Weibull utilizada foi de dois parâmetros (escala e módulo), uma vez que, para tenacidade à fratura (K_{IC}), o terceiro parâmetro (localização), que por definição é o valor mínimo de K_{IC} – para o qual a falha não ocorra (probabilidade de falha nula) – não é conhecido. Assim, o terceiro parâmetro de Weibull (localização) foi assumido como sendo zero e a equação de Weibull de dois parâmetros (Equação 8) foi utilizada, na qual K_{IC} é a tenacidade à fratura em $MPa \cdot \sqrt{m}$ e K_0 e m são os parâmetros de Weibull.

$$F(K_{IC}) = 1 - \exp \left[- \left(\frac{K_{IC}}{K_0} \right)^m \right] \quad \text{(Equação 8)}$$

Para estimar os parâmetros da distribuição de Weibull foi utilizado o método de regressão linear. Para tal, foi realizado o rearranjo da equação de Weibull de 2 parâmetros (Equação 8) e aplicado logaritmo natural duas vezes, obtendo-se a Equação 9.

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{S} \right) \right] = m \ln K_{IC} - m \ln K_0 \quad \text{(Equação 9)}$$

Na Equação 9, S é a probabilidade de sobrevivência, dada por $\frac{1}{F(K_{IC}) - 1}$ e $\ln =$ logaritmo natural neperiano, $m =$ módulo de Weibull, $K_{IC} =$ valor de tenacidade à fratura em $MPa \cdot \sqrt{m}$ e $K_0 =$ tenacidade característica em $MPa \cdot \sqrt{m}$.

Gráficos de distribuição de Weibull foram plotados e os pontos obtidos foram linearizados com objetivo de obter a equação geral da reta de cada grupo.

Para determinar os parâmetros de Weibull (m e K_0), a Equação 9 foi relacionada com a equação geral da reta e assim m de cada grupo foi determinado a partir do valor do coeficiente angular da reta obtida pela distribuição de Weibull do grupo em questão.

O coeficiente linear da reta é $-m \ln K_0$. Assim, o fator de escala K_0 foi determinado a partir do coeficiente linear B da reta através da Equação 10:

$$-m \ln K_0 = B \quad (\text{Equação 10})$$

onde, \ln = logaritmo natural neperiano, m = módulo de Weibull, K_0 = tenacidade característica em $\text{MPa} \cdot \sqrt{m}$ e B = coeficiente linear da reta formada a partir do gráfico de distribuição de Weibull. Isolando-se o termo K_0 (parâmetro de escala de Weibull) na Equação 10, foi obtida a Equação 11 com a qual o valor do parâmetro escala de Weibull foi determinado.

$$K_0 = e^{-(B/m)} \quad (\text{Equação 11})$$

Para calcular a probabilidade de sobrevivência das amostras foi aplicada a Equação 12 substituindo os valores de módulo e escala de Weibull, obtidos pela reta formada a partir dos gráficos de distribuição de Weibull de cada grupo.

$$S = \exp \left[- \left(\frac{K_{IC}}{K_0} \right)^m \right] \quad (\text{Equação 12})$$

A partir dos valores de módulo e tenacidade característica e de probabilidade de falha e sobrevivência foram plotados gráficos para avaliação de confiabilidade e qualidade da união adesiva.

5. Resultados e Discussão

5.1. Microscopia de força atômica (AFM)

Imagens obtidas por microscopia de força atômica representativas de cada um dos grupos experimentais são apresentadas nas Figuras 13 e 14 e os valores de desvio médio aritmético (R_a) em nanômetro para os grupos experimentais são apresentados na Tabela 7, juntamente com o resultado da análise não paramétrica de Kruskal-Wallis para o parâmetro R_a – obtido pela análise AFM – que apontou diferença entre pelo menos um valor de R_a de algum grupo experimental em relação aos demais. Com o nível de significância de 95% ($\alpha = 0,05$) o valor de p foi de 0,001188, então o teste de comparações de Mann-Whitney foi realizado e apontou, com 95% de confiança, que apenas os valores de R_a médios do G2 e G4 eram estatisticamente semelhantes.

Tabela 7 - Valores de R_a , para cada grupo, seguido do valor de desvio padrão e resultados da estatística de Mann-Whitney. Grupos com mesma letra maiúscula na coluna de Mann-Whitney apresentam valores de R_a médios estatisticamente iguais ($\alpha = 0,05$).

Grupos	Média R_a (nm)	Desvio Padrão	Mann-Whitney
G1 (controle)	4,4	0,1	D
G2 (SIE)	27,4	1,0	B
G3 (HIM)	5,7	0,3	C
G4 (ácido)	23,4	3,0	B
G5 (jateado)	128,6	27,3	A

Os valores médios de R_a estatisticamente diferentes ($\alpha = 0,05$) encontrados nos grupos 1 (controle) e grupo 3 mostram que a permanência da zircônia por 3 minutos à temperatura de 750 °C foi capaz de alterar, de forma estatisticamente significativa, a rugosidade superficial da amostra. Com isso é possível definir que com ataque térmico – a que foram submetidos todos os grupos após o polimento – apesar de ter promovido evidenciação dos grãos da zircônia, não foi suficiente para que a geometria de equilíbrio térmico da região intergranular fosse alcançada.

O grupo G5 (jateado) sofreu formação de rugosidades na escala micrométrica ($R_a = 128,6$ nm) que resultou no maior valor de R_a dentre os grupos. Porém, estudo

prévio relatado na literatura [23] destacou que o efeito do jateamento na superfície da zircônia pode ser diferente de acordo com a marca comercial da zircônia analisada, como observaram os autores ao avaliar três marcas diferentes de 3Y-TZP (LavaTM, Cercon[®] e Aadvia Zr) e obter valores mínimos de rugosidade com o jateamento com alumina, para uma das marcas (LavaTM), valores esses estatisticamente semelhantes aos do grupo sem tratamento. Já o grupo tratado com SIE no mesmo estudo, foi eficaz de promover aumento na rugosidade, independente da marca comercial da zircônia.

Os dados de rugosidade média dos grupos 2 (SIE) e 4 estão de acordo com encontrados na literatura, apontando para aumento na rugosidade na escala manométrica, tanto com a técnica do SIE quanto com o uso do ácido fluorídrico [23]. Tais autores encontraram resultados com valores médios de R_a de 26,02 nm para a zircônia após SIE. Esses valores são próximos aos valores encontrados nesta tese para o G2 (27,4 nm). Porém, Casucci *et al.* [23] não analisaram o efeito do ácido fluorídrico isoladamente na superfície da zircônia como foi feito no grupo 4 desta tese.

Os tratamentos de superfície dos grupos G2 e G4 resultaram em rugosidades na escala nanométrica, com médias estatisticamente iguais de R_a . Porém, com o valor numérico de R_a apenas, não é possível avaliar a existência de diferenças entre os padrões de ataque dos tratamentos, ou seja, a rugosidade média não é suficiente para diferenciar os tipos de interação dos tratamentos com a superfície da zircônia uma vez que segundo Bhushan [49], o parâmetro R_a é insensível à frequência e forma das rugosidades.

Para fornecer mais dados à avaliação e caracterização das superfícies estudadas, foram obtidas imagens em três dimensões das superfícies de zircônia de cada grupo. As imagens em 3D da Figura 13 na coluna A são representativas da superfície de cada grupo de tratamento e mostram claramente a diferença entre as rugosidades médias obtidas com o parâmetro R_a .

Em Casucci *et al.* [23] a avaliação das imagens de MEV obtidas pelos autores mostrou que, ao menos em duas marcas comerciais, o tratamento SIE promoveu alargamento da região intergranular na escala nanométrica, resultando em uma superfície com rugosidade homogênea e bem distribuída. Já o tratamento com solução ácida aquecida promoveu a formação de poros e micro espaçamentos sem, porém, promover o alargamento dos contornos de grãos.

Pela comparação das imagens da Figura 13 (A) e (B) pode-se concluir que o mesmo padrão aconteceu com a zircônia Ceramill Zi, nos grupos G2 (SIE) e G4 (ácido) do presente trabalho.

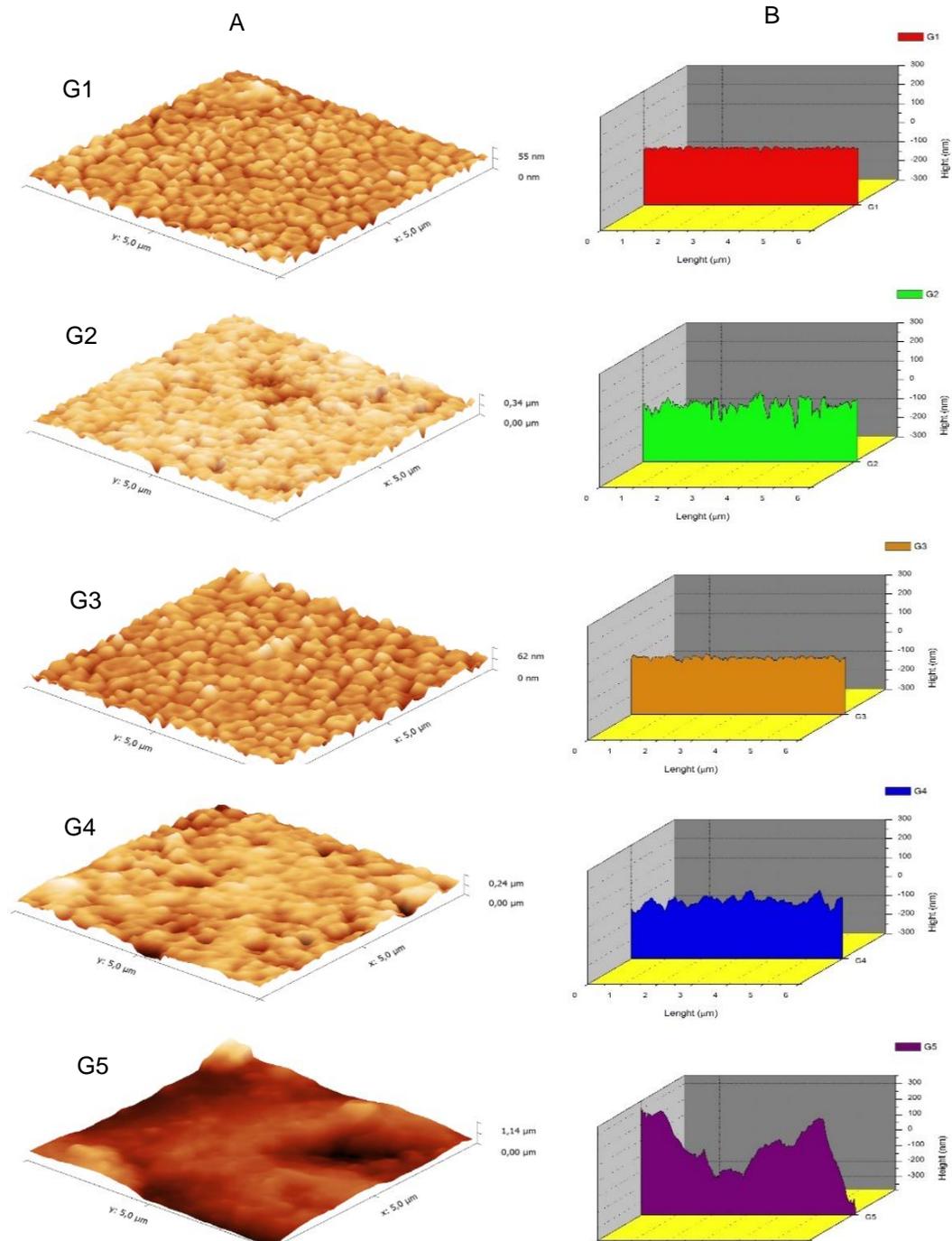


Figura 13 Imagens de microscopia de força atômica dos grupos experimentais. Sendo, Coluna A imagens 3D e coluna B traçado dos perfis das alturas do relevo superficial dos grupos.

O tratamento com SIE efetivamente promoveu um maior aprofundamento da região intergranular, como é visto na coluna A da Figura 14, na qual a imagem do G2 tem maior definição dos contornos de grãos em relação à imagem do G4 (ataque ácido), na qual há uma superfície mais suavizada, apesar de mesmo valor de R_a .

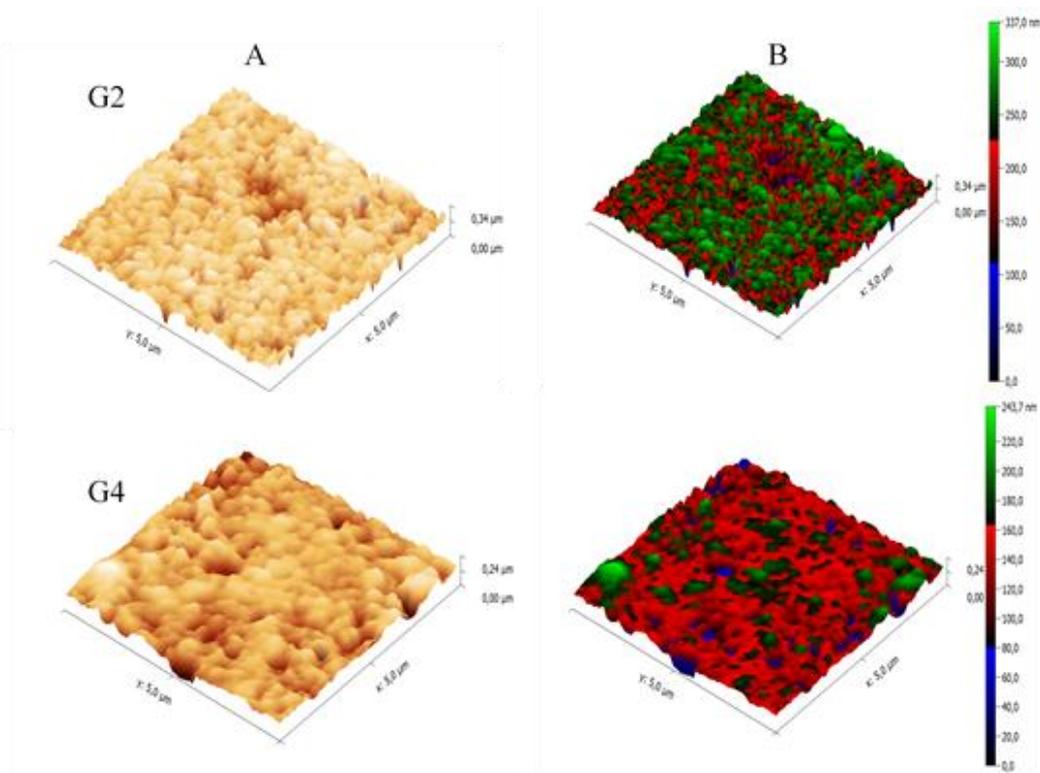


Figura 14 Imagens 3D obtidas a partir de AFM dos grupos G2 e G4. Na coluna A detalhes do relevo de alturas (tons mais claros valores maiores) e na coluna B alturas maiores cor verde, intermediários em vermelho e menores em azul.

Ainda na Figura 14, na coluna B – na qual a imagem em 3d foi colorida por 3 cores distintas setorizando diferentes faixas de valores de altura dos pontos da superfície – nota-se, claramente, que no G2 (SIE) há um predomínio da cor verde que engloba alturas entre 220 nm e 337 nm, representando preservação de regiões intragranulares (mais altas). Já no G4, há o predomínio da cor vermelha que corresponde a regiões de valores intermediários de altura entre 100 e 160 nm. Tal achado explicita a diferença no efeito dos dois tratamentos (G2 e G4) na superfície da zircônia e corrobora com os

valores de aumento de área de superfície tão distintos encontrados para os grupos 2 e 4, como será demonstrado na seção 5.3 no texto.

O R_a , assim como outros parâmetros de altura (amplitude), quando usados isoladamente não são suficientes para avaliar, de forma segura, se realmente o aumento da rugosidade da superfície observado e medido foi originado principalmente pelo aumento da profundidade da reentrância nos contornos de grão. Isso impossibilita a caracterização completa da causa da variação na rugosidade quando apenas o parâmetro R_a é analisado [49].

5.2. Simetria do perfil de alturas (R_{sk})

Para verificar a natureza da rugosidade formada, foi necessário também, o uso de parâmetro de terceira ordem – simetria (Skew) – com o qual foi possível caracterizar a natureza da fonte de alterações da rugosidade média da superfície. O parâmetro simetria (R_{sk}) é uma medida da variação do perfil em relação a sua linha média.

Para averiguar se os valores de R_a estão relacionados com predomínio de formação de rugosidades do tipo reentrâncias (vales) ou saliências (picos), foram obtidos os valores de simetria dos perfis de cada uma das imagens. Os resultados médios de simetria (R_{sk}) e desvio padrão para cada grupo são apresentados na Tabela 8.

Tabela 8- Resultados de Simetria (R_{sk})

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
R_{sk} (DP)	-0,6 (0,3)	-0,9 (0,4)	-0,7 (0,4)	-0,9 (0,5)	0,0 (0,6)

Todos os grupos com exceção do G5 (jateado) apresentaram valores negativos de R_{sk} indicando a presença de reentrâncias e poros como a fonte majoritária de rugosidades superficiais. Já os valores maiores de R_{sk} (em módulo) dos grupos 2 e 4 apontam para uma tendência maior de presença de vales no perfil desses grupos em relação aos demais grupos inclusive com relação ao grupo 5 que apresentou valores muito maiores de rugosidade superficial com simetria nula, o que demonstra que o

jateamento causou uma maior rugosidade, porém com simetria (distribuição homogênea) de reentrâncias e sobressaltos no relevo da zircônia.

5.3. Aumento percentual de área superficial

Com relação ao aumento de área superficial, foram calculados valores médios de porcentagem de aumento de área, em relação à área linear (área da imagem projetada $5 \mu\text{m} \times 5 \mu\text{m}$) da região avaliada. Os resultados são exibidos na Tabela 9.

Tabela 9- Valores médios de variação de área em porcentagem (área %) com desvio padrão (DP) e estatística de Mann-Whitney (MW), na qual, letras iguais em linha representam igualdade estatística entre as médias.

Grupos	Aumento de área	Desvio Padrão	Mann-Whitney
G1 (controle)	1,9%	0,1	C
G2 (SIE)	31,2%	4,3	A
G3 (HIM)	2,2%	0,4	C
G4 (ácido)	13,5%	5,5	B
G5 (jateado)	23,5%	7,4	A

A estatística não paramétrica de Kruskal-Wallis encontrou diferenças entre o percentual médio de aumento de área de, pelo menos, um grupo amostral em relação aos demais. Foi realizado, em seguida, o teste de Mann-Whitney com 95% de confiança estatística, que revelou igualdade de médias apenas entre G1 e G3 e entre o G2 e G5.

Os valores de variação de área superficial apontam para uma interessante igualdade de valores entre os grupos 2 e 5. Ambos G2 e G5 apresentam valores semelhantes de aumento na área (31% e 26% respectivamente), porém tais grupos têm grande diferença em relação ao valor de rugosidade média G2 ($R_a = 27,4 \text{ nm}$) e G5 ($R_a = 128,6 \text{ nm}$). Isso baseia-se no fato de que R_a avalia os desvios médios das alturas em relação a uma linha média. Assim, R_a é insensível tanto a forma quanto a frequência dos picos e vales [49].

Dessa forma, embora o G2, como visto na Figura 12 (B), tenha apresentado a formação de vales profundos e estreitos e também maior frequência espacial de ocorrência das reentrâncias dentre todos os grupos avaliados, a forma e frequência

dessas reentrâncias criadas, apesar de terem contribuído para efetivamente aumentar a área de superfície, não participam do cálculo do R_a [49,68].

Outra observação a respeito da discrepância entre os valores de R_a e de aumento de área ocorreu entre os grupos G2 e G4. O G2 (SIE) e G4 (ácido) têm o valor de R_a muito próximos e estatisticamente semelhantes, porém o aumento de área proporcionado pelo G2 (31%) é maior que o valor obtido pelo G4 (13%). A maior área superficial do espécime submetido ao tratamento SIE pode ser observada na Figura 15, na qual o perfil traçado na superfície do G2 apresenta reentrâncias em maior quantidade, além de serem mais profundas que as encontradas no perfil do G4.

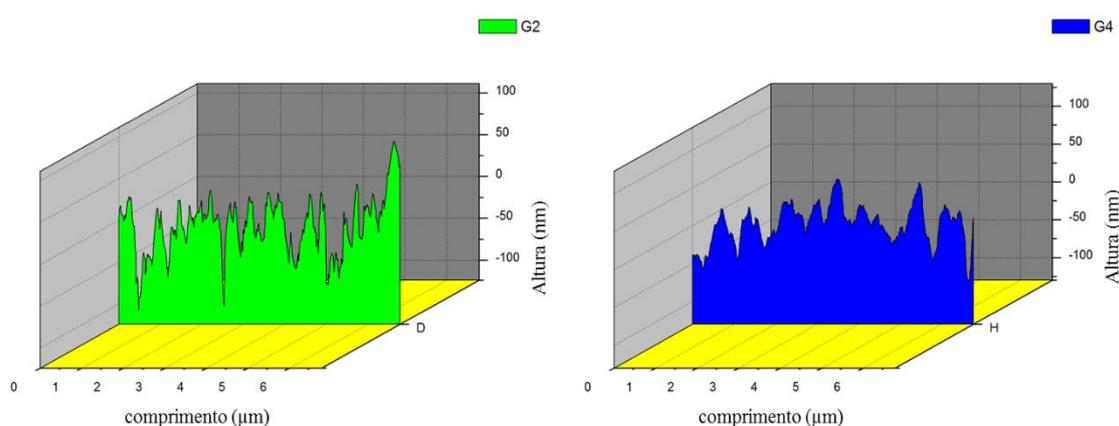


Figura 15- Perfil traçado de alturas do G2 e do G4.

Tal aumento na área superficial do G2 também pode estar ligado à melhor qualidade adesiva dessa superfície, como sugerido em estudos anteriores [23].

5.4. Difração de raios X

Os difratogramas de cada um dos grupos experimentais estão apresentados na Figura 16 onde em m ($\bar{1}11$), de acordo com a ficha ICSD 01-083-0944, localiza-se o pico mais intenso referente à fase monoclinica.

Nenhum grupo de tratamento avaliado consistiu em 100% de fase tetragonal, e picos detectáveis da fase monoclinica foram observados para toda a amostra inclusive no G1 (controle).

Era esperado um aumento de teor de fase monoclinica em torno de 5,16%, como obtido por [24], para o G5 (jateado), em comparação ao grupo controle. Porém os resultados expostos na Figura 16 revelam valor total de teor monoclinico após o jateamento de 4,3% de cristais transformados, para o G5. Além disso, não há aumento de percentual de grãos transformados em relação ao grupo controle (G1).

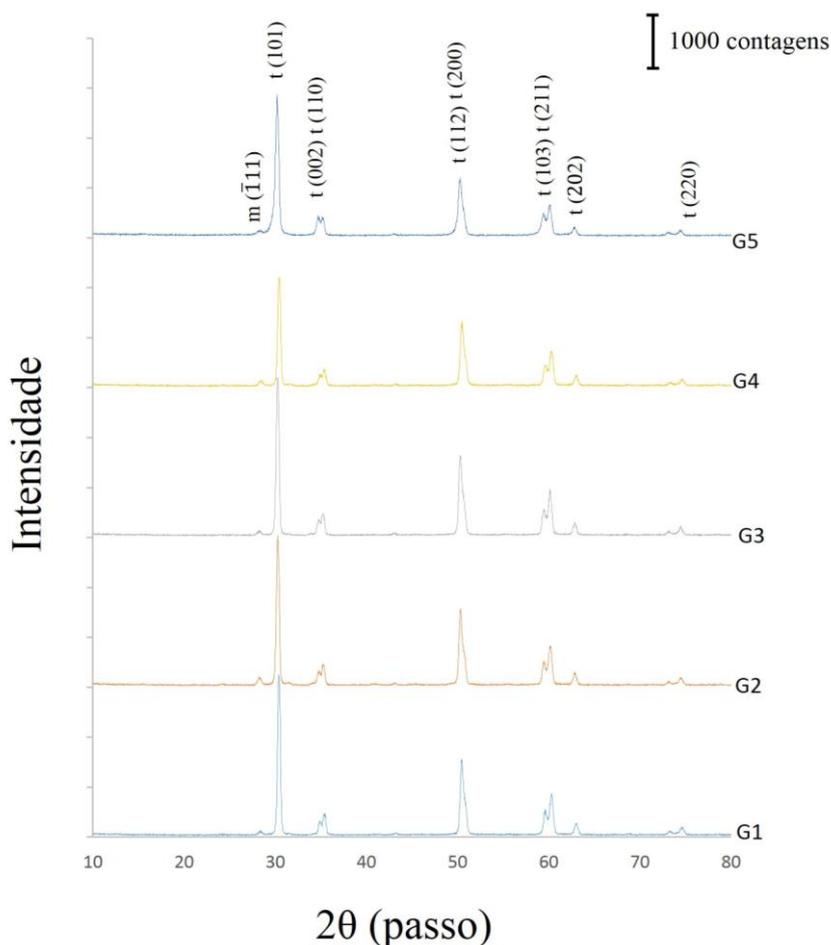


Figura 16- Difrátogramas de cada grupo experimental. Picos das fases monoclinica e tetragonal identificados respectivamente com as fichas ICSD 01-083-0944 e ICSD 04-016-1792.

Tabela 10- Resultado DRX de teor monoclinico (% massa) pelo método Rietveld.

	Grupo 1	Grupo 2	Grupo 3	Grupo 4	Grupo 5
Teor monoclinico	4,2%	8,4%	4,6%	8,1%	4,3%

Sendo assim, os tratamentos dos grupos G1, G3 e G5 não levaram à mudança de fase na superfície da zircônia.

Já os grupos G2 e G4 apresentaram 8,4% e 8,1% de grãos transformados para monoclinico na sua superfície. Na prática, como no grupo controle já havia presença de 4,2% de fase monoclinica, os tratamentos G2 e G4 proporcionaram aumento em torno de 4% de teor monoclinico.

O maior teor de fase monoclinica para G2 e G4 está associado com a exposição ao ácido fluorídrico (HF) e ao meio aquoso. De fato, o HF induz ao aumento na porcentagem do teor da fase monoclinica na superfície da Y-TZP, que é explicado pelas diferenças na cinética de dissolução de óxido de ítrio e óxido de zircônio quando expostos ao HF. O HF ataca preferencialmente o óxido de ítrio diminuindo a quantidade de ítrio dentro de cristais tetragonais Y-TZP que dessa forma, tornam-se menos estáveis na fase tetragonal, levando à transformação para monoclinico [69,70].

Além disso, o meio aquoso ao qual foram expostos os espécimes do G2 e G4 por 50 minutos, em cuba ultrassônica, durante seus respectivos tratamentos pode ter contribuído para o aumento no teor monoclinico. A presença de água é o principal fator para a degradação da zircônia tetragonal. A reação entre a água e o óxido de ítrio dentro do grão tetragonal da Y-TZP resultará na formação de cristalitos de $Y(OH)_3$ o que desestabiliza a fase tetragonal exposta à água [8].

5.5. Mecânica da fratura

5.5.1. Tenacidade à fratura

O programa da máquina de ensaios universal EMIC DL 10000 gerou curvas carga *versus* deslocamento características de cada corpo de prova para cada um dos 5 grupos de tratamento de superfície propostos nesta tese.

A partir de tais curvas, foi criada a Figura 17 que compreende, o conjunto das dez curvas carga \times deslocamento de cada um dos cinco grupos experimentais.

Para que não houvesse sobreposição das curvas no gráfico de cada grupo, foi realizada a translação constante das curvas no eixo X (deslocamento) através do programa Origin lab 2016.

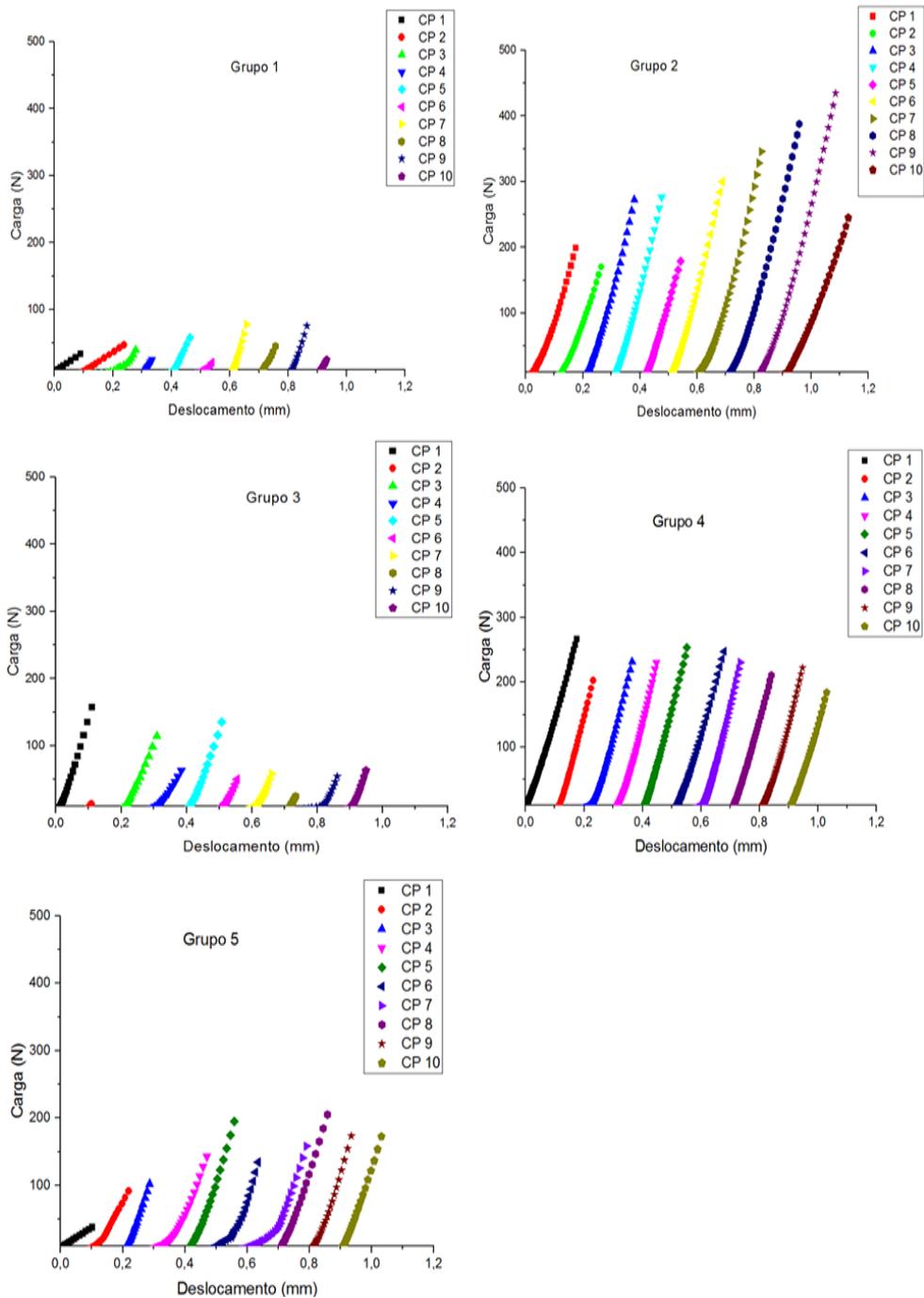


Figura 17- Curvas carga \times deslocamento dos dez corpos de prova dos grupos experimentais.

Para cálculo da tenacidade à fratura (K_{IC}), foram utilizados os valores de carga máxima ($P_{máx}$), gerados pelo ensaio de tração compacto, C(T), convertidos a kilonewton (kN). Os valores referentes à geometria dos corpos de prova foram aplicados em

centímetros. Os resultados de tenacidade à fratura são apresentados na Tabela 11 e representados graficamente na Figura 18.

Tabela 11- Valores de K_{IC} para cada corpo de prova, acompanhados de valores de médias e desvio padrão para cada grupo de tratamento

K_{IC} (MPa. \sqrt{m})	Grupo 1 (controle)	Grupo 2 (SIE)	Grupo 3 (HIM)	Grupo 4 (ácido)	Grupo 5 (Jateado)
Cp 1	0,36	1,92	1,61	2,57	0,36
Cp 2	0,47	1,72	0,14	2,01	0,90
Cp 3	0,41	2,69	1,18	2,21	0,99
Cp 4	0,27	2,71	0,62	2,26	1,40
Cp 5	0,61	1,76	1,50	2,43	1,91
Cp 6	0,22	2,96	0,50	2,45	1,39
Cp 7	0,74	3,46	0,60	2,22	1,66
Cp 8	0,51	3,77	0,27	2,02	2,00
Cp 9	0,86	4,22	0,57	2,12	1,82
Cp 10	0,28	2,40	0,61	1,77	1,72
Média	0,47	2,76	0,76	2,22	1,42
Desvio Padrão	0,21	0,86	0,50	0,24	0,52

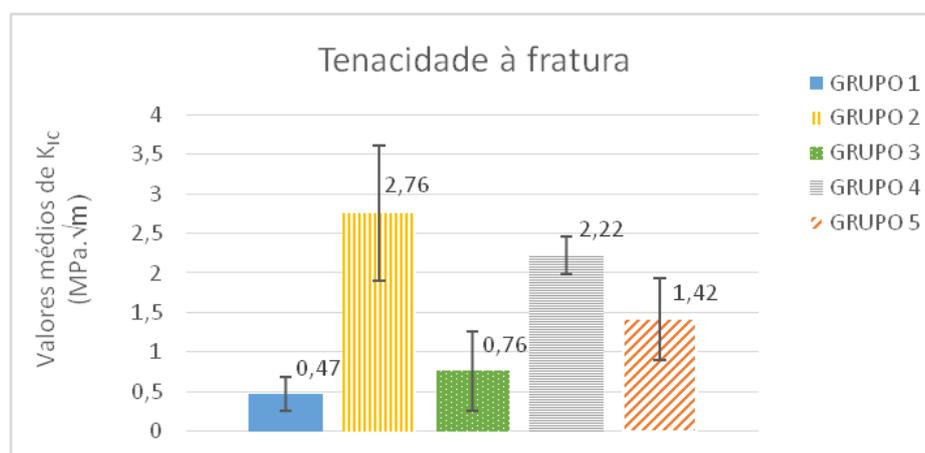


Figura 18-Gráfico dos valores médios de K_{IC} e barras de erro (desvio padrão) para cada grupo.

Analisando a Figura 18, conclui-se que, em valores médios absolutos, o G2 apresentou maior tenacidade à fratura da interface adesiva, seguido do G4 que também atingiu valores médios superiores a 2 MPa. \sqrt{m} . O G5 apresentou valores intermediários

de K_{IC} e os grupos 1 e 3 apresentaram os valores médios mais baixos de tenacidade à fratura.

Os valores médios de K_{IC} foram analisados estatisticamente com o teste ANOVA um fator, para apontar se ao menos um dos valores de tenacidade à fratura dos diferentes tratamentos de superfície avaliados, seria diferente dos demais.

Foi encontrada diferença entre as médias de K_{IC} já que, segundo a Tabela 12, o valor de p foi igual 4,57E-13 que é menor que o valor de α adotado de 0,05.

Tabela 12 Análise de Variância ANOVA um fator.

Fonte de Variação	GL	Soma dos quadrados	Média quadrática	Valor de F	Valor de p
Tratamento	4	36,89255	9,22314	33,96667	4,57E-13
Erro	45	12,21907	0,27153		
Total	49	49,11162			

O teste de TUKEY apontou os grupos de tratamentos diferentes entre si com intervalo de confiança de 95%.

Na Tabela 13 (resultados do teste de Tukey), o marcador 1 na coluna de significativo (LCL) indica haver diferenças e marcador 0 mostra que não há diferenças entre os valores de tenacidade à fratura dos pares de grupos com 95% de confiança ($\alpha=0,05$).

Tabela 13- Teste de múltiplas comparações de Tukey.

Grupos	SEM	Prob	Alpha	LCL	UCL	Diferença
G2 G1	2,286060	13,873140	0,000000	1	1,623890	2,948230
G3 G1	0,287960	1,747490	0,730810	0	-0,374210	0,950120
G3 G2	-1,998100	12,125650	0,000000	1	-2,660270	-1,335930
G4 G1	1,732890	10,516180	0,000000	1	1,070720	2,395060
G4 G2	-0,553170	3,356950	0,141410	0	-1,215340	0,109000
G4 G3	1,444930	8,768690	0,000002	1	0,782770	2,107100
G5 G1	0,941080	5,711000	0,001850	1	0,278910	1,603240
G5 G2	-1,344980	8,162140	0,000007	1	-2,007150	-0,682820
G5 G3	0,653120	3,963510	0,054860	0	-0,009050	1,315290
G5 G4	-0,791810	4,805190	0,011870	1	-1,453980	-0,129650

Com a análise estatística, concluiu-se que valores dos grupos 1 e 3, são os mais baixos e tem médias estatisticamente iguais de tenacidade à fratura. Já os valores mais altos foram obtidos com os grupos 2 e 4, como está demonstrado na Tabela 14.

Tabela 14- Resultados dos valores médios de tenacidade à fratura e desvio padrão para cada grupo de tratamento com índices da estatística de Tukey. Valores médios de K_{IC} acompanhados por letras maiúsculas iguais na coluna Tukey indicam igualdade estatística ($\alpha=0,05$) entre as médias.

Grupos	Média K_{IC} (MPa. \sqrt{m})	Desvio Padrão	Tukey
G1 (controle)	0,47	0,21	C
G2 (SIE)	2,76	0,86	A
G3 (HIM)	0,76	0,50	BC
G4 (ácido)	2,21	0,24	A
G5 (jateado)	1,41	0,52	B

5.5.2. Fractografia

Após o ensaio mecânico, cada uma das faces – da região adesiva – do corpo de prova foi analisada em microscópio estereoscópico e no microscópio eletrônico de varredura (MEV) para definir modo de fratura e presença de defeitos críticos.

Todas as amostras do G1(100%), 70% do G3 e 10% do G5, apresentaram fratura Modo 1, típica de falha adesiva na interface cimento/zircônia. A origem da fratura foi localizada sempre na interface adesiva e a trinca ou propagou sempre na mesma interface ou cruzou o cimento para a outra interface.

A Figura 19, que exemplifica o Modo 1 de fratura, evidencia que toda a camada de cimento (destacado pelas setas escuras no lado b, à direita da imagem) ficou em um dos lados da interface adesiva após a fratura.

Tal fratura adesiva (Modo 1) foi relacionada com os menores valores de tenacidade à fratura. Exemplificando, de forma clara, a fratura proveniente de falha adesiva. Tal achado está de acordo com [41] no qual os adesivos que promoveram os menores valores de tenacidade à fratura apresentaram traço de fratura inteiramente ao longo da interface adesiva ou com breve interseção na camada de compósito para depois voltar para a mesma interface.

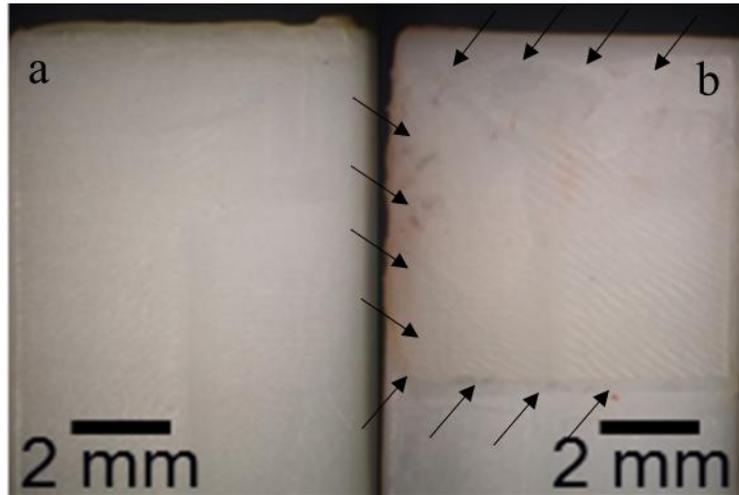


Figura 19- Microscopia estereoscópica de superfície (G1) após fratura adesiva com início e propagação da trinca, totalmente na interface.

Na Figura 19, observa-se, que na imagem do MEV a camada de cimento está restrita a uma face da interface adesiva e na outra face está apenas a zircônia (região mais clara à esquerda). Observa-se, também, que a camada de cimento apresenta aspecto uniforme de tons médios de cinza com ondulações características de marcas de fresa (destacadas pelas setas claras) da superfície de zircônia da outra face que foi “moldada” pela camada de cimento resinoso, confirmando que a fratura correu inteiramente na interface.

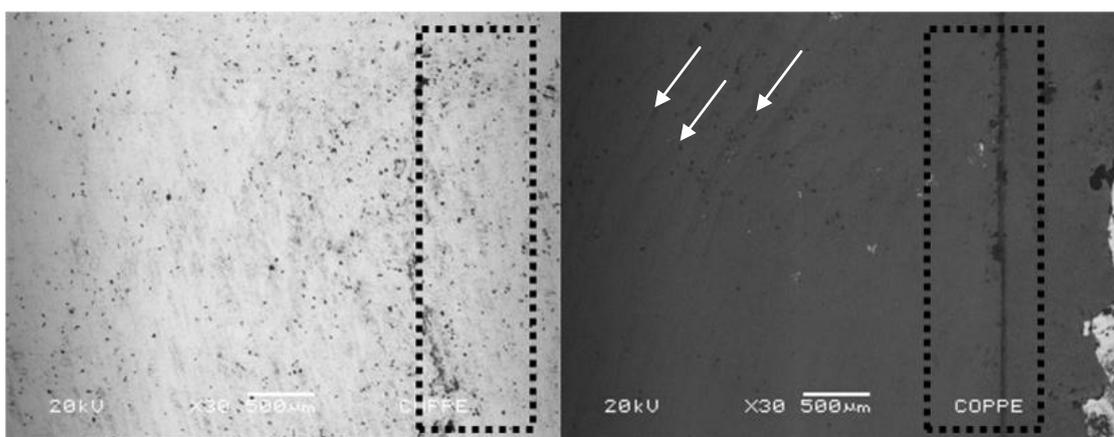


Figura 20- Fotomicrografia (MEV) das faces da região de união da Figura 19 após fratura adesiva com início e propagação da trinca totalmente na interface, o retângulo

pontilhado corresponde à área de início da trinca e as setas brancas apontam no cimento resinoso, marcas da superfície da zircônia que foram moldadas.

A Figura 21, de região de propagação catastrófica da trinca (extremidade final da área adesiva) e evidencia a passagem da trinca para a face oposta na zona adesiva sem qualquer sinal de fratura coesiva no cimento. Tal fratura é característica do tipo adesiva Modo 1.

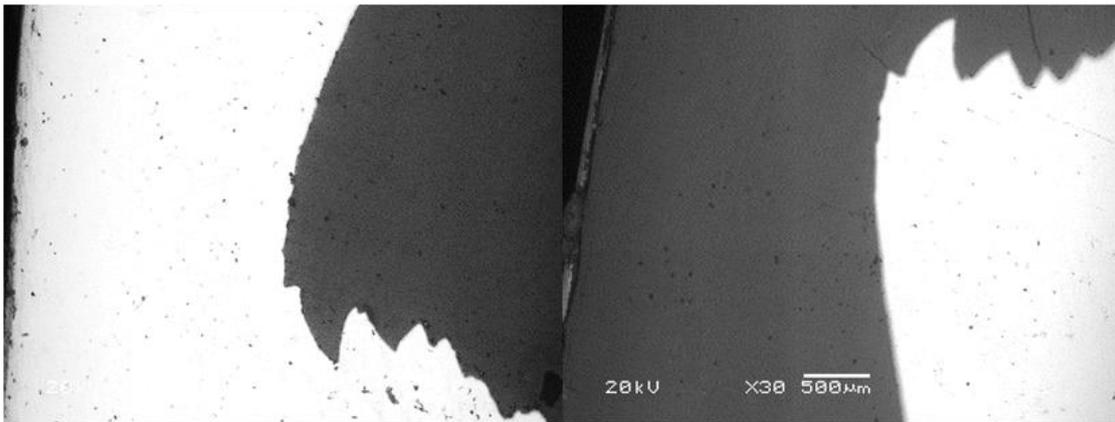


Figura 21-Imagem do MEV mostrando área de fratura adesiva sem evidência de fratura coesiva no cimento.

O Modo 2 de fratura foi característico de 90% dos corpos de prova do G5 (Jateado) e 30% do G3 (tratamento térmico) apresentando valores médios de tenacidade à fratura sempre em torno de $1 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$, o que está de acordo com os dados [30] que correlacionou tanto as fraturas ocorridas no Modo 2 quanto no Modo 1, com os materiais que promoveram os menores valores de tenacidade à fratura.

A Figura 22 representa áreas de fratura adesiva Modo 2 que apresentou início em um lado da interface e em breves momentos a trinca atravessou a camada de cimento (coesiva) e propagou no lado oposto da interface. Conseqüentemente, na Figura 22 (b) destacam-se os locais onde pode ser observado o cimento resinoso de um lado e a área de zircônia na face espelhada exposta.

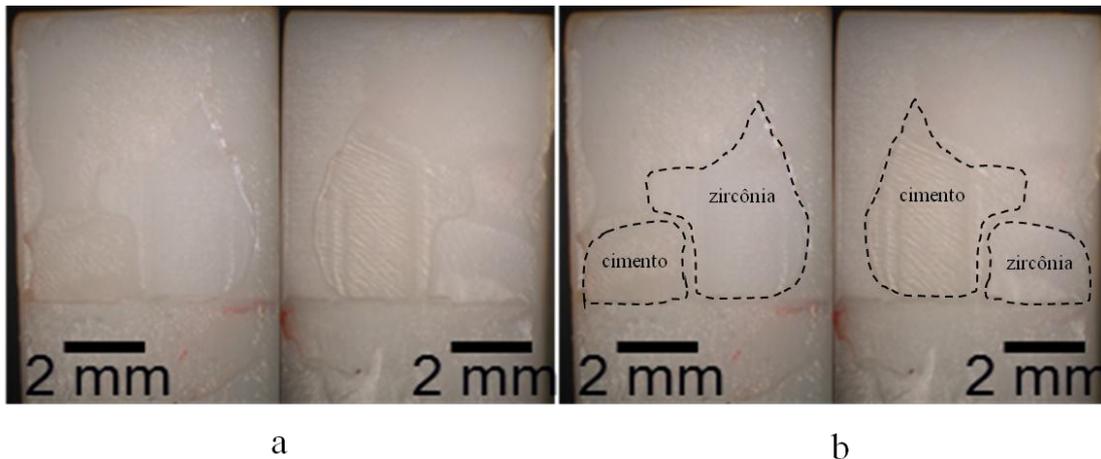


Figura 22- Imagem de microscopia estereoscópica de superfície característica de fratura adesiva Modo 2, com metade da fratura ocorrida em uma interface e outra metade na interface oposta. Em (a) está a imagem sem intervenção e em (b) as áreas de cimento e cerâmica foram destacadas com desenho de linha tracejada delimitando-as.

As Figuras 23 e 24 são fotomicrografias da Figura 22 – típicas dos corpos de prova com falha adesiva do Modo 2 – e mostram que no ponto inicial, a fratura propagou em uma pequena região dentro da camada do cimento resinoso – fratura coesiva nas bordas do cimento – apontando que houve resistência do cimento resinoso no ponto de início da trinca. Isto provavelmente contribuiu para a maior tenacidade à fratura desses corpos de prova em relação aos corpos de prova que apresentaram fratura do Modo 1.

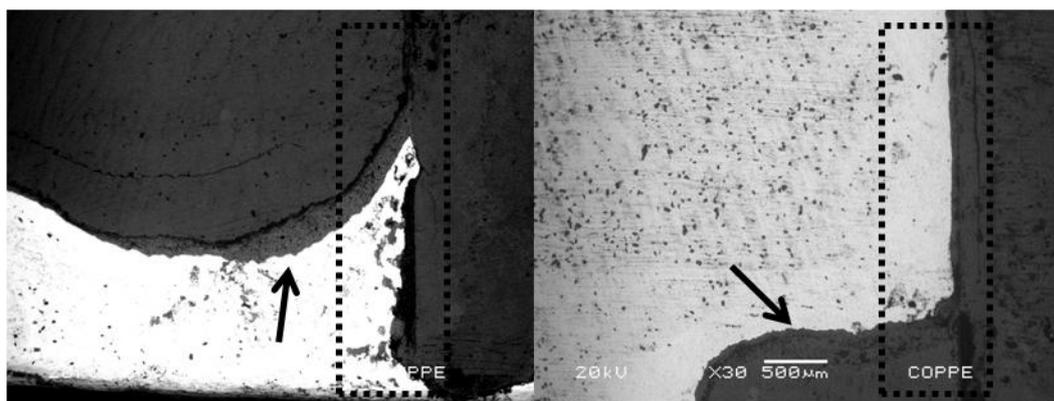


Figura 23-Imagem MEV mostrando área de fratura adesiva com evidência de fratura coesiva nas bordas da camada de cimento resinoso (seta pretas) em corpo de prova do G3. O retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca.

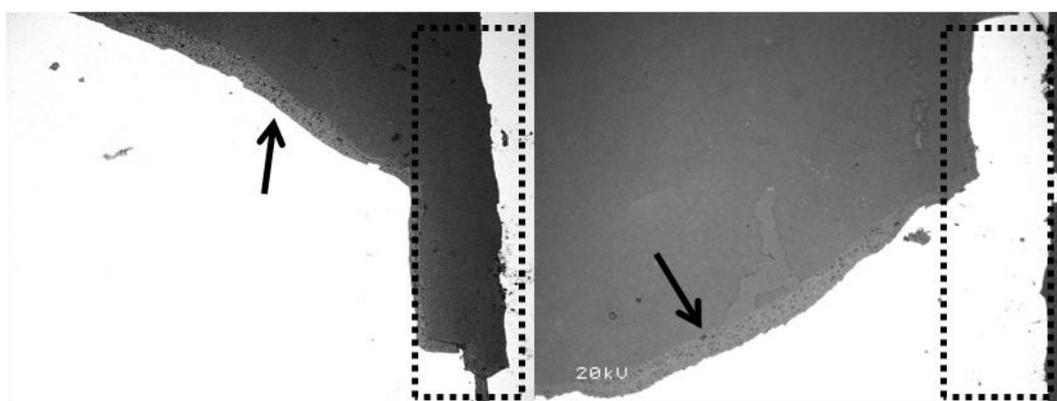


Figura 24-Imagem do MEV mostrando área de fratura adesiva com evidência de fratura coesiva nas bordas da camada de cimento resinoso (seta preta) em corpo de prova do G5. O retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca.

As fraturas do Modo 2, encontradas na maioria das superfícies dos corpos de prova do G5 e em 3 superfícies da G3, foram também classificadas como falhas adesivas já que, claramente o elo mais fraco da união adesiva foi a interface zircônia/cimento resinoso.

Os menores valores de tenacidade a fratura encontrados para o G1 e G3 estão de acordo com Elsaka [71] que afirma que a superfície da zircônia sem tratamento é uma estrutura relativamente inerte, com baixas molhabilidade e energia de superfície e por

isso não é capaz de promover altos valores de união adesiva na ausência de tratamento superficial adequado.

Os dois grupos com os mais altos valores de tenacidade à fratura (G2 e G4), além de também apresentarem início de trinca na região adesiva (validando o ensaio mecânico e os valores de K_{IC} obtidos), mostraram que a trinca após propagar por pequena região na interface, desviou para dentro da camada de cimento e assim permaneceu o restante do trajeto. Achado semelhante foi reportado por De Munck *et al.* [30], quando avaliaram tenacidade à fratura da união dentina/resina compósita.

Assim como De Munck *et al.* [30], nesta tese, a falha do tipo mista com início na interface e propagação coesiva dentro do material mais frágil (cimento) foi característica dos grupos com maiores valores de tenacidade à fratura alcançados (G2 e G4).

Nas fotos da Figura 25 há, no lado (a) da imagem, pequena área de início de trinca na região adesiva (seta) e no lado b, da mesma imagem, está representada a mesma região de fratura adesiva contornada com linha tracejada para melhor visualização.

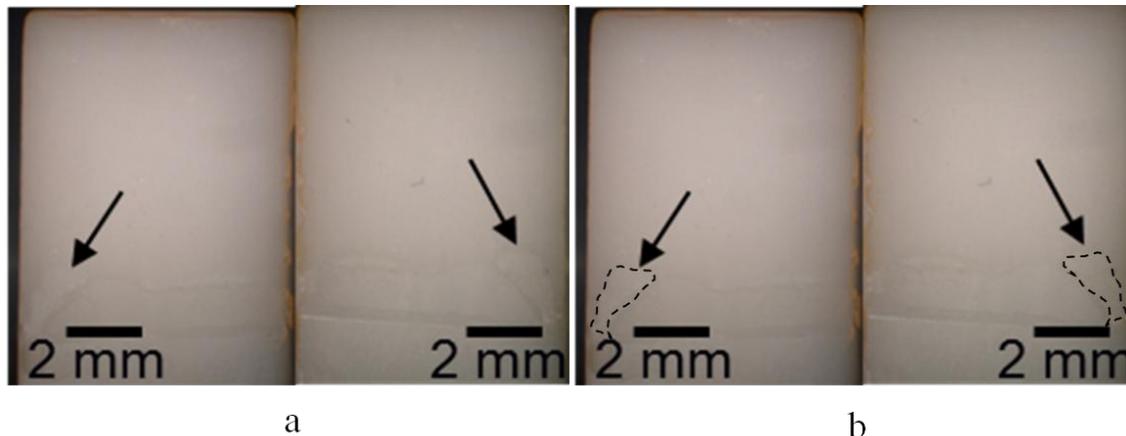


Figura 25- Imagem de microscopia ótica de superfície característica de fratura adesiva com início da fratura ocorrida em interface e restante coesiva na camada de cimento. Em (a) está a imagem sem intervenção gráfica e em (b) as áreas de cimento e cerâmica foram destacadas com desenho de linha tracejada delimitando-as.

A fratura da Figura 25, após pequena região de início da fratura na interface segue coesiva na camada de cimento e isso mostra que os valores de tenacidade desses grupos são representativos de fratura do Modo 4 com início na interface e propagação coesiva no cimento.

As imagens de MEV apresentadas na Figura 26, de superfícies de fratura dos corpos de prova dos grupos 2 e 4, revelam extensas regiões de fratura coesiva no cimento (setas escuras), após início de trinca na interface adesiva confirmando os achados da Figura 26.

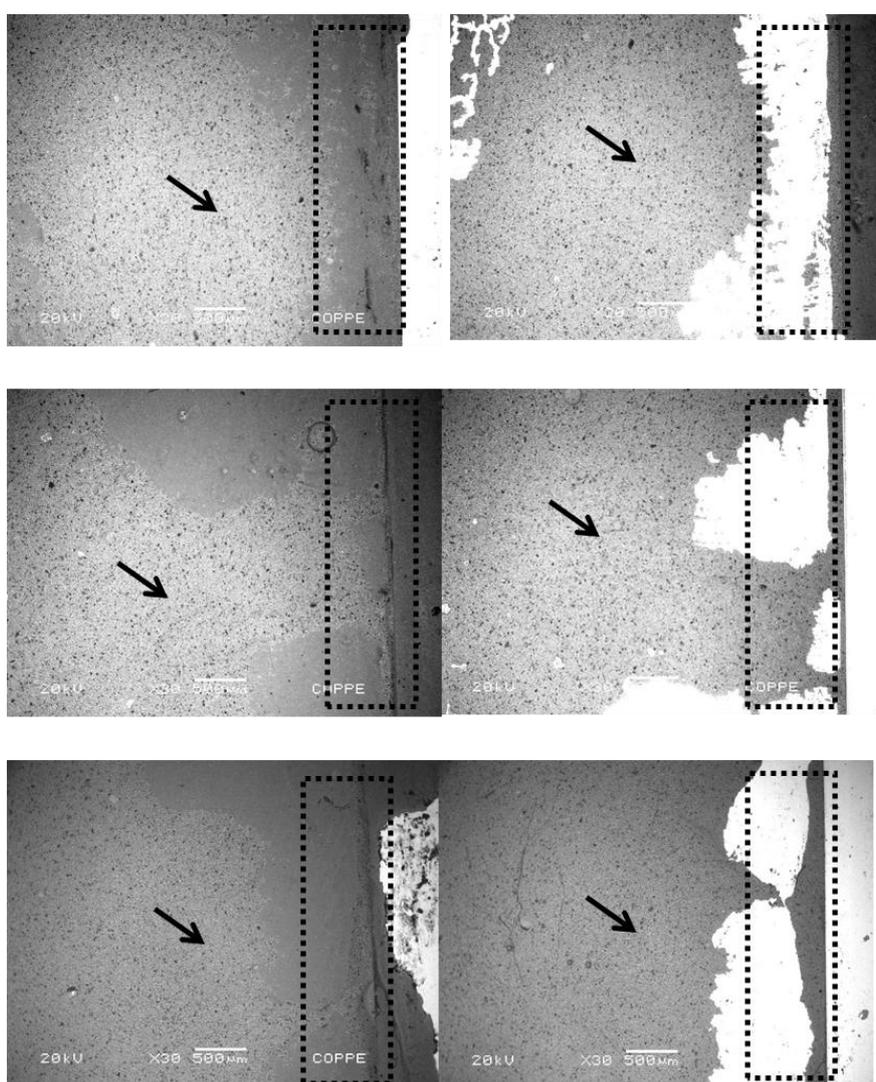


Figura 26 Imagens de MEV mostrando área de fratura mista com evidência de extensa fratura coesiva no cimento (setas) típica dos grupos 2 e 4. As regiões que estão lado a lado são partes opostas da mesma interface adesiva e o retângulo pontilhado corresponde à área de início da trinca.

Na Tabela 15, são apresentados modo de fratura de cada grupo, porcentagem de corpos de prova que exibiram cada tipo de fratura e os valores médios de tenacidade à fratura alcançados.

Tabela 15- Modos de fratura e valores médios de tenacidade à fratura. Valores de K_{IC} acompanhados de letras maiúsculas iguais sobrescritas na mesma coluna revelam semelhança estatística segundo o teste de Tukey.

Grupo	Modo 1 (falha adesiva)	Modo 2 (interface adesiva)	Modo 3 (coesiva)	Modo 4 (interface + cimento)	Média K_{IC} (MPa. \sqrt{m})
G1 (controle)	100%	0	0	0	0,47 ^C
G2 (SIE)	0	0	0	100%	2,76 ^A
G3 (HIM)	70%	30%	0	0	0,76 ^{BC}
G4 (ácido)	0	0	0	100%	2,21 ^A
G5 (jateado)	10%	90%	0	0	1,41 ^B

Os valores altos de rugosidade superficial e aumento de área, obtidos com o tratamento G5, não resultaram em maior tenacidade à fratura dessa união. Isto está de acordo com os resultados de [71] que, apesar de ter encontrado valores mais altos de rugosidade superficial (R_a) para a superfície de Y-TZP jateada, não observou aumento da taxa de liberação de energia de deformação (valores de G) da união da zircônia com uma porcelana de cobertura. No caso do estudo citado, o grupo que recebeu o tratamento de jateamento da zircônia apresentou estatisticamente ($\alpha = 0,05$), os menores valores de G (J/m^2). Porém, os autores, atribuíram a menor tenacidade à fratura ao maior teor de fase monoclinica e, por conseguinte, menor resistência mecânica do grupo jateado. Tal explicação para os valores baixos de K_{IC} do G5 (jateado) desta tese, não é plausível, já que esse grupo não apresentou aumento no teor de fase monoclinica em relação ao grupo controle.

Portanto, a causa da baixa tenacidade à fratura do G5 deve ser avaliada a luz do relevo formado na superfície após o jateamento. Como dito anteriormente, o G5 teve formação de alta rugosidade superficial, com distribuição homogenia de picos e vales ($R_{sk}=0$) e grande aumento de área superficial. Porém, o padrão de reentrâncias e

saliências formados na superfície do G5 não se apresentou como o mais indicado para obtenção de alta qualidade adesiva da interface.

Na Figura 13 o perfil do G5 tem uma forma relativamente simétrica ($R_{sk} = 0,0$) que parece ser menos favorável à retenção mecânica do que os perfis com assimetria negativa, como G2 ou G4.

Na Figura 27 está representado o efeito do jateamento na superfície da zircônia do G5. Pode ser observado que as partículas de alumina, ao serem jateadas na superfície, provocam o aumento da rugosidade superficial por abrasão. Com isso, a superfície da zircônia perde grãos e também pode ocorrer fratura de partículas de alumina que ficariam aderidas na superfície (debris).

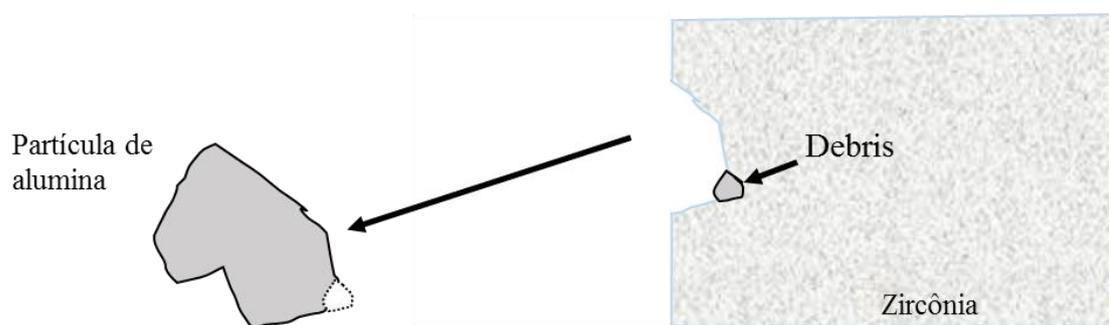


Figura 27- Formação de asperezas e debris na superfície da zircônia após jateamento com partículas de óxido de alumínio.

A Figura 28 mostra fotomicrografia de MEV da superfície de um dos corpos de prova do G5 na qual é possível verificar a presença desses debris, mesmo após limpeza ultrassônica com álcool por 10 minutos. Esses detritos foram observados também por Hallmann *et al.* [24], sobre a área de Y-TZP após tratamento de jateamento com alumina. Esses autores examinaram a composição elementar por análise EDS da superfície jateada e confirmaram a presença de alumínio provenientes das partículas abrasivas.

Além da Figura 28, na qual é possível verificar que, possivelmente, no G5 também houve a presença de debris na superfície, foi realizada Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) após tratamento G5 e assim, a presença de partículas abrasivas e detritos na superfície da zircônia do G5 foi confirmada.

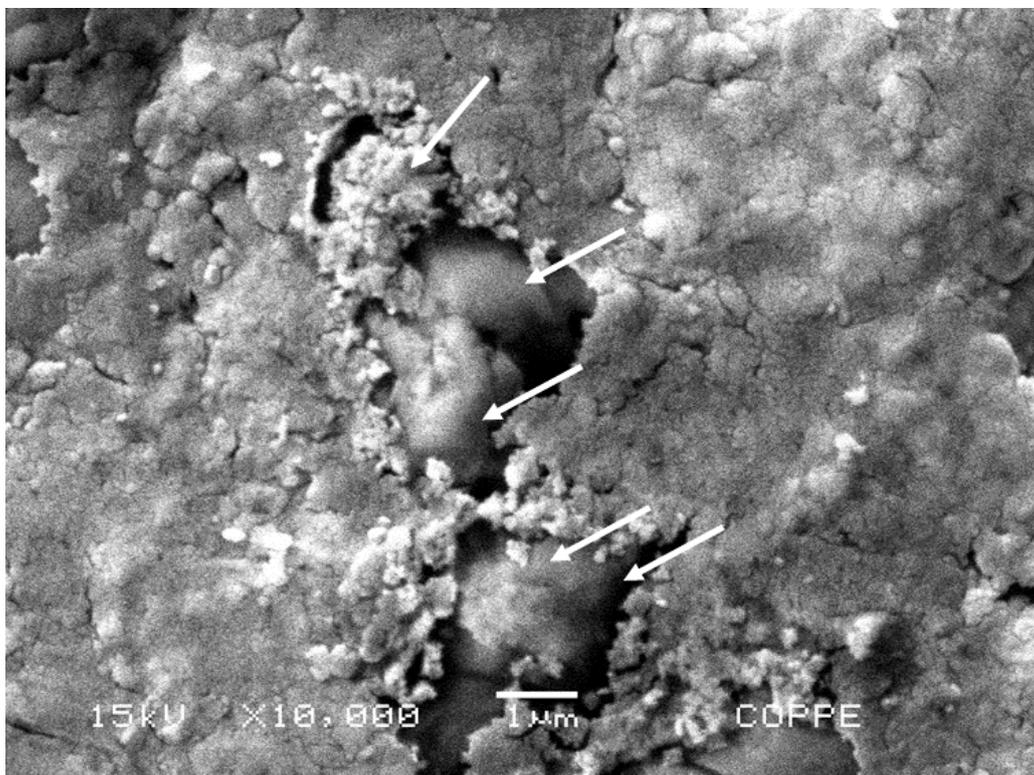


Figura 28- Fotomicrografia MEV da superfície do G5.

Na imagem SEM da Figura 29, a superfície G5 mostra a presença de áreas de detritos de alumina (point 1, em laranja) mesmo depois da limpeza ultrassônica com álcool durante 10 minutos. Assim, detritos das partículas abrasivas jateadas sobre a superfície de zircônia (G5) permaneceram ligados à superfície da zircônia e provavelmente não permitiram a união apropriada com o cimento, resultando em menor valor de K_{IC} a despeito da maior rugosidade e aumento de área, fato que aponta para um impacto negativo do jateamento na aderência do cimento resinoso com a zircônia.

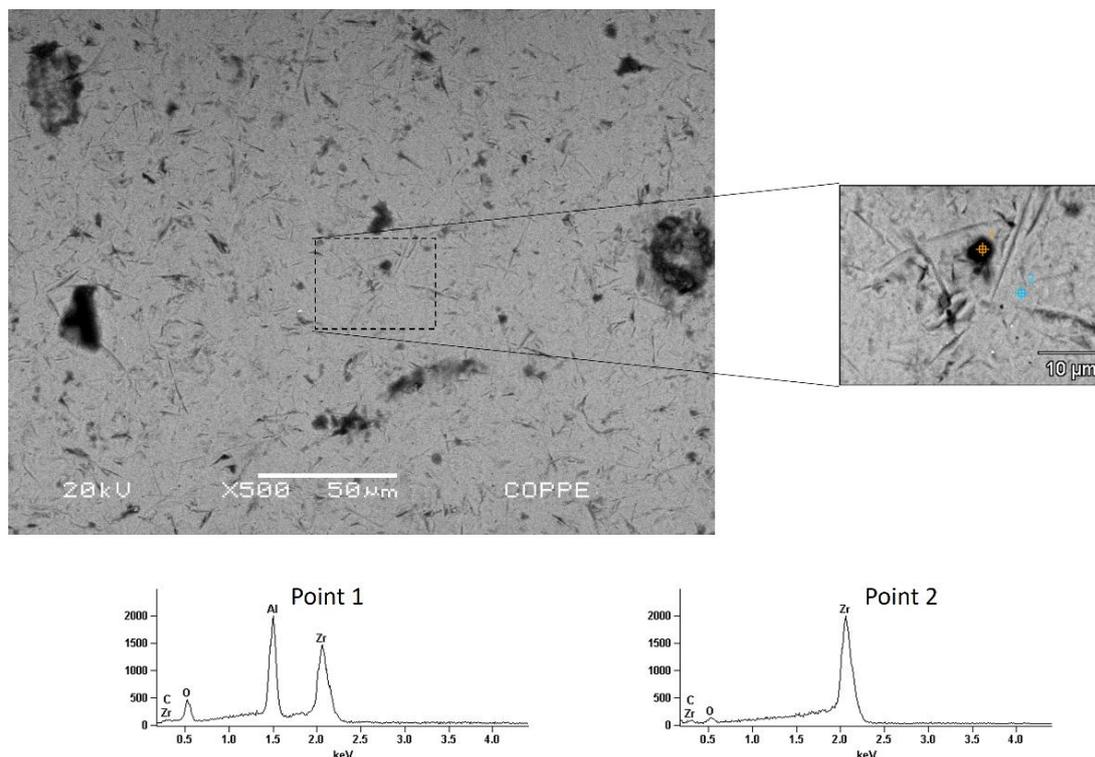


Figura 29- Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) de superfície do G5.

Além da presença desses debris na superfície pós jateamento, outros efeitos da abrasão da superfície da zircônia podem estar relacionados tanto com uma espessura de camada de cimento não homogênea como com a grande presença de picos de zircônia (pullout), o que poderia contribuir para atuar como regiões de incompatibilidade através da interface criando áreas de concentração de estresse como indica a prevalência de falha do Modo 2 no grupo G5.

Já os tratamentos que apresentaram melhores resultados de qualidade de união adesiva foram os grupos G2 e G4.

Alguns autores que analisaram a resistência de união adesiva do tratamento superficial SIE [15–18] relataram que, possivelmente, o aumento na resistência à microtração de zircônia unida a cimento adesivo, observado nos seus experimentos,

seria resultado do efeito da formação de nanorugosidades na região intergranular da zircônia após o tratamento com o SIE, o que foi confirmado com os achados dessa tese.

A maior tenacidade à fratura observada para o G2 (SIE) está de acordo com os dados de resistência adesiva por microtração obtidos pelos autores Aboushelib *et al.* [14] que encontram os maiores valores de resistência à microtração para os grupos submetidos ao tratamento com o SIE.

Os tratamentos de superfície para Y-TZP propõem melhorar a retenção micromecânica e /ou força de união química entre zircônia e cimento resinoso por aumento de área de contato efetivo.

Tanto o aumento da área quanto a hidroxilação expõem grupos hidroxila extras na superfície da zircônia, segundo Lung *et al.* [20]. Estes grupos são locais nas superfícies de cerâmica de óxido que podem reagir quimicamente com grupos funcionais presentes nos cimentos resinosos autoadesivos, como o caso do cimento utilizado nesta tese (Rely X U200).

O G2 e G4 são os únicos dois grupos que foram expostos ao ácido fluorídrico. Este ácido é conhecido por promover um ataque químico contra as cerâmicas à base de óxido, levando tanto a aumento da rugosidade, bem como hidroxilação da zircônia [20,70]. Além disso, os dados de tenacidade à fratura obtidos mostram que o ácido fluorídrico (HF) provavelmente promoveu um efeito sinérgico entre a retenção micromecânica e a união química no G2 e G4.

O efeito da infiltração seletiva de vidro no relevo da zircônia no grupo G2 não foi completamente definido. O G2 promoveu aumento significativo de área quando comparado ao G4, 33% e 13% respectivamente. Porém, este aumento na área não correspondeu a maiores valores de K_{IC} para o G2.

O vidro possivelmente ou agiu permitindo a difusão de átomos e alterando a área intergranular (*grooving*) como sugeriu Aboushelib *et al.* [14] ou, na realidade, o papel do vidro pode ter sido apenas uma barreira física que evitou, por determinado tempo, a ação direta do ácido sobre a área da superfície de zircônia possibilitando a criação de uma superfície na qual o ataque ácido ocorreu de forma mais branda.

Ambas as teorias justificariam as diferenças no relevo da zircônia observadas entre G2 (SIE) e G4 (ácido), apresentadas na Figura 15 que foram corroboradas pelos resultados da distribuição de Weibull dos valores de tenacidade à fratura.

5.6. Distribuição de Weibull

Para melhor correlação dos valores de tenacidade à fratura com o desempenho clínico dos materiais envolvidos, foi feita a análise da distribuição de Weibull de 2 parâmetros.

Para determinar os coeficientes angular (m) e linear ($m \ln K_0$) da equação Weibull 2 parâmetros, é necessário calcular os valores do eixo Y calculando $\ln[-\ln(1-F(K_{IC}))]$ e do eixo X a partir do valor de $\ln K_{IC}$, onde K_{IC} é a tenacidade à fratura obtida, \ln é o logaritmo neperiano e $F(K_{IC})$ é a probabilidade de falha esperada que é definida a partir de uma função estimadora (apresentadas nas Equações 13 e 14) para cada um dos corpos de prova de cada grupo.

A critério de comparação, inicialmente os cálculos foram realizados com duas funções estimadoras (Estimador 1 e Estimador 2) apresentados nas Equações 13 e 14 abaixo

$$F(K_{IC}) = \frac{i-0,5}{n} \quad \text{(Equação 13)}$$

$$F(K_{IC}) = \frac{i-0,3}{(n+0,4)} \quad \text{(Equação 14)}$$

onde, i é o escore em ordem crescente de cada um dos valores de tenacidade à fratura dos corpos de prova de cada grupo, $F(K_{IC})$ é a probabilidade calculada para cada um desses escores e n é o número de corpos de prova de cada grupo.

Plotando $\ln[-\ln(1-F(K_{IC}))]$ versus $\ln K_{IC}$, resulta numa tendência de linha reta cuja inclinação (coeficiente angular = A) é o módulo de Weibull.

O fator de escala K_0 é calculado a partir do coeficiente linear B através da Equação 15 geral da reta.

$$Y = AX + B \quad \text{(Equação 15)}$$

Os gráficos de dispersão dos pontos Weibull dois parâmetros de cada grupo foram plotados. Para cada grupo, foi plotado gráfico com duas séries de pontos, sendo a série 1 pontos calculados utilizando-se o estimador 1 para determinar a probabilidade de falha e a série 2 utilizando-se o estimador 2, como podem ser vistos na Figura 30.

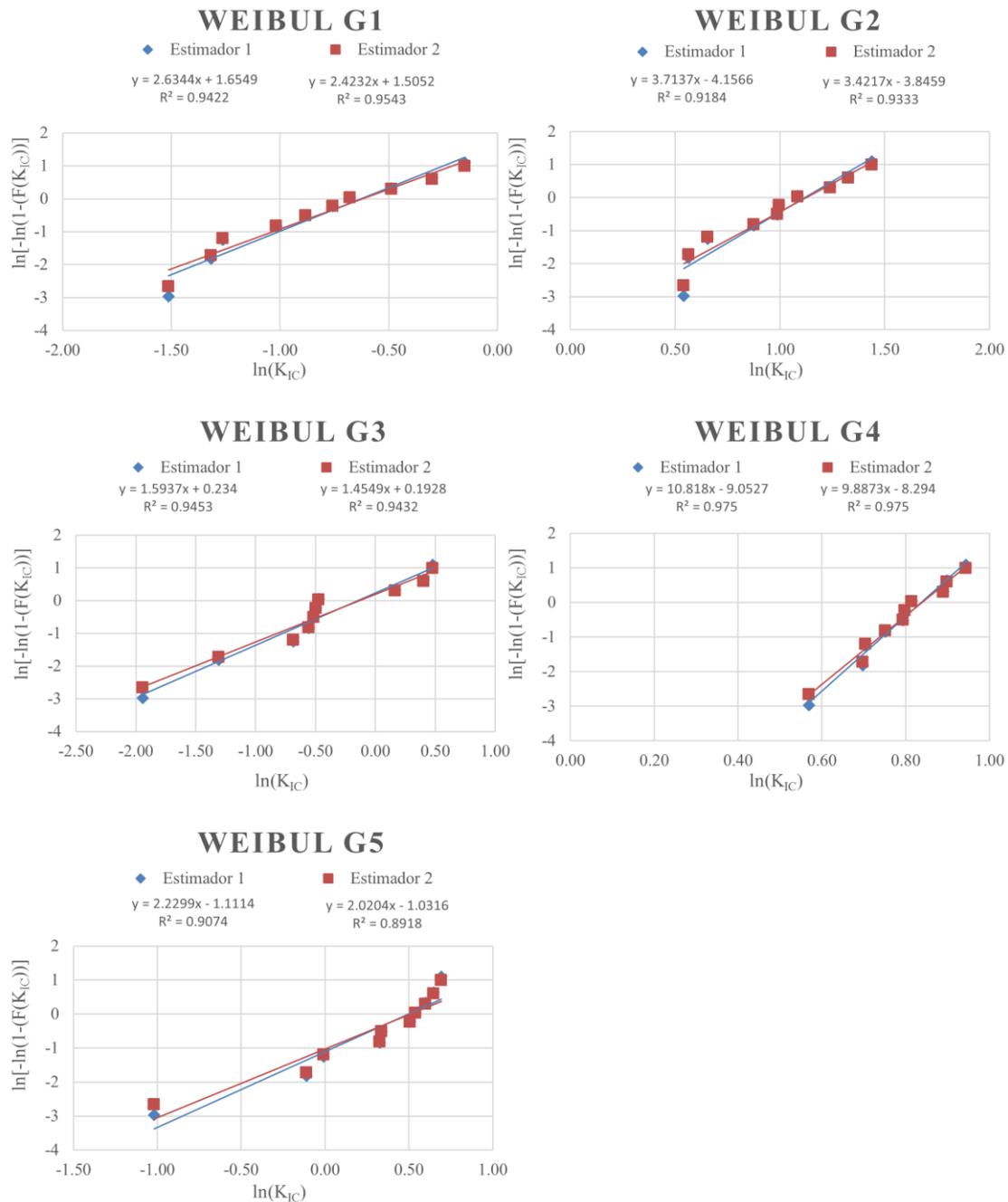


Figura 30- Dispersão dos pontos Weibull para os grupos experimentais, mostrando suas respectivas equações das retas.

A análise dos gráficos de distribuição de pontos de Weibull mostrou que, para todos os grupos, não houve variação considerável, usando o estimador 1 ou o estimador 2 para obtenção da probabilidade de falha. Então, para efeito de cálculos futuros, optou-se em utilizar o estimador 2 por tender a valores mais conservadores.

Com a equação da reta ajustada dos pontos da distribuição de Weibull usando a função estimadora 2, apresentadas na Figura 30, foram determinados os valores do módulo de Weibull (coeficiente angular), coeficiente linear (B), e fator de escala de Weibull (K_0) obtidos para cada grupo, que são apresentados na Tabela 16.

Tabela 16- Tamanho da amostra (N), coeficiente linear e Parâmetros de Weibull de cada grupo.

Grupo	N	Parâmetros de Weibull		
		B	m (módulo)	K_0 (Escala)
G1 (controle)	10	1,51	2,42	0,54
G2 (SIE)	10	-3,85	3,42	3,08
G3 (HIM)	10	0,19	1,45	0,88
G4 (ácido)	10	-8,29	9,89	2,31
G5 (jateado)	10	-1,03	2,02	1,67

A partir dos valores dos parâmetros de Weibull obtidos, foi plotado o gráfico da Figura 31, no qual $F(x)$ é a função de distribuição cumulativa de Weibull definida pela Equação 16.

$$F(x)=1-\exp\left[-\left(\frac{x}{K_0}\right)^m\right] \quad (\text{Equação 16})$$

onde, x é a variável resposta tenacidade à fratura (K_{IC}) e m e K_0 são respectivamente os parâmetros módulo e tenacidade característica de Weibull.

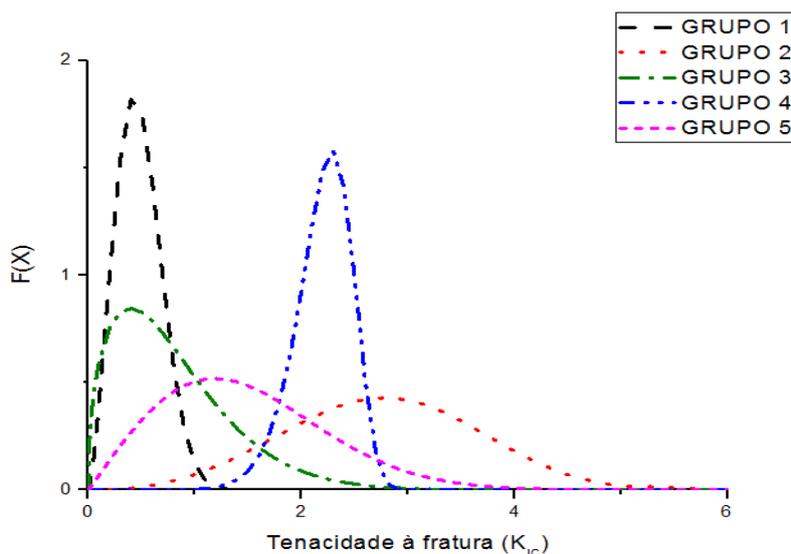


Figura 31-Curvas de distribuição cumulativa de Weibull para cada grupo de tratamento.

Com a análise do gráfico da Figura 31, verifica-se que o G1 (controle) e G4 (ataque ácido) possuem menor variância dos valores de K_{IC} , que se reflete em curvas de distribuição mais altas e amostras com resultados mais homogêneos (estrita).

Já o G5 (jateada) e G2 (SIE) estão relacionados com maiores valores de tenacidade à fratura e com maior variância (menor módulo) representados respectivamente pelo deslocamento para maiores valores no eixo x e por suas curvas que são mais baixas com maior largura da base.

O significado físico de K_0 é a tenacidade à fratura na qual a probabilidade de sobrevivência é de 36,8% e é chamada de tenacidade à fratura característica. Em outras palavras, 36,8% dos corpos de prova terão uma tenacidade à fratura maior ou igual ao valor de K_0 .

Nesta tese foi calculada também a taxa de sobrevivência para 90% que revelaram os valores de tenacidade à fratura mínimos alcançados por 90% da amostra respectivamente. Os resultados estão expressos na Tabela 17.

O valor de 90% de taxa de sobrevivência revela qual a tenacidade mínima esperada quando 10% da amostra falha. Segundo De Munck *et al.* [30] esta taxa reflete um importante comportamento da interface adesiva uma vez que valores baixos indicam falhas adesivas precoces de extremo interesse para a prática da clínica odontológica.

Tabela 17- Valores de tenacidade a fratura ($\text{MPa}\cdot\sqrt{m}$) para taxas de 36,8% e 90% de sobrevivência.

Grupo	36,8% (K_0)	90% sobrevivência
G1 (controle)	0,54	0,22
G2 (SIE)	3,08	1,60
G3 (HIM)	0,88	0,19
G4 (ácido)	2,33	1,84
G5 (jateado)	1,67	0,55

Na Tabela 17, os grupos 2 e 4 apresentam valores próximos de alta taxa de 90% de sobrevivência indicando melhor comportamento clínico esperado para tais grupos com relação a falhas no início da função clínica na boca.

Para melhor entendimento da probabilidade de falha, foi plotado gráfico de densidade de probabilidade de falha para cada grupo de tratamento (Figura 32). Para tal, foi utilizada a função densidade de probabilidade de falha com demonstrado na Equação 17.

$$P(x) = \frac{m}{K_0^m} x^{m-1} \exp - \left(\frac{x}{K_0} \right)^m \quad (\text{Equação 17})$$

onde, x é a variável resposta tenacidade à fratura (K_{IC}) e m e K_0 são respectivamente os parâmetros módulo e tenacidade característica de Weibull.

Na Figura 32, que corresponde a densidade de probabilidade de falha dos grupos experimentais, é observado que o G2 (vermelho) e G4 (azul) – que pela estatística do teste de múltiplas comparações de Tukey são apontados com nível de confiança de 95% como sendo médias iguais estatisticamente – possuem curvas bastante distintas de densidade de probabilidade.

As diferenças entre a estatística de Weibull para probabilidade de falha dos grupos 2 e 4, são claramente observadas a partir da curva gerada para o G2 na qual há clara tendência a valores de tenacidade à fratura maiores.

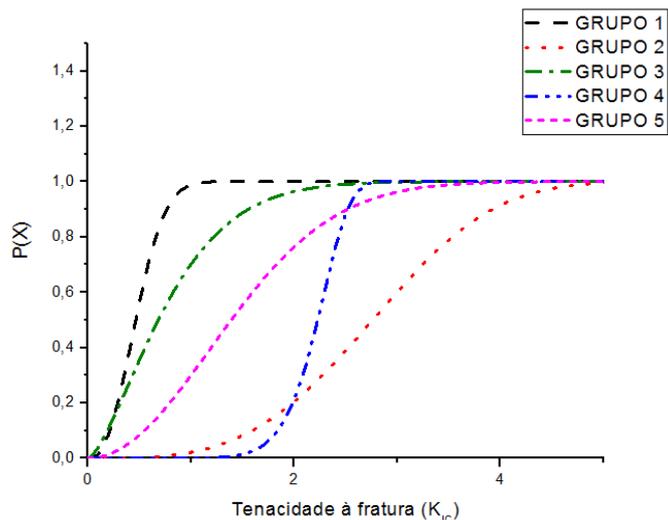


Figura 32-Densidade de probabilidade de falha para os 5 grupos experimentais.

Para melhor ilustrar a diferença no comportamento da interface adesiva entre os grupos 2 e 4, foi plotado o gráfico da Figura 33 com as curvas de taxa de sobrevivência. Tal gráfico ilustra a porcentagem de corpos de prova que apresentarão valores de tenacidade à fratura iguais ou acima de um determinado valor no eixo X.

Sendo assim, as curvas apresentadas no gráfico da Figura 33 são obtidas calculando-se $1 - F(x)$, que é a taxa de sobrevivência já que $F(x)$ é a probabilidade de falha sendo x a variável resposta K_{IC} .

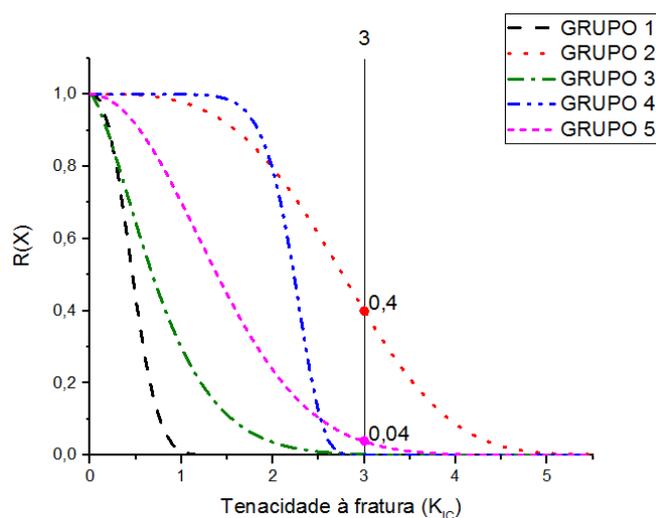


Figura 33-Curvas de sobrevivência à falha dos grupos experimentais.

Tomando-se arbitrariamente, como valor de referência no eixo x o valor de $3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ por exemplo, verifica-se que ao traçar uma reta vertical a partir desse valor no eixo x, essa reta cortará as curvas dos grupos 2 e 5 (jateado) respectivamente nos valores 0,4 e 0,04.

Os pontos 0,4 e 0,04 representam, assim, a porcentagem de 40% e 4% respectivamente para o G2 e G5. Ou seja, é esperado que 40% dos valores de tenacidade à fratura do G2 estarão acima de $3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$ enquanto apenas 4% dos valores do G5 ultrapassarão esse valor. Já para os demais grupos, não é esperado nenhum valor de tenacidade à fratura maior ou igual a $3 \text{ MPa}\cdot\sqrt{\text{m}}$.

Por fim, com relação aos valores de 63,2% e 10% de taxa de falha representados pelos valores de K_0 e de falha precoce [30], observa-se no gráfico da Figura 34 que quando são esperadas baixas taxas de falha (10%) o G4 tenderá a apresentar maiores valores de tenacidade à fratura em relação ao G2.

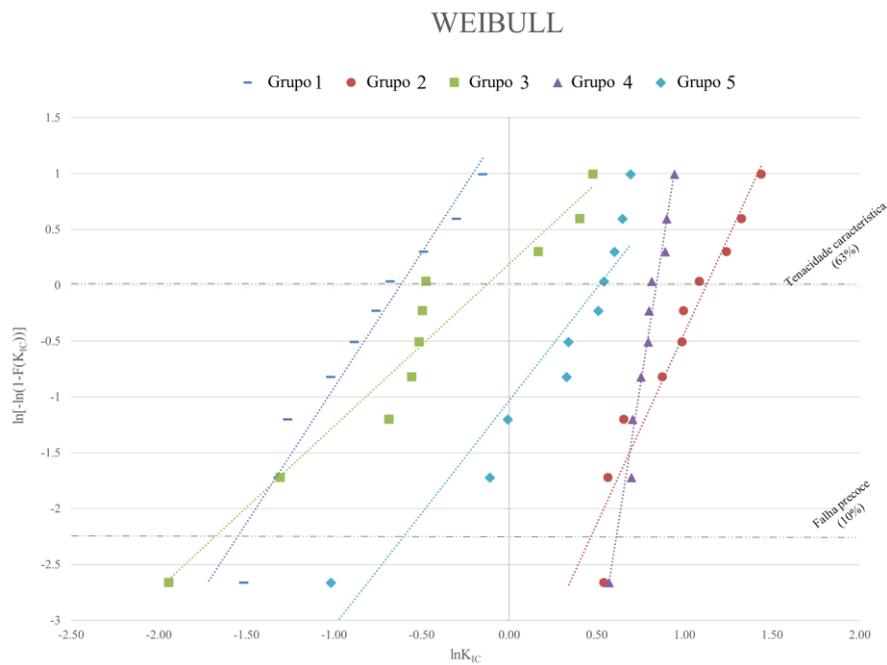


Figura 34- Distribuição de Weibull para todos os grupos experimentais. As linhas tracejadas horizontais indicam taxas de probabilidade de falha de 63% e 10%.

Os diferentes grupos foram comparados com a probabilidade de falha de 10% e 63,2%, sendo esta última correspondente à tenacidade característica. De acordo com De Munck *et al.* [30] a probabilidade de 10% de taxa de falha é mais importante que o valor médio de tenacidade à fratura de uma união, uma vez que tais valores podem refletir falhas precoces na prática clínica, sendo mais importante a taxa de falha precoce do que altos valores de tenacidade alcançados.

Esses valores de 10% de probabilidade de falha são identificados como a taxa de falha imediata ou precoce de uma restauração. A importância desse fato - ao avaliar a Figura 34 - é que, G2 terá uma taxa de falha precoce mais alta (10% de probabilidade) do que G4, indicando uma provável maior presença de falhas/defeitos aleatórios nos espécimes do G2.

A maior presença desses defeitos aleatórios teria relação direta com o tratamento com G2, que devido provavelmente à sua maior sensibilidade técnica e maior número de passos (aplicação e remoção do vidro), acabaria gerando maior dificuldade do tratamento G2 na manutenção de um ataque ácido padronizado e homogêneo na superfície de zircônia. Isso pode ser estatisticamente comprovado pelo valor de módulo de Weibull menor, isto é, maior variabilidade da amostra de G2 em comparação com a amostra de G4.

Os autores indicam que talvez, um protocolo mais rígido na aplicação e remoção do vidro possa contribuir para a diminuição da variabilidade e diminuição do número de defeitos críticos na superfície da amostra G2, o que possivelmente contribuirá para diminuição da taxa de falha precoce de G2. Porém quando são esperadas altas taxas de falha como o caso da taxa de 63% o comportamento dos grupos G2 e G4 se inverte e G2 apresenta alta tendência em alcançar valores maiores de tenacidade em relação a todos os demais grupos experimentais.

O tratamento G2 está relacionado com a alta resistência nominal da união e durabilidade da interface da superfície de zircônia tratada com SIE como estabelecido em estudos anteriores [15-18]. Esses achados foram corroborados pelos valores de K_{IC} G2 (SIE) e análise de Weibull que revelaram G2 como tratamento de superfície capaz de alcançar qualidade de união com maior média de valores de K_{IC} associados a menores probabilidades de falha dentre todos os grupos, apesar de apresentar uma tendência a maior taxa de falha precoce e menor módulo de Weibull do que G4.

6. Conclusões

Os tratamentos G2 e G4 resultaram em valores de rugosidade média na escala nanométrica que refletiram em altos valores de tenacidade à fratura.

O ácido fluorídrico promoveu em G2 e G4 efeito sinérgico entre a retenção micromecânica e a união química.

O tratamento SIE tem efeito positivo sobre a qualidade da união adesiva da superfície zircônia com o cimento resinoso.

Um pequeno aumento no teor de fase monoclínica na superfície da zircônia não afetou os valores de K_{IC} da interface.

O tratamento térmico a 750 °C durante 3 minutos, não promoveu aumento na área da superfície em comparação com a superfície não tratada (G1). Por conseguinte, G3 não é recomendado como método para aumentar a rugosidade de superfícies de zircônia.

R_a , bem como outros parâmetros de altura, não são suficientes para avaliar completamente a microestrutura da superfície da zircônia quando usado sozinho.

As partículas abrasivas e detritos permaneceram na superfície da zircônia do G5 (jateado) e isto, junto com um padrão de rugosidades na escala micrométrica afetou negativamente a tenacidade à fratura da interface zircônia/cimento resinoso

A tenacidade interfacial à fratura obtida pelo teste de tensão compacto (C(T)) pode ser uma indicação fiável da qualidade de união zircônia/cimento resinoso.

A fiabilidade do tratamento do grupo 2 necessita de maiores investigações para determinar as causas do elevado coeficiente de variação dos dados de tenacidade à fratura e da alta taxa de falha precoce.

A possibilidade de que o passo de aplicação do vidro no tratamento SIE não tenha na verdade alterado a morfologia das reentrâncias e sim impedido o ataque ácido à superfície durante os momentos iniciais do passo do banho com ácido fluorídrico foi levantada graças as semelhanças entre a topografia e tenacidade à fratura dos grupos G2 (SIE) e G4 (ácido).

A distribuição de Weibull, é capaz de fazer previsões de precisão razoável mesmo quando a quantidade de dados disponíveis é baixa como proposto por esta tese.

7. Trabalhos futuros

Padronizar espessura da camada de vidro aplicado e assim determinar padrão para remoção do vidro afim de evitar que a superfície de zircônia seja demasiadamente exposta ao ácido fluorídrico.

Envelhecimento das amostras para determinar mudança no comportamento da tenacidade à fratura da união com o tempo.

Uso de agentes promotores de união química como silanos e primers para zircônia (*zirconate*).

Verificar com FIB TEM se o cimento resinoso penetra mais na região intergranular nas amostras de SIE que nas amostras apenas submetidas ao ataque ácido.

Medir energia das superfícies tratadas.

Medir tenacidade a fratura assim como outras propriedades mecânicas das superfícies tratadas.

Verificar se tratamento com SIE também promove maior união da zircônia com a porcelana de cobertura.

Uso do SIE em compósitos a base de alumina reforçada por grãos de zircônia tetragonal (ZTA) e zircônia translúcida.

8. Bibliografia

- [1] BRUNI, Y. L. *et al.* “Effects of surface treatments on Y-TZP phase stability, microstructure and osteoblast cell response”, **Ceramics International** v. 41, n. 10, pp. 14212–14222, 2014.
- [2] DERAND, T., MOLIN, M., KVAM, K. “Bond strength of composite luting cement to zirconia ceramic surfaces” **Dental Materials** v. 21, n. 12, pp. 1158–1162, 2005.
- [3] MADANI, M. *et al.* “Effects of surface treatments on shear bond strengths between a resin cement and an alumina core” **Journal Prosthetic Dentistry** v. 83, n. 6, pp. 644–647, 2000.
- [4] DENRY, I. “How and when does fabrication damage adversely affect the clinical performance of ceramic restorations?” **Dental Materials** v. 29, n. 1, pp. 85-96, 2012.
- [5] ZHAO, W. *et al.* “Effect of notch depth on fracture toughness of Y-TZP and determination of its actual value” **Ceramics International** v. 41, n. 1, pp. 869–872, 2014.
- [6] GOGOTSI, G. A. *et al.* “Fracture behavior of Y-TZP ceramics: New outcomes” **Ceramics International** v. 36, n. 1, pp. 345–350, 2010.
- [7] JARDEL, V. *et al.* “Surface Energy of Etched Ceramic” **International Journal of Prosthodontics** v. 12, n. 5, pp. 415–418, 1999.
- [8] TINSCHERT, J. *et al.* “Lifetime of alumina and zirconia ceramics used for crown and bridge restorations” **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 80, n. 2, pp. 317–321, 2007.
- [9] CHAI, H. *et al.* “On the interfacial fracture resistance of resin-bonded zirconia and glass-infiltrated graded zirconia” **Dental Materials** v. 31, n. 11, pp. 1304–1311, 2015.
- [10] PICONI, C., MACCAURO, G. “Zirconia as a ceramic biomaterial” **Biomaterials**, v. 20, n. 1, pp. 1–25, 1999.
- [11] PRESENDA, ÁLVARO *et al.* “Effect of microwave sintering on microstructure and mechanical properties in Y-TZP materials used for dental applications” **Ceramics International** v. 41, n. 5, pp. 7125–7132, 2015.

- [12] ARUNA, S. T., BALAJI, N., RAJAM, K. S. “Phase transformation and wear studies of plasma sprayed yttria stabilized zirconia coatings containing various mol% of yttria” **Materials Characterization** v. 62, pp. 697–705, 2011.
- [13] PETZOW, G., TELLE, R., DANZER, R. “Microstructural defects and mechanical properties of high-performance ceramics” **Materials Characterization** v. 26, n. 4, pp. 289–302, 1991.
- [14] ABOUSHELIB, M. N., KLEVERLAAN, C. J., FEILZER, A. J. “Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials” **The Journal of Prosthetic Dentistry** v. 98, n. 5, pp. 379–388, 2007.
- [15] ABOUSHELIB, M. N. “Evaluation of zirconia/resin bond strength and interface quality using a new technique” **Journal Adhesive Dentistry** v. 13, n. 3, pp. 255–260, 2011.
- [16] ANAND, S. *et al.* “Microshear bond strength evaluation of surface pretreated zirconia ceramics bonded to dentin” **European Journal of Dentistry** v. 9, n. 2, pp. 224–227, 2015.
- [17] CASUCCI, A. *et al.* “Effect of surface pre-treatments on the zirconia ceramic-resin cement microtensile bond strength” **Dental Materials** v. 27, n. 10, pp. 1024–1030, 2011.
- [18] ABOUSHELIB, M. N., FEILZER, A. J., KLEVERLAAN, C. J. “Bonding to zirconia using a new surface treatment” **Journal of Prosthodontics**, v. 19, n. 5, pp. 340–346, 2010.
- [19] HALLMANN, L. *et al.* “Surface characterization of dental Y-TZP ceramic after air abrasion treatment” **Journal of Dentistry** v. 40, n. 9, pp. 723–735, 2012.
- [20] LUNG, C. Y. K. *et al.* “Surface modification of silica-coated zirconia by chemical treatments” **Applied Surface Science** v. 257, n. 4, pp. 1228–1235, 2010.
- [21] TZANAKAKIS, E.G. C., TZOUTZAS, I. G., KOIDIS, PP. T. “Is there a potential for durable adhesion to zirconia restorations? A systematic review” **The Journal of Prosthetic Dentistry** v. 115, n. 1, pp. 9–19, jan. 2016.
- [22] KERN, M. “Bonding to oxide ceramics—Laboratory testing versus clinical outcome” **Dental Materials** v. 31, n. 1, pp. 8–14, jan. 2015.

- [23] CASUCCI, A. *et al.* “Morphological analysis of three zirconium oxide ceramics: Effect of surface treatments” **Dental Materials** v. 26, n. 8, pp. 751–760, 2010.
- [24] HALLMANN, L. *et al.* “Effect of blasting pressure, abrasive particle size and grade on phase transformation and morphological change of dental zirconia surface” **Surface and Coatings Technology** v. 206, n. 19–20, pp. 4293–4302, 2012.
- [25] KOSMAC, T. *et al.* “The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic” **Dental materials** v. 15, n. 6, pp. 426–33, nov. 1999.
- [26] ABOUSHELIB, M. N. *et al.* “Innovations in bonding to zirconia-based materials. Part II: Focusing on chemical interactions” **Dental Materials** v. 25, n. 8, pp. 989–993, 2009.
- [27] SODERHOLM, K. J. “Review of the fracture toughness approach” **Dental Materials** v. 26, n. 2, pp. E63–E77, 2010.
- [28] PAPIA, E. *et al.* “Bonding between oxide ceramics and adhesive cement systems: a systematic review” **Journal of Biomedical Materials Research. Part B, Applied Biomaterials** v. 102, n. 2, pp. 395–413, fev. 2014.
- [29] SCHERRER, S. S., CESAR, PP. F., SWAIN, M. V. “Direct comparison of the bond strength results of the different test methods: A critical literature review” **Dental Materials** v. 26, n. 2, pp. e78–e93, 2010.
- [30] DE MUNCK, J. *et al.* “Fracture toughness versus micro-tensile bond strength testing of adhesive-dentin interfaces” **Dental Materials** v. 29, n. 6, pp. 635–644, 2013.
- [31] TAM, L. E., PILLIAR, R. M. “Fracture toughness of dentin/ resin-composite adhesive interfaces” **Journal of Dental Research** v. 72, n. 5, pp. 953, 1993.
- [32] DELLA BONA, A., ANUSAVICE, K. J., MECHOLSKY JR, J. J. “Failure analysis of resin composite bonded to ceramic” **Dental Materials** v. 19, n. 8, pp. 693–699, dez. 2003.
- [33] ARMSTRONG, S. *et al.* “Adhesion to tooth structure: A critical review of “micro” bond strength test methods” **Dental Materials** v. 26, n. 2, pp. e50–e62, 2010.
- [34] ARMSTRONG, S. R., KELLER, J. C., BOYER, D. B. “Mode of failure in the dentin-adhesive resin–resin composite bonded joint as determined by strength-

- based (μ TBS) and fracture-based (CNSB) mechanical testing” **Dental Materials** v. 17, n. 3, pp. 201–210, 2001.
- [35] BADAWEY, R. *et al.* “Fracture toughness of chairside CAD/CAM materials – Alternative loading approach for compact tension test” **Dental Materials** v. 32, n. 7, pp. 847–852, jul. 2016.
- [36] KOVARIK, R. E., FAIRHURST, C. W. “Effect of Griffith precracks on measurement of composite fracture toughness” **Dental Materials** v. 9, n. 4, pp. 222–228, 1993.
- [37] PARSONS, T. W. “Remarks on the Porcelain Artificial Teeth” **The Boston Medical and Surgical Journal** v. 1, n. 16, pp. 247–250, 1828.
- [38] ANUSAVICE, J. K., PHILLIPS, W. R. **Phillips, Materiais Dentários**. 11^a ed. Rio de Janeiro, Elsevier, 2005.
- [39] CARTER, B., NORTON, G. **Ceramic Materials**. 1^a ed. New York, Springer, 2007.
- [40] GUAZZATO, M. *et al.* “Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics” **Dental Materials** v. 20, n. 5, pp. 449–456, 2004.
- [41] LEE, J. K. *et al.* “Influence of dispersed-alumina particle size on the fracture toughness of 3 mol% yttria-stabilized zirconia polycrystals (3Y-TZP)” **Journal of Materials Science Letters** v. 21, n. 3, pp. 259–261, 2002.
- [42] TRUNEC, M., CHLUP, Z. “Higher fracture toughness of tetragonal zirconia ceramics through nanocrystalline structure” **Scripta Materialia** v. 61, n. 1, pp. 56–59, 2009.
- [43] BRAVO-LEON, A. *et al.* “Fracture toughness of nanocrystalline tetragonal zirconia with low yttria content” **Acta Materialia** v. 50, n. 18, pp. 4555–4562, 2002.
- [44] XUE, W. *et al.* “Critical grain size and fracture toughness of 2 mol.% yttria-stabilized zirconia at ambient and cryogenic temperatures” **Scripta Materialia** v.67, n. 12, pp. 963-966, 2012.
- [45] BENZAID, R. *et al.* “Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications” **Biomaterials** v. 29, n. 27, pp. 3636–3641, 2008.

- [46] ALGHAZZAWI, T. F. *et al.* “Influence of low-temperature environmental exposure on the mechanical properties and structural stability of dental zirconia” **Journal of Prosthodontic** v. 21, n. 5, pp. 363–369, 2012.
- [47] TSUBAKINO, H., KURODA, Y., NIIBE, M. “Surface Relief Associated with Isothermal Martensite in Zirconia–3-mol%-Yttria Ceramics Observed by Atomic Force Microscopy” **Journal of the American Ceramic Society** v. 82, n. 10, pp. 2921–2923, 1999.
- [48] KLAPETEK, PP., NEČAS, D., ANDERSON, C. **Gwyddion user guide**. Disponível em: < <http://gwyddion.net/documentation/user-guide-en/>>. Acesso em: 10 jan. 2016, 16:30:20.
- [49] BHUSHAN, B. **Modern Tribology Handbook** 1^a ed. Boca Raton, CRC Press LLC, 2001.
- [50] CHEVALIER, J. *et al.* “Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis” **Biomaterials** v. 25, n. 24, pp. 5539–5545, 2004.
- [51] ABOUSHELIB, M. N. *et al.* “Innovations in bonding to zirconia-based materials: Part I” **Dental Materials** v. 24, n. 9, pp. 1268–1272, 2008.
- [52] GOMES, A. L. *et al.* “Influence of sandblasting granulometry and resin cement composition on microtensile bond strength to zirconia ceramic for dental Prosthetic frameworks” **Journal of Dentistry** v. 41, n. 1, pp. 31-41, jan. 2012.
- [53] SANO, H. *et al.* “Relationship between surface area for adhesion and tensile bond strength — Evaluation of a micro-tensile bond test’ **Dental Materials** v. 10, n. 4, pp. 236–240, 1994.
- [54] SANO, H. *et al.* “Long-term durability of dentin bonds made with a self-etching primer, in vivo” **Journal of Dental Research** v. 78, n. 4, pp. 906–911, 1999.
- [55] ABOUSHELIB, M. N., KLEVERLAAN, C. J., FEILZER, A. J. “Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics’ **Journal of Prosthodontics** v. 17, n. 5, pp. 401–408, 2008.
- [56] ABOUSHELIB, M. N. *et al.* “Microtensile bond strength and impact energy of fracture of CAD-veneered zirconia restorations” **Journal of Prosthodontics** v. 18, n. 3, pp. 211–216, 2009.

- [57] GHASSEMIEH, E. “Evaluation of sources of uncertainties in microtensile bond strength of dental adhesive system for different specimen geometries” **Dental Materials** v. 24, n. 4, pp. 536–547, 2008.
- [58] HOOSHMAND, T. *et al.* “Interfacial fracture toughness of different resin cements bonded to a lithium disilicate glass ceramic” **Journal of Dentistry** v. 40, n. 2, pp. 139–145, 2012.
- [59] KOTOUSOV, A., KAHLER, B., SWAIN, M. “Analysis of interfacial fracture in dental restorations” **Dental Materials** v. 27, n. 11, pp. 1094–1101, 2011.
- [60] VAN NOORT, R. *et al.* “A critique of bond strength measurements” **Journal of Dentistry** v. 17, n. 2, pp. 61–67, 1989.
- [61] MOHARAMZADEH, K. *et al.* Fracture toughness of a ceramic– resin interface. **Dental Materials**, v. 24, n. 2, pp. 172–177, 2008.
- [62] A. DELLA BONA, Y. DAL BELLO. Fracture toughness of ceramic–composite resin adhesive interface. **Dental Materials**, v. 29, n. 1, pp. e70–e71, 2013.
- [63] ASTM. ASTM E399-12e2 “Linear-Elastic Plane-Strain Fracture Toughness K_{IC} of Metallic Materials” **ASTM**, v. 399, pp. 1–33, 2013.
- [64] JANCAR, J. “Bond strength of five dental adhesives using a fracture mechanics approach” **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials** v. 4, n. 3, pp. 245–254, 2011.
- [65] SILVA, F. R. DA. **Caracterização de Zircônia Estabilizada por Ítria para Aplicações Odontológicas**. Tese de D.Sc., COPPE/UFRJ, Rio de Janeiro, RJ, Brasil, 2010.
- [66] ARATA, A. *et al.* “Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: a critical evaluation” **Journal Dentistry** v. 42, n. 11, pp. 1487–1494, 2014.
- [67] COELHO, A. **TOPAS-Academic**, Version 4.1, Coelho Software, Brisbane, Austrália, 2007.
- [68] OSORIO, E. *et al.* “Determining efficacy of monitoring devices on ceramic bond to resin composite” **Medicina Oral, Patologia Oral y Cirugia Bucal** v. 17, n. 5, 2012.

- [69] FLAMANT, Q. *et al.* “Hydrofluoric acid etching of dental zirconia. Part 1: etching mechanism and surface characterization” **Journal of the European Ceramic Society** v. 36, n. 1, pp. 121–134, jan. 2016.
- [70] LOHBAUER, U. *et al.* “Hydroxylation of dental zirconia surfaces: Characterization and bonding potential” **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials** v. 87, n. 2, pp. 461–467, 2008.
- [71] ELSAKA, S. E. “Influence of surface treatments on the surface properties of different zirconia cores and adhesion of zirconia-veneering ceramic systems” **Dental Materials** v. 29, n. 10, pp. e239–e251, 2013.