



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"
Campus de São José dos Campos
Instituto de Ciência e Tecnologia

DOMINIQUE YUKIE TOYAMA

**EFEITO DA BIOINSPIRAÇÃO E INFILTRAÇÃO DE
ZIRCÔNIA POR SÍLICA NAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS DE BICAMADAS CERÂMICAS**

2017

DOMINIQUE YUKIE TOYAMA

**EFEITO DA BIOINSPIRAÇÃO E INFILTRAÇÃO DE ZIRCÔNIA POR
SÍLICA NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE BICAMADAS
CERÂMICAS**

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Área de Prótese Dentária.

Orientadora: Profa. Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Dr. Tiago Moreira Bastos Campos

São José dos Campos

2017

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2016]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Toyama, Dominique Yukie

Efeito da bioinspiração e infiltração de zircônia por sílica nas propriedades mecânicas de bicamadas cerâmicas / Dominique Yukie Toyama. - São José dos Campos : [s.n.], 2017.
78 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2017.

Orientadora: Renata Marques de Melo Marinho

Coorientadora: Tiago Moreira Bastos Campos

1. Cerâmica. 2. Infiltração. 3. Sílica gel. 4. Dureza. 5. Raios X. I. Marinho, Renata Marques de Melo, orient. II. Campos, Tiago Moreira Bastos, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

BANCA EXAMINADORA

Tiago Moreira Bastos Campos (Coorientador)

Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA)

Campus de São José dos Campos

Rubens Nisie Tango

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Getulio de Vasconcelos

Instituto de Estudos Avançados (IEAv)

Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 30 de janeiro de 2017

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao Instituto e à pós-graduação pelo apoio dado durante esses dois anos de curso.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro.

Agradeço ao professor, Marco Antonio Bottino, por ter começado o curso dentro da instituição e por ter conseguido construir um laboratório de excelência para os alunos da pós-graduação em prótese dentária e aos funcionários que o mantem, Thais e Marcio.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora, pela contribuição na minha formação acadêmica e científica.

À todos os funcionários do ICT - UNESP, em especial, aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese.

Muito obrigada a minha orientadora Renata Marques de Melo, por me orientar pela segunda vez, durante a minha jornada acadêmica. Tive a oportunidade de obter novos conhecimentos, o que tem valor inestimável, pois conhecimento é poder. Obrigada por me dar a oportunidade de me tornar uma pessoa mais poderosa.

Agradeço meu coorientador, Tiago Moreira, por me contagiar com sua empolgação pela pesquisa, sempre tentando gerar novo conhecimento. Tenho certeza de que você ainda chegará muito longe e de que levará muito conhecimento por onde quer que você for. Obrigada novamente por me fazer enxergar uma luz no fim do túnel, quando tudo parecia desmoronar. Fui realmente iluminada pelo seu conhecimento e te admiro pela sua força de vontade, persistência e disposição.

Agradeço aos meus colegas de turma: Aline B, Aline F, Gabi, Kiko, Eliseo, Jéssica, João Paulo, Amanda, Patricia e Larissa, que tornaram esses 2 anos mais interessantes e agradáveis, assim como todos os outros colegas.

Muito obrigada as Renatetes: Gabriela, Nathália, Larissa, Jaiane, Pedro, mais nova integrante Patricia e Ligia (não Renatete mas querida igual). Vocês foram essenciais para o meu crescimento como pesquisadora, pessoa, amiga e agora mestra.

Agradeço, ao meu amor, Eduardo, por sempre estar me incentivando a fazer o melhor. Por me apoiar em tudo que eu faço, por vibrar com minhas conquistas e sempre estar do meu lado.

Agradeço, as pessoas que possibilitaram a minha presença, meus pais. Por eles sempre estarem presentes, desde quando era criança até agora e no futuro. Saibam que sem vocês nada disso seria possível, espero que estejam orgulhosos de ter uma mestra na família. Amo vocês e meus irmãos.

Agradeço ao Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) - Professor Dr. João Paulo Machado por auxiliar com análises durante a execução desse trabalho.

Ao Instituto de Pesquisa Energéticas e Nucleares (IPEN) – Professor Valter Ussui por abrir as portas de seu laboratório quando precisamos.

À Universidade de Santa Maria pela parceria estabelecida com este instituto que possibilita uma relação de contribuição mútua.

Ao Instituto de Estudos Avançados – Professor Getulio de Vasconcelos por me acolher em seu laboratório e me ensinar sobre Scratch.

Muito obrigada à todos que ajudaram e possibilitaram a minha pós-graduação, cada um com contribuição única, especial e inesquecível.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA	15
2.1 Restaurações cerâmicas	15
2.1.1 Coeficiente de expansão térmica e união entre zircônia e porcelana.....	16
2.2 Evolução da cerâmica vítrea	17
2.2.1 Restaurações cerâmicas CAD/CAM.....	18
2.3 Restaurações monolíticas.....	20
2.4 Gradação da zircônia e bioinspiração das restaurações cerâmicas	23
2.5 Caracterização mecânica de materiais cerâmicos.....	25
2.5.1 Dureza.....	25
2.5.2 Teste de riscamento ou Scratch Test	27
3 PROPOSIÇÃO	28
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	29
4.1 Preparação das amostras de Zircônia	29
4.1.1 Infiltração dos discos.....	31
4.2 Análise de Difração de Raios X (DRX) dos discos infiltrados e não infiltrados	33
4.3 Injeção da PM 9 sobre o disco de Zircônia.....	34
4.4 Análise com Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV e FEG)	37
4.5 Análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)	38
4.6 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial e Análise de Weibull.....	38
4.7 Análise de Falha	43
4.8 Micro Scratch Test (Teste de riscamento)	43
4.9 Análise de Dureza.....	44
4.10 Análise de Elementos Finitos.....	46

4.10.1 Atribuição das propriedades dos materiais	46
5 RESULTADO	48
5.1 Análise de DRX do discos infiltrados e não infiltrados	48
5.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	49
5.2.1 Análise de Microscopia MEV-FEG	50
5.2.2 Análise de elétrons retro-espalhados e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	51
5.3 Ensaio de Resistência à Flexão biaxial e análise de Weibull.....	53
5.4 Análise de falha.....	55
5.5 Micro Scratch Test.....	58
5.6 Dureza.....	62
5.7 Análise de Elementos Finitos.....	64
6 DISCUSSÃO	66
7 CONCLUSÃO	69
REFERÊNCIAS	70
APÊNDICES	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem da análise de elementos finitos mostrando acúmulo de tensão formado na interface entre dissilicato de lítio e zircônia	19
Figura 2 – Esquema da impressão residual deixada pela ponta de Vickers	26
Figura 3 – Etapas para confecção das amostras de zircônia em formato de discos	29
Figura 4 - Rampa de sinterização da zircônia	30
Figura 5 – Amostras de zircônia em formato de discos após a sinterização.....	31
Figura 6 - Infiltração das amostras pelo método sol-gel.....	32
Figura 7 - Secagem das amostras dentro do forno de cera após lavagem cuidadosa com água destilada	33
Figura 8 - Usinagem dos padrões que foram injetados sobre as amostras	35
Figura 9 - Injeção os padrões de cera com cerâmica feldspática.....	36
Figura 10 - Rampa de injeção da PM 9.....	37
Figura 11 - Esquema da distribuição das amostras nos grupos para o ensaio de flexão biaxial	39
Figura 12 - Ensaio de flexão biaxial	40
Figura 13 - Desenho esquemático das camadas do disco em visão transversal	41
Figura 14 - Esquema de endentações por amostra.....	45
Figura 15 – Análise de Dureza.....	45

Figura 16 – Geometria utilizada para AEF	46
Figura 17 – Difratrograma das amostras de zircônia analisadas.....	48
Figura 18 - Imagens do MEV com aumento de 1000x	49
Figura 19 - Imagens obtidas pelo microscópio do tipo MEV-FEG (Field Emission Gun).....	50
Figura 20 – Imagem de secção transversal usando elétrons secundários (a e c), elétrons retro-espalhados (b) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (d).....	52
Figura 21 - Gráfico de probabilidade de falha utilizando análise de Weibull para os dados de resistência à flexão biaxial em MPa dos grupos.....	53
Figura 22 – Falha de uma amostra com zircônia na face de tração	56
Figura 23 – Modo de falha dos grupos testados.....	57
Figura 24 – Trilhas do Scratch test	58
Figura 25 – Exemplo de trincas formadas durante a primeira carga crítica	59
Figura 26 –Trincamentos Hertzianos	59
Figura 27 – Gráfico de força aplicada durante o teste de resistência ao risco com imagem da trilha sobreposta de uma amostra não infiltrada.....	60
Figura 28 – Gráfico de força aplicada durante o teste de resistência ao risco com imagem da trilha sobreposta de uma amostra infiltrada	61
Figura 29 - Endentação realizada na interface entre zircônia infiltrada e cerâmica feldspática.....	63

Figura 30 - Endentação formada na interface entre zircônia tradicional e cerâmica feldspática	64
Figura 31 - Imagens da face de tração da PM 9 para os grupos analisados.....	65

Toyama DY. Efeito da bioinspiração e infiltração de zircônia por sílica nas propriedades mecânicas de bicamadas cerâmicas [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, 2017.

RESUMO

Neste trabalho avaliou-se o comportamento mecânico e a homogeneidade estrutural de bilaminados cerâmicos com configuração convencional (compressão da zircônia) e bioinspirada (tração da zircônia) com e sem infiltração de sílica. Além disso, determinou-se a distribuição de tensões utilizando a análise de elementos finitos, e avaliou-se o modo de falha e o mecanismo de adesão da interface porcelana/zircônia. Amostras bilaminadas foram confeccionadas com Y-TZP e cerâmica injetável e divididos em 4 grupos (n=30): zircônia sob compressão (T), zircônia infiltrada sob compressão (I), zircônia sob tração (B) e zircônia infiltrada sob tração (BI); para teste de resistência à flexão biaxial. A infiltração por sílica ocorreu pelo método sol-gel. Os dados (MPa) do ensaio mecânico foram avaliados com análise de Weibull (IC 95 %). Análise de elementos finitos utilizou o critério de tensão máxima principal para avaliar a distribuição de tensões nos modelos e seus resultados foram apresentados em forma de figuras e gráficos da tensão máxima principal (TMP). A camada de infiltração foi caracterizada usando DRX e microscopia (MEV, MEV-FEG e EDS). O comportamento da interface foi analisado usando resistência ao risco e dureza. O grupo mais homogêneo estruturalmente foi o BI (m= 9,59). A concentração de tensão na cerâmica feldspática foi menor nos grupos bioinspirados. Houve formação de silicato de zircônia na superfície dos discos de zircônia infiltrados e preenchimento de defeitos superficiais e internos. A zircônia tradicional teve desempenho melhor do que a zircônia infiltrada no teste de resistência ao risco. A endentação interfacial mostrou que o elo mais fraco do conjunto é a cerâmica feldspática. Conclui-se que para melhorar o desempenho de bilaminados é preciso melhorar o material de recobrimento e não a adesão entre os materiais.

Palavras-chave: Cerâmica. Infiltração. Sílica gel. Dureza. Raios X.

Toyama DY. The effect of bioinspiration and zirconia infiltration with silica on mechanical properties of bilayered ceramics [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2017.

ABSTRACT

This study analyzed the mechanical behavior of bilayers using conventional arrangement (leucite ceramic under traction) and a bioinspired arrangement (zirconia under traction) with or without sol-gel silica infiltration, analyze stress distribution using FEA, characterize infiltration layer and observe interfacial behavior. 120 bilayered specimens were produced for biaxial flexural strength testing using Y-TZP and pressed ceramic and divided into 4 groups (n=30): zirconia under compression (T), infiltrated zirconia under compression (I), zirconia under traction (B) and infiltrated zirconia under traction (BI). The zirconia was infiltrated using sol-gel method. The results for the biaxial flexural strength (MPa) were analyzed using Weibull analysis (CI 95 %). Stress distribution within the models were examined using maximum principal stress and the results were presented as graphs and figures. The infiltration layer was characterized using XRD and microscopy (SEM, FEG-SEM and EDS). The interfacial behavior was analyzed using scratch test and micro-hardness indentation. The BI group was the most reliable (m=9.59). The stress distribution in the feldspar ceramic was better for the bioinspired groups. The infiltrated zirconia discs presented zirconia silicate formation on the surface and plugged internal flaws. The traditional zirconia had a better scratch performance compared to the infiltrated zirconia. The interfacial indentation showed that the weakest link of the set is the feldspar ceramic. To improve the performance of bilayers, a better coverage material is needed rather than an improvement in adhesion.

Keywords: Ceramics. Infiltration. Silica gel. X-Rays.

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas vêm sendo utilizadas na odontologia devido as suas propriedades estéticas e mecânicas favoráveis, tais como altos valores de resistência mecânica, tenacidade à fratura e dureza; assim como, resistência ao desgaste e bom comportamento à fricção (Della Bona, 2009). As coroas livres de metal são produzidas frequentemente a partir de uma infraestrutura de zircônia e uma cerâmica de cobertura (vítrea) ou monolíticas (zircônia, dissilicato de lítio ou feldspática).

A zircônia apresenta alta biocompatibilidade e excelentes propriedades mecânicas (Piconi, Maccauro, 1999). Além disso, a zircônia possui um mecanismo de tenacificação que ocorre através da transformação de fase tetragonal para monoclínica. No entanto, apesar de ser um material com boa estabilidade química e dimensional, ela não possui boa translucidez como as cerâmicas de cobertura porque se trata de uma cerâmica policristalina com alta densificação (Della Bona, 2009), o que a torna opaca. Assim, a zircônia precisa ser recoberta devido à sua propriedade estética desfavorável quando comparada com outras cerâmicas, mesmo que as cerâmicas de recobrimento possuam propriedades mecânicas inferiores à da zircônia. Inclusive, os baixos valores de resistência e tenacidade à fratura das porcelanas combinadas com as tensões residuais térmicas induzidas pela diferença dos coeficientes de expansão térmica, fazem com que cerâmica de cobertura seja mais suscetível a lascamentos e fraturas sob fadiga (Swain, 2009; Tholey et al., 2011). Em coroas livres de metal estes problemas se agravam quanto mais espessas forem as camadas de cerâmica de revestimento porque acumulam mais tensões residuais (Hsueh et al., 2006).

Assim, o problema do lascamento da cerâmica de cobertura continua sendo uma preocupação em restaurações estéticas, mesmo em *copings* anatômicos. Para tentar solucionar o problema de lascamento e adesão da zircônia, Zhang e Kim (2009) utilizaram uma zircônia infiltrada por vidro para melhorar a distribuição de tensões e afirmaram que as propriedades de adesão ao cimento melhoraram devido a presença de vidro. O lascamento melhorou devido à união mais forte entre zircônia e porcelana. A interação da cerâmica de revestimento com a camada de vidro funcionaria como uma camada graduada, que diminuiria a mudança brusca de temperatura e módulos elásticos entre as camadas de zircônia e de porcelana de cobertura (Zhang et al., 2012). Essa interface gradual entre dois materiais pode ser comparada com a junção esmalte-dentina (JED) (bioinspiração) que resulta em uma distribuição linear do módulo elástico (Cui, Sun, 2014). A resistência ao dano da cerâmica pode ser melhorada pela gradação do módulo elástico, pois o gradiente transfere a tensão para dentro do material cerâmico e diminui a intensidade de tensão de tração, evitando danos superficiais que poderiam levar à fratura. Os dentes apresentam grande tolerância ao dano e às fraturas porque se comportam como sistemas biológicos com múltiplas camadas, com arquitetura específica e que seguem determinado padrão de orientação (Zhang, 2014). Assim, a bioinspiração também advém da configuração dos tecidos dentários, onde o esmalte que representa o material mais rígido fica na parte externa e vai gradualmente se tornando menos rígido na porção interna, onde há a JED e finalmente a dentina (parte interna).

Com isso este trabalho seguiu o desenho bioinspirado de multicamadas do dente, invertendo a ordem das camadas de cerâmicas para melhorar a resistência do conjunto (zircônia sob tração e cerâmica leucítica sob compressão) e com essa alteração obtemos uma superfície interna ácido sensível passível de silanização com uma melhor adesão devido à superfície vítrea.

Embora a dureza da zircônia, localizada na parte externa, seja superior à do esmalte, estudos clínicos e laboratoriais têm mostrado que, ainda assim, é menos danosa ao esmalte antagonista que cerâmicas vítreas (Jung et al., 2010; Albashaireh et al., 2010; Mundhe et al., 2015). Portanto, o estudo analisou se a bioinspiração afetariam as propriedades mecânicas dos espécimes infiltrados ou não com sílica.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Restaurações cerâmicas

Devido as propriedades do material cerâmico, pesquisadores e profissionais preferem as cerâmicas de alto desempenho na hora de escolher um material com o qual trabalhar. A coroa livre de metal é uma opção dentre as restaurações que utilizam as cerâmicas. Pode ser composta por exemplo por zircônia revestida por uma cerâmica de cobertura (vítrea) ou monolíticas, isto é, composta de um único material (exemplo: zircônia ou dissilicato de lítio) (Della Bona, 2009).

Além das propriedades anteriormente citadas, cerâmicas como a zircônia tem alta biocompatibilidade, o que favorece seu uso não somente na odontologia, mas também em outras aplicações biomédicas (Piconi, Maccauro, 1999). Della Bona (2009) comenta sobre o poder de tenacificação da zircônia como sendo uma vantagem, pois essa característica é a que eleva o valor de tenacidade à fratura do material ao gerar uma transformação de fase tetragonal para monoclinica. Apesar de todas essas propriedades positivas, a zircônia possui translucidez baixa quando comparada com a das porcelanas, que compromete a estética da restauração.

2.1.1 Coeficiente de expansão térmica e união entre zircônia e porcelana

As coroas livres de metal em zircônia, para obterem melhor aparência, necessitam da cobertura de porcelana. Porém, as mesmas possuem tensões residuais térmicas advindas de espessas camadas de cerâmica de revestimento, diferenças de coeficientes de expansão térmica (CET) entre os materiais e baixa condutividade térmica da zircônia as quais acumulam estresse residual o qual faz com que a restauração se torne mais susceptível a trincas e lascamento (Hsueh et al., 2006; Swain, 2009). Fischer et al. (2009) concluíram que a tensão residual formada entre o conjunto, zircônia e cerâmica de cobertura, contribuem para a tendência à fratura na interface do conjunto.

Apesar disso, o mecanismo de adesão entre zircônia e cerâmica feldspática, ainda é objeto de estudo. Alguns autores acreditam que haja uma zona de interdifusão entre cerâmica feldspática e zircônia, formando uma interfase entre esses materiais e não somente uma interface. Isto pode ser explicado através do uso da microscopia confocal Raman da interface entre esses materiais e do uso de análises feitas com técnicas de espectroscopia de energia dispersiva de raio-X (EDS) no modo linear para análise da camada de transição elementar como fez Durand et al. (2012).

Em outras pesquisas, se obteve conclusões semelhantes sobre a importância do CET na adesão e propagação de tensões. Uma pesquisa constatou que quanto maior a diferença de CET, mais provável a fratura catastrófica entre a cerâmica de cobertura e a de infraestrutura (Aboushelib et al., 2008) e que a zircônia colorida e zircônia convencional tem forças de adesão diferentes. Swain (2009) concordam ao relatar que a baixa resistência e dureza da porcelana combinados à tensão residual térmica induzida pelo CET

descasado e baixa difusão térmica da Y-TZP, fazem da camada vítrea uma região mais suscetível aos danos causados por contatos deslizantes levando a um índice elevado de trincas e fraturas nesse tipo de restaurações. Uma diferença menor entre os CET pode aumentar significativamente a capacidade de carga das restaurações cerâmicas, apesar do efeito do módulo elástico sobre a resistência à fratura ser secundário (\log_{10}) quando comparado à resistência da cerâmica (Ma et al., 2013).

Por outro lado, com a análise estrutural e química, da interface entre zircônia e porcelana, verificou-se tensões residuais de tração formadas pela diferença de CET entre a zircônia e a cerâmica de cobertura, através do micro-Raman (Inokoshi et al., 2016) e não tensões compressivas. Além disso, não foram encontradas evidências suficientemente conclusivas que sugerissem a interação entre as cerâmicas (Inokoshi et al., 2016).

2.2 Evolução da cerâmica vítrea

As primeiras cerâmicas odontológicas eram feitas majoritariamente a base de feldspato, no entanto com o passar do tempo, o avanço dessas foi inevitável devido a coloração branca que não agradava estética- e mecanicamente (Della Bona, 2009). Para que isso fosse possível adicionaram-se partículas cristalinas à matriz vítrea, a leucita e criou-se a cerâmica feldspática. Essa possui um conteúdo de 5 a 25 % de material cristalino (Denry et al., 1996).

Além disso, a resistência da cerâmica feldspática (um vidro) teve de ser melhorada através da adição de materiais que melhorassem essa característica. A leucita é um dos cristais utilizado nesse processo, assim tem-se cerâmicas

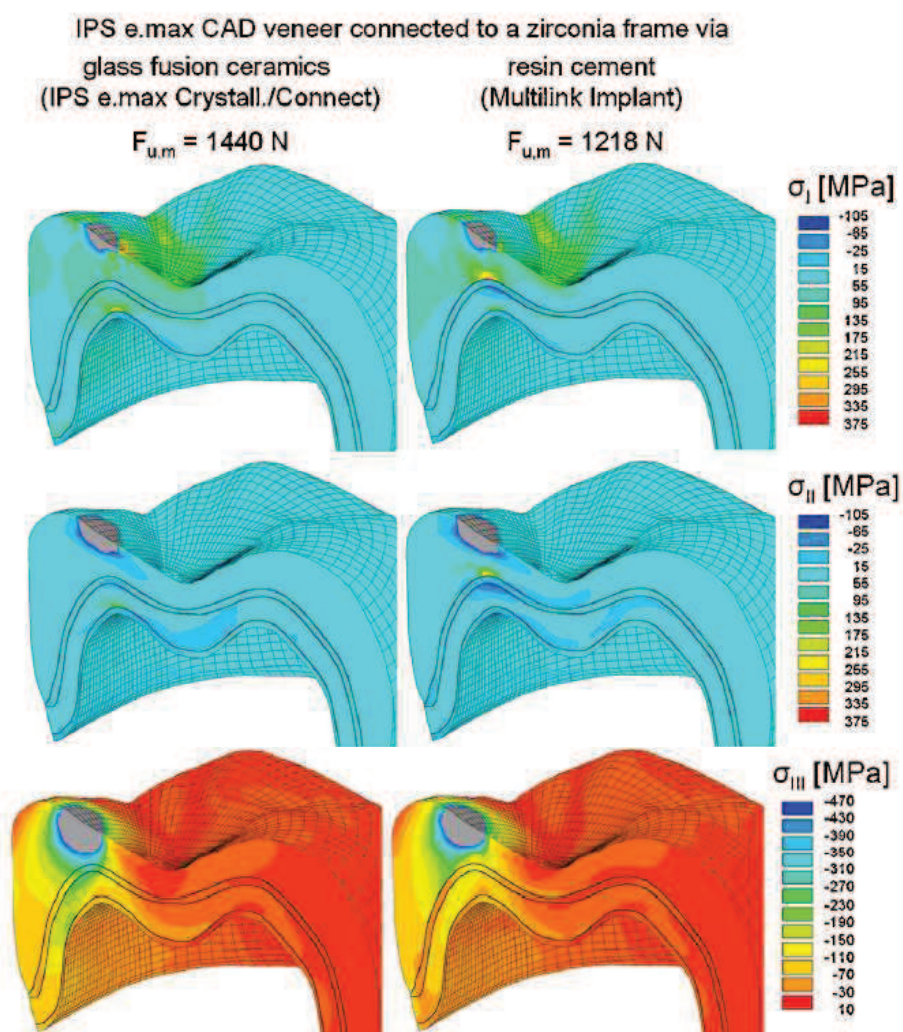
feldspáticas com maior conteúdo de leucita (35 % a 45 %), chamada de cerâmicas feldspáticas reforçadas por leucita (Shenoy, Shenoy, 2010).

No entanto, as cerâmicas reforçadas por leucita continuaram evoluindo, porque além da forma pó/líquido (VM 9), criou-se a forma injetável (PM 9) e usinável (Anusavice, 2013). Essas novas formas do material simplificaram o trabalho laboratorial, assim como geraram maior homogeneidade estrutural como consequência da menor quantidade de defeitos incorporados. Esse menor número de poros elevou a resistência à fratura das cerâmicas reforçadas por leucita (Shenoy, Shenoy, 2010).

2.2.1 Restaurações cerâmicas CAD/CAM

O avanço da tecnologia CAD/CAM, na odontologia possibilitou concomitantemente o avanço das restaurações em zircônia, pois estas possuem contração de sinterização de 20% (Tinschert et al., 2000; Della Bona, 2009), sendo elas monolíticas ou bilaminadas. CAD/CAM é uma técnica de fresagem de coroas a partir de desenhos de restaurações feitas no computador. Por isso, estudos utilizando zircônia e CAD/CAM são frequentes. Schmitter et al., 2014, estudaram coroas bilaminadas de zircônia e dissilicato de lítio feitas em CAD/CAM e unidas por fusão (em forno) ou cimentação adesiva. A análise de elemento finitos mostrou que a região de interface entre infraestrutura de zircônia e vitrocerâmica foi a que mais sofreu estresse devido ao acúmulo de tensões (cores quentes) nessa região (Figura 1).

Figura 1 – Imagem da análise de elementos finitos mostrando acúmulo de tensão formado na interface entre dissilicato de lítio e zircônia



Legenda: $F_{u,m}$ = carga aplicada representa a carga máxima média obtida no teste in vitro com e sem envelhecimento em ambos os casos; σ_I , σ_{II} e σ_{III} = tensões principais. As tensões são apresentadas por cores, quanto maior a concentração de tensão mais quentes as cores (escala de cores).

Fonte: Schmitter et al., 2014.

As coroas fusionadas, portanto, têm melhor desempenho do que as coroas tratadas com ácido e cimentadas, apesar de ambas as técnicas estarem dentro do padrão de resistência à fratura clinicamente aceitável (força máxima de 600 N em um dente) (Schmitter et al., 2014).

Outro estudo semelhante ao supracitado, onde se utilizou a porcelana ao invés do dissilicato de lítio, obteve resultados parecidos de resistência à fratura, pois a aplicação manual do material (VM9), fusão por injeção (PM 9) obtiveram desempenho superior à das cimentadas sobre a infraestrutura em zircônia. Porém, o desempenho do material injetado foi inferior ao do material aplicado manualmente (Kanat-Ertürk et al., 2014).

Schmitter e colaboradores (2012), estudaram a influência do recobrimento de infraestruturas em zircônia com disilicato usando duas técnicas, CAD/CAM e aplicação manual. Eles concluíram que a confecção com CAD/CAM era uma forma promissora de reduzir falhas por fadiga do material de recobrimento. As coroas recobertas manualmente mostraram alta resistência à fratura inicialmente. Porém houve uma redução expressiva da resistência após o envelhecimento. O recobrimento produzido a partir de blocos apresenta menor número de defeitos propriamente dito. Os recobrimentos feitos manualmente incorporaram falhas independentemente da precisão com que são produzidos. Isto segue de acordo com as conclusões do estudo prévio de Kanat-Ertürk et al. (2014), sobre a fusão ser um alicerce da resistência à fratura, por ser um material industrializado, porém discordando de Schmitter et al. (2014) de que a aplicação manual seja melhor.

2.3 Restaurações monolíticas

Uma grande preocupação atual na odontologia, é a preservação das estruturas remanescentes e o desgaste do antagonista. Por isso, o fato das restaurações cerâmicas estarem ficando cada vez mais finas, leva ao seu caráter

conservador. Ma et al. (2013) fizeram um estudo comparativo entre espessuras finas de cerâmicas monolíticas posteriores, de dissilicato de lítio e de zircônia. Apesar de ser um estudo teórico, ele demonstra ideias bastante convincentes, como por exemplo o fato de a resistência da cerâmica às fraturas catastróficas, de *onlays* oclusais, ser governada por sua resistência à flexão e a diferença entre módulo elástico da cerâmica e do suporte dentário remanescente. Outro estudo sobre resistência à fratura de coroas de zircônia com espessuras reduzidas concluiu que, dentro das limitações do estudo, coroas monolíticas de zircônia poderiam ter um chanfro de 0,5 mm e desgaste oclusal de 0,5 mm na região posterior e manter características satisfatórias em termos de resistência à fratura (Nakamura et al., 2015). Devido à maior resistência à flexão da zircônia (1000 MPa) do que a do dissilicato de lítio (400 MPa), as coroas monolíticas de zircônia com espessuras reduzidas mostraram-se mais resistentes do que coroas monolíticas de dissilicato de lítio com espessuras padrão.

Para o quesito translucidez foi comprovado que a mesma é material e espessura dependente, com relação exponencial com a redução da espessura do material (Wang et al., 2013). Até mesmo a zircônia, através de testes realizados com um fundo preto e parâmetros de translucidez, demonstrou grau de translucidez para espessuras entre 0,4 - 1 mm (Wang et al., 2013). A zircônia então não pode ser considerada simplesmente opaca porque possui, apesar de pequeno, grau de translucidez em espessuras reduzidas. Em outro estudo dirigido por Baldissara et al. (2010), a translucidez da ZrO_2 foi 71,7 % da translucidez da cerâmica vítrea, com uma espessura entre 0,3 a 0,5 mm, utilizando-se método de transmissão direta com um fotoradiômetro digital disposto em uma câmara escura. Esses resultados são favoráveis, futuramente, para a confecção de uma zircônia mais translúcida e de espessura fina.

A preservação do dente e estruturas adjacente tem se tornado por vezes mais importantes do que a resistência do material restaurador para alguns pesquisadores, pois a restauração pode ser substituída enquanto a estrutura dentária estaria para sempre perdida. Estudos divergem opiniões sobre o desgaste feito pela da zircônia versus o desgaste feito pelo dissilicato de lítio. Em revisão sistemática, Esquivel-Upshaw et al. (2013) diz que o dissilicato de lítio teve mais desgaste material e rugosidade superficial do que coroas de metal e esmalte. Concluiu-se, também, que coroas monolíticas de zircônia produziram o maior desgaste ao antagonista seguido da coroa de dissilicato de lítio. Em um estudo randomizado controlado (randomized controlled trial=RCT) o desgaste e a rugosidade superficial do dissilicato revestido foi mais acentuado do que em coroas metalocerâmicas. Já no estudo feito por Lawson et al. (2014), sobre desgaste, concluiu-se que a zircônia apresentou menor desgaste do esmalte adjacente comparado ao dissilicato de lítio. Os resultados foram estatisticamente iguais para o desgaste entre a zircônia ajustada e polida, o dissilicato de lítio ajustado e polido, e o esmalte. Isso os levou a concluir, que cerâmicas de alta resistência tem menos probabilidade de fratura, conseqüentemente mantêm uma superfície lisa durante o uso, gerando menos desgaste. O menor desgaste de esmalte observado contra a porcelana polida e com glaze em estudos laboratoriais seria meramente um retardamento no desgaste do esmalte oposto porque assim que a camada superficial formada pelo glaze ou porcelana polida desgastasse a porcelana causaria um desgaste igual ao de uma porcelana somente ajustada. A porcelana ajustada foi a que mais causou desgaste de esmalte no estudo, após ciclagem mecânica durante 400.000 ciclos (Lawson et al., 2014).

2.4 Gradação da zircônia e bioinspiração das restaurações cerâmicas

Para se entender melhor a questão da gradação da zircônia precisa-se saber um pouco mais sobre as funções do esmalte e dentina. Chun et al. (2014) pesquisaram exatamente isso em seus estudos. Através de ensaios de microtração, eles obtiveram dados em MPa e os converteram em tensão de compressão e deformação. Com esses novos dados eles então adquiriram o módulo de elasticidade das estruturas: dentina e esmalte. A dureza *Vickers* foi encontrada aplicando-se a uma ponta de diamante carga de 300 g e realizando-se quatro endentações por material. A partir dos resultados concluiu-se que: o esmalte ($1338,2 \pm 307$ MPa) tende a fraturar antes da dentina ($1653 \pm 277,9$ MPa) fazendo dele um material mais friável. No entanto a dureza do esmalte ($274,8 \pm 18,1$ HV) é 4,2 vezes maior que a da dentina ($65,6 \pm 3,93,9$ HV), fazendo com que este seja mais resistente ao desgaste. O esmalte é mais apropriado para esmagar e triturar os alimentos e a dentina tem maior resistência à força de compressão, o que faz dela, um material mais apropriado para absorver a força da mastigação.

Esses dois tecidos com propriedades distintas se unem através da junção amelo-dentinária (AD). O modelo biomimético da junção AD serve para guiar a união de materiais desiguais (Marshall et al., 2003). Por isso, o entendimento do mecanismo de falha da zona AD e tenacidade à fratura é importante (White et al., 2005). Os dentes apresentam grande tolerância ao dano e às fraturas porque se comportam como sistemas biológicos com múltiplas camadas, que possuem arquitetura específica e que seguem certo padrão de orientação (Zhang, 2014).

O módulo elástico da junção AD tem mudança linear, do esmalte para dentina, fazendo dele uma zona graduada (Marshall Jr et al., 2001). Essa

descoberta gerou ideias para se criar um material com módulo elástico similar ao da junção AD, que transferisse as características da zona AD para o material, que passaram a se chamar camadas graduadas.

Huang et al. (2007) criou camadas funcionalmente graduadas em uma simulação 2D de elementos finitos que revelou uma redução de tensão e aumento do tamanho crítico de trinca do material. Henriques et al. (2013) concluíram que o uso de um novo sistema, funcionalmente graduado, em prótese, pode melhorar significativamente o desempenho clínico de novos materiais restauradores. Essa mesma ideia de gradação na região de cimento, obteve resultados similares de redução de tensão na camada de transição, validando, novamente, a gradação como mecanismo redutor de tensões (Niu et al., 2009; Du et al., 2013; Cui, Sun, 2014).

Zhang e Kim (2009) foram os pioneiros em aplicar a gradação à zircônia, através da infiltração de cerâmica vítrea por capilaridade no material pré-sinterizado. Nesse estudo eles concluíram que a zircônia graduada oferece melhor resistência à danos de flexão imediatos, melhor estética e potencialmente melhores propriedades de recobrimento e cimentação da cerâmica vítrea sobre a zircônia convencional. A camada vítrea infiltrada (mesma técnica de Zhang e Kim) fornece opções de cor, previne o desgaste do antagonista e protege a zircônia da degradação hidrotérmica, com desgaste semelhante ao da zircônia monolítica (10 milhões de ciclos com carga de 200N) (Ren et al., 2011).

2.5 Caracterização mecânica de materiais cerâmicos

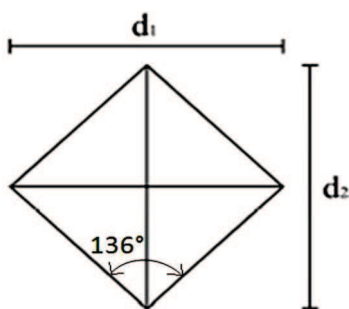
Além da resistência à flexão, propriedades comumente estudadas da cerâmica como dureza e união das porcelanas podem ser pesquisadas com técnicas bastante sofisticadas. Por ser um material extremamente friável, a cerâmica pode ser caracterizada utilizando-se de técnicas específicas como a dureza e micro *scratch test*.

2.5.1 Dureza

As medidas de dureza são utilizadas na indústria para controlar processos de produção, além de avaliar materiais. Se trata de uma técnica prática por isso é bastante utilizado na área de pesquisa e desenvolvimento. Apesar da dureza ser um dado empírico, ela pode ser considerada um indicador de resistência ao desgaste, ou seja, a capacidade de um material desconhecido resistir à penetração de outro material conhecido. Na análise de dureza, aplica-se uma carga conhecida sobre uma ponta de diamante com geometria conhecida, apoiada sobre a parte que se quer avaliar. Ao final do teste, tem-se uma marca ou impressão formada da ponta de diamante, que no caso de se utilizar uma ponta piramidal ter-se-á uma base de pirâmide. Com a análise de microscópio óptico mede-se as diagonais desta impressão para obtenção do valor da dureza (Rocha-Rangel, 2011). Maiores valores de diagonais ou impressões estão associadas a materiais de menor dureza.

Na Figura 2 é mostrada a impressão da ponta *Vickers* que possui a forma geométrica piramidal de base quadrada e possui quatro faces. Um ângulo de 136° é formado entre as faces opostas da ponta (Garcia et al., 2000).

Figura 2 – Esquema da impressão residual deixada pela ponta de *Vickers*



Legenda: Um ângulo interno de 136° é formado pela endentação.
Fonte: Garcia et al., 2000.

A dureza *Vickers* foi calculada utilizando a seguinte fórmula:

$$HV = \frac{F}{A} = \frac{F}{d^2 / 2 \operatorname{sen}(136^\circ / 2)} = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

onde:

F é a carga em kgf utilizada durante o teste, d é a média aritmética entre as duas diagonais, d_1 e d_2 , em mm e HV é a dureza *Vickers*. Essa equação não pode ser utilizada para área de interface pois não é uma área homogênea.

2.5.2 Teste de riscamento ou *Scratch Test*

O princípio do teste de riscamento ou *scratch test* consiste em se realizar riscos com uma ponta (tipo Rockwell C de diamante com raio de 100 μm) com velocidade constante sobre a superfície recoberta testada. O carregamento pode ser de forma constante ou progressivo. Os defeitos do recobrimento evidenciados no teste de riscamento são uma combinação de mecanismo elástico-plástico do estresse de endentação, fricção e residual interno, que geram eventos denominados de carga crítica (*critical load*). O número de eventos que ocorre em um material pode variar, porém o primeiro evento ou primeira carga crítica (*first critical load*), geralmente, são notadas durante surgimento de uma marca ou risco na amostra: o trincamento conformal ou de tensão do recobrimento ainda totalmente colado. O último evento observado é o descolamento do revestimento do substrato via *spalling* (espalações), *buckling* (empilhamento) ou *chipping* (lascamento).

Esse tipo de teste tornou-se o mais confiável em termos de detectar danos de revestimentos, pois ele é capaz de diferenciar entre falha coesiva dentro do revestimento e falha adesiva na interface entre o sistema substrato – revestimento, quando se observa a trilha deixada pelo risco através do microscópio (Tournier-Fillon, 2015).

Sendo assim, nós vamos utilizar essa revisão de literatura para desenvolver o nosso projeto seguindo as proposições a seguir.

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos do estudo são:

- a) Avaliar o comportamento mecânico de espécimes bilaminados com configuração tradicional (zircônia sob compressão/porcelana sob tração) e bioinspirada (porcelana sob compressão/zircônia sob tração) com ou sem gradação (infiltração de sílica), através do teste de resistência à flexão biaxial, análise de Weibull e de falha;
- b) Analisar a distribuição de tensões nas camadas graduadas pela análise de elementos finitos;
- c) Caracterizar a camada formada pela infiltração da sílica na zircônia através da análise DRX e Microscopia;
- d) Avaliar interface da zircônia e cerâmica feldspática pelo teste de resistência ao risco e dureza;
- e) Determinar o mecanismo predominante de adesão da zircônia com a cerâmica feldspática.

O estudo testou as seguintes hipóteses nulas:

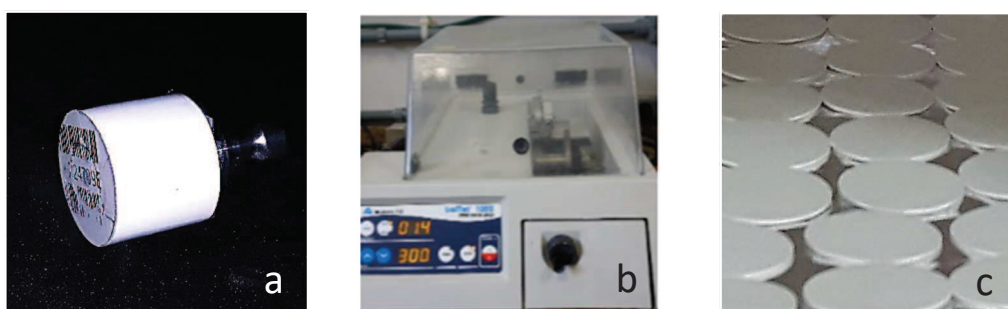
- a) A resistência à flexão dos espécimes cerâmicos bioinspirados e com camadas gradadas (pela infiltração de sílica na zircônia e inversão das camadas) não difere da das bicamadas cerâmicas com configuração tradicional;
- b) Independente da configuração, a distribuição de tensão nos espécimes não difere.

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Preparação das amostras de Zircônia

Blocos retangulares cerâmicos de zircônia (Vita InCeram YZ, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) foram desgastados com lixas de carbetto de silício (SiC) (# 120 e # 180), em sua forma pré-sinterizada, na forma de cilindros com 18 mm de diâmetro (Figura 3a). Em seguida, uma das extremidades do cilindro foi fixada à máquina de corte ISOMET 1000 (Bühler, Lake Bluff, Illinois, EUA) para corte do cilindro em formato de discos de $0,6 \text{ mm} \pm 0,05 \text{ mm}$ de espessura sob refrigeração constante com água (Figura 3b). Nesta etapa considerou-se os efeitos da contração de sinterização (20 %) conforme norma ISO 6872. Os discos foram regularizados e polidos com lixas de SiC (#400, #600, #800 e #1200), removendo-se irregularidades periféricas inerentes ao corte (Figura 3c) uniformizando a superfície das amostras.

Figura 3 – Etapas para confecção das amostras de zircônia em formato de discos

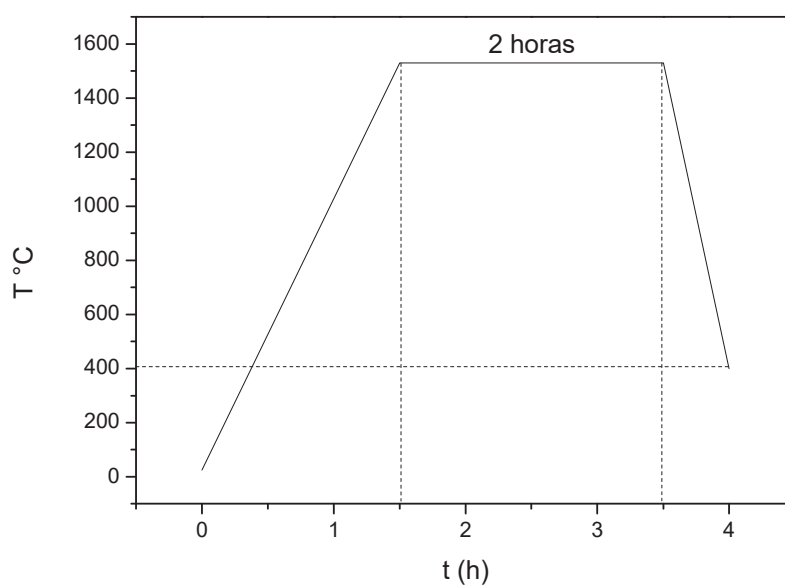


Legenda: a) cilindro de zircônia com haste de fixação; b) etapa de corte do cilindro em discos utilizando uma serra circular de corte de precisão; c) discos pré-sinterizados.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A sinterização ocorreu em forno específico (Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha) cuja programação do ciclo de queima executado seguiu a indicação do fabricante (Figura 4).

Figura 4 - Rampa de sinterização da zircônia



Fonte: Forno Vita Zahnfabrik.

Após a sinterização, os discos de zircônia apresentaram espessuras médias de $0,5 \text{ mm} \pm 0,1 \text{ mm}$ (Figura 5).

Figura 5 – Amostras de zircônia em formato de discos após a sinterização



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.1.1 Infiltração dos discos

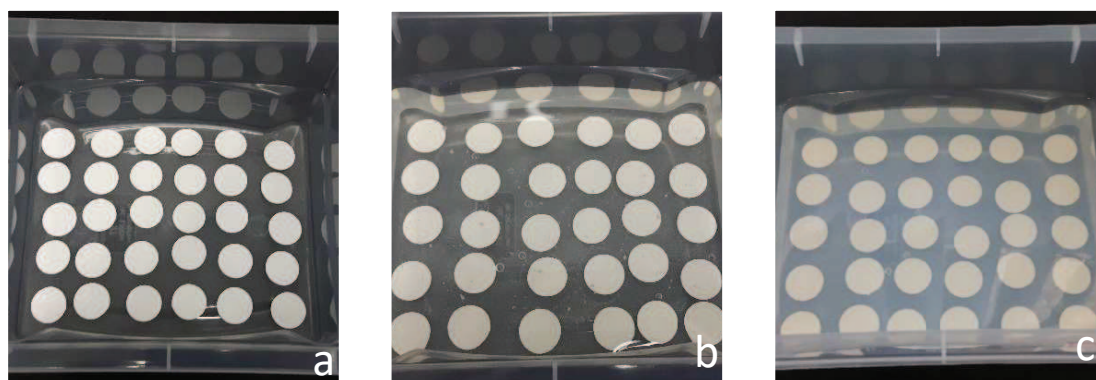
A infiltração da sílica foi realizada da seguinte forma: obteve-se ácido silícico (sol de sílica) através da passagem de metassilicato de sódio ($\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$) em solução aquosa (10 % m/m) através de uma resina de troca iônica (IR120 – Rohm and. Haas). A resina de troca iônica foi saturada com hidróxido de sódio e então transferida para um deionizador ou tubo de troca iônica. Esta então foi lavada com 3 L de H_2O para remover o excesso de hidróxido de sódio. Após essa primeira lavagem, a resina foi submetida a mais 2 ciclos de lavagem. Cada ciclo tinha 3 L de ácido sulfúrico a 0,1 % e 3 L de água deionizada.

Após a utilização da resina, esta foi tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mols/L, em quantidade suficiente para cobri-la totalmente por 24 horas. A seguir, ela foi lavada com água destilada, até que o pH da água sobrenadante fosse o mesmo da água de lavagem (fita de pH). Após esta etapa, a resina foi tratada com uma solução de ácido sulfúrico e armazenada, estando então em condições para ser novamente utilizada.

Para a preparação do sol com a composição estequiométrica da zirconita é necessário conhecer a concentração de silício do ácido obtido após a passagem do metassilicato de sódio pela resina de troca iônica.

Para determinar a concentração de silício, retirou-se duas alíquotas de 10 ml do ácido silícico e, para cada uma delas, fez-se o procedimento descrito a seguir: adicionou-se uma solução de 3 g de NaF dissolvidos em 20 ml de água destilada, e, após a dissolução, adicionou-se 33 gotas de HF e 40 gotas do coquetel de indicadores composto por fenolftaleína, na concentração 0,1 % (m/m), azul de bromotimol, na concentração 0,2 % (m/m), etanol e água destilada. Com o uso de uma bureta preenchida com a solução de hidróxido de sódio padronizada de concentração próxima a 3 mol/L, adicionou-se algumas gotas da solução até obter-se coloração azul-esverdeado. A seguir foram adicionados 200 ml de água destilada em ebulição. O volume de NaOH gasto foi anotado e a titulação prosseguiu até que a solução apresentasse coloração de azul intenso. A variação do volume de NaOH gasto foi utilizada para a determinação da concentração de silício.

Figura 6 - Infiltração das amostras pelo método sol-gel



Legenda: a) amostras dispostas dentro de um recipiente plástico; b) solução junto às amostras; c) gel de sílica junto às amostras.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Os discos de zircônia permaneceram por cinco dias na solução (Figura 6a e 6b), até a mesma geleificar (Figura 6c). Decorrido este tempo os corpos cerâmicos foram retirados do gel, lavados com água destilada, secos com papel toalha e colocados no forno de cera a 100 °C por 30 min para secagem final (Figura 7). Após a secagem, as amostras foram sinterizadas a 1530 °C por duas horas.

Figura 7 - Secagem das amostras dentro do forno de cera após lavagem cuidadosa com água destilada



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.2 Análise de Difração de Raios X (DRX) dos discos infiltrados e não infiltrados

O DRX foi utilizado para analisar as ligações formadas pela zircônia e pela sílica após a sinterização dos discos tanto infiltrados como os não infiltrados (n= 1). A análise foi realizada, em parceria com o LAS/ INPE (Laboratório Associado de Sensores e Materiais/ Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais), através de radiação CuK com comprimento de onda

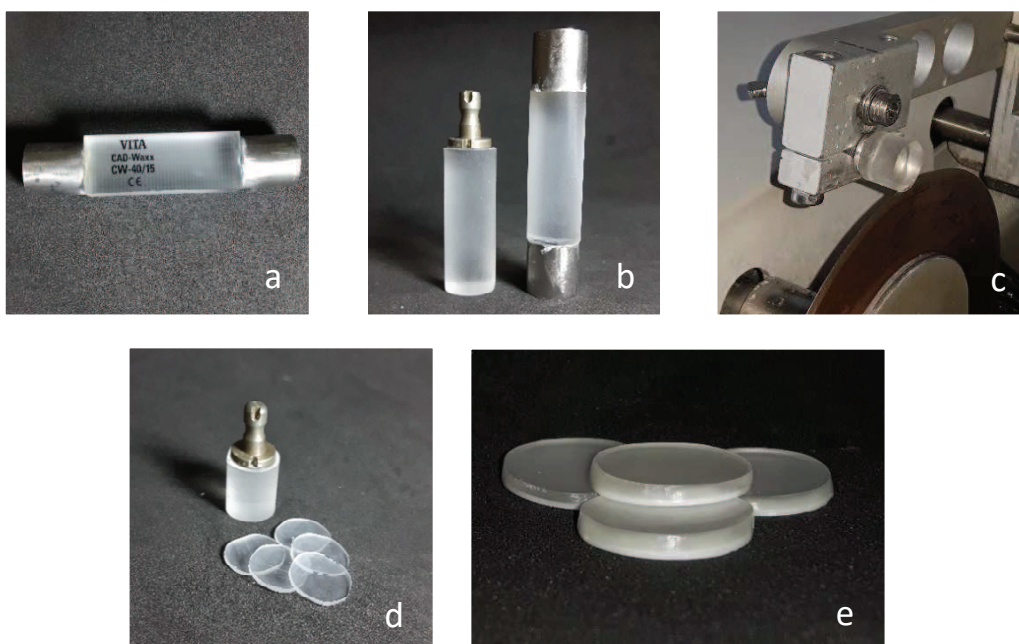
$\lambda = 0,15418$ nm em um intervalo (2θ) entre 10°C e 100°C , uma velocidade de varredura de 2°min^{-1} , tensão de 40 kV e corrente de 20 mA (Philips PW 1830/1840).

A identificação das fases cristalinas foi dada após comparação dos espectros experimentais com espectros de difração padrões do banco de dados JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*) e ICSD (*Inorganic Crystal Structure*). Um programa chamado *HighScore* ajudou com as atribuições dos espectros.

4.3 Injeção da PM 9 sobre o disco de Zircônia

As camadas de porcelana sobre os discos de zircônia sinterizados, foram depositadas utilizando-se a técnica de injeção cerâmica. Seguindo-se a sequência para obtenção dos discos de zircônia, blocos de CAD-Waxx (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) foram arredondados e cortados em discos com espessura de 1 mm. Esses discos foram fixados com cera sobre os discos de zircônia com diâmetro 0,05 mm menor que o do disco de zircônia (Figura 8).

Figura 8 - Usinagem dos padrões que foram injetados sobre as amostras

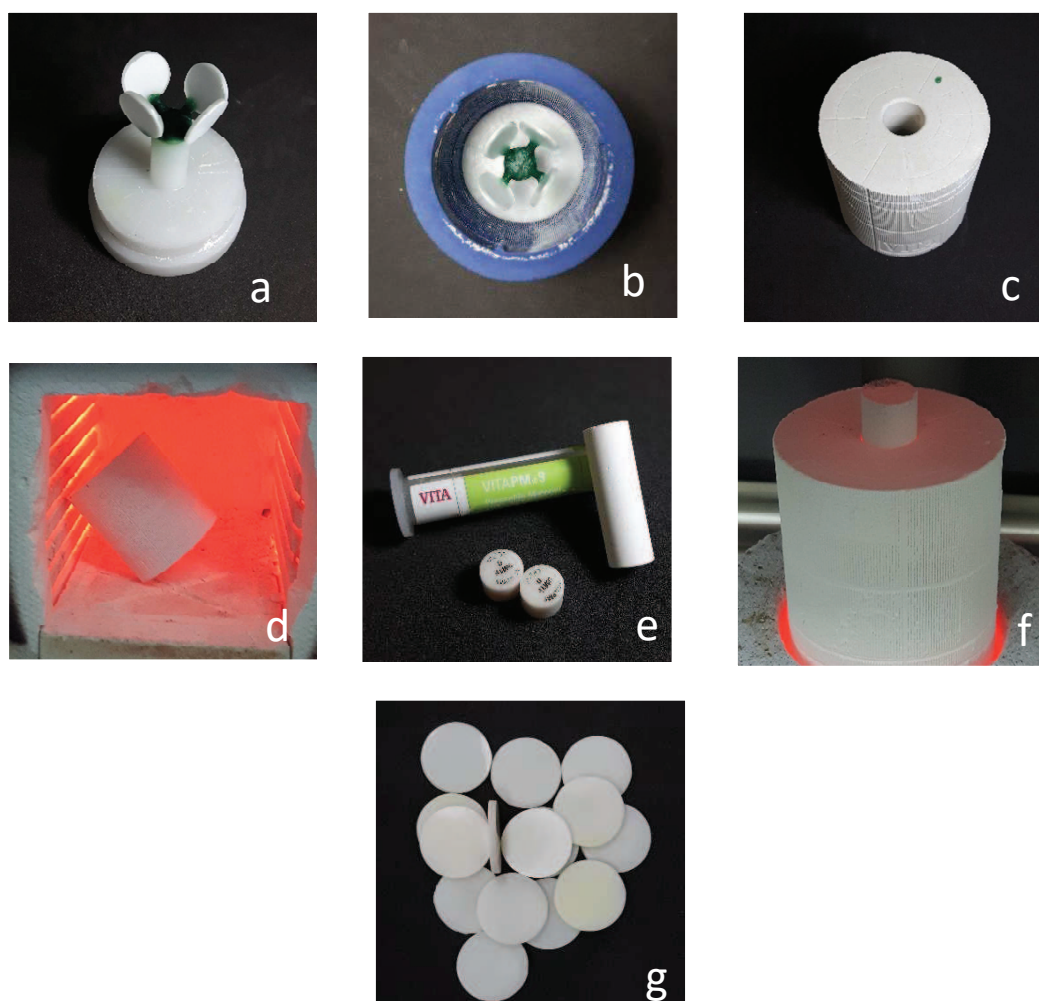


Legenda: a) bloco de Cad-Waxx com cilindros metálicos para regularização; b) cilindros com fixações metálicas; c) cilindro sendo cortado em formato de discos na máquina de corte; d) padrões recortados em forma de discos; e) padrão fixado sobre discos de zircônia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

As amostras em formato de disco foram conectadas à base formadora de cadinho com fios de enceramento com comprimento de 3 - 8 mm e diâmetro mínimo de 4 mm conforme orientado pelo fabricante (VITA, 2015) (Figura 9a). A inclusão em gesso refratário seguiu as normas do fabricante (Bellavest, BEGO, Bremen, Alemanha) de 90 g/22,5 ml e para a espatulação do gesso utilizou-se uma espatuladora a vácuo (Motova 100, BEGO, Bremen, Alemanha) (Figura 9b e 9c). O gesso permaneceu 75 min a 900 °C dentro do forno para eliminação da cera (Figura 9d). O mesmo, em seguida, foi transferido ao forno Vacumat 6000MP (Vita Zahnfabrik, Alemanha) que foi pré-aquecido a 700 °C, onde as pastilhas e embolo foram inseridos (Figura 9e).

Figura 9 - Injeção os padrões de cera com cerâmica feldspática

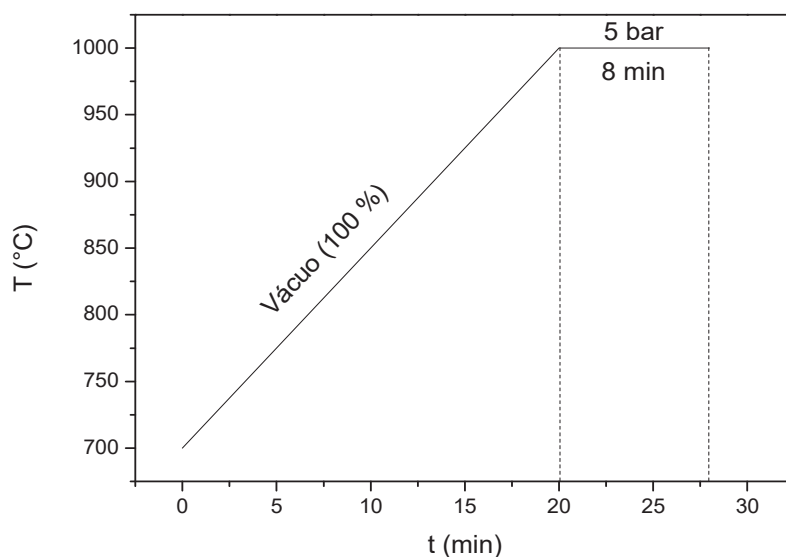


Legenda: a) amostras conectadas à base formadora de cadinho com sprues; b) amostras dentro do anel de revestimento; c) revestimento finalizado; d) aquecimento do revestimento dentro do forno de cera; e) Pastilhas de PM9 e embolo; f) revestimento após a injeção dentro do forno Vacumat; g) amostras polidas.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A injeção foi realizada conforme indicação do fabricante (Figura 10).

Figura 10 - Rampa de injeção da PM 9



Fonte: Vita Zahnfabrik, 2011.

Após a injeção, as amostras foram desincluídas através de corte com disco de carborundum e do jateamento com grânulos vítreos de 50 μm de 2-4 bars. Por fim, as amostras foram regularizadas e polidas com lixas d'água usando se politriz (# 120, # 400, # 600 e # 1200).

4.4 Análise com Microscopias Eletrônicas de Varredura (MEV e FEG)

Uma amostra de cada grupo foi selecionada para a caracterização da morfologia de superfície. Para isso, foram usados dois microscópios eletrônicos: o MEV (Inspect S 50, FEI Company, Brno, República Tcheca;) instalado na UNESP, campus de São José do Campos, e para as análises de maior resolução

o MEV com canhão de emissão de campo (Field Emission Gun - FEG) em microscópio da Tescan - Mira 3, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (LAS/INPE).

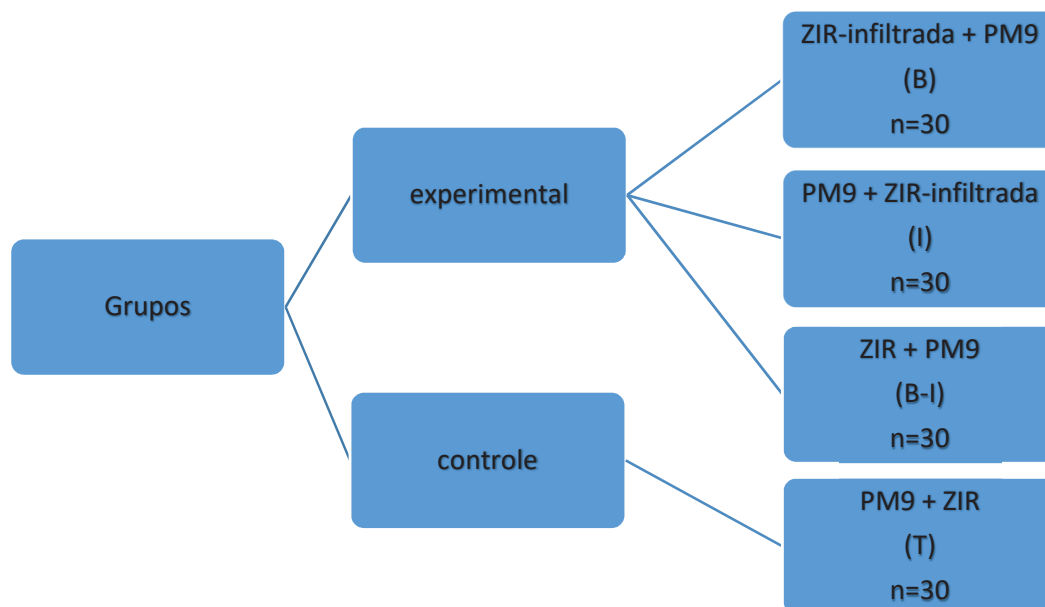
4.5 Análise de Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Uma análise química dos microconstituintes do espécime infiltrado foi realizada. A região de intersecção foi escolhida para ser analisada utilizando-se EDS (Bruker Nano GmbH 410, Berlin, Alemanha) associado ao Software Spirit 1,9 (Bruker, Berlin, Alemanha) acoplado ao MEV para analisar a distribuição dos microconstituintes na região de intersecção da zircônia infiltrada.

4.6 Ensaio de Resistência à Flexão Biaxial e Análise de Weibull

Finalizada a confecção, as amostras foram divididas em 4 grupos para o ensaio de flexão biaxial, conforme Figura 11.

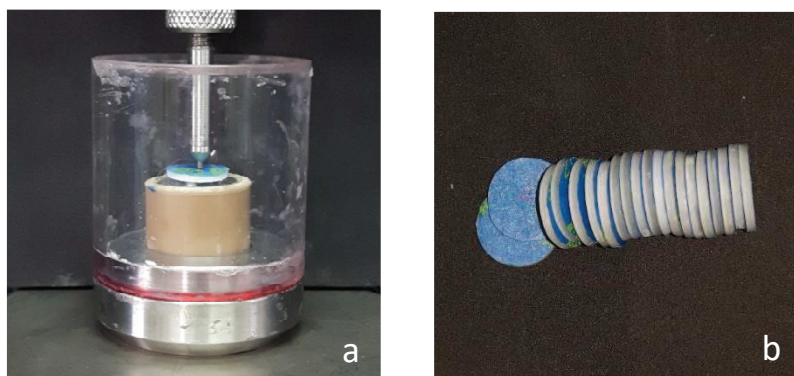
Figura 11 - Esquema da distribuição das amostras nos grupos para o ensaio de flexão biaxial



Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, a resistência à flexão biaxial foi obtida através do posicionamento das amostras sobre uma base circular metálica com três esferas de 3,2 mm de diâmetro, equidistantes, com anel suporte de 10-12 mm de diâmetro (ISO 6872) com a face de tração voltada para baixo (Figura 12a). Uma ponta romba de 1,6 mm de diâmetro foi fixada a uma máquina de ensaio universal (Emic DL-100, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil), que aplicou a carga sobre a amostra. Antes do teste de flexão biaxial a amostra foi recoberta com uma fita crepe do lado de compressão para minimizar os defeitos produzidos pelo contato da ponta aplicadora e assim como manter os fragmentos em posição (Figura 12b).

Figura 12 - Ensaio de flexão biaxial



Legenda: a) Dispositivo para flexão biaxial; b) amostras recobertas com fita crepe.
Fonte: Elaborado pelo autor.

O cálculo da resistência à flexão dos corpos de prova em bicamadas foi realizado através do modelo matemático desenvolvido por Hsueh e Kelly. (2009), considerando σ_1 (Eq. 1) a camada de máxima tensão (posição superior, sob compressão) e σ_2 (Eq. 2) a camada inferior, sob tração.

$$\sigma_1 = \frac{-E_1(z - z^*)P}{8\pi(1 - \nu_1)D^*} \left\{ 1 + 2\ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad \text{Eq. 1}$$

sendo σ_1 válida para ($0 \leq z \leq t_1$ e $r \leq c$).

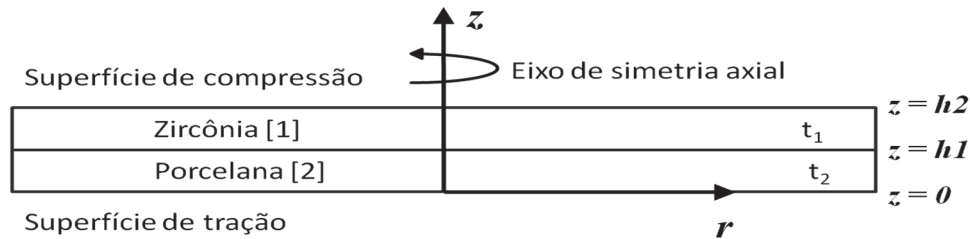
$$\sigma_2 = \frac{-E_2(z - z^*)P}{8\pi(1 - \nu_2)D^*} \left\{ 1 + 2\ln\left(\frac{a}{c}\right) + \frac{1 - \nu}{1 + \nu} \left[1 - \frac{c^2}{2a^2} \right] \frac{a^2}{R^2} \right\} \quad \text{Eq. 2}$$

sendo σ_2 válida para ($t_1 \leq z \leq t_1 + t_2$ e $r \leq c$).

onde: P refere-se a força máxima de fratura, a é o raio do círculo formado entre as esferas de suporte, c é o raio do pistão, R é o raio da amostra, r

é a distância no eixo x do centro do disco e z é o posicionamento da interface no eixo y (Figura 13).

Figura 13 - Desenho esquemático das camadas do disco em visão transversal



Legenda: mostra o sistema de coordenadas utilizado nos cálculos do presente estudo.
Fonte: adaptado de Hsueh e Kelly, 2009.

Além disso, foram calculados os valores de z^* , D^* e ν que se referem à posição do plano neutro, à rigidez de flexão e à média da razão de Poisson para espécimes bilaminados, respectivamente.

$$z^* = \frac{\frac{E_1 t_1^2}{2(1-\nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^2}{2(1-\nu_2^2)} + E_2 t_1 t_2 / (1 - \nu_2^2)}{\frac{E_1 t_1^2}{(1-\nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^2}{(1-\nu_2^2)}} \quad \text{Eq. 3}$$

D^*

$$= \frac{E_1 t_1^3}{3(1-\nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^3}{3(1-\nu_2^2)} + \frac{E_2 t_1 t_2 (t_1 + t_2)}{1 - \nu_2^2} - \frac{\left[\frac{E_1 t_1^2}{2(1-\nu_1^2)} + \frac{E_2 t_2^2}{2(1-\nu_2^2)} + E_2 t_1 t_2 / (1 - \nu_2^2) \right]^2}{\frac{E_1 t_1}{1-\nu_1^2} + E_2 t_2 / (1 - \nu_2^2)} \quad \text{Eq. 4}$$

$$v = \frac{v_1 t_1 + v_2 t_2}{t_1 + t_2} \quad \text{Eq. 5}$$

Os valores adotados para o módulo de elasticidade e coeficiente de Poisson para o material 1 (E_1 e v_1) e material 2 (E_2 e v_2) foram baseados em estudo prévio. Para solução das equações foi necessário informar a espessura da camada 1 (t_1 mm) e a camada 2 (t_2 mm). Esses cálculos foram feitos com ajuda de um script criado no programa Matlab (MathWorks, Natick, Massachusetts, Estados Unidos), para obtenção de valores em MPa.

Depois que os dados adquiridos pelo ensaio de flexão biaxial foram processados, prosseguiu-se para análise de Weibull, utilizando-se a distribuição biparamétrica descrita por Quinn e Quinn em 2010 (Eq. 6, Eq. 7 e Eq. 8):

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^m \right] \quad \text{Eq. 6}$$

$$\ln(1 - P_f) = - \left(\frac{\sigma}{\sigma_m} \right)^m \quad \text{Eq. 7}$$

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = \ln \sigma - m \ln \sigma_\theta \quad \text{Eq. 8}$$

Nessa distribuição, a resistência característica σ_θ é o parâmetro de localização, no qual uma grande σ_θ desloca os dados para a direita, enquanto uma pequena σ_θ desloca a distribuição para a esquerda. Este parâmetro corresponde à resistência onde a probabilidade de falha (P_f) corresponde a 63,2%. O módulo de Weibull, m , corresponde à forma do gráfico da distribuição. Quanto mais contida (menor a inclinação da reta) a distribuição,

menor a dispersão dos dados e maior o módulo, fazendo com que o material seja mais confiável.

As diferenças estatísticas significantes entre as resistências características foram determinadas pela sobreposição dos intervalos de confiança de 95%.

4.7 Análise de Falha

A análise de falha foi realizada em espécimes que falharam antes e após o ensaio de flexão biaxial utilizando o estereomicroscópio (Discovery V20, Carl Zeiss, Jena, Thuringia, Alemanha) e microscópio eletrônico de varredura (MEV) (Inspect S50, FEI Company, Brno – Moravia, República Checa). As falhas consideradas para o estudo foram: trincas, lascamento (falha coesiva da porcelana), delaminação (falha adesiva entre zircônia e porcelana) e fraturas catastróficas.

4.8 Micro *Scratch Test* (Teste de riscamento)

O teste de riscamento permite a comparação da resistência ao risco de uma película ou filme (película de sílica) e análise da aderência da mesma sobre um substrato (zircônia). Foram preparadas duas amostras para o grupo: tradicional (zircônia não infiltrada por sílica) e o Infiltrado (zircônia infiltrada por sílica). Elas tinham cerca de 100 μm de porcelana e 0,5 mm de Zircônia.

O aparelho utilizado para esse teste foi o Micro *Scratch Tester* (MST), CSM Instrumental Antoon Paar com microscópio ótico (Nikon Eclipse L 150)

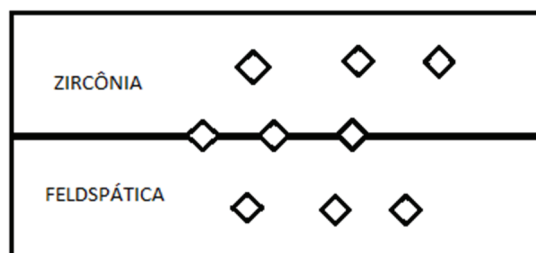
acoplado para visualizar as imagens. Os testes foram realizados no laboratório IEAv – EFO. O teste seguiu a norma ASTM C1624 (Força de adesão de Revestimentos Cerâmicos, utilizando Teste de *Scratch*). Foi executado utilizando-se uma ponta do tipo Rockwell de diamante (raio de 100 μm), com carga progressiva, frequência de aquisição de 30 Hz, por 2 mm a 5 mm/min de velocidade. O teste progressivo começou com carga inicial mínima de 30 mN e foi aumentando gradativamente até 15.000 mN.

4.9 Análise de Dureza

Duas amostras foram confeccionadas, uma com zircônia infiltrada e uma com zircônia tradicional, para realização do teste de dureza. Estas amostras foram embutidas em tubo de PVC com resina acrílica. Foram feitas três endentações por área de interesse (intersecção: material e interface) (Figura 14) na superfície de cada amostra, utilizando penetrador de diamante do tipo *Vickers* acoplado a um microdurômetro (HMV-G21 Shimadzu, Japão) com carga de endentação de 0,5 kgf durante 10 segundos (Figura 15). Essa análise qualitativa identifica a região de maior fragilidade do composto.

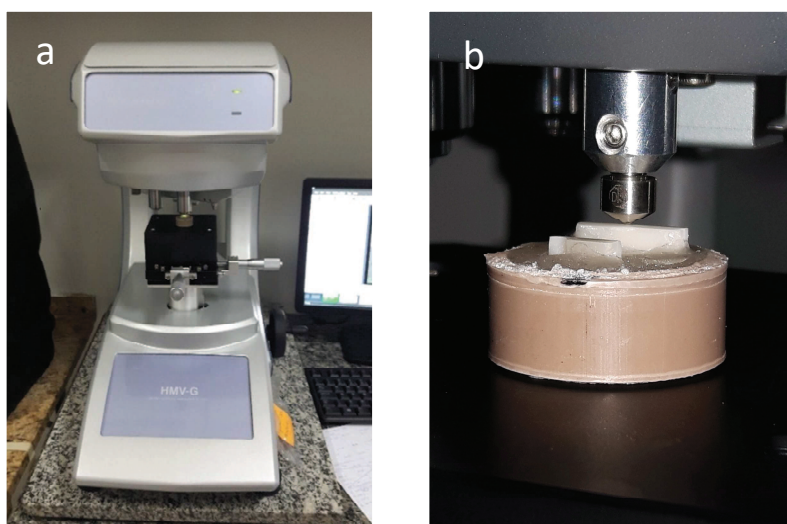
A análise seguiu a norma ASTM C 1327-99, que fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza *Vickers* de cerâmicas avançadas.

Figura 14 - Esquema de endentações por amostra



Legenda: 3 endentações em 3 regiões: intersecção – zircônia, interface e feldspática.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 15 – Análise de Dureza



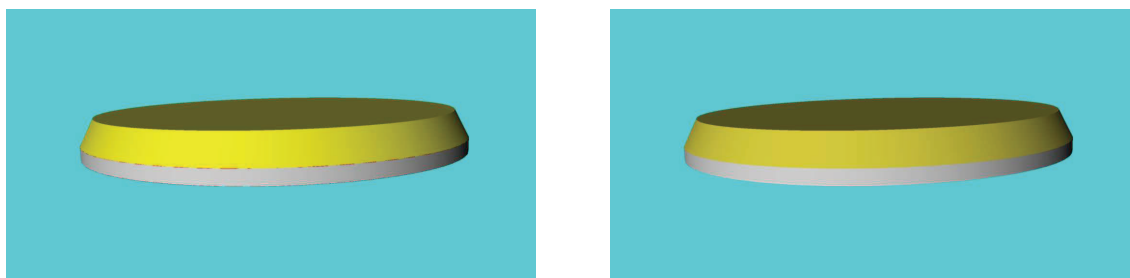
Legenda: a) Microdurômetro com amostra em posição; b) aplicação de carga com penetrador do tipo *Vickers* sobre superfície da amostra.
Fonte: Elaborado pelo autor.

Utilizou-se microscópio óptico, com ampliação de 40X com analisador de imagens (software HMV – WIN 1.5, Shimadzu, Japão) para avaliar as impressões (Figura 15).

4.10 Análise de Elementos Finitos

A Análise Estática Estrutural foi realizada para 4 tipos de condições experimentais. Os modelos utilizados durante essa análise, foram confeccionados pelo software CAD Rhinoceros 5.0 (McNeel North America, Seattle, EUA) e exportados no formato STL para o software CAE ANSYS 17.2 (Ansys Inc. Canonsburg, PA, EUA) onde foi possível a análise das geometrias conforme as configurações experimentais (Figura 16).

Figura 16 – Geometria utilizada para AEF



Legenda: Esquerda) modelo infiltrado; direita) modelo tradicional.
Fonte: Elaborado pelo autor.

4.10.1 Atribuição das propriedades dos materiais

Após os modelos serem importados e verificados, foi feita a escolha dos modelos de comportamento e atribuiu-se propriedades específicas para cada material empregado durante a simulação. A verificação e consistência das grandezas físicas utilizadas no modelo junto à homogeneidade de sistemas métricos foi de extrema importância.

No caso desta simulação, todos os materiais foram considerados isotrópicos, homogêneos, elásticos e lineares com contatos colados. Para o software simular o comportamento mecânico de compressão (10 N), foi necessário informar o módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson de cada material utilizado na simulação.

Tabela 1 – Propriedades dos materiais empregados na simulação

Material	E (GPa)	ν
Aço inox	200	0,30*
PM 9	88,68	0,21**
Zircônia	218,26	0,31***
Zircônia Infiltrada	223	0,26***
ZrSiO ₄	195	0,25****

Fonte: Biblioteca *Ansys 13.0; **elaborado pelo autor, ***Reis AFN, 2015, ****Barsoum e Barsoum., 2002.

As propriedades dos materiais utilizados estão listadas na Tabela 1. Elas foram obtidas pelo equipamento Sonelastic® Atcp Engenharia Física para a PM 9.

Uma barra (25 x 5 x 2 mm) de PM 9 foi confeccionada e posicionada no equipamento Sonelastic® (Atcp Engenharia Física, São Carlos, Brasil) para caracterização não-destrutiva do módulo elástico e coeficiente de Poisson. O equipamento registrou a frequência natural de vibração do material após esse receber um estímulo mecânico (técnica de excitação por impulso).

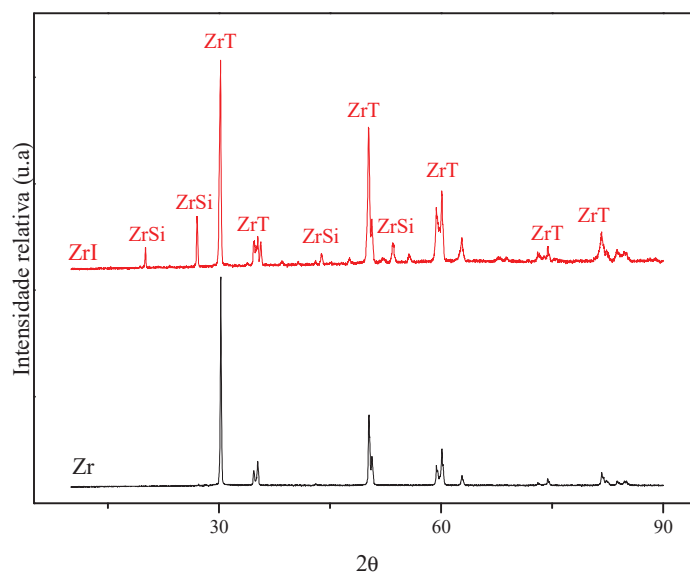
Os grãos de silicato de zircônia foram simplificados em forma de um filme de 10 μm , sobre e abaixo da zircônia, de contato colocado sobre o corpo da zircônia infiltrada.

5 RESULTADO

5.1 Análise de DRX do discos infiltrados e não infiltrados

A Figura 17 apresenta dois difratogramas de raios X, o espectro superior (vermelho) é de uma amostra de zircônia infiltrada após sua sinterização e o espectro inferior (preto) é de uma amostra de zircônia tradicional após a sua sinterização.

Figura 17 – Difratograma das amostras de zircônia analisadas



Legenda: superior) amostra de zircônia infiltrada (ZrI); inferior) amostra de zircônia tradicional (Zr). Os picos abaixo de ZrT correspondem a zircônia tetragonal e os picos abaixo de ZrSi correspondem ao silicato de zircônia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

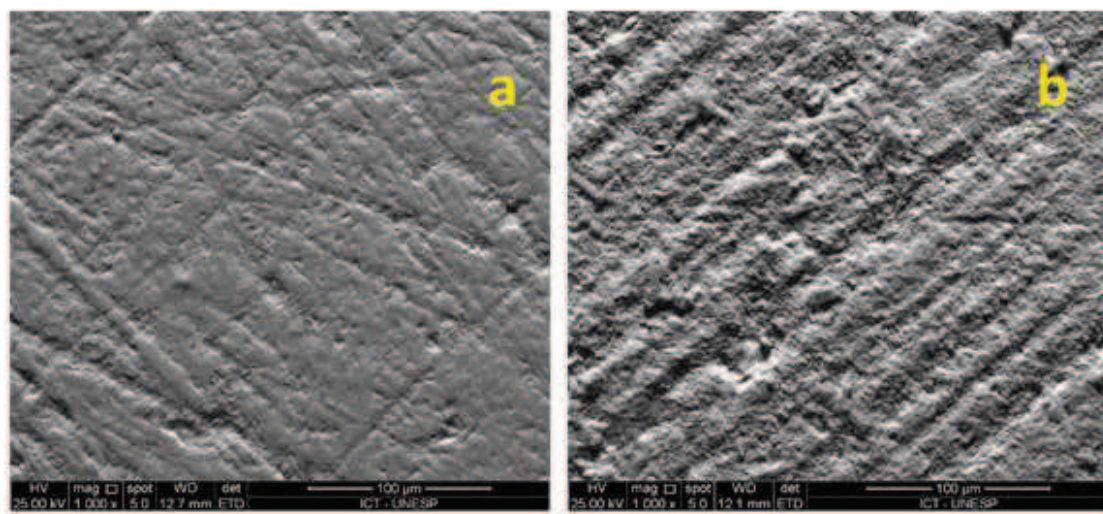
Ao analisar os difratogramas pode se observar a presença dos picos da zircônia tetragonal (ZrT) nas duas amostras. Ao analisar o difratograma da

amostra infiltrada (ZrI) pode se observar outros picos referentes a fase $ZrSiO_4$, esses picos são indicados no difractograma como ZrSi.

5.2 Análise por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Ao comparar as imagens das amostras infiltradas (Figura 18a) e tradicional (Figura 18b) notou-se que as amostras infiltradas têm linhas mais suaves. Essa amostra apresentou menor quantidade de defeitos em sua superfície do que amostra tradicional.

Figura 18 - Imagens do MEV com aumento de 1000x

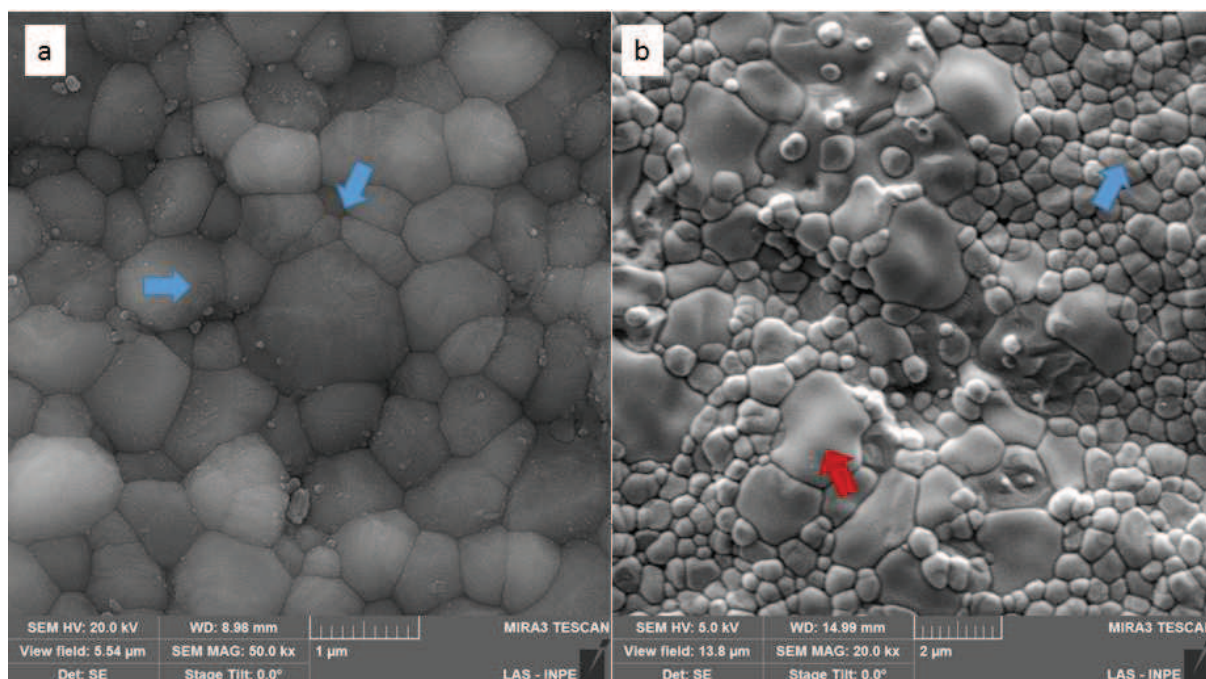


Legenda: a) amostra de zircônia infiltrado; b) amostra de zircônia tradicional.
Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.1 Análise de Microscopia MEV-FEG

A Figura 19 apresenta duas micrografias referentes à zircônia tradicional e a zircônia infiltrada. A Figura 19a apresenta a imagem referente a zircônia tradicional na qual pode se observar grãos variando de 0,5 a 1 μm . A Figura 19b apresenta a imagem da zircônia infiltrada na qual pode se observar duas distribuições de grãos diferentes. A primeira distribuição, indicada pela seta de cor azul, apresenta grãos entre 0,5 a 1 μm , essa distribuição é referente a zircônia tetragonal, uma vez que ela é semelhante a amostra não infiltrada (setas azuis). A segunda distribuição, indicada pela seta vermelha, apresenta grãos em formato de placa com a distribuição variando entre 1,5 a 2,5 μm .

Figura 19 - Imagens obtidas pelo microscópio do tipo MEV-FEG (Field Emission Gun)



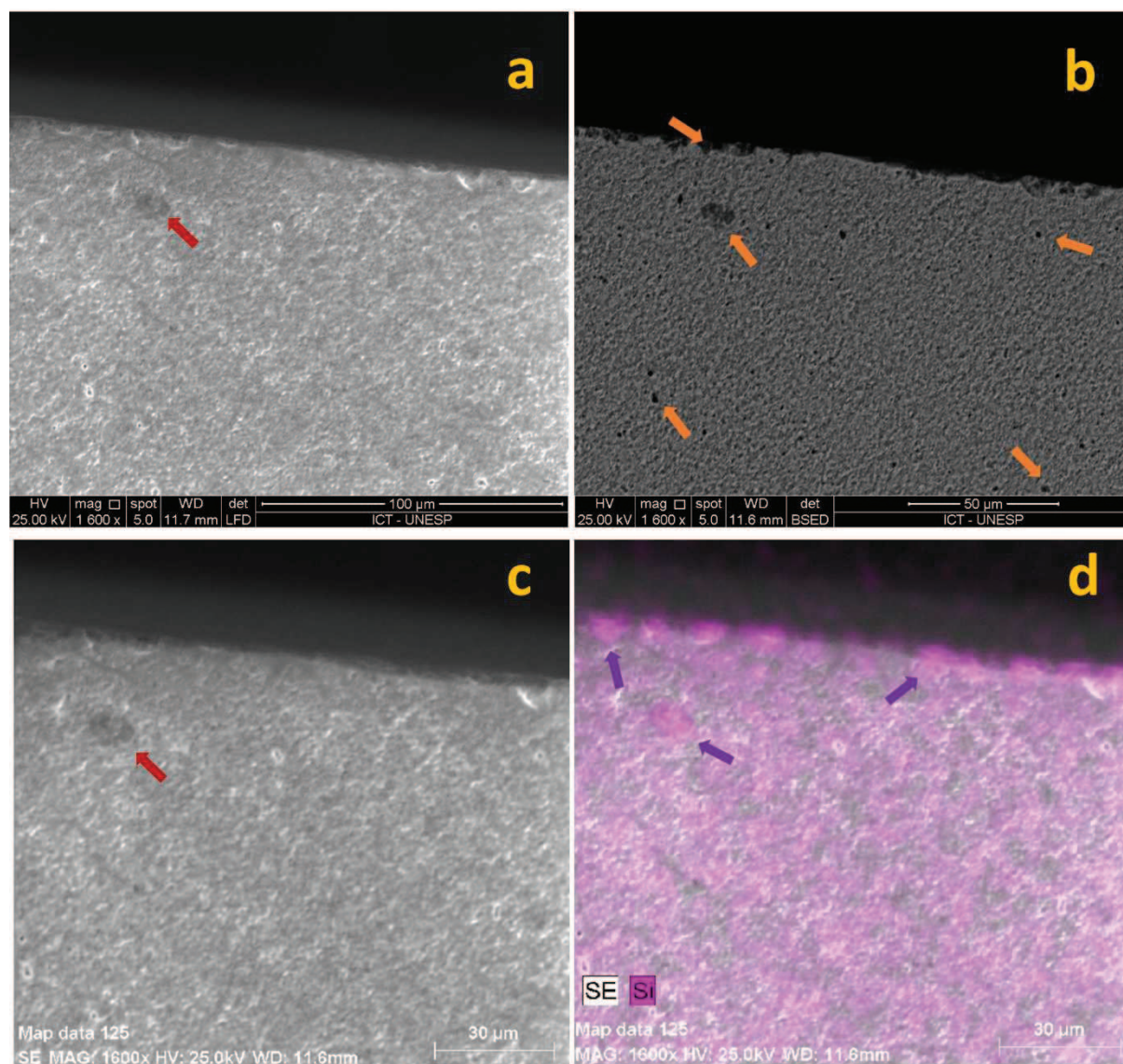
Legenda: uma amostra não infiltrada e sinterizada (a); uma amostra infiltrada e sinterizada (b) com grãos de zircônia (setas azuis) e grãos em formato de placa de silicato de zircônia (seta vermelha).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.2.2 Análise de elétrons retro-espalhados e Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

A Figura 20a e 20c mostram imagens obtidas usando elétrons secundários da secção transversal da fratura de uma amostra infiltrada com sílica. A imagem é majoritariamente homogênea, porém nota-se a presença de algumas alterações microestruturais (seta vermelha). A Figura 20b apresenta uma imagem obtida através de elétrons retro-espalhados da mesma secção. A imagem possui variação de coloração com regiões mais escuras e algumas mais claras. Neste caso a coloração mais clara corresponde à zircônia que possui maior peso atômico e as regiões mais escuras correspondem a formação de silicatos, uma vez que o silício possui menor peso atômico que o zircônio, e por isso espalha menos elétrons. As mesmas alterações apresentadas nas amostras obtidas a partir de elétrons secundários, setas vermelhas, são mais escuras na Figura 20b, que confirma a formação de silicato pela retro-espalhada. Já a Figura 20d apresenta a imagem referente ao mapeamento elementar do silício desta secção em cor de rosa. A intensificação desta cor indica maior concentração de silício. Neste caso, a coloração se intensifica na região de superfície e poros da amostra (setas roxas). Há presença de silício no corpo da amostra, porém em concentrações menores conforme a profundidade aumenta, devido a diminuição de intensidade da coloração.

Figura 20 – Imagem de secção transversal usando elétrons secundários (a e c), elétrons retro-espalhados (b) e Espectroscopia por Dispersão de Energia (d)



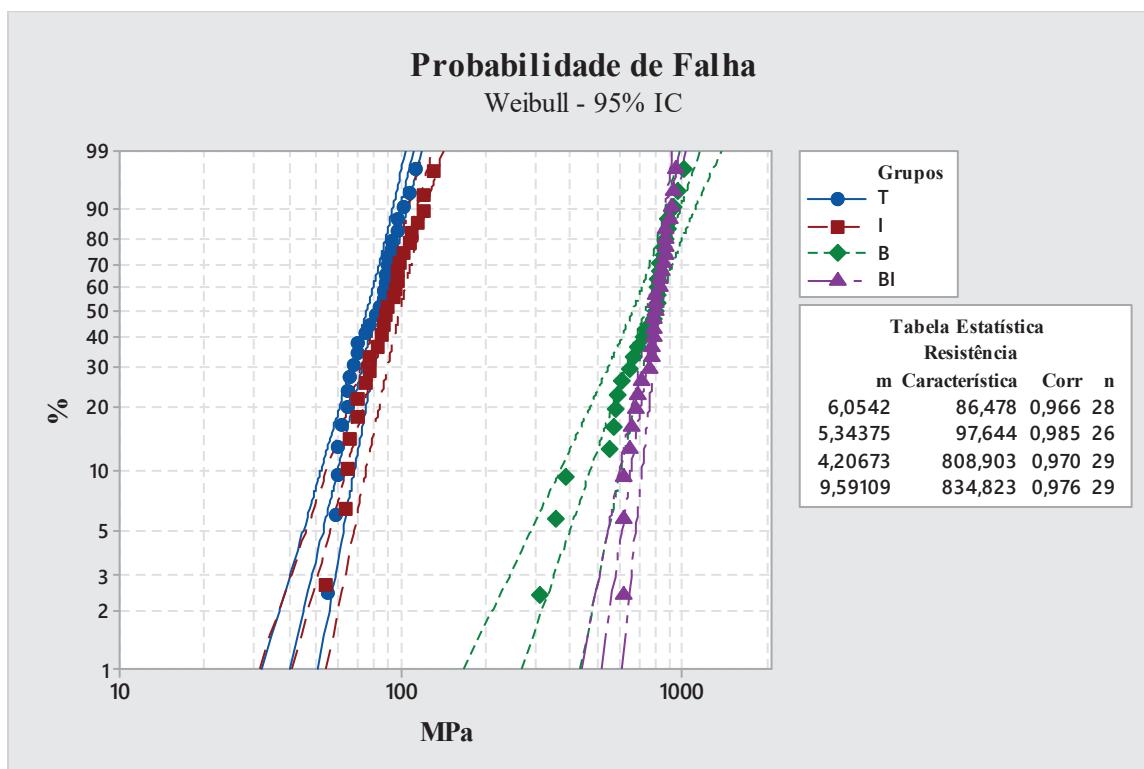
Legenda: a) e c) seta vermelha aponta regiões escurecidas, que corresponde à formação de silicatos (menor peso atômico); b) maior alteração de cor na região superficial (setas laranjas); d) presença de sílica sobre a amostra e o *bulk* (setas roxas).

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Ensaio de Resistência à Flexão biaxial e análise de Weibull

Os dados obtidos pelo ensaio de flexão biaxial foram utilizados para realizar análise de Weibull. O gráfico a seguir (Figura 21) mostra os resultados do ensaio de flexão biaxial e a linearização utilizando se o modelo de Weibull.

Figura 21 - Gráfico de probabilidade de falha utilizando análise de Weibull para os dados de resistência à flexão biaxial em MPa dos grupos



Fonte: Elaborado pelo autor.

A partir dos dados obtidos na análise de Weibull obteve se a Tabela 2 onde estão dispostos médias e desvio padrão, módulo de Weibull e resistência característica para cada grupo com seus intervalos de confiança.

Tabela 2 – Média e desvio padrão (DP), módulo de Weibull (m), resistência característica (σ_{θ}) e intervalo de confiança (IC) para cada grupo

Grupo	Média (DP)	m	IC	σ_{θ}	IC
T	80,27 (15,43)	6,05	4,60-7,84	86,48	81,03-92,29
I	90,00 (19,40)	5,34	4,06-7,03	97,64	90,47-105,39
B	735,31 (197,09)	4,21	2,76-6,42	808,90	738,33- 886,23
BI	792,79 (99,21)	9,59	7,03- 13,08	834,82	802,16- 868,82

Fonte: Elaborado pelo autor.

De acordo com a análise de Weibull o grupo BI apresenta maior homogeneidade estrutural que os demais grupos uma vez que o módulo de Weibull foi de 9,59 e os demais 6,05; 5,34 e 4,21 para o grupo tradicional, infiltrado e bioinspirado, respectivamente. Apesar disto a σ_{θ} do grupo BI foi de 834,82 MPa ($\pm 33,33$ MPa) e a do grupo B foi de 808,90 MPa ($\pm 73,95$ MPa), ocorrendo sobreposição dos intervalos de confiança e conseqüentemente indicando similaridade das resistências. Os intervalos de confiança da σ_{θ} dos grupos T e I se sobrepõe sugerindo que os grupos são semelhantes, 86,48 MPa ($\pm 5,63$ MPa) e 97,64 MPa ($\pm 7,46$ MPa). A análise de comparação de módulos mostrou que eles diferem entre si ($p = 0,007$) usando Chi-Quadrado. A diferença foi entre o grupo BI e o grupo infiltrado, assim como entre grupo BI e grupo bioinspirado (Bonferroni 95 %), sendo que nenhuma diferença foi encontrada entre os demais grupos.

5.4 Análise de falha

As falhas consideradas para os espécimes testados foram: trinca, delaminação e falha catastrófica de acordo com a Tabela 3.

Tabela 3 – Caracterização de falhas para cada grupo para o número total de espécimes testados

	T	I	B	BI
Trinca	94%	87%	0	0
Lascamento	0	0	0	0
Delaminação	0	0	0	0
Catastrófica	3%	10%	97%	97%
Pré-test	3%	3%	3%	3%
Total de espécimes	30	30	30	30

Fonte: Elaborado pelo autor.

A Tabela 3 mostra que todos os espécimes bioinspirados (infiltrados e não infiltrados) apresentaram falha catastrófica e um espécime de cada grupo foi eliminado por pré-test. Enquanto que os espécimes tradicionais (T e I) apresentaram maior número de falhas por trinca, sendo 19 % falha catastrófica. Foi realizada análise de falha nos fragmentos de zircônia e cerâmica feldspática dos grupos bioinspirados, onde pode se observar brilho característico da cerâmica feldspática, sugestivo de uma fina camada de feldspática retida sobre a superfície da zircônia, conseqüentemente observou-se que houve falha catastrófica da cerâmica feldspática e não uma falha catastrófica interfacial (Figura 22).

A Figura 23 ilustra as falhas citadas na Tabela 3, onde é possível analisar os modos de falha ocorridos em cada grupo, sendo que as falhas foram escolhidas conforme a sua representatividade em cada grupo.

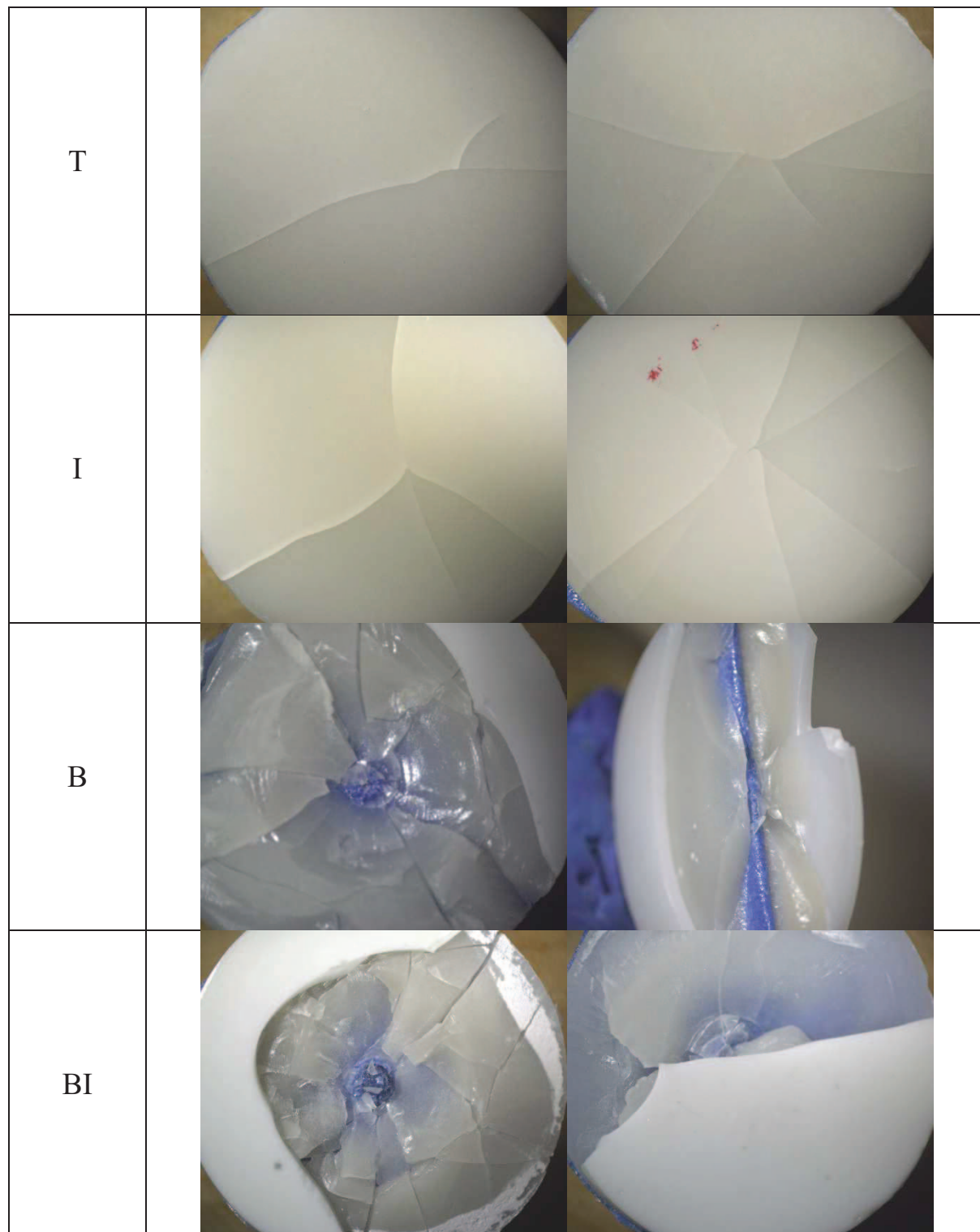
Figura 22 – Falha de uma amostra com zircônia na face de tração



Legenda: Falha na porcelana e falha na zircônia, onde observa-se brilho característico de cerâmica feldspática sobre a superfície não polida da zircônia.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 23 – Modo de falha dos grupos testados



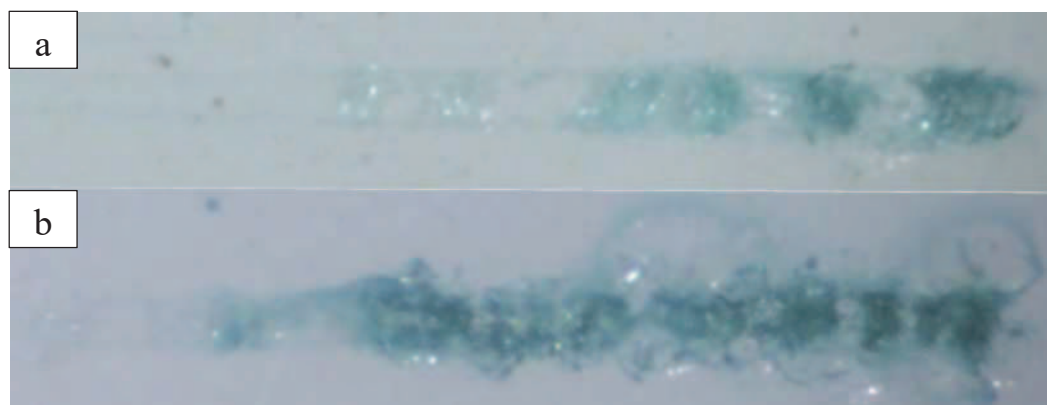
Legenda: T e I: falhas por trinca na face de tração da porcelana; B e BI: cone do tipo Hertzian formado na face da porcelana oposta a ponta aplicadora de carga. Imagem do grupo B (direita): dobrado; Todas imagens com aumento de 25X.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.5 Micro Scratch Test

Os riscos feitos com uma ponta Rockwell a uma velocidade de 5 mm/min com carga inicial mínima de 30 mN aumentada gradativamente até 15.000 mN, estão dispostos na Figura 24. As trilhas do teste de resistência ao risco foram feitas sobre a cerâmica feldspática recobrindo a zircônia tradicional (a) e infiltrada (b) (vide APÊNDICE A).

Figura 24 – Trilhas do *Scratch test*

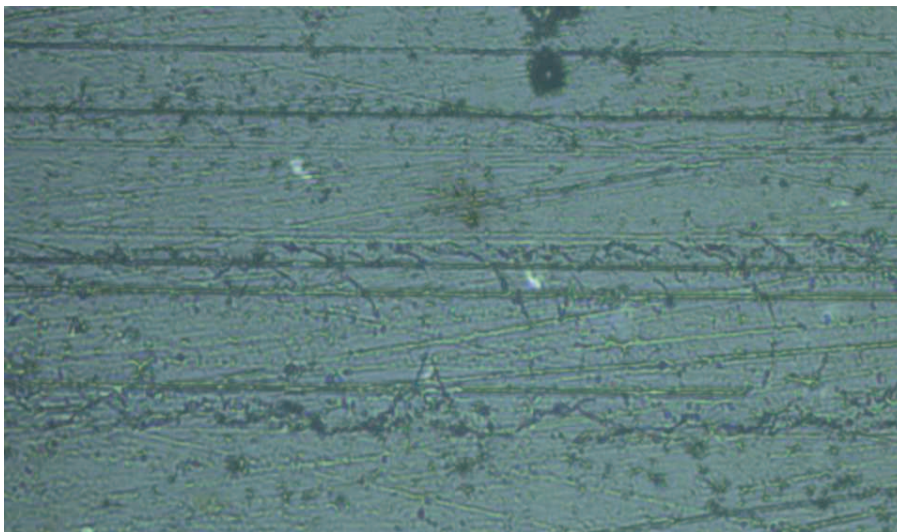


Legenda: a) amostra tradicional sem infiltração de sílica; b) amostra com infiltração de sílica; ambas sob estereomicroscópio corada (45 X).

Fonte: Elaborado pelo autor.

A trilha formada sobre a amostra com zircônia tradicional apresenta seu primeiro evento ou primeira carga crítica aparentemente a partir de 7.500 mN ($1^{\circ}L_c$) onde começam a parecer trincamentos conformais, exemplificadas na Figura 25. A segunda carga crítica acontece com 9.000 mN ($2^{\circ}L_c$), onde aparecerem trincamentos hertzianos (Figura 26) com defeitos de tração (convexa) e defeitos de compressão (côncava), além de danificações ao filme (regiões mais claras).

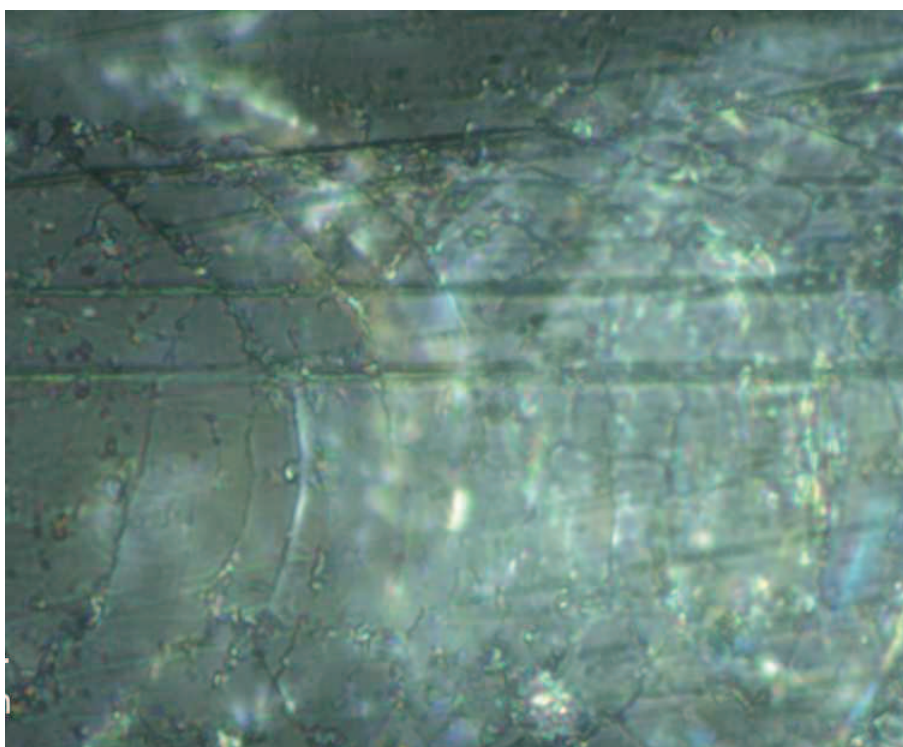
Figura 25 – Exemplo de trincas formadas durante a primeira carga crítica



Legenda: Trecho da trilha sobre amostra não infiltrada onde apareceram trincas com carga aproximadamente de 75000 mN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 26 –Trincamentos Hertzianos

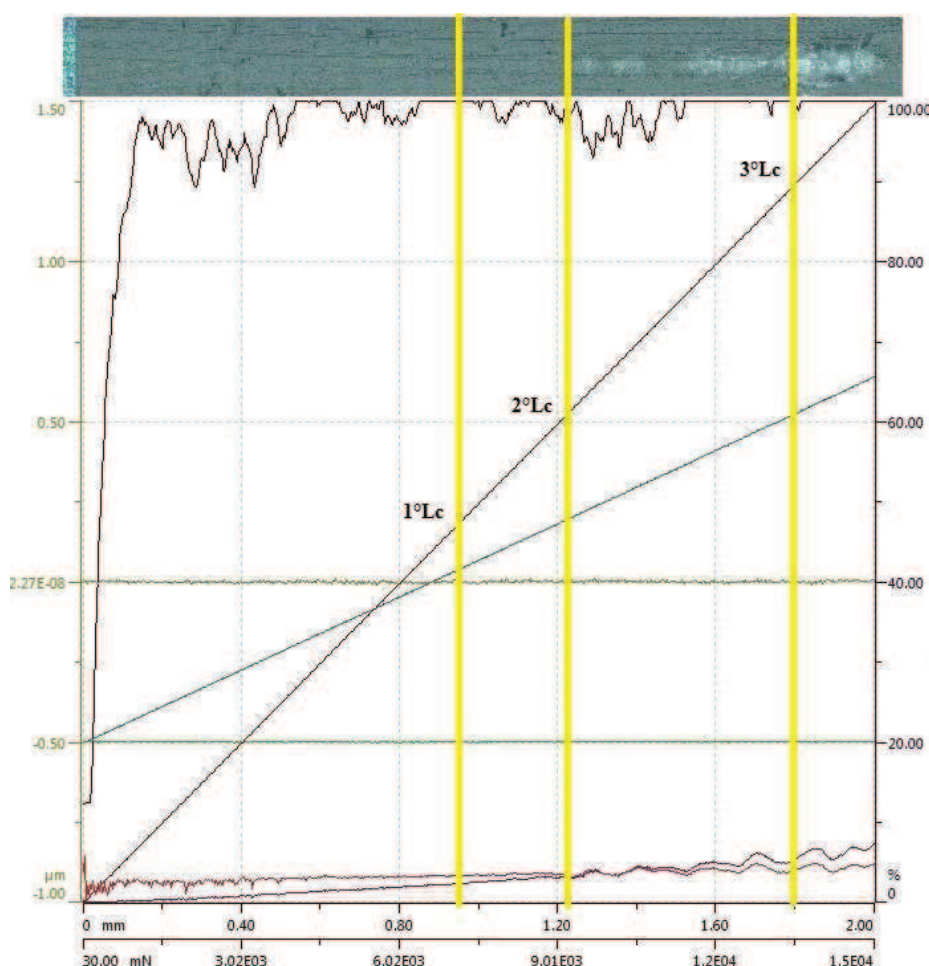


Legenda: Trincas côncavas formadas por força compressão e convexas por força de tração.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Em seguida, a terceira carga crítica ocorreu a partir de 13.500 mN ($3^{\circ}L_c$) com o surgimento de espalações (arrancamento em forma de ‘asa de borboleta’) do filme (Figura 27). Porém o que foi exposto tem características semelhantes a própria feldspática, isto pode ter ocorrido devido ao arrancamento da feldspática da interfase zircônia/feldspática ou silicato de zircônia/feldspática, uma vez que a zircônia não polida é opaca.

Figura 27 – Gráfico de força aplicada durante o teste de resistência ao risco com imagem da trilha sobreposta de uma amostra não infiltrada

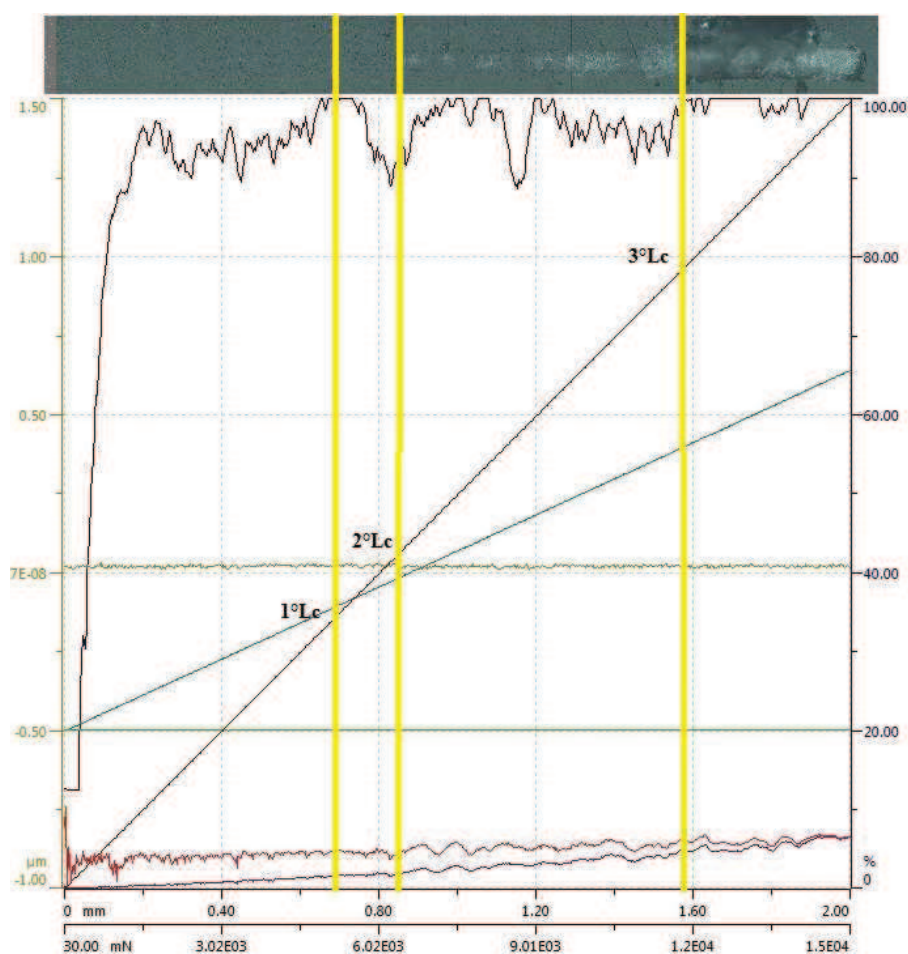


Legenda: 1ºL_c – carga aprox. de 7.500 mN; 2ºL_c – carga aprox. de 9.000 mN; 3ºL_c – carga aprox. de 13.500 mN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

A trilha formada sobre amostra com zircônia infiltrada apresenta sua primeira carga crítica aproximada de 5.000 mN formando trincamentos conformais ($1^{\circ}L_c$). O segundo evento começa a aparecer em torno de 6.500 mN apresentando trincamentos hertzianos e danos ao filme ($2^{\circ}L_c$). Seguido da terceira carga crítica de 12.000 mN com espalações do filme (Figura 28).

Figura 28 – Gráfico de força aplicada durante o teste de resistência ao risco com imagem da trilha sobreposta de uma amostra infiltrada



Legenda: $1^{\circ}L_c$ – carga aprox. de 5.000 mN; $2^{\circ}L_c$ – carga aprox. de 6.500 mN; $3^{\circ}L_c$ – carga aprox. de 12.000 mN.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Ao comparar os valores de carga crítica das duas trilhas, pode se concluir que a amostra não infiltrada teve um melhor desempenho, foram superiores ao

da amostra infiltrada. Além dos eventos de espalação ocorrem com uma carga mais elevada para a zircônia não infiltrada, as espalações da zircônia infiltrada foram mais severas.

5.6 Dureza

A seguir, a Tabela 4 contém média e desvio padrão da dureza dos materiais testados.

Tabela 4 – Média e desvio padrão da dureza dos diferentes materiais em suas regiões (interface – IF e intersecção - IS)

Material	Dureza (HV)	DP
Infiltrada/PM 9 (IF)	579,63	$\pm 54,82$
Tradicional/PM 9 (IF)	516,69	$\pm 24,41$
PM9 (IS)	433,89	$\pm 37,84$
Tradicional (IS)	594,46	$\pm 11,48$
Infiltrada (IS)	696,20	$\pm 93,27$

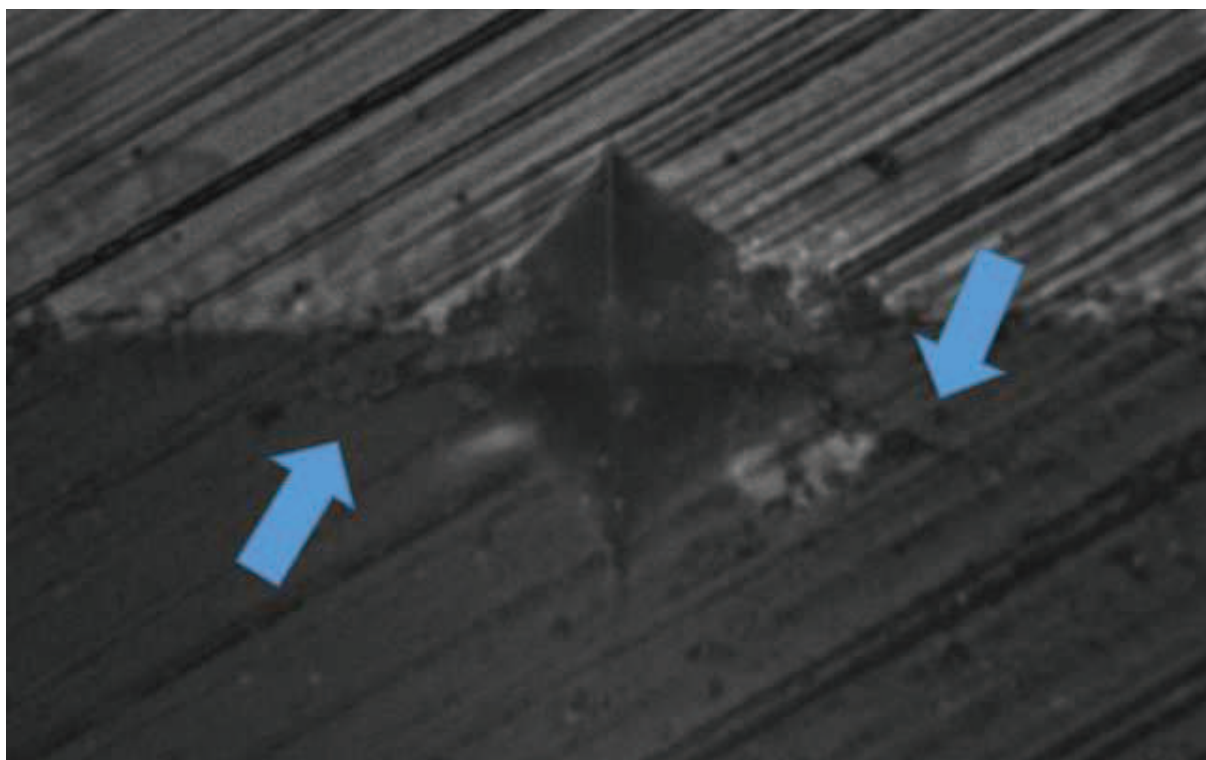
Fonte: Elaborado pelo autor.

A zircônia infiltrada ($696,20 \text{ HV} \pm 93,27$) apresentou maior dureza do que a zircônia tradicional ($594 \text{ HV} \pm 11,48$), isto pode ter ocorrido devido à formação de silicato de zircônia nas amostras infiltradas. Os valores de dureza da zircônia tradicional e infiltrada foram maiores do que da cerâmica feldspática

(433,89 HV \pm 37,84). A dureza da PM 9 em ambas amostras foram similares. A dureza da região de interface é intermediária à das zircônias e da cerâmica feldspática, porém o valor da dureza interfacial da zircônia infiltrada é maior do que a da zircônia tradicional porque a dureza da zircônia infiltrada é maior. A dureza calculada para interface seria uma estimativa pois a endentação não formou uma geometria uniforme como indicado pela equação.

A Figura 29 mostra a imagem da endentação feita pela ponta *Vickers* na interface da amostra composta por zircônia infiltrada. Pode se observar a formação de trincas de maior extensão em direção a cerâmica feldspática.

Figura 29 - Endentação realizada na interface entre zircônia infiltrada e cerâmica feldspática

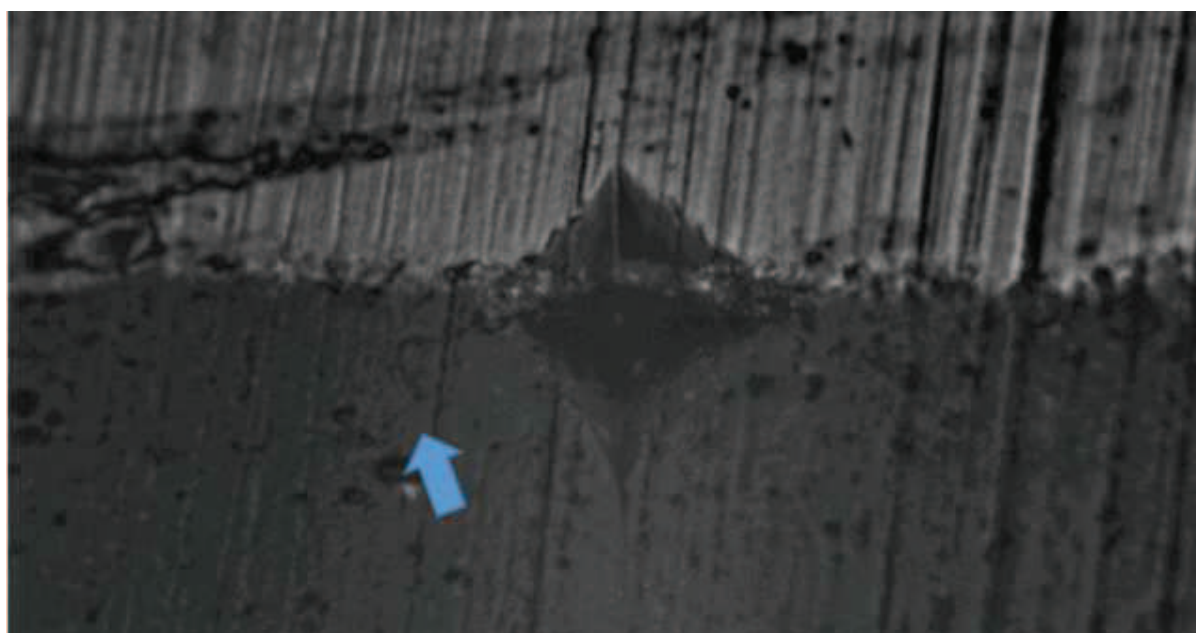


Legenda: Formação de trinca em direção à cerâmica feldspática (setas azuis).

Fonte: Elaborado pelo autor.

O mesmo ocorre na Figura 30 para uma amostra composta por zircônia tradicional. Isso indica que a tenacidade à fratura da interface foi maior do que da cerâmica feldspática, pois a trinca correu em direção a cerâmica feldspática e não em direção a interface.

Figura 30 - Endentação formada na interface entre zircônia tradicional e cerâmica feldspática



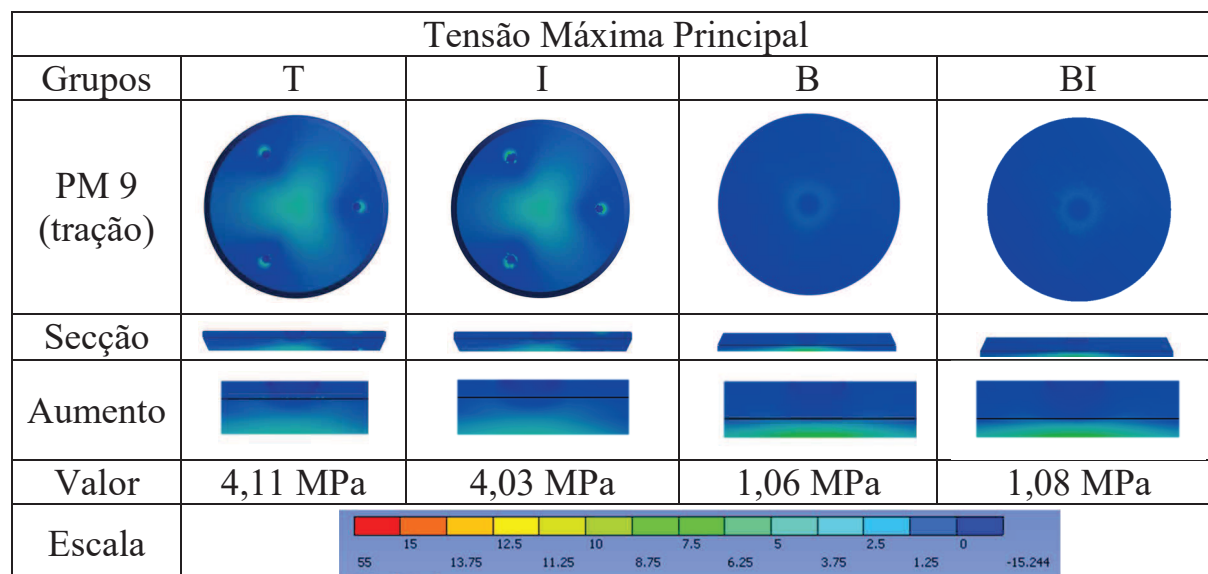
Legenda: Formação de trinca em direção à cerâmica feldspática (seta azul).
Elaborado pelo autor.

5.7 Análise de Elementos Finitos

A análise dos resultados foi feita através de figuras do critério de tensão máxima principal após a verificação de coerência pelo deslocamento total e tensão de von Mises com auxílio de uma escala de cores, onde a tonalidade representou a faixa de tensão gerada nas estruturas avaliadas (cores frias

representam menos tensão e cores mais quentes representam mais tensão). As malhas, geometrias, número de elementos e nós utilizados para análise estão dispostas no APÊNDICE B.

Figura 31 - Imagens da face de tração da PM 9 para os grupos analisados



Fonte: Elaborado pelo autor.

A Figura 31 mostra as imagens obtidos durante a análise de elementos finitos. Pode se observar que a face de tração da PM 9 dos grupos tradicional e infiltrado apresentaram forças de tensão semelhantes, 4,11 MPa e 4,03 MPa, respectivamente. Os grupos bioinspirado e bioinspirado infiltrado também apresentaram forças de tensão equivalentes, 1,06 MPa e 1,08 MPa, respectivamente. Porém os valores de tensão máxima principal para a face de tração da PM 9, dos grupos com zircônia em sua face de tração, sofreram concentração de tensão 3 x menor do que nos grupos de disposição convencional.

6 DISCUSSÃO

Dos resultados obtidos por MEV observou-se a redução de irregularidades, e conseqüentemente, redução de defeitos da superfície da zircônia infiltrada. Essa melhora na qualidade de superfície deve-se a formação de placas de silicato de zircônia que se encontram majoritariamente nos defeitos conforme os resultados apresentados por análise elementar e DRX. Essa formação de placas é compatível aos resultados obtidos por Campos et al. (2016).

O presente estudo mostrou que as amostras bioinspiradas com infiltração apresentaram melhor confiabilidade estrutural quando comparadas aos demais grupos, negando a primeira hipótese nula. Houve também aumento significativo da resistência à flexão dos grupos bioinspirados e bioinspirado - infiltrados. Essa melhora pode ser explicada pela influência dos materiais da face de tração, uma vez que a resistência da zircônia é maior do que da cerâmica feldspática em acordo com Borba et al. (2011) e Della Bona et al. (2003) mostrando que o substrato sob tração é o que influencia na resistência à flexão do conjunto.

Apesar da resistência característica dos grupos bioinspirados e bioinspirados - infiltrados não serem diferentes, o módulo de Weibull do grupo bioinspirado - infiltrado foi melhor. Isto pode ser explicado pelo fato da zircônia infiltrada ser um material com menos defeitos. Essa redução de defeitos ocorreu pela formação de silicatos, preenchendo os mesmos, como observado por microscopia eletrônica de varredura e por consequência aumentando a confiabilidade do material, como mostrou a análise de Weibull. Além disso, a infiltração é vantajosa, pois Campos et al. (2016) afirmam que ela melhora a adesão entre coping e cimento resinoso.

A análise de falha da interface dos fragmentos obtidos dos grupos bioinspirados e bioinspirados - infiltrados mostrou que houve uma falha coesiva entre a cerâmica feldspática e as zircônias, pois ainda havia um fino filme de cerâmica feldspática sobre as mesmas. Isto difere de estudo prévio que caracteriza delaminação como falha adesiva (Fischer et al., 2009). Essa fina camada pode ser a formação de uma interfase da zircônia com a cerâmica feldspática, como foi observado por Durand e colaboradores (2012) entre zircônia e cerâmica VM 9.

O mecanismo de adesão depende de interdifusão, compatibilidade química e embricamento mecânico (Matthews et al., 1999). A cerâmica feldspática e a zircônia tradicional são pouco compatíveis quimicamente, e por isso a formação de silicato de zircônia através da infiltração de sílica aumentaria a compatibilidade química entre esses materiais. Porém, a resistência ao risco das amostras com zircônia infiltrada foi pior do que das amostras não infiltradas. Isto pode ter ocorrido devido ao fato da zircônia infiltrada possuir superfície mais lisa, diminuindo os defeitos e conseqüentemente o embricamento mecânico, favorecendo desta forma o arrancamento do filme de feldspática sobre a interfase silicato de zircônia/feldspática que favorece a propagação da falha. Isto sugere que o embricamento mecânico entre os materiais seja mais relevante para adesão do que a compatibilidade química.

A zircônia infiltrada se tornou mais opaca do que a zircônia tradicional, a qual com espessuras pequenas possui translucidez (Wang et al., 2013). Isto pode ter acontecido devido à formação dos grãos de maior dimensão do silicato de zircônia sobre o material que geram maior absorção de luz, resultando em uma opacidade mais evidente. Zhang et al. (2015), afirmam que a translucidez de uma cerâmica policristalina, como a zircônia, depende da temperatura de sinterização e do tempo de permanência para aumentar a densificação do

material e diminuir o tamanho dos grãos que compõem a cerâmica. Esta redução dos grãos seria a responsável pelo aumento da translucidez da zircônia, pois mais luz seria refletida dentro do material (Zhang et al., 2015).

A dureza da zircônia infiltrada foi maior do que da zircônia tradicional, porém a dureza da zircônia tradicional foi maior que a dureza da cerâmica feldspática, por se tratar de uma cerâmica vítrea. O aumento da dureza da zircônia infiltrada pode ser explicado pela formação do silicato de zircônia sobre a superfície do material, o tornando mais duro. Além disso, a dureza interfacial das amostras foi intermediária à das zircônias e feldspática. Isto pode ter ocorrido pela formação de uma interfase, como foi demonstrado por Durand et al. (2012) utilizando-se de Raman e análise de EDS em linha, entre zircônia e feldspática, conseqüentemente proporcionando dureza intermédia entre os dois materiais. Além disto, observou-se que as maiores trincas decorrentes da indentação interfacial foram em direção a cerâmica feldspática e não em direção a interface. Em sistemas onde a interface é mais frágil entre cobertura e substrato, a trinca corre na interface, uma vez que a interface é a parte mais frágil do sistema, como é observado na literatura (Yamazaki et al., 2011; Lesage et al., 2000). Isto sugere que o elo mais frágil do conjunto é a cerâmica feldspática e não a interface (Zhang et al., 2013).

A tensão máxima principal dos modelos convencionais foram iguais na zona de tração da cerâmica feldspática, não havendo interferência da camada de silicato de zircônia sobre a distribuição de tensão nesta região. Isto coincide com o resultado do ensaio mecânico, no qual não houve diferença entre os grupos convencionais. Os modelos bioinspirados, por sua vez, apresentam melhor desempenho mecânico, pois tiveram menor tensão na zona de tração da PM 9.

7 CONCLUSÃO

Dos resultados deste estudo pode se concluir que:

- Apesar da infiltração não melhorar a distribuição de tensão dentro do conjunto bioinspirado/infiltrado, como foi proposto no trabalho, as propriedades mecânicas do sistema são mantidas e a confiabilidade estrutural do material é aumentada;
- Para o grupo com disposição convencional, não se observou diferença entre os módulos, conseqüentemente da confiabilidade estrutural;
- Pode-se concluir que a bioinspiração melhorou a distribuição de tensão dentro da cerâmica feldspática, que é o elo mais fraco da restauração, melhorando conseqüentemente a resistência do conjunto;
- Ao analisar as microscopias, EDS, resistência ao risco e dureza interfacial, pode se concluir que há uma interação entre zircônia e cerâmica feldspática de interdifusão gerando uma interfase.

REFERÊNCIAS*

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Albert J. Effect of zirconia type on its bond strength with different veneer ceramics. *J Prosthodont*. 2008 Jul;17(5):401-8. doi: 10.1111/j.1532-849X.2008.00306.x.

Albashaireh ZSM, Ghazal M, Kern M. Two-body wear of different ceramic materials opposed to zirconia ceramic. *J Prosthet Dent*. 2010 Aug;104(2):105-13. doi: 10.1016/S0022-3913(10)60102-3.2010;104:105-113.

Anusavice KJ, Shen C, Rawls HR. Phillips': science of dental materials. 12 ed. Saint Louis: Elsevier; 2013. 592 p.

Baldissara P, Llukacej A, Ciocca L, Valandro FL, Scotti R. Translucency of zirconia copings made with different CAD / CAM systems. *J Prosthet Dent*. 2010 Jul;104(1):6-12. doi: 10.1016/S0022-3913(10)60086-8.

Barsoum M V. Fundamentals of ceramics: Series in materials science and engineering. New York: CRC Press; 2002. 624 p.

Borba M, de Araújo MD, de Lima E, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, Della Bona A. Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dent Mater*. 2011 Dec;27(12):1259-66. doi: 10.1016/j.dental.2011.09.008.

Campos TMB, Ramos NC, Machado JPB, Bottino MA, Souza ROA, Melo RM. A new silica-infiltrated Y-TZP obtained by the sol-gel method. *J Dent*. 2016 May;48:55-61. doi: 10.1016/j.jdent.2016.03.004.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 04 nov 2015; acesso em 25 jan 2016]. U.S. National Library of Medicine; [about 6 p.]. Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Chun KJ, Choi HH, Lee JY. Comparison of mechanical property and role between enamel and dentin in the human teeth. *J Dent Biomech*. 2014 Feb 6;5:1758736014520809. doi: 10.1177/1758736014520809.

Cui C, Sun J. Optimizing the design of bio-inspired functionally graded material (FGM) layer in all-ceramic dental restorations. *Dent Mater J*. 2014;33(2):173-8.

Della Bona A, Anusavice KJ, Dehoff PH. Weibull analysis and flexural strength of hot-pressed core and veneered ceramic structures. *Dent Mater*. 2003 Nov;19(7):662-9.

Della Bona A. Adesão às cerâmicas: evidências científicas para o uso clínico. São Paulo: Artes Médicas; 2009. 276 p.

Denry IL, Mackert JRJ, Holloway JA, Rosenstiel SF. Effect of cubic leucite stabilization on the flexural strength of feldspathic dental porcelain. *J Dent Res*. 1996 Dec;75(12):1928-35.

Du J, Niu X, Rahbar N, Soboyejo W. Bio-inspired dental multilayers: Effects of layer architecture on the contact-induced deformation. *Acta Biomater*. 2013 Feb;9(2):5273-9. doi: 10.1016/j.actbio.2012.08.034.q. 2013;9:5273-9.

Durand J, Jacquot B, Salehi H, Fages M, Margerit J, Cuisinier FJG. Confocal Raman microscopic analysis of the zirconia / feldspathic ceramic interface. *Dent Mater*. 2012 Jun;28(6):661-71. doi: 10.1016/j.dental.2012.02.013.

Fischer J, Stawarczyk B, Trottmann A, Hämmerle CHF. Impact of thermal misfit on shear strength of veneering ceramic/zirconia composites. *Dent Mater*. 2009 Apr;25(4):419-23. doi: 10.1016/j.dental.2008.09.003. 2008;5:419-23.

Garcia A, Spim JA, Dos Santos CA. Ensaio dos materiais. 2. ed. Rio de Janeiro: Livros Técnicos e Científicos, 2000. 247 p.

Henriques B, Miranda G, Gasik M, Martinelli AE, Silva F, Nascimento RM. Functionally graded materials applied to dental restorative systems - a bioinspired approach. Novembro 3-7, 2013. Ribeirão Preto, Brasil. 22nd International Congress of Mechanical Engineering (COBEM). Riberão Preto: ABCM; 2013. p. 9082–90.

Hsueh Chun-Hway, Kelly JR. Simple solutions of multilayered discs subjected to biaxial moment loading. *Dent Mater*. 2009 Apr;25(4):506-13. doi: 10.1016/j.dental.2008.10.002.

Hsueh Chun-Hway, Luttrell CR, Becher PF. Analyses of multilayered dental ceramics subjected to biaxial flexure tests. *Dent Mater*. 2006 May;22(5):460-9.2006;460–9.

Huang M, Wang R, Thompson V, Rekow D, Soboyejo WO. Bioinspired design of dental multilayers. *J Mater Sci*. 2007;(18):57–64.

Huang MM H, Wang R, Thompson V, Rekow D, Soboyejo WO. Bioinspired design of dental multilayers. *J Mater Sci Mater Med*. 2007 Jan;18(1):57-64.

Jung Y, Lee J, Choi Y. A study on the in-vitro wear of the natural tooth structure by opposing zirconia or dental porcelain. *J Adv Prosthodont*. 2010 Sep;2(3):111-5. doi: 10.4047/jap.2010.2.3.111.2010;111–5.

Kanat-Ertürk B, Çömlekoglu EM, Dündar-Çömlekoglu M, Özcan M, Güngör MA. Effect of veneering methods on zirconia framework-veneer ceramic adhesion and fracture resistance of single crowns. *J Prosthodont*. 2015 Dec;24(8):620-8. doi: 10.1111/jopr.12236.

Lawson NC, Janyavula S, Syklawer S, McLaren EA, Burgess JO. Wear of enamel opposing zirconia and lithium disilicate after adjustment , polishing and glazing. *J Dent*. 2014 Dec;42(12):1586-91. doi: 10.1016/j.jdent.2014.09.008.

Lesage J, Staia MH, Chicot D, Godoy C, De Miranda PE V. Effect of thermal treatments on adhesive properties of a NiCr thermal sprayed coating. *Thin Solid Films*. 2000;377-378:681–6.

Lewis G, Nyman JS. The use of nanoindentation for characterizing the properties of mineralized hard tissues: State-of-the art review. *J Biomed Mater Res - Part B Appl Biomater*. 2008;87(1):286–301.

Ma L, Guess PC, Zhang Y. Load-bearing properties of minimal-invasive monolithic lithium disilicate and zirconia occlusal onlays: Finite element and theoretical analyses. *Dent Mater*. 2013 Jul;29(7):742-51. doi: 10.1016/j.dental.2013.04.004.2013;9:742–51.

Marshall Jr GW, Balooch M, Gallagher RR, Gansky SA, Marshall SJ. Mechanical properties of the dentinoenamel junction: AFM studies of nanohardness, elastic modulus, and fracture. *J Biomed Mater Res*. 2001 Jan;54(1):87-95.

Marshall SJ, Balooch M, Habelitz S, Balooch G, Gallagher R, Marshall GW. The dentin – enamel junction — a natural, multilevel interface. 2003;23(15):2897–904. doi: 10.1016/S0955-2219(03)00301-7

Matthews FL, Rawlings RD. Joing. In: Matthews FL, Rawlings RD. *Composite materials: Engineering and science*. Cambridge: Woodhead Publishing Series; 1999. p. 392-412.

Mundhe K, Jain V, Pruthi G, Shah N. Clinical study to evaluate the wear of natural enamel antagonist to zirconia and metal ceramic crowns. *J Prosthet Dent*. 2015 Sep;114(3):358-63. doi: 10.1016/j.prosdent.2015.03.001.

Nakamura K, Harada A, Inagaki R, Kanno T, Niwano Y, Milleding P, Örtengren U. Fracture resistance of monolithic zirconia molar crowns with reduced thickness. *Acta Odontol Scand*. 2015;73(8):602-8. doi: 10.3109/00016357.2015.1007479.

Niu X, Rahbar N, Farias S, Soboyejo W. Bio-inspired design of dental multilayers: Experiments and model. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2009 Dec;2(6):596-602. doi: 10.1016/j.jmbbm.2008.10.009.

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999 Jan;20(1):1-25.

Ren L, Janal MN, Zhang Y. Sliding contact fatigue of graded zirconia with external esthetic glass. *J Dent Res.* 2011 Sep;90(9):1116-21. doi: 10.1177/0022034511412075.

Rocha-Rangel E. Fracture Toughness Determinations by Means of Indentation Fracture. In: Cuppoletti J. *Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry.* Rijeka: InTech; 2011. p. 21-37.

Schmitter M, Mueller D, Rues S. Chipping behaviour of all-ceramic crowns with zirconia framework and CAD/CAM manufactured veneer. *J Dent.* 2012 Feb;40(2):154-62. doi: 10.1016/j.jdent.2011.12.007

Schmitter M, Schweiger M, Mueller D, Rues S. Effect on in vitro fracture resistance of the technique used to attach lithium disilicate ceramic veneer to zirconia frameworks. *Dent Mater.* 2014 Feb;30(2):122-30. doi: 10.1016/j.dental.2013.10.008.

Shenoy A, Shenoy N. Dental ceramics: an update. *J Conserv Dent.* 2010;13(195-203). doi:10.4103/0972-0707.73379.

Swain M V. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater.* 2009 Jun;5(5):1668-77. doi: 10.1016/j.actbio.2008.12.

Tholey MJ, Swain M V, Thiel N. Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. *Dent Mater.* 2011 Nov;27(11):1102-10. doi: 10.1016/j.dental.2011.08.001.2011;7:1102-10.

Tinschert J, Zvez D, Marx R, Anusavice KJ. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. *J Dent*. 2000 Sep;28(7):529-35.

Tournier-Fillon A. Nano Scratch Tester- Analytical Report. Analytical Report: A15-135 [20 outubro 2015]; [13 p]. Disponível em: www.anton-paar.com.

Vita Zahnfabrik. Vita PM 9: pressable material: instruções de uso [internet]. 2011 [acesso em 2015 abr 20]. Disponível em: http://www.wilcos.com.br/img/siteVelho/vita/vita_pm/1450POR_PM9_VA.pdf.

Wang F, Takahashi H, Iwasaki N. Translucency of dental ceramics with different thicknesses. *J Prosthet Dent*. 2013 Jul;110(1):14-20. doi: 10.1016/S0022-3913(13)60333-9.

White SN, Miklus VG, Chang PP, Caputo AA, Fong H, Sarikaya M, et al. Controlled failure mechanisms toughen the dentino-enamel junction zone. *J Prosthet Dent*. 2005 Oct;94(4):330-5.

Yamazaki Y, Kuga SI, Jayaprakash M. Interfacial strength evaluation technique for thermal barrier coated components by using indentation method. *Procedia Eng*. 2011;10:845–50.

Zhang F, Vanmesensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Van Meerbeek B, Naert I, Vleugels J. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta Biomater*. 2015 Apr;16:215-22. doi: 10.1016/j.actbio.2015.01.037.

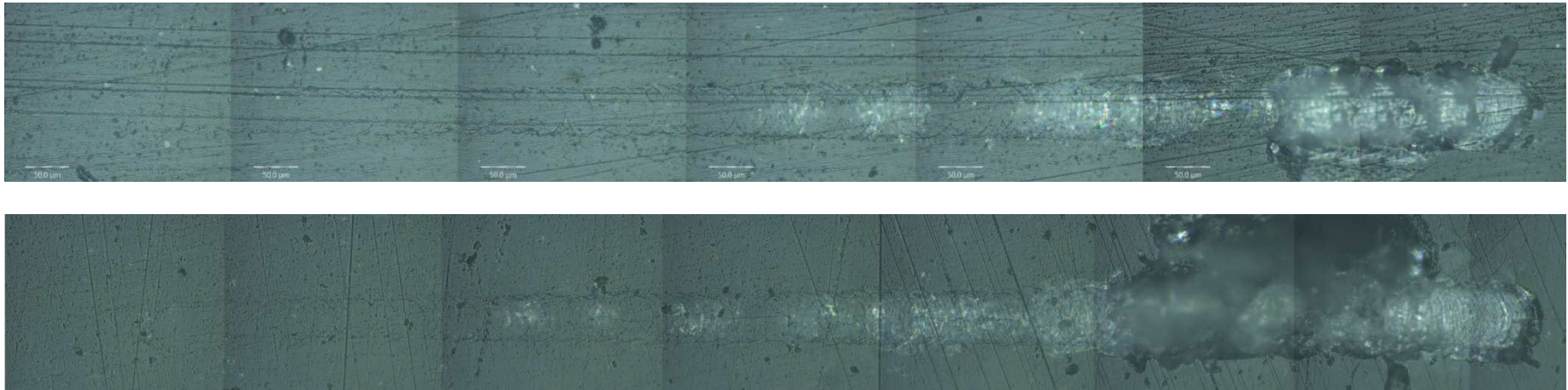
Zhang Y, Chai H, Lawn BR. Chipping resistance of graded zirconia ceramics for dental crowns. *J Dent Res*. 2012 Mar;91(3):311-5. doi: 10.1177/0022034511434356.2012.

Zhang Y, Kim J. Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2009 Jun;25(6):781-90. doi: 10.1016/j.dental.2009.01.002.2009;5:781–90.

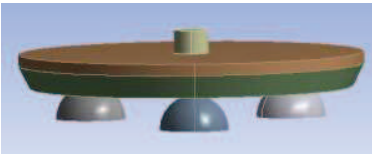
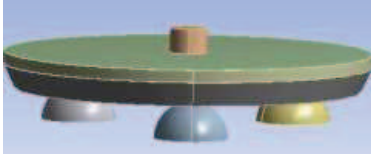
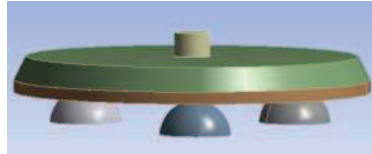
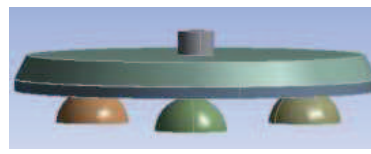
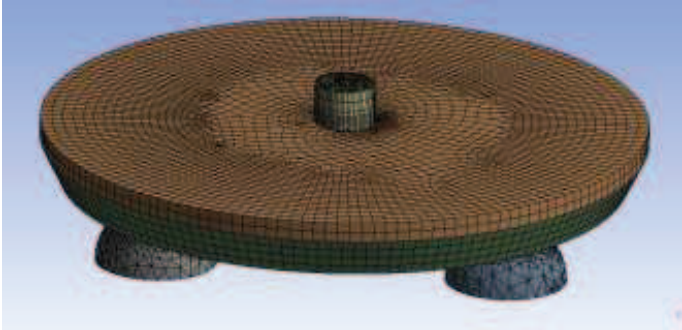
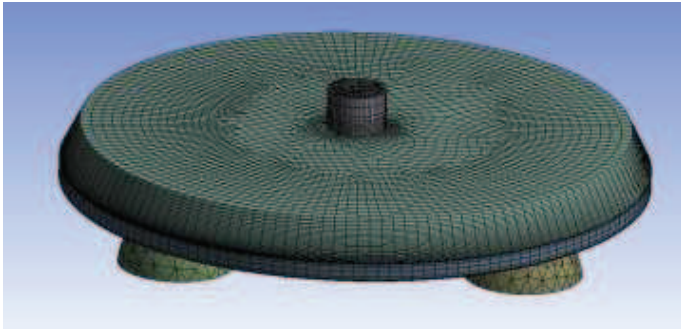
Zhang Y, Sailer I, Lawn BR. Fatigue of dental ceramics. *J Dent.* 2013 Dec;41(12):1135-47. doi: 10.1016/j.jdent.2013.10.007.

Zhang Y. Biomimetic design of functionally graded ceramics for enhance performance. 13th International Symposium on Multiscale, Multifunctional and Functionally Graded Materials; Outubro 19-22, 2014; São Paulo, Brasil. In: *MM&FGM 2014*. São Paulo: Blucher Material Science Proceedings; 2014. 113 p.

APÊNDICE A - Trilhas completas formadas pelo risco: superior com zircônia tradicional e inferior com zircônia infiltrada



APÊNDICE B - Geometrias e malhas da análise de elementos finitos

	Grupos			
	T	I	B	BI
Geometria				
Elementos/nós				
	46.933 /154.763	160.430 /633.443	38.414 /136.256	152.407 /618.973

Legenda: Os grupos sem bioinspiração tiveram a carga aplicada sobre a zircônia e os grupos bioinspirados sobre a PM 9; as malhas dos grupos com infiltração tiveram mais elementos do que os grupos sem infiltração por causa da camada criada para exemplificar a infiltração de sílica.

Fonte: Elaborado pelo autor.