



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

**DAYANA CAMPANELLI DE MORAIS**

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
VITROCERÂMICAS COM GRADIENTE FUNCIONAL**

2017

**DAYANA CAMPANELLI DE MORAIS**

**SÍNTESE, PROCESSAMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE  
VITROCERÂMICAS COM GRADIENTE FUNCIONAL**

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

Orientador: Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientadora: Profa. Dra. Eliandra de Sousa Trichês

São José dos Campos

2017

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2017]. 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).

Morais, Dayana Campanelli de

Síntese, processamento e caracterização de vitrocerâmicas com gradiente funcional / Dayana Campanelli de Moraes. - São José dos Campos : [s.n.], 2017.

99 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.

Orientador: Alexandre Luiz Souto Borges

Coorientadora: Eliandra de Sousa Trichês

1. Materiais dentários. 2. Materiais funcionalmente graduados. 3. Dissilicato de lítio. 4. Bioinspiração. 5. Gradiente. I. Borges, Alexandre Luiz Souto, orient. II. Trichês, Eliandra de Sousa, 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**

**Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Profa. Dra. Renata Marques de Melo Marinho**

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

**Prof. Assoc. Dr. Paulo Francisco César**

Universidade de São Paulo (USP)

Faculdade de Odontologia

Campus de São Paulo

São José dos Campos, 24 de Novembro de 2017.

## DEDICATÓRIA

Primeiramente gostaria de dedicar essa dissertação à **Deus e nossa senhora**, por toda benção e proteção. Durante todo esse tempo, sempre me senti amparada e abençoada.

Aos meus pais, **Ivana Damacana Campanelli de Moraes e Dalton Sergio Campanelli de Moraes**, não tenho palavras para agradecer tudo que vocês fizeram por mim e pelo meu irmão durante todo esse tempo. Sem vocês eu não teria conseguido chegar aonde cheguei. Vocês são a minha base, minha referência, meus exemplos de pais dedicados e amorosos. Eu sei do esforço e das coisas que abdicaram em ter para investirem na minha profissão, e dedico não somente essa dissertação, mas a minha vida a vocês. A saudade foi grande e sei que sempre vai ser. Ao meu irmão **Robson Luiz Damacena Campanelli de Moraes**, por toda amizade, preocupação e cuidado que sempre teve comigo. Amo muito vocês.

Ao meu marido, **Leandro Cardarelli Leite**, por estar do meu lado durante todo esse tempo, me impulsionando e me dando forças para continuar, mostrando que tudo ia valer a pena. Meu melhor amigo e o melhor marido que eu poderia ter. Muito obrigada por me fazer tão feliz, te amo muito.

À minha **família**, por todo o apoio, conselhos e força que sempre me deram. Mesmo longe, eu me sentia perto e querida. Amo muito vocês.

## **AGRADECIMENTOS**

Ao Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos da Universidade Estadual Paulista, na pessoa do diretor Prof. Tit. Estevão Tomomitsu Kimpara.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, na pessoa do coordenador Prof. Adj. Alexandre Luiz Souto Borges. À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante os meses de Mestrado.

Ao meu orientador, professor Adj. Alexandre Luiz Souto Borges, pela atenção, paciência e orientação durante todo esse tempo. Muito obrigada por ter acreditado e confiado em mim. O mineiro mais carioca que já conheci, fez eu me sentir em casa. À minha coorientadora, professora Dra. Eliandra de Sousa Trichês, por toda atenção, orientação e amizade. Pela paciência que teve em me familiarizar com os termos de engenharia e me ensinar coisas muito novas, que eu não fazia ideia que existiam, foi incrível. Ao querido professor Dr. Tiago Moreira Campos, por ter me acompanhado e ajudado durante todo o projeto, e além de um orientador, foi um grande amigo, me ajudando nas horas que mais precisei. Muito obrigada por tudo. Ao Matheus Ferreira Theotônio dos Santos, que foi meu grande parceiro e amigo durante esse projeto, muito obrigada por toda a ajuda e dedicação.

Aos queridos amigos que sempre estiveram do meu lado, me apoiando, Raquel Souza, Mariana Porciúncula, Daniela Rita, Fernanda Abu-Izze, Gabriela Ramos, Tabata Sato, Jean Soares, Guilherme Schmitt, Karen Archangelo, Marcela Penteado, Jéssica Dias, Pollyanna Nogueira e Jaiane Monteiro.

Aos professores do Programa de Pós-graduação que contribuíram de alguma forma para o meu desenvolvimento acadêmico. Em especial às professoras Renata Marque de Melo Marinho e Lilian Costa Anami Paulin, que me ajudaram muito com suas considerações no Exame Geral de Qualificação.

Aos amigos de pós graduação Aline Lima, Leonardo Kamezawa, Larissa Alves, Gabriela Fonseca, Pedro Henrique Prado, Bruna Lucatto, Fabrício Monteiro, Stefhany Barbizan, Vandeberg Diniz, Nathália Ramos, Gabriela Nishioka, Hilton Riquieri, João Paulo Tribst, Patrícia Contreras, Marcelo Gallo, Nayara Barchetta, Júlio Luz, Aline Barcellos, Amanda Dal Piva, Carlos Datte, Vinícius Anéas, Ligia Yamamoto, Alexandre Alonso, Camila Madruga e Dario Adolfi.

À Thaís Cachuté Paradella, por toda ajuda e disponibilidade durante esse projeto, e aos milhões de MEV lindos, muito obrigada pela paciência. Ao Marcio por sua pró-atividade e disposição para nos ajudar sempre.

Ao Carlos Guedes e à Michele, pela eficiência, disponibilidade, sempre dispostos a ajudar. À secretaria da pós-graduação, pela competência e dedicação, sempre dispostos a nos ajudar. A todos os funcionários da UNESP, em especial à Juliana, Fernando, Marco e Lilian pela assistência e disponibilidade.

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>16</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>17</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>18</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Materiais cerâmicos .....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Materiais cerâmicos odontológicos.....</b>	<b>21</b>
<b>2.3 Síntese do material cerâmico.....</b>	<b>24</b>
<b>2.4 Microestrutura do dente natural .....</b>	<b>25</b>
<b>2.5 Materiais funcionalmente graduados.....</b>	<b>27</b>
<b>3 PROPOSIÇÃO .....</b>	<b>29</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>30</b>
<b>4.1 Material .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2 Métodos .....</b>	<b>30</b>
<b>4.2.1 Preparação do vidro de SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O .....</b>	<b>32</b>
<b>4.2.2 Obtenção das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio .....</b>	<b>34</b>
<b>4.2.3 Adição de .....</b>	<b>36</b>
<b>4.2.4 Preparação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional .....</b>	<b>37</b>
<b>4.2.5 Caracterização do vidro de SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.5.1 Difração de raios-x .....</b>	<b>39</b>
<b>4.2.5.2 Análise térmica .....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.6 Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio puro, com adição de VITA®VM9 e com gradiente funcional.....</b>	<b>40</b>
<b>4.2.6.1 Análise térmica .....</b>	<b>40</b>



4.2.6.2	Difração de raios-x .....	40
4.2.6.3	Microscopia eletrônica de varredura .....	41
4.2.6.4	Densidade e porosidade aparente .....	41
4.2.6.5	Mensuração da translucidez.....	42
4.2.7	Avaliação do comportamento mecânico.....	44
4.2.7.1	Determinação da dureza .....	44
4.2.7.2	Determinação da resistência à flexão biaxial.....	44
4.2.7.3	Determinação do módulo elástico .....	45
4.2.7.4	Análise fractográfica .....	46
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA .....	46
5	RESULTADOS.....	47
5.1	Caracterização do vidro de SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O .....	47
5.1.1	Difração de raios-x.....	47
5.1.2	Análise térmica.....	48
5.2	Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (Li <sub>2</sub> Si <sub>2</sub> O <sub>5</sub> ) .....	50
5.2.1	Difração de raios-x.....	50
5.2.2	Microscopia eletrônica de varredura .....	51
5.2.3	Densidade e porosidade aparente .....	53
5.2.4	Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio .....	56
5.2.4.1	Determinação da dureza .....	56
5.2.4.2	Determinação da resistência à flexão biaxial.....	57
5.3	Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com adição de VITA®VM9 .....	59
5.3.1	Análise térmica.....	59
5.3.2	Difração de raios-x.....	60

5.3.3	Microscopia eletrônica de varredura.....	61
5.3.4	Densidade e porosidade aparente.....	64
5.3.5	Mensuração da translucidez.....	66
5.3.6	Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem adição de VITA®VM9.....	68
5.3.6.1	Determinação da dureza.....	68
5.3.6.2	Determinação da resistência à flexão biaxial.....	69
5.4	Vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade.....	71
5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura.....	71
5.4.2	Densidade e porosidade aparente.....	72
5.4.3	Mensuração da translucidez.....	75
5.4.4	Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com adição de VITA®VM9 e com gradiente de densidade.....	76
5.4.4.1	Determinação da dureza.....	76
5.4.4.2	Determinação da resistência à flexão biaxial.....	78
5.4.4.3	Determinação do módulo elástico.....	79
5.4.4.4	Análise fractográfica.....	80
5.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	84
6	DISCUSSÃO.....	86
7	CONCLUSÃO.....	94
	REFERÊNCIAS.....	95

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Ilustração dos tipos de estrutura do material cerâmico .....	20
Figura 2 - Micrografia eletrônica de varredura da propagação da trinca em uma amostra da vitrocerâmica de dissilicato de lítio condicionada com ácido fluorídrico 3% por 10 segundos .....	25
Figura 3 - Microestrutura do dente natural .....	26
Figura 4 – Fluxograma da primeira etapa – síntese e caracterização do vidro $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .....	30
Figura 5 - Fluxograma da segunda etapa – estudo de diferentes temperaturas de sinterização para formação da fase majoritária de dissilicato de lítio.....	31
Figura 6 - Fluxograma da terceira etapa – adição de diferentes quantidades de VITA VM9 ao pó vítreo.....	31
Figura 7 - Fluxograma da quarta etapa – preparação e caracterização de vitroceramicas $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ com gradiente funcional.....	32
Figura 8 - Fluxograma das etapas envolvidas na preparação do vidro de $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .....	33
Figura 9 – Ilustrações das etapas envolvidas na preparação do vidro $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .....	34
Figura 10 - Ilustrações das etapas envolvidas na compactação do pó de vidro $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ para a formação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) com estrutura homogênea .....	35

Figura 11 - Fluxograma da preparação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional.....	38
Figura 12 – Ilustração das camadas realizadas nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional .....	39
Figura 13 – Ilustrações do espectrofotômetro e da leneta utilizados na avaliação da translucidez.....	43
Figura 14 –Análise de DRX do vidro SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O obtido a partir da fritta .....	47
Figura 15 – Análise térmica do vidro SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O durante o aquecimento do material.....	48
Figura 16 – Análise térmica do vidro SiO <sub>2</sub> -Li <sub>2</sub> O durante o resfriamento do material.....	49
Figura 17 – Difractogramas das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio sinterizadas em diferentes temperaturas.....	50
Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 850 °C.....	51
Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 900 °C.....	52
Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 950 °C.....	52
Figura 21 – Valores de densidade para as vitrocerâmicas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos.....	53

Figura 22 – Valores de porosidade para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	54
Figura 23 - Relação entre a porosidade e a densidade das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	55
Figura 24 – Valores de dureza para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes tratamentos térmicos.....	56
Figura 25 – Valores de resistência à flexão biaxial (MPa) para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	58
Figura 26 – Correlação entre resistência à flexão biaxial e densidade em função da temperatura .....	59
Figura 27 - Gráfico da análise térmica do vidro $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ + 20% de VM9 durante o aquecimento do material .....	60
Figura 28 – Difractogramas das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	61
Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura da microestrutura das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9, com aumento de 2000x .....	62
Figura 30 - Micrografias eletrônicas de varredura da microestrutura das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9, com aumento de 5000x .....	63
Figura 31 – Valores de densidade para as vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	64
Figura 32 - Valores de porosidade para as vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	65

Figura 33 – Valores médio de translucidez das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9 .....	67
Figura 34 – Valores de dureza dos grupos contendo 0, 10, 15 e 20% de VM9..	68
Figura 35 – Valores de resistência à flexão biaxial (MPa) das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	70
Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura da vitrocerâmica de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade.....	72
Figura 37- Valores de densidade das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade .....	73
Figura 38- Valores de porosidade das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade .....	74
Figura 39- Valores de translucidez das vitrocerâmicas contendo 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade .....	75
Figura 40- Valores de dureza das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e com gradiente de densidade .....	77
Figura 41 - Valores de resistência à flexão biaxial para as vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e com gradiente de densidade.....	78
Figura 42 - Valores de módulo elástico das vitrocerâmicas com 10, 15 e 10% de VM9.....	79
Figura 43 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com 10 e 15% de VM9 com aumento de 100x e 300x, respectivamente .....	81

Figura 44 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com 20% de VM9 com aumento de 100x e 300x, respectivamente.....	82
Figura 45 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com gradiente de densidade com aumento de 100x e 300x, respectivamente.....	83
Figura 46 – Distribuição de Weibull para as vitrocerâmicas com 10, 15, e 20% de VM9 e com gradiente de densidade.....	85

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise da variância um fator da densidade das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	54
Tabela 2 – Análise da variância um fator da porosidade aparente para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	55
Tabela 3 – Análise da variância um fator da dureza das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	57
Tabela 4 – Análise da variância um fator, para o ensaio de resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas.....	58
Tabela 5 – Análise da variância um fator para a densidade das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	65
Tabela 6 – Análise da variância um fator, para a porosidade das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	66
Tabela 7– Análise da variância um fator para a translucidez das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	67
Tabela 8 – Análise da variância um fator para a dureza das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	69
Tabela 9 – Análise da variância um fator para a resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9.....	70
Tabela 10 – Análise da variância um fator para a densidade das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade .....	73



Tabela 11 – Análise da variância um fator para a porosidade das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade .....	74
Tabela 12 – Análise da variância um fator, para a translucidez das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade .....	76
Tabela 13 – Análise da variância um fator, para a dureza das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade .....	77
Tabela 14 – Análise da variância um fator para a resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade ..	79
Tabela 15 – Análise da variância um fator, para o módulo elástico das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 .....	80

Morais DC. Síntese, processamento e caracterização de vitrocerâmicas com gradiente funcional [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2017.

## RESUMO

O presente estudo teve como objetivo desenvolver vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade, inspirado no gradiente natural que existe entre o esmalte e a dentina. Primeiramente o vidro de composição: 33,33% mol de  $\text{Li}_2\text{O}$  e 66,67% mol de  $\text{SiO}_2$  foi obtido pelo método fusão/resfriamento. Em seguida foram preparadas amostras com estruturas homogêneas do vidro a base de dissilicato de lítio para determinação dos melhores parâmetros de sinterização. Três diferentes tratamentos térmicos, determinados com base no resultado da análise diferencial de calorimetria foram utilizados: 850 °C/3h; 900 °C/3h e 950 °C/3h. A caracterização desses materiais foi realizada através da difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, método de Arquimedes e ensaio de flexão biaxial (n=10). O tratamento térmico de 950 °C obteve os melhores resultados, sendo o escolhido para a realização das próximas etapas do estudo. Com a finalidade de otimizar a estética, foi adicionada cerâmica feldspática (VITAVM®9) ao vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  na proporção de 10%, 15% e 20% (n=30). Foi observado que a adição de 10% de VM9 não alterou a resistência do material, e quanto maior a quantidade de VM9, maior foi a translucidez e menor foram o módulo elástico e a densidade. Com isso, foram preparadas vitrocerâmicas bioinspiradas com gradiente funcional de densidade nas seguintes sequências de camadas: uma com 10% de VM9, outra com 15% e a última com 20%. Não houve diferença na resistência à flexão biaxial do grupo com gradiente, quando a camada mais densa estava voltada para o lado de tração, com o grupo com 15% de VM9 com estrutura homogênea. A translucidez do grupo com gradiente foi equivalente ao grupo homogêneo mais translúcido, com 20% de VM9. Concluiu-se que foi possível sintetizar uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio funcionalmente graduada, onde uma boa resistência mecânica e uma boa translucidez foram unidas.

Palavras-chave: Materiais dentários. Materiais funcionalmente graduados. Dissilicato de lítio. Bioinspiração. Gradiente.

*Morais DC. Synthesis, processing and characterization of glass-ceramic with functional gradient [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2017.*

### **ABSTRACT**

This study objective is to develop a lithium disilicate glass ceramic with functional density gradient, inspired by the natural gradient between enamel and dentin. First, the composition glass: 33.33 mol% Li<sub>2</sub>O and 66.67 mol% SiO<sub>2</sub> was obtained by the melting/cooling process. Specimens with homogeneous glass structures based on lithium disilicate were prepared to determine the best sintering parameters. Three different heat treatments, determined based on the result of the differential calorimetry analysis were used: 850 °C/3h; 900 °C/3h and 950 °C/3h. The characterization of these materials was performed by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, Archimedes method and biaxial flexural test (n=10). The heat treatment of 950 °C obtained the best results, being chosen for the next stages of this study. In order to optimize aesthetics, feldspathic ceramics (VITAVM®9) were added to the SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O glass in 10%, 15% and 20% (n=30). It was observed that the addition of 10% of VM9 did not alter the material resistance, and the higher the amount of VM9, the greater translucency and lower elastic modulus and density. Thus, bioinspired glass ceramics with functional density gradients were prepared in the following layer sequences: one with 10% of VM9, one with 15% and the last with 20%. It was evaluated that there was no difference in the biaxial flexural strength of the gradient group, when the denser layer received traction, comparing the homogeneous structure group with 15% of VM9. The translucency of the gradient group was equivalent to the most translucent homogeneous group, with 20% of VM9. In conclusion, it was possible to synthesize a functionally graduated lithium disilicate glass ceramic with good mechanical resistance and good translucency.

*Keywords: Dental materials. Functionally Graded Materials. Lithium disilicate. Bioinspiration. Gradient.*

## 1 INTRODUÇÃO

Nas últimas décadas houve um aumento de pesquisas relacionadas aos materiais cerâmicos como biomaterial de grande importância usado em reabilitações orais, devido à sua versatilidade em devolver função e forma ao elemento dentário. O termo *cerâmica* é oriundo da palavra grega *keramikos* que significa “matéria queimada”, ou seja, as propriedades desejáveis desses materiais são obtidas normalmente por meio de um processo de tratamento térmico a uma alta temperatura, denominado queima (Callister Jr., Rethwisch, 2016).

A entrada da cerâmica na odontologia restauradora foi marcada com a descoberta do uso de cerâmicas a base de leucita para recobrimento de infraestruturas em metal. Esse material forneceu a propriedade estética, que não era encontrada nas restaurações metálicas usadas na época (Kelly et al., 1996). Com o propósito de aumentar a gama de indicações das vitrocerâmicas, um biomaterial que oferecesse alta resistência, alta tenacidade à fratura e um alto grau de translucidez foi requerido, tendo como resultado o desenvolvimento de uma vitrocerâmica a base de dissilicato de lítio (Höland et al., 2006b).

Existem pesquisas relacionadas às diversas formas de processamento da cerâmica (Höland et al., 2006a; Huang et al., 2013; Zhang, Kim, 2009), podendo-se destacar a possibilidade de realizar gradientes funcionais em sua estrutura, que visam à melhoria da durabilidade do material por meio da dissipação de forças com o objetivo de mimetizar o gradiente que existe naturalmente na estrutura do dente.

Nos materiais funcionalmente graduados (*Functionally Graded Materials* - FGM) a composição e/ou estrutura das fases constituintes variam gradualmente de forma localizada, dentro do próprio material. Essa mudança na microestrutura e/ou composição do material resulta em novas propriedades

térmicas e mecânicas (Bohidar et al., 2014). Estes materiais são estudados em diversas áreas de pesquisa, tais como nuclear, aeroespacial, energética, biomédica, entre outras (Jha et al., 2013).

Especificamente, o módulo de elasticidade (E) das cerâmicas odontológicas varia de 65 a 300 GPa (Huang et al., 2007). Por outro lado, os dentes naturais são formados por camadas de tecidos com diferentes módulos de elasticidade, sendo o esmalte com aproximadamente 64 GPa e a dentina com aproximadamente 20 GPa, ambos unidos através da junção esmalte dentina - JED (Marshall Jr. et al., 2001).

Atualmente e paradoxalmente, as restaurações estéticas são normalmente fabricadas obtendo uma infraestrutura com uma cerâmica rígida, como exemplo a zircônia com  $E \sim 300$  GPa que substitui a dentina perdida, resultando em uma grande diferença de elasticidade entre esses dois materiais. Já o esmalte é substituído por uma cerâmica vítrea para recobrimento com  $E \sim 65$  GPa. Neste caso, o material restaurador cerâmico possui valor semelhante ao da estrutura natural.

Além do fato pontuado, a maior causa de falha em restaurações totalmente cerâmicas é a ocorrência de delaminações entre a cerâmica de infraestrutura e a de recobrimento (Christensen, 2014; Heintze, Rousson, 2010). Os FGM possuem gradiente na composição, eliminando a existência de uma interface em sua estrutura e reduzindo assim a chance de ocorrer delaminações. Dentro da gama de cerâmicas odontológicas disponível, está o dissilicato de lítio que é uma vitrocerâmica com resistência flexural  $\sim 440$  MPa, sendo indicado para restaurações em dentes anteriores e posteriores. Diante desse contexto, o presente estudo teve como objetivo sintetizar uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio bioinspirada, obtendo gradiente funcional de densidade em sua estrutura e comparar seu comportamento em relação à uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio com estrutura homogênea, fabricadas seguindo a mesma metodologia.

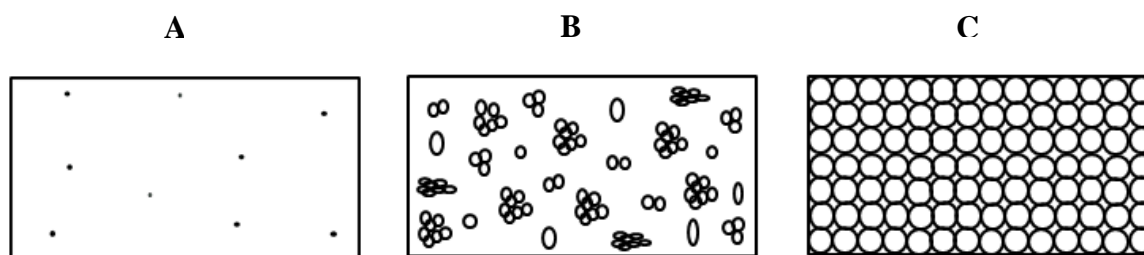
## 2 REVISÃO DE LITERATURA

### 2.1 Materiais cerâmicos

Baseado na composição química e na estrutura atômica, os materiais sólidos foram divididos em três classificações básicas: metais, cerâmicas e polímeros (Callister Jr., Rethwisch, 2016). As cerâmicas são compostos formados por elementos metálicos e não metálicos, são tipicamente isolantes à passagem de eletricidade e de calor, e são mais resistentes à temperaturas elevadas e ambientes severos que os metais e os polímeros (Callister Jr., Rethwisch, 2016).

Os materiais cerâmicos apresentam valores de rigidez e de resistência comparáveis aos dos metais, porém, historicamente exibem extrema fragilidade (ausência de ductilidade), sendo altamente suscetíveis à fratura (Callister Jr., Rethwisch, 2016). Estruturalmente, os materiais cerâmicos podem ser amorfos, parcialmente cristalinos ou cristalinos, conforme ilustrado na Figura 1 (Della Bona, 2009).

Figura 1 - Ilustração dos tipos de estrutura do material cerâmico



Legenda: A) Amorfo; B) Parcialmente cristalino; C) Cristalino.  
Fonte: Della Bona, 2009.

A maioria dos vidros inorgânicos pode passar de um estado não cristalino para um que seja cristalino por meio de um tratamento térmico apropriado conduzido a altas temperaturas. Esse processo é denominado cristalização e o produto é um material policristalino com grãos finos chamado de vitrocerâmica (Callister Jr., Rethwisch, 2016).

Uma das vantagens da vitrocerâmica em relação aos outros materiais vítreos é a característica dos cristais, começando por sua estrutura ordenada. Desde que a vitrocerâmica não tenha poros e contenha fase vítrea, elas podem demonstrar um alto nível de translucidez e em alguns casos alta transparência. Porém, é possível produzir vitrocerâmicas muito opacas, dependendo do tipo de cristal e da microestrutura do material (Höland, Beall, 2012).

## **2.2 Materiais cerâmicos odontológicos**

Estruturas em cerâmica são usadas para restaurar dentes ausentes ou alguma superfície perdida por doença ou trauma, e também pode ser indicada para restabelecer a estética (Kelly, 1997). As cerâmicas classificadas como estéticas, possuem a habilidade de mimetizar a translucidez e a cor do dente vital. Elas podem ser usadas para construir coroas livres de metal e para recobrir infraestrutura de metal ou de alguma cerâmica opaca. A maioria das cerâmicas estéticas possui uma matriz vítrea derivada do mineral feldspato (Kelly, 1997).

Com o avanço dos estudos e da tecnologia, foi possível realizar restaurações livres de metal, a base de leucita. A leucita era um material com estrutura parcialmente cristalino e com resistência flexural na faixa de 95-180 MPa, indicada para restaurações em dentes anteriores (Holand et al., 2008). Para suprir a demanda por restaurações totalmente cerâmica para dentes posteriores,

foi elaborado uma vitrocerâmica com resistência significativamente maior, na faixa de 340-400 MPa, contendo em sua composição aproximadamente 65% de cristais de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) os quais são responsáveis pela alta resistência do material, 34% de matriz vítrea e nome comercial IPS Empress 2<sup>®</sup> (Guazzato et al., 2004; Holand et al., 2008; Lien et al., 2015).

Com o tempo, outra vitrocerâmica de dissilicato de lítio foi desenvolvida, apresentando resistência flexural e translucidez melhores, com nome comercial IPS E.max Press<sup>®</sup> e resistência flexural de 440 MPa (Holand et al., 2008).

Para permitir o uso de restaurações livres de metal em todas as áreas da boca e para todos os tipos de indicação, cerâmicas de alto desempenho apresentando alta dureza e alta tenacidade à fratura foram desenvolvidas e adaptadas, como é o caso da zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ) e da alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) (Holand et al., 2008). Estas possuem uma alta resistência mecânica, porém apresentam uma translucidez reduzida (Holloway, Miller, 1997; Spear, Holloway, 2008).

A translucidez das cerâmicas odontológicas é afetada por diversos fatores como: microestrutura (Callister Jr., Rethwisch, 2016), espessura (Brodbelt et al., 1980), número de queimas (Ozturk et al., 2008) e textura (Wang et al., 2011). Barizon et al. (2014) avaliaram o parâmetro de translucidez (PT) de alguns materiais cerâmicos, como a cerâmica feldspática (VITAVM<sup>®</sup>9) e o dissilicato de lítio (E.max CAD e E.max Press). As amostras possuíam formato de discos com 13 mm de diâmetro e 0,7 mm de espessura e os valores de PT foram, respectivamente: 46,13; 33,02 e 26,59. A cerâmica feldspática ( $\text{K}_2\text{Al}_2\text{Si}_6\text{O}_{16}$ ) possuiu a maior translucidez quando comparada às vitrocerâmicas de dissilicato de lítio, com mesma espessura (Barizon et al., 2014). O quadro 1 apresenta uma classificação dos materiais cerâmicos restauradores disponíveis na odontologia.



Quadro 1 - Classificação dos materiais cerâmicos restauradores

<b>Cerâmicas de Matriz Vítrea</b>	Feldspática	
	Sintética	À base de leucita
		Dissilicato de lítio e derivados
		À base de fluorapatita
	Infiltrada por vidro	Alumina
		Alumina e magnésio
Alumina e zircônia		
<b>Cerâmicas Policristalinas</b>	Alumina	
	Zircônia estabilizada	
	Zircônia reforçada por alumina	
	Alumina reforçada por zircônia	
<b>Cerâmicas de Matriz Resinosa</b>	Resinas nanocerâmicas	
	Vitrocerâmica em uma resina de matriz interpenetrante	
	Zircônia/sílica cerâmica em resina de matriz interpenetrante	

Fonte: Gracis et al. (2015).

### 2.3 Síntese do material cerâmico

O primeiro material classificado como uma vitrocerâmica foi desenvolvido por Stookey (1959), que através do controle da nucleação e da cristalização, desenvolveu um produto final com propriedades mecânicas superiores ao vidro. Segundo Holand et al. (2006) o sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  é um dos sistemas mais estudados envolvendo o controle da cristalização em vidros e classificaram os estudos sobre a vitrocerâmica de dissilicato de lítio em duas categorias: o estudo da vitrocerâmica de dissilicato de lítio a partir do sistema binário  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  e o estudo da vitrocerâmica de dissilicato de lítio obtendo diversos componentes (Höland et al., 2006a).

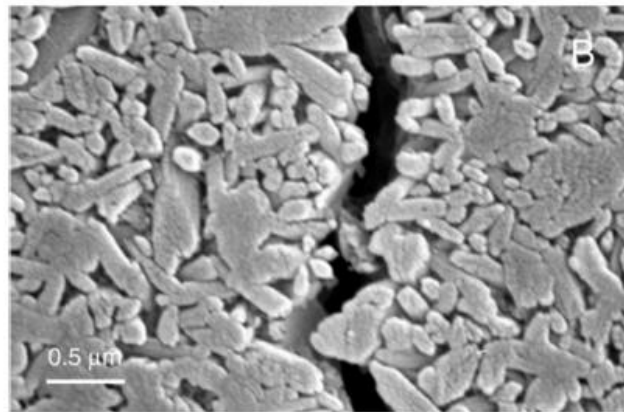
Segundo Dittmer et al. (2014) no sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  a microestrutura é responsável por produzir propriedades de alta resistência por possuir uma estrutura cristalina, que é conseguida através da nucleação controlada e cristalização subsequente. Acredita-se que o formato do cristal ou a fase do cristal contido no dissilicato de lítio possui uma influência significativa no valor da resistência alcançada pelo material (Dittmer et al., 2014).

De acordo com Huang et al. (2013) o processo de sinterização é responsável pela formação e transformação de fase, pela microestrutura, cristalinidade e propriedades da vitrocerâmica (Huang et al., 2013). Portanto, são de suma importância o estudo da sinterização do material e a utilização da temperatura adequada.

Com o objetivo de obter uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio, Apel et al. (2008) fundiram o vidro base a  $1450\text{ }^\circ\text{C}/90\text{ min}$  e obtiveram a frita. Posteriormente, esse sistema foi submetido ao processo de nucleação e de cristalização. Por meio da análise de microscopia eletrônica de varredura (MEV), foi avaliada a propagação da trinca que ficou claramente confinada na

matriz vítrea (Figura 2), não se propagando através dos cristais (Apel et al., 2008). A propagação da trinca nesse material demonstrou que há uma grande relação entre a microestrutura da cerâmica, o crescimento subcrítico da trinca e a resistência do material (Apel et al., 2008).

Figura 2 - Micrografia eletrônica de varredura da propagação da trinca em uma amostra da vitrocerâmica de dissilicato de lítio condicionada com ácido fluorídrico 3% por 10 segundos



Legenda: A trinca ocorreu apenas na matriz vítrea.  
Fonte: Apel et al. (2008).

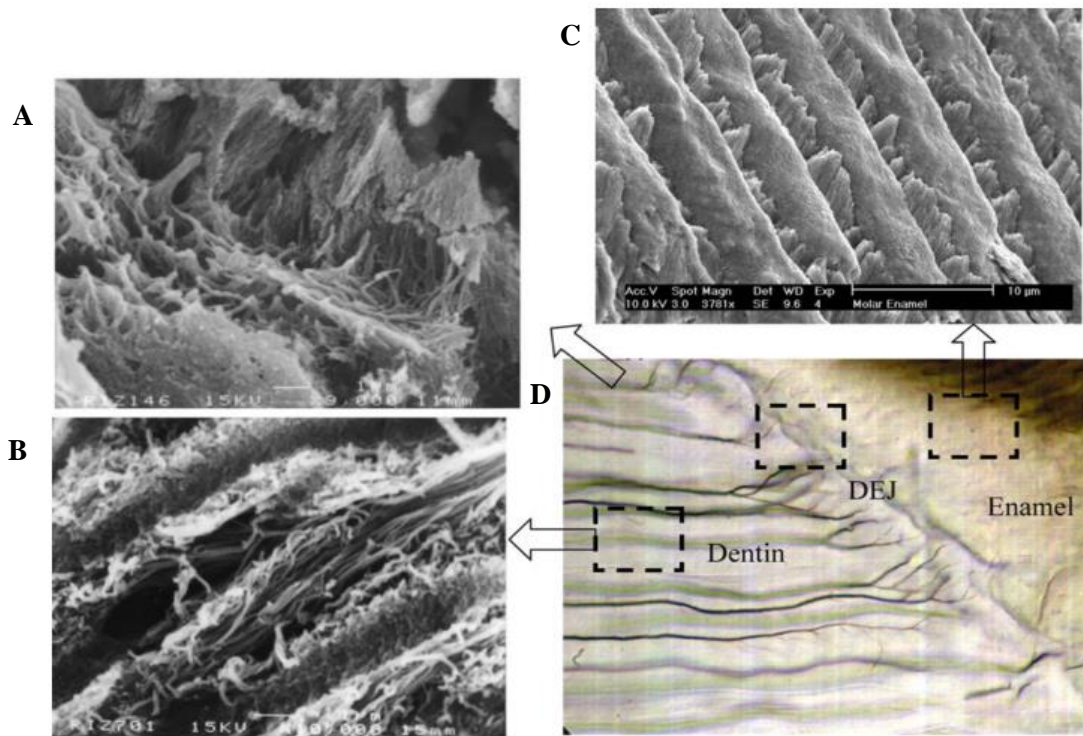
## 2.4 Microestrutura do dente natural

Com o objetivo de reduzir a concentração de tensão e aumentar o sucesso das restaurações cerâmicas, a estrutura do dente natural foi estudada e o conceito de bioinspiração foi introduzido nas pesquisas odontológicas. No elemento dentário a concentração de tensão é reduzida pela estrutura funcionalmente graduada da JED que interconecta o esmalte com a dentina (Cui, Sun, 2014). A JED atua como uma fronteira entre esses dois tecidos que são

diferentes no conteúdo de fluídos e proteínas, no grau de mineralização e nas propriedades biomecânicas (Lin et al., 1993).

Através da JED o módulo elástico muda de forma graduada, do esmalte rígido e friável com  $E \sim 64$  GPa para a dentina que é mais macia com  $E \sim 20$  GPa (Niu et al., 2009). Segundo Marshall et al. (2001), ocorre uma transição contínua entre o esmalte e a dentina (Figura 3), onde os valores do módulo de elasticidade apresentam uma gradação quase linear (Marshall Jr. et al., 2001).

Figura 3 - Microestrutura do dente natural



Legenda: A) Junção Esmalte-Dentina (JED) que possui em torno de 10-100  $\mu\text{m}$  de espessura; B) Dentina; C) Esmalte; D) Esmalte e dentina unidos através da JED.

Fonte: Huang M et al. (2007).

O esmalte apresenta vantagens como rigidez e resistência ao desgaste, porém, ele apresenta uma característica friável, como mencionado anteriormente. Por conta dessa natureza, ele necessita da presença de uma

camada de dentina subjacente para melhor transmissão e dissipação da carga oclusal (Lin, Douglas, 1994).

Acredita-se que a camada FGM distribui melhor as tensões, e poderia reduzir de forma significativa a concentração de tensão em restaurações monolíticas (Cui, Sun, 2014), já que os materiais cerâmicos possuem como principal desvantagem uma disposição à fratura catastrófica com muito pouca absorção de energia (Callister Jr., Rethwisch, 2016).

## **2.5 Materiais funcionalmente graduados**

Embora a utilidade dos FGM seja conhecida desde o início da década de 1970, esse campo não obteve avanços até meados da década de 1980. Com a ajuda de vários programas, uma gama de tecnologias de processamento está agora disponível, como: camadas de empilhamento, centrifugação, infiltração de vidro, pulverização, plasma e deposição eletroforética (Zhang, 2012).

Os FGM eliminam as interfaces existentes na estrutura, promovendo a redução das tensões residuais e eliminando a chance de ocorrer delaminações (Wang, 1983). Segundo Zhang (2012), o processamento destas estruturas é simples e direto, e pode ser facilmente adaptado para a tecnologia CAD/CAM.

Segundo Niu et al. (2009), na maioria das restaurações em multicamadas (infraestrutura + cerâmica de cobertura) ocorre uma diferença entre o módulo elástico dos materiais utilizados, resultando em uma alta tensão que pode dar origem a trincas internas.

Costa et al., em 2015, identificaram que um laminado cerâmico com uma intercamada de polímero promove efeitos na tenacidade à fratura que atrasam ou detém o crescimento sub-crítico da trinca nas regiões próximas à ela (Costa et al., 2015). Portanto, uma forma de conter a fragilidade do material cerâmico

seria a existência de um gradiente com o objetivo de reduzir a intensidade da tensão nas superfícies, tornando assim a estrutura menos suscetível à fratura (Huang et al., 2007).

Por meio da análise de elementos finitos (AEF), foi avaliado uma restauração em cerâmica possuindo 1 mm de espessura, com a camada mais interna obtendo gradiente funcional (0,1 mm de espessura), na qual o E foi reduzindo de 65 a 48 GPa. A tensão foi praticamente uniforme na camada FGM, o que reduziu em 30% a tensão máxima na restauração. Com isso, o estudo concluiu que o melhor projeto para uma restauração seria uma gradação linear, mimetizando o que ocorre na JED (Huang et al., 2007).

Em estudo Cui e Sun (2014), utilizaram a AEF para avaliar uma cerâmica com *design* FGM. O material bioinspirado teve uma redução significativa na concentração de tensão na interface entre a coroa e o cimento quando comparado ao grupo controle, concluindo que o design otimizado do FGM teve uma boa influência na restauração de cerâmica pura.

Du et al. (2013) avaliaram por meio da AEF que a tensão máxima principal na região interna da camada superficial da cerâmica foi sempre menor nas estruturas com FGM quando comparadas com estruturas sem FGM (Du et al., 2013). A concentração de tensão nas estruturas com FGM foram menos severas, como se essa camada atuasse como um amortecedor e quanto maior sua espessura menor foi a concentração de tensão (Du et al., 2013).

### 3 PROPOSIÇÃO

O presente estudo teve como propósito a fabricação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade, para aplicação como material dentário em sistemas de próteses livres de metal. Para atingir esse objetivo foram traçados os seguintes objetivos específicos:

- a) sintetizar e caracterizar o vidro do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  pelo método fusão/resfriamento;
- b) determinar as condições de sinterização (temperatura/tempo) para formação de vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ );
- c) caracterizar as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio quanto à sua microestrutura, propriedades físicas, químicas e mecânicas;
- d) preparar as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com adição de 10%, 15% e 20% de cerâmica feldspática (VM9) e caracterizá-las quanto à microestrutura, propriedades físicas, químicas e mecânicas;
- e) preparar as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade através de diferentes quantidades de VM9, ou seja, uma camada com 10% de VM9, outra com 15% de VM9 e a última com 20% de VM9 e caracterizá-las quanto à sua microestrutura, propriedades físicas e mecânicas;
- f) comparar as propriedades das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com estrutura homogênea com as vitrocerâmicas com gradiente funcional.

## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Material

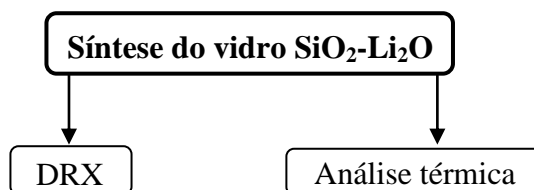
Nesse trabalho foram utilizadas as seguintes matérias-primas:

- a) óxido de silício cristalino, quartzo,  $\text{SiO}_2$  – Fluka – Alemanha;
- b) carbonato de lítio,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  – Synth, Brasil;
- c) VITAVM®9 (Vita Zahnfabrik, Alemanha).

### 4.2 Métodos

Para a realização da síntese das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio experimental ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) com gradiente funcional de densidade, foi necessária a realização de quatro etapas. As Figuras 4, 5, 6 e 7 apresentam fluxogramas explicando as etapas e as caracterizações envolvidas em cada uma delas. A metodologia utilizada está explicada detalhadamente nos itens posteriores.

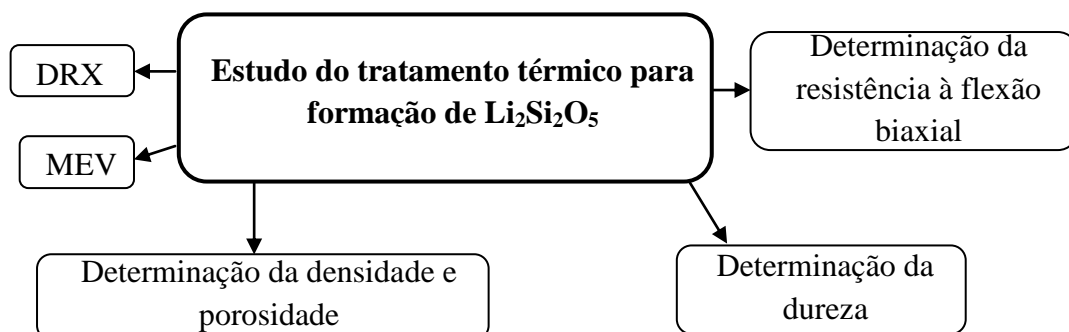
Figura 4 – Fluxograma da primeira etapa – síntese e caracterização do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

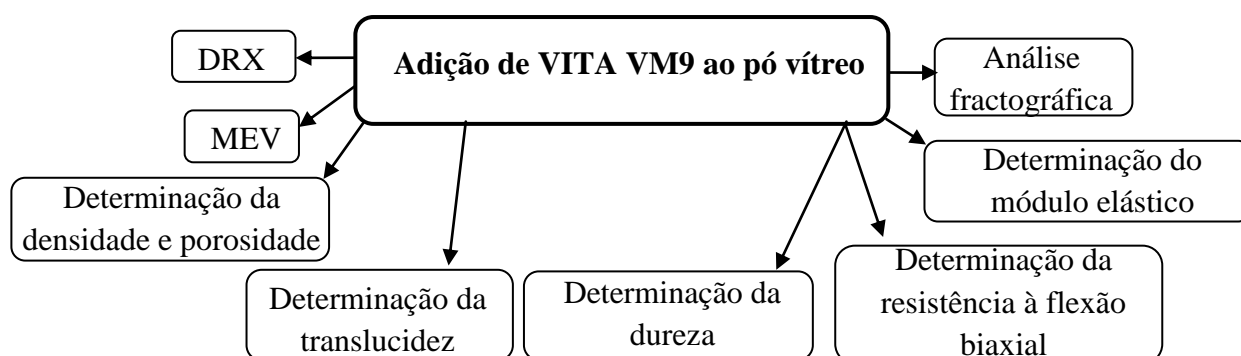


Figura 5 - Fluxograma da segunda etapa – estudo de diferentes temperaturas de sinterização para formação da fase majoritária de dissilicato de lítio



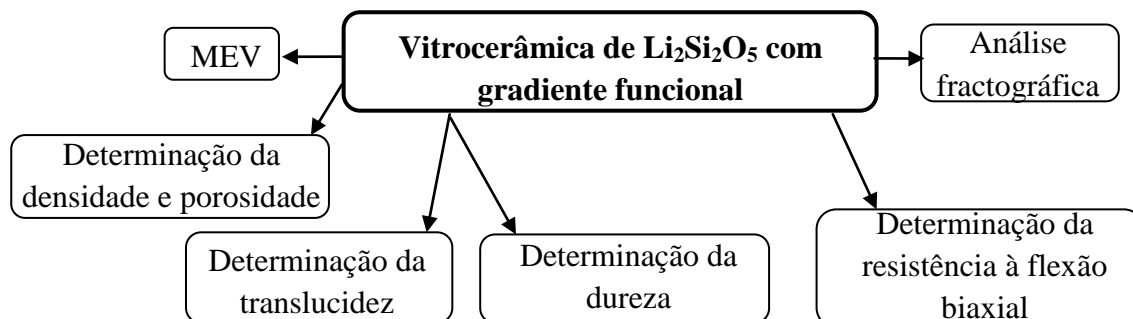
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 6 - Fluxograma da terceira etapa – adição de diferentes quantidades de VITA VM9 ao pó vítreo



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 7 - Fluxograma da quarta etapa – preparação e caracterização de vitrocerâmicas  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  com gradiente funcional



Fonte: Elaborada pelo autor.

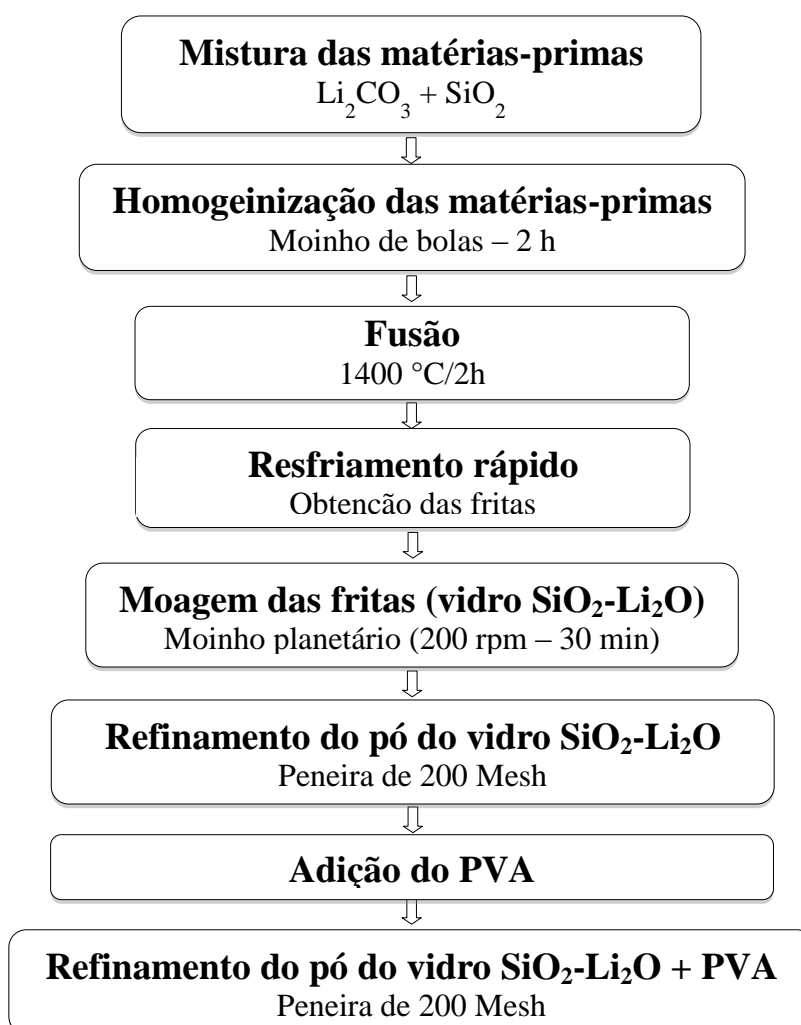
#### 4.2.1 Preparação do vidro de $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

Os pós cerâmicos  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  e  $\text{SiO}_2$ , foram pesados e misturados na composição estequiométrica de 33,33%-mol  $\text{Li}_2\text{O}$  e 66,67%-mol  $\text{SiO}_2$  em moinho de jarros (Marconi, MA 500, Brasil) por 2 horas. Com o auxílio de um cadinho de ZAS (zircônia-alumina-sílica), a composição foi introduzida num forno fusório (Fortelab, MEV-1700/V, Brasil) para a fusão do vidro, realizada em dois patamares de temperatura: 720 °C/15 minutos e 1400 °C/2 h. O primeiro patamar teve como objetivo a descarbonatação do  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ , já o segundo promoveu a fusão e a homogeneização da mistura. Após o término do segundo patamar o vidro fundido foi rapidamente vertido em água, obtendo-se a frita. O vidro em forma de fritas foi recolhido, seco e posteriormente moído em moinho planetário (Fritsch, pulverisette, Alemanha) por 30 minutos com rotação de 200 rpm, com o auxílio de esferas de zircônia de 10 mm e 20 mm de diâmetro, na proporção de peso 1:10 pó de vidro e esferas de zircônia. O pó foi passado por

uma peneira com o intuito de se obter uma granulometria inferior a 73  $\mu\text{m}$  (200 mesh).

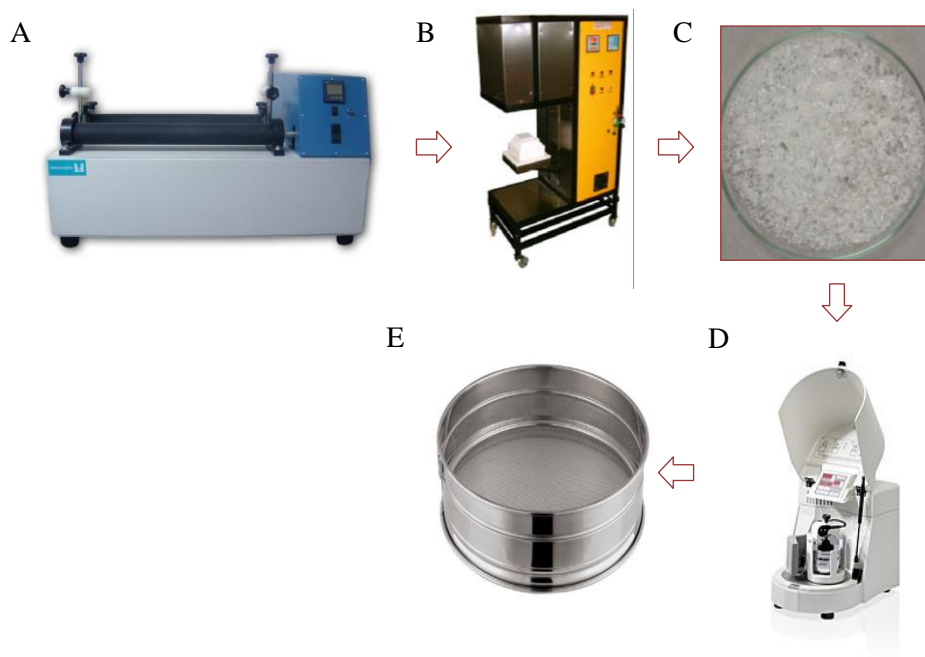
Para aumentar a resistência do corpo de prova a verde, foi adicionado um ligante - PVA (solução de 5% volume/volume de álcool polivinílico em água), sendo necessário a passagem do pó com o ligante pela peneira de 200 mesh para certificação da granulometria. As Figuras 8 e 9 apresentam as etapas envolvidas na preparação do vidro de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .

Figura 8 - Fluxograma das etapas envolvidas na preparação do vidro de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Ilustrações das etapas envolvidas na preparação do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$



Legenda: A) Moinho de jarros; B) Forno fusório; C) Frita; D) Moinho planetário; E) Peneira de 200 Mesh.

Fonte: Elaborada pelo autor.

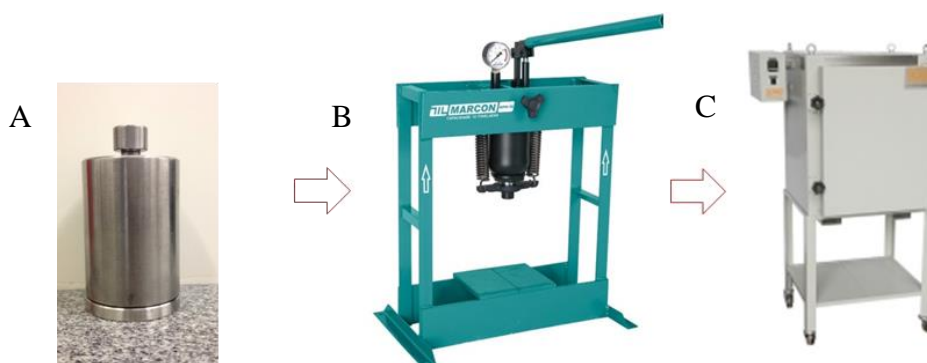
#### 4.2.2 Obtenção das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) com estrutura homogênea

Com o objetivo de favorecer a formação da fase de dissilicato de lítio, diferentes temperaturas de sinterização/cristalização foram estudadas: 850 °C/3 h, 900 °C/3 h e 950 °C/3 h, para definição da melhor temperatura de sinterização do material. Para tal, os pós de vidro com ligante, foram compactados de forma cilíndrica com quantidade de 0,4 g por amostra, numa matriz de 15 mm de diâmetro (Figura 10A), utilizando uma prensa hidráulica uniaxial (Marcon, mph10) com uma pressão de 14,7 MPa, aplicada durante 1 minuto. Antes de cada prensagem uniaxial, lubrificou-se o molde com ácido esteárico.

Posteriormente, as amostras foram submetidas ao tratamento térmico - em um forno (JUNG, LF00914, Brasil) - que foi programado seguindo os resultados do DSC, como descrito abaixo:

- a) Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até 300 °C;
- b) A temperatura de 300 °C permaneceu por 60 minutos para eliminação do PVA;
- c) A partir desta etapa foi utilizado uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 580 °C;
- d) A temperatura de 580 °C permaneceu por 60 minutos para favorecer o processo de nucleação e cristalização;
- e) A taxa de aquecimento de 5 °C/min continuou até as temperaturas escolhidas para sinterização: 850, 900 e 950 °C, onde permaneceu por 3 horas para permitir o processo de densificação.

Figura 10 - Ilustrações das etapas envolvidas na compactação do pó de vidro SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O para a formação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) com estrutura homogênea



Legenda: A) Matriz cilíndrica; B) Prensa hidráulica uniaxial; C) Forno mufla.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 4.2.3 Adição de VITA®VM9 ao vidro SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O

Com a finalidade de otimizar a estética e diminuir a porosidade do material, foi adicionado VITA®VM9 (VM9) ao vidro SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O na proporção de 10%, 15% e 20%. Cada proporção foi misturada separadamente em moinho de jarros (Marconi, MA 500, Brasil) por 60 minutos para homogeneização, e os pós foram compactados com quantidade 0,4g de pó por amostra, de forma cilíndrica numa matriz de 15 mm de diâmetro (Figura 10A), utilizando uma prensa hidráulica uniaxial (Marcon, mph10) com uma pressão de 9,8 MPa, aplicada durante 1 minuto. A pressão foi menor que a utilizada no item 4.2.2, pois as amostras contendo VM9 delaminavam quando era aplicada uma pressão maior. Antes de cada prensagem uniaxial, lubrificou-se o molde com ácido esteárico. Posteriormente as amostras foram sinterizadas com a melhor temperatura encontrada na etapa anterior, ou seja, a temperatura que proporcionou melhor comportamento mecânico e densificação para os espécimes. No Quadro 2 são apresentadas as nomenclaturas utilizadas para os grupos com e sem adição de VM9. Com base no DSC da vitrocerâmica com maior quantidade de VM9, o tratamento térmico proposto para esse material foi o seguinte:

- a) Foi utilizada uma taxa de aquecimento de 3 °C/min até 300 °C;
- b) A temperatura de 300 °C permaneceu por 60 minutos para eliminação do PVA;
- c) A partir desta etapa foi utilizado uma taxa de aquecimento de 5 °C/min até 580 °C;
- d) A temperatura de 580 °C permaneceu por 60 minutos para favorecer o processo de nucleação e cristalização;

- e) A taxa de aquecimento de 5 °C/min continuou até a temperatura otimizada na etapa anterior, onde permaneceu por 5 minutos para permitir o processo de densificação;
- f) Durante o resfriamento, foi utilizado uma taxa de 5 °C até a temperatura de 850 °C, onde permaneceu por 10 minutos para uma melhor solidificação do material.

Quadro 2 – Descrição dos grupos com e sem adição de VM9

<b>Quantidade de VITA VM9</b>	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 10\%$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 15\%$	$\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5 + 20\%$
<b>Nomenclatura utilizada</b>	0% de VM9	10% de VM9	15% de VM9	20% de VM9

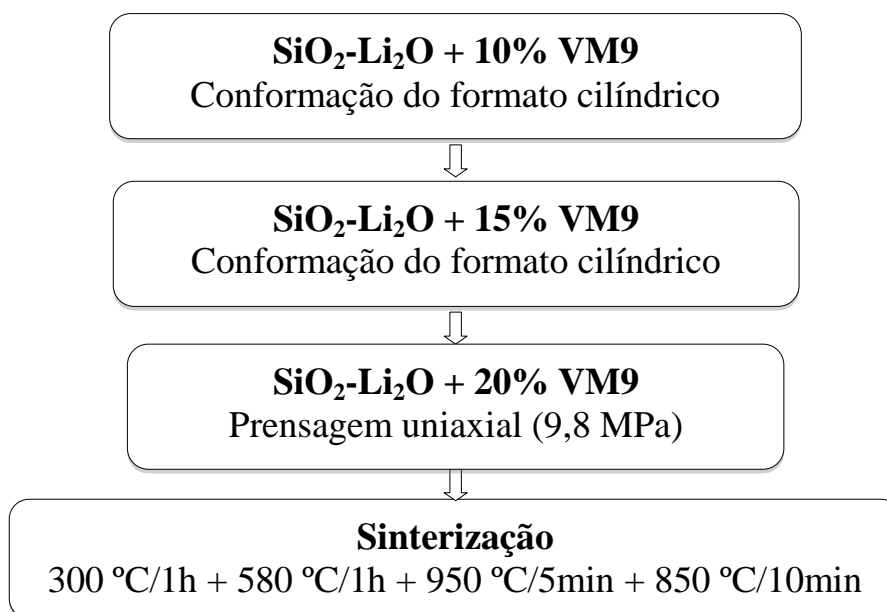
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.2.4 Preparação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional

O gradiente funcional foi realizado através de camadas obtendo diferentes teores de VM9, resultando assim em um gradiente de translucidez, densidade e módulo elástico. As amostras foram conformadas por meio da prensagem uniaxial, utilizando uma prensa hidráulica (Marcon, mph10) com uma pressão de 9,8 MPa durante um minuto. Foi colocado 0,15 g do pó de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O} + 10\%$  de VM9 e a matriz era fechada para que o pó ficasse no formato cilíndrico, porém a pressão não era aplicada. Em cima desse pó foi adicionado 0,10 g de pó de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O} + 15\%$  VM9 e a matriz era fechada novamente.

Finalizando o gradiente foi acrescentado uma camada de 0,15 g de pó de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O} + 20\% \text{ VM9}$ , e o conjunto foi prensado com 9,8 MPa. Posteriormente, as amostras foram sinterizadas como explicado no item 4.2.3. A Figura 11 apresenta as etapas envolvidas na obtenção das vitrocerâmicas com gradiente funcional. As camadas externas foram mais espessas (Figura 12), porém essas amostras foram lixadas, com tempo igual para cada superfície, para que ficassem com 1,2 mm de espessura e 12 mm de diâmetro (ISO/CD 6872) para realização do ensaio de flexão biaxial.

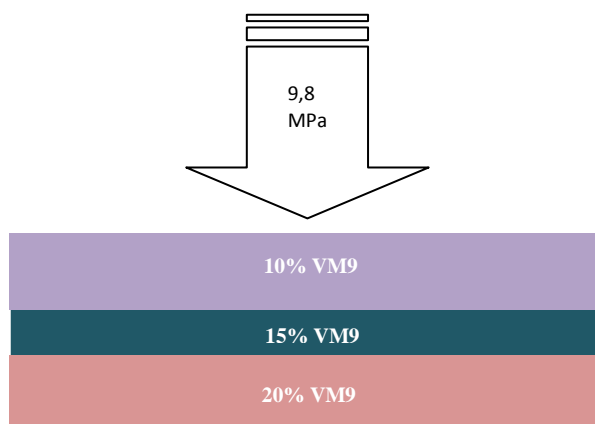
Figura 11 - Fluxograma da preparação das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional



Fonte: Elaborada pelo autor.



Figura 12 – Ilustração das camadas realizadas nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional



Fonte: Elaborada pelo autor.

## 4.2.5 Caracterização do vidro de $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

### 4.2.5.1 Difração de raios-x

A técnica de difração de raios x foi utilizada para analisar e atestar que o vidro obtido era amorfo. Foi utilizado um difratômetro (Shimadzu XRD7000), nas seguintes condições: radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta = 20\text{-}80^\circ$ , 30 mA, 40 kV) e cerca de 0,03 g de pó do vidro moído ( $n=1$ ).

#### **4.2.5.2 Análise térmica**

As temperaturas de transição vítrea, de cristalização e de fusão do pó de vidro foram determinadas por calorimetria diferencial de varredura. A análise foi realizada através do analisador térmico simultâneo (STA 449 F3 Jupiter® - NETZSCH), em atmosfera de nitrogênio, com taxa de aquecimento de 10 °C/min até a temperatura de 1200 °C, utilizando 0,03 g do pó de vidro moído (n=1).

#### **4.2.6 Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio puro, com adição de VITA®VM9 e com gradiente funcional**

##### **4.2.6.1 Análise térmica**

Foi realizada análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  com adição de 20% de VITA VM9 seguindo a metodologia explicada no item 4.2.5.2.

##### **4.2.6.2 Difração de raios-x**

As fases cristalinas presentes nas vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem VM9 foram determinadas por meio de difração de raios-X. Foi utilizado um difratômetro (Shimadzu XRD7000) nas seguintes condições:

radiação  $\text{CuK}\alpha$ ,  $2\theta = 20\text{-}80^\circ$ , 30 mA, 40 kV. Para identificação das fases cristalinas formadas foi utilizado o banco de dados JCPDS International Centre for Diffraction Data. Para realização desta análise foi utilizado um corpo de prova em forma de disco de cada grupo.

#### **4.2.6.3 Microscopia eletrônica de varredura**

A microestrutura das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem gradiente foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As amostras receberam uma camada de 12 nm de liga de Au em metalizadora EMITECH SC7620 Sputter Coater (East Sussex, Reino Unido). Em seguida foram submetidas em alto vácuo no microscópio eletrônico de varredura Inspect S50 (FEI, República Tcheca). Foi utilizado um corpo de prova de cada grupo, que foi atacado com ácido fluorídrico 10% durante 20 segundos (em cada superfície) para as vitrocerâmicas com de dissilicato de lítio puro e por 1 minuto para as vitrocerâmicas de dissilicato de lítio + VM9.

#### **4.2.6.4 Densidade e porosidade aparente**

Medidas de densidade e porosidade aparente foram realizadas em cinco amostras de cada grupo das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem gradiente, utilizando o método de Arquimedes em água. Medidas da massa das amostras foram efetuadas em uma balança sob várias condições: a seco, imersa e

a úmida ou saturada em água. A densidade e porosidade aparente foram calculadas através das seguintes Equações (1 e 2):

$$D = \frac{Ms}{Mu - Mi} \times \rho_{\text{água}} \quad (1)$$

$$P = \frac{Mu - Ms}{Mu - Mi} \times 100 \quad (2)$$

Onde  $D$  é a densidade e  $P$  é a porosidade.  $Ms$  é a massa seca,  $Mu$  é a massa úmida,  $Mi$  é a massa imersa e  $\rho_{\text{água}}$  é a densidade da água.

#### 4.2.6.5 Mensuração da translucidez

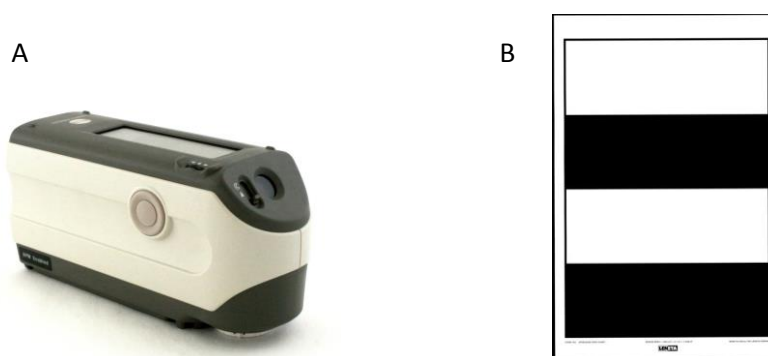
Para mensuração da translucidez das amostras com adição de VM9 e com gradiente de densidade foi utilizado o aparelho espectrofotômetro CM-2600d (Konica Minolta, Osaka, Japão). A translucidez foi medida de acordo com o Sistema CIE  $L^*a^*b^*$ , através do software SpectraMagic NX (Konica Minolta, Osaka, Japão) onde foi regulado o iluminante padrão D65 no modo de reflectância, com ou sem inclusão do ultra violeta (Lee et al., 2006), ângulo do observador  $2^\circ$  e a reflexão especular incluída (SCI). Antes da leitura o aparelho foi calibrado com os padrões branco e preto fornecidos pelo fabricante juntamente com o aparelho. Na área de leitura foi confeccionado um dispositivo, que eram dois recortes da leneta (Leneta Company, Inc.) ilustrada na figura 13B, que permitiu o posicionamento do corpo de prova e também serviu como fundo branco e fundo preto de leitura. Foi utilizado um contato óptico, o polietilenoglicol 400 (LabSynth, São Paulo, SP, Brasil), entre o espécime e o

fundo (leneta). Este contato óptico tem índice de refração de 1,47, próximo ao tecido dental (Ragain Jr., Johnston, 2001). O aparelho foi ajustado para fazer 3 leituras consecutivas, calculando automaticamente os valores médios de  $L^*$ ,  $a^*$  e  $b^*$ . A translucidez foi avaliada de acordo com o parâmetro de translucidez (PT), que é a diferença de cor ( $\Delta E^*ab$ ) entre a leitura sobre o fundo branco e o fundo preto. Esta diferença foi calculada pela Equação (3).

$$PT = [(L_p^* - L_b^*)^2 + (a_p^* - a_b^*)^2 + (b_p^* - b_b^*)^2]^{1/2} \quad (3)$$

As letras subscritas p referem-se às coordenadas de cor sobre o fundo preto e as letras subscritas b referem-se àquelas sobre o fundo branco (Johnston et al., 1995).

Figura 13 – Ilustrações do espectrofotômetro e da leneta utilizados na avaliação da translucidez



Legenda: A) Aparelho espectrofotômetro CM- 2600d; B) Leneta.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **4.2.7 Avaliação do comportamento mecânico**

As propriedades mecânicas das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem gradiente de densidade foram comparadas. Para tal, os espécimes foram lixadas com lixa de SiC#180 para possuir dimensões finais de 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura, seguindo a norma ISO/CD 6872.

##### **4.2.7.1 Determinação da dureza**

Foram realizadas cinco indentações do tipo Vickers no centro de 5 discos das vitrocerâmicas com e sem gradiente com a finalidade de criar um defeito. As amostras foram polidas com lixa de SiC#600 e #1200 e foram indentadas com 1 kg por 12 segundos no microdurômetro shimadzu HMV-G21DT. Em seguida foi medido o tamanho da indentação.

##### **4.2.7.2 Determinação da resistência à flexão biaxial**

A carga para fratura foi obtida através do posicionamento das amostras sobre uma base circular metálica (41,5 mm de diâmetro; 25 mm de altura) - com três esferas de 3,2 mm de diâmetro equidistantes (ISO 6872). Foram utilizadas 10 amostras de cada tratamento térmico avaliado e 30 amostras das vitrocerâmicas com adição de VM9 e com gradiente de densidade. .

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 uma carga de 100 MPa/s 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 também para manter os fragmentos em posição.

O cálculo da resistência à flexão biaxial dos discos monolíticos foi realizado de acordo com a norma ISO 6872 (Equação 4):

$$S = -0.2397 P \left( X - \frac{Y}{d^2} \right) \quad (4)$$

onde S é a máxima tensão de tração em Pascal, P é a carga total aplicada para causar a fratura em N, e d é a espessura do espécime na origem da fratura, em mm. X e Y são parâmetros relacionados às propriedades elásticas do material (coeficiente de Poisson e módulo elástico).

#### **4.2.7.3 Determinação do módulo elástico**

Para a determinação do módulo elástico das amostras de vitrocerâmica com adição de VM9, foram preparadas 3 barras (5x10x40 mm), uma de cada grupo com adição de VM9 e foi aplicada a Técnica de Excitação por Impulso (Sonelastic – ATCP Engenharia Física, São Carlos – SP), que é baseada nas frequências naturais de vibração. Ao sofrer um leve impacto mecânico, o corpo de prova emite um som que depende de suas dimensões, massa e propriedades elásticas. A atenuação e as frequências presentes nesta resposta acústica permitem a determinação precisa dos módulos elásticos e do amortecimento.

#### 4.2.7.4 Análise fractográfica

As amostras representativas de cada grupo com adição de VM9 e com gradiente de densidade fraturadas no teste de flexão biaxial, foram analisadas através de MEV seguindo a metodologia explicada no item 4.2.6.3, para determinação das características de fratura.

### 4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA

As médias dos resultados referentes à análise de densidade e porosidade, translucidez, dureza e resistência à flexão biaxial, foram submetidas à análise de variância Anova 1 fator e as diferenças foram detectadas por Teste Tukey, ambos 5%. As médias dos valores de resistência à flexão biaxial dos grupos com adição de VM9 e com gradiente de densidade foram submetidas à análise de Weibull.

A análise de Weibull é uma distribuição biparamétrica descrita por Quinn e Quinn em 2010, onde a resistência característica  $\sigma_{\Theta}$  é o parâmetro de localização, em que um grande  $\sigma_{\Theta}$  desloca os dados para a direita, enquanto um pequeno  $\sigma_{\Theta}$  desloca para a esquerda. Este parâmetro corresponde à resistência onde a probabilidade de falha (Pf) corresponde a 63,2%. O módulo de Weibull, m, corresponde à forma do gráfico da distribuição. Quanto mais contida a distribuição, menor a dispersão dos dados, maior o módulo e, portanto, mais confiável o material. As diferenças estatísticas significantes entre as resistências características serão determinadas pela sobreposição dos intervalos de confiança de 95%.



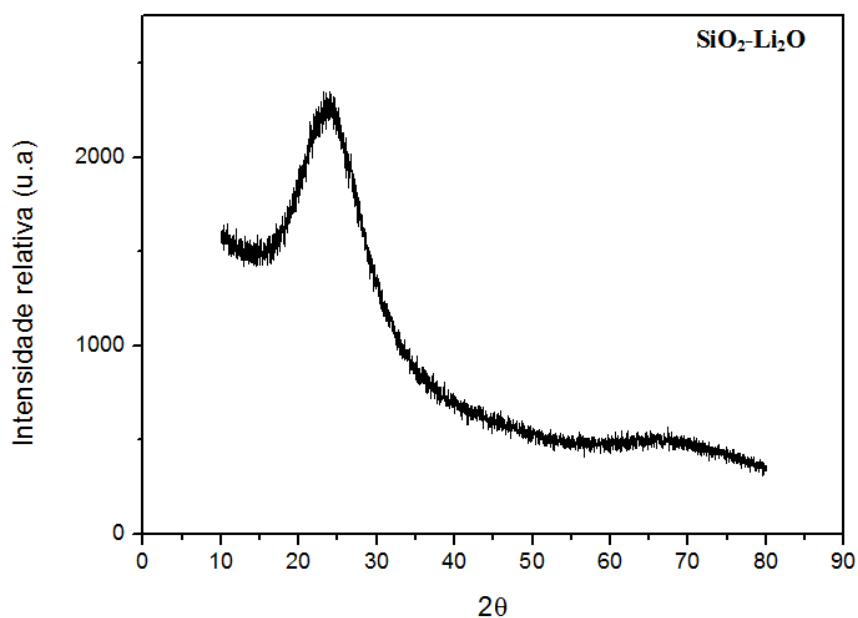
## 5 RESULTADOS

### 5.1 Caracterização do vidro de $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$

#### 5.1.1 Difração de raios-x

A partir do método fusão/resfriamento foi obtida a frita que é um vidro amorfo, como foi confirmado pela análise de DRX apresentada na figura 14, onde é possível observar o halo amorfo.

Figura 14 –Análise de DRX do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  obtido a partir da frita

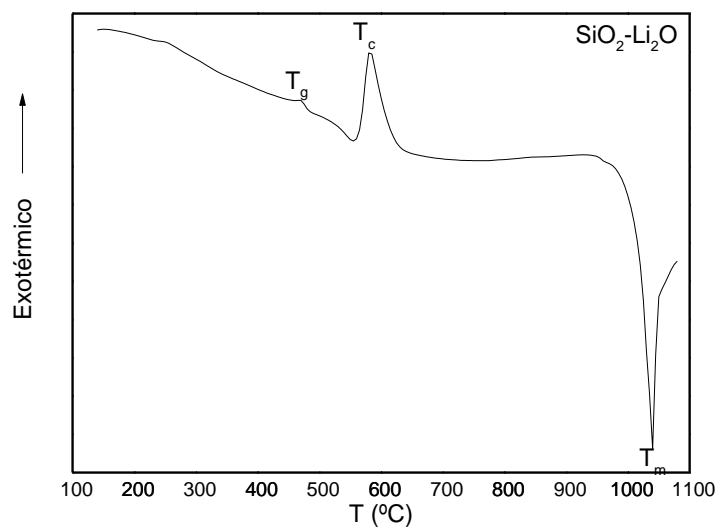


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.1.2 Análise térmica

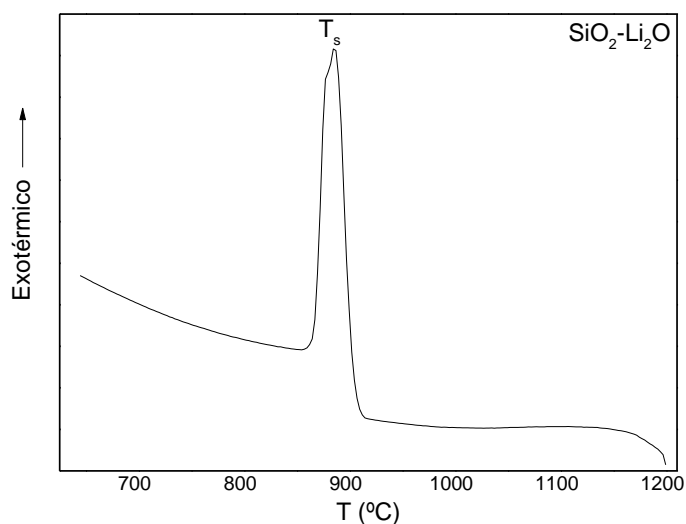
Na figura 15 é apresentado o resultado da análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  durante o aquecimento. Pode-se observar que o maior pico exotérmico ocorre em  $580\text{ }^\circ\text{C}$  e a transição vítrea acontece em  $470\text{ }^\circ\text{C}$ . Em  $1040\text{ }^\circ\text{C}$  ocorre a fusão do material. A figura 16 refere-se à curva térmica durante o resfriamento do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$ .

Figura 15 – Análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  durante o aquecimento do material



Legenda:  $T_g$  é transição vítrea,  $T_c$  é a temperatura de cristalização e  $T_m$  é a temperatura de fusão.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 – Análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  durante o resfriamento do material



Legenda:  $T_s$  é temperatura de solidificação.

Fonte: Elaborada pelo autor.

A partir dessas Figuras foram definidas algumas temperaturas necessárias para a realização do tratamento térmico:

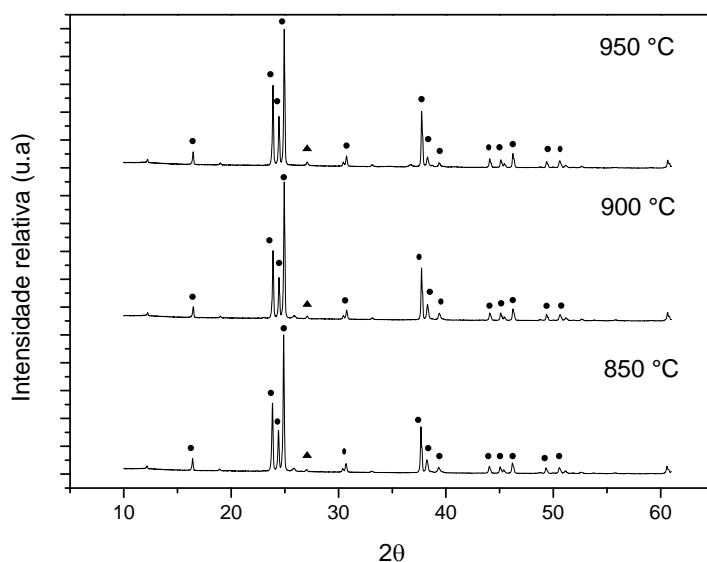
- A transição vítrea,  $T_g$ , ocorreu em 470 °C (Figura 16);
- A temperatura de cristalização,  $T_c$ , ocorreu em 580 °C (Figura 16) e por isso foi importante acrescentar um patamar de 60 min nessa temperatura, para que a cristalização ocorresse de forma lenta;
- A temperatura de fusão,  $T_m$ , ocorreu em 1040 °C (Figura 16);
- Próximo à 880 °C ocorreu a temperatura de solidificação,  $T_s$ , durante o resfriamento (Figura 17).

## 5.2 Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ )

### 5.2.1 Difração de raios-x

Em todas as temperaturas estudadas, 850, 900 e 950 °C verificou-se a formação da fase cristalina majoritária de dissilicato de lítio (JCPDS 00-040-0376) e da fase minoritária de quartzo (JCPDS 00-046-1045), como pode ser observado na Figura 17.

Figura 17 – Difratomogramas das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio sinterizadas em diferentes temperaturas



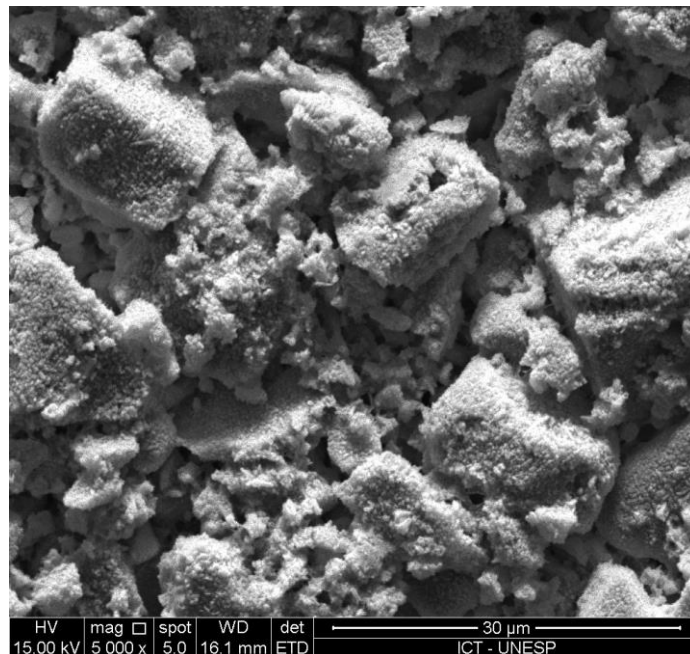
Legenda: ● Dissilicato de lítio; ▲ Quartzo.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura

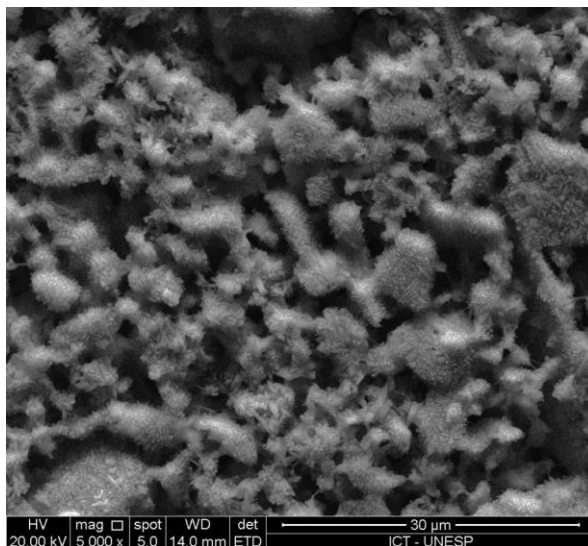
As micrografias das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio sinterizadas em diferentes temperaturas são mostradas na Figura 18, 19 e 20. Na micrografia das vitrocerâmicas sinterizadas a 850 °C/3h é possível observar de forma sutil o formato agulhado dos grãos. Já para as vitrocerâmicas sinterizadas a 900 °C/3h esses grãos estão maiores e mais perceptíveis. Com o tratamento térmico de 950 °C/3h os grãos estão ainda maiores, com formato agulhado nítido e mostrando uma melhor densificação da microestrutura da vitrocerâmica.

Figura 18 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 850 °C



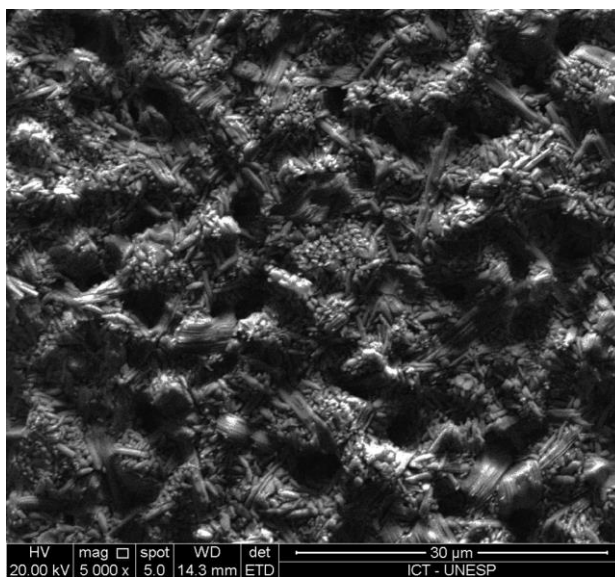
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 19 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 900 °C



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 - Micrografias eletrônicas de varredura das vitrocerâmicas sinterizadas em 950 °C

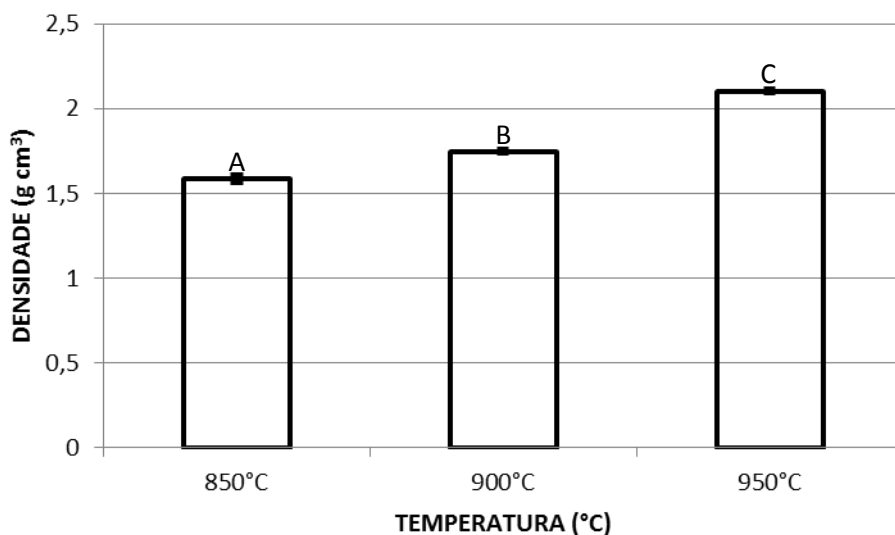


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.2.3 Densidade e porosidade aparente

Os valores de densidade e porosidade aparente são apresentados nas Figuras 21, 22 e 23. As vitrocerâmicas sinterizadas a 950 °C/3 h apresentaram a menor porosidade ( $11,29\pm 0,40\%$ ) e conseqüentemente, a maior densidade ( $2,11\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ), ao contrário das vitrocerâmicas sinterizadas a 850 °C/3 h que apresentaram a maior porosidade ( $33,89\pm 0,37\%$ ) e a menor densidade ( $1,61\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ). Nas Tabelas 1 e 2 estão as análises da variância um fator da densidade e porosidade, os valores apresentaram diferença estatística.

Figura 21 – Valores de densidade para as vitrocerâmicas submetidas aos diferentes tratamentos térmicos



Legenda: Letras iguais representam semelhança estatisticamente significante para os grupos estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

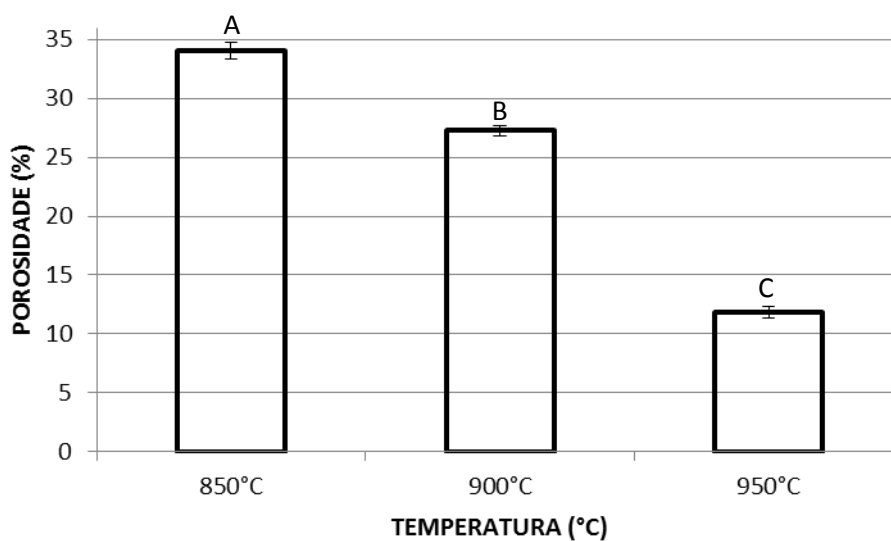
Tabela 1 – Análise da variância um fator da densidade das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas

<b>Análise da variância um fator (Tratamento térmico), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Tratamento térmico	0,678260	2	0,339130	2219,49	0,000000
Erro	0,001834	12	0,000153		
Total	0,680094	14			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 22 – Valores de porosidade para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas



Legenda: Letras iguais representam semelhança estatisticamente significante.

Fonte: Elaborada pelo autor.



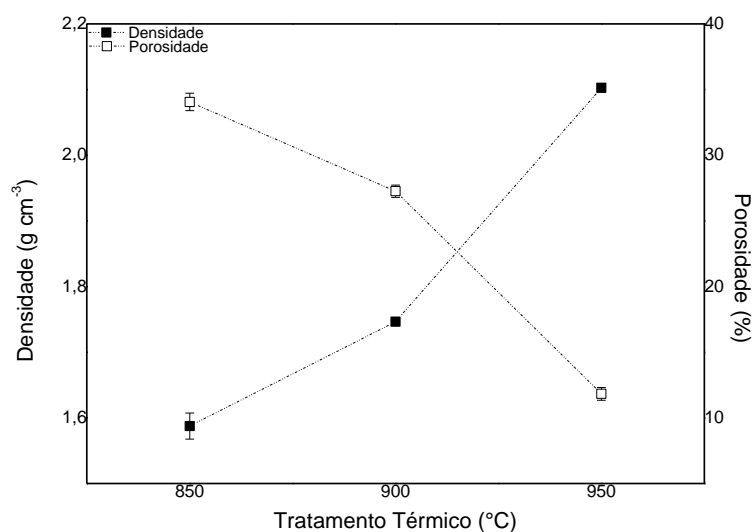
Tabela 2 – Análise da variância um fator da porosidade aparente para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas

<b>Análise da variância um fator (Tratamento térmico), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Tratamento térmico	1362,32	2	681,158	4868,96	0,000000
Erro	1,68	12	0,140		
Total	1363,99	14			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 23 - Relação entre a porosidade e a densidade das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas



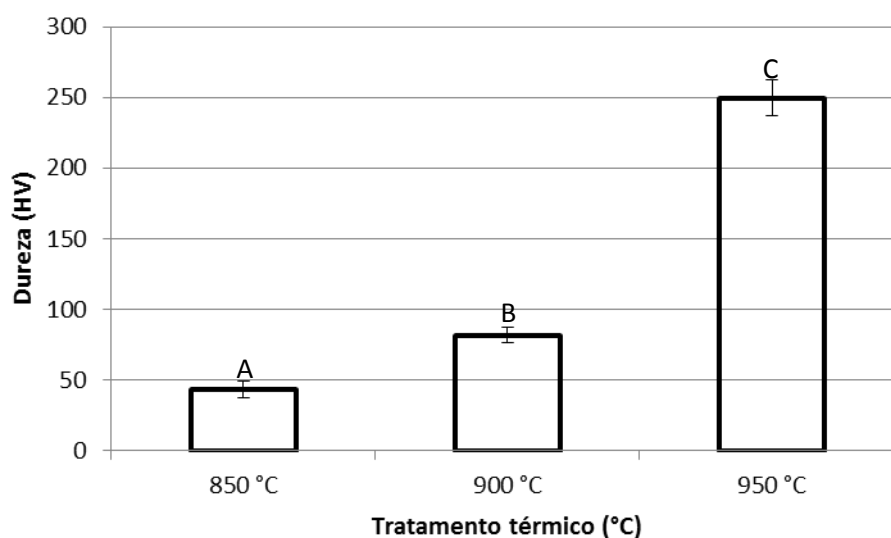
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.2.4 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio

### 5.2.4.1 Determinação da dureza

Os valores de dureza para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes tratamentos térmicos são mostrados na Figura 24. O maior valor de dureza foi encontrado para as vitrocerâmicas sinterizadas a 950 °C ( $249,6 \pm 41,5$  HV), já as vitrocerâmicas sinterizadas a 850 °C ( $50,96 \pm 20,44$  HV) apresentaram o menor valor. Na Tabela 3 está a análise da variância um fator e todos os grupos apresentaram diferença estatística.

Figura 24 – Valores de dureza para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes tratamentos térmicos



Legenda: Letras iguais representam semelhança estatisticamente significante para os grupos estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 3 – Análise da variância um fator da dureza das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas

<b>Análise da variância um fator (tratamento térmico), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Tratamento térmico	474115	2	237085	1600,08	0,000000
Erro	8445	57	148		
Total	482560	59			

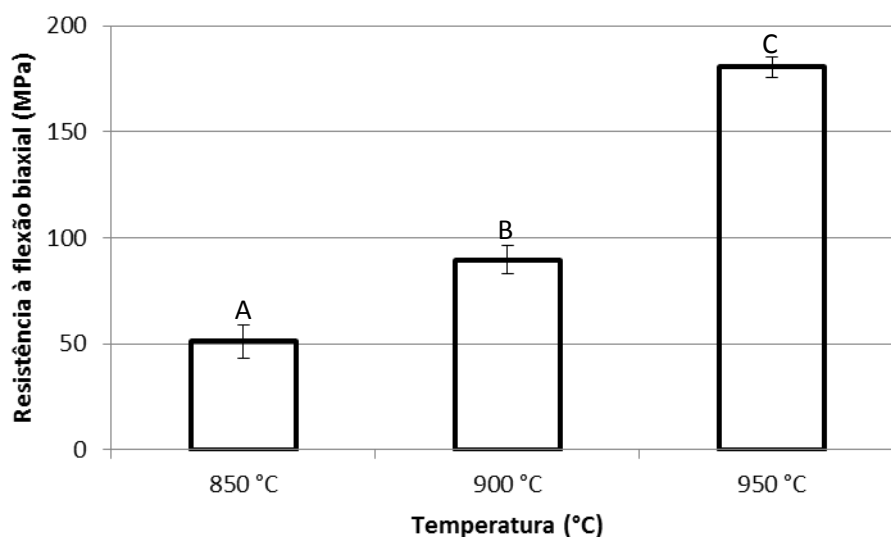
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **5.2.4.2 Determinação da resistência à flexão biaxial**

As vitrocerâmicas sinterizadas a 950 °C apresentaram maior resistência à flexão biaxial ( $180,6 \pm 4,87$  MPa) e as vitrocerâmicas sinterizadas a 850 °C apresentaram a menor resistência ( $47,53 \pm 7,93$  MPa), como pode ser avaliado na Figura 25. Na Tabela 4 está a análise da variância um fator, todos os grupos apresentaram diferença estatisticamente significativa. Foi possível notar uma correlação entre o aumento da resistência à flexão biaxial e a densidade do material (Figura 26).

Figura 25 – Valores de resistência à flexão biaxial (MPa) para as vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas



Legenda: Letras iguais representam semelhança estatisticamente significativa para os grupos estudados.

Fonte: Elaborada pelo autor.

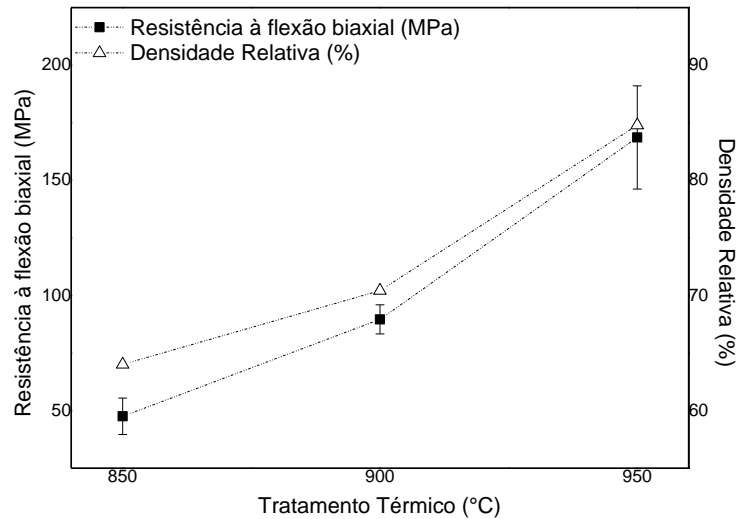
Tabela 4 – Análise da variância um fator, para o ensaio de resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas sinterizadas em diferentes temperaturas

<b>Análise da variância um fator (Tratamento térmico), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Tratamento térmico	73995,7	2	36997,9	876,74	0,000
Erro	886,2	21	42,2		
Total	74881,9	23			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 – Correlação entre resistência à flexão biaxial e densidade em função da temperatura



Fonte: Elaborada pelo autor.

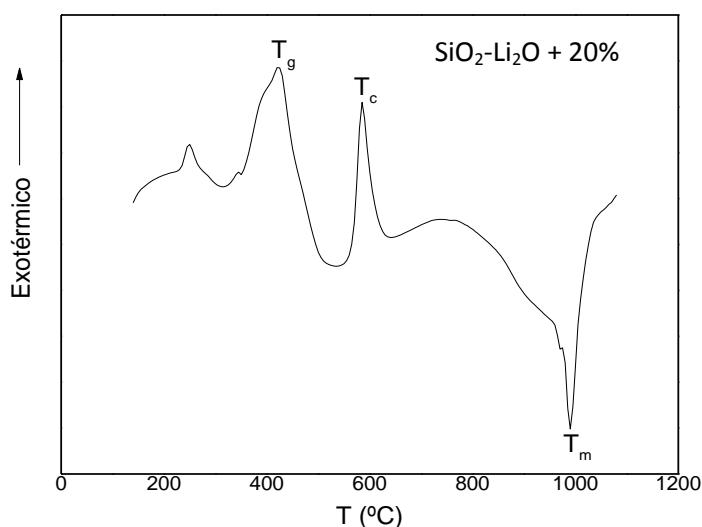
### 5.3 Caracterização das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com adição de VITA®VM9

#### 5.3.1 Análise térmica

Com base na análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  com 20% de VM9 verificou-se os seguintes eventos térmicos: a  $T_g$  ocorreu em 420 °C; a  $T_c$  ocorreu em 580 °C e a  $T_m$  em 990 °C (Figura 27). Com o aumento da quantidade de matriz vítrea na composição, a temperatura de transição vítrea e a temperatura de fusão do material sofreram pequenas alterações, porém foi avaliada a possibilidade de utilização do tratamento térmico de 950 °C sem que causasse a

fusão do material. Entretanto, foi decidido diminuir a pausa em 950 °C de 3 horas para 5 minutos.

Figura 27 - Gráfico da análise térmica do vidro  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O} + 20\%$  de VM9 durante o aquecimento do material

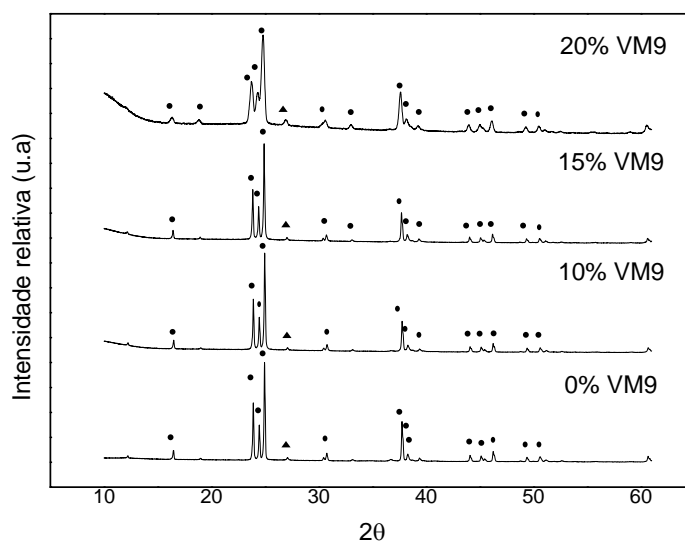


Legenda:  $T_g$  é transição vítrea,  $T_c$  é a temperatura de cristalização e  $T_m$  é a temperatura de fusão.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3.2 Difração de raios-x

Na Figura 28 está o resultado da análise de DRX do dissilicato de lítio com 0, 10, 15 e 20% de VM9. As fases formadas foram as mesmas nas quatro composições, ou seja, a fase de dissilicato de lítio foi obtida de forma majoritária. Houve uma mudança na intensidade dos picos que pode ser explicada pela diferença na microestrutura do material com a adição de matriz vítrea na composição.

Figura 28 – Difratomogramas das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com 0, 10, 15 e 20% de VM9



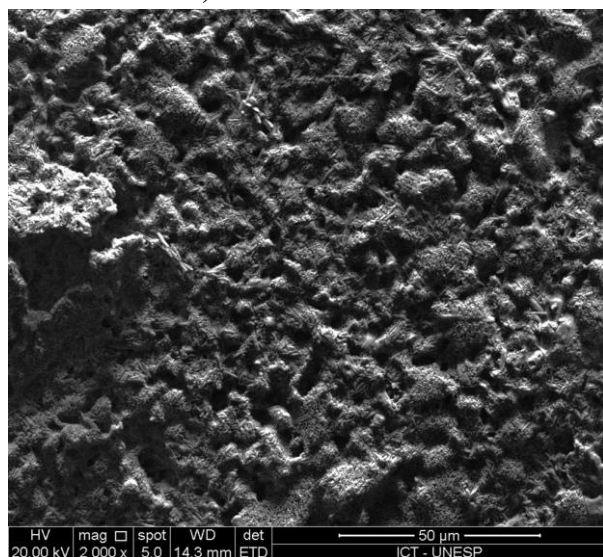
Legenda: ● Dissilicato de lítio; ▲ Quartzo. Ficha JCPDS 00-040-0376.  
Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3.3 Microscopia eletrônica de varredura

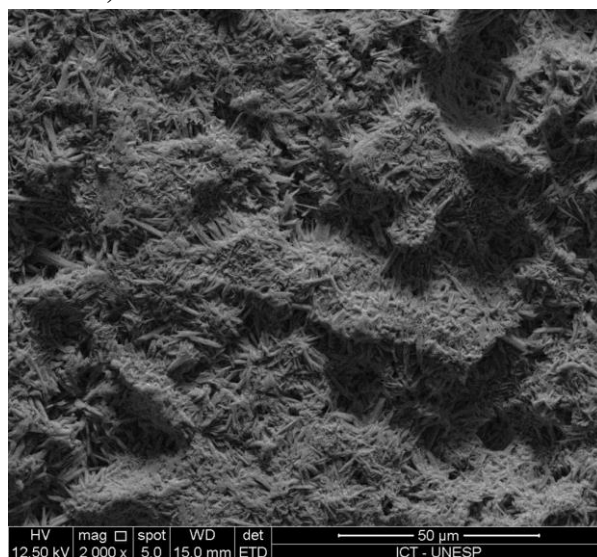
Nas Figuras 29 e 30 são apresentadas as micrografias das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com 0%, 10%, 15% e 20% de VM9. É possível notar uma mudança no formato dos cristais com o aumento da quantidade de VM9.

Figura 29 - Micrografias eletrônicas de varredura da microestrutura das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9, com aumento de 2000x

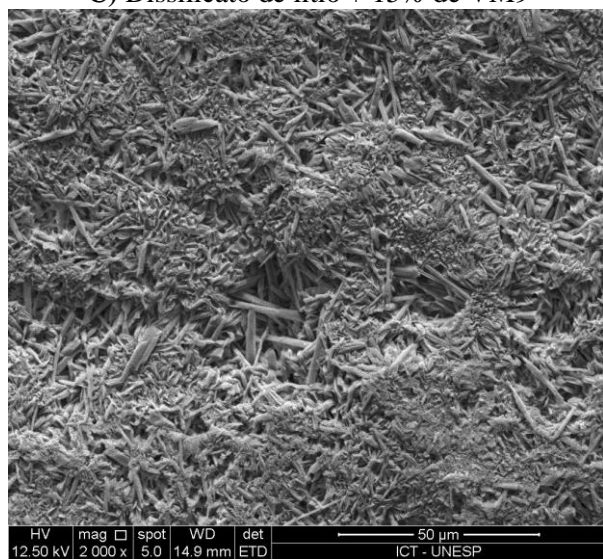
**A)** Dissilicato de lítio



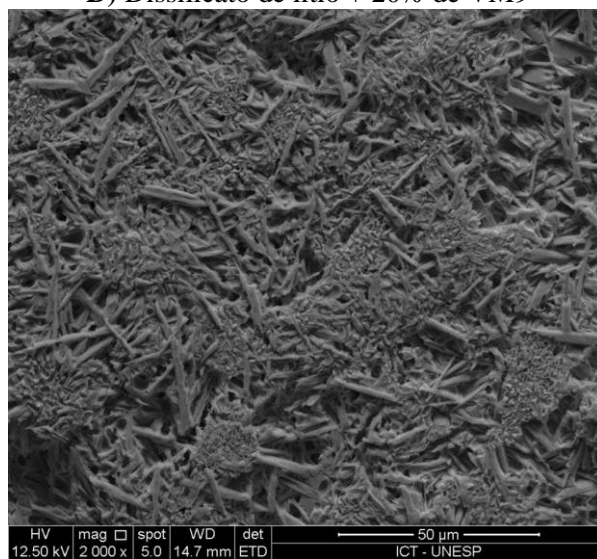
**B)** Dissilicato de lítio + 10% de VM9



**C)** Dissilicato de lítio + 15% de VM9



**D)** Dissilicato de lítio + 20% de VM9

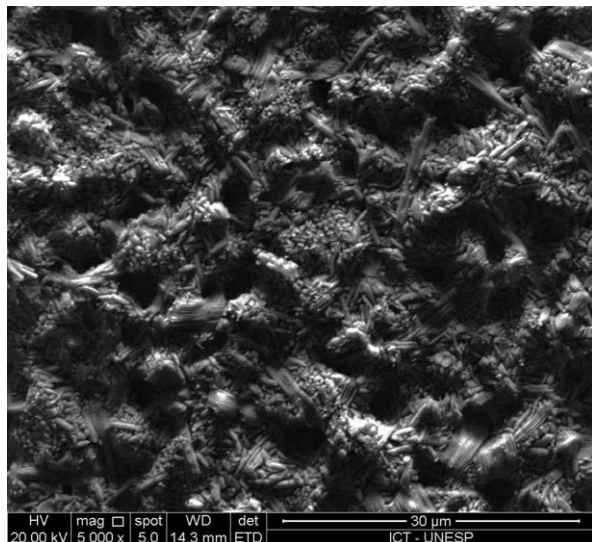


Fonte: Elaborada pelo autor.

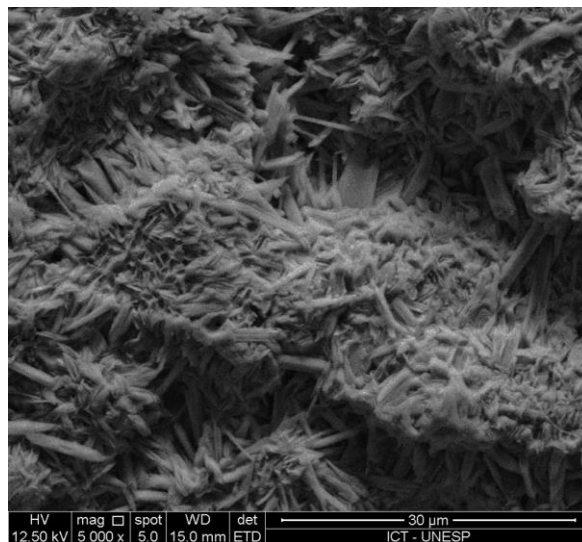


Figura 30 - Micrografias eletrônicas de varredura da microestrutura das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9, com aumento de 5000x

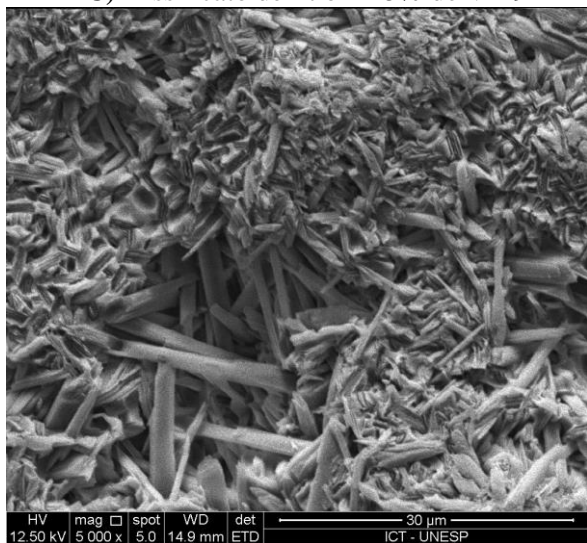
A) Dissilicato de lítio



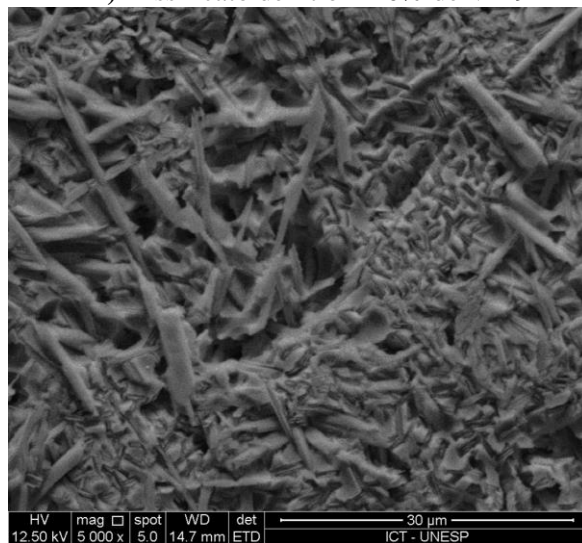
B) Dissilicato de lítio + 10% de VM9



C) Dissilicato de lítio + 15% de VM9



D) Dissilicato de lítio + 20% de VM9

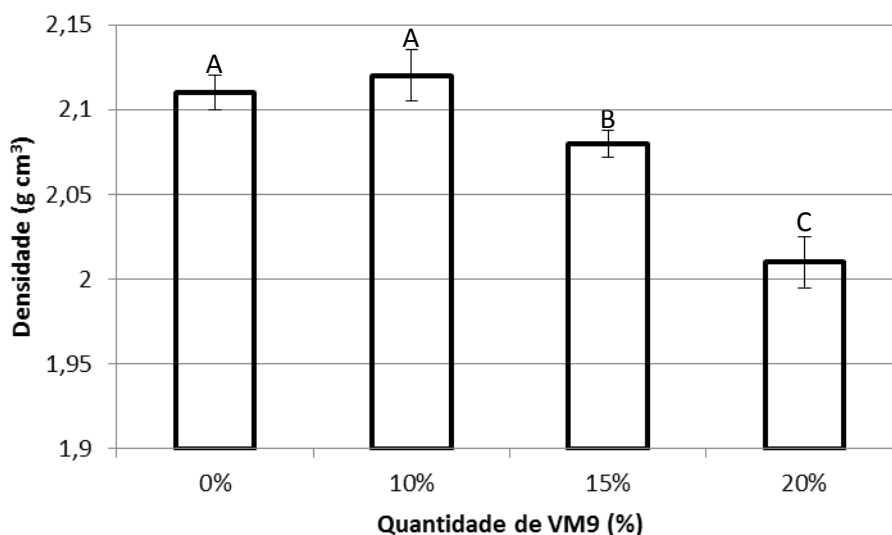


Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3.4 Densidade e porosidade aparente

Os valores de densidade para as das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com 0% ( $2,11\pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ ) e 10% de VM9 ( $2,12\pm 0,02 \text{ g/cm}^3$ ) foram bem próximas (Figura 31), e quanto maior a quantidade de VM9 na composição, menor foram os valores de densidade. Porém em relação à porosidade (Figura 32) é possível perceber uma grande diferença entre as vitrocerâmicas com 0% ( $11,29\pm 0,40\%$ ) e com 10% de VM9 ( $0,82\pm 0,20\%$ ). Nas Tabelas 5 e 6 estão as análises da variância um fator, referentes à densidade e porosidade dos grupos com 0, 10, 15 e 20% de VM9.

Figura 31 – Valores de densidade para as vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

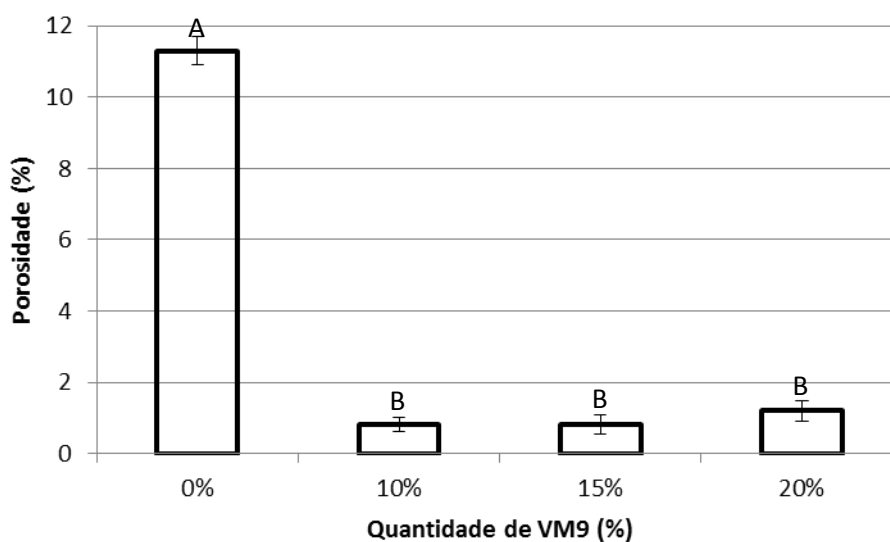
Tabela 5 – Análise da variância um fator para a densidade das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	0,035880	3	0,011960	46,45	0,000
Erro	0,004120	16	0,000258		
Total	0,040000	19			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 32 - Valores de porosidade para as vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 – Análise da variância um fator, para a porosidade das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	401,673	3	133,891	1520,41	0,000
Erro	1,409	16	0,088		
Total	403,082	19			

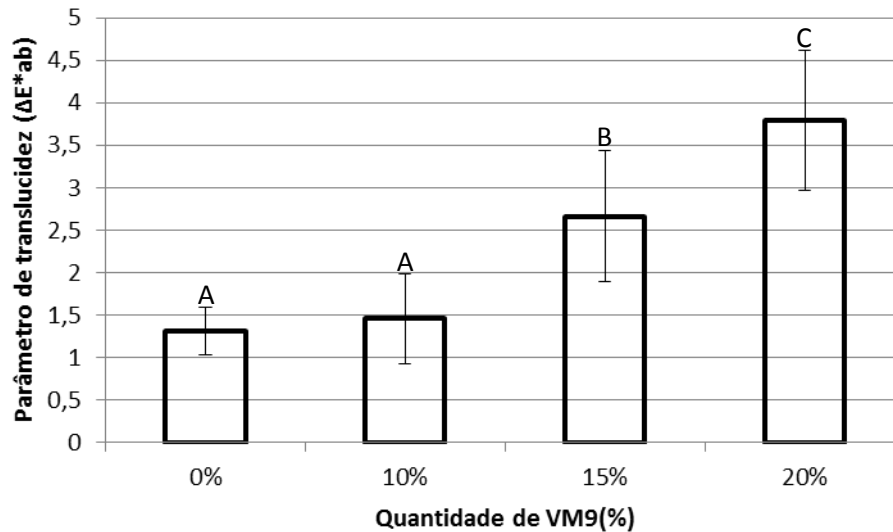
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3.5 Mensuração da translucidez

A translucidez das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com 0, 10, 15 e 20% de VM9 é mostrada na Figura 33. As vitrocerâmicas com 20% de VM9 apresentaram maior parâmetro de translucidez ( $3,80 \pm 0,82$ ), já as vitrocerâmicas com 0% ( $1,31 \pm 0,28$ ) e com 10% ( $1,46 \pm 0,53$ ) de VM9 apresentaram os valores mais baixos de translucidez. Na Tabela 7 está a análise da variância um fator, referente aos resultados da translucidez dos grupos com e sem adição de VM9.

Figura 33 – Valores médio de translucidez das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7– Análise da variância um fator para a translucidez das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	40,62	3	13,5394	33,33	0,000
Erro	14,63	36	0,4063		
Total	55,24	39			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foi possível avaliar que a adição de feldspática no material aumentou a translucidez, sendo assim, o grupo com 0% de VM9 apresentou PT=1,3 e o grupo com 20% de VM9 apresentou PT=3.8. A translucidez apresentou ligação

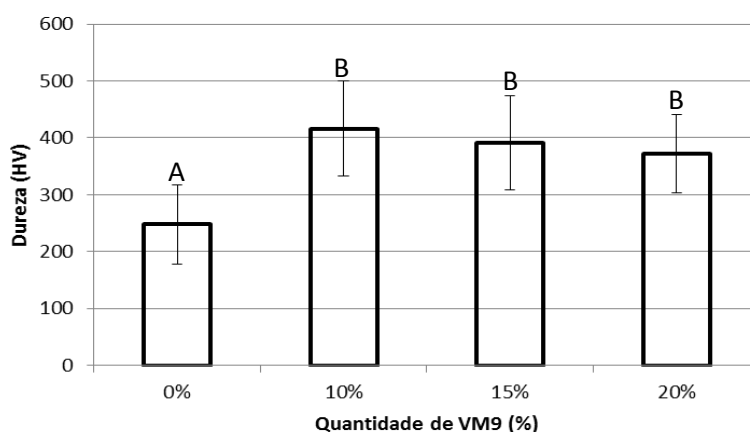
direta com a quantidade de VM9 no material, como pode-se notar, o grupo com 20% de VM9 obteve um aumento no valor de translucidez de quase três vezes o valor do grupo com 0% de VM9.

### 5.3.6 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com e sem adição de VITA®VM9

#### 5.3.6.1 Determinação da dureza

Os valores de dureza para as vitrocerâmicas contendo 0, 10, 15 e 20% de VM9 estão apresentados na Figura 34. Na Tabela 8 está a análise da variância um fator, referente aos resultados de dureza dos grupos com e sem adição de VM9. As amostras com adição de VM9 apresentaram semelhança estatística, porém, em relação ao grupo com 0% de VM9, houve um aumento de 25% no valor de dureza do material em relação ao grupo com 10% de VM9.

Figura 34 – Valores de dureza dos grupos contendo 0, 10, 15 e 20% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 8 – Análise da variância um fator para a dureza das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	202593	3	67531	14,20	0,000
Erro	209178	44	4754		
Total	411771	47			

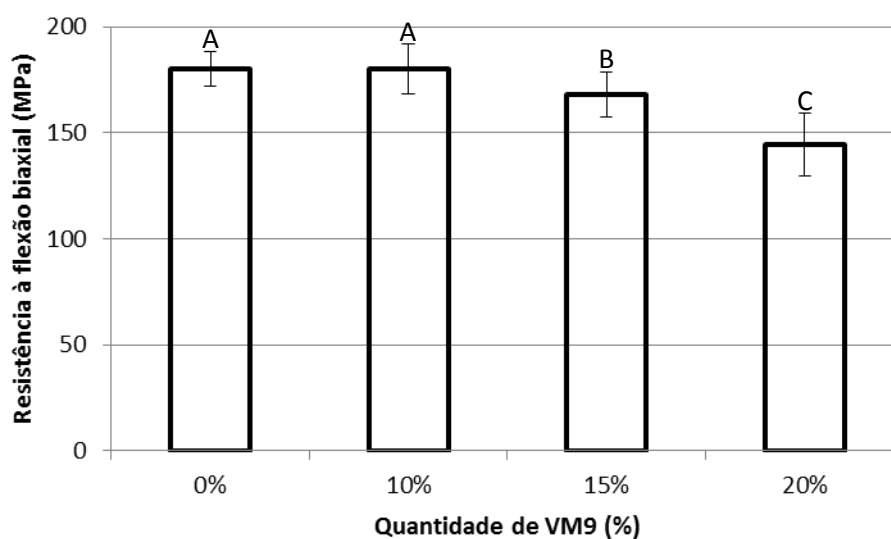
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.3.6.2 Determinação da resistência à flexão biaxial

Os valores de resistência à flexão biaxial para as vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9 são apresentados na Figura 35. Foi possível avaliar que não houve diferença entre as vitrocerâmicas com 0% ( $180,6 \pm 4,87$  MPa) e 10% de VM9 ( $180,06 \pm 11,70$  MPa). Na Tabela 9 está a análise da variância um fator, referente aos resultados de resistência à flexão biaxial dos grupos com e sem adição de VM9. As vitrocerâmicas com 20% de VM9 apresentaram o menor valor de resistência à flexão biaxial ( $144,58 \pm 14,81$  MPa).

Figura 35 – Valores de resistência à flexão biaxial (MPa) das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 – Análise da variância um fator para a resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas com 0, 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	20984	3	6994,7	52,32	0,000
Erro	12833	96	133,7		
Total	33817	99			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.



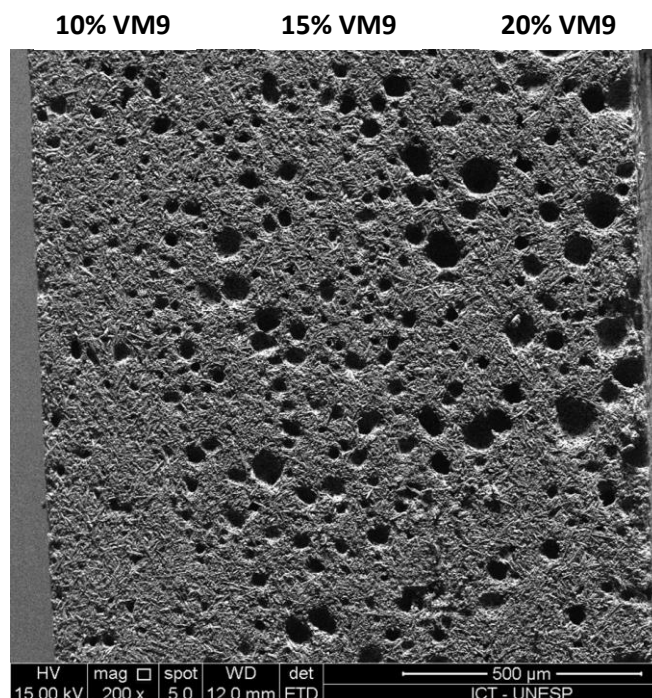
## **5.4 Vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade**

As vitrocerâmicas com gradiente funcional de densidade foram submetidas à análise de densidade e porosidade, MEV, determinação da translucidez, ensaio de flexão biaxial, dureza e análise fractográfica. O DRX não foi realizado, pois se trata de uma análise que avalia a superfície do disco voltada para o sensor, sendo assim, a superfície seria de uma das camadas homogêneas utilizadas para realizar o gradiente.

### **5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura**

A Figura 36 apresenta a micrografia da vitrocerâmica de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade. É possível notar a diferença da quantidade de poros entre as camadas, sendo menor na camada com 10% de VM9 e maior na camada com 20% de VM9.

Figura 36 - Micrografia eletrônica de varredura da vitrocerâmica de dissilicato de lítio com gradiente funcional de densidade

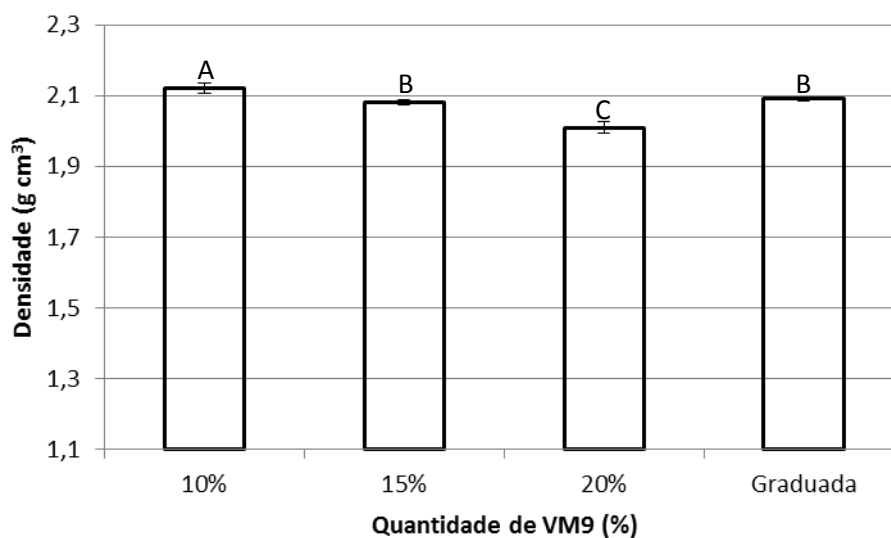


Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4.2 Densidade e porosidade aparente

Os valores de densidade e porosidade aparente estão expostos nas Figuras 37 e 38, respectivamente. Os valores de densidade das vitrocerâmicas com gradiente ( $2,09 \pm 0,007 \text{ g/cm}^3$ ) e com 15% de VM9 ( $2,08 \pm 0,008 \text{ g/cm}^3$ ) apresentaram semelhança estatística. Em relação à porosidade, os quatro grupos avaliados apresentaram semelhança estatística. Nas tabelas 10 e 11 estão as análises da variância um fator, referentes aos resultados de densidade e porosidade para as vitrocerâmicas com adição de VM9 e com gradiente de densidade.

Figura 37- Valores de densidade das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade



Fonte: Elaborada pelo autor.

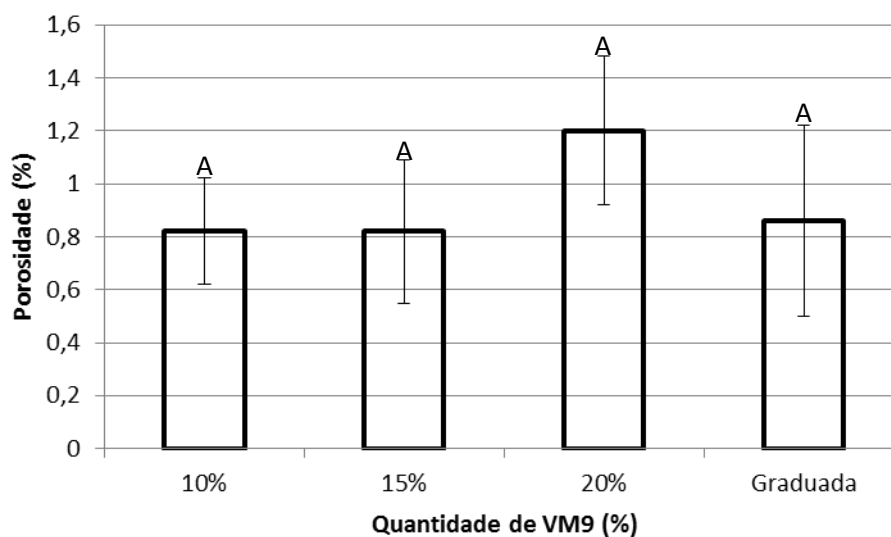
Tabela 10 – Análise da variância um fator para a densidade das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade

<b>Análise da variância um fator (Estrutura), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Estrutura	0,032055	3	0,010685	44,52	0,000
Erro	0,003840	16	0,000240		
Total	0,035895	19			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 38- Valores de porosidade das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 11 – Análise da variância um fator para a porosidade das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade

<b>Análise da variância um fator (Estrutura), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Estrutura	0,5095	3	0,16983	2,11	0,139
Erro	1,2880	16	0,08050		
Total	1,7975	19			

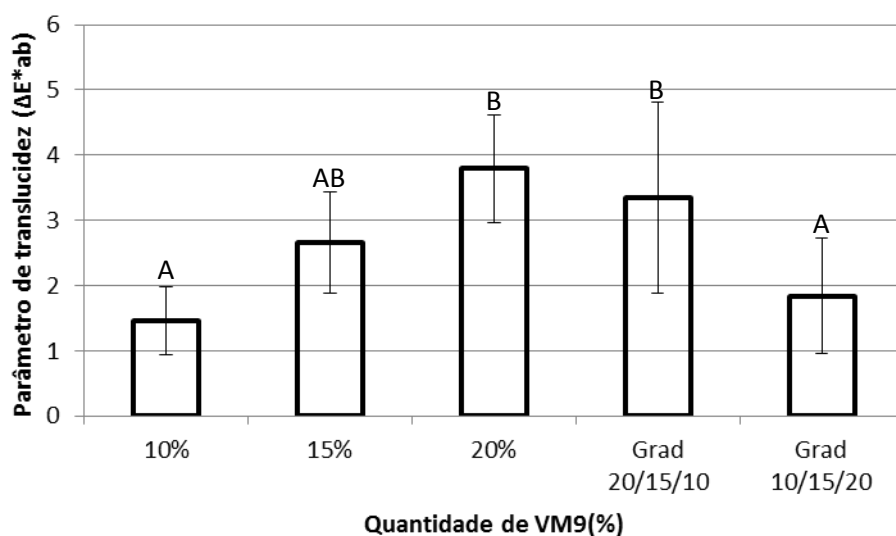
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

### 5.4.3 Mensuração da translucidez

Foi realizada a avaliação da translucidez das vitrocerâmicas com gradiente (Figura 39), da seguinte maneira: 10 amostras foram posicionadas com a camada de 10% de VM9 para o sensor do espectrofotômetro (grupo grad 10/15/20), e outras 10 amostras com a camada de 20% voltada para o sensor (grupo grad 20/15/10). Foi possível avaliar que o grupo grad 20/15/10 ( $3,35 \pm 1,46$ ), possuiu a translucidez estatisticamente igual às vitrocerâmicas homogêneas com 20% de VM9 ( $3,79 \pm 0,82$ ). Já o grupo grad 10/15/20 ( $1,84 \pm 0,89$ ), apresentou a translucidez estatisticamente igual às vitrocerâmicas com estrutura homogênea com 10% de VM9 ( $1,46 \pm 0,53$ ). Na Tabela 12 está a análise da variância um fator, referente aos resultados de translucidez dos grupos com adição de VM9 e com gradiente de densidade.

Figura 39- Valores de translucidez das vitrocerâmicas contendo 10, 15, 20% de VM9 e gradiente de densidade



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 12 – Análise da variância um fator, para a translucidez das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade

<b>Análise da variância um fator (Estrutura), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Estrutura	38,78	4	9,6943	10,76	0,000
Erro	40,54	45	0,9008		
Total	79,31	49			

Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

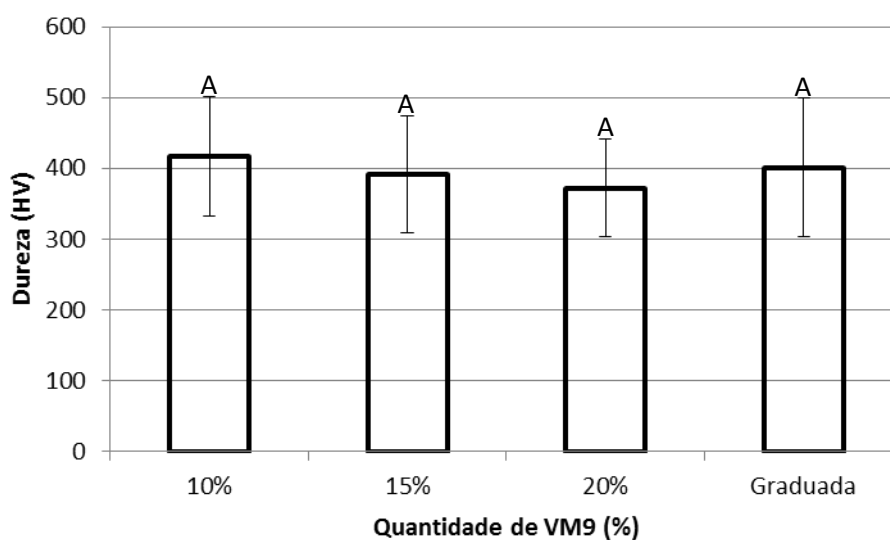
Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **5.4.4 Avaliação do comportamento mecânico das vitrocerâmicas de dissilicato de lítio com adição de VITA®VM9 e com gradiente de densidade**

##### **5.4.4.1 Determinação da dureza**

Os valores de dureza para as vitrocerâmicas contendo 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade estão apresentados na Figura 40. Os valores da análise de variância um fator, referente aos resultados de dureza são apresentados na Tabela 13. Não houve diferença estatisticamente significativa entre as vitrocerâmicas estudadas.

Figura 40- Valores de dureza das vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e com gradiente de densidade



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 13 – Análise da variância um fator, para a dureza das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade

<b>Análise da variância um fator (Estrutura), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Estrutura	12419	3	4140	0,58	0,629
Erro	312148	44	7094		
Total	324567	47			

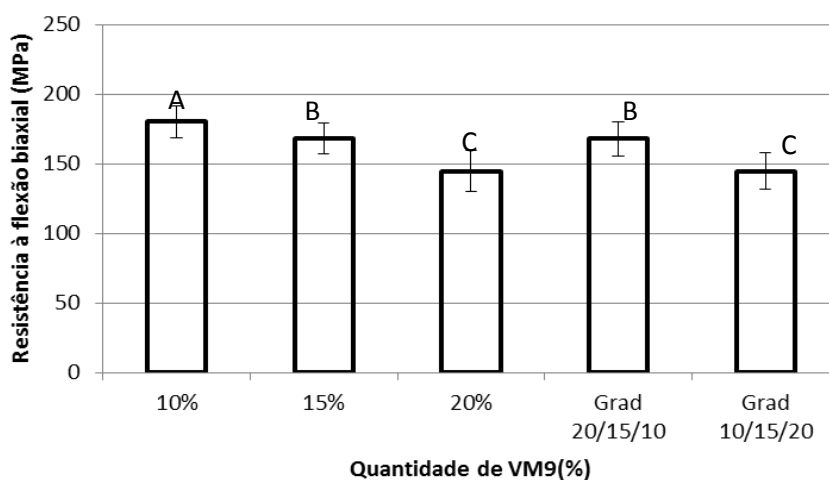
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4.4.2 Determinação da resistência à flexão biaxial

As vitrocerâmicas com gradiente foram fraturadas de duas maneiras: 25 amostras foram fraturadas com o lado de tração sendo o de 10% de VM9 (grupo grad 20/15/10), e outras 25 amostras foram fraturadas com a camada de 20% voltada para o lado de tração (grupo grad 10/15/20). Assim, foi possível avaliar o comportamento das vitrocerâmicas com gradiente de densidade, com a camada de menor densidade voltada para tração e para compressão (Figura 41). Na tabela 14 está a análise da variância um fator, referente aos resultados de resistência à flexão biaxial dos grupos com adição de VM9 e com gradiente de densidade. Foi possível avaliar que o grupo grad 20/15/10 ( $168 \pm 12,39$  MPa) obteve um valor de resistência semelhante ao grupo com estrutura homogênea com 15% de VM9 ( $168,1 \pm 10,76$  MPa). Porém, no grupo 10/15/20 ( $144,81 \pm 12,84$  MPa) o valor de resistência fica semelhante ao valor do grupo com estrutura homogênea com 20% de VM9 ( $144,58 \pm 14,81$  MPa).

Figura 41 - Valores de resistência à flexão biaxial para as vitrocerâmicas com 10, 15, 20% de VM9 e com gradiente de densidade



Fonte: Elaborada pelo autor.



Tabela 14 – Análise da variância um fator para a resistência à flexão biaxial das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9 e com gradiente de densidade

<b>Análise da variância um fator (Estrutura), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Estrutura	24867	4	6216,7	39,33	0,000
Erro	18966	120	158,1		
Total	43833	124			

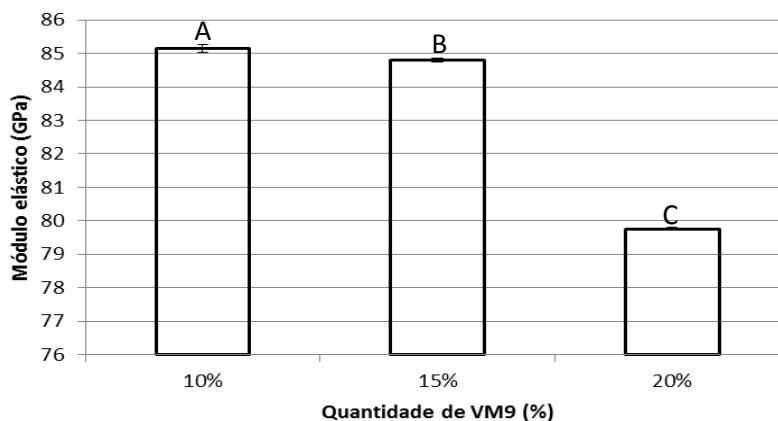
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 5.4.4.3 Determinação do módulo elástico

Na Figura 42 estão os valores do módulo elástico das três camadas que formaram a vitrocerâmica com gradiente de densidade. Os valores de módulo elástico para as camadas de 10, 15 e 20% de VM9 foram de  $85,15 \pm 0,11$  GPa,  $84,79 \pm 0,06$  GPa e  $79,76 \pm 0,05$  GPa, respectivamente. Observa-se que houve diferença estatisticamente significativa, ou seja, foi possível realizar um gradiente de módulo elástico.

Figura 42 - Valores de módulo elástico das vitrocerâmicas com 10, 15 e 10% de VM9



Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 15 – Análise da variância um fator, para o módulo elástico das vitrocerâmicas com 10, 15 e 20% de VM9

<b>Análise da variância um fator (Quantidade de VM9), 5% de significância</b>					
<b>Efeito</b>	<b>SS</b>	<b>Grau de liberdade</b>	<b>MS</b>	<b>F</b>	<b>p-valor</b>
Quantidade de VM9	108,903	2	54,4515	8664,49	0,000
Erro	0,094	15	0,0063		
Total	108,997	17			

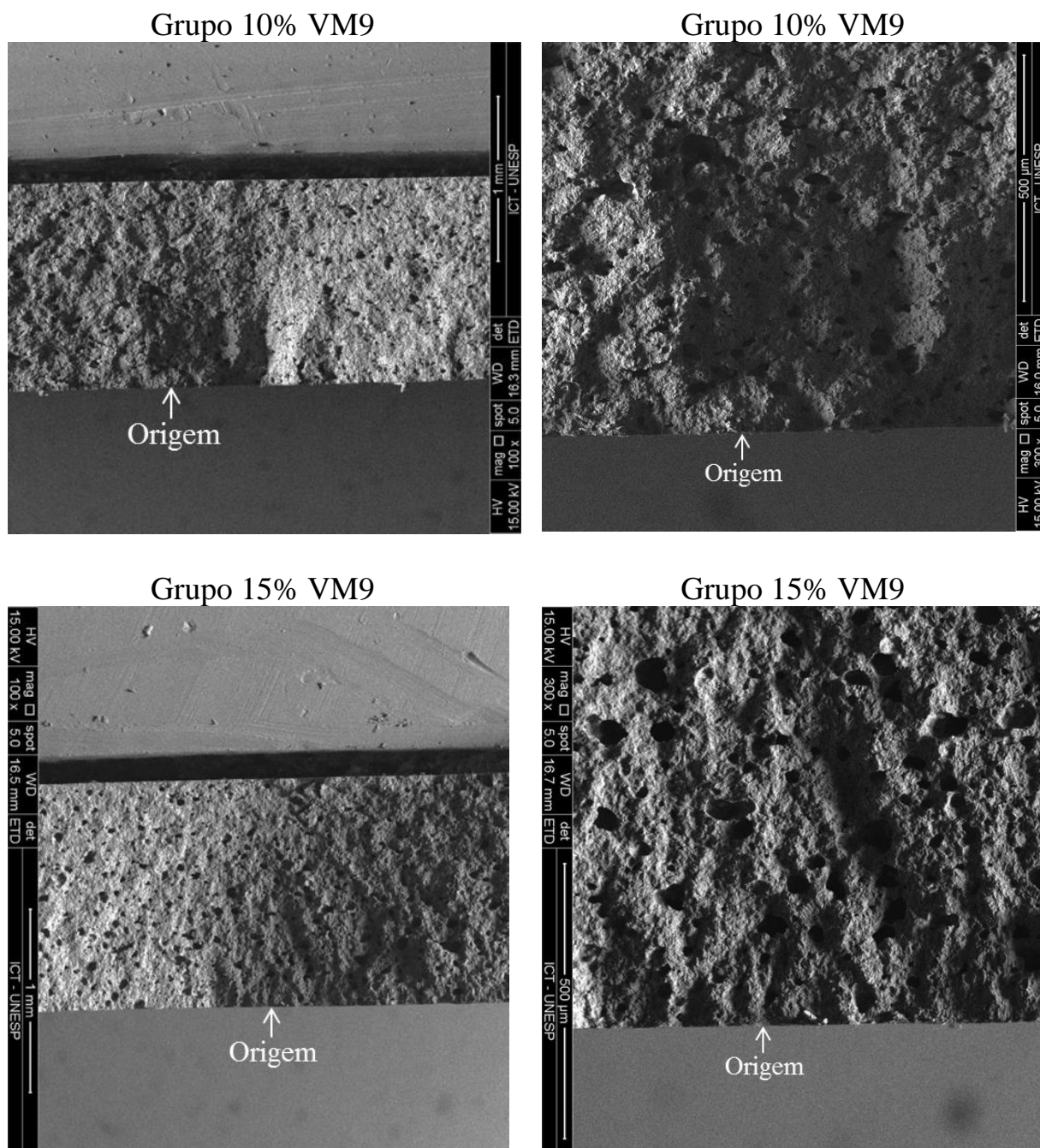
Legenda: SS=Soma dos quadrados, MS=média dos quadrados, F=F-valor.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### **5.4.4.4 Análise fractográfica**

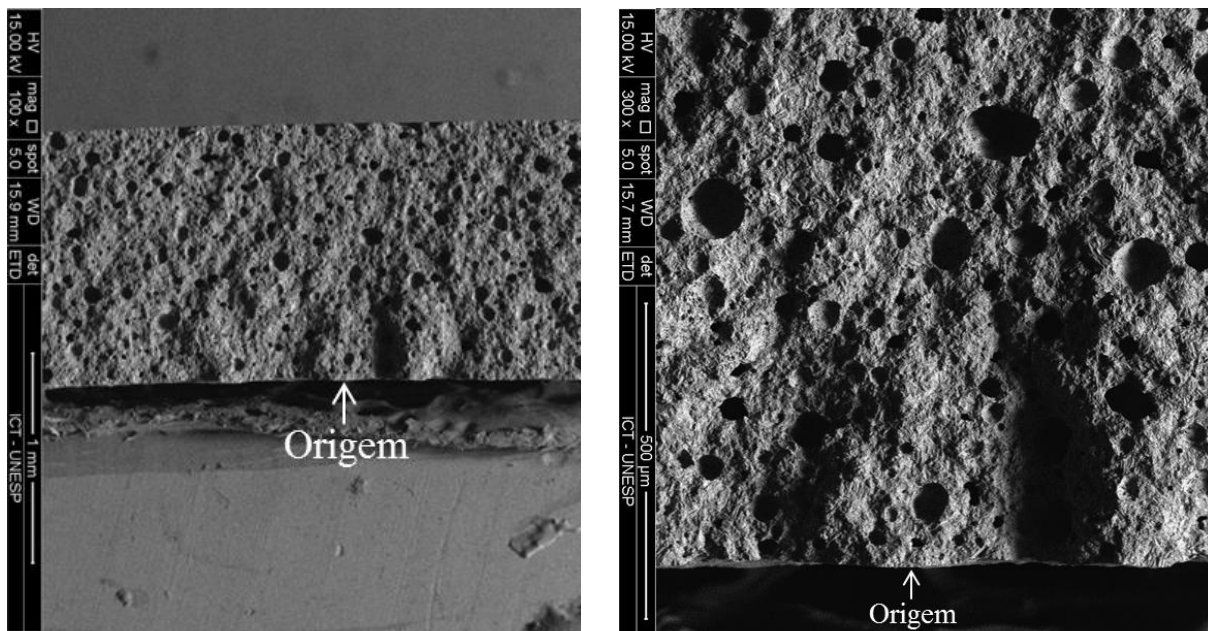
Nas Figuras 43 à 45 estão as micrografias realizadas para analisar a origem da fratura nas vitrocerâmicas com adição de VM9 e com gradiente de densidade. Pode-se perceber que apesar das vitrocerâmicas possuírem poros, a maioria das fraturas não originou dele. O único grupo que apresentou a origem da fratura através do poro foi o grupo grad 10/15/20.

Figura 43 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com 10 e 15% de VM9 com aumento de 100x e 300x, respectivamente



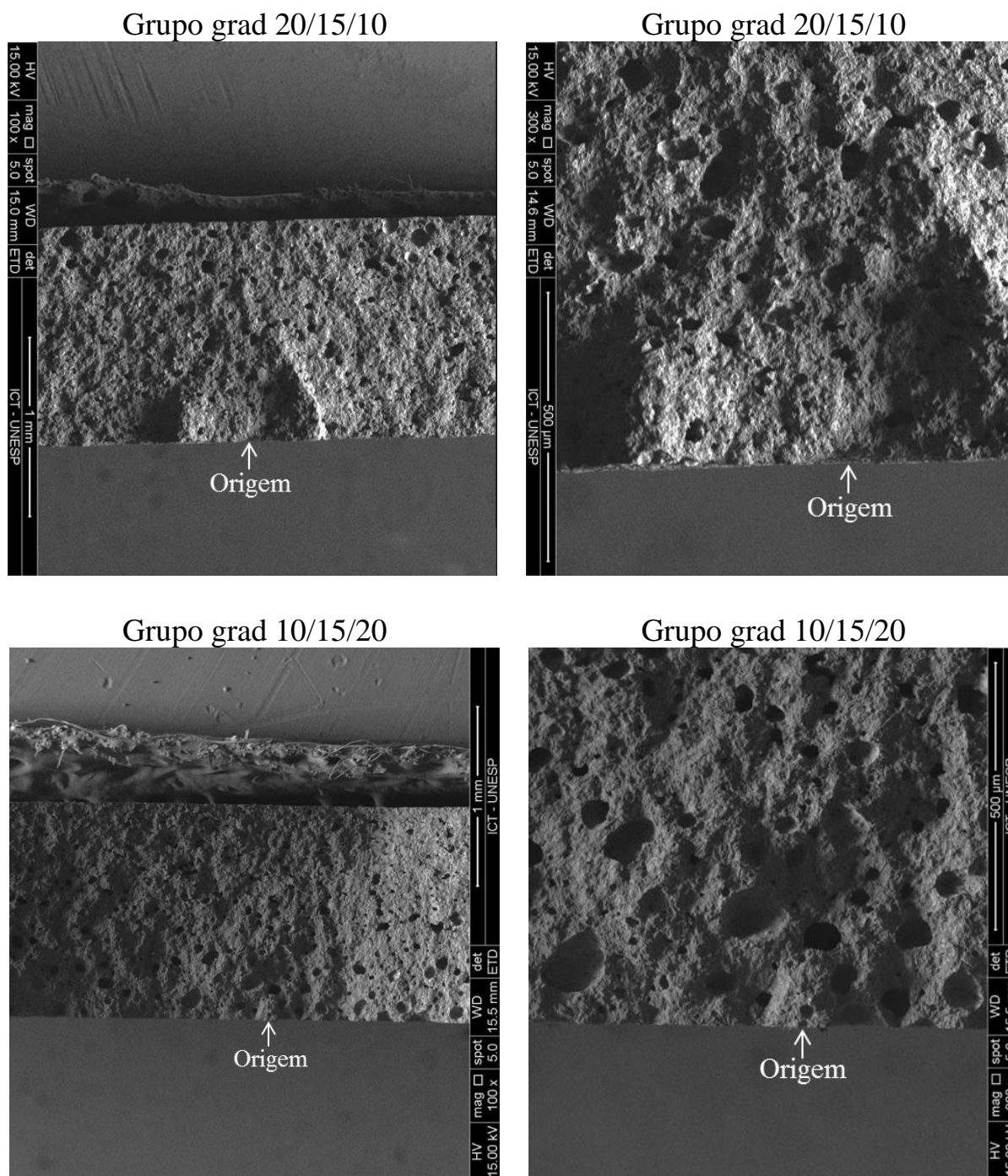
Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 44 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com 20% de VM9 com aumento de 100x e 300x, respectivamente



Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 45 – Micrografias para análise fractográfica das vitrocerâmicas com gradiente de densidade com aumento de 100x e 300x, respectivamente



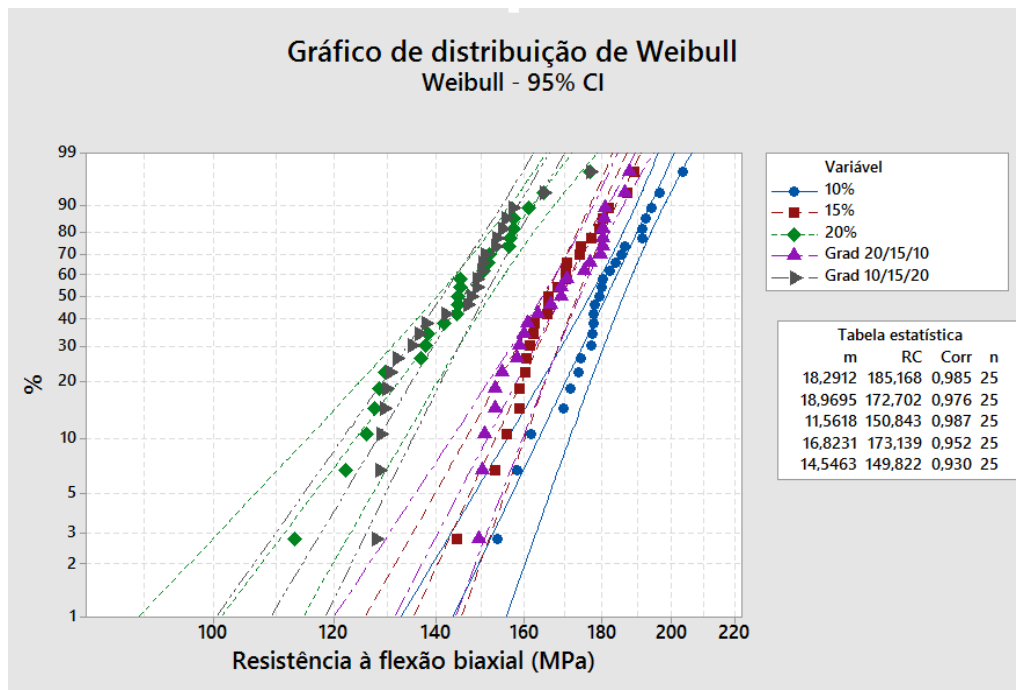
Fonte: Elaborada pelo autor.

## 5.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os valores médios dos resultados referentes à análise de densidade e porosidade, translucidez, dureza e resistência à flexão biaxial, foram submetidas à Anova 1 fator ( $p < 0.05$ ) e ao Teste Tukey 5%, e foram expostos juntamente com os resultados de cada análise realizada.

Foi realizada a análise de Weibull (Figura 46) para os resultados de resistência à flexão biaxial para as vitrocerâmicas com adição de VM9 e com gradiente de densidade. Na distribuição de Weibull, quanto maior o módulo de Weibull ( $m$ ) mais confiável é o material. Portanto, as vitrocerâmicas que apresentaram maior confiabilidade foram as vitrocerâmicas com 15% de VM9, por outro lado as que apresentaram o menor  $m$ , ou seja, o material menos confiável, foram as vitrocerâmicas com 20% de VM9.

Figura 46 – Distribuição de Weibull para as vitrocerâmicas com 10, 15, e 20% de VM9 e com gradiente de densidade



Legenda: m=módulo de Weibull. RC=Resistência Característica. Corr=índice de correlação da reta; n=número de amostras.

Fonte: Elaborada pelo autor.

## 6 DISCUSSÃO

O presente estudo preparou uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio experimental obtendo gradiente funcional de densidade em sua estrutura, a partir do sistema  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ , que é um dos sistemas mais estudados envolvendo cristalização em vidro (Dittmer et al., 2014; Höland et al., 2006a; Ray, Day, 1990). A partir de um processo de cristalização controlado e lento, foi possível formar a fase de dissilicato de lítio de forma majoritária (Figura 18).

Segundo Zanotto (1997), o entendimento e o controle dos mecanismos de cristalização do vidro possuem grande importância científica e tecnológica (Zanotto, 1997). A cristalização controlada permite uma nucleação interna controlada, ocorrendo assim o desenvolvimento orientado dos grãos, sem microtrincas e porosidade (Stookey, 1959).

Segundo Holand et al. (2006a), os estudos envolvendo o desenvolvimento da vitrocerâmica de dissilicato de lítio podem ser classificados em duas categorias: uma vitrocerâmica do sistema binário  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  ou uma vitrocerâmica com diversos componentes. Nesse caso, foi escolhido estudar e entender os mecanismos de cristalização e densificação de um sistema mais simples, ou seja, o sistema binário, para que posteriormente fossem realizadas modificações na composição e na estrutura dessa vitrocerâmica,  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$ .

As vitrocerâmicas são sólidos policristalinos produzidos a partir da desvitrificação controlada do vidro, contendo fase vítrea residual. Para isso, os vidros são fundidos, conformados e submetidos a um tratamento térmico para formação de uma cerâmica predominante cristalina (Beall, 1992). As propriedades de uma vitrocerâmica dependem tanto da microestrutura quanto de sua composição, sendo extremamente importante caracterizá-las (Beall, 1992).



Segundo Holand et al. (2006a), a fase de metassilicato de lítio cresce rapidamente após a nucleação e se decompõe completamente em torno de 820 °C, promovendo um drástico aumento da fase de dissilicato de lítio. De acordo com a análise de DRX foi possível observar que em todas as temperaturas estudadas: 850, 900 e 950 °C, formou a fase de dissilicato de lítio estável ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), enquanto picos de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) não apareceram no DRX (Figura 18). Portanto, conforme Huang et al. (2013) avaliaram, a formação da fase  $\text{LS}_2$  ocorreu devido a reação:  $\text{Li}_2\text{O}$  (vidro) + 2  $\text{SiO}_2$  (vidro) =  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  (cristal).

Ray e Day (1990) estabeleceram que a nucleação máxima no sistema binário ocorre por volta de 450 °C. A nucleação é o processo inicial e a chave para controlar e prever a desvitrificação do vidro (Cormier, 2014). O processo normalmente utilizado para formar uma vitrocerâmica envolve a obtenção de um vidro que é desvitrificado através de um tratamento térmico acima da temperatura de transição vítrea  $T_g$  (Cormier, 2014). A  $T_g$  encontrada no material estudado ocorreu em 470 °C, com base nessas informações o aquecimento durante o tratamento térmico foi realizado de forma lenta para que a nucleação ocorresse lentamente (Figura 16).

Segundo Huang et al. (2013), na síntese de um dissilicato de lítio experimental é necessário realizar duas pausas para que a nucleação e a cristalização ocorram lentamente. No presente estudo, através do DSC foi evidenciado que seria necessário realizar uma pausa em 580 °C para permitir a nucleação do material, e outra pausa na temperatura de cristalização, sendo essas: 850/900 e 950 °C.

Com o aumento da temperatura de sinterização, os grãos obtidos ficaram mais nítidos (Figura 19), sugerindo que temperaturas altas foram preferíveis para o crescimento de cristais, resultando numa morfologia alongada dos mesmos, como Huang et al. (2013) mostraram em estudo anterior.

A temperatura de sinterização pode provocar também uma variação na densidade das cerâmicas odontológicas (Semmelman, 1957), como pôde ser observado, a densidade da vitrocerâmica de dissilicato de lítio experimental passou de 1,6 para 2,11 g/cm<sup>3</sup> com o aumento de 100 °C, ou seja, ocorreu um aumento de 31,05% da densidade do material (Figura 20). Em relação à porosidade com o aumento de 100 °C houve uma redução de 66,68%.

Segundo Anusavice e Lee 1989, a redução da porosidade pode ser promovida através do aumento na temperatura (Anusavice, Lee, 1989). Claramente, tanto o tempo quanto a temperatura são fatores importantes na sinterização de materiais cerâmicos. O processo de conformação também possui grande influência nas propriedades finais do material. As cerâmicas prensadas uniaxialmente possuem estrutura menos densa e homogênea quando comparadas a cerâmicas prensadas pela prensa isostática (Manawi et al., 2012).

O comportamento mecânico melhorou com a mudança na temperatura, que interferiu de forma direta no formato e crescimento dos cristais contidos na matriz vítrea. Com o aumento de 100 °C a resistência à flexão biaxial passou de 51 MPa para 160 MPa, ou seja, o valor obtido foi três vezes superior (Figura 24). Nessa etapa foi possível concluir que o estudo do tratamento térmico para realização da cristalização, foi extremamente importante para o desenvolvimento da morfologia e do crescimento do cristal na vitrocerâmica de dissiliacato de lítio experimental, causando assim o aumento da densidade, da resistência à flexão biaxial e da dureza do material.

Com o objetivo de melhorar a estética do material, foi adicionado VITA VM9 ao pó de SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O na proporção de 10, 15 e 20%. Com a adição desse novo material, foi observado através da análise térmica que a T<sub>g</sub> passou de 470 °C para 420 °C e a T<sub>m</sub> que ocorria em 1040 °C passou a ocorrer em 990 °C, ou seja, houve uma diferença de 50 °C tanto para a temperatura de transição vítrea quanto para a temperatura de fusão do material (Figura 26). Baseado nesses

resultados decidiu-se modificar o tempo de sinterização, diminuindo para 5 minutos a pausa na temperatura de 950 °C.

Cheung e Darvell (2002) mostraram que um curto tempo de sinterização (minutos) com uma alta temperatura resultaram em uma diminuição na porosidade do material (Cheung, Darvell, 2002). A vitrocerâmica de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  pura sinterizada em 950 °C por 3h apresentou uma porosidade de 11%, enquanto o  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  + 10% de VM9 sinterizado em 950 °C por 5 minutos apresentou uma porosidade de 0,82%. Segundo Beall (1992), a vitrocerâmica de dissilicato de lítio com matriz vítrea do tipo feldspato exhibe cristal e vidro interligados na microestrutura. A adição da cerâmica feldspática causou uma mudança na microestrutura da vitrocerâmica de dissilicato de lítio experimental e no formato dos grãos, ou seja, a redução da porosidade pode estar ligada à adição de matriz vítrea no material, que por meio de formação de fase líquida preenche os poros da matriz vitrocerâmica.

Em relação à resistência à flexão biaxial, a adição de 10% de VM9 não alterou os valores de resistência da vitrocerâmica quando comparada com as vitrocerâmicas com 0% de VM9 (Figura 34), porém com a adição de 20% de VM9, ocorreu uma diminuição de 20% no valor de resistência (Figura 34). Em contrapartida, a translucidez teve relação direta com o aumento da quantidade de VM9, aumentando cerca de três vezes quando foi adicionado 20% de VM9. Foi possível avaliar que as propriedades da vitrocerâmica de dissilicato de lítio experimental foram modificadas de acordo com a proporção de fase vítrea presente no material.

O parâmetro de translucidez (TP) é usado para determinar a translucidez da cerâmica (Johnston et al., 1995; Yu et al., 2009). O TP é definido como a diferença de cor ( $\Delta E$ ) entre os materiais com espessuras semelhantes através da diferença entre um fundo branco e um fundo preto (Johnston et al., 1995). De acordo com estudo de Barizon et al. (2014), a cerâmica feldspática apresenta

estatisticamente e clinicamente, a translucidez mais alta quando comparada com vitrocerâmicas de dissilicato de lítio. Portanto, a cerâmica feldspática foi escolhida para ser adicionada ao dissilicato de lítio experimental por apresentar a maior translucidez, promovendo assim um aumento na estética do material.

Após a síntese das vitrocerâmicas com estrutura homogênea, obtendo três diferentes quantidades de matriz vítrea em suas estruturas, foi possível uni-las, realizando assim uma vitrocerâmica bioinspirada e funcionalmente graduada (Figura 35). A realização do gradiente funcional de densidade permitiu uma transição contínua de composição, estrutura e propriedades, permitindo a união de uma camada mais densa, porém menos translúcida a uma camada menos densa e mais translúcida. Assim, foi possível unir no mesmo material uma boa resistência mecânica a uma boa translucidez.

Com o objetivo de melhorar a longevidade de restaurações cerâmicas e reduzir a concentração de tensão, a estrutura do dente natural foi estudada, e foi observado que a concentração de tensão é reduzida pela existência de uma estrutura funcionalmente graduada, a junção esmalte dentina (JED) que realiza a interconecção entre essas duas estruturas (Marshall Jr. et al., 2001). Através da JED o módulo elástico reduz gradualmente e acredita-se que com isso o estresse no esmalte diminui e a durabilidade de toda a estrutura aumenta (Chai, Lawn, 2011; Marshall Jr. et al., 2001; White et al., 2005).

Estudos prévios mostraram que junções sintéticas mimetizando a JED obtendo gradiente funcional pode reduzir de forma significativa a concentração de tensão na interface de restaurações cerâmicas (Huang et al., 2007; Kim et al., 2010; Niu et al., 2009; Ren et al., 2011; Zhang et al., 2010; Zhang, Ma, 2009). Apesar de existirem bons sistemas cerâmicos disponíveis no mercado, a realização de restaurações livres de metal ainda apresenta falhas, principalmente quando é necessário unir uma infraestrutura em cerâmica a uma cerâmica de cobertura. De acordo com alguns estudos (Christensen, Ploeger, 2010; Heintze,

Rousson, 2010), a porcentagem dessas falhas, seja por delaminação, trinca ou grandes fraturas, é grande quando comparado aos mesmos modos de falha em restaurações metalo-cerâmica.

Com o objetivo de conhecer o comportamento da vitrocerâmica com gradiente funcional de densidade, o ensaio de flexão biaxial foi realizado de duas maneiras: com o lado de menor módulo elástico para tração e com o lado de maior módulo elástico para tração. Foi observado que o valor de resistência do grupo grad 10/15/20 foi de  $144,81 \pm 12,84$  MPa, semelhante ao valor do grupo com estrutura homogênea com 20% de VM9 que apresentou o valor de  $144,58 \pm 14,80$  MPa. Porém quando a camada com o maior módulo elástico estava voltada para o lado de tração (grupo grad 20/15/10), a média do valor de resistência foi de  $164 \pm 9,8$  MPa, ficando semelhante aos valores de resistência do grupo com estrutura homogênea com 15% de VM9 que obteve a média de  $168,10 \pm 10,76$  MPa. Com base nesses resultados, é possível observar que a camada voltada para o lado de tração influenciou os valores de resistência do material, apesar das três camadas estarem unidas de forma contínua.

Huang et al. (2007) desenvolveram através do FEA 2D uma restauração cerâmica com uma camada funcionalmente graduada entre a cerâmica e o cimento, e mostrou que a tensão máxima principal foi reduzida em 30%. Alguns estudos já mostraram que estruturas funcionalmente graduadas, fabricadas pela infiltração de vidro na cerâmica exibiram uma maior resistência mecânica (Kim et al., 2010; Ren et al., 2011; Zhang et al., 2010; Zhang, Ma, 2009).

Em estudo Cui e Sun (2014), avaliaram através do FEA 3D que a camada funcionalmente graduada bioinspirada reduziu significativamente a concentração de tensão na interface entre a coroa e o cimento, resultando em 20% do valor de tensão máxima principal do grupo controle. Niu et al. (2009) sintetizaram um adesivo com estrutura funcionalmente graduada em 0

microescalas, e resultou em uma melhora significativa na falha crítica de estruturas cerâmicas multicamadas.

A fractografia é uma ferramenta essencial para auxiliar no planejamento e desenvolvimento de novos materiais e tipos de estrutura (Scherrer et al., 1999; Taskonak et al., 2008). Segundo Scherrer et al. (1999), uma trinca se inicia e propaga a partir de defeitos quando uma tensão crítica é aplicada, resultando em marcas características na superfície fraturada. A porosidade é considerada um defeito, e promove um efeito negativo na resistência à flexão de materiais cerâmicos, pois pode agir como concentrador de tensão (Callister Jr., Rethwisch, 2016). No material desenvolvido a quantidade de poros foi diminuída através da adição de VM9 e da mudança no tempo de sinterização, porém, esse material ainda apresenta muitos poros, o que pode ser solucionado com uma mudança no método de prensagem.

Segundo Ramos et al. (2016), o material com maior módulo de Weibull ( $m$ ) deve ser selecionado pois um prognóstico mais confiável é esperado (Ramos et al., 2016). As vitrocerâmicas com 15% de VM9 apresentaram o maior valor de  $m$ , portanto, pode-se concluir que as falhas ocorreram de maneira semelhante entre essas vitrocerâmicas, fornecendo uma confiabilidade a esse material. Contudo, quando o valor de  $m$  é baixo, pode indicar maior variabilidade, defeito do tamanho da população e menor confiabilidade em condições clínicas (Siarampi et al., 2012).

No presente estudo foi possível conhecer e entender o sistema binário  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  e definir a melhor temperatura de sinterização para formação da fase de dissilicato de lítio  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Com a adição de VITA VM9 ao  $\text{Li}_2\text{O-SiO}_2$  foi possível visualizar a relação direta entre a translucidez e a quantidade de fase vítrea presente no material, e sua relação inversa com a resistência à flexão biaxial. Unindo as três camadas com diferentes quantidades de VM9, foi possível sintetizar uma vitrocerâmica bioinspirada, obtendo camadas

funcionalmente graduadas com transição contínua de composição, propriedades e estrutura.

Muitos fatores são relevantes para o resultado do material, como a qualidade do pó utilizado nas matérias-primas, a quantidade de estabilizadores, aglutinantes, o tamanho de grão e a presença de defeitos decorrentes de procedimentos de fabricação. Esforços foram realizados para que o mínimo de erro fosse incorporado ao estudo, porém algumas modificações em relação à técnica de prensagem ou à fusão do pó podem beneficiar o material sintetizado.

Novas pesquisas sobre materiais bioinspirados precisam ser realizados, com outras metodologias e composições, para que o conhecimento sobre essa teoria aumente e se torne uma realidade clínica. Os resultados obtidos no presente estudo mostram que a ideia de preparar vitrocerâmicas com gradiente funcional de densidade é muito interessante, porém é necessário a avaliação dessas vitrocerâmicas com a forma de um dente.

## 7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados encontrados no presente estudo, pode-se concluir que:

- a) A temperatura de sinterização da vitrocerâmica de dissilicato de lítio possui grande importância, pois influencia diretamente na microestrutura e propriedades mecânicas;
- b) A adição de uma cerâmica vítrea auxiliou no aumento da translucidez, e em certas quantidades provocou uma redução da resistência mecânica do material;
- c) Foi possível sintetizar uma vitrocerâmica de dissilicato de lítio com gradientes de densidade, módulo elástico e translucidez;
- d) A camada da vitrocerâmica com gradiente voltada para tração interfere diretamente nas propriedades mecânicas do material;
- e) A vitrocerâmica com gradiente funcional de densidade apresentou boa resistência mecânica e uma boa translucidez.



**REFERÊNCIAS\***

- Anusavice KJ, Lee RB. Effect of firing temperature and water exposure on crack propagation in unglazed porcelain. *J Dent Res.* 1989 Jun;68(6):1075-81.
- Apel E, Deubener J, Bernard A, Holand M, Muller R, Kappert H, et al. Phenomena and mechanisms of crack propagation in glass-ceramics. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2008 Oct;1(4):313-25.
- Barizon KTL, Bergeron C, Vargas MA, Qian F, Cobb DS, Gratton DG, et al. Ceramic materials for porcelain veneers: Part II. Effect of material, shade, and thickness on translucency. *J Prosthet Dent.* 2014;112(4):864-70.
- Beall GH. Design and properties of glass-ceramics. *Annu Rev Mater Res.* 1992;22(1):91-119.
- Bohidar SK, Sharma R, Mishra PR. Functionally graded materials: a critical review. *Int J Res.* 2014;1(7):289-301.
- Brodbelt RH, O'Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. *J Dent Res.* 1980 Jan;59(1):70-5.
- Callister Jr. WD, Rethwisch DG. *Ciência e engenharia de materiais: uma introdução.* 9. ed. Rio de Janeiro: LTC; 2016.
- Chai H, Lawn B. Role of adhesive interlayer in transverse fracture of brittle layer structures. *J Mater Res.* 2011;15(4):1017-24.
- Cheung KC, Darvell BW. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. *Dent Mater.* 2002 Mar;18(2):163-73.
- Christensen GJ. Use of luting or bonding with lithium disilicate and zirconia crowns. *J Am Dent Assoc.* 2014;145(4):383-6.
- Christensen RP, Ploeger BJ. A clinical comparison of zirconia, metal and alumina fixed-prosthesis frameworks veneered with layered or pressed ceramic: a three-year report. *J Am Dent Assoc.* 2010 Nov;141(11):1317-29.
- Cormier L. Nucleation in glasses – new experimental findings and recent theories. *Procedia Mater Sci.* 2014;7(Supplement C):60-71.

Costa AK, Kelly RD, Fleming GJ, Borges AL, Addison O. Laminated ceramics with elastic interfaces: a mechanical advantage? *J Dent*. 2015 Mar;43(3):335-41.

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. Adesão as cerâmicas: evidências científicas para uso clínico. São Paulo: Artes Médicas; 2009.

Dittmer M, Ritzberger C, Schweiger M, Rheinberger V, Wörle M, Höland W. Phase and microstructure formation and their influence on the strength of two types of glass-ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2014;384:55-60.

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.

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. *Dent Mater*. 2004 Jun;20(5):441-8.

Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia- and metal-supported fixed dental prostheses: a systematic review. *Int J Prosthodont*. 2010 Nov-Dec;23(6):493-502.

Höland W, Apel E, van 't Hoen C, Rheinberger V. Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass-ceramics. *J Non Cryst Solids*. 2006a;352(38):4041-50.

Höland W, Beall GH. Glass-ceramic technology. 2. ed. United States of America: Wiley-American Ceramic Society; 2012.

Höland W, Rheinberger V, Apel E, van 't Hoen C, Höland M, Dommann A, et al. Clinical applications of glass-ceramics in dentistry. *J Mater Sci Mater Med*. 2006b;17(11):1037-42.

Holand W, Schweiger M, Watzke R, Peschke A, Kappert H. Ceramics as biomaterials for dental restoration. *Expert Rev Med Devices*. 2008 Nov;5(6):729-45.

Holloway JA, Miller RB. The effect of core translucency on the aesthetics of all-ceramic restorations. *Pract Periodontics Aesthet Dent*. 1997 Jun-Jul;9(5):567-74; quiz 76.

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

Huang S, Cao P, Wang C, Huang Z, Gao W. Fabrication of a high-strength lithium disilicate glass-ceramic in a complex glass system. *J Asian Ceram Soc*. 2013;1(1):46-52.

Jha DK, Kant T, Singh RK. A critical review of recent research on functionally graded plates. *Compos Struct*. 2013;96:833-49.

Johnston WM, Ma T, Kienle BH. Translucency parameter of colorants for maxillofacial prostheses. *Int J Prosthodont*. 1995 Jan-Feb;8(1):79-86.

Kelly JR. Ceramics in restorative and prosthetic dentistry. *Annu Rev Mater Sci*. 1997;27:443-68.

Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet Dent*. 1996 Jan;75(1):18-32.

Kim JW, Liu L, Zhang Y. Improving the resistance to sliding contact damage of zirconia using elastic gradients. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2010 Aug;94(2):347-52.

Lee YK, Lu H, Powers JM. Changes in opalescence and fluorescence properties of resin composites after accelerated aging. *Dent Mater*. 2006 Jul;22(7):653-60.

Lien W, Roberts HW, Platt JA, Vandewalle KS, Hill TJ, Chu TM. Microstructural evolution and physical behavior of a lithium disilicate glass-ceramic. *Dent Mater*. 2015 Aug;31(8):928-40.

Lin CP, Douglas WH. Structure-property relations and crack resistance at the bovine dentin-enamel junction. *J Dent Res*. 1994 May;73(5):1072-8.

Lin CP, Douglas WH, Erlandsen SL. Scanning electron microscopy of type I collagen at the dentin-enamel junction of human teeth. *J Histochem Cytochem*. 1993 Mar;41(3):381-8.

Manawi M, Ozcan M, Madina M, Cura C, Valandro LF. Impact of surface finishes on the flexural strength and fracture toughness of In-Ceram Zirconia. *Gen Dent*. 2012 Mar-Apr;60(2):138-42.

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.

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.

Ozturk O, Uludag B, Usumez A, Sahin V, Celik G. The effect of ceramic thickness and number of firings on the color of two all-ceramic systems. *J Prosthet Dent*. 2008 Aug;100(2):99-106.

Ragain Jr. JC, Johnston WM. Accuracy of Kubelka-Munk reflectance theory applied to human dentin and enamel. *J Dent Res*. 2001 Feb;80(2):449-52.

Ramos CM, Cesar PF, Bonfante EA, Rubo JH, Wang L, Borges AF. Fractographic principles applied to Y-TZP mechanical behavior analysis. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2016 Apr;57:215-23.

Ray CS, Day DE. Determining the nucleation rate curve for lithium disilicate glass by differential thermal analysis. *J Am Ceram Soc*. 1990;73(2):439-42.

Ren L, Liu L, Bhowmick S, Gerbig YB, Janal MN, Thompson VP, et al. Improving fatigue damage resistance of alumina through surface grading. *J Dent Res*. 2011 Aug;90(8):1026-30.

Scherrer SS, Robert Kelly J, Quinn GD, Xu K. Fracture toughness ( $K_{Ic}$ ) of a dental porcelain determined by fractographic analysis. *Dent Mater*. 1999;15(5):342-8.

Semmelman JO. A method of measuring porosity of porcelain teeth. *J Dent Res*. 1957 Dec;36(6):945-9.

Siarampi E, Kontonasaki E, Papadopoulou L, Kantiranis N, Zorba T, Paraskevopoulos KM, et al. Flexural strength and the probability of failure of

cold isostatic pressed zirconia core ceramics. *J Prosthet Dent.* 2012;108(2):84-95.

Spear F, Holloway J. Which all-ceramic system is optimal for anterior esthetics? *J Am Dent Assoc.* 2008 Sep;139 Suppl:19s-24s.

Stookey SD. Catalyzed crystallization of glass in theory and practice. *Ind Eng Chem.* 1959;51(7):805-8.

Taskonak B, Yan J, Mecholsky JJ, Sertgöz A, Koçak A. Fractographic analyses of zirconia-based fixed partial dentures. *Dent Mater.* 2008;24(8):1077-82.

Wang H, Xiong F, Zhenhua L. Influence of varied surface texture of dentin porcelain on optical properties of porcelain specimens. *J Prosthet Dent.* 2011 Apr;105(4):242-8.

Wang SS. Fracture mechanics for delamination problems in composite materials. *J Compos Mater.* 1983;17:210-23.

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.

Yu B, Ahn J-S, Lee Y-K. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. *Acta Odontol Scand.* 2009;67(1):57-64.

Zanotto ED. Metastable phases in lithium disilicate glasses. *J Non Cryst Solids.* 1997;219(Supplement C):42-8.

Zhang Y. Overview: Damage resistance of graded ceramic restorative materials. *J Eur Ceram Soc.* 2012 Aug 1;32(11):2623-32.

Zhang Y, Chai H, Lawn BR. Graded structures for all-ceramic restorations. *J Dent Res.* 2010 Apr;89(4):417-21.

Zhang Y, Kim JW. Graded structures for damage resistant and aesthetic all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2009 Jun;25(6):781-90.

Zhang Y, Ma L. Optimization of ceramic strength using elastic gradients. *Acta Mater.* 2009 May;57(9):2721-9.