



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

**ANA FLÁVIA NUNES E REIS**

**EFEITO DA INFILTRAÇÃO DE SÍLICA PELO  
MÉTODO SOL-GEL NA RESISTÊNCIA À  
FLEXÃO DE BICAMADAS DE PORCELANA E Y-  
TZP**

2015

**ANA FLÁVIA NUNES E REIS**

**EFEITO DA INFILTRAÇÃO DE SÍLICA PELO MÉTODO  
SOL-GEL NA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DE  
BICAMADAS DE PORCELANA E Y-TZP**

Dissertação apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Univ Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Especialidade de Prótese Dentária.

Orientadora: Dra. Renata Marques de Melo Marinho

São José dos Campos  
2015

Apresentação gráfica e normatização de acordo com:  
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para  
Normalização de Trabalhos Acadêmicos do ICT. Rev. São José dos  
Campos: ICT/UNESP; 2016.

Reis, Ana Flavia Nunes

Efeito da infiltração de sílica pelo método sol-gel na resistência  
à flexão de bicamadas de porcelana e Y-TZP / Ana Flavia Nunes Reis.

- São José dos Campos : [s.n.], 2015.

125 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação  
em Odontologia Restauradora - Instituto de Ciência e Tecnologia de  
São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2015.

Orientadora: Renata Marques de Melo Marinho.

1. Cerâmicas. 2. Zircônio. 3. Propriedades químicas. 4. Prótese  
dentária. 5. Sílica gel. I. Marinho, Renata Marques de Melo, orient.  
II. Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos, UNESP  
- Univ Estadual Paulista. III. Universidade Estadual Paulista  
'Júlio de Mesquita Filho'. IV. UNESP - Univ Estadual Paulista. V.  
Título.

Ficha catalográfica elaborada pela Biblioteca Prof. Achille Bassi e Seção Técnica de Informática,  
ICMC/USP com adaptações - STATi e STI do ICT/UNESP. Dados fornecidos pelo autor.

## AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer  
meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

São José dos Campos, 15 de dezembro de 2015  
E-mail: dra-anaflavia@uol.com.br

Assinatura: \_\_\_\_\_

## **BANCA EXAMINADORA**

**Dra. Renata Marques de Melo Marinho** (Orientadora)

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP- Univ Estadual Paulista

Campus de São José dos Campos

**Prof. Adj Alexandre Luiz Souto Borges**

Instituto de Ciência e Tecnologia

UNESP- Univ Estadual Paulista

Campus de São José dos Campos

**Prof. Adj. Leonardo Buso**

Unip- Universidade Paulista

São José dos Campos, 15 de dezembro de 2015.

## DEDICATÓRIA

Eu dedico este trabalho em primeiro lugar a *Deus*, essa energia inexplicável que rege todo o universo, e que me impulsiona a seguir sempre, mesmo nas adversidades. Que me sustenta, e que me ampara sempre! Em todos os momentos da minha vida.

Dedico também ao meu marido, *Carlos Henrique*, meu amor, meu amigo, meu companheiro de todas as horas. Com você ao meu lado TUDO vale à pena! Obrigada pelo suporte emocional, pela dedicação, e pela sua paciência...Sou imensamente feliz por Deus ter te colocado na minha vida! Sem o seu apoio essa conquista não seria possível, e você sabe disso! Amor de outras vidas.

A meus filhos, *Luigi e Nicola*, presentes de Deus, vocês são o orgulho da mamãe, a alegria, a força para acordar todos os dias! Sem vocês a minha vida não teria sentido! Cada sorriso de vocês é luz no meu caminho ...  
Mamãe ama muito vocês!

A meus pais, *Elizabeth e Joaquim "in memorian"*, essa vitória também é de vocês. Mãe te agradeço todo esforço, dedicação, e seu amor incondicional por mim! Esse sentimento tão belo e sublime,

que só hoje depois de me tornar mãe, eu consigo entender sua  
grandiosidade!

`A meus avós, *Dina e Luiz “in memorian”* meu amor eterno! Sei  
que de onde vocês estiverem, vocês estão torcendo por mim! Dedico  
a vocês mais essa conquista! Eu amo 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* e do vice-diretor Prof. Tit. *Rebeca Di Nicoló*.

Ao Programa de Pós-graduação em Odontologia Restauradora, na pessoa da coordenadora Prof<sup>a</sup>. *Marcia Carneiro Valera Garakis*.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela concessão da bolsa durante os primeiros meses de Mestrado.

Agradeço a minha Orientadora Professora *Dra Renata Marques de Melo Marinho*, apesar de todas as dificuldades você esteve sempre ao meu lado me orientando, me ensinando, com muita paciência e carinho. Foram 2 anos de muita dedicação, desafios... hoje tenho a certeza que cai em mãos certas, uma pessoa que: “não dá o peixe, e sim ensina a pescar”! Muito bom conviver com você! Eu só tenho que te agradecer, por dividir seus conhecimentos comigo, e sempre me estimular a procurar respostas para meus questionamentos! Sua dedicação ao nosso trabalho foi crucial! Hoje sei que me ajudou a ser

um ser humano melhor, e uma profissional muito mais completa!

Obrigada Rê!

Agradeço ao Professor *Dr. Marco Antônio Bottino*, pela oportunidade de ser sua aluna, pela amizade de sempre, pelo apoio na minha pesquisa, pois sem sua ajuda esse trabalho não seria possível. Obrigada por compartilhar sua experiência não só da vida acadêmica, como também do mundo!

Eu só tenho que agradecer!

Agradeço ao, Professor *Dr. Alexandre Luiz Souto Borges*, por todo o apoio e por toda a atenção. O senhor é uma pessoa “Sensacional” e não tenho vergonha de dizer isso! Muita paciência, muita paciência, muita paciência ... Sempre disposto a me ajudar, com boa vontade e cheio de palavras de otimismo! Mestre você fez parte dessa conquista, o que aprendi com você levarei para vida toda! Um exemplo! Obrigada por tudo.

*Dr. Tarcisio José Arruda Paes Jr.* Obrigada pelo carinho e disponibilidade que sempre apresentou comigo. E no final descobri o ótimo desenhista que você é! Muita admiração!

*Dr. Guilherme S.F.A. Saavedra*, professor além de sua aluna, tenho a honra de ser sua paciente, muito bom ter um profissional tão

competente ao nosso lado! Obrigada por me ajudar sempre com tanta alegria e boa vontade. Muito obrigada!

*Dr. Rubens Nisie Tango Dr. Lafayette Nogueira Jr.* pela amizade, companheirismo e dedicação.

Obrigada ao Professor *Dr. Fernando Eidi Takahashi* pela nossa amizade iniciada no estágio docência. Eu aprendi muito com o Senhor, obrigada por todos os momentos.

Ao Professor do IEAv, *Dr. Getúlio de Vasconcelos e pelo Tenente Vitor Ribeiro* pela colaboração durante a execução desse trabalho. Obrigada por dedicar ao meu trabalho, disponibilizando seu tempo, e conhecimento com tanto carinho, atenção, e sempre prontos a tirarem minhas dúvidas, foi muito bom estar com vocês durante nossos testes! Aprendi muito! Obrigada!

Ao Professor do INPE, *Dr. João Paulo Machado* pela colaboração durante a execução desse trabalho. Obrigada por estar sempre disposto a responder minhas dúvidas, sempre tão atencioso e amigo.

O meu obrigada mais que especial a essas duas pessoas maravilhosas que estiveram sempre ao meu lado, quando eu mais precisei!  
*Marcos Vestali " in memorian "* você estará sempre nas minhas

orações, Marcão você para mim foi além de um técnico nota 10, você se tornou um amigo! *Thaís Paradella*, não tenho nem palavras para agradecer o que você fez por mim!

A querida *Renata Couto*, pela ajuda, pelas palavras de incentivo, pela atenção e acima de tudo pela amizade. Você foi peça chave para que todo o trabalho desse certo! Obrigada!

Ao Prof. *Ivan Balducci* pela ajuda, disponibilidade, atenção e a pronta dedicação e contribuição para realização da análise estatística desse trabalho e de muitos outros.

-

Prof. Dr. *Marcelo O. Orlandi*, do Lab.de Cerâmicas IQ-UNESP pelas análise em MEV, e pelas imagens maravilhosas. Sua contribuição foi essencial. Obrigada!

Ao amigo e pesquisador *Tiago Moreira Campos* que conheci e aprendi a respeitar e admirar. *Tiago* agradeço você pelo estímulo à novos conhecimentos na área da pesquisa, pelas conversas tão produtivas. Não posso esquecer de agradecer tantos conselhos e por me escutar nos momentos mais difíceis. Obrigada!

Obrigada aos meus amigos de turma, que me acolheram e sempre me ajudaram tanto. A primeira pessoa que eu conheci e se tornou

uma amiga inseparável, *Nayara Barcheta*, eu agradeço pela paciência, sei que não sou uma pessoa fácil mais você tem em mim uma amiga que você pode contar para sempre. Aprendi a te admirar cada dia mais, tão nova e ao mesmo tempo tão responsável e competente, obrigada por cuidar tão bem de mim; *Rafaela Canavezi a “Rafa”* com você aprendi a ser mais leve, e que nada está perdido rs, você se tornou muito especial para mim; *Regina Furbino Villefort*, aprendi muito com você Rê, você é uma pessoa de valores singulares, exemplo de força, persistência e organização! Minha amiga sentirei falta de você; *Pollyanna* Nogueira uma menina, sempre tão disposta a me ajudar, sempre muito presente, tão carinhosa você se superou! *Leandro Ruivo Santis*, você é muito especial para mim, suas apresentações são sempre um sucesso! você vai longe! *Tabata Sato* seu espírito de luta, a sua capacidade de ser sempre tão engajada na luta pelo próximo fazem de você uma pessoa ímpar. Obrigada por tudo amigos!

Minha turma postiga vocês me adotaram! *Nathalia de Carvalho Ramos*, o que eu posso dizer dessa colega que se tornou uma grande amiga? Obrigada por me adotar, pela atenção, paciência. Somos tão parecidas ... aliás fazemos aniversário quase no mesmo dia! Nath obrigada por TUDO! *Ronaldo Luís, Aline Lins, Vinícius Anéas*, aprendi muito com vocês, tanto para vida pessoal como na

profissional, só tenho a agradecer a ajuda de vocês! *Vini* você é um ser humano de outro planeta! Te admiro muito! *Aline* torço muito por você! *Ronaldo* nunca irei esquecer seu apoio; *Evelyn Monteiro* e *Carolina Almeida*, como a *Nath* diz são as tchucas mais lindas desse mundo, foi muito bom conviver com vocês; *Lígia Tiaki*, minha japa linda, profissional dedicada, te desejo todo sucesso do mundo. E *Julinho*, garoto enxaqueca, saiba que gosto muito de você e com certeza você tem um futuro maravilhoso pela frente, continue sendo sempre tão dedicado, você vai longe!

Um agradecimento especial a *Gabriela Freitas Ramos*, que várias vezes abdicou de tempo para me dar atenção, que sempre esteve disposta a colaborar com meus trabalhos, sempre tão disposta, e cheia de energia, me impulsionando para frente com seus conselhos.

*Gabizinha* obrigada!

À minha amiga *Fernanda Papaiz*, foi um imenso prazer ter te conhecido, espero que a nossa amizade floresça cada dia mais! Te agradeço muito por todo apoio, em todos os momentos, seu ouvido amigo e nossas conversas na sexta feira.

Fê você é demais amiga!

Obrigada também aos queridos: *Alecsandro Moura, Marina Amaral* que sempre compartilharam seus conhecimentos comigo, colaborando para minha formação acadêmica.

Minha gratidão.

*Lilian Costa Anami, minha colega e amiga que eu aprendi admirar, a conhecer e a respeitar. Li você é uma pessoa que acredita em seus ideais acima de tudo, uma professora nata, trabalhar com você foi muito bom! Quem sabe no futuro outras oportuniddaes apareçam! Sucesso sempre!*

*Sarina Maciel, minha companheira de lab, quantas vezes ficamos hora a fio cantando e jogando conversa fora...Era bom demais! Você está guardada no meu coração!*

Obrigada aos amigos da pós-graduação: *Júlia Costa, Caroline Cotes, Sabrina Feitosa, Sâmia Sacorague, Priscila Cristoforides, Anna Karina Costa, Ana Carolina Souza, Gabriela Nishioka, Pedro Corazza, Aline Barcelos, Fernanda Campos, Karen Archangelo, Alexandre Abdala, Amanda Dal Piva, João Paulo Tribst, Jessica Dias, Aline Firmino, Eliseo Pablo, Lisseth Patricia, Larissa Alves, Dominique Toyama, Rodrigo Diniz, Elen Guerra,*

Ao aluno de iniciação científica *Pedro Henrique Condé de Oliveira Prado*, este trabalho também é seu. Obrigada por toda ajuda e dedicação.

Agradeço também a *Jéssica de Jesus Andrade*, pela dedicação aos meus filhos, a minha casa para que eu pudesse realizar mais esse sonho. Muito obrigada!

Aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese: *Fernando, Lilian, Marco Alfredo, Juliane e Reginaldo*.

À Seção Técnica de Pós-Graduação por nos auxiliarem em tudo.  
Obrigada *Rosemary Salgado, Ivan Damasceno e Bruno Tanaka*.

## SUMÁRIO

|                                                                                            |           |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>LISTA DE FIGURAS .....</b>                                                              | <b>15</b> |
| <b>LISTA DE QUADROS E TABELAS.....</b>                                                     | <b>22</b> |
| <b>RESUMO .....</b>                                                                        | <b>24</b> |
| <b>ABSTRACT.....</b>                                                                       | <b>26</b> |
| <b>1 INTRODUÇÃO.....</b>                                                                   | <b>28</b> |
| <b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>                                                        | <b>33</b> |
| <b>2.1 Zircônia como biomaterial na Odontologia.....</b>                                   | <b>33</b> |
| <b>2.2 Sistemas zircônia/porcelana e seus desafios.....</b>                                | <b>35</b> |
| <b>2.3 Alternativas para minimizar falhas entre zircônia e<br/>porcelana .....</b>         | <b>38</b> |
| <b>2.4 Infiltração de sílica na zircônia e composição de<br/>materiais graduados .....</b> | <b>42</b> |
| <b>3 PROPOSIÇÃO .....</b>                                                                  | <b>47</b> |
| <b>4 MATERIAL E MÉTODOS .....</b>                                                          | <b>48</b> |
| <b>4.1 Preparação dos discos de zircônia .....</b>                                         | <b>48</b> |
| <b>4.2 Preparação do ácido silícico para as amostras<br/>infiltradas .....</b>             | <b>51</b> |
| <b>4.3 Estratificação da porcelana .....</b>                                               | <b>53</b> |
| <b>4.4 Metodologia de análise DRX/FT-IR .....</b>                                          | <b>57</b> |
| <b>4.5 Caracterização mecânica por indentação<br/>instrumentada .....</b>                  | <b>58</b> |

|                                                                                           |            |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| 4.5.1 Dureza .....                                                                        | 58         |
| 4.5.2 Tenacidade à fratura .....                                                          | 60         |
| <b>4.6 Teste Micro Scratch.....</b>                                                       | <b>63</b>  |
| <b>4.7 Ensaio de resistência à flexão biaxial e a Análise Estatística (Weibull) .....</b> | <b>65</b>  |
| <b>4.8 Análise em Estereomicroscópio e MEV (Análise Fractográfica.....</b>                | <b>68</b>  |
| <b>4.9 Análise por Elementos Finitos (AEF) .....</b>                                      | <b>69</b>  |
| 4.9.1 Atribuição das propriedades dos materiais .....                                     | 69         |
| <b>5 RESULTADO .....</b>                                                                  | <b>73</b>  |
| <b>5.1 Microestrutura .....</b>                                                           | <b>73</b>  |
| 5.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS) .....                                 | 73         |
| 5.1.2 DRX e FTIR .....                                                                    | 74         |
| <b>5.2 Propriedades Mecânica .....</b>                                                    | <b>81</b>  |
| 5.2.1 Dureza (H) e Módulo de Elasticidade (E) .....                                       | 81         |
| 5.2.2 Tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) .....                                             | 83         |
| 5.2.3 Teste Micro Scratch.....                                                            | 85         |
| <b>5.3 Análise Estatística de Weibull .....</b>                                           | <b>88</b>  |
| <b>5.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) .....</b>                                | <b>91</b>  |
| <b>5.5 Análise Fractográfica .....</b>                                                    | <b>93</b>  |
| <b>5.6 Análise de elementos finitos .....</b>                                             | <b>98</b>  |
| 5.6.1 Pós-processamento .....                                                             | 98         |
| <b>6 DISCUSSÃO.....</b>                                                                   | <b>103</b> |
| <b>7 CONCLUSÃO.....</b>                                                                   | <b>111</b> |
| <b>8 REFERÊNCIAS .....</b>                                                                | <b>113</b> |

## LISTA DE FIGURAS

- Figura 1 - Fotomicrografia dos grãos de Y-TZP sinterizada e infiltrada com sílica (ZRI). A sílica pode ser vista entre os grãos de zircônia. As setas indicam a deposição do vidro sobre os grãos de zircônia..... 31
- Figura 2 - Etapas para confecção dos discos de zircônia. A) Bloco de Zircônia; B) Arredondamento do bloco com dispositivo de 15mm de metal; C) Cilindro pronto; D) obtenção dos discos em máquina cortadora; E) Polimento dos discos; F) Discos sinterizados ..... 49
- Figura 3 - Distribuição dos espécimes nos grupos ..... 50
- Figura 4 - Dispositivo confeccionado para realização do trabalho. A) Dispositivo e 2 anéis; B) Imagem dos dois anéis usados com diferentes espessuras; C) Discos de zircônia infiltrados por sol-gel, e não infiltrados com espessura de 0,5 mm; D) Disco de Zircônia (0,5 mm) posicionado em um dos anéis (função nesse momento foi padronizar a espessura e ajudar na condensação, para se evitar bolhas) ..... 54

Figura 5 - A) Porcelana Feldspática VM 9 (Vita Zahnfabrik) utilizada para estratificação; B) Pó e líquido sendo homogeneizados em placa de vidro; C) Dispositivo (vista frontal); D) Dispositivo em posição ajudando a condensar a porcelana; E) Disco posicionado no interior dentro do anel já com a porcelana estratificada; F) Acabamento do disco..... 55

Figura 6 - Impressão residual deixada pelos penetradores: (a) a ponta Berkovich de base triangular usada no teste..... 60

Figura 7 - A) trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vicker (vista superior), sendo que o C representa a distância do centro até a ponta da trinca; B) Impressão residual deixada pelos penetradores: a ponta Vickers de base piramidal usada no teste ..... 63

Figura 8 - Exemplo de imagem de scratch progressivo (Manual de instrução Anton Paar) ..... 64

Figura 9- Teste de flexão biaxial, espécime posicionado submerso em água ..... 67

Figura 10- Dados do Pré Processamento para os 7 grupos simulados ..... 72

|                                                                                                                                                                                                                                             |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 11 - Carregamentos e Fixações utilizados nas simulações.....                                                                                                                                                                         | 72 |
| Figura 12 - Imagem MEV de EDS da amostra ZRIM mostrando a presença de Zircônia, Sílica, Oxigênio .....                                                                                                                                      | 74 |
| Figura 13 EDS do espécime do grupo ZRI evidenciando presença de sílica (setas brancas) no Bulk de Zircônia.....                                                                                                                             | 74 |
| Figura 14 - Difratomogramas de raios X das amostras ZRI e ZR. Zr corresponde a zircônia tetragonal ou cúbica e ZrSi corresponde ao silicato de zircônia $\text{SiZrO}_4$ .....                                                              | 75 |
| Figura 15 - Espectros FT-IR das amostras Zircônia e Zircônia infiltrada as atribuições das bandas estão na tabela 3 .....                                                                                                                   | 77 |
| Figura 16 - Difratomogramas de raios X das amostras de zircônia recobertas com porcelana, com (ZRIF) e sem infiltração (ZRF). Zr corresponde a zircônia tetragonal ou cúbica e L corresponde a leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ) ..... | 79 |
| Figura 17 - Espectros FT-IR das amostras ZRF e ZRIF as atribuições das bandas estão na tabela 3 .....                                                                                                                                       | 80 |

Figura 18- Nanoindentações (método de Oliver, Pharr, 1992) dos espécimes ZR e ZRI, realizada com ponta Berkovich, para determinar: Dureza (H) e Módulo Elástico (E). A) Imagem do espécime do Grupo ZR onde obtivemos:  $H = 13.46 \pm 0.6$  GPa e  $E = 228,40$  GPa e B) Espécime do Grupo ZRI, onde  $H: 14.79 \pm 2.55$  GPa e  $E: 248,22$  GPa..... 83

Figura 19- Indentação Vickers realizadas em uma Zircônia Infiltrada com 5.000 mN, evidenciando trincas (setas vermelhas). Indentação Vickers realizada em uma Zircônia infiltrada com 10.000 mN, evidenciado as trincas (setas vermelhas)..... 84

Figura 20- Corresponde à uma das indentações Vickers realizadas em uma Zircônia com 10.000mN..... 85

Figura 21- Imagem panorâmica do teste *scratch* (*Scratch Map*). Carga 30mN- 30.000mN / 1  $\mu$ m diamante. A seta vermelha indica a direção do *Scratch*. Em Lc1 temos o início da carga crítica que iniciou os cracks. Em Lc2 temos o início das delaminações. A) Imagem ampliada da região onde ocorreram as delaminações (spallation: setas brancas e wedging spallation: setas vermelhas) ..... 87

Figura 22- Imagem panorâmica do *Scratch* Teste (*Scratch Map*) na amostra ZRI. Carga 30mN- 30.000mN / 1  $\mu$ m diamante. A seta vermelha indica a direção do *Scratch*. Em Lc1 temos o

início da carga crítica que iniciou as trincas A) Imagem ampliada do início da trilha do *Scratch*. Observar que não ocorreu nenhuma marcação do indentador B) Imagem ampliada das marcas (cracks) deixadas pelo indentador Rockwell no final da trilha, na amostra de zircônia sem sílica (ZRF), recoberta por porcelana. Nota-se a ausência de delaminação..... 87

Figura 23 - Gráfico de representação da análise de Weibull para os grupos monolíticos (ZR 1,2 e ZRI 1,2) ..... 90

Figura 24 - Gráfico de representação da análise de Weibull para os grupos estratificados (ZRF 1,0 e 1,5 mm e ZRIF 1,0 e 1,5 mm) ..... 90

Figura 25 – Microestrutura das zircônias com e sem infiltração. A) ZR 1,2 mm; B) ZRI 1,2 mm obtida em MEV com magnificação de (7309X); (4000X), respectivamente. As setas indicam a deposição de sílica na superfície da zircônia pelo método sol-gel..... 92

Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 50.000 X das superfícies de Y-TZP sinterizada (A) e Y-TZP sinterizada e infiltrada com sílica (B). Em B, o limite entre os grãos é menor e estes são mais arredondados..... 92

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |    |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Figura 27- Imagem da superfície da porcelana Feldspática VM9, evidenciando os poros e defeitos.....                                                                                                                                                                                                                 | 93 |
| Figura 28 - Imagens A) ZRF 1,5mm; B) ZRIF 1,5 mm. Nota-se uma maior interação da porcelana de cobertura nos grupos sem infiltração (ZRF) .....                                                                                                                                                                      | 93 |
| Figura 29 - Imagens de Amostras dos grupos: A) ZRF 1,0mm; B) 1,0 ZRIF 1,0 mm respectivamente. Aqui também pode-se notar uma maior interação entre a porcelana e a zircônia nos grupos não infiltrados (ZRF) .....                                                                                                   | 94 |
| Figura 30 - Corresponde a uma zircônia (Y-TZP) não infiltrada, com magnificação enfatizando a interface porcelana/zircônia. A seta branca mostra a origem da fratura na zircônia, o círculo mostra poros e a presença de Wake Hackles que indicam a direção de propagação da trinca na porcelana (setas vermelhas). | 95 |
| Figura 31 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica não-infiltrada. Em ambas as imagens, tem-se fraturas essencialmente transgranulares.....                                                                                                                                                             | 96 |
| Figura 32 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica não-infiltrada. A) fratura inter e transgranular; B) fratura dentro da camada de vidro infiltrada.....                                                                                                                                               | 97 |

|                                                                                                                                                  |     |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| Figura 33 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica-infiltrada. Setas vermelhas mostram a trajetória de uma trinca intergranular..... | 98  |
| Figura 34– Análise de coerência da análise de FEA.....                                                                                           | 101 |
| Figura 35- Resultado da máxima tensão principal, na região inferior dos grupos de prova.....                                                     | 102 |

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

|                                                                                                                                                                                                                                                 |    |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Quadro 1- Sequência de queima recomendada pelo fabricante para primeira camada de dentina .....                                                                                                                                                 | 55 |
| Quadro 2 – Grupos Experimentais.....                                                                                                                                                                                                            | 56 |
| Tabela 1 - Valores do módulo de elasticidade E (GPa) e coeficiente de Poisson dos materiais (Aço, Porcelana Feldspática, Zircônia e Zircônia Infiltrada por sílica respectivamente) .....                                                       | 70 |
| Tabela 2 - Composição de porcentagem em massa das cerâmicas do estudo por análise com EDS .....                                                                                                                                                 | 73 |
| Tabela 3 - Atribuição dos picos de absorbância da espectroscopia de FT-IR na região de 540-1350 cm <sup>-1</sup> para amostras ZR, ZRI, ZRF e ZRIF. $\nu$ estiramento T = Si ou Al, R=Na ou K.( Lee, Deventer, 2003; Castro et al., 2005) ..... | 78 |
| Tabela 4 – Comparação dos valores de Módulo Elástico (E), $\pm$ DP encontrados nas amostras, ZR, ZRI, realizadas no Sonelastic®, Nanoindentador (método Olive e Pharr, 1992), e                                                                 |    |

|                                                                                                                                                                                                                                                                                          |    |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| na literatura.....                                                                                                                                                                                                                                                                       | 82 |
| Tabela 5 – Comparação dos valores de Dureza (H), $\pm$ DP encontrados nas amostras, ZR, ZRI, no Nanoindentador (método Olive e Pharr, 1992), e na literatura.....                                                                                                                        | 82 |
| Tabela 6 - Valores da tenacidade à fratura obtidos pelo modelo de Lawn para a amostra Zircônia Infiltrada ZRI e para as de Zircônia ZR.....                                                                                                                                              | 84 |
| Tabela 7 – Valores da carga inicial crítica para início do crack e para início da delaminação da amostra ZRF e ZRIF) .....                                                                                                                                                               | 86 |
| Tabela 8 – Módulo elástico (E), Média de resistência à flexão ( $\sigma$ ) $\pm$ DP, Resistência Característica ( $\sigma\theta$ ), Módulo de Weibull (m) com Intervalo de Confiança para os grupos monolíticos (ZR / ZRI) .....                                                         | 88 |
| Tabela 9 – Módulo elástico (E), Média de resistência à flexão ( $\sigma$ ) $\pm$ DP, Resistência Característica ( $\sigma\theta$ ) e Módulo de Weibull (m) com Intervalo de Confiança (IC) de 95% para os grupos estratificados (ZRF 1,0 mm/ZRFI 1,0 mm /ZRF 1,5 mm / ZRIF 1,5 mm) ..... | 89 |
| Tabela 10- Valores máximos e mínimos de tensão máxima principal e região de incidência do pico máximo.....                                                                                                                                                                               | 99 |

Reis AFN. Efeito da infiltração de sílica pelo método sol-gel na resistência a flexão de bicamadas de porcelana e Y-TZP [dissertação]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2015.

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi infiltrar sílica em uma cerâmica Y-TZP, avaliar seu efeito na resistência à flexão Biaxial, e na união com a porcelana feldspática. Para a análise da resistência à flexão foram confeccionados 180 discos de zircônia, 120 de 0,5mm e 60 com 1,2mm discos (14 mm de diâmetro). 90 discos foram infiltrados com sílica pelo método sol-gel em temperatura ambiente ( $n = 30$ ). A espessura do disco foi de 1,2 mm para os espécimes controle (espécime sem porcelana,  $n = 30$ ). O recobrimento por porcelana feldspática foi de duas espessuras (0,5mm e 1 mm) sobre a zircônia que tinha 0,5 mm. Os espécimes com porcelana foram polidos com lixas de carbetto de silício (SiC) de granulação # 400, 600, 800 e 1200. Obtivemos 6 grupos: dois monolíticos (ZR- Zircônia Monolítica sem infiltração e ZRI- Zircônia Monolítica Infiltrada) (controle) e quatro estratificados: ZRF 1,0 (0,5mm Zircônia coberta com 0,5 mm porcelana), ZRIF 1,0 (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 0,5 mm de porcelana), ZRF 1,5 (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 1,0 mm de porcelana) ZRIF 1,5- Zircônia infiltrada (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 1,0 mm de porcelana). Após o ensaio de flexão biaxial em meio aquoso, foram determinados o módulo de Weibull ( $m$ ) e resistência característica ( $\sigma_0$ ). Os fragmentos foram analisados em EDS, MEV, DRX e FTIR. A Dureza (H) e tenacidade a fratura foram analisadas pela nanoindentação, já o módulo elástico (E) por duas técnicas, nanoindentação e por impulso, e para avaliar a adesão entre a zircônia e a porcelana foi aplicado o Teste de Scratch. Foram modeladas 7 condições experimentais e analisados pelo método por elementos finitos. A zircônia monolítica infiltrada mostrou uma estrutura com grãos arredondados envoltos em uma matriz de sílica, e a presença de zircônia cúbica e tetragonal. O DRX revelou a formação de  $ZrSiO_4$  nos grupos infiltrados. Os grupos monolíticos apresentaram

módulos de Weibull superiores aos dos grupos com porcelana. Com a análise (AEF) não houve diferença entre os grupos com a mesma espessura, já para o grupo recoberto com 0,5 mm de porcelana, os valores de tração e compressão foram maiores. A cerâmica infiltrada apresentou microestrutura diferente, e a adesão da porcelana à zircônia não-infiltrada foi superior à da zircônia infiltrada.

Palavras-chave: Cerâmicas. Sílica gel. Porcelana dentária. Zircônio. Força compressiva. Resistência à tração. Falha de restauração dentária. Coroas. Propriedades químicas. Prótese dentária.

Reis AFN. *Effect of silica infiltration by sol-gel method on the flexural strength of porcelain and Y-TZP bilayers [dissertation].* São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2015.

## **ABSTRACT**

The objective was to infiltrate silica in a Y- TZP ceramics, evaluate its effect on resistance biaxial strenght, and the union with feldspathic porcelain. For the analysis of flexural strength were prepared zirconia discs 180, 120 and 60 of 0.5 mm to 1.2 mm disks (14 mm diameter). 90 discs were infiltrated with silica by the sol-gel method at room temperature ( $n = 30$ ). The thickness of the disk was 1.2 mm for the samples control (no porcelain specimen,  $n = 30$ ). The coating was feldspathic porcelain by two thicknesses (0.5 mm and 1 mm) of zirconia, which had 0.5 mm. Specimens with porcelain were polished with sandpaper silicon carbide (SiC) granulation # 400, 600, 800 and 1200. We obtained six groups: two monolithic (Zr-Zirconia Monolithic without infiltration and ZRI- Zirconia monolithic Infiltrated) (control) and four laminated ZRF 1.0 (0.5 mm zirconia covered with 0.5 mm porcelain), ZRIF 1.0 (0.5 mm infiltrated zirconia covered with 0.5 mm of porcelain), ZRF 1.5 (0.5 mm infiltrated zirconia covered with 1.0 mm of porcelain) ZRIF 1,5-infiltrated Zirconia (0.5 mm infiltrated zirconia covered with 1.0 mm of porcelain). After the biaxial bending test in an aqueous medium were determined Weibull modulus ( $m$ ) and the characteristic strength ( $\sigma\theta$ ). The fragments were analyzed by EDS, SEM, XRD and FTIR. The hardness ( $H$ ) and fracture toughness were analyzed by nanoindentation, since the elastic modulus ( $E$ ) by two techniques, nanoindentation and on impulse, and to evaluate the adhesion between the zirconia and porcelain was applied Scratch Test. 7 experimental conditions were modeled and analyzed by the finite element method. The infiltrated zirconia showed a monolithic structure with rounded grain wrapped in a silica matrix, and the presence of cubic and tetragonal zirconia. The XRD showed the formation of  $ZrSiO_4$  infiltrates in groups. The monolithic modules

*Weibull groups showed superior to porcelain groups. With the analysis (FEA) there was no difference between the groups with the same thickness, for now the group covered with 0.5 mm of porcelain, the tensile and compressive values were higher. The infiltrated ceramic showed different microstructure, and the accession of porcelain to non- infiltrated zirconia was higher than the infiltrated zirconia.*

*Keywords: Ceramics. Silica gel. Dental porcelain. Zirconium. Compressive strength. Tensile strength. Dental restoration failure. Dental crowns. Chemical properties. Dental prosthesis.*

## 1 INTRODUÇÃO

Com a evolução contínua dos materiais dentários e a grande busca pela estética, ocorreu um aumento no uso de próteses cerâmicas livres de metal. Coroas metalo-cerâmicas estão sendo praticamente substituídas por coroas livres de metal; desta forma, com o aumento da demanda e por mais susceptíveis à falhas que aquelas com infraestrutura metálica, as coroas *metal free* são objeto de estudo de pesquisadores, que buscam materiais que tenham propriedades físicas, mecânicas e estéticas superiores, e que as tornem mais duráveis.

As cerâmicas odontológicas exibem resistência à flexão, e tenacidade à fratura de moderada a excelente. Embora estas cerâmicas sejam resistentes à alta temperatura, elas são friáveis, e podem fraturar quando flexionadas ou expostas seguidamente ao calor e ao frio (Anusavice, 2013).

Dentre os materiais mais pesquisados está a zircônia ( $ZrO_2$ ) que, apesar das suas limitações no que diz respeito à estética e adesão (Aboushelib, 2011; Blatz et al., 2003; Ozcan et al., 2008; Pecho et al., 2012) possui ótima resistência mecânica, além de biocompatibilidade e estabilidade no meio bucal (Piconi, Maccauro, 1999).

A zircônia apresenta-se sob três formas alotrópicas:

monoclínica (M), tetragonal (T), e cúbica (C), com propriedades físicas (Módulo de Young) similares às do aço inoxidável. A transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica ( $T \rightarrow M$ ) é um mecanismo de tenacificação, que faz com seja amplamente usada em áreas biomédicas e na engenharia. Essa transformação pode ocorrer por fatores mecânicos e térmicos, podendo ocasionar um aumento de volume em média de 3-4 %, o que gera tensões que impedem ou dificultam a propagação da trinca. A tenacificação ocorre na superfície e/ou na região da trinca, e nesse último caso, para que a trinca se propague, ela precisará ter uma força maior do que a tensão gerada em sua volta (Piconi, Maccauro, 1999).

Mesmo com o advento das zircônias translúcidas, as cerâmicas feldspáticas, que possuem propriedades ópticas semelhantes às do dente natural, ainda são usadas para recobrir a zircônia em regiões onde há maior necessidade de se mimetizar o esmalte dentário (Vichi et al., 2014; Zhang Y, 2014b). Contudo, esses dois materiais apresentam certa incompatibilidade devido a coeficientes de expansão térmica (CET) diferentes que geram tensões residuais que podem levar a fratura precoce do material, além do que, a baixa capacidade da zircônia de conduzir calor e/ou procedimentos rápidos de resfriamento das coroas resultam em maior quantidade de lascamentos das cerâmicas de cobertura (Swain, 2009; Tholey et al., 2011).

Nos sistemas totalmente cerâmicos compostos por dois materiais (porcelana e zircônia) o estresse térmico pode ser gerado tanto pela diferença entre CET do *coping* e da porcelana quanto, pelo gradiente térmico ao longo da porcelana, quando esta passa do estado

viscoelástico para o estado sólido bruscamente, causado por um resfriamento rápido. Isso ocorre quando a temperatura de abertura do forno está acima da temperatura de transição vítrea da porcelana,  $\sim 596\text{ }^{\circ}\text{C}$  (Benetti et al., 2014). Além disso, para os sistemas totalmente cerâmicos com infraestrutura de zircônia esse gradiente é acentuado em camadas espessas de cerâmicas de revestimento, pois aprisionam mais estresses residuais que os tornam mais susceptíveis a trincas e lascamentos (Hsueh et al., 2006; Swain, 2009).

Ainda quando se trata de coroas livres de metal nas quais se tem uma camada com baixa resistência a flexão (porcelana de revestimento em média 90-120 MPa) em comparação com *coping* de zircônia cuja resistência a flexão é maior (900-1200 MPa), as falhas podem ocorrer mesmo em baixas cargas durante a função mastigatória (Christel et al., 1989; Piconi, Maccauro, 1999). Daí a importância de se conhecer e melhorar a resistência à flexão do conjunto zircônia/porcelana.

Zhang e Kim (2010), utilizando uma zircônia infiltrada por vidro com a intenção de melhorar a distribuição de tensões, afirmaram que as propriedades são melhoradas quanto à união às resinas e à corrosão (por causa da presença de sílica do vidro infiltrado), e também em relação às falhas por lascamento, uma vez que a infiltração de sílica permite uma união melhor entre a porcelana e a zircônia. A interação da cerâmica de revestimento com essa camada de vidro também funcionaria como uma camada “graduada”, que diminui a mudança brusca de temperatura e módulos elásticos entre as camadas de zircônia e a porcelana de cobertura (Zhang et al.,

2012a).

Em trabalho preliminar (resultados não publicados), foi realizada a infiltração de sílica pelo método sol-gel em uma zircônia pré-sinterizada comercial, em temperatura ambiente. A infiltração foi bem-sucedida (Figura 1) com esse método simples e de baixo custo. Observou-se a formação de uma camada de sílica sobre a zircônia que, aparentemente, não reduz sua resistência e tenacidade e pode conferir melhor união a cimentos resinosos por torná-la passível de condicionamento com ácido e silanização (Figura 1).

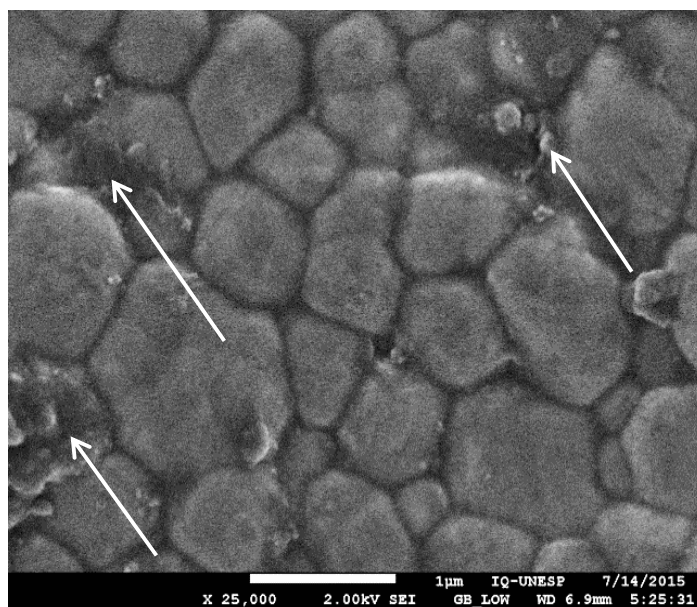


Figura 1 - Fotomicrografia dos grãos de Y-TZP sinterizada e infiltrada com sílica (ZRI). A sílica pode ser vista entre os grãos de zircônia. As setas indicam a deposição do vidro sobre os grãos de zircônia.

A deposição de vidro na superfície da Zircônia tem sido usada sobretudo com a intenção de melhorar a união do cimento resinoso. Aboushelib et al. (2007), demonstraram que a técnica de

condicionamento por infiltração seletiva resultou em ótimos resultados de união ao cimento, mas, nesta técnica, o vidro penetra os espaços entre os grãos de zircônia e depois é removido com ácido e não teria nenhum efeito “protetor” sobre a zircônia, como no método posposto por Zhang e Kim (2010). Outra questão é a temperatura de infiltração que ocorre por volta de 1400 °C (infiltração seletiva) e necessita de equipamentos de alto custo. O método sol-gel estudado pelo presente grupo de pesquisa tem o benefício de ser um processo “frio” e de baixo custo.

Porém, ainda não é conhecido o comportamento de coroas de zircônia infiltradas com sílica pelo método sol-gel com respeito a sua união à cerâmica de cobertura. Com o objetivo de melhorar as características físicas e mecânicas das coroas de zircônia evitando lascamentos e delaminações, este trabalho teve como objetivo avaliar a resistência da zircônia infiltrada com sílica pelo método sol-gel e aderida à porcelana. Além disso, foi testado o efeito da variação da espessura da porcelana aplicada sob a zircônia em relação à resistência à flexão.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

### **2.1 Zircônia como biomaterial na Odontologia**

A zircônia é um material muito utilizado na odontologia por suas excelentes propriedades mecânicas, sendo superior às demais cerâmicas, quanto à resistência à flexão (900-1.200 MPa) e tenacidade à fratura (9-10 MPa m<sup>1/2</sup>), o que a torna mais atraente, com aplicação na área odontológica e médica (Chevalier, 2006; Chevalier et al., 2007; Manicone et al., 2007). Além disso, uma das maiores vantagens da zircônia é a sua biocompatibilidade, e baixo acúmulo de biofilme quando comparada a outros materiais, como o dissilicato de lítio (Rimondini et al., 2002; Chevalier, 2006; Scotti et al., 2007; Bremer et al., 2011).

Encontra-se na natureza em três arranjos cristalinos, sendo que a zircônia pura é monoclinica na temperatura ambiente, e este arranjo é estável até 1.170 °C; acima dessa temperatura ela se transforma em tetragonal (1170 °C até 2370 °C) e cúbica (acima de 2370 °C). Durante o resfriamento uma transformação reversa da fase tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ), pode acontecer, pois a zircônia se encontra “pura”, ou seja, sem óxidos estabilizadores ocasionando um aumento de volume da zircônia que seria o suficiente para ocorrer

uma fratura catastrófica da cerâmica (Chevalier, 2006; Kiliçarslarn et al., 2004). Por essa razão a cerâmica de zircônia passou a ser estabilizada na fase tetragonal em temperatura ambiente com a adição de alguns óxidos como MgO, CaO, ou Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo a zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) a mais popular, por apresentar maiores valores de tenacidade a fratura e consequentemente alta resistência mecânica (Garvie et al., 1975; Denry, Kelly, 2008).

A zircônia possui características interessantes devido ao seu mecanismo de tenacificação por transformação martensítica (Chien et al., 1998; Kelly, Rose, 2002) que ocorre quando a partir de uma carga ou estresse gerado (fratura), trincas se iniciam, levando os grãos tetragonais, a se transformem em monoclinicos ( $t \rightarrow m$ ), dificultando ou impedindo que estas trincas se propaguem, pois ocorre um aumento do volume do material de 3 - 4%, causando tensão de compressão nessa região e aumentando assim sua resistência (Denry, Kelly, 2008; Piconi, Maccauro, 1999). Mas nem toda modificação de fase ( $t \rightarrow m$ ) é devida a cargas; fatores como jateamento com partículas de óxidos de alumínio ou de silício podem promover mudanças na superfície da zircônia e dependem do tamanho da partícula e da pressão utilizada essa mudança pode trazer benefícios ou não para o material (Kosmac et al., 2000; Souza, 2009; Catani-Lorente et al., 2010). Outro fator relevante é a degradação em baixa temperatura (*low temperature degradation- LTD*) da zircônia que, mesmo estabilizada por óxidos, quando exposta por tempo prolongado a umidade em baixas temperaturas, sofre corrosão, que tem como consequência a diminuição significativa da resistência mecânica

(Luthardt et al., 2004; Chevalier et al., 2007; Kim et al., 2009; Kim et al., 2010).

## **2.2 Sistemas zircônia/porcelana e seus desafios**

De acordo com Spear e Holloway (2008), cerâmicas com alta resistência tendem a ser mais opacas. Devido a esta característica, a zircônia precisa ser recoberta por um material mais estético como a porcelana feldspática que, devido ao seu maior conteúdo de vidro, possui propriedades ópticas semelhantes às do dente natural (Conrad et al., 2007).

Porém, devido aos insucessos como delaminações e lascamentos que ocorrem em restaurações de zircônia recobertas por porcelanas (Sailer et al., 2007; Crisp et al., 2008; Swain, 2009; Wolfart et al., 2009; Al-Amleh et al., 2010; Komine et al., 2010; Christensen, Ploeger, 2010; Choi et al., 2011; Sun et al., 2012), pesquisadores investigam as propriedades desse conjunto e métodos para aumentar o sucesso clínico (Baldassarri et al., 2012; Freifrau Von Maltzahn et al., 2014).

Podem-se destacar alguns fatores que estão relacionados à delaminações e lascamentos das coroas de infraestrutura de zircônia cobertas por porcelanas, como: estresse residual do conjunto, processamento laboratorial feito de maneira incorreta, aplicação manual da porcelana com incorporações de

bolhas, espessura do *coping* e da porcelana e geometria *coping*. (Beuer et al., 2009a; Luo, Zhang, 2010; Benetti et al., 2014).

Al-Amleh et al. (2010) mostraram que, clinicamente, as falhas mais recorrentes em coroas livres de metal estão na cerâmica de cobertura, (feldspática) e não nos *copings* de zircônia. Propriedades físicas inferiores das sobreestruturas, somadas a tensões residuais, devido à incompatibilidade térmica destes materiais (De Jager et al., 2005; Benetti et al., 2010) podem levar à fratura precoce da cerâmica de cobertura, e ainda de acordo com De Jager et al. (2005) o ideal seria ter a menor diferença possível entre os coeficientes de expansão térmica das duas cerâmicas.

Sorrentino et al. (2012) realizaram um ensaio clínico onde avaliaram próteses fixas posteriores após cinco anos em função, e constatou-se que houve 100% de sobrevivência, com lascamento em somente 3 restaurações, e apesar do limitado número de *estudos in vivo* com este material, a zircônia parece ser um promissor substituto do metal para a fabricação de próteses de pequena extensão. Na tentativa de melhorar o desempenho dessa união, protocolos de resfriamento lento tem sido preconizados, uma vez que a resistência da porcelana pode ser influenciada pelo gradiente térmico ao longo do material de cobertura, principalmente porque o resfriamento rápido faz com que a superfície da porcelana passe rapidamente do estado viscoelástico para o estado sólido, enquanto seu interior ainda se encontra no estado viscoelástico, resultando em tensões de tração na superfície (Benetti et al., 2014; Göstemeyer et al., 2010; Meira et al., 2013). Além disso, para os sistemas totalmente cerâmicos com

infraestrutura de zircônia esse gradiente é acentuado em camadas espessas de cerâmicas de revestimento, pois aprisionam mais estresses residuais que os tornam mais susceptíveis a trincas e lascamentos (Hsueh et al., 2006; Swain, 2009).

De acordo com Tholey et al. (2011) a geometria da coroa pouco contribuiu na redução das tensões. Já o resfriamento lento reduz os gradientes de temperatura e as tensões residuais da camada de porcelana, minimizando assim as causas de lascamento. Estudos mostram que quanto menor a espessura da porcelana, menor a incorporação de bolhas e maior o suporte para porcelana (Ramos, 2014; Lima et al., 2013; Fleming et al., 2004; De Jager et al., 2005; Silva et al., 2011).

Swain (2009) demonstrou que, quando se aumenta a espessura da porcelana a compressão na superfície exterior das coroas bicamadas pode aumentar. O estudo de Lima et al. (2013) comparou diferentes cerâmicas de cobertura e técnicas de aplicação, bem como a espessura destas cerâmicas, e protocolo de resfriamento. Os autores concluíram que o fator “espessura” foi estatisticamente significativo, ao contrário dos fatores “técnica de processamento” e “protocolo de resfriamento”. Desta forma, estes autores afirmaram que a espessura do laminado de cerâmica tem influência sobre a resistência mecânica do sistema, independentemente da técnica de processamento ou refrigeração.

Al-Amleh et al. (2014) em seu trabalho mostraram que a medida que a espessura da porcelana diminui, juntamente com processo de resfriamento lento, há significativa diminuição do stress

residual no material. No entanto, não houve diferença significativa entre diferentes espessuras de porcelana quando o resfriamento lento foi utilizado, o que levou à conclusão que a taxa de resfriamento e a geometria da coroa tem efeitos diferentes e significativos no stress residual quando se aumenta a espessura da porcelana. O aumento da espessura é apenas crítico durante as taxas de resfriamento rápida, mas não durante as lentas. Isto é porque os gradientes térmicos que influenciam as tensões residuais só surgem em camadas mais espessas. Consequentemente não houve diferenças significativas nas tensões residuais quando se variou a espessura da porcelana em 1 mm, 2 e 3 mm nas cúspides.

Quinn et al. (2010) observaram que a resistência à fratura de porcelana aplicadas sobre infraestruturas metálicas e de zircônia não proporcionaram diferenças na resistência mecânica e na suscetibilidade a delaminações, chegando à conclusão que não se pode somente associar as propriedades mecânica da porcelana às causas das delaminações que ocorrem clinicamente, a não ser que existam falhas entre a zircônia e a porcelana aplicada ou um elevado estresse residual.

### **2.3 Alternativas para minimizar falhas entre zircônia e porcelana**

Formas de aplicação, processamento, contaminação no processo de inclusão da porcelana, bem como pouca irrigação durante o ajuste oclusal também podem influenciar a longevidade do sistema

cerâmico (Luo, Zhang, 2010; Lorente et al., 2010; Eisenburger et al., 2011; Kanat-Ertürk et al., 2014). Sendo assim podemos citar basicamente 3 formas de aplicação da porcelana sobre o *coping* de zircônia: a estratificação, a prensada sobre o *coping*, e a técnica *rapid layer*.

Descrita por Vieira et al. (1995) a técnica de estratificação (pó e líquido) da porcelana, é uma técnica que pode ser afetada pelas etapas da sua confecção, pois pode levar a porosidade devido a erros da proporção pó/líquido (Zhang et al., 2004). Nesta técnica há o processo de sinterização a temperaturas elevadas, que variam de 750 - 900 °C, e um subsequente, resfriamento da peça, isso pode ser feito várias vezes e, embora a temperatura seja mais baixa que a temperatura de sinterização da zircônia, o aquecimento pode influenciar o coping de zircônia de uma maneira ainda desconhecida. (Quinn et al., 2003; Oilo et al., 2008; Chevalier, Gremillard, 2009; Benetti et al., 2010).

Beuer et al. (2009a) analisaram o comportamento clínico de 21 PPFs utilizando a técnica prensada, autores não observaram fraturas da porcelana, e segundo estes, a explicação da ausência de fraturas deve-se ao uso da utilização da técnica de prensagem, por se tratar de uma técnica mais controlada, com menor incorporação de bolhas (melhora das propriedades mecânicas) e consequentemente, diminui as chances de fratura da porcelana. Entretanto neste mesmo ano os autores (Beuer et al., 2009b) tiveram como objeto de seus estudos a resistência à fratura de 3 técnicas de aplicação de porcelana (estratificada, injetada, e CAD/CAM) sendo

que a executada em CAD/CAM (Zircônia e Dissilicato de Lítio de cobertura) obteve um aumento da estabilidade mecânica o que melhorou a confiabilidade clínica ,enquanto as outras duas técnicas não apresentaram diferenças significativas.

Costa et al. (2014) também usaram a técnica recentemente introduzida para confecção de sistemas livres de metal denominada *rapid layer*, onde 2 peças são usinadas em CAD/CAM na qual uma corresponde ao *coping* (zircônia) e a outra a cobertura (porcelana). O objetivo do estudo foi avaliar se essa nova técnica que envolve a tecnologia CAD/CAM resultaria em menos tensões executadas em “*rapid layer*” ou nas “estratificadas convencionalmente“, e concluíram que a cimentação adesiva entre as peças pareceu diminuir a tensão entre as “camadas” cerâmicas (Y-TZP e a Porcelana) quando comparada com as demais técnicas.

Ainda no intuito de minimizar as falhas, outros fatores podem ser considerados, tais como a mudança na superfície do material. Aboushelib et al. (2006) concluíram que a aplicação de *liners* melhorou a ligação entre porcelana e zircônia em alguns casos. No entanto, Benetti et al. (2011) afirmaram que a aplicação de *liner* na superfície não apresentou efeito significativo, ao contrário da espessura da porcelana, no que se refere à resistência à flexão e modo de falha do sistema cerâmico.

Wattanasirmit et al. (2015) encontraram resultados satisfatórios de melhora na “ligação” entre a porcelana de revestimento e a zircônia após o revestimento com *liner* de dissilicato de lítio. Entre as melhoras estão a influência do *liner* no controle da

temperatura da porcelana (principalmente na primeira queima) que possui grande influência no comportamento na superfície da infraestrutura de zircônia, além de formar forte ligação por difusão entre cerâmica vítrea de revestimento e a zircônia (infraestrutura), e uma boa coesão entre o *liner* e a porcelana.

Alternativas estão sendo propostas para substituir as restaurações de zircônia recobertas com porcelana. Dentre elas estão as restaurações monolíticas, por serem biocompatíveis, “relativamente estéticas” e com alta resistência a falhas e fraturas. A principal vantagem dessa coroa é a ausência de delaminações e lascamentos já que não são recobertas com outro material, e possuem maior resistência mesmo se for usada em pequenos espaços interoclusais (Preis et al., 2012).

Beuer et al. (2012) analisaram o comportamento de coroas monolíticas, onde avaliaram vários fatores dentre eles propriedades mecânicas (capacidade de suportar tensões), desgaste, e transmissão de luz. Utilizaram como controle coroas bicamadas estratificadas com porcelana e infraestruturas de zircônia confeccionadas em CAD/CAM.

A grande preocupação em relação ao uso desse tipo de coroa é o desgaste do dente natural (antagonista) e a estética. Porém autores que avaliaram o comportamento de coroas monolíticas, afirmaram que coroas polidas proporcionaram um desgaste menor do que a convencional (estratificada com porcelana) e as glazeadas (Jung et al., 2010; Preis et al., 2012). E em relação a estética, não deixando de lado a resistência, Zhang et al. (2013) buscaram analisar em seus

experimentos a hipótese de que coroas monolíticas poderiam ter as duas propriedades combinadas, evitando assim os inconvenientes das coroas tradicionais (delaminações e lascamentos). Foram usados três materiais: zircônia, zircônia infiltrada por vidro (Zhang, Ma , 2009), e dissilicato de lítio. A partir de seus resultados pode-se concluir que a zircônia monolítica demonstrou maiores resistência à flexão em relação às estratificadas, validando a primeira hipótese, e também maior resistência a falhas do que o dissilicato de lítio, porém possuem menos estética, mesmo no caso da zircônia infiltrada por vidro. Mesmo ainda havendo a necessidade de aprofundamento nas pesquisas os autores acreditam, que com o recente desenvolvimento de técnicas de infiltração e sinterização, os sistemas à base de zircônia estão sendo produzidos com mais estética (translucidez) sinalizando um futuro promissor para as próteses monolítica, com estética e durabilidade combinadas.

## **2.4 Infiltração de sílica na zircônia e composição de materiais graduados**

O lascamento ou delaminação das porcelanas de cobertura podem ser substancialmente mitigadas por meio do controle do módulo elástico na superfície cerâmica. Isso é feito com a infiltração de materiais na zircônia (Zhang, Kim, 2010; Aboushelib, 2011), que causa a diminuição do modulo elástico na superfície.

Os materiais infiltrados acabam por ter características diferentes de seus homólogos. Assim, são chamados de materiais “graduados”. Essas mudanças na composição de materiais são particularmente importantes nas superfícies ou nas interfaces entre materiais diferentes, pois é onde a falha ocorre comumente. Dentre as vantagens dos materiais graduados cita-se: melhor desempenho das propriedades mecânicas do material e distribuição melhor de tensões térmicas entre materiais, evitando assim a presença de tensões em locais críticos, ocasionando a redução de deformações, e fraturas. Pode-se notar que sistemas biológicos (dentes, ossos, conchas) são compostos de “camadas” de dureza e módulo elástico diferentes, o que os tornam mais resistentes. Nos materiais graduados também há redução das concentrações de tensões através de transições suaves entre as camadas, que melhoram a ligação interfacial entre materiais diferentes sendo este fator de extrema importância não só para odontologia como também para engenharia (Zhang, 2014a).

Zhang e Ma (2009) afirmaram que a infiltração da zircônia pode ser feita com um material que apresente coeficiente de expansão térmica e razão de Poisson similar à zircônia, o que irá produzir gradiente controlado na superfície, sem acúmulo de estresse residual. A infiltração de vidro, proposta por estes autores, atendeu a estas características e resultou em maior resistência que a zircônia pura.

Além de melhorar as propriedades da zircônia, a infiltração melhorou a união com a porcelana. Um estudo recente (Zhang et al., 2012a), avaliou as falhas do sistema cerâmico quando

zircônia infiltrada por vidro foi utilizada, comparando-a com zircônia sem infiltração. Os resultados confirmaram que a resistência ao lascamento foi quatro vezes maior quando a zircônia infiltrada foi utilizada, em comparação a não-infiltrada.

Em outro estudo Zhang et al. (2012b) demonstraram que materiais infiltrados podem ser produzidos com infiltração de vidro com baixo módulo elástico em zircônia ou alumina. Estes materiais exibiram propriedades mecânicas 20% a 50% superiores, quando comparados com os mesmos materiais sem infiltração.

Chai et al. (2014) avaliaram a trajetória das fraturas de uma fina camada de porcelana unida à zircônia graduada com e sem um ligante de vidro. Os resultados mostraram que os grupos de zircônia graduada não sofreram delaminação e resistiram a maiores tensões para fratura, mostrando que esse material pode minimizar os problemas de delaminação observados clinicamente.

Liu et al. (2015) também avaliaram as propriedades de união entre porcelana de cobertura e zircônia 'graduada' (infiltrada), além das análises com difração de raios-X (DRX), módulo elástico e a dureza, por meio de nanoindentações. Os autores afirmaram que a resistência ao cisalhamento dos sistemas no qual a zircônia foi infiltrada foi estatisticamente superior ao da zircônia sem infiltração (24,3 MPa x 9,22 MPa).

Pesquisadores em busca de materiais com maior resistência à flexão demonstraram que uma estrutura graduada pode aumentar de forma eficaz a resistência à flexão de Y-TZP / porcelana. E com isso desenvolveram uma técnica relativamente nova (já usada

em outros ramos da indústria) para ser usada em materiais cerâmicos de uso odontológico (Munir et al., 2006; Hungría et al., 2009). Essa “nova” técnica permite que a sinterização ocorra em temperaturas mais baixas e tempos mais curtos quando comparado com as convencionais, tendo como vantagens segundo os autores a fabricação de compósitos e materiais graduados como Y-TZP/porcelanas de alta fusão as quais possuem resistência à flexão comprovada e alta confiabilidade (Tokita, 2010; Tsukada et al., 2014).

Samodurova et al. (2015) diferente de outros autores (Zhang et al., 2012a) investigaram o efeito da co-dopagem (infiltração) de alumina e sílica na resistência ao envelhecimento da 3Y-TZP. Para avaliar o efeito da sílica e da alumina individualmente foram feitas amostras distintas de 3Y-TZP que eram livres de alumina, sendo algumas infiltradas em solução sol-gel de sílica. Após sinterizadas e envelhecidas as amostras foram avaliadas, e os resultados mostraram que a alumina e / ou sílica em menores adições não alteraram drasticamente os tamanhos de grão, ou propriedades mecânicas da 3Y-TZP, porém reduziu bastante a degradação pelo envelhecimento. Porém os 2 dopantes (sílica e alumina) funcionaram de maneira diferente de acordo com os autores. Um fato bastante importante relatado pelos autores é que a infiltração por sol gel de sílica reduziu tensões internas da 3Y-TZP. Estes dois aditivos, evidentemente, possuem mecanismos diferentes associados com a desaceleração do fenômeno da degradação em baixa temperatura (*low temperature degradation* - LTD) da 3Y-TZP, mas a sua combinação

aumenta a resistência ao envelhecimento, sem reduzir a resistência à fratura desta cerâmica.

Ao se considerar a literatura pertinente ao tema “infiltração de solução de sol-gel de sílica em superfícies cerâmicas”, percebe-se não haver dados suficientes sobre o assunto. Dessa forma, o presente estudo se preocupou em avaliar a zircônia infiltrada por esse método e seu comportamento após estratificação com porcelana de cobertura.

### 3 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral do presente estudo foi caracterizar o comportamento dos discos de Zircônia Y-TZP infiltrados por sílica pelo método sol-gel com análise da resistência à flexão biaxial, MEV, EDS, DRX, FTIR e análise fractográfica. Também foi feita caracterização do filme de sílica sobre a zircônia com nanoindentação e Teste *Scratch* (teste de riscamento). Além de tenacidade à fratura do novo material. Por último, foi feita uma Análise Estática Estrutural com Elementos Finitos (FEA).

As hipóteses em estudo foram:

- a) a zircônia monolítica e infiltrada apresenta maior resistência à flexão e menor dispersão dos dados (maior módulo de Weibull) que a zircônia pura;
- b) a zircônia infiltrada e coberta com uma camada mais fina de porcelana apresenta maiores valores de resistência, com menos dispersão dos dados que a zircônia estratificada com camada mais espessa.

## **4 MATERIAL E MÉTODOS**

### **4.1 Preparação dos discos de zircônia**

Os blocos cerâmicos de zircônia (Vita InCeramYZ, Vita Zahnfabrik, Alemanha) foram lixados na forma pré-sinterizada, através de desgaste das laterais, até a obtenção de um cilindro de 18 mm de diâmetro com uma lixa de SiC (#120 e #180). Após, uma das extremidades do cilindro foi fixada a uma máquina da corte (ISOMET 1000, Buehler, Illinois, EUA) e o cilindro foi cortado em discos sob refrigeração. Os discos foram regularizados em lixas de SiC (#1200), para remoção de irregularidades periféricas inerentes ao corte. (Figura 2). Segundo a norma ISO 6872, os discos tiveram dimensões 20% maiores para compensar a contração de sinterização.

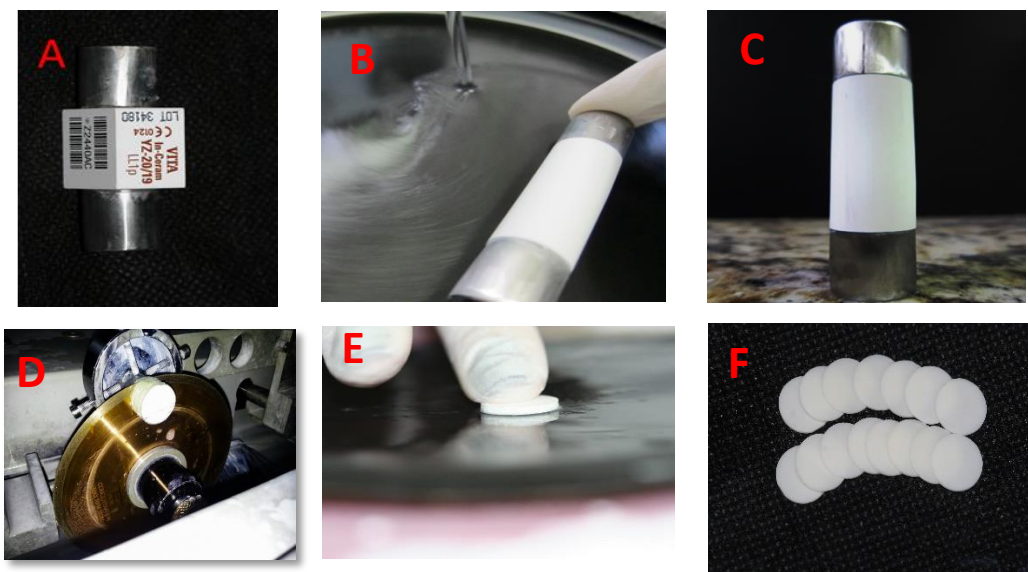


Figura 2 - Etapas para confecção dos discos de zircônia. A) Bloco de Zircônia; B) Arredondamento do bloco com dispositivo de 15 mm de metal; C) Cilindro pronto; D) obtenção dos discos em máquina cortadora; E) Polimento dos discos; F) Discos sinterizados.

Foram produzidos 180 discos. Sendo 60 discos monolíticos na espessura de 1,2 mm, e os outros 120 na espessura de 0,5 mm com 12 mm de diâmetro. Foram infiltrados por sílica 90 discos antes da sinterização. Segue a seguir a distribuição dos espécimes nos grupos (Figura 3).

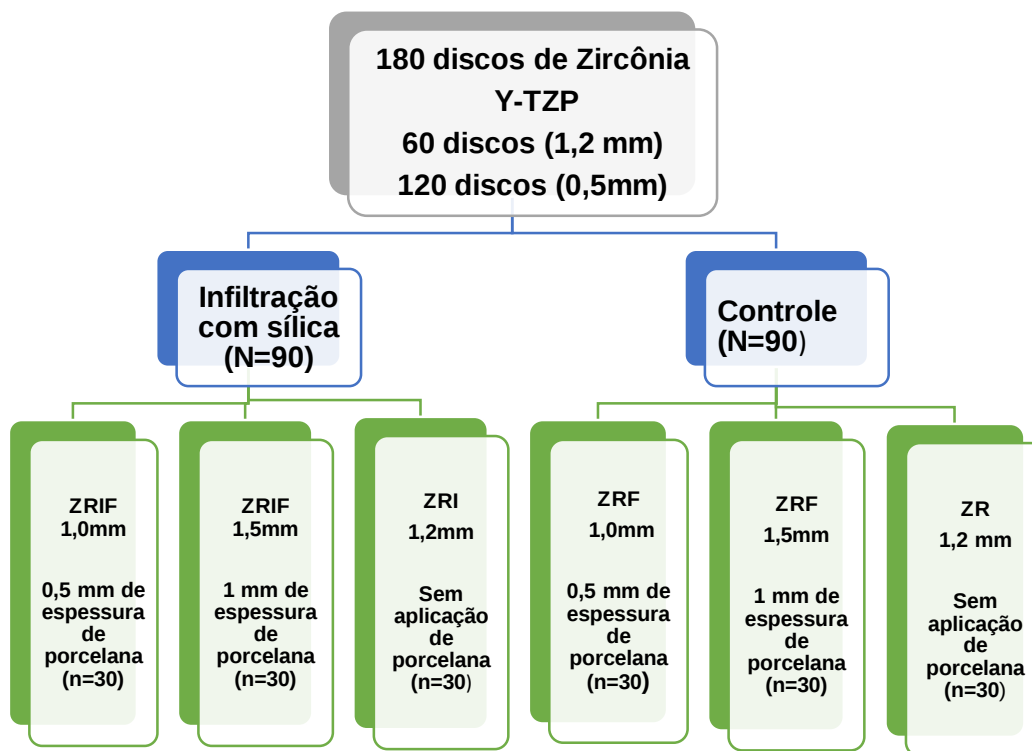


Figura 3 – Distribuição dos espécimes nos grupos.

A sinterização foi realizada no forno específico (Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha) cujo ciclo de queima executado, indicado pelo fabricante, segue a programação: tempo de elevação – 1 h; temperatura final - 1530 °C; tempo de espera – 2 h; temperatura de resfriamento na qual pode-se baixar a bandeja dentro do forno – 400 °C. Após a sinterização, os discos de zircônia apresentaram espessura de 1,2 mm, e 0,5 mm.

Foi realizada análise dos módulos de elasticidade da zircônia (Vita InCeramYZ, Vita Zahnfabrik, Alemanha) infiltrada, e não infiltrada. Para isto, os blocos de zircônia foram cortados em máquina da corte (ISOMET 1000, Buehler, Illinois, EUA). Foram obtidas barras nas dimensões de 40 x 10 x 2 mm. As barras foram individualmente posicionadas no equipamento Sonelastic® (Atcp Engenharia Física, São Carlos) que utiliza um método não destrutivo, dinâmico, através da técnica pela excitação por impulso. O módulo elástico foi calculado à partir do som emitido pela amostra após receber pequeno estímulo mecânico. Neste caso, a resposta acústica por meio das frequências naturais de vibração é proporcional ao módulo elástico (ASTM E1876-09). As médias e desvio-padrão dos dados de módulo de elasticidade obtidos foram: Zircônia Infiltrada =  $223,03 \pm 17,14$  GPa; e não infiltrada =  $218 \pm 11,08$  GPa.

#### **4.2 Preparação do ácido silícico para as amostras infiltradas**

O ácido silícico (sol de sílica) foi obtido por passagem de metassilicato de sódio ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ) em solução aquosa (10% m/m) através de uma resina de troca iônica (IR120 – Rohm and Haas).

Foi adicionado uma resina de troca iônica em solução de 2 mol/L ácido nítrico, em quantidade suficiente para cobri-la. Após um período de tempo de 24 h, a resina foi lavada com água destilada até o pH do filtrado atingir o pH da água de lavagem, medido com

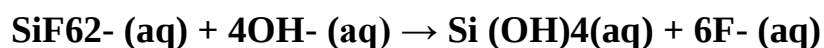
papel indicador. Em seguida, foi realizado um teste qualitativo da presença de sódio (teste de chama). Com o resultado desse teste negativo, a resina ficou em condições de ser utilizada.

Após a utilização da resina, esta foi tratada com uma solução aquosa de hidróxido de sódio 3 mols/L, em quantidade suficiente para cobri-la totalmente por 24 h. A seguir, ela foi lavada com água destilada, até que o pH da água sobrenadante ser o mesmo da água de lavagem. Após esta etapa, a resina foi tratada com uma solução de ácido nítrico 2 mols/L e armazenada, ficando então em condições para ser novamente utilizada.

Para a preparação do sol com a composição estequiométrica da zirconita foi necessário conhecer a concentração de silício do ácido obtido após a passagem do metassilicato de sódio pela resina. Este teor foi determinado através da titulação do ácido silícico com hidróxido de sódio padronizado. A solução de hidróxido de sódio foi preparada a partir de pastilhas de NaOH, e sua padronização foi feita com o biftalato de potássio.

Para determinar a concentração de silício, foram retiradas duas alíquotas de 10 ml do ácido silícico, e, para cada uma delas, o procedimento, descrito a seguir, foi realizado: foi adicionado uma solução de 3 g de NaF dissolvidos em 20 ml de água destilada, e, após a dissolução, foram adicionadas 33 gotas de HF e 40 gotas do coquetel de indicadores composto por fenolftaleína, na concentração 0,1% (m/m), azul de bromotimol, na concentração 0,2% (m/m), etanol e água destilada. Com o uso de uma bureta preenchida com a solução de hidróxido de sódio padronizada de concentração próxima a 3

mol/L, foram adicionadas algumas gotas da solução até obter-se uma coloração azul-esverdeado. A seguir foram adicionados 200 ml de água destilada em ebulição. O volume de NaOH gasto foi anotado e a titulação prosseguiu até que a solução se apresenta uma coloração de azul intenso. A variação do volume de NaOH gasto foi utilizada para a determinação da concentração de silício, pois sabe-se que a titulação ocorre segundo a reação química:



Os discos de zircônia 3Y-TZP ficaram cinco dias na solução. Após esse tempo os corpos cerâmicos foram retirados das soluções e colocados em uma estufa a 100 °C por dois dias. Depois que ocorreu a secagem as amostras foram sinterizadas a 1530 °C por 2 h.

### 4.3 Estratificação da porcelana

Em uma placa de vidro, o pó e o líquido modelador da cerâmica feldspática Vita VM9 (Vita Zahnfabrik, BadSackingen, Alemanha) foram misturados e condensados sobre o disco de zircônia com a utilização de um dispositivo confeccionado com a finalidade de padronizar as espessuras de 0,5 mm e 1,0 mm de porcelana (Figuras 4 e 5). A sinterização da cerâmica foi realizada no forno Vita Vacumat 6000 MP de acordo com a recomendação do fabricante. Cada

incremento de porcelana colocado sobre o disco teve dimensão 12% maiores para compensar a contração de sinterização da porcelana. O ciclo de queima da cerâmica VM9 está descrito a seguir (Quadro 1).

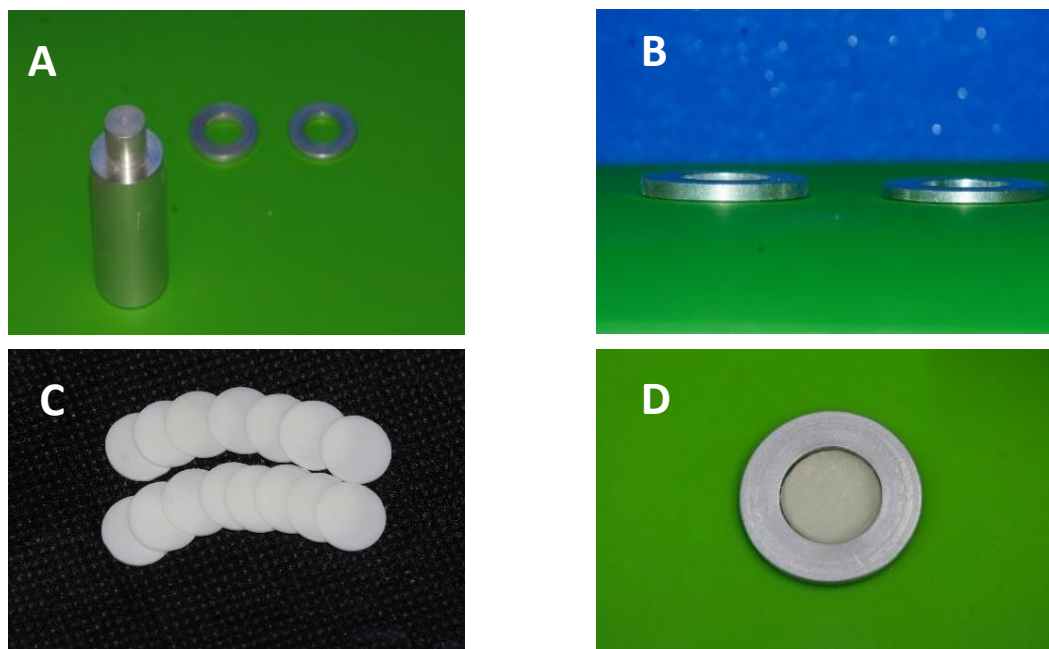


Figura 4 - Dispositivo confeccionado para realização do trabalho. A) Dispositivo e 2 anéis; B) Imagem dos dois anéis usados com diferentes espessuras; C) Discos de zircônia infiltrados por sol-gel, e não infiltrados com espessura de 0,5 mm; D) Disco de Zircônia (0,5 mm) posicionado em um dos anéis (função nesse momento foi padronizar a espessura e ajudar na condensação, para se evitar bolhas).

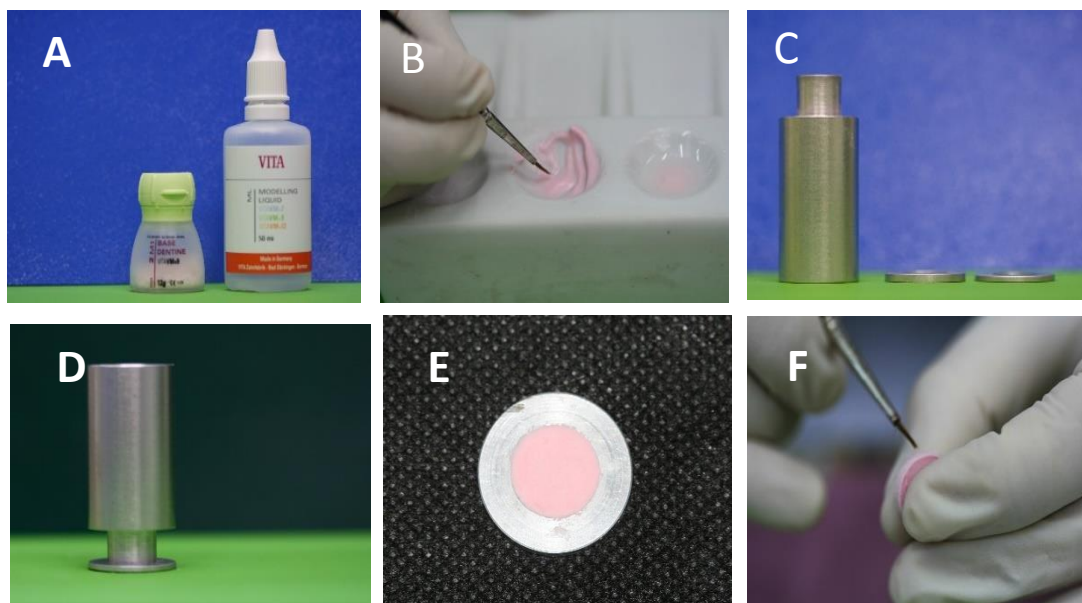


Figura 5 - A) Porcelana Feldspática VM 9 (Vita Zahnfabrik) utilizada para estratificação; B) Pó e líquido sendo homogeneizados em placa de vidro; C) Dispositivo (vista frontal); D) Dispositivo em posição ajudando a condensar a porcelana; E) Disco posicionado no interior dentro do anel já com a porcelana estratificada; F) Acabamento do disco.

Quadro 1- Sequência de queima recomendada pelo fabricante para primeira camada de dentina cerâmica VM9 Vita Zahnfabrik, BadSackingen, Alemanha.

|                                                                                   |      |
|-----------------------------------------------------------------------------------|------|
| <b>Temperatura inicial (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>                        | 500  |
| <b>Tempo na temperatura inicial (min)</b>                                         | 6,00 |
| <b>Tempo de elevação da temperatura (min)</b>                                     | 7,27 |
| <b>Taxa de elevação da temperatura (<math>^{\circ}\text{C}/\text{min}</math>)</b> | 55   |
| <b>Temperatura final (<math>^{\circ}\text{C}</math>)</b>                          | 910  |
| <b>Tempo na temperatura final (min)</b>                                           | 1,00 |
| <b>Tempo sob vácuo (min)</b>                                                      | 7,27 |

Os espécimes foram então polidos em lixas de sic #

400, 600, 800 e 1200 até atingir-se a camada de porcelana na espessura desejada: 1,0 ou 1,5 mm. Obtivemos 6 grupos: 2 monolíticos (controle), e 4 estratificados. Grupos monolíticos: ZR (Zircônia Monolítica sem infiltração), ZRI (Zircônia Monolítica Infiltrada). Grupos estratificados: ZRF 1,0 (0,5mm Zircônia coberta com 0,5mm porcelana), ZRIF 1,0 (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 0,5mm de porcelana), ZRF 1,5 (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 1,0 mm de porcelana) ZRIF 1,5- Zircônia infiltrada (0,5 mm Zircônia infiltrada coberta com 1,0mm de porcelana). Vide quadro à seguir.

Quadro 1 – Grupos Experimentais

| <b>Grupos n= 30</b> | <b>Composição</b>               |
|---------------------|---------------------------------|
| ZR                  | 1,2 mm Zr monolítica            |
| ZRI                 | 1,2 mm Zr monolítica infiltrada |
| ZRF 1,0             | 0.5mm Zr + 0.5mm Porcelana      |
| ZRIF1,5             | 0.5mm Zr inf+ 1.0mm Porcelana   |
| ZRF 1,0             | 0.5mm Zr + 0.5mm Porcelana      |
| ZRIF1,5             | 0.5mm Zr inf+ 1.0mm Porcelana   |

#### 4.4 Metodologia de análise DRX, FT-IR e EDS

Para a melhor compreensão das ligações formadas durante a síntese da zircônia infiltrada e a interação química da superfície da zircônia com a porcelana de cobertura, foram realizadas análises de difração de raios-X (DRX) e espectroscopia vibracional no infravermelho (FT-IR).

Todas as análises foram feitas com radiação CuK com comprimento de onda  $\lambda_{Cu} = 0,15418$  nm no intervalo ( $2\theta$ ) entre  $10^\circ$  e  $100^\circ$ , velocidade de varredura de  $2^\circ \text{ min}^{-1}$ , tensão de 40 kV e corrente de 20 mA. As fases cristalinas foram identificadas comparando-se os resultados experimentais dos espectros de difração com as fichas padrões do banco de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic crystal structure).

Na difração de raios-X foi utilizado um equipamento Philips PW1830/1840. As atribuições foram feitas com a ajuda do programa HighScore. Estas análises foram realizadas no Laboratório Associado de Sensores e Materiais / Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – LAS/INPE. Os espectros de infravermelho foram obtidos em um Espectrofotômetro FTIR (Frontier Perkin Elmer) usando a técnica FT-IR de reflexão (UATR) no Laboratório de Dentística Restauradora São José dos Campos (UNESP).

Para realização de análise química dos microconstituintes (EDS), utilizamos um espectrômetro por dispersão

de energia (Bruker Nano GmbH 410, Berlin, Alemanha) associado ao software Espirit 1.9 (Bruker, Berlin, Alemanha), acoplado ao MEV.

## **4.5 Caracterização mecânica por indentação instrumentada**

### **4.5.1 Dureza e módulo de elasticidade**

Essa análise foi realizada para obtenção da dureza e módulo de elasticidade da zircônia (ZR), da zircônia infiltrada (ZRI), e do filme de sílica depositado na superfície da zircônia.

Foi realizada medição de dureza (H) e de módulo de Young (E) contínua no aparelho (Nanoindentador NHT<sub>2</sub>, Anton Paar) no laboratório IEAv-EFO-Prédio C Laboratório de Laser de CO<sub>2</sub>. As indentações foram visualizadas por um microscópio ótico (Nikon Eclipse L150) para os grupos ZR, ZRI.

A determinação da Dureza (H) e módulo de Young (E) foram feitos de acordo com o método de Oliver e Pharr 1992, 2004.

Foram realizados os testes nas amostras monolíticas puras e infiltradas. Elas foram polidas no equipamento Calowear (CAW) Anton Paar, com esfera de 30 mm e diamante em suspensão com 1/4  $\mu\text{m}$  durante 3 s.

Foi utilizado um penetrador de diamante Berkovich com número de série B-Q47 para fazer as nanoindentações nos materiais.

Foram utilizados nas amostras 10 Hz de frequência de ressonância e cargas de 0,40 mN a 200 mN. Houve a monitorização continua da carga, e da profundidade durante todo carregamento e descarregamento da ponta na amostra pelo computador.

Durante o ciclo de indentação foi utilizado o tempo de 15 s (tempo para carregamento), 15 s (tempo para descarregamento) sendo que, entre o ciclo de carregamento e de descarregamento, a carga foi mantida constante por um período de 10s. A profundidade para as endentações foi de 10% da espessura do filme infiltrado, ou seja, 0,6 $\mu$ m, pois a profundidade máxima de indentação não deverá ultrapassar os 10% da espessura do revestimento (Benegra, 2005), para evitar o efeito do substrato nos resultados das propriedades mecânicas, principalmente quando o revestimento apresenta uma dureza superior à do substrato. Aproximadamente 9 indentações foram feitas respectivamente para se fazer o cálculo da média estatística de valores de dureza (H) e módulo de elasticidade (E).

Foi utilizado Poisson de 0,30 para os espécimes ZR não infiltrados por sílica, e 0,26 para os espécimes ZRI, valores estes obtidos no Sonelastic ® descrito anteriormente no capítulo 4.1.

Na figura 6 é mostrada a impressão da ponta BerKovich que possui a forma geométrica triangular de base triangular e possui três faces. O ângulo formado entre eixo da

pirâmide com as faces é de  $65^{\circ} 27'$ . A dureza Berkovich é conhecida como  $H_B$  é usada em nanoindentações.



Figura 6 - Impressão residual deixada pelos penetradores: (a) a ponta Berkovich de base triangular usada no teste.

#### 4.5.2 Tenacidade à fratura

Essa análise foi realizada para a comparar os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) entre uma zircônia (ZR) e zircônia infiltrada (ZRI).

Para o estudo da tenacidade à fratura foram realizadas 6 indentações separadas entre uma distância de  $100\mu\text{m}$ . Duas amostras (uma de cada grupo monolítico ZR e ZRI) foram selecionadas para o estudo da tenacidade à fratura e análise das morfologias de trincas. Também foi realizado o polimento com na área à ser indentada equipamento Calowear (CAW) Anton Paar, com esfera de 30 mm e diamante em suspensão com  $1/4\mu\text{m}$  durante 3 s.

As amostras foram limpas antes do teste com álcool isopropílico. Durante o ciclo de indentação foi utilizado o tempo de 20

s para o carregamento, 20 s para o descarregamento, sendo que, entre o ciclo de carregamento e de descarregamento, a carga foi mantida constante por um período de 10 s. Aproximadamente seis indentações por amostra foram realizadas, a fim de se obter valor de dureza, módulo elástico e de formação de fissuras.

Essa análise foi realizada através da aplicação da técnica de Microindentação padrão Vickers. Para realizar as indentações foi usado um penetrador de diamante Vickers com número de série V-J 09 com geometria piramidal, com a presença de quatro arestas e ângulos de  $136^\circ$  entre faces opostas. Sendo esta ponta a mais indicada para materiais cerâmicos (Figura 7).

O aparelho utilizado foi o aparelho (MCT - Micro Combi Tester Anton Paar) e as indentações foram visualizadas por um microscópio ótico (Nikon Eclipse L150), com um aumento de 50 vezes.

Foram utilizados 10 Hz de frequência de ressonância e cargas de 5.000 mN e 10.000 mN para as amostras infiltradas (ZRI), e 10.000 mN para as amostras de zircônia “pura” (ZR). Houve a monitorização continua da carga, e da profundidade durante todo carregamento e descarregamento da ponta na amostra pelo computador.

Para medir o tamanho das trincas, foi usada uma ferramenta do microindentador CSM, (MCT - Micro Combi Tester Anton Paar) que permite selecionar dois pontos da imagem e traçar uma reta entre eles, levando-se em consideração o valor da sua maior

extensão. Essa medida é obtida a partir do centro da indentação até seu termino (Figura 7).

Para o cálculo da tenacidade à fratura pela técnica de microindentação empregou-se os seguintes parâmetros do material: módulo de elasticidade, dureza e tamanhos da impressão e da trinca, cujo valor é medido a partir do centro da impressão até a ponta da trinca.

A tenacidade à fratura foi calculada utilizando o modelo para o método das trincas radiais, o modelo desenvolvido por Lawn e colaboradores (Anstis et al., 1981; Lawn ,1995; Marshall, Lawn, 1986).

A equação está apresentada a seguir:

$$K_{IC} = 0,016 (E/H)^{1/2} \times P/C^{3/2}$$

Sendo que  $K_{IC}$  = tenacidade;  $E$  = módulo de elasticidade (GPa);  $P$  = força aplicada (mN);  $H$  = dureza Vickers (GPa);  $C$  = maior extensão lateral da fissura.

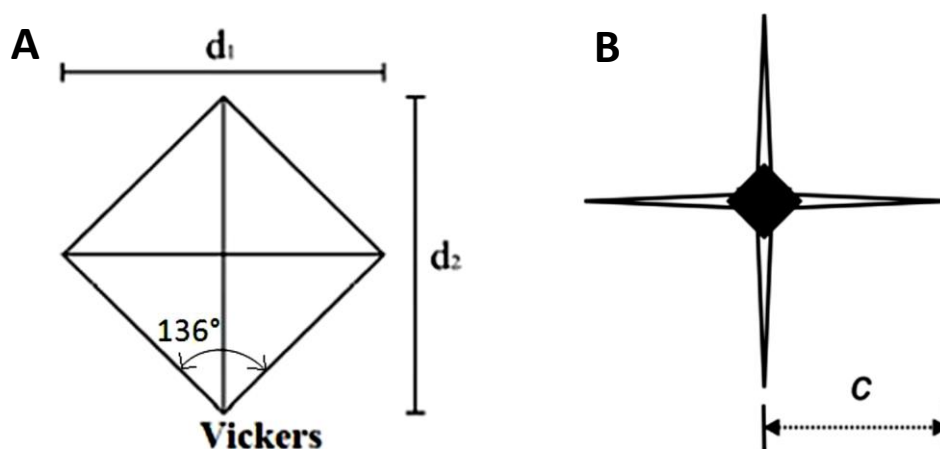


Figura 7- A) trincas radiais geradas nos cantos da impressão deixada pelo penetrador Vicker (vista superior), sendo que o **C** representa a distância do centro até a ponta da trinca; B) Impressão residual deixada pelos penetradores: a ponta *Vickers* de base piramidal usada no teste.

#### 4.6 Micro Scratch Teste (MST)

Duas amostras de Zircônia (0,5 mm) uma revestida por sílica (6  $\mu\text{m}$ ) outra sem sílica, ambas estratificadas com uma camada de porcelana de cerca de 100  $\mu\text{m}$  (0,1 mm), foram testadas, a fim de comparar a resistência ao risco da película e a aderência da película sobre o substrato infiltrado e não infiltrado.

Este teste foi realizado para analisar o quanto a porcelana aderiu na superfície de uma zircônia infiltrada e sem infiltração, pois o mesmo permite avaliar as propriedades mecânicas de revestimentos e filmes finos (adesão e resistência a riscamento).

Sabe-se que a carga crítica determinada pelo *scracht* é amplamente considerada quando se trata da aderência de um revestimento, e ela depende do sistema de revestimento do substrato que será medido (Steinmann et al.,1987).

O aparelho utilizado foi o Micro *Scratch* Tester (MST), CSM- Intrumental- Antoon Paar. As imagens foram visualizadas por um microscópio ótico (Nikon Eclipse L150). Os testes foram realizados no laboratório IEAv-EFO-Prédio C Laboratório de Laser de CO<sub>2</sub>. O tipo do *Scracht* teste realizado foi o progressivo (Figura 8), de acordo com a ASTM C1624 (Força de adesão de Revestimentos Cerâmicos, utilizando Teste de *Scratch*).

O tipo do indentador foi o Rockwell, de diamante e raio 1 $\mu$ m. A carga inicial utilizada foi de 30 mN e a final 30.000 mN. A pressão hertziana aplicada sobre a amostra foi de 30 HZ.

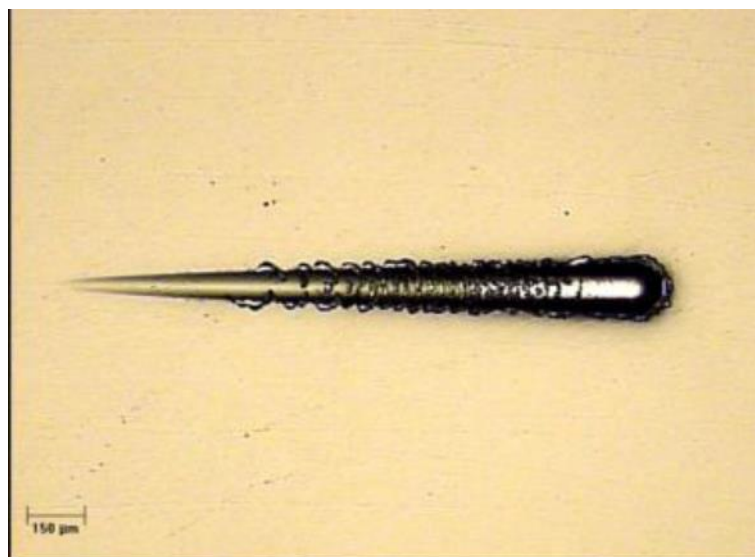


Figura 8- Exemplo de imagem de *scratch* progressivo (Manual de instrução Anton Paar).

#### 4.7 Ensaio de resistência à flexão biaxial e análise estatística (Weibull)

O objetivo desse ensaio foi caracterizar o comportamento dos discos de Zircônia Y-TZP infiltrados por sílica pelo método sol-gel sob flexão biaxial através da análise Weibull.

Para determinação da resistência à flexão, a amostra foi posicionada em uma base circular metálica com três esferas de 3,2 mm de diâmetro, equidistantes uma da outra, formando um plano (ISO 6872). Uma ponta romba de 1,6 mm de diâmetro foi fixada a uma máquina de ensaio (Emic DL-1000, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil), e a carga foi aplicada. O carregamento axial de compressão foi aplicado utilizando célula de carga de 1000kgf e velocidade de 1 mm/min até ocorrer a fratura do espécime. Os valores foram obtidos em newton (N) (Figura 9). Durante o teste de flexão biaxial a amostra foi recoberta com uma fita do lado de compressão para que o contato com a ponta aplicadora da carga não produza defeitos e para que se possa manter os fragmentos em posição.

As seguintes equações foram utilizadas de acordo com as diretrizes da ISO 6872, para o cálculo da resistência à flexão biaxial dos espécimes monolíticos (monocamada):

$$S = -0,2387 \quad P \left( X - \frac{Y}{d^2} \right)$$

Onde  $S$  é a tensão máxima de tração em Pascal,  $P$  é a carga total aplicada para se provocar a fratura, em Newton, e  $d$  é a espessura do espécime na origem da fratura, em mm.  $X$  e  $Y$  foram determinados pelas equações:

$$X = (1 + \nu) \log \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[ \frac{1 - \nu}{2} \right] \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2$$

$$Y = (1 + \nu) \left[ 1 + \ln \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2$$

Onde  $\nu$  é o coeficiente de Poisson;  $r_1$  é o raio do suporte circular, em mm,  $r_2$  é o raio da área sob carga em mm;  $r_3$  é o raio do espécime, em mm;  $d$  é a espessura do espécime na origem da fratura, em mm.

Para os espécimes com mais de uma camada, a tensão para fratura foi calculada de acordo com as equações descritas por (Hsueh et al., 2006), especificamente o teste do pistão sobre três bolas, para o caso de bicamadas.

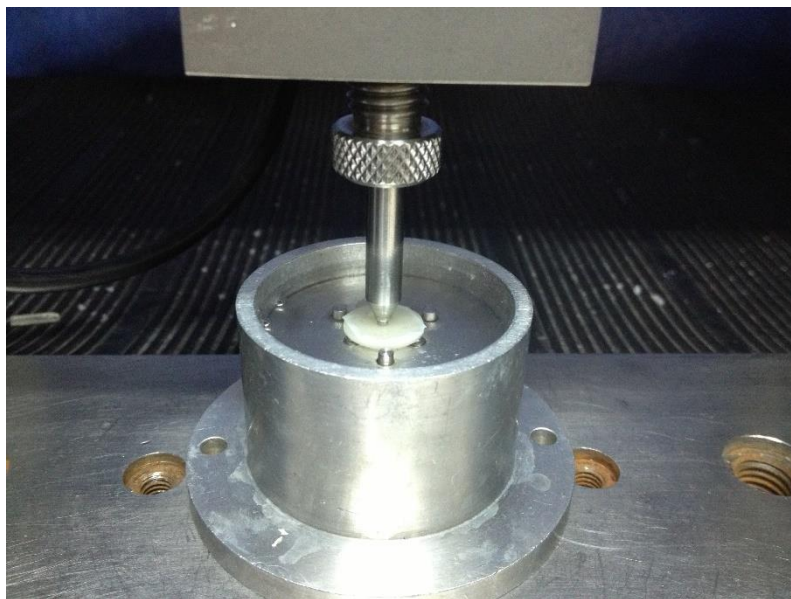


Figura 9 - Teste de flexão biaxial, espécime posicionado submerso em água.

Os dados obtidos no ensaio de flexão foram submetidos no teste estatístico não paramétrico de Mann-Whitney sob nível de significância de 5%. Pelo fato de ser um material cerâmico seguimos a recomendação de Trinchert et al., 2000. E efetuamos a análise de Weibull por meio do programa computacional *MINITAB For Windows* (versão 17, *Minitab, Inc*).

A análise e regressão de Weibull foi empregada para os dados de tensão de tração obtidos no teste. A descrição da distribuição de Weibull é dada pela fórmula  $P_f = 1 - \exp [-(\text{tensão}/\text{tensão característica})^m]$ , onde  $P_f$  é a probabilidade de ruptura, e  $m$  é o módulo de Weibull que indica a dispersão dos dados. Temos por objetivo, com essa análise, mediante o valor de  $m$  e das tensões correspondentes aos percentis de 1 % e 5 % avaliar a confiabilidade do material.

Para análise de Weibull, usamos a distribuição

biparamétrica, descrita por Quinn e Quinn (2010):

$$P_f = 1 - \exp\left(-\left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^m\right)$$

$$\ln(1 - P_f) = -\left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^m$$

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1 - P_f}\right)\right] = n \ln \sigma - m \ln \sigma_\theta$$

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 esquerda. Este parâmetro corresponde à resistência em que 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.

#### **4.8 Análise em estereomicroscópio e MEV (análise fractográfica)**

Após os ensaios de resistências, alguns discos foram analisados em Estereomicroscópio (Discovery V20, CarlZeiss, Jena,

Thuringia, Alemanha) e em Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Inspect S50, FEI Company, Brno - Moravia, República Tcheca) para determinação das características de fratura. Foram selecionadas amostras mais representativas de todos os grupos. Também em MEV observamos a topografia da amostra após a infiltração de sílica, tamanho dos grãos.

#### **4.9 Análise por Elementos Finitos (AEF)**

Foi realizada uma Análise Estática Estrutural simulando 7 condições experimentais que foram modeladas usando o software CAD Rhinoceros 4.0 (McNeel North America, Seattle, EUA) e exportados em formato STL para que o software de elementos finitos CAE Ansys 16,0 ® (AnsysInc, Canonsburg, PN, EUA) pudesse ser empregado para a análise.

##### **4.9.1 Atribuição das propriedades dos materiais**

Após a importação das geometrias e verificação dos modelos, o procedimento subsequente consistiu na escolha dos modelos de comportamento e a atribuição de propriedades específicas dos materiais simulados. Nesta etapa, aponta-se a importância de

verificar a consistência das grandezas físicas utilizadas no modelo junto à homogeneidade de sistemas métricos.

Para o caso em estudo, todos os materiais foram considerados com comportamento isotrópico, homogêneo, elástico e linear. Para o software operar o comportamento mecânico mencionado anteriormente, é necessário informá-lo sobre as propriedades necessárias: Módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson. As propriedades estão listadas na tabela 1.

Tabela 1 -Valores do módulo de elasticidade E (GPa) e coeficiente de Poisson dos materiais (Aço, Porcelana Feldspática, Zircônia e Zircônia Infiltrada por sílica respectivamente)

| <b>Material</b>            | <b>E (GPa)</b> | <b>Coeficiente de Poisson</b> | <b>Referência</b>     |
|----------------------------|----------------|-------------------------------|-----------------------|
| <b>Aço inox</b>            | 200.000        | 0,3                           | Biblioteca Ansys 13.0 |
| <b>Feldspática</b>         | 66,5           | 0,21                          | Borba et al., 2011    |
| <b>Zircônia</b>            | 218,26 ± 11,08 | 0,30                          | Sonelastic®           |
| <b>Zircônia Infiltrada</b> | 223,03 ± 17,14 | 0,26                          | Sonelastic®           |

As propriedades dos materiais foram obtidas na literatura ou dos dados do fabricante. Para o material (Zircônia e

Zircônia Infiltrada) que não apresentava suas propriedades na literatura foi utilizado o equipamento Sonelastic® (Atcp Engenharia Física, São Carlos, Brasil) para a caracterização não-destrutiva dos módulos elásticos e coeficiente de Poisson a partir das frequências (torcionais e flexionais) naturais de vibração obtidas pela técnica de excitação por impulso.

Para os grupos infiltrados, considerou-se que a zircônia fora totalmente infiltrada e não apenas a camada mais externa. E um grupo experimental foi feito, de forma a não o considerar totalmente infiltrado, mas sim com apenas um fino filme de 10  $\mu\text{m}$  entre as camadas de porcelana e zircônia, este grupo foi apenas realizado no AEF (Grupo ZRIF 1,5 Filme).

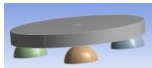
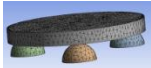
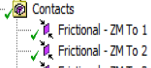
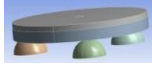
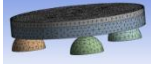
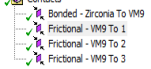
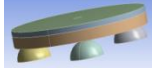
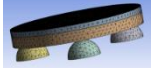
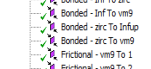
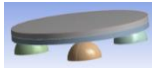
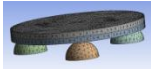
|                | Modelos no CAD                                                                      | Espessura [mm]                                     | Malha                                                                               | Nós     | Elementos | Contatos                                                                              | *CF  |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------|-----------|---------------------------------------------------------------------------------------|------|
| ZR             |    | 1,00 YTZP                                          |    | 24.010  | 13.211    |    | 0,12 |
| ZRI            |                                                                                     | 1,00 YTZP                                          |                                                                                     |         |           |                                                                                       |      |
| ZRF 1,5        |    | 0,5 YTZP<br>1,0 VM9                                |    | 41.043  | 22.675    |    |      |
| ZRIF 1,5       |                                                                                     |                                                    |                                                                                     |         |           |                                                                                       |      |
| ZRIF 1,5 Filme |    | 0,01 silica<br>0,48 YTZP<br>0,01 silica<br>1,0 VM9 |    | 103.889 | 43.838    |    |      |
| ZRF 1,0        |  | 0,50 YTZP<br>0,50 VM9                              |  | 38.342  | 20.945    |  |      |
| ZRIF 1,0       |                                                                                     |                                                    |                                                                                     |         |           |                                                                                       |      |

Figura 10 - Dados do Pré Processamento para os 7 grupos simulados.

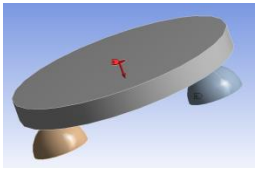
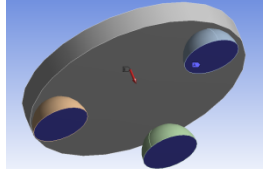
| Carregamentos e fixações                | Força                                                                               | Fixação                                                                               |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| F= 100N e fixação nas bases das esferas |  |  |

Figura 11 - Carregamentos e fixações utilizados nas simulações.

## 5 RESULTADOS

### 5. 1 Microestrutura

#### 5.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Os espécimes foram analisados quanto aos seus constituintes químicos para determinar como o elemento silício estava presente nos espécimes infiltrados, e a espessura do filme.

Tabela 2 – Composição em massa em porcentagem das cerâmicas do estudo por análise com EDS

| <b>Grupos</b>   | <b>ZR</b> | <b>ZRI</b> |
|-----------------|-----------|------------|
| <b>Zircônio</b> | 75,54     | 66,32      |
| <b>Oxigênio</b> | 24,46     | 30,95      |
| <b>Silício</b>  | -----     | 2,72       |

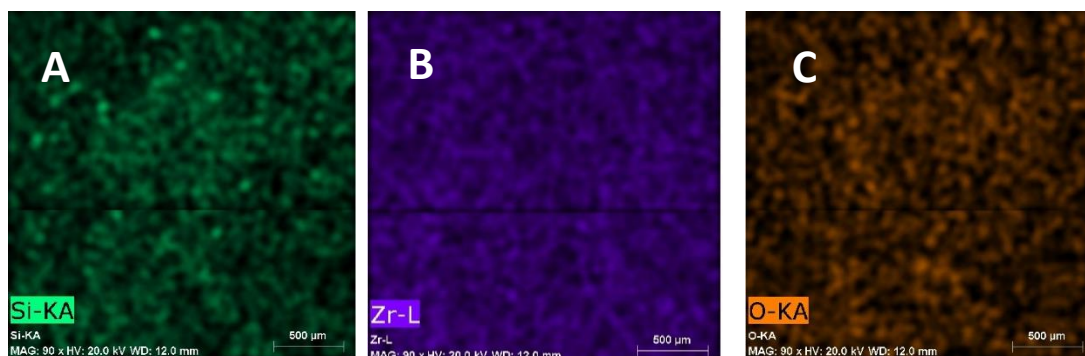


Figura 12- Imagem MEV de EDS da amostra ZRI. Mostrando a presença de A) Sílicio; B) Zircônia; C) Oxigênio.

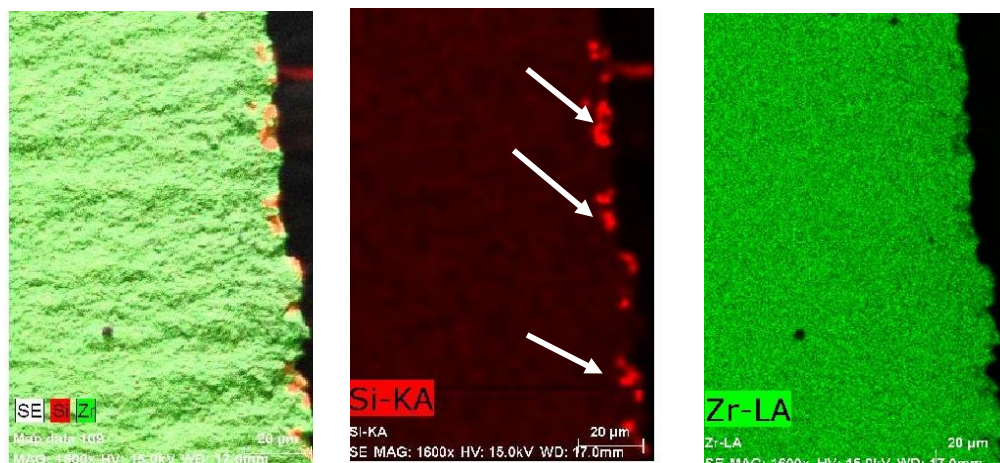


Figura 13 - EDS do espécime do grupo ZRI evidenciando presença de sílica (setas brancas) na superfície da Zircônia.

A espessura do filme foi estimada em  $6\mu\text{m}$  a partir de imagens do EDS. Foi notada também a não homogeneidade do filme de sílica infiltrado.

### 5.1.2 DRX e FTIR

Foram obtidos gráficos após a análise de difração de Raios-X para as amostras de zircônia infiltrada e não infiltrada. Para

melhor visualização agrupamos os espectros em uma única figura. (Figura 14)

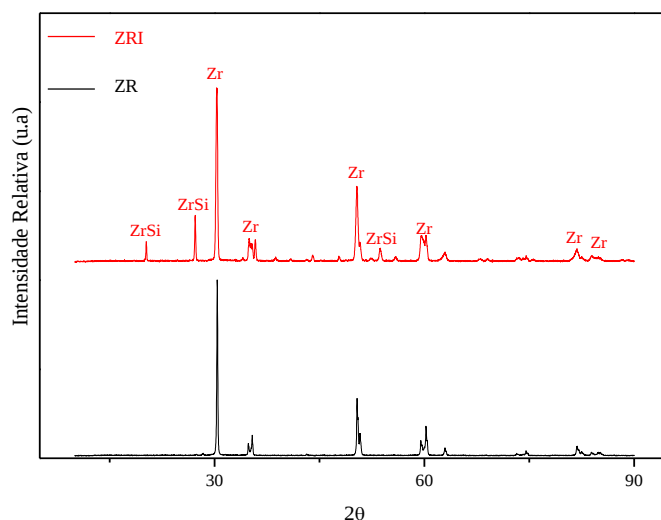


Figura 14- Difratomogramas de raios X das amostras ZRI e ZR. Zr corresponde a zircônia tetragonal ou cubica e ZrSi corresponde ao silicato de zircônia  $\text{SiZrO}_4$ .

A Figura 14 apresenta dois difratogramas de raios X, um correspondente a zircônia (ZR) e outro correspondente a zircônia infiltrada com sílica (ZRI). A amostra Zr apresentou os picos característicos da zircônia tetragonal como já era de se esperar. Os picos foram atribuídos como zircônia tetragonal e cúbica, pois, ambas as fases apresentam picos praticamente na mesma região mudando apenas a intensidade relativa.

A amostra Zr infiltrada apresenta os picos da zircônia tetragonal e cubica e também picos característicos do silicato de zircônia. O silicato de zircônia foi formado pela reação da sílica depositada nos pré-sinterizados de zircônia durante a sinterização,

através de um processo de difusão da sílica na zircônia como indica a reação à seguir (Kaiser et al., 2008).



Ao analisar a Figura 15 é possível ver os espectros de infravermelho da amostra ZR e ZRI Ambos os espectros apresentam uma banda na posição D referente à ligação Zr-O-Zr. A amostra ZRI apresenta três bandas A B e C, a Banda A corresponde ao estiramento Si-O-Si (Castro et al., 2005) e as bandas B e C corresponde ao estiramento Zr-O-Si. Ambas as ligações são oriundas do silicato de zircônia presente na superfície da amostra. A caracterização dos principais picos de absorbância do ZR e ZRI podem ser vistos na Tabela 3.

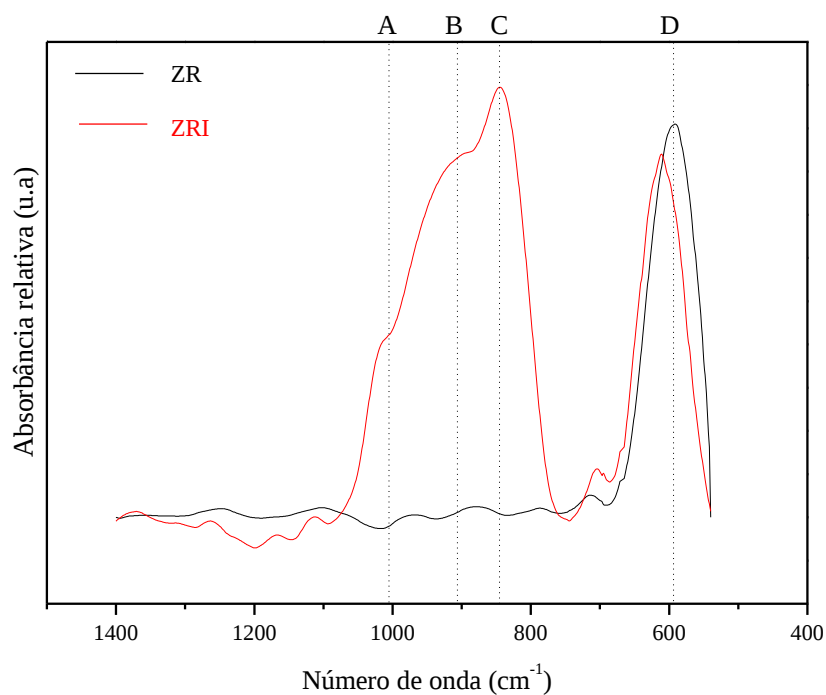


Figura 15 - Espectros FT-IR das amostras Zircônia e Zircônia infiltrada as atribuições das bandas estão na tabela 3.

Ambos os espectros apresentam informação análoga aos difratogramas de raios X mostrando que a sílica reage com a zircônia através de um processo de difusão formando ligações Zr-O-Si.

Tabela 3- Atribuição dos picos de absorbância da espectroscopia de FT-IR na região de 540-1350  $\text{cm}^{-1}$  para amostras ZR, ZRI, ZRF e ZRIF.  $\nu$  estiramento T = Si ou Al, R=Na ou K(Lee, Van Deventer, 2003; Castro et al., 2005).

| Número de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) | Ligação       | Classificação |
|-------------------------------------|---------------|---------------|
| 1165                                | $\nu$ Si-O-Si | E             |
| 1115-1140                           | $\nu$ Si-O-T  | F             |
| 1077                                | $\nu$ Si-O-T  | G             |
| 1000                                | $\nu$ Si-O-Si | A             |
| 950-980                             | $\nu$ Si-O-R  | H             |
| 890                                 | $\nu$ Si-O-Zr | B             |
| 845                                 | $\nu$ Si-O-Zr | C             |
| 780                                 | $\nu$ Si-O-Si | I             |
| 710                                 | $\nu$ Si-O-T  | J             |
| 594                                 | $\nu$ Zr-O-Zr | D             |

A Figura 16 apresenta dois difratogramas de raios X, um correspondente a zircônia coberta por um micrometro de porcelana de cobertura (ZRF) e outro correspondente a zircônia infiltrada com sílica coberta por um micrometro de porcelana de cobertura (ZRIF). As amostras ZRIF e ZRF apresentam picos pouco intensos de leucita e um alo amorfo centralizado a  $\approx 25^\circ$ .

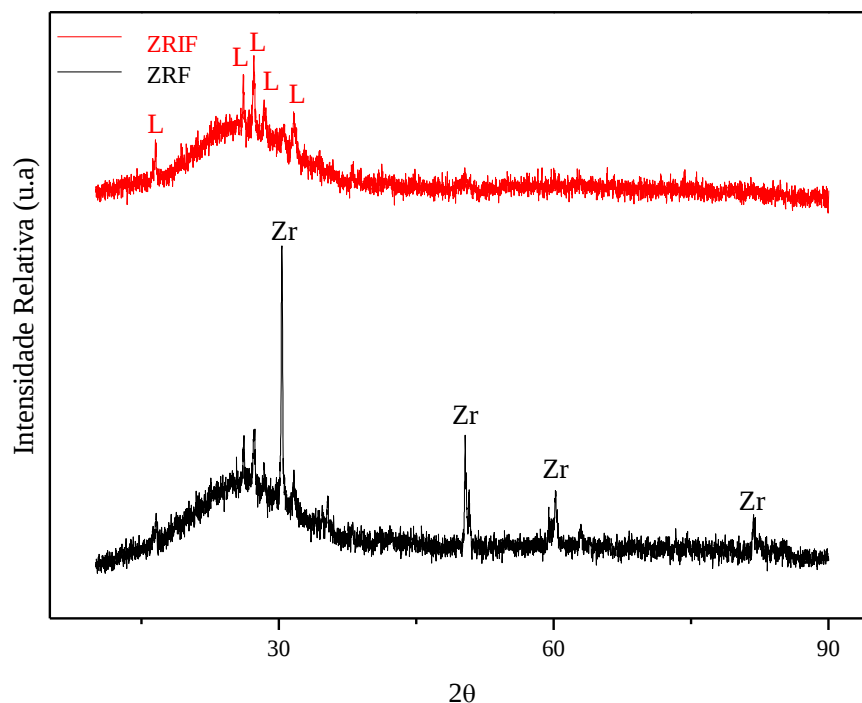


Figura 16 - Difratoformas de raios X das amostras de zircônia recobertas com porcelana, com (ZRIF) e sem infiltração (ZRF). Zr corresponde a zircônia tetragonal ou cubica e L corresponde a leucita ( $\text{KAlSi}_2\text{O}_6$ ).

A amostra que continha apenas zircônia apresentou os picos da zircônia, mostrando que com apenas um micrometro de revestimento o feixe de raios X ainda foi capaz de analisar o substrato. A amostra ZRIF não apresentou picos referentes a zircônia e silicato de zircônia, somente de leucita.

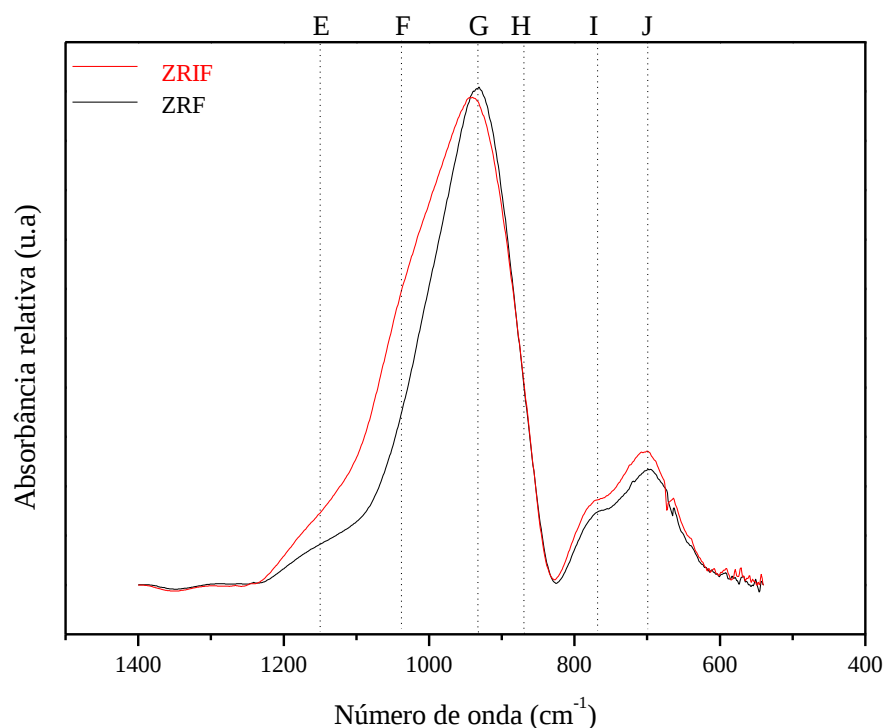


Figura 17 - Espectros FT-IR das amostras ZRF e ZRIF as atribuições das bandas estão na tabela 3.

A figura 17 apresenta os espectros FT-IR das amostras ZRIF e ZRF. Ambas as amostras apresentam o mesmo conjunto de bandas E, F, G, H, I e J referentes às ligações Si-O-Si, Si-O-T, Si-O-T, Si-O-R, Si-O-Si e Si-O-T respectivamente. O que diferencia o espectro da amostra ZRF da amostra ZRIF são as intensidades relativas entre as bandas. As intensidades relativas analisadas das bandas deste trabalho é a intensidade da banda discutida em relação à banda G, uma vez que ela é a mais intensa de ambos os espectros, facilitando a comparação.

Ao analisar a banda E referente à ligação Si-O-Si é possível ver que a amostra ZRIF apresenta uma intensidade relativa de banda maior, que a amostra ZRF. Isso indica que a amostra ZRIF contém mais sílica na sua composição da sua superfície que a amostra ZRF.

## **5.2 Propriedades mecânicas**

Nesta seção são apresentadas as principais propriedades mecânicas de interesse neste estudo (módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura).

### **5.2.1 Dureza (H) e Módulo de Elasticidade (E)**

Os dados de módulo e dureza e são apresentados na Tabela 4 e 5.

Tabela 4 – Comparação dos valores de Módulo Elástico (E),  $\pm$  DP encontrados nas amostras, ZR, ZRI, realizadas no Sonelastic®, Nanoindentador (método Olive e Pharr, 1992), e na literatura.

| <b>Material</b> | <b>E (GPa) <math>\pm</math> DP<br/>(sonelastic®)</b> | <b>E (GPa) <math>\pm</math> DP<br/>(nanoindentação)</b> | <b>E (GPa)<br/>(Literatura)</b> |
|-----------------|------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------|---------------------------------|
| <b>ZR</b>       | 218,26 $\pm$ 11,08                                   | 232,46 $\pm$ 23,15 a                                    | 220 /240*                       |
| <b>ZRI</b>      | 223,03 $\pm$ 17,14                                   | 260 $\pm$ 25 b                                          | --                              |

\*Guazzato et al., 2004.

Tabela 5 – Comparação dos valores de Dureza (H),  $\pm$  DP encontrados nas amostras, ZR, ZRI, no Nanoindentador (método Olive e Pharr, 1992), e na literatura.

| <b>Material</b> | <b>H (GPa) / <math>\pm</math> DP<br/>(Nanoindentação)</b> | <b>H (GPa)<br/>(Literatura)</b> | <b>H (GPa)<br/>(Literatura)</b> |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| <b>ZR</b>       | 13,57 $\pm$ 1,31 a                                        | 12,75 GPa*                      | 12 GPa**                        |
| <b>ZRI</b>      | 15,86 $\pm$ 0,92 a                                        | -                               | -                               |

\* Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Germany

\*\* Guazzato et al., 2004.

Os módulos de elasticidade (E) das amostras ZR e ZRI após análise estatística mostraram-se diferentes, porém a dureza (H) não mostrou diferença estatística entre as amostras ZR e ZRI.

A figura 18 mostra imagens de indentações realizadas em amostras dos grupos: ZR, ZRI.

Os valores encontrados para módulo de elasticidade e dureza do grupo ZR estão de acordo com os valores encontrados na literatura (Tabela 4 e 5).

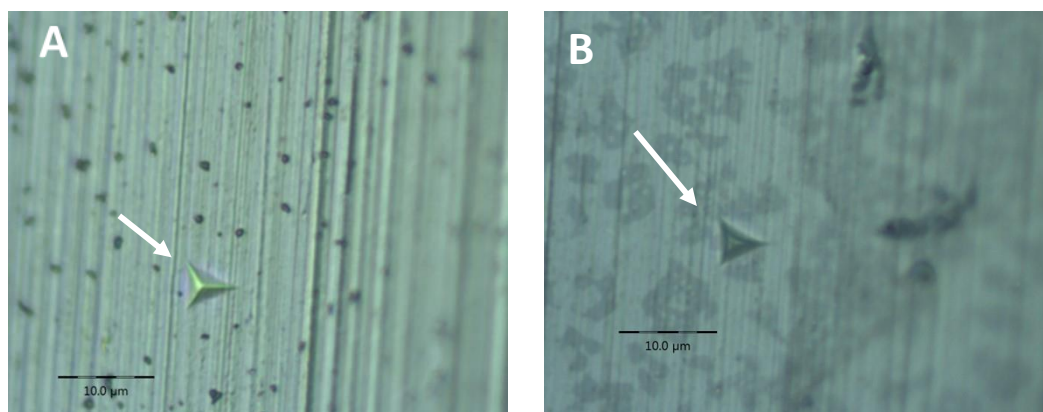


Figura 18- Nanoindentações (método de Oliver, Pharr, 1992) dos espécimes ZR e ZRI, realizada com ponta Berkovich, para determinar: Dureza (H) e Módulo Elástico (E). A) Imagem do espécime do Grupo ZR onde obtivemos:  $H = 13,57 \pm 1,31$  GPa e  $E = 232,46 \pm 23,15$  GPa; B) Espécime do Grupo ZRI, onde  $H = 15,86 \pm 0,92$  GPa e  $E = 260 \pm 25$  GPa.

### 5.2.2 Tenacidade à fratura

Determinar tenacidade à fratura através da técnica das trincas radiais tem mostrado um bom desempenho para o estudo de tenacidade à fratura de materiais frágeis.

Para valores de carga baixos como 750 mN; 1000mN e 1500 mN não foram observadas trincas na Zircônia Infiltrada. Essa observação indica que, para a Zircônia (ZR) e para a Zircônia Infiltrada (ZRI), cargas de 500 mN ,750 mN, 1000 mN, 1500 mN, 2000 mN, 3000 mN, ainda não foram suficientes para atingir a tensão máxima que o material suporta antes de fraturar. Mas a partir

de 5000 mN, a tensão crítica foi alcançada, pois observaram-se trincas (Figura 19)

Os dados de tenacidade ( $K_{IC}$ ) obtidos, segundo o material cerâmico, são apresentados na tabela 6.

Tabela 6 - Valores da tenacidade à fratura obtidos pelo modelo de Lawn para a amostra Zircônia Infiltrada ZRI e para as de Zircônia ZR

| Material                  | Tenacidade ( $K_{IC}$ )<br>(Mpa.m <sup>1/2</sup> ) | Carga (mN) |
|---------------------------|----------------------------------------------------|------------|
| Zirconia infiltrada (ZRI) | 4,1                                                | 5.000*     |
| Zircônia infiltrada (ZRI) | 4,72                                               | 10.000     |
| Zirconia (ZR)             | 5,84                                               | 10.000     |

\*A indentação com 5.000 mN não gerou trincas na Zircônia não infiltrada por sílica.

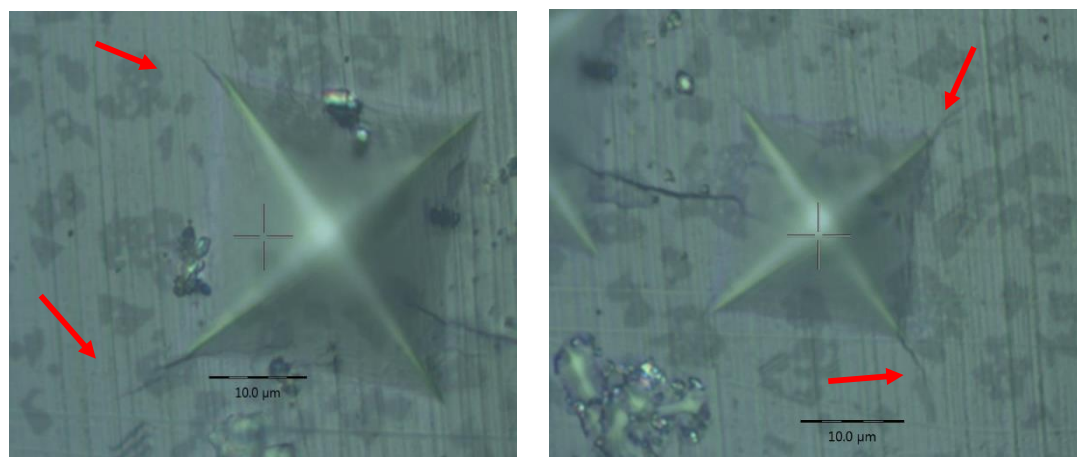


Figura 19- Indentação *Vickers* realizadas em uma Zircônia Infiltrada com 5.000 mN, evidenciando trincas (setas vermelhas). Indentação *Vickers* realizada em uma Zircônia infiltrada com 10.000 mN, evidenciado as trincas (setas vermelhas).

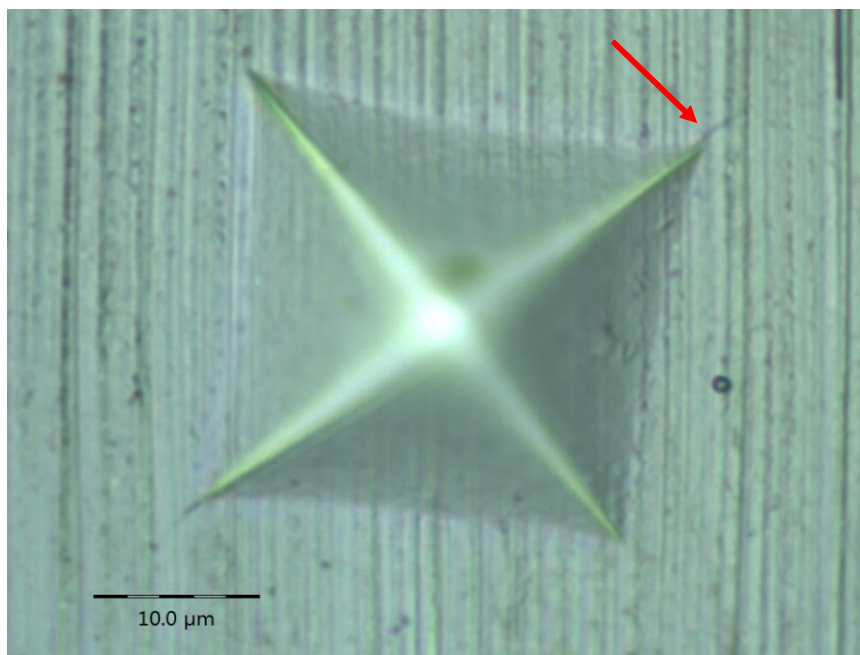


Figura 20- Corresponde à uma das indentações *Vickers* realizadas em uma Zircônia com 10.000 mN.

### 5.2.3 Teste *Micro Scratch*

Testes de carga progressiva foram realizados sobre as amostras ZRIF, ZRF. Durante os testes, vários dados foram gravados pelo instrumento. Dentre eles FT (Força Tangencial, que é a força oposta ao sentido do movimento),  $\mu$  (atrito), e Pd (profundidade de penetração).

A Tabela 7 apresenta a carga crítica para início das trincas. A carga crítica para delaminação da ZRF não pôde ser determinada porque no valor máximo de carga fixado para o teste (30.000 mN) ocorreram apenas trincas.

Tabela 7 – Valores da carga inicial crítica para início do crack e para início da delaminação da amostra ZRF e ZRIF

| Amostra | *Lc 1     | **Lc 2    |
|---------|-----------|-----------|
| ZRIF    | 3.637 mN  | 16.927 mN |
| ZRF     | 12.553 mN | -         |

\*carga crítica-início do *crack*

\*\*carga inicial para delaminação.

A profundidade de penetração inicial foi de 0,1  $\mu\text{m}$ , e final 91  $\mu\text{m}$  na amostra com infiltração e porcelana (ZRIF). E de 0,1  $\mu\text{m}$  e 90  $\mu\text{m}$  para as sem infiltração e porcelana.

Na figura 21 temos a imagem panorâmica do Teste *Scratch* da amostra Infiltrada com porcelana (ZRIF). E, na figura 22 da amostra ZRF.

Nas amostras ZRIF inicialmente ocorreram *cracks*, depois as delaminações, também chamadas de *buckling spallation*, e por último as *wedging spallation* que são tipos de delaminações maiores. Já nas amostras ZRF com porcelana ocorreram somente os *cracks* durante todo teste, não ocorrendo delaminações (Figura 22).

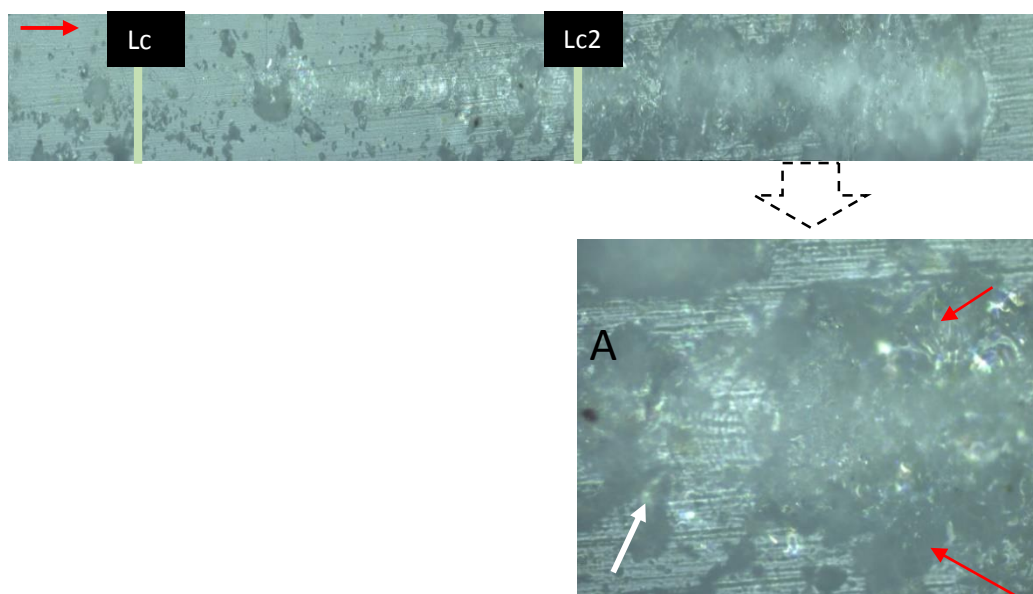


Figura 21- Imagem panorâmica do teste *scratch* (*Scratch Map*). Carga 30 mN- 30.000 mN / 1  $\mu$ m diamante. A seta vermelha indica a direção do *Scratch*. Em Lc1 temos o início da carga crítica que iniciou os cracks. Em Lc2 temos o início das delaminações. A) Imagem ampliada da região onde ocorreram as delaminações (*spallation*: setas brancas e *wedging spallation*: setas vermelhas).

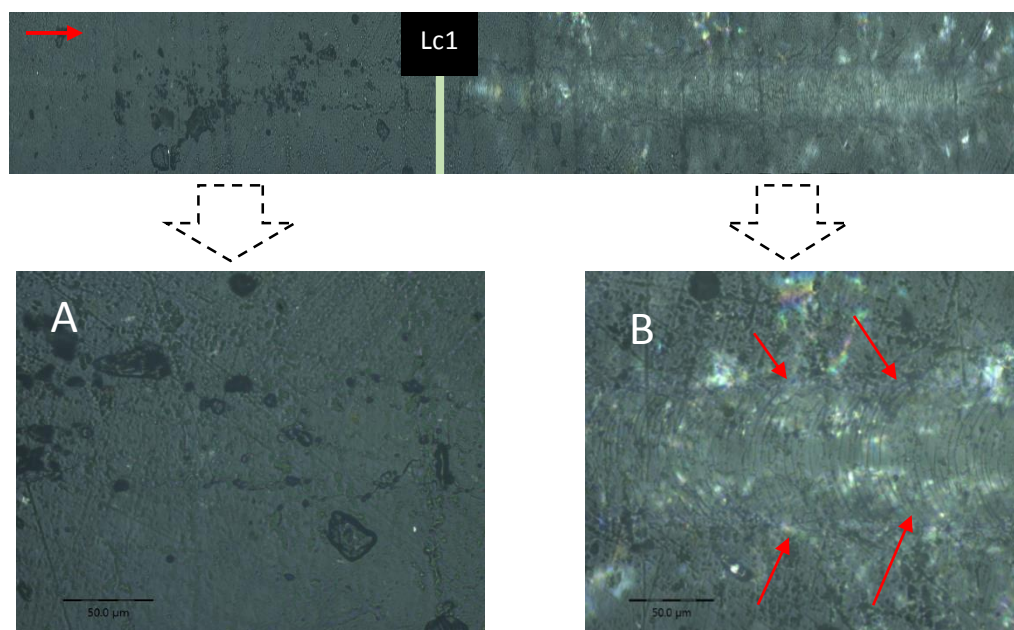


Figura 22- Imagem panorâmica do *Scratch Teste* (*Scratch Map*) na amostra ZRI. Carga 30 mN- 30.000 mN / 1  $\mu$ m diamante. A seta vermelha indica a direção do *Scratch*. Em Lc1 temos o início da carga crítica que iniciou as trincas. A) Imagem ampliada do início da trilha do *Scratch*. Observar que não ocorreu nenhuma marcação do indentador; B) Imagem ampliada das marcas (*cracks*) deixadas pelo indentador Rockwell no final da trilha, na amostra de zircônia sem sílica (ZRF), recoberta por porcelana. Nota-se a ausência de delaminação.

### 5.3 Resistência à flexão e análise estatística de Weibull

Os dados da resistência característica ( $\sigma_c$ ), módulo de Weibull ( $m$ ), módulo elástico ( $E$ ), estão apresentados nas tabelas 9 e 10.

Tabela 8 – Módulo elástico ( $E$ ), Média de resistência à flexão ( $\sigma$ )  $\pm$  DP, Resistência Característica ( $\sigma_0$ ), Módulo de Weibull ( $m$ ) com Intervalo de Confiança para os grupos monolíticos (ZR e ZRI)

| GRUPOS     | * $E/ \pm DP$<br>(GPa) | Média / $\pm$<br>DP<br>Resistência<br>(MPa) | ** $\sigma_0$<br>(MPa) | Módulo de Weibull<br>Com IC |
|------------|------------------------|---------------------------------------------|------------------------|-----------------------------|
| <b>ZR</b>  | 218,26 $\pm$<br>11,08  | 1048,5<br>$\pm$ 139,1                       | 1107,1                 | 9,01 (6,77-11,98)           |
| <b>ZRI</b> | 223,03 $\pm$<br>17,14  | 913,42 $\pm$<br>95,26                       | 954,3                  | 11,62 (8,3-16,17)           |

\* Módulo Elástico

\*\* Resistência Característica

Tabela 9 – Módulo elástico (E), Média de resistência à flexão ( $\sigma$ )  $\pm$  DP, Resistência Característica ( $\sigma_0$ ) e Módulo de Weibull (m) com Intervalo de Confiança (IC) de 95% para os grupos estratificados (ZRF 1,0 mm/ZRFI 1,0 mm /ZRF 1,5 mm / ZRIF 1,5 mm)

| GRUPO           | *E (GPa) | Média / $\pm$ DP Resistência (Mpa) | ** $\sigma_0$ com IC (95%) (MPa) | Módulo de Weibull com IC (95%) |
|-----------------|----------|------------------------------------|----------------------------------|--------------------------------|
| <b>ZRF 1,0</b>  | —        | 54,06 $\pm$ 12,27                  | 58,84<br>(54,37-63,68)           | 5,04<br>(4,16 - 6,11)          |
| <b>ZRIF 1,0</b> | —        | 53,62 $\pm$ 12,21                  | 58,38<br>(53,81-63,33)           | 5,03<br>(4,41 - 5,73)          |
| <b>ZRF 1,5</b>  | —        | 50,48 $\pm$ 7,50                   | 53,6<br>(51,08-56,26)            | 7,97<br>(6,15 -10,33)          |
| <b>ZRIF 1,5</b> | —        | 53,62 $\pm$ 12,21                  | 43,86<br>(40,84-47,10)           | 5,34<br>(3,67 - 7,77)          |

\* Módulo Elástico

\*\* Resistência Característica

Devido à não sobreposição dos intervalos de confiança dos módulos de Weibull, o grupo ZRF 1,0 difere de ZRF 1,5, e ZRIF 1,0 difere de ZRF 1,5. Com relação à probabilidade de falha em 63,2% ( $\sigma_0$ ), a resistência de ZRIF 1,5 foi a menor e significativamente diferente dos demais grupos. Logo, ZRF 1,5 apresentou a melhor combinação módulo de Weibull e resistência característica.

Os gráficos abaixo (Figura 23 e 24) representam a estatística de Weibull com a distribuição dos valores em uma reta. Quanto mais íngreme a reta, maior o módulo e maior a homogeneidade estrutural do material.

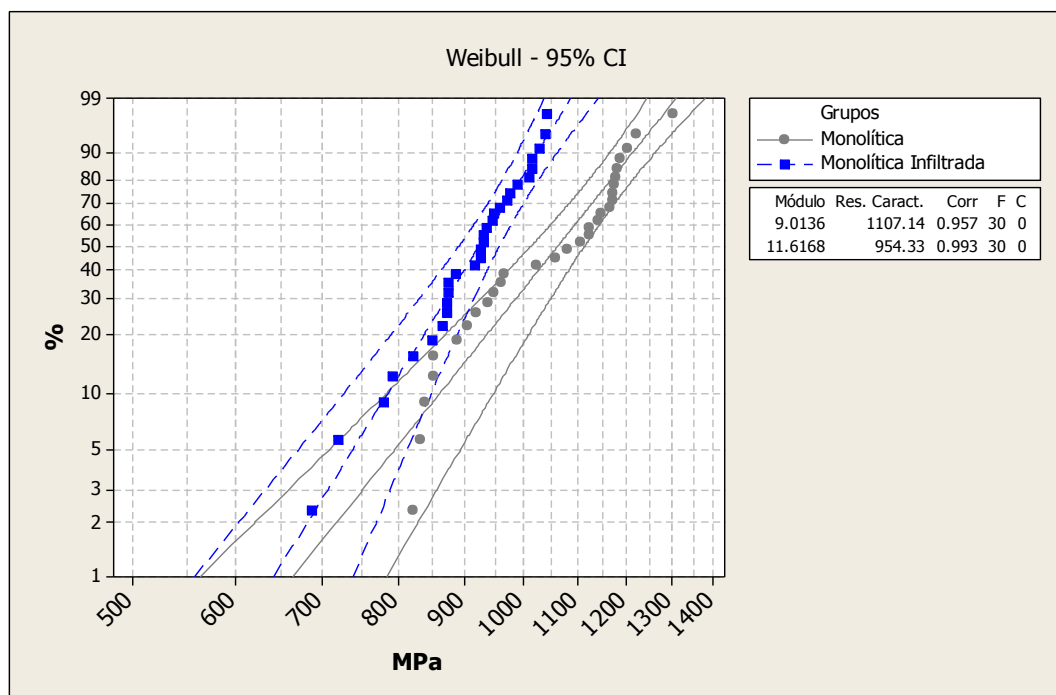


Figura 23 - Gráfico da análise de Weibull para os grupos monolíticos (ZR 1,2 mm e ZRI 1,2 mm).

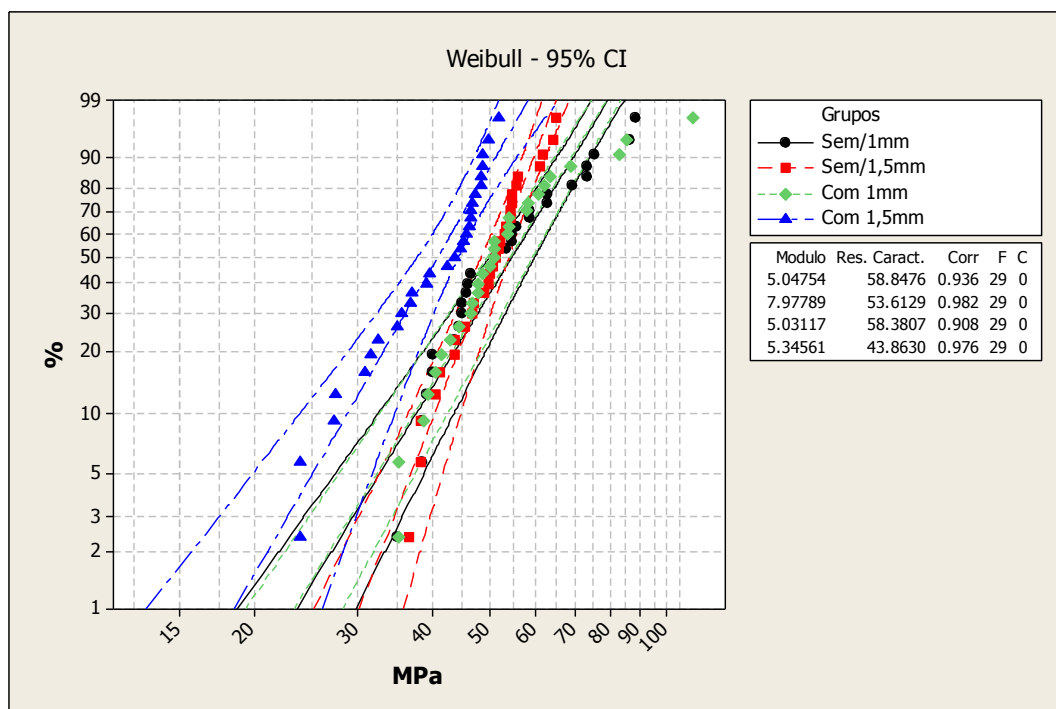


Figura 24- Gráfico da análise de Weibull para os grupos estratificados (ZRF 1,0 e 1,5 mm e ZRIF 1,0 e 1,5 mm).

No grupo controle (ZRI) observou-se uma queda da resistência à flexão e da resistência característica ( $\sigma$ ) após o teste de flexão biaxial, porém após a análise estatística de Weibull o módulo (Weibull) foi mais alto. Isto implica que o grupo ZRI é menos resistente quando exposto a tensões, porém é mais confiável e homogêneo.

O grupo que obteve melhor resultado quando levamos em consideração somente os quatro grupos estratificados (ZRF 1,0 mm, ZRIF 1,0 mm, ZRF 1,5 mm e ZRIF 1,5 mm) foi o ZRF 1.5.

#### **5.4 Microestrutura (MEV)**

As imagens obtidas em MEV de cada cerâmica do estudo são apresentadas nas figuras a seguir. Na zircônia infiltrada por sílica, identificamos nas imagens a presença de duas fases (Figura 25).

Para avaliar a interface entre a Zircônia (Y-TZP) e a Porcelana (Feldspática) utilizamos o MEV e os resultados obtidos foram diferentes.

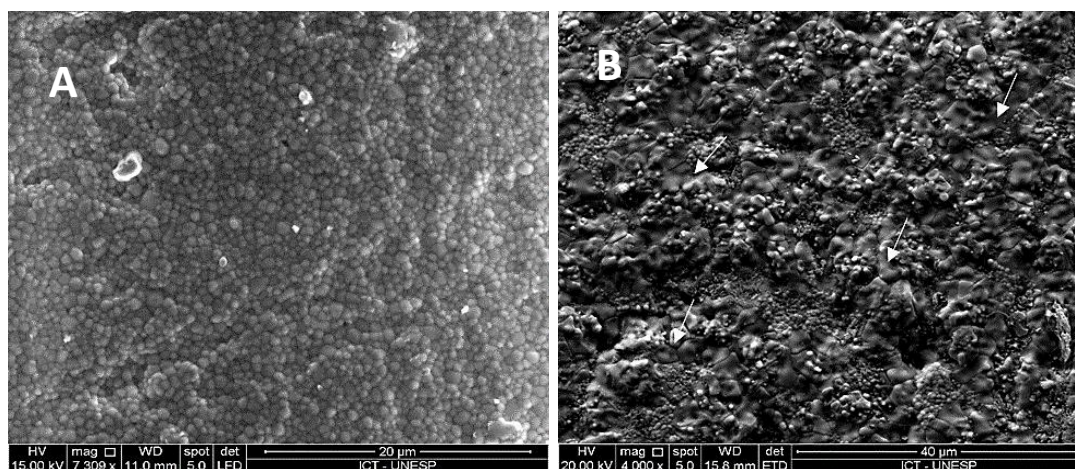


Figura 25 – Microestrutura das zircônias com e sem infiltração. A) ZR 1,2 mm; B) ZRI 1,2 mm obtida em MEV com magnificação de (7309X); (4000X), respectivamente. As setas indicam a deposição de sílica na superfície da zircônia pelo método sol-gel.

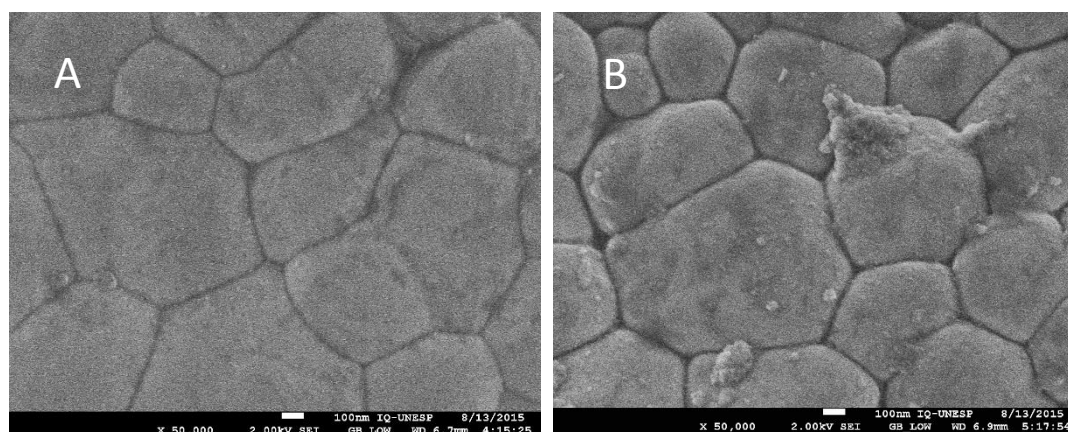


Figura 26 - Microscopia Eletrônica de Varredura com magnificação de 50.000 X das superfícies de Y-TZP sinterizada (A) e Y-TZP sinterizada e infiltrada com sílica (B). Em B, o limite entre os grãos é menor e estes são mais arredondados.

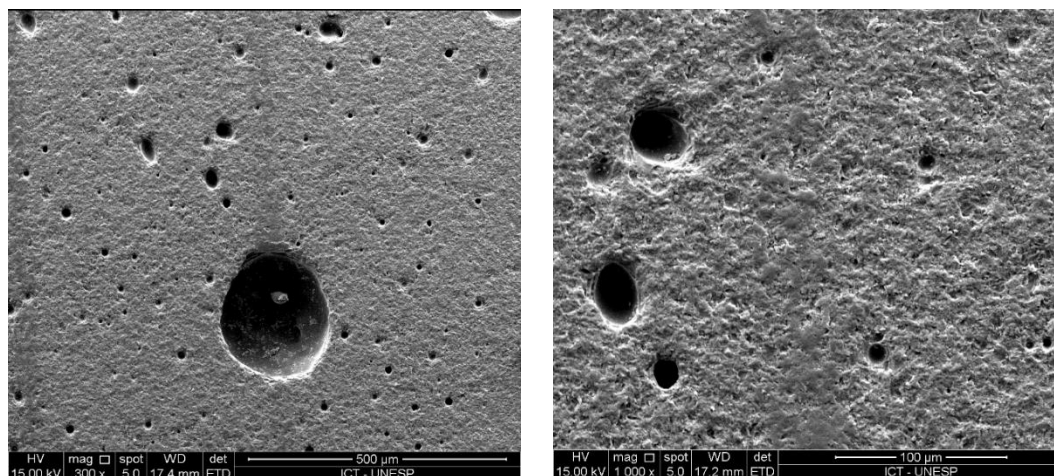


Figura 27- Imagem da superfície da porcelana Feldspática VM9, evidenciando os poros e defeitos.

## 5.5 Análise fractográfica

Pela figura 28B e 29B observa-se uma gap entre a porcelana e a zircônia infiltrada, sugerindo melhor interação entre as duas quando não houve infiltração.

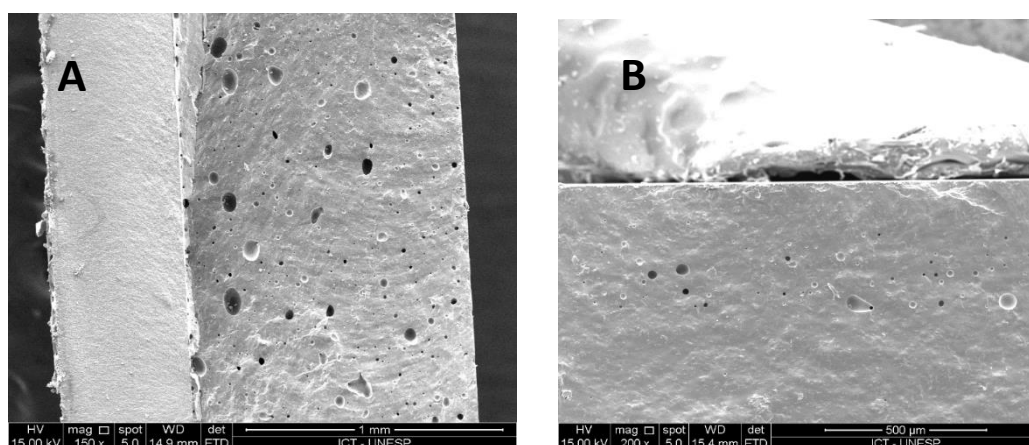


Figura 28 - Imagens A) ZRF 1,5 mm; B) ZRIF 1,5 mm. Nota-se uma maior interação da porcelana de cobertura nos grupos sem infiltração (ZRF).

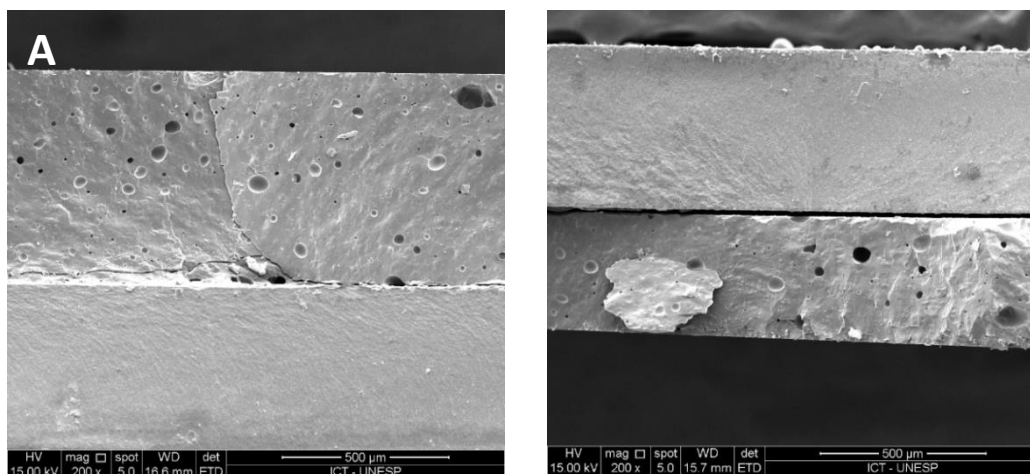


Figura 29 - Imagens de Amostras dos grupos: A) ZRF 1,0 mm; B) 1,0 ZRIF 1,0 mm respectivamente. Aqui também pode-se notar uma maior interação entre a porcelana e a zircônia nos grupos não infiltrados (ZRF).

A figura 30 mostra a superfície fraturada de uma bicamada onde é marcante a quantidade de poros da na porcelana e uma origem de fratura (seta) na zircônia. A presença de wake hackles (círculo) na porcelana, apontado para o lado de tração da mesma, mostra que o defeito originador da fratura na porcelana não foi o mesmo da zircônia.

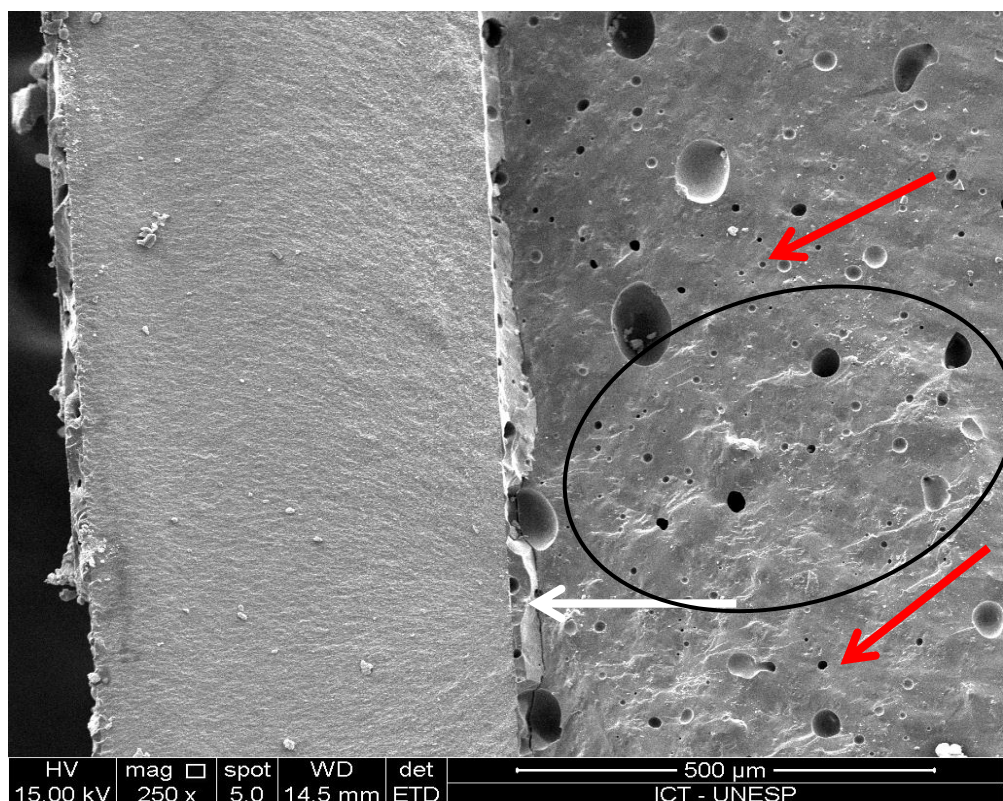


Figura 30 - Corresponde a uma zircônia (Y-TZP) não infiltrada, com magnificação enfatizando a interface porcelana/zircônia. A seta branca mostra a origem da fratura na zircônia, o círculo mostra poros e a presença de Wake Hackles que indicam a direção de propagação da trinca na porcelana (setas vermelhas).

O caminho da fratura nas amostras não infiltradas foi principalmente dentro dos grãos de zircônia (Figura 31).

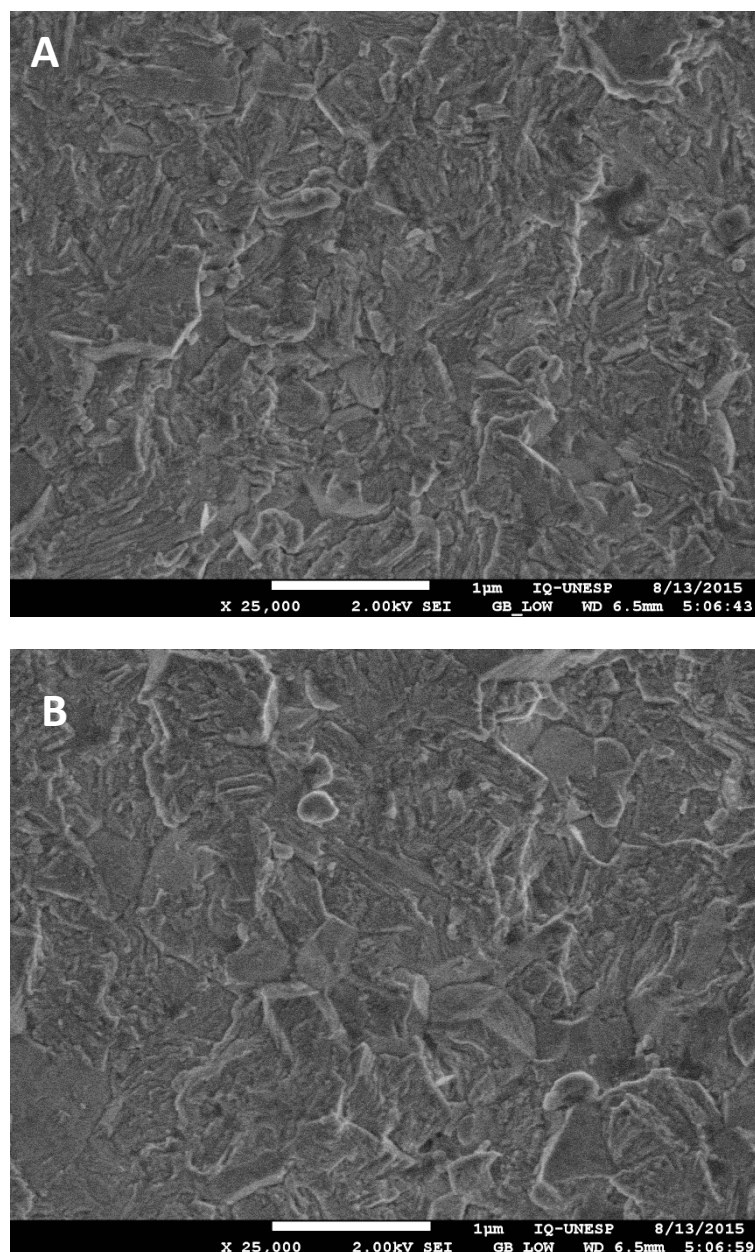


Figura 31 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica não-infiltrada. Em ambas as imagens, tem-se fraturas essencialmente transgranulares.

A figura 32 mostra fratura inter (entre os grãos) e transgranular (através dos grãos) na região de fratura próxima ao topo do espécime de zircônia infiltrada, bem como regiões por onde a trinca se propagou dentro da camada de vidro.

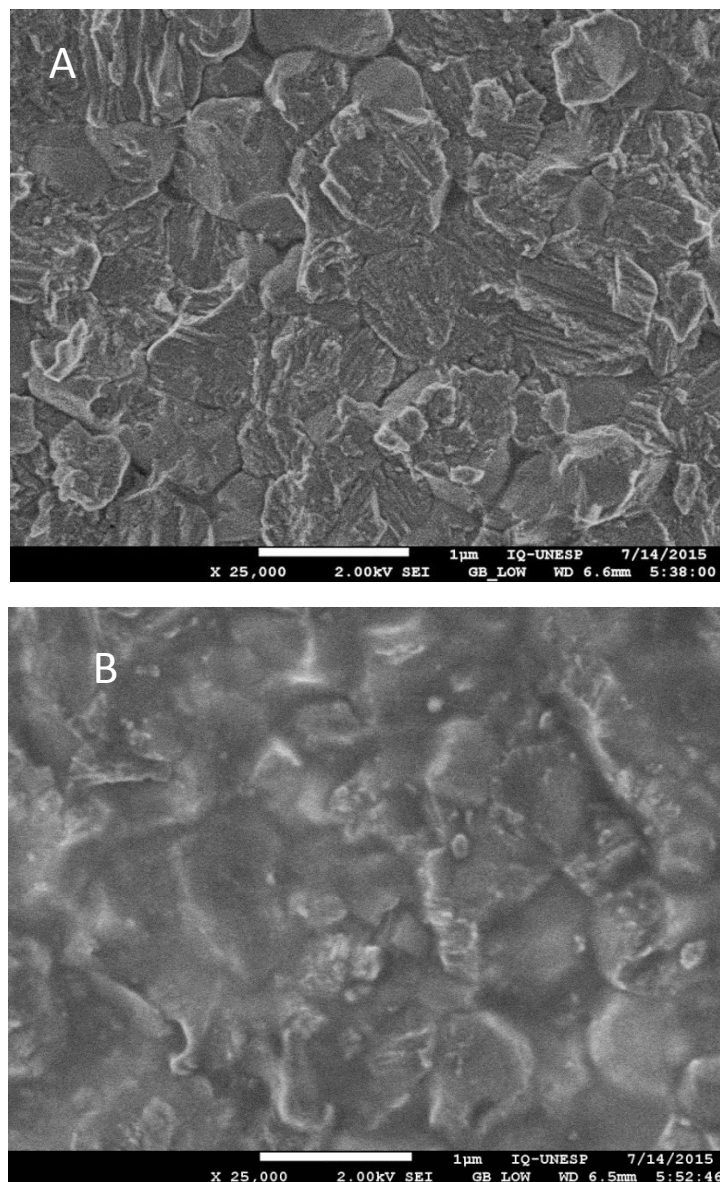


Figura 32 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica infiltrada. A) fratura inter e transgranular; B) fratura dentro da camada de vidro infiltrada.

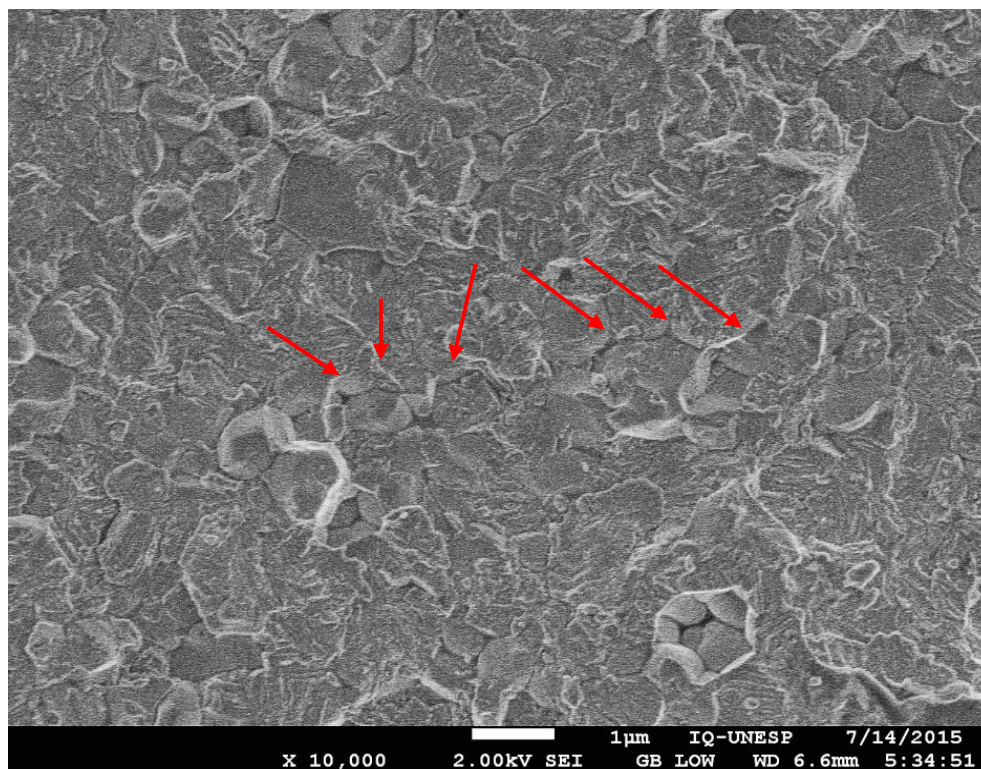


Figura 33 - Fraturas perto da superfície de amostra monolítica-infiltrada. Setas vermelhas motram a trajetória de uma fratura intergranular.

## 5.6 Análise de elementos finitos

### 5.6.1 Pós-processamento

Uma das formas de visualização dos resultados em análise por elementos finitos é realizada por meio de representação gráfica com faixas de cores acompanhadas de uma escala em que cada

tonalidade representa uma faixa de tensões ou deformações geradas nas estruturas avaliadas.

Durante a etapa do pós-processamento, a tensão de von Mises e o deslocamento foram utilizados para avaliar a coerência da simulação realizada em relação aos contatos, fixação e carregamento.

Após esta análise, a tensão máxima principal foi estudada (sendo que valores positivos correspondem a tensões de tração e os negativos, a compressão). A cerâmica apresenta comportamento frágil, ou seja, as falhas sob tensão de tração, por isso a tensão máxima principal é a mais indicada para avaliar o local do provável início da falha.

Tabela 10- Valores máximos e mínimos de tensão máxima principal e região de incidência do pico máximo

| <b>Grupo</b>            | <b>Valor<br/>Máximo MPa</b> | <b>Valor<br/>Mínimo MPa</b> |
|-------------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| <b>ZR</b>               | 124,65                      | -281,29                     |
| <b>ZRI</b>              | 128,03                      | -282,08                     |
| <b>ZRF 1.0</b>          | 133,00                      | -171,03                     |
| <b>ZRIF 1.0</b>         | 129,73                      | -171,90                     |
| <b>* ZRIF Filme 1,5</b> | 73,77                       | -63,02                      |
| <b>ZRF 1.5</b>          | 68,56                       | -60,95                      |
| <b>ZRIF 1.5</b>         | 67,60                       | -61,04                      |

\*Grupo Experimental feito somente em FEA.

Devido à similaridade dos módulos elásticos dos materiais envolvidos (ZR / ZRI) não houve diferença dentro dos grupos com a mesma espessura. Já para o grupo com espessura 0,5 mm de porcelana os valores de tração e compressão foram maiores devido à menor resistência influenciada pela espessura.

No grupo onde foi simulado apenas da zircônia infiltrada 10 micrometros houve um comportamento diferente do infiltrado de forma completa, pois houve uma concentração de tensão maior.

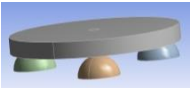
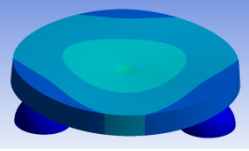
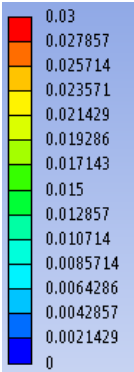
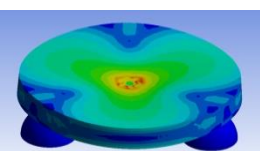
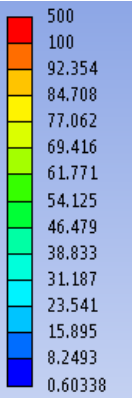
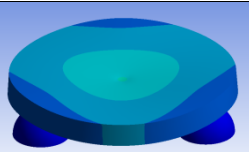
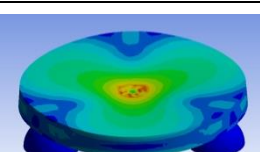
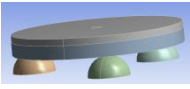
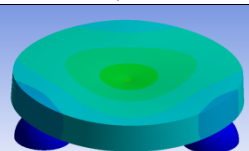
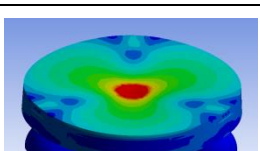
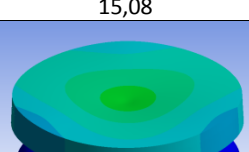
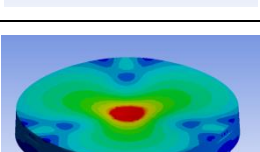
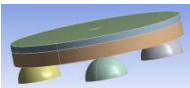
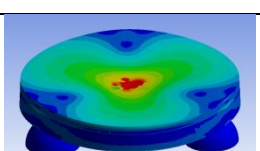
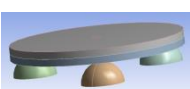
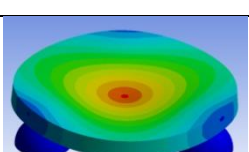
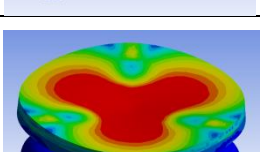
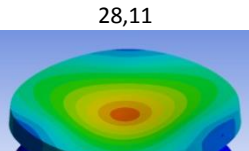
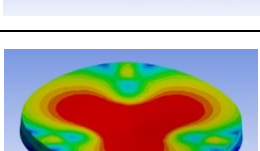
|                | Geometrias                                                                          | Análise de Coerência                                                                         |                                                                                    |                                                                                       |                                                                                      |
|----------------|-------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                |                                                                                     | Deformação total<br>[ $\mu\text{m}/\mu\text{m}$ ]                                            | Escala                                                                             | Equivalente von<br>Mises                                                              | Escala                                                                               |
| ZR             |    | <br>9,02    |  |    |  |
| ZRI            |                                                                                     | <br>8,72    |                                                                                    |    |                                                                                      |
| ZRF 1,5        |  | <br>15,08  |                                                                                    |   |                                                                                      |
| ZRIF 1,5       |                                                                                     | <br>14,95 |                                                                                    |  |                                                                                      |
| ZRIF filme 1,5 |  |                                                                                              |                                                                                    |  |                                                                                      |
| ZRF 1,0        |  | <br>28,11 |                                                                                    |  |                                                                                      |
| ZRIF 1,0       |                                                                                     | <br>27,64 |                                                                                    |  |                                                                                      |

Figura 34– Análise de coerência da análise de FEA.

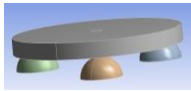
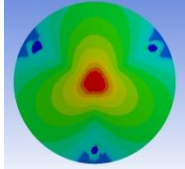
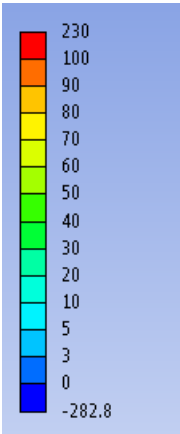
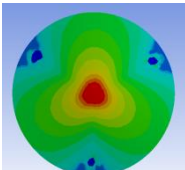
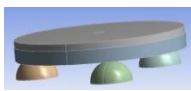
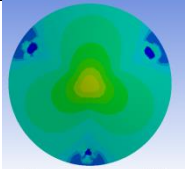
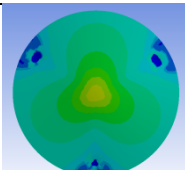
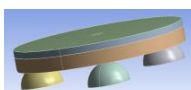
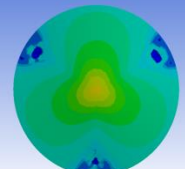
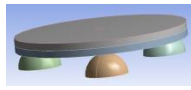
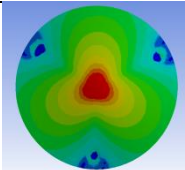
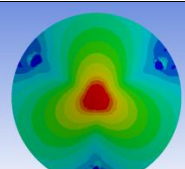
|                  | Geometrias                                                                          | Análise de Coerência                                                                                  |                                                                                      |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
|                  |                                                                                     | Tensão máxima principal                                                                               | Escala                                                                               |
| ZR 1,2           |    | <br>124,65/-281,29   |  |
| ZRI 1,2          |                                                                                     | <br>128,03/-282,08   |                                                                                      |
| ZRF 1,5          |   | <br>68,56/-61,04     |                                                                                      |
| ZRIF 1,5         |                                                                                     | <br>67,60/-60,95   |                                                                                      |
| ZRIF ‘filme’ 1,5 |  | <br>73,77/-63,02   |                                                                                      |
| ZRF 1,0          |  | <br>133,00/-171,90 |                                                                                      |
| ZRIF 1,0         |                                                                                     | <br>129,73/-171,03 |                                                                                      |

Figura 35- Resultado da máxima tensão principal, na região inferior dos grupos de prova.

## 6 DISCUSSÃO

No presente estudo, o objetivo primordial da infiltração por gel de sílica foi criar um material monolítico mais homogêneo e com as mesmas propriedades da zircônia convencional, além de melhorar a interação com a porcelana de cobertura.

**Amostras monolíticas:** a caracterização química dos microconstituintes e das ligações na zircônia infiltrada por sílica mostraram a formação de um material composto ( $\text{ZrSiO}_4$ ) na superfície da zircônia que certamente influenciou as propriedades mecânicas. O EDS confirmou que o  $\text{ZrSiO}_4$  penetrou  $\sim 6\mu\text{m}$  no bulk de zircônia, mas não de maneira homogênea, isto é, algumas áreas permaneceram descobertas. Esse achado difere dos materiais descritos por Chai et al. (2014) e Liu et al. (2015), que são totalmente recobertos com vidro e ainda apresentam uma camada de vidro residual.

A seguir, as análises dos difratogramas de DRX indicaram que o grupo monolítico infiltrado (ZRI) possui composição semelhante à do não infiltrado (ZR), mas o primeiro também apresenta os picos de silicato da zircônia.

Em se tratando da do módulo elástico e dureza intrínseca do filme de sílica depositada, os dados só podem ser medidos corretamente após uma exaustiva avaliação das influências

da própria indentação e do substrato, o que torna esse processo muito delicado. Quando a profundidade de penetração não excede a 10% da espessura dos filmes, o efeito do substrato pode ser desconsiderado (Brotzen, 1994). Não foi excedida a medida (10% da medida do filme equivale a  $0,6\ \mu\text{m}$ ), em todas as indentações, logo o módulo de elasticidade do filme ficou diferente ao módulo da amostra ZR, acredita-se, que houve contribuição das tensões residuais (provavelmente compressivas) em torno dos cristais embebidos na matriz de sílica (Massardo, 2011).

Quanto à dureza (H), a zircônia infiltrada obteve valores similares ( $15,86 \pm 0,92\ \text{GPa}$ ) que a zircônia não infiltrada ( $13,57 \pm 1,31\ \text{GPa}$ ), mostrando que a sílica não interferiu na dureza (H) confirmando os achados de Samorudova et al. (2015). Um fator relevante após esse teste foi a compatibilidade dos valores encontrados de dureza (H) da zircônia pura com os valores encontrados na literatura (Guazzato et al., 2004; Vita Zahnfabrik).

Com relação à tenacidade à fratura, os resultados das amostras monolíticas infiltradas e não infiltradas foram diferentes. Após testar várias cargas para iniciar as trincas nos materiais testados, na zircônia infiltrada obtivemos o trincamento a partir de 5.000 mN e, nos não infiltrados, a partir de 10.000 mN. Dessa forma, a tenacidade à fratura para as amostras infiltradas foi de  $4,72\ \text{Mpa.m}^{1/2}$ , e  $5,84\ \text{Mpa.m}^{1/2}$  para as não infiltradas. Esses resultados podem ser explicados pela presença do vidro entre os grãos, que diminuiu a força de ligação nos seus limites. O enfraquecimento dessas ligações é

evidenciado nas fraturas intergranulares da zircônia infiltrada (Figura 33).

Com o processo de formação do filme de sílica por imersão, que ocorre através da polimerização do ácido silícico formando a ligação siloxana  $\equiv\text{SiOH} + \text{HOSi}\equiv \rightarrow \equiv\text{SiOSi}\equiv$ , a expectativa era obter um filme de sílica homogêneo em toda superfície, o que não foi observado (Figura 13 e 25). Dessa forma, o grupo monolítico sem infiltração (ZR) obteve média de resistência à flexão maior (1048,5 Mpa) que o infiltrado, mas apresentou dispersões mais acentuadas no gráfico da análise de Weibull (Figura 23). Assim, embora os grupos monolíticos infiltrados apresentem menor resistência mecânica (913,42 MPa), o módulo de Weibull foi de 11,62, que evidencia maior homogeneidade estrutural. Isso provavelmente se deve à infiltração de sílica nos defeitos preexistentes da superfície da zircônia pura. Apesar disso, as sobreposições dos intervalos de confiança dos módulos dos grupos monolíticos mostraram ausência de significância estatística e, por isso, a primeira hipótese foi rejeitada

A análise das micrografias dos grupos monolíticos (Figura 25) mostrou topografia superficial diferente da zircônia e da zircônia infiltrada. Pode-se notar que nas amostras infiltradas há a presença da camada de sílica (silicato de Zr) não-homogênea (Figura 25), e nas magnificações com aumento de 50.000X observamos diferença dos grãos de uma zircônia infiltrada e de uma não infiltrada (Figura 26), onde os grãos das amostras (ZR) são: facetados, ( $\sim 0,9 \mu\text{m}$ ) e das amostras (ZRI), esféricos ( $\sim 0,7 \mu\text{m}$ ) com fronteiras menores, bem similar ao que demonstrou Gremillard et al., 2000 e

Samodurova et al., 2015 onde a sílica somente influenciou somente na forma geométrica do grão (arredondados) e não no tamanho. Grãos de Y-TZP acima do tamanho crítico ( $> 1,0 \mu\text{m}$ ) tendem a ser menos estáveis e mais susceptíveis à degradação, enquanto que os de tamanho menor ( $< 1 \mu\text{m}$ ) podem apresentar menor degradação (Heuer et.al., 1982). Já os grãos de Zr com tamanhos muito reduzidos ( $< 0,2 \mu\text{m}$ ) restringem o aumento da tenacidade por transformação levando a redução das propriedades mecânicas (Cotton Mayo, 1996). Então pode-se sugerir que os grãos infiltrados são menos susceptíveis à degradação.

As fraturas ajudam a explicar o comportamento das amostras infiltradas, pois precisamos de muito mais energia para fraturar um grão, do que para passar por entre eles. A zircônia sem sílica apresentou fratura substancialmente transgranulares, e isso explica também sua maior tenacidade a fratura, e sua maior resistência à flexão. Já as amostras com sílica tiveram menor tenacidade, e menor resistência isso pode ser percebido também pelo modo de fratura (mista), contrariando os achados de Samodurova et al.,2015, onde a sílica não influenciou as propriedades mecânicas, tão pouco dos tipos de fratura.

Mesmo com a diferença dos módulos elásticos (E) dos materiais envolvidos (ZR e ZRI) não houve diferença dentro dos grupos com a mesma espessura (tensão de tração).

**Amostras Bilaminadas:** a análise em DRX dos grupos estratificados com e sem sílica mostrou que, em ZRIF, houve apenas espectros de leucita. Uma explicação para a mudança do espectro da

cerâmica de cobertura seria a tensão residual da interface que pode ser diferente em ambos os casos. Lezzi et al. (2014) estudaram o efeito da tração e compressão em fibras de sílica amorfa. Neste trabalho foi observado que para amostras sujeitas à tração, a banda de  $1120\text{ cm}^{-1}$  deslocava-se para números de ondas mais baixos, e quando o mesmo material era sujeito à compressão, a mesma banda deslocava-se para números de ondas mais altos. Esse efeito é causado pela mudança nas distâncias de ligações químicas do vidro, advindas de uma tensão de tração ou compressão (Tomozawa et al., 1998; Lezzi et al., 2014). Com base nisto, pode-se dizer que a formação de uma fase vítrea mudou a interação da cerâmica de cobertura com o substrato, e essa mudança pode ter causado um acúmulo de tensão referente a essa nova interação. O acúmulo de tensão é capaz de deslocar bandas para frequências mais altas, causando a impressão de que ocorreu um aumento na quantidade de sílica na interface. A outra explicação da presença de picos de leucita somente no grupo estratificado e infiltrado pode ser as reações da superfície da zircônia infiltrada com a cerâmica de cobertura, mostrando assim que os álcalis presentes na cerâmica de cobertura são capazes de reagir com silicatos formando fases vítreas (Rao et al., 2011; Wu et al., 2013; Neeraja et al., 2014); esse pode ser o motivo pelo qual o difratograma não apresentou os picos da zircônia e do silicato de zircônia nas infiltradas. Finalmente, os espectros do FTI-R nos grupos infiltrados estratificados (ZRIF 1,0; ZRIF 1,5) indicam que a alteração na cerâmica de cobertura foi responsável pela mudança na intensidade relativa das bandas F, I e J que são influenciadas pela quantidade de sílica e alumínio presentes

na amostra. Essa mudança pode ter sido causada pela reação da cerâmica de cobertura com a superfície da zircônia infiltrada. O que pode ter ocorrido foi a incorporação da sílica presente na superfície da zircônia infiltrada pela cerâmica de cobertura formando uma fase vítrea causando o desaparecimento dos picos de zircônia do substrato no difratograma da amostra ZRIF.

De acordo com os resultados do Teste de *Scratch*, a carga crítica inicial necessária para as trincas na ZRIF foi menor do que a da amostra não infiltrada, mostrando que a amostra não infiltrada possuiu uma maior adesão da porcelana à zircônia. Outro fato relevante desse teste foi a não delaminação da amostra ZRF, como observado nas imagens panorâmicas (Figura 22). Nessas amostras pode ser observado também a ocorrência de riscos em toda a extensão da trilha, sendo que no início do teste houve menor concentração de riscos.

Em ZRIF, foi necessária menor força para se iniciar trincas, ou seja, o riscamento do material. Na figura 21 foram observados os eventos Lc1 (início da trinca) e Lc2 (início da delaminação), sendo que o evento Lc2 levou à eventos denominados *spallation* no final da trilha. Isso demonstra que o substrato infiltrado por sílica teve influência nos riscamentos e na delaminação precoce dessa amostra.

Independente da técnica de aplicação da porcelana e do protocolo de resfriamento utilizado, sistemas de bicamadas de cerâmica com espessuras menores possuem maior resistência (Benetti et al., 2011; Lima et al., 2013), confirmando os achados do presente

estudo em que as camadas mais espessas resultaram em menores resultados de resistência. Há de se ponderar, porém, que no presente trabalho usamos espessura ultrafina de 0,5 mm, e que espessuras de 1 mm de porcelana já são consideradas finas em outros estudos (White et al., 1994; Lima et al., 2013; Swain, 2009; Hsueh et al., 2008). Dessa forma, a espessura de 1 mm de porcelana aplicada sobre 0,5 mm de zircônia apresentam capacidade semelhante para suportar carga. A segunda hipótese nula foi negada já que a sílica não aumentou a resistência das amostras infiltradas, além de não aumentar a confiabilidade.

Diferente dos grupos sem zircônia infiltrada, os grupos infiltrados e estratificados (ZRIF 1,0 e ZRIF 1,5) apresentaram maior incidência de *gaps* entre a zircônia e a porcelana aplicada (Figura 28 e 29), e também menores resultados de resistência característica (grupo ZRIF 1,5 mm) (Tabela 9), resultados estes que concordam com os achados obtidos por Quinn et al. (2010), que afirmaram que as falhas que ocorrem em sistemas de bicamadas não possuem relação com as propriedades mecânicas da porcelana e sim com falhas nas interfaces dos materiais. De fato, é possível que um estado complexo de estresses na camada de silicato de Zr tenha influenciado a união com a porcelana (Inokoshi et al., 2016.). O *annealing* (tratamento térmico) da camada de vidro ligeiramente abaixo da temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do silicato de zircônia poderia resultar em liberação dessas tensões e melhorar a união, mas essa  $T_g$  ainda precisa ser determinada.

Apesar de termos uma infiltração na estrutura, não se obteve uma cobertura homogênea de silicato de zircônia. Novos estudos serão necessários para se conseguir um material com dureza e módulo elástico graduados a fim que as tensões na interface com a porcelana possam ser melhor distribuídas. Esse trabalho mostrou que, com a infiltração da zircônia, podem-se obter próteses monolíticas com comportamento muito mais previsível.

## 7 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que:

- a) a cerâmica infiltrada apresentou microestrutura diferente. A infiltração de sílica foi efetiva e houve a formação de  $\text{SiZrO}_4$  na superfície da zircônia. O material desenvolvido apresentou grãos mais arredondados, menores e com fronteiras menores que os da zircônia pura;
- b) a zircônia monolítica infiltrada apresentou módulo semelhante à da não infiltrada, rejeitando a primeira hipótese;
- c) a infiltração de sílica não aumentou a resistência à flexão das amostras ZRIF 1,0. E, quando se utilizou 1mm de porcelana sobre a zircônia não-infiltrada (amostras ZRF 1,5) houve menor dispersão dos dados. Por isso, a segunda hipótese foi negada;
- d) a adesão da porcelana à zircônia não-infiltrada foi superior à da zircônia infiltrada;

- e) a dureza e o módulo elástico aumentaram com a infiltração de sílica. A tenacidade à fratura da zircônia infiltrada diminuiu em relação à zircônia não infiltrada, mostrando que a sílica modificou o mecanismo de tenacificação da zircônia;
- f) a AEF não mostrou melhorias significativas tanto na distribuição de tensão, quanto nos valores de tensão de tração nas cerâmicas infiltradas.

## 8 REFERÊNCIAS\*

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Selective infiltration-etching technique for a strong and durable bond of resin cements to zirconia-based materials. *J Prosthet Dent*. 2007 Nov;98:379-88.

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations. Part II: Zirconia veneering ceramics. *Dent Mater*. 2006 Sep;22(9):857-63.

Aboushelib MN. Evaluation of zirconia/resin bond strength and interface quality using a new technique. *J Adhes Dent*. 2011 Jun;13(3):255-60. doi: 10.3290/j.jad.a19241

Al-Amleh B, Lyons K, Swain M. Clinical trials in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehab*. 2010 Aug;37(8):641-52.

Al-Amleh B, Neil Waddell J, Lyons K, Swain MV. Influence of veneering porcelain thickness and cooling rate on residual stresses in zirconia molar crowns. *Dent Mater*. 2014 Mar;30(3):271-80. doi: 10.1016/j.dental.2013.11.011. Epub 2013 Dec 19.

Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. *J Am Ceram Soc*. 1981;64 (9):533-8.

Anusavice KJ. *Phillips materiais dentários*. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier; 2013.

Baldassarri M, Stappert CF, Wolff MS, Thompson VP, Zhang Y. Residual stresses in porcelain-veneered zirconia prostheses. *Dent Mater*. 2012 Aug;28(8):873-9. doi: 10.1016/j.dental.2012.04.019. Epub 2012 May 11.

---

\* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [atualizado 20 ago 2013; acesso em 25 out 2014]. U.S. National Library of Medicine; [about

Benegra M. Viabilidade do cálculo das tensões residuais pela técnica de indentação instrumentada em filmes finos de nitreto de titânio [dissertação]. São Paulo (SP): Escola Politécnica da Universidade de São Paulo; 2005.

Benetti P, Della Bona A, Kelly JR. Evaluation of thermal compatibility between core and veneer dental ceramics using shear bond strength test and contact angle measurement. *Dent Mater*. 2010 Aug;26(8):743-50. doi: 10.1016/j.dental.2010.03.019. Epub 2010 May 15

Benetti P, Kelly JR, Sanchez M, Della Bonna A. Influence of thermal gradients on stress state of veneered restorations. *Dent Mater* 2014 May;30(5):554–63. doi: 10.1016/j.dental.2014.02.020. Epub 2014 Mar 18

Benetti P, Pelogia F, Valandro LF, Bottino MA, Bona AD. The effect of porcelain thickness and surface liner application on the fracture behavior of a ceramic system. *Dent Mater*. 2011 Sep;27(9):948-53. doi: 10.1016/j.dental.2011.05.009.

Beuer F, Edelhoff D, Gernet W, Sorensen JA. Three-year clinical prospective evaluation of zirconia-based posterior fixed dental prostheses (FDPs). *Clin Oral Investig*. 2009a Dec;13(4):445-51.

Beuer F, Schweiger J, Eichberger M, Kappert HF, Gernet W, Edelhoff D. High-strength CAD/CAM-fabricated veneering material sintered to zirconia copings--a new fabrication mode for all-ceramic restorations. *Dent Mater*. 2009bJan; 25(1):121-8.

Beuer F, Stimmelmayer M, Gueth JF, Edelhoff D, Naumann M. In vitro performance of full-contour zirconia single crowns. *Dent Mater*. 2012Apr;28(4):449-56.

Blatz MB, Sadan A, Kern M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. *J Prosthet Dent*. 2003Mar;89(3):268-74.

Borba M, de Araújo MD, de Lima E, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Flexural strength and failure modes of layered ceramic structures. *Dent Mater*. 2011Dec;27(12):1259–66.

Bremer F, Grade S, Kohorst P, Stiesch M. In vivo biofilm formation on different dental ceramics. *Quintessence Int*. 2011 Jul-Aug;42(7):565-74.

Brotzen FR. Mechanical testing of thin films. *Int Mater Rev*. 1994;39(1):24-45.

Castro YM, Aparicio R, Moreno ADUR. An, silica-zirconia sol – gel coatings obtained by different synthesis routes. *J Sol-Gel Sci Technol* 2005 Jul;35(1):41-50.

Catani Lorente M, Scherrer SS, Richard J, Demellayer R, Amez-Droz M, Wiskott HW. Surface roughness and EDS characterization of a Y-TZP dental ceramic treated with the Cojet™ Sand. *Dent Mater*. 2010Nov;26(11):1035-42.

Chai H, Lee JJ, Mieleszko AJ, Chu SJ, Zhang Y. On the interfacial fracture of porcelain/zirconia and graded zirconia dental structures. *Acta Biomater*. 2014 Aug;10(8):3756-61. doi: 10.1016/j.actbio.2014.04.016.

Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low- temperature degradation of zircônia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res*. 2007 Aug;37:1-32.

Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *J Am Ceram Soc*. 2009;92(9):1901-20.

Chevalier J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. 2006Feb;27(4):535-43.

Chien FR, Ulic FJ, Prakash V, Heuer AH. Stress-induced martensitic transformation and ferroelastic deformation adjacent microhardness indents in tetragonal zirconia single crystals. *Acta Mater*.

1998Mar;23(6):2151-71.

Choi J, Waddell J, Swain M. Pressed ceramics onto zirconia. Part 2. Indentation fracture and influence of cooling rate on residual stresses. *Dent Mater*. 2011Nov;27(11):1111-8.

Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res*. 1989Jan;23(1):45-61.

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*. 2010Nov;141(11):1317-29.

Conrad HJ, Seong WJ, Pesun IJ. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. *J Prosthet Dent*. 2007Nov;98(5):389-404.

Costa AK, Borges AL, Fleming GJ, and Addison O. The strength of sintered and adhesively bonded zirconia/veneer-ceramic bilayers. *J Dent*. 2014Oct;42(10):1269-76.

Cottom BA, Mayo MJ. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO<sub>2</sub>-3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> determined by Vickers indentation. *Scripta Mater*. 1996;34(5):809-14.

Crisp RJ, Cowan AJ, Lamb J, Thompson O, Tulloch N, Burke FJ. A clinical evaluation of all-ceramic bridges placed in UK general dental practices: first-year results. *Br Dent J*. 2008Nov;205(9):477-82.

CSM Instruments. Instrumented indentation, scratch and tribology Anton Paar [Internet]. Switzerland: CSM-Instrument; s/d [acesso em 21/09/2015]. [acerca de 28p]. Disponível em <http://www.gruppofrattura.it/iphone/supporto2013/CSM/1.pdf>. [Anton Paar TriTcc SA- previously CSM instruments]

De Jager N, Pallav P, Feilzer AJ. The influence of design parameters

on the FEA-determined stress distribution in CAD-CAM produced all-ceramic dental crowns. *Dent Mater.* 2005Mar;21(3):242-51.

Denry I. How and when does fabrication damage adversely affect the clinical performance of ceramic restorations? *Dent Mater.* 2013Jan; 29(1): 85-96. doi: 10.1016/j.dental.2012.07.001.

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008Mar;24(3):299-307.

Eisenburger M, Mache T, Borchers L, Stiesch M. Fracture stability of anterior zirconia crowns with different core designs and veneered using the layering or the press-over technique. *Eur J Oral Sci.* 2011Jun;119(3):253-7.

Fleming GJ, El-Lakwah SF, Harris JJ, Marquis PM. The influence of interfacial surface roughness on bilayered ceramic specimen performance. *Dent Mater.* 2004Fev;20(2):142-9.

Freifrau Von Maltzahn N, Kleibe M, Stiesch M, Hübsch C, Kohorst P. Interfacial adhesion of zirconia/veneer bilayers with different thermal characteristics. *Dent Mater J.* 2014;33(5):583-90.

Garvie RC, Hannink RHJ, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature.* 1975Dec;258(29):703-4.

Göstemeyer G, Jendras M, Dittmer MP, Bach FW, Stiesch M, Kohorst P. Influence of cooling rate on zirconia/veneer interfacial adhesion. *Acta Biomater.* 2010Dec;6(12):4532-8.

Gremillard L, Epicier T, Chevalier J, Fantozzi G. Microstructural study of silica doped zirconia ceramics. *Acta Mater.* 2000Dec;48(18-19):4647-52

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain MV. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dent Mater.* 2004Jun;20(5):449-56.

Heuer AH, N. Claussen, W. M. Kriven, M. Ruhle, Stability of tetragonal ZrO<sub>2</sub> particles in ceramic matrices. *J Am Ceram Soc.* 1982Dec;65(12):642-50.

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

Hsueh CH, Thompson GA, Jadaan OM, Wereszczak AA, Becher PF. Analyses of layer-thickness effects in bilayered dental ceramics subjected to thermal stresses and ring-on-ring tests. *Dent Mater.* 2008Jan;24(1):9-17.

Hungría T, Galy J, Castro A. Spark plasma sintering as a useful technique to the nanostructuring of piezo-ferroelectric materials. *Adv Eng Mater.* 2009Aug;11(8):615–31.

Inokoshi M, Yoshihara K, Nagaoka N, Nakanishi M, De Munck J, Minakuchi S, et al. Structural and chemical analysis of the zirconia–veneering ceramic interface. *J Dent Res.* 2016Jan;95(1):102-9. 0022034515608825. doi: 10.1177/0022034515608825 [Epub ahead of print]

International Standards Organization. ISO: 6872: 2008: Dentistry-ceramic materials. EUA: Genevo:ISO;2008.[Acesso em 20 Nov 2014] Disponível em: [http://www.iso.org/iso/catalogue\\_detail.htm?csnumber=41385](http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=41385)

Jung YS, Lee JW, Choi YJ, Ahn JS, Huh JB. A study on the in vitro wear of the natural tooth structure by opposing zirconia or dental porcelain. *J Adv Prosthodont.* 2010Sep;2(3):111-5.

Kaiser A, Lobert M, Telle R. Thermal stability of zircon (ZrSiO<sub>4</sub>). *J Eur Ceram Soc.* 2008Dec;28(11):2199–211.

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

Kelly PM, Rose LRF. The martensitic transformation in ceramics- its role in transformation toughening. *Prog Mater Sci.* 2002;47(5):463-557.

Kiliçarslan MA, Kedici PS, Küçükeşmen HC, Uludağ BC. In vitro fracture resistance of posterior metal-ceramic and all-ceramic inlay-retained resin-bonded fixed partial dentures. *J Prosthet Dent.* 2004Oct;92(4): 365-70.

Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *J Adv Prosthodont.* 2009Nov;1(3):113-7.

Kim JW, Covell NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res.* 2010Jan;89(1):91-5.

Komine F, Saito A, Kobayashi K, Koizuka, Koizumi H, Matsumura H. Effect of cooling rate on shear bond strength of veneering porcelain to a zirconia ceramic material. *J Oral Sci.* 2010Dec;52(4):647-52.

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. Strength and reliability of surface treated Y-TZP dental ceramics. *J Biomed Mater Res.* 2000;53(4):304-13.

Lawn BR. *Fracture of brittle solids.* 2. ed. New York: Cambridge University Press; 1995.

Lee WKW, Van Deventer JSJV. Use of infrared spectroscopy to study geopolymerization of heterogeneous amorphous aluminosilicates. *Langmuir.* 2003;19(21):8726–34.

Lezzi PJ, Tomozawa M, Hepburn RW. Confirmation of thin surface residual compressive stress in silica glass fiber by FTIR reflection spectroscopy. *J Non-Cryst Solids.* 2014Apr;390:13–8

Lima JMC, Souza ACO, Anami LC, Bottino MA, Melo RM, Souza ROA. Effects of thickness, processing technique, and cooling rate

protocol on the flexural strength of a bilayer ceramic system. *Dent Mater.* 2013Oct;29(10):1063-72.

Liu R, Sun T, Zhang Y, Jiang D, Shao L. The effect of graded glass-zirconia structure on the bond between core and veneer in layered zirconia restorations. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2015Jun;46:197-204.

Luo XP, Zhang L. Effect of veneering techniques on color and translucency of Y-TZP. *J Prosthodont.* 2010Aug;19(6):465-70.

Luthardt RG, Holzhüter MS, Rudolph H, Herold V, Walter MH. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia. *Dent Mater.* 2004Sep;20(7):655-62.

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007Nov;35(11):819-26.

Marshall DB, Lawn BR. Indentation of brittle materials. In: Blau PJ, Lawn BR. (editors). *Microindentation Techniques in materials science and engineering*. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1986. p. 26-46.

Massardo SB. Nanoindentação em vitrocerâmicas de dissilicato de lítio: fractografia e propriedades mecânicas [dissertação]. Curitiba (PR): Universidade Estadual do Paraná; 2011.

Meira JB, Reis BR, Tanaka CB, Ballester RY, Cesar PF, Versluis A, et al. Residual stresses in Y-TZP crowns due to changes in the thermal contraction coefficient of veneers. *Dent Mater.* 2013May;29(5):594-601.

Munir ZA, Anselmi-Tamburini U, Ohyanagi M. The effect of electric field and pressure on the synthesis and consolidation of materials: a review of the spark plasma. *J Mater Sci.* 2006Fev;41(3):763-77.

Neeraja K, Rao TGVM, Rupesh Kumar A, Veeraiah N, Rami Reddy M. Influence of modifier oxide on Spectroscopic properties of Ho<sup>3+</sup>:

V4+ co-doped Na<sub>2</sub>O–SiO<sub>2</sub>–ZrO<sub>2</sub> glasses. J Alloy Compd. 201Feb4;586:159–68. doi:10.1016/j.jallcom.2013.10.038.

Oilo M, Gjerdet NR, Tvinnereim HM. The firing procedure influences properties of a zirconia core ceramic. Dent Mater. 2008 Apr;24(4):471-5.

Oliver WC, Pharr GM. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. J Mater Res. 1992;7(6):1564-83.

Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: advances in understanding and refinements to methodology. J Mater Res. 2004;19(1):3–20.

Ozcan M, Nijhuis H, Valandro LF. Effect of various surface conditioning methods on the adhesion of dual-cure resin cement with MDP functional monomer to zirconia after thermal aging. Dent Mater J. 2008Jan;27(1):99-104.

Pecho OE, Ghina R, Ionescu AM, Cardena Jde, Paravina RD, Pérez Model. Color and translucency of zirconia ceramics, human dentine and bovine dentine. J Dent. 2012Dec;40 Suppl 2:e34-40.

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

Preis V, Behr M, Hahnel S, Handel G, Rosentritt M. In vitro failure and fracture resistance of veneered and full-contour zirconia restorations. J Dent. 2012 Nov;40(11):921-8.

Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. Dent Mater. 2010Feb;26(2):135-47.

Quinn JB, Quinn GD, Sundar V. Fracture toughness of veneering ceramics for fused to metal (PFM) and zirconia dental restorative materials. J Res Natl Inst Stand Technol. 2010Sep-Oct;115(5):343-52.

Quinn JB, Sundar V, Lloyd IK. Influence of microstructure and chemistry on the fracture toughness of dental ceramics. *Dent Mater*. 2003Nov;19(7):603-61.

Ramos GF. Probabilidade de falha de coroas com infraestrutura em zircônia com diferentes geometrias [dissertação]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

Rimondini L, Cerroni L, Carrassi A, Torricelli P. Bacterial colonization of zircônia ceramic surfaces: na in vitro and in vivo study. *Int J Oral Maxillofac Implant*. 2002Nov-Dec;17(6):793-8.

Sailer I, Feher A, Filser F, Gauckler LJ, Luthy H, Hammerle CH. Five year clinical results of zirconia frameworks for posterior fixed partial dentures. *Int J Prosthodont*. 2007Jul-Aug;20(4):383-8.

Samodurova A, Kocjan A, Swain MV, Kosmač T. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. *Acta Biomater*. 2015Jan;11:477-87.

Scotti R, Kantorski KZ, Monaco C, Valandro LF, Ciocca L, Bottino MA. SEM evaluation of in situ early bacterial colonization on a Y-TZP ceramic: a pilot study. *Int J Prosthodont*. 2007Jul-Aug;20(4):419-22.

Silva NRFA, Bonfante EA, Rafferty BT, Zavanelli RA, Rekow ED, Thompson VP et al. Modified Y-TZP core design improves all-ceramic crown reliability. *J Dent Res*. 2011 Jan;90(1):104-8.

Sorrentino R, De Simone G, Tetè S, Russo S, Zarone F. Five-year prospective clinical study of posterior three-unit zirconia-based fixed dental prostheses. *Clin Oral Investig*. 2012Jun;16(3):977-85.

Souza ROA. Influência de diferentes protocolos de jateamento na resistência á flexão e na estabilidade estrutural de um a cerâmica policristalina de zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria [tese]. São José dos Campos (SP): Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2009.

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

Srinivasrao C, Rav ikumar V, Srikumar T, Gandhi Y, Veeraiah N. “The role of coordination and valance states of tungsten ions on some physical properties of  $\text{Li}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{ZrO}_2-\text{SiO}_2$  glass system. J Non-Cryst Solids. 2011;357(16):3094–102.

Steinmann PA, Tardy Y, Hintermann HE. Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. Thin Solid Films. 1987Nov12;154(1-2):333-49.

Sun T, Shao LQ, Deng B, Wen N. Shear bond strengths between ceramic cores and veneering ceramics of dental bi-layered ceramic systems and the sensitivity to thermocycling. Ceram Silikáty. 2012;56(3):238–44.

Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. Acta Biomater. 2009Jun;5(5):1668-77.

Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. Dent Mater. 2011Nov;27(11):1102-10.

Tokita M. Mechanism of spark plasma sintering [Internet]. Takatsu-Ku: Sumimoto Coal Mining; s/d [Acessado em: 15 Set 2015].13p. Disponível em: [file:///C:/Documents%20and%20Settings/180005814224/Meus%20documentos/Downloads/SUMITOMO%20REVIEW-Spark-Plasma-Sintering%20\(2\).pdf](file:///C:/Documents%20and%20Settings/180005814224/Meus%20documentos/Downloads/SUMITOMO%20REVIEW-Spark-Plasma-Sintering%20(2).pdf)

Tomozawa M, Lee YK, Peng YL. Effect of uniaxial stresses on silica glass structure investigated by IR spectroscopy. J Non-Cryst Solids. 1998;242(2–3):104–9.

Trinchert J, Zwes DZ, Marx R, Anusavice KJ. Strutural relaibility of alumina - feldspar- leucite, mica- and zircônia – based ceramics. J

Dent. 2000Sep;28(7):529-35.

Tsukada G, Sueyoshi H, Kamibayashi H, Tokuda M, Torii M. Bending strength of zirconia/porcelain functionally graded materials prepared using spark plasma sintering. J Dent. 2014Dec;42(12):1569-76.

Vichi A, Carrabba M, Paravina R, Ferrari M.J. Translucency of ceramic materials for CEREC CAD/CAM system. Esthet Restor Dent. 2014Jul-Aug;26(4):224-31.

Vieira GF, Ferreira ATM, Garófalo JC, Agra CM. Restaurações estéticas indiretas em dentes posteriores: inlay/onlay. São Paulo: Santos; 1995.

Wang G, Zhang S, Bian C, and Kong H. Interface toughness of a zirconia-veneer system and the effect of a liner application. J Prosthet Dent. 2014SEp;112(3):576-83.

Wattanasirmkit K, Srimaneepong V, Kanchanatawewat K, Monmaturapoj N, Thunyakitpisal P, Jinawath S. Improving shear bond strength between feldspathic porcelain and zirconia substructure with lithium disilicate glass-ceramic *liner*. Dent Mater J. 2015;34(3):302-9.

White SN, Caputo AA, Vidjak FM, Seghi RR. Moduli of rupture of layered dental ceramics. Dent Mater 1994Jan;10(1):52-8.

Wolfart S, Harder S, Eschbach F, Lehmann M. KernFour-year clinical results of fixed dental prostheses with zirconia substructures (Cercon): end abutments vs. cantilever design. Eur J Oral Sci. 2009Dec;117(6):741-9.

Wu L, Li Y, Teng Y, Meng G. Preparation and characterization of borosilicate glass-ceramics containing zirconolite and titanite crystalline phases. J Non-Cryst Solids. 2013Nov15;380:123-7.

Zhang Y. Biomimetic design of functionally graded ceramics for enhance performance [abstract]. Blucher Mater Sci Proc.

2014aOct;1(1).

Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater*. 2014bOct;30(10):1195–203).

Zhang Y, Chai H, Lee JJW, Lawn BR. Chipping resistance of graded zirconia ceramics for dental crowns. *J Dent Res*. 2012aMar;91(3):311-5.

Zhang Y, Griggs JA, Benham AW. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. *J Prosthet Dent*. 2004Feb;91(2):128-35.

Zhang Y, Kim JW. Graded zirconia glass for resistance to veneer fracture. *J Dent Res*. 2010Oct;89(10):1057-62.

Zhang Y, Lee JJ, Srikanth R, Lawn BR. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. *Dent Mater*. 2013 Dec;29(12):1201-8. doi: 10.1016/j.dental.2013.09.004.

Zhang Y, Ma L. Optimization of ceramic strength using elastic gradients. *Acta Mater*. 2009 May 1;57(9):2721-9.

Zhang Y, Sun MJ, Zhang D. Designing functionally graded materials with superior load-bearing properties. *Acta Biomater*. 2012bMar;8(3):1101-8.