



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

NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E
CRESCIMENTO SUBCRÍTICO DE TRINCAS EM
CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS**

2014

NATHÁLIA DE CARVALHO RAMOS

**CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E CRESCIMENTO
SUBCRÍTICO DE TRINCAS EM CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS**

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

Orientadora: Pesquisadora Dra. Renata Marques de Melo Marinho

Co-Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco César

São José dos Campos

2014

BANCA EXAMINADORA

Prof. Tit. Dr. Marco Antônio Bottino

Instituto de Ciência e Tecnologia
UNESP – Univ Estadual Paulista
Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra

Instituto de Ciência e Tecnologia
UNESP – Univ Estadual Paulista
Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. João Paulo Barros Machado

INPE - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais
LAS - Laboratório Associado de Sensores e Materiais

São José dos Campos, 04 de dezembro de 2014.

Dedicatória

Eu dedico este trabalho ao meus pais, *Rosane e Manoel*.

Vocês são a minha força, sem vocês nada disso seria possível. Eu agradeço à Deus por ter me colocado em suas vidas, pois presente melhor não há.

Eu me orgulho muito de vocês, e onde quer que eu vá, os levarei junto comigo. Cada vitória minha é inteiramente de vocês.

Morro de saudades todos os dias.

Amor incondicional e indescritível.

Dedico também aos meus Tios, *Lídia Cristina e Júlio Sérgio* e meus primos *Filipe e Gustavo* por estarem comigo nestes 6 anos.

Sem vocês, eu nunca teria conseguido. O apoio de vocês foi muito importante. Obrigada por me adotarem como parte da família.

Sou extremamente grata e apaixonada pela família de vocês.

Agradecimentos

Primeiramente, agradeço à *Deus*, sem ele eu não teria chegado onde cheguei.

Graças à Ele eu tenho a família maravilhosa que me motiva todos os dias.

Agradeço à minha imensa e adorada família. Obrigada a *Tia Ana* e ao *Tio Nildo* por estarem sempre ao meu lado, obrigada pelo apoio.

Obrigada *Vó Maria* e a minha madrinha *Cacilda*, eu amo muito vocês.

Agradeço a toda a minha família de Valença, de Martins Soares e de Brasília, *aos Tios, Tias e Primos*, pois mesmo longe todos vocês se fizeram presentes.

Agradeço a minha Orientadora Professora *Dra Renata Marques de Melo*

Marinho, não só pelo mestrado e por este trabalho, mas toda a nossa jornada. Nós começamos a trabalhar em 2009, e eu não poderia ter tomado uma decisão melhor da minha vida. Você é a grande responsável por toda a minha formação e por grande parte do que sou hoje. Obrigada!

Agradeço ao meu Co-orientador, Professor *Dr. Paulo Francisco Cesar* por todo o apoio e por toda a atenção desde o primeiro contato. Sou sua fã mesmo, sem vergonha de dizer. Obrigada por tudo.

Agradeço ao Professor *Dr. Marco Antônio Bottino*, por todas as oportunidades, por todo o aprendizado e por o crescimento pessoal que o senhor me proporcionou. Foi um enorme prazer ter sido sua aluna.

Obrigada ao Professor *Dr. Renato Sussumu Nishioka*, pelos dois anos de estágio docência. Eu aprendi muito com o Senhor, obrigada por todos os momentos.

Ao Professor do INPE, *Dr. João Paulo Machado* pela grande colaboração durante a execução desse trabalho e de outros. A nossa parceria é sempre muito agradável.

Obrigada aos técnicos do laboratório de Pesquisa, *Marcos Vestali* e *Thaís Paradella*, pelo esforço e ajuda em todos os momentos. Vocês são grandes amigos e sem dúvida alguma, o trabalho não teria saído sem vocês.

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.

A Professora *Dra Lais Regiane Concílio* por ter se disponibilizado em ajudar e me atender sempre que precisei.

Ao amigo e pesquisador *Tiago Moreira Campos* por me acompanhar em cada trabalho, me ensinar e fazer de mim uma profissional melhor. Obrigada por cada conselho, por me ouvir e tentar me entender cada vez que eu fiquei nervosa nesses dois anos.

Obrigada aos meus amigos de turma, que se tornaram irmãos que levarei para toda a vida. A minha melhor amiga, *Gabriela Freitas Ramos*, eu agradeço pela paciência, sei que não sou uma pessoa fácil e sou exatamente seu oposto, mas essa é apenas uma das qualidades que admiro em você; *Ronaldô Luís* e *Aline Lins*, são companhias para toda a vida, são meus *bests* e são uma família pra mim; *Vinicius Anéas*, com você aprendi mais do que implante e bem mais que prótese, aprendi a ser uma pessoa melhor; *Evelyn Carmona* e *Carolina Almeida*, vocês são as tchucas mais lindas desse mundo, sentirei muito a falta de vocês; *Lígia Tiaki*, minha professora de fotografia, a especialista com que aprendo diariamente. Obrigada por tudo amigos!

Agradeço separadamente à um amigo de turma que se tornou bem mais que isso. *Julio Nogueira Luz*, você é minha dupla, meu professor, meu amigo, meu irmão e meu companheiro. É o alicerce que mantém a minha sanidade. Eu não seria nem a metade da profissional que sou hoje se não fosse por você, enfim... minha vida seria sem graça se eu não pudesse falar com você todos os dias. Obrigada por estar na minha vida.

Obrigada a *Fernanda Campos, Carolina Martinelli, Elen Guerra e Marília Rippe* pela amizade. Eu senti muito a falta de vocês neste ano.

Obrigada também às amigas: *Marina Amaral, Viviane Figueiredo, Tabata Sato e Pollyanna Nogueira*. Muita sorte ter vocês comigo.

Obrigada aos amigos da pós-graduação: *Sarina Maciel, Júlia Costa, Caroline Cotes, Laura Lespesqueur, Thalita Sousa, Rodrigo Carvalho, César Bergoli, Sabrina Feitosa, Sâmia Sacorague, Priscila Cristoforides, Anna Karina Costa, Ana Carolina Santos, Lilian Anami, Humberto Lago, Ana Flávia Reis, Nayara Barchetta, Rafaela Canavezi, Leandro Santis, Regina Villefort, Aline Barcellos, Alecsandro Moura, Pedro Corazza e Fernanda Papaiz*.

Obrigada aos amigos externos à faculdade que me proporcionam momentos realmente felizes. Principalmente à *Marielle Barbosa*, que é a minha cunhadinha amada e uma grande amiga.

Eu agradeço também à *Monique Rodrigues*, que apesar da distância está presente sempre em meu coração. Amiga, você faz muita falta.

Ao aluno de iniciação científica *Igor LaPaz*, este trabalho também é seu. Obrigada por toda ajuda e dedicação.

Aos alunos de doutorado da FO-USP, *Erick Lima* e *Ranulfo Miranda* por me atenderem sempre prontamente e com muita atenção.

Aos Técnicos do laboratório de Caracterização Estrutural da UFSCAR, *Victor Sacramento* e *Renato* pelas excelentes fotos e pela atenção recebida.

Aos professores do curso de Endodontia, pelo carinho e disponibilidade que sempre apresentaram comigo, *Dr. Carlos Henrique Camargo e Dr. Claudio Antonio Talge.*

Aos professores da prótese e implante: *Dr. Tarcisio José Arruda Paes Jr., Dr. Alexandre Luiz Souto Borges, Dr. Luis Guilherme Macedo, Dr. Fernando Eidi Takahashi, Dr. Oswaldo Daniel Andreatta, Dr. Rubens Nisie Tango, Dr. Guilherme S.F.A. Saavedra* pela amizade, companheirismo, dedicação e participação na minha formação desde a graduação.

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

Ao representantes da FAPESP em nossa unidade, *Carlos Guedes e Michele* por toda a ajuda.

Agradeço à *Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Instituto de Ciência e Tecnologia de São José dos Campos – UNESP*, através do seu Diretor Prof. Adjunto *Carlos Augusto Pavanelli* e Vice-diretor Prof. Titular *Estevão Tomomitsu Kimpara.*

Ao programa de Pós graduação em Odontologia Restauradora, coordenado pela Profa Tit. *Marcia Carneiro Valera.*

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

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (*CAPES*) e a Fundação de Amparo à Pesquisa (*FAPESP*) pelo apoio financeiro concedido (Processo 2013/15541-7)

SUMÁRIO

LISTA DE FIGURAS	10
LISTA DE QUADROS E TABELAS	13
RESUMO	14
ABSTRACT	15
1 INTRODUÇÃO	16
2 REVISÃO DE LITERATURA	20
2.1 Cerâmicas Odontológicas	20
2.2 Crescimento Subcrítico de Trincas	24
3 PROPOSIÇÃO	30
4 MATERIAL E MÉTODOS	31
4.1 Confeção dos espécimes	31
4.2 Módulo Elástico e Mecânica da Fratura	34
4.3 Microestrutura	36
4.4 Parâmetros do Crescimento Subcrítico de Trincas	37
4.5 Análise Fractográfica	39
5 RESULTADOS	40
5.1 Análise Microestrutural	40
5.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS).....	40
5.1.2 Difração de Raios X (DRX).....	41
5.1.3 Espectroscopia no Infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	43
5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	45
5.2 Crescimento Subcrítico de Trincas	52
5.3 Análise Fractográfica	58
6 DISCUSSÃO	62

7 CONCLUSÃO	68
8 REFERÊNCIAS	68
APÊNDICE	73

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Gráfico v-K, representação esquemática da curva de velocidade de propagação da trinca (v) em função do fator de intensidade de tensão (K_{Ic}), mostrando as três regiões de CST de um material frágil.....	26
Figura 2 – Obtenção dos discos cerâmicos: Blocos cerâmicos utilizados (A); Corte dos discos cerâmicos (B); Discos cerâmicos (C); Acabamento e polimento dos discos (D).....	32
Figura 3 – Esquema ilustrativo da remoção camada superficial da entendação.....	35
Figura 4 – Características de fratura a serem medidas para o cálculo da tenacidade à fratura.....	35
Figura 5 – Teste de flexão biaxial, espécime posicionado submerso em água.....	38
Figura 6 – Espectros de DRX das cerâmicas do estudo, sendo: (DSL) o dissilicato de lítio; (SLZ) silicato de lítio reforçado por zircônia; (FEL) cerâmica feldspática; (CIP) cerâmica infiltrada por polímero.....	42
Figura 7 – Espectro de FTIR da cerâmica infiltrada por polímero.....	43
Figura 8 – Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico. A microestrutura remete a um aglomerado inorgânico entremeado por fase orgânica.....	45
Figura 9 – Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico. Foi realizado EDS pontual confirmando que o ponto A é a parte cerâmica (possui 17% de carbono) e o ponto B é a parte polimérica (possui 61% de carbono).....	46
Figura 10 – Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico com quantificação química por Linescan.....	46

Figura 11 – Fotomicrografia da cerâmica infiltrada por polímero após a calcinação. As setas indicam a lacunas deixadas após a remoção do conteúdo orgânico (polímero).....	47
Figura 12 – Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero atacada quimicamente com HF 2% por 10 segundos (A) identificando as duas fases, e com HF 5% por 20 segundos (B). As setas indicam a dissolução matriz vítrea.....	47
Figura 13 – Micrografia da cerâmica feldspática condicionada com HF 5% por 20 segundos. As setas mostram a dissolução da matriz vítrea.....	48
Figura 14 – Micrografia da cerâmica feldspática mostrando a remoção da matriz vítrea e o remanescente liso.....	48
Figura 15 – Micrografia da cerâmica de dissilicato de lítio sem ataque ácido.....	49
Figura 16 – Dissilicato de Lítio atacado com HF 5% por 20 segundos.	49
Figura 17 – Micrografia da cerâmica de silicato de lítio reforçada com zircônia, condicionada quimicamente com HF 5% por 20 segundos....	50
Figura 18 – Micrografia da cerâmica de silicato de lítio atacada com HF 5% por 20 segundos. Foi realizado EDS pontual, os pontos A e B mostram a mesma composição química.....	51
Figura 19 – Micrografia da cerâmica de silicato de lítio atacada com HF 5% por 20 segundos. As setas mostram os cristais em forma de bastão.....	51
Figura 20 – Imagem das fraturas dos discos com respectivamente 2 à 7 pedaços.....	53
Figura 21 – Imagens de Estereomicroscopia (100x) com as características de fratura após a endentação Knoop (<i>surface crack in flexure</i>) da cerâmica dissilicato de lítio (A) e de silicato de lítio (B), corada com tinta verde para melhor visualização do defeito.....	54
Figura 22 – Gráfico de representação da análise de Weibull.....	55
Figura 23 – Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para a cerâmica infiltrada por polímero.....	56
Figura 24 – Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para cerâmica feldspática.....	57

Figura 25 – Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para cerâmica de dissilicato de lítio.....	57
Figura 26 – Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para cerâmica de silicato de lítio reforçada por zircônia.....	58
Figura 27 – Superfícies de fratura da cerâmica feldspática (metades opostas), evidenciando defeito estrutural arredondado (7,5X).....	59
Figura 28 – Superfícies de fratura da cerâmica infiltrada por polímero (20X), onde em (A) a microestrutura que torna a visualização do defeito muito difícil. Em (B), a mesma superfície corada revela a presença do defeito originador da fratura na superfície.....	59
Figura 29 - A superfície de fratura da vitrocerâmica silicato de lítio reforçada por zircônia parece a de um material bastante vítreo. <i>Arrestlines</i> são perceptíveis e indicam a direção de propagação da trinca. No detalhe, o defeito causador aparece como um poro que se conectava à superfície de tração.....	60
Figura 30 - A presença de <i>zipper cracks</i> nesta imagem da superfície fraturada do espécime de silicato de lítio reforçada por zircônia tem conexão com marcas de polimento da superfície.....	60
Figura 31 - Superfícies de fratura da cerâmica de dissilicato de lítio (metades opostas A e B), evidenciando defeito estrutural arredondado (7,5X).....	61

LISTA DE TABELAS E QUADROS

Quadro 1 – Ciclo de Cristalização para o IPS e.max CAD e Vita Suprinity, segundo os fabricantes.....	33
Quadro 2 – Protocolo adicional de polimento dos discos.....	34
Quadro 3 - Materiais utilizados com os respectivos lotes de fabricação.....	73
Tabela 1 – Composição em massa das cerâmicas do estudo por análise com EDS.....	41
Tabela 2 – Valores de atribuição de bandas do FT-IR.....	44
Tabela 3 – Dados das propriedades mecânicas das cerâmicas em estudo.....	52
Tabela 4 – Valores de resistência inerte dos materiais e a média, por grupo, do número de fragmentos fraturados dos discos.....	53
Tabela 5 - Parâmetros da análise de Weibull.....	55

RAMOS NC. Caracterização Microestrutural e Crescimento Subcrítico de Trincas em Cerâmicas Odontológicas [dissertação]. São José dos Campos (SP): Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.

RESUMO

O objetivo do trabalho foi caracterizar a microestrutura de quatro cerâmicas odontológicas CAD/CAM e avaliar a susceptibilidade à corrosão sob tensão. MEV-FEG e análise química com EDS foram realizados para a caracterização microestrutural. Para avaliar o padrão de cristalização das cerâmicas foi usado DRX e FT-IR. Módulo elástico, coeficiente de Poisson, densidade e tenacidade à fratura também foram mensurados. Os espécimes foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial sob cinco taxas de tensão constante (0,006; 0,06; 0,6; 6 e 60 MPa/s), a fim de se determinar os parâmetros de crescimento subcrítico da trinca (CST) (n = coeficiente de susceptibilidade ao CST). Vinte e cinco espécimes foram ensaiados na maior taxa de tensão em óleo mineral para determinar a resistência inerte e realizar a análise de Weibull. Duzentos e quarenta discos cerâmicos (12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura) foram feitos de quatro cerâmicas: cerâmica infiltrada por polímero - CIP (Vita Enamic, Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha), cerâmica feldspática - FEL (Vita Mark II, Vita Zahnfabrik), cerâmica de dissilicato de lítio - DSL (IPS e.max CAD, Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein) e cerâmica de silicato de lítio reforçada por zircônia - SLZ (Vita Suprinity, Vita Zahnfabrik). A CIP foi caracterizada como geopolímero reforçado com polímeros, apresentando uma fase orgânica e outra inorgânica, obteve $n = 29,1 \pm 7,7$ e módulo de Weibull (m) de 8,96. A FEL apresentou $n = 36,6 \pm 6,8$ e $m = 8,02$. O DSL mostrou uma estrutura com grãos afilados de dissilicato envoltos em uma matriz vítrea e obteve o menor valor de n ($8,4 \pm 0,8$) e $m = 6,19$. O SLZ mostrou grãos semelhantes a bastonetes, $n = 11,2 \pm 1,4$ e $m = 9,98$. FEL apresentou menor susceptibilidade à corrosão sob tensão, DSL e SLZ apresentaram maior susceptibilidade. A CIP apresentou menor módulo elástico e nenhum cristal em sua composição. SLZ mostrou a presença de zircônia tetragonal e a maior confiabilidade estrutural dentre os materiais estudados.

Palavras-chaves: Cerâmicas. Resistência de materiais. Espectroscopia.

RAMOS NC. *Microstructure Characterization and Subcritical Crack Growth of Dental Ceramics [dissertation]. São José dos Campos (SP): Institute of Science and Technology, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2014.*

ABSTRACT

The aim of this study was to characterize the microstructure of four dental CAD-CAM ceramics and evaluate their susceptibility to stress corrosion. SEM and EDS were performed for microstructural characterization. For evaluation of the pattern of crystallization of the ceramics and the molecular composition, XRD and FTIR, respectively, were used. Elastic modulus, Poisson's ratio, density and fracture toughness were also measured. The specimens were subjected to biaxial flexure under 5 stress rates (0.006, 0.06, 0.6, 6 and 60 MPa/s) to determine the subcritical crack growth parameters (n and D). Twenty five specimens were further tested in mineral oil for determination of Weibull parameters. Two hundred forty ceramic discs (12 mm diameter and 1.2 mm thick) were made of four ceramics: feldspathic ceramic - FEL (Vita Mark II, Vita Zahnfabrik), ceramic-infiltrated polymer- PIC (Vita Enamic, Vita Zahnfabrik), lithium disilicate – LD (IPS e.max CAD, Ivoclar Vivadent) and zirconia-reinforced lithium silicate- LS (Vita Suprinity, Vita Zahnfabrik). PIC was characterized as a geopolymer reinforced by polymers. It presented organic and inorganic phases ($n = 29.1 \pm 7.7$) and Weibull modulus (m) of 8.96. The FEL showed $n = 36.6 \pm 6.8$ and $m = 8.02$. The LD showed a structure with needle-like disilicate grains in a glassy matrix and had the lowest value of n (8.4 ± 0.8) and $m = 6.19$. The ZLS showed similar rod-like grains, $n = 11.2 \pm 1.4$ and $m = 9.98$. The FEL showed the lowest susceptibility to SCG corrosion, where as LD and ZLS presented the highest. The PIC presented the lowest elastic modulus and no crystals in its composition. ZLS presented tetragonal zirconia in its composition and showed the highest Weibull modulus among the materials studied.

Keywords: Ceramics. Mechanical stress. Spectroscopy.

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos ocupam lugar de destaque na odontologia por apresentarem biocompatibilidade, estética e propriedades mecânicas que colaboram na reabilitação oral. Porém, têm alto módulo de elasticidade comparado à dentina e alguns podem contribuir para o desgaste do antagonista devido à sua alta dureza (Albakry et al., 2003). Além disso, a matriz vítrea, no caso das cerâmicas vítreas, é bastante susceptível à propagação de trincas (Borba et al., 2011). Para melhorar estes aspectos, materiais de menor módulo podem ser incorporados na matriz cerâmica (Mark, 1996; Petrini et al., 2013).

Com a proposta de aumentar a tolerância ao dano causado pela presença de defeitos estruturais, foi lançada a cerâmica híbrida, com uma composição de aproximadamente 86% de cerâmica e 14% de polímero. Essa cerâmica composta por uma rede “dual” teria alta confiabilidade por estabilizar a propagação de trincas (*crack stop function*) através da rede polimérica. Segundo o fabricante Vita Zahnfabrik, o material possui menor módulo de elasticidade e maior resistência à flexão comparado as porcelanas do mercado, bem como seu comportamento frente à abrasão é semelhante ao esmalte dental e o desgaste do antagonista é muito reduzido. Essa cerâmica é indicada para *inlays*, *onlays*, facetas e coroas em dentes anteriores e posteriores, inclusive molares que recebem grande carga oclusal.

Outro novo material é a vitro-cerâmica à base de silicato de lítio reforçada com zircônia. A Vita Zahnfabrik anuncia que o conteúdo de dióxido de zircônio incorporado é dez vezes maior se comparada as outras vitro-cerâmicas. Este conteúdo está disposto de forma homogênea

e com pequeno tamanho de grãos, o que acarretaria alta resistência e excelente polimento superficial. Os blocos apresentam um estado intermediário de cristalização que, depois de fresados, ainda necessitam de tratamento térmico para crescimento de cristais de silicato de lítio. Sua indicação são *inlays*, *onlays*, coroas totais anteriores e posteriores e prótese implantossuportada.

Uma cerâmica já consagrada para uso clínico devido a suas excelentes propriedades ópticas e resistência mecânica é o dissilicato de lítio. Este material possibilita uma série de aplicações, como laminados, *inlays*, *onlays*, coroas parciais e coroas totais unitárias anteriores e posteriores. Segundo a literatura é confiável o suficiente para ser usado em espessuras de até 0,5 mm e proporciona restaurações mais duradouras do que aquelas feitas em zircônia recobertas com porcelana (Guess et al., 2010; Silva et al., 2012). A apresentação comercial é em forma de pastilhas para injeção ou blocos para usinagem em CAD/CAM, sendo que os blocos também apresentam um estado intermediário de cristalização que necessitam de um tratamento térmico para o crescimento de cristais de dissilicato de lítio, atingindo sua máxima resistência. Mesmo com a praticidade da utilização dos blocos de dissilicato, não existem muitos estudos clínicos ou laboratoriais nesta forma de apresentação.

Até onde sabemos, não existem dados na literatura sobre as diferenças fundamentais entre o silicato e o dissilicato de lítio para uso odontológico. A literatura a respeito disso parece restrita aos textos dos registros de patente. Assim, Castilho* descreveu a principais diferenças químicas da seguinte forma:

“Os tipos de composição de cristais possíveis para o sistema $\text{Li}_2\text{O--SiO}_2$ são: Li_8SiO_6 , Li_4SiO_4 ou ortossilicato de lítio monoclinico e ortorrômbico;

* Castilho R. Lithium silicate glass ceramic for fabrication of dental appliances. US. Pat. 20120094822, 2012. Disponível em (www.faqs.org/patents/app/2009258778).

$\text{Li}_6\text{Si}_2\text{O}_7$, Li_2SiO_3 ou silicato de lítio; $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ou dissilicato de lítio monoclinico e ortorrômbico; e $\text{Li}_2\text{Si}_3\text{O}_7$ trissilicato de lítio. Assim, quando a proporção molar entre o dióxido de silício e o óxido de lítio ($\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$) é maior ou igual a dois, significa que 2 mols de SiO_2 são misturados com 1 mol de Li_2O , a fase cristalina da cerâmica vítrea vai ser principalmente o dissilicato de lítio ($\text{SiO}_2/\text{Li}_2\text{O}$). A proporção molar de dois é equivalente a composição molar do óxido de lítio na mistura de 33% (67% SiO_2). Quando a mesma relação molar é menor que 2,0 (ex. 1,7), somente cristais de silicato de lítio são produzidos ($\text{Li}_2\text{O}.\text{SiO}_2$). A composição molar para o óxido de lítio de 1,7 é equivalente a 37% (63% SiO_2). O cristal resultante dessas proporções específicas confere a cerâmica vítrea características físicas e químicas próprias. Surpreendentemente, o mesmo comportamento é obtido se estes dois componentes principais (dióxido de silício e óxido de lítio) mantiverem a proporção molar inferior a dois, mesmo se eles forem misturados com outros óxidos como aditivos e modificadores. Os outros óxidos podem ser: óxido de alumínio, óxido de potássio, óxido de cálcio, óxido de zircônio e óxidos corantes que são incorporados na matriz vítrea e dão a cerâmica vítrea cor e translucência.”

A introdução de uma segunda fase em cerâmicas vítreas tem como principal intento criar mecanismos de tenacificação que aumentem sua tolerância ao dano (Lohbauer et al., 2010). Assim, a microestrutura do material tem relação direta com sua tenacidade à fratura (K_{Ic}) que expressa sua capacidade de resistir à propagação da trinca catastrófica, isto é, à fratura. A fratura das cerâmicas ocorrem quando o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca (K_I) atinge um valor crítico (K_{Ic}) (Quinn, 2007).

As cerâmicas são susceptíveis ao processo de fadiga, que envolve a iniciação e evolução de trincas sob cargas que são muito baixas para causar uma fratura catastrófica, denominado crescimento subcrítico de trincas (CST), causado por fatores do ambiente (como umidade e carga oclusal). O fenômeno é representado pelo parâmetro n

(coeficiente de susceptibilidade ao crescimento da trinca) que é uma constante do material.

Pode-se descrever o CST em cerâmicas com a seguinte equação:

$$\sigma = \frac{d_a}{d_t} = A \left(\frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n$$

onde é σ a taxa de crescimento da trinca com uma dimensão característica, a , quando um o fator de intensidade de tensão se iguala a K_I . O material fratura quando é submetido ao fator de intensidade de tensão crítico K_{Ic} . Abaixo desse limiar do fator de intensidade de tensão crítico ocorre apenas o crescimento subcrítico da trinca, determinado pelos parâmetros A e n . Quanto maior o valor de n , menor a susceptibilidade de ocorrência de CST.

Diante do exposto, parece que há uma tendência em se criar novos materiais cerâmicos compostos com a intenção de se contornar, sobretudo, as limitações mecânicas de materiais já existentes. Como na cavidade bucal as restaurações cerâmicas estão sujeitas a cargas oclusais e umidade, estudos sobre a microestrutura, tenacidade à fratura e fadiga são necessários para que se possa prever a utilização destes materiais em ambiente oral.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Cerâmicas Odontológicas: Propriedades Mecânicas e Microestrutura

Em definição, cerâmicas são compostos inorgânicos com propriedades não-metálicas especificamente formuladas para diversas finalidades. A porcelana odontológica convencional é uma cerâmica vítrea baseada em uma rede de sílica (SiO_2) e óxido de potássio feldspato ($\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$) ou soda-feldspato ($\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{SiO}_2$), ou ambos. Pigmentos, opacificadores e vidros são adicionados para controlar a temperatura de fusão, temperatura de sinterização, coeficiente de contração térmica e solubilidade. Os feldspatos usados para porcelanas odontológicas são relativamente puros e sem cor. Portanto, pigmentos devem ser adicionados para produzir a estética dos materiais cerâmicos (Guerra, 2007).

As cerâmicas odontológicas podem ser classificadas de diferentes formas. Segundo a microestrutura: (1) cristalinas ou policristalinas, (2) parcialmente cristalinas ou vidros com partículas e (3) vidros amorfos (Della Bona, 2009); didaticamente classificaram em metalocerâmicas (feldspáticas) e cerâmicas puras ou livres de metal (feldspáticas com alto teor de leucita, alumina, zircônia ou dissilicato de lítio) (Guerra, 2007); quanto ao grau de degradação superficial causado pelo ácido fluorídrico, ácido-sensíveis e ácido-resistentes (Valandro et al., 2005); dentre outras formas.

A cerâmica feldspática foi a primeira a ser utilizada em grande escala na odontologia. É uma cerâmica composta por uma matriz

de vidro e uma ou mais fases cristalinas, uma fase cristalina importante é a leucita ($K_2O \cdot Al_2O_3 \cdot 4SiO_2$), acrescida nas proporções de 17 a 25% em relação à massa de cerâmica feldspática. A leucita é um mineral silicato-potássio-alumínio com alto coeficiente de expansão térmica que funciona como uma fase de reforço, conferindo uma maior resistência à flexão ao material cerâmico, permitindo sua utilização em trabalhos puramente cerâmicos (Guerra et al., 2007).

A cerâmica Vita Mark II é uma cerâmica feldspática fabricada com pó de pequenos tamanhos de grãos, com finos cristais que promovem uma estrutura com baixa porosidade relativa. Esta configuração, melhora suas propriedades ópticas proporcionando melhor polimento, diminui o desgaste do esmalte do dente antagonista e aumenta sua resistência mecânica (Giordano, 2006). Segundo o fabricante Vita Zahnfabrik, a cerâmica Vita Mark II apresenta resistência de aproximadamente 130 MPa sem polimento, 160 MPa após a vitrificação e módulo de elasticidade de 63 GPa.

Um estudo clínico com 163 restaurações parciais e coroas totais monolíticas de Vita Mark II mostrou taxa de complicação de 23%, e ao final dos 70 meses mostrou taxa de sobrevivência de 92% (Klink, Huettig, 2013).

No início dos anos 90, a Ivoclar Vivadent (Schaan, Liechtenstein) introduziu no mercado uma vitrocerâmica reforçada por leucita, com o nome comercial de IPS Empress1. Os finos grãos de leucita dispersos na matriz vítrea amorfa conferiam a este material alta resistência e baixa propagação de trincas, além da alta performance clínica. Em 1998, o fabricante lançou o IPS Empress 2, uma cerâmica de dissilicato de lítio, patente da empresa. A nova versão trouxe melhores resultados de resistência mecânica, porém um menor desempenho estético. Além disso, o Empress 2 possuía uma técnica laboratorial de processamento mais sensível, o que gerava altos índices de delaminação da porcelana de cobertura. Em 2001, chega ao mercado o IPS e.max

Press, uma cerâmica de dissilicato de lítio com a técnica injetada. Quatro anos depois é lançado então a cerâmica IPS e.max CAD, também um dissilicato de lítio só que agora desenvolvido em blocos para tecnologia CAD/CAM (Ahmad, 2006; Kang et al., 2013).

O IPS e.max CAD é composto por quartzo, dióxido de lítio, óxidos de fósforo, de potássio, alumina e entre outros. Os blocos usináveis são processados por aquecimentos, fusões e esfriamentos, com nucleação simultânea de dois cristais diferentes. O processo de cristalização parcial forma cristais de metasilicato de lítio responsáveis pelas propriedades mecânicas de alta resistência e estabilidade das bordas, mesmo antes da cristalização. Quanto a microestrutura, os blocos pré-sinterizados apresentam 40% de cristais de metasilicato de lítio em forma de placas, embebidas em uma matriz vítrea. O tamanho destes cristais varia de 0,2 a 1,0 μm . Após a sinterização e completa cristalização, a microestrutura muda para 70% de cristais finos de dissilicato de lítio embebidos em uma matriz vítrea (Ritter, 2010).

Um estudo de Kim et al. (2013) comparou a carga para fratura de coroas monolíticas de Dissilicato de Lítio (IPS e.max CAD), de zircônia e de zircônia veneer. A carga de fratura do dissilicato de lítio foi maior do que a da coroa de zircônia *veneer*, com média próxima de 4000 N. Um estudo clínico com coroas monolíticas de IPS e.max CAD acompanhou os pacientes por 2 anos, ao final do acompanhamento não houve fratura ou lascamento da cerâmica em nenhuma das 62 coroas (Fasbinder et al., 2010).

Na tentativa de melhorar ainda mais as características das cerâmicas, diversos componentes foram sendo incorporados as fórmulas cerâmicas. A literatura mostra que aumentando o conteúdo cristalino na composição das cerâmicas, diminui-se a fase vítrea e aumenta-se os valores de resistência à fratura, limita-se a propagação de trincas, aumenta-se o módulo de elasticidade (Martins et al., 2010).

Recentemente, a empresa Vita Zahnfabrik iniciou a comercialização de duas novas cerâmicas, uma cerâmica híbrida ou reforça por polímero (Vita Enamic) e um silicato de lítio reforçado com zircônia (Vita Suprinity).

A cerâmica híbrida contém 86% de cerâmica e 14% de polímero, em massa. Segundo o fabricante, sua obtenção acontece a partir de uma cerâmica felspática porosa onde o polímero é injetado sob pressão e aquecimento formando o bloco CAD/CAM com duas estruturas interligadas com uma rede dual (Coldea et al., 2013).

A cerâmica infiltrada por polímeros tem propriedades mecânicas que imitam o dente natural, o módulo de Young é próximo ao da dentina e a dureza Vickers está entre a do esmalte e a da dentina. Estes materiais podem ser usados em finas espessuras para preparos minimamente invasivos e ainda vão preservar a propriedade de prevenir a propagação de trincas pela sua organização em rede dual (*crack stop function*) (Coldea et al., 2013).

Apesar do lançamento da cerâmica híbrida acontecer no início do ano de 2013, pesquisas já vem sendo divulgadas com um material experimental à Vita Enamic. Um estudo que testa diversas concentrações de polímeros infiltrados na cerâmica mostrou que essas concentrações são determinantes nas propriedades do material, a resistência à flexão pode variar entre aproximadamente 160 Mpa para 59% de polímero e 131 Mpa para 72%, o módulo elástico também é afetado, os valores são de 16,4 GPa para 59% e 28,1 GPa para 72% (Coldea et al., 2013). Outro estudo com uma dessas cerâmicas experimentais reforçadas por polímero mostrou valores de aproximadamente 30 GPa de módulo elástico, 2,5 GPa de dureza e $1,7 \text{ Mpa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para essa cerâmica. Os autores justificaram a alta tenacidade à fratura devido ao mecanismo de deflexão da trinca da nova cerâmica (He, Swain, 2011).

Um estudo clínico com acompanhamento de 1 ano foi realizado com a Vita Enamic, as coroas permaneceram intactas, os tecidos adjacentes saudáveis, mas os autores diagnosticaram um acúmulo de placa nas margens cervicais das coroas (Dirxen et al., 2013).

A Vita Suprinity é uma vitrocerâmica de silicato de lítio reforçado por zircônia lançada no final do ano 2013, as informações sobre ela então se restringem aos dados do fabricante. A Vita Zahnfabrik divulgou que é uma cerâmica vítrea com dióxido de zircônio (aproximadamente 10% de zircônia em massa), sua microestrutura são grãos finos e homogêneos que garantem alta resistência à fratura e confiabilidade a longo prazo. Excelente estética, pela alta translucidez, fluorescência e opalescência e melhor acurácia das bordas das restaurações. A indicação da cerâmica é ampla, desde *inlays*, *onlays*, coroas totais e até próteses implantossuportadas. Os blocos são pré-sinterizados, necessitando apenas de um ciclo térmico para cristalização final. Pode ser utilizada como um material monolítico, maquiado ou não, ou ainda como infraestrutura, nesse último deverá ser recoberta por uma porcelana feldspática de baixo ponto de fusão (VM11, Vita Zahnfabrik, Alemanha).

2.2 Crescimento Subcrítico de Trincas em cerâmicas

Quando os materiais cerâmicos encontram-se sob influência de uma tensão aplicada (tensão menor que a necessária para fratura), trincas ou defeitos podem crescer de maneira lenta e estável até um nível crítico. A fratura das cerâmicas ocorre quando o fator de intensidade de tensão (K_I) atinge um valor crítico (K_{Ic}), definido por uma

combinação de tensão aplicada e tamanho do defeito presente no material. Quando o material cerâmico é submetido a níveis de K_I bem abaixo do valor crítico, ocorre o crescimento subcrítico de trincas ou *slow crack growth* (SCG) (Green, 1998).

Gonzaga et al. (2011) mostraram que a partir dos parâmetros deste crescimento lento de trincas pode-se prever a longevidade clínica de restaurações cerâmicas e determinar a susceptibilidade de um material ao fenômeno de corrosão. A corrosão sob tensão é o principal mecanismo do CST, decorrente da reação química da ponta da trinca com a água, ou seja, a propagação de trincas se deve ao ataque corrosivo do vapor d'água na ponta da trinca. Nesta região, o crescimento da trinca é controlado pela taxa de reação entre a água e a cerâmica (ou vidro), e intensificado pela tensão aplicada. Este crescimento depende também da umidade relativa do ar, da temperatura do ambiente, do pH e da magnitude de K_I (Pinto et al., 2008; Wachtman et al., 2009).

O valor de K_{I0} , limite de fadiga, representa o fator de intensidade de tensão abaixo do qual não ocorre o crescimento da trinca. Acima deste limite, na região I, a velocidade da trinca apresenta forte dependência de K_I e do meio (corrosão sob tensão). Já na região II, a velocidade independe de K_I e é controlada pelo transporte do agente corrosivo (moléculas de água) para a ponta da trinca, enquanto na Região III, em valores de K_I próximos ao de K_{Ic} , a velocidade da trinca passa a independe do meio e aumenta fortemente com K_I , sendo esta região associada à fratura rápida (Figura 1). Em termos de aplicação, o limite de fadiga, K_{I0} , e o comportamento da Região I são os estágios de CST mais importantes, pois as restaurações dentárias, passam a maior parte de sua vida útil nestas regiões (Wachtman et al., 2009; Yoshimura et al., 2009).

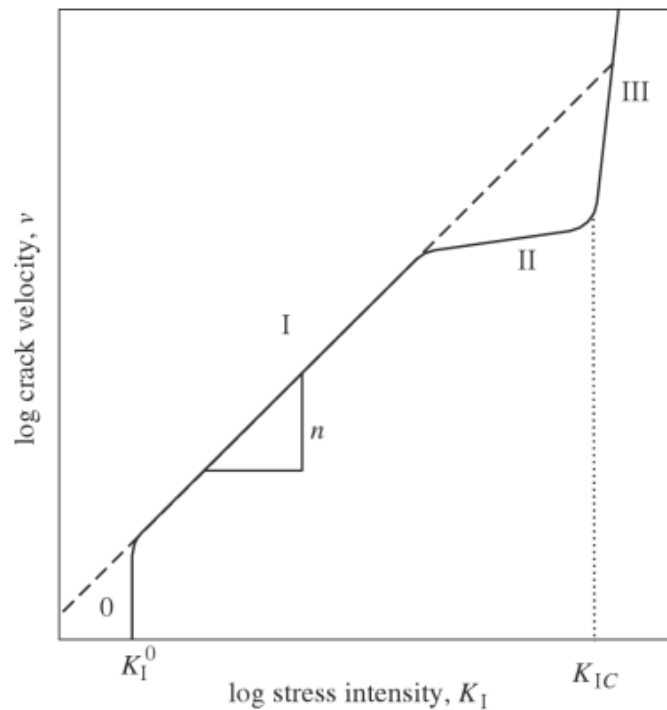


Figura 1 – Gráfico v-K, representação esquemática da curva de velocidade de propagação da trinca (v) em função do fator de intensidade de tensão (K_{Ic}), mostrando as três regiões de CST de um material frágil. (Wachtman et al., 2009)

Em uma faixa de valores relativamente baixos de tensão aplicada, que é conhecida como Região I, a velocidade da trinca aumenta exponencialmente com o valor de K_I . Costuma-se aplicar uma lei de potência empírica da velocidade da trinca v para descrever o fenômeno de CST na Região I:

$$v = A \left(\frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n$$

onde, A e n são os parâmetros do CST, que indicam a susceptibilidade do material a este fenômeno. A é o parâmetro escalar e n é o coeficiente de susceptibilidade ao CST, que é a inclinação da curva v-K. Assim, quanto maior o valor de n , menor é a susceptibilidade ao

fenômeno de CST. Altos valores de n (>100) indicam significativa resistência contra o CST e baixos valores (por exemplo, entre 5 e 30) indicam alta susceptibilidade a este fenômeno (Pereira et al., 2006; Quinn, 2007; Yoshimura et al., 2009).

Os métodos diretos para determinação da curva v-K são geralmente complexos, empregam espécimes de grandes dimensões e utilizam trincas longas (por exemplo, 12 mm de comprimento de trinca inicial em barras de cerca de 40 mm de comprimento), o que pode não corresponder ao comportamento das trincas curtas presentes nas pequenas restaurações dentárias, principalmente se o material apresentar o comportamento de curva R (aumento da tenacidade com o aumento do comprimento da trinca) (Fett, Munz, 1992).

Os dois principais métodos indiretos utilizados para a determinação dos parâmetros de CST são os ensaios de fadiga dinâmica, onde a resistência à flexão é determinada em diferentes taxas de carregamento, e fadiga estática, onde o tempo de ruptura é medido para diferentes níveis de tensão aplicada, sendo também denominado de teste estático para determinação do tempo de vida. Nestes métodos, empregam-se os ensaios de flexão convencionais, uniaxial (em três ou quatro pontos) ou biaxial, e a fratura dos espécimes ocorre a partir das trincas curtas "naturais" presentes no material. O ensaio de flexão biaxial têm a vantagem de não apresentar interferência dos defeitos de borda do espécime, pois a fratura propaga-se a partir da região central da face tracionada (Green, 1998; Callister, Rethwisch, 2009).

Estudos mostram que quanto maior a taxa de tensão, maior será a resistência a fratura do material, e conseqüentemente, com a menor taxa de tensão o material apresentará menores valores de resistência a fratura. Isto deve-se ao maior tempo que o material terá até a fraturacom a menor taxa de tensão, maior tempo que permite o

crescimento das trincas tornando o defeito maior (Taskonak et al., 2008; Gonzaga et al., 2011).

Um estudo de sobrevivência de cerâmicas CAD/CAM apresentou $n = 19,3$ para uma cerâmica vítrea (IPS Empress, Ivoclar Vivadent), $n = 16,8$ para cerâmica feldspática (Vita Mark II, Vita Zahnfabrik) e $n = 36,5$ para uma cerâmica à base de Alumina (In-Ceram, Vita Zahnfabrik), o que significa que a cerâmica feldspática possui maior propensão ao crescimento de trincas, e a cerâmica à base de alumina possui menor propensão à propagação de trincas. Isso pode ser explicado pela reação de corrosão da água com a fase vítrea das cerâmicas; a cerâmica feldspática do estudo possuía 80% de sílica e a cerâmica à base de Alumina apenas 25% (Lohbauer et al., 2008).

A porcelana à base de alumina (Vitadur Alpha, Vita Zahnfabrik) e a cerâmica à base de zircônia e alumina (Vita In-Ceram Zirconia, Vita Zahnfabrik) foram testadas quanto ao seu comportamento frente ao CST, apresentando o coeficiente do CST (n) de 38,4 para a porcelana à base de alumina e 13,1 para a cerâmica à base de zircônia. O valor de n foi muito baixo, significando alta susceptibilidade à propagação de trincas. As trincas ocorreram majoritariamente ao longo dos limites dos grãos, deixando claro que a interface entre as fases vítrea e cristalina é mais crítica que a matriz vítrea frente ao ataque químico pelas moléculas da água (Taskonak et al., 2008).

Outro estudo com vitrocerâmicas e zircônia, mostrou $n = 25$ para o Empress1, $n = 20$ para Empress 2, $n = 18$ para In-Ceram Alumina e $n = 35$ para zircônia. Como esperado, a zircônia possui maiores valores de n , sendo menos susceptível a propagação de trincas devido à sua estrutura cristalina ser completamente diferente das cerâmicas vítreas. Esse mesmo estudo analisou as probabilidades de falhas, mostrando que a cerâmica Empress 2 apresentou menos de 0,01% de

probabilidade de falhar após 10 anos de serviço clínico (Fischer et al., 2003).

3 PROPOSIÇÃO

Este trabalho teve o objetivo de:

- a) Realizar análise microestrutural de uma cerâmica feldspática, uma cerâmica infiltrada por polímero e duas vitro-cerâmicas, uma à base de dissilicato de lítio e outra à base de silicato de lítio reforçada por zircônia;
- b) Determinar a tenacidade à fratura e a confiabilidade estrutural com análise de Weibull das cerâmicas em questão;
- c) Caracterizar o comportamento das cerâmicas sob fadiga dinâmica, determinando-se os parâmetros de susceptibilidade ao crescimento de trinca subcrítico.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Confeção dos espécimes

Foram confeccionadas 60 ($n = 10$) discos das seguintes cerâmicas: cerâmica infiltrada por polímero (Vita Enamic, Vita Zahnfabrik, Alemanha), cerâmica feldspática (Vita Mark II, Vita Zahnfabrik, Alemanha), cerâmica de dissilicato de lítio (IPS e.max CAD, IvoclarVivadent, Schaan, Liechtenstein) e cerâmica de silicato de lítio reforçada com zircônia (Vita Suprinity, Vita Zahnfabrik, Alemanha). Os espécimes foram obtidos a partir de blocos já sinterizados e parcialmente cristalizados (no caso do dissilicato e do silicato de lítio). Um dispositivo circular metálico foi colado nas extremidades do bloco a fim de arredondá-los até que cilindros de 12 mm de diâmetro fossem obtidos. Em uma máquina de corte (ISOMET 1000, Buehler, Illinois, EUA), com disco diamantado com velocidade de 250 rpm e refrigeração à água, cortaram-se os cilindros em discos com as dimensões finais aproximadas de 12 mm de diâmetro e 1,35 mm de espessura (Figura 2). As amostras de IPS e.max CAD e de Vita Suprinity necessitaram de um ciclo de cristalização realizado nos respectivos fornos (Programat EP5000, IvoclarVivadent, Schaan, Liechtensteine Vita Vacumat 6000 MP, Vita Zahnfabrik, Alemanha), de acordo com as recomendações de temperatura dadas pelos fabricantes (Quadro1).

Posteriormente, as amostras foram polidas com lixas de SiC de granulações 400, 800 e 1200. De acordo com a norma ISO/CD

6872 os espécimes obtiveram dimensões finais de 12 mm de diâmetro e 1,2 mm de espessura.

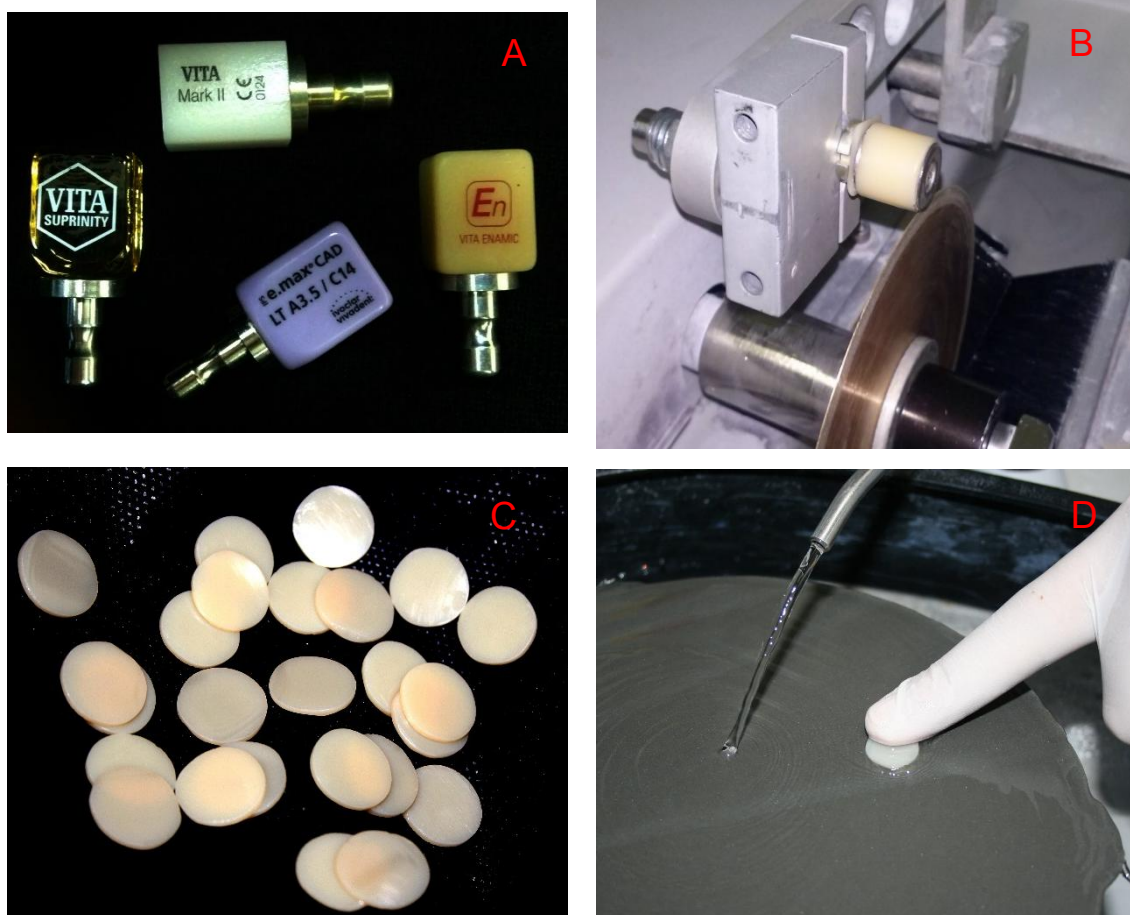


Figura 2 – Obtenção dos discos cerâmicos: Blocos cerâmicos utilizados (A); Corte dos discos cerâmicos (B); Discos cerâmicos (C); Acabamento e polimento dos discos (D).

Quadro 1 - Ciclo de Cristalização para o IPS e.max CAD e Vita Suprinity, segundo os fabricantes

	Vita Suprinity (Vita Zahnfabrik)	IPS e.max CAD (Ivoclar Vivadent)
Temperatura de Serviço (°C)	400	403
Tempo de fechamento (min)	8	6
Acréscimo de temperatura (°C/min)	55	90
Temperatura de cristalização (°C)	840	820
Tempo de manutenção (min)	8	7
Temperatura de abertura (°C)	680	700

As amostras destinadas à caracterização microestrutural receberam uma sequência de polimento especial também em polítriz sob refrigeração por tempo variável até que a superfície estivesse brilhante e não apresentasse riscos (Quadro 2).

Quadro 2 - Protocolo adicional de polimento dos discos

Pano de polimento	Granulação da Pasta Diamantada
Feltro Chemic (Extec Corp., Enfield, EUA)	15 μm
Feltro Alphagam(ExtecCorp.,Enfield, EUA)	15 μm
Feltro Perforated (Extec Corp., Enfield, EUA)	6 μm

4.2 Módulo elástico e mecânica da fratura (K_{Ic})

A determinação do módulo elástico dos materiais foi feita por um equipamento *pulse receiver* (MOD 5900 PR, Olympus, EUA) ligado a um osciloscópio (TDS 1002, Tektronix, EUA), pelo método do pulso-eco. Para os cálculos do módulo elástico foi necessário calcular a densidade das cerâmicas. A densidade foi então mensurada pelo método de Arquimedes em uma balança de precisão. Primeiramente foi mensurada a massa seca das amostras, após esta etapa foi utilizado um dispositivo para auxiliar na mensuração do volume de água deslocado quando a amostra foi colocada em água.

Foram realizadas endentações do tipo Knoop no centro de 5 discos de cada grupo, com a finalidade de criar um defeito

subperifical (*surface crack in flexure*). As amostras foram endentadas com 19,61 N por 12 segundos. Em seguida foi medido o tamanho da endentação Knoop (D). As amostras foram então lixadas com lixa de SiC#800 para remover a camada de *stress* residual superficial de acordo com a Figura 3 abaixo:

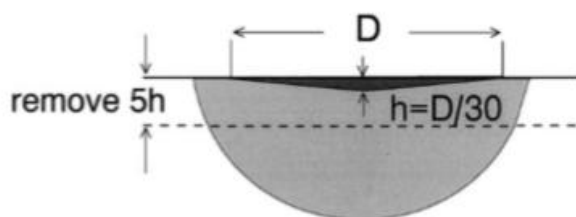


Figura 3 – Esquema ilustrativo da remoção camada superficial da endentação (Scherrer et al., 1999).

Após esse lixamento da camada superficial, as amostras foram fraturadas com ensaio de flexão biaxial monotônico com velocidade de 0,5 mm/min submersas em óleo mineral. Em seguida, foram analisadas as superfícies de fratura em estereomicroscópio (Discovery V20, CarlZeiss, Jena, Thuringia, Alemanha) com aumento de 100 X, segundo a Figura 4, e determinada a tenacidade à fratura (K_{Ic}) (em $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) através das fórmulas baseadas no estudo de Strobl et al. (2014), que faz uma analogia ao método "*Surface Crack in Flexure*", adaptando-o para utilização em discos.

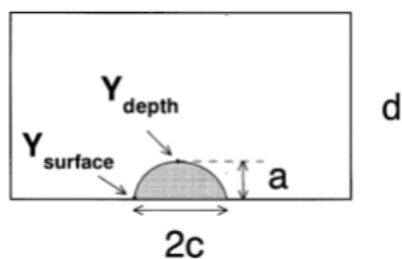


Figura 4 – Características de fratura a serem medidas para o cálculo da tenacidade à fratura (Scherrer et al., 1999).

4.3 Caracterização Microestrutural

Foram realizadas análises nas superfícies polidas dos espécimes das cerâmicas, para isso, diferentes tipos de condicionamentos (ataques químicos com ácido fluorídrico, ácido fosfórico, ácido sulfúrico e soda cáustica) foram realizados variando-se concentração e tempo até que as diferentes fases puderam ser evidenciadas. As melhores imagens puderam ser obtidas com HF 5% por 20 segundos para todas as cerâmicas, e cerâmica infiltrada por polímero foi condicionada também com HF 2% por 10 segundos. Adicionalmente, a cerâmica infiltrada por polímero foi calcinada até 600°C por 5 horas e mantida a esta temperatura por mais 5 horas para garantir que todo o polímero fosse removido e pusessemos visualizar o arcabouço inorgânico da cerâmica.

Os espécimes foram analisados em Microscópio Eletrônico de Varredura de Alta Resolução com canhão de emissão de campo para nanoestruturas (Magellan 400L, FEI Company, Brno - Moravia, República Tcheca) para visualizar os microconstituintes de cada cerâmica, o formato e o tamanho dos grãos. Para realização de análise química dos microconstituintes, utilizamos um espectrômetro por dispersão de energia (Bruker Nano GmbH 410, Berlin, Alemanha) associado ao software Spirit 1.9 (Bruker, Berlin, Alemanha), acoplado ao MEV-FEG.

Também foi realizada difratometria de Raios-X (Modelo X'pert Powder, PANalytical, Holanda) utilizando o banco de dados do *software* X'Pert HighScore (PANalytical, Holanda) em 2 amostras de cada grupo para visualização do padrão de cristalização das cerâmicas.

Para a cerâmica infiltrada por polímero, foi realizada a espectroscopia no Infra-vermelho com Transformada de Fourier (FT-IR)

no intuito de conhecer os tipos de ligações químicas entre os átomos presentes nos componentes orgânicos e inorgânicos desse material.

4.4 Parâmetros do Crescimento Subcrítico de Trincas

Inicialmente, foi realizado o teste de resistência à flexão biaxial (inerte), que foi obtido em um meio inerte (óleo mineral) sob a maior taxa de tensão (60 MPa/s) para determinar σ_m (resistência na configuração de equilíbrio instável para trincas em função da tração aplicada e das forças residuais de contato). Os resultados obtidos foram também submetidos à análise estatística de Weibull de acordo com o método dos mínimos quadrados.

O restante dos espécimes foram testados em água, sob cinco taxas de tensão constante: 0,006; 0,06; 0,6; 6 e 60 MPa/s. As taxas de tensão foram obtidas com taxas de carregamento controladas, que correspondem às taxas de tensão mencionadas.

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 das outras, 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. 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 produzisse defeitos e para que fosse possível manter os fragmentos em posição (Figura 5).



Figura 5 - Teste de flexão biaxial, espécime posicionado submerso em água.

O cálculo de resistência à flexão biaxial (σ) (MPa) dos discos foi obtido de acordo com a descrição da norma ISO 6872:

$$\sigma = -0,2387P \frac{(X - Y)}{b^2}$$

onde P é a carga em kgf, X e Y são parâmetros relacionados às propriedades elásticas do material (Razão de Poisson em Módulo Elástico) e b é a espessura do espécime na origem da fratura em mm.

Para os cálculos dos parâmetros de crescimento subcrítico de trincas, foi utilizada a fórmula abaixo baseada na norma ASTM C 1368-00.

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n + 1} \log \sigma' + \log \sigma_{f0}$$

Onde, σ_f é a resistência à flexão (MPa), n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas, σ' é a resistência característica e σ_{f0} é um parâmetro escalar.

4.5 Análise Fractográfica

As amostras fraturadas foram analisadas em estereomicroscópio (Discovery V20, CarlZeiss, Jena, Thuringia, Alemanha) para determinação das características de fratura. Foram selecionadas amostras mais representativas de todos os grupos.

5 RESULTADOS

5.1 Microestrutura

5.1.1 Espectroscopia por Dispersão de Energia (EDS)

Os espécimes foram analisados quanto aos seus constituintes químicos para facilitar a atribuição dos picos de cristalização realizada por difração de raios-x. O elemento químico Lítio, não é identificado pelo EDS. A composição das cerâmicas é apresentada na Tabela 1, com a seguinte descrição: (FEL) cerâmica feldspática, (CIP) cerâmica infiltrada por polímero, (CIP calcinada) cerâmica infiltrada por polímero após a calcinação e remoção da fase orgânica, (SLZ) silicato de lítio reforçado por zircônia e (DSL) dissilicato de lítio.

Tabela 1 – Composição em massa das cerâmicas do estudo por análise com EDS

Cerâmicas	FEL	CIP	CIP calcinada	SLZ	DSL
Oxigênio	46,3%	41,6%	46,4%	51,2%	54,3%
Sílicio	20,1%	18,5%	26,3%	29,6%	39,3%
Carbono	-	21,2%	4,4%	-	-
Zircônio	-	-	-	15,5%	-
Alumínio	13,3%	9,3%	11,4%	1,3%	2,3%
Sódio	6,6%	4,7%	6,0%	-	-
Potássio	6,4%	4,5%	5,2%	2,3%	4,0%

5.1.2 Difração de Raios-X (DRX)

Foram obtidos gráficos após a análise de difração de Raios-X para as amostras de cada grupo. Para melhor visualização agrupamos os espectros em uma única figura (Figura 6).

O IPS e.max CAD (DSL) mostrou todos os picos de cristalização exatos ao dissilicato de lítio (*ds* - $\text{Li}_2\text{O}_5\text{Si}_2$). A Vita Suprinity (SLZ) apresentou os picos de cristalização de dois tipos de Monossilicato de Lítio, o identificado como *ms* ($\text{Li}_2\text{O}_3\text{Si}$) e o *ls* ($\text{Li}_8\text{O}_6\text{Si}$), Alumino-silicato (*als* - $\text{Al}_{0,5}\text{O}_{2,25}\text{Si}_{0,75}$) e o Óxido de Zircônio na fase tetragonal (*zr* - $\text{O}_2\text{Zr}_{0,952}$). A Vita Mark II, cerâmica feldspática, apresentou dois padrões de picos de cristalização identificados como *a* e *b*, sendo “*a*” o Alumino-

silicato de Sódio e Potássio ($\text{Al}_8\text{K}_2\text{Na}_6\text{O}_{34}\text{Si}_9$) e o “b” Aluminio-silicato de Potássio e Sódio ($\text{AlK}_{0.29}\text{Na}_{0.71}\text{O}_8\text{Si}_3$). A cerâmica infiltrada por polímero mostrou-se amorfa, com ausência de ordenação atômica espacial, sem evidência de fase cristalina.

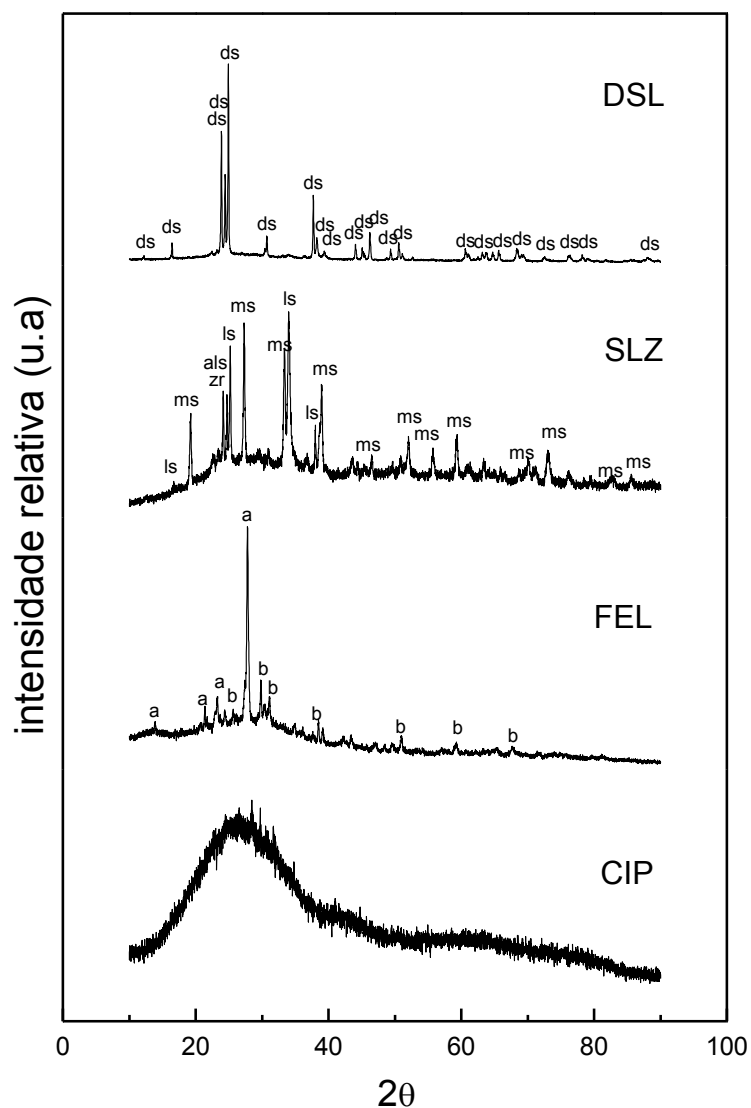


Figura 6 – Espectros de DRX das cerâmicas do estudo, sendo: (DSL) o dissilicato de lítio; (SLZ) silicato de lítio reforçado por zircônia; (FEL) cerâmica feldspática; (CIP) cerâmica infiltrada por polímero.

5.1.3 Espectroscopia no Infra-vermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

A Figura 7 apresenta o espectro de espectroscopia no Infra-vermelho com transformada de Fourier (FT-IR) da cerâmica infiltrada por polímero. Na parte superior da figura são indicadas as posições das bandas com letras as quais são correspondentes às ligações apresentadas na Tabela 2.

Em análise das bandas de FT-IR, mostramos a presença de alumínio tetracoordenado e silício tetracoordenado. As análises em DRX indicam que o material é amorfo, diferente da cerâmica feldspática com composição semelhante, porém, cristalina. A cerâmica infiltrada por polímero não necessita e não pode ser calcinada devido ao seu conteúdo orgânico, diferente da cerâmica feldspática, do dissilicato de lítio e do silicato de lítio reforçado por zircônia.

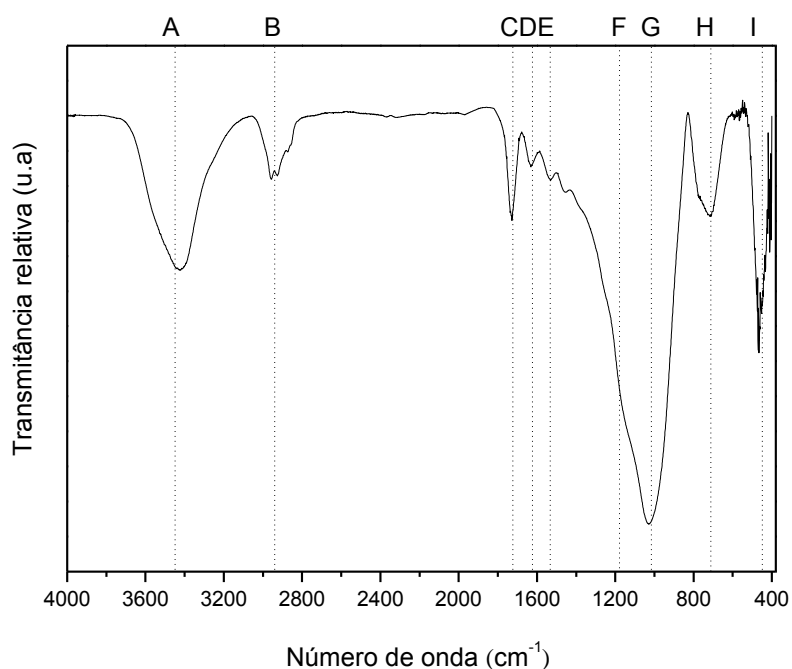


Figura 7 – Espectro de FTIR da cerâmica infiltrada por polímero.

Tabela 2 – Valores de atribuição das bandas de FTIR

Número (cm ⁻¹)	Atribuição	Classificação
3432	Estiramento (-NH)	A
2912	Estiramento (CH)	B
1730	Estiramento (C=O)	C
1617	Estiramento (C=O)	D
1530	Amida	E
1070	Estiramento assimétrico (Si-O-Si e Si-O-Al)	F
1058	Estiramento assimétrico (Si-O-Si e Si-O-Al)	G
792	Al-O (Estiramento do Al-O)	H
469	Si-O (<i>bending</i>)	I

Ao analisar a figura é possível observar que as bandas F, G, H e I referem-se ao componente inorgânico. As bandas F e G correspondem, especificamente, ao alumínio tetraédrico e a sílica tetraédrica. O material não apresentou bandas de alumínio octaédrico.

A fração orgânica dessa cerâmica é representada na Figura 7 pelas bandas A, B, C, D e E. A é a banda referente aos estiramentos da ligação N-H correspondente aos grupos uretanos, B refere-se a ligação C-H, estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxílicos. C e D são correspondentes às bandas de carbonila dos polímeros. Provavelmente, essas ligações são correspondentes aos polímeros UDMA e TEGDMA (Guerra et al., 1996).

5.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

As imagens obtidas em MEV-FEG de cada cerâmica do estudo são apresentadas nas figuras a seguir. Algumas amostras receberam condicionamento com ácido fluorídrico, mostrando a dissolução da fase vítrea. Na cerâmica infiltrada por polímero, identificamos nas imagens a presença de duas fases (Figura 8). Foi realizado um mapeamento com EDS pontual para caracterizar as regiões de cerâmica e de polímero (Figura 9). As imagens da cerâmica infiltrada por polímero após ataque químico mostraram as lacunas deixadas pela ausência do conteúdo orgânico (Figura 11).

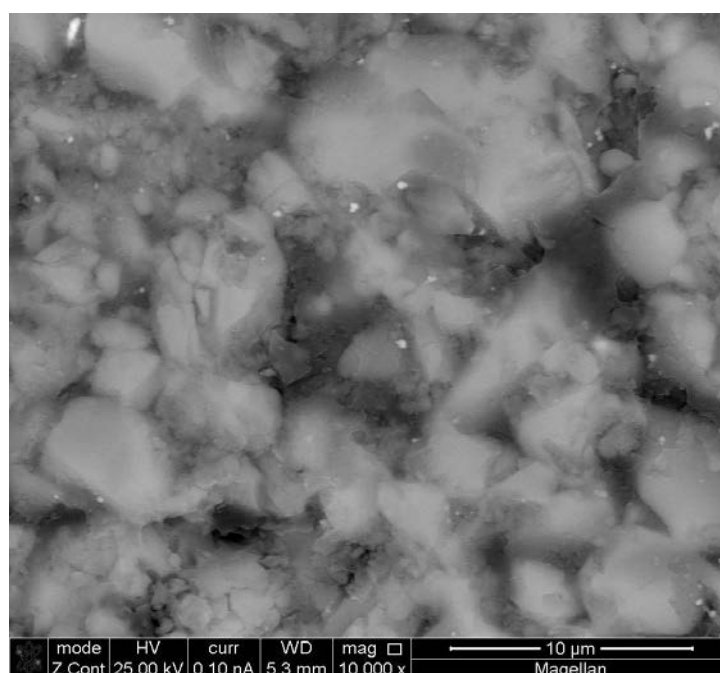


Figura 8– Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico. A microestrutura remete a um aglomerado inorgânico entremeadado por fase orgânica.

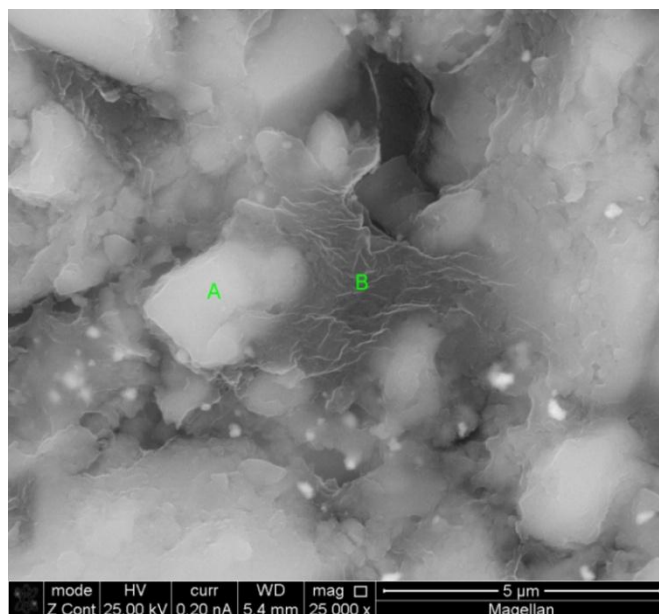


Figura 9- Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico. Foi realizado EDS pontual confirmando que o ponto A é a parte cerâmica (possui 17% de carbono) e o ponto B é a parte polimérica (possui 61% de carbono).

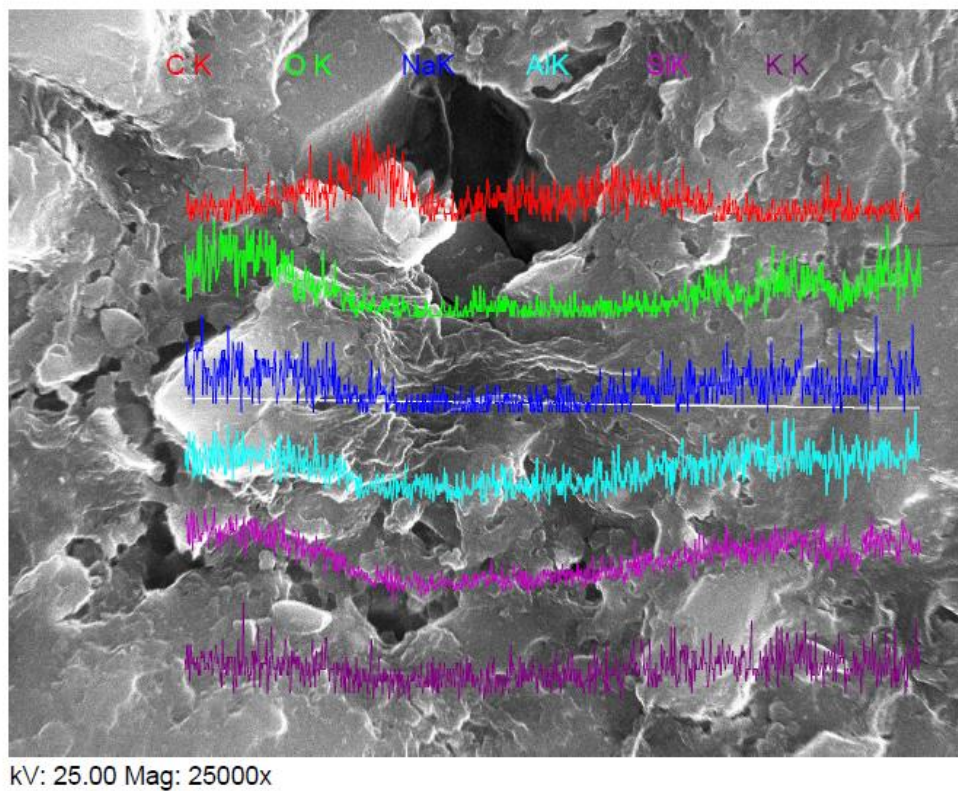


Figura 10- Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero sem condicionamento químico com quantificação química por *Linescan*.

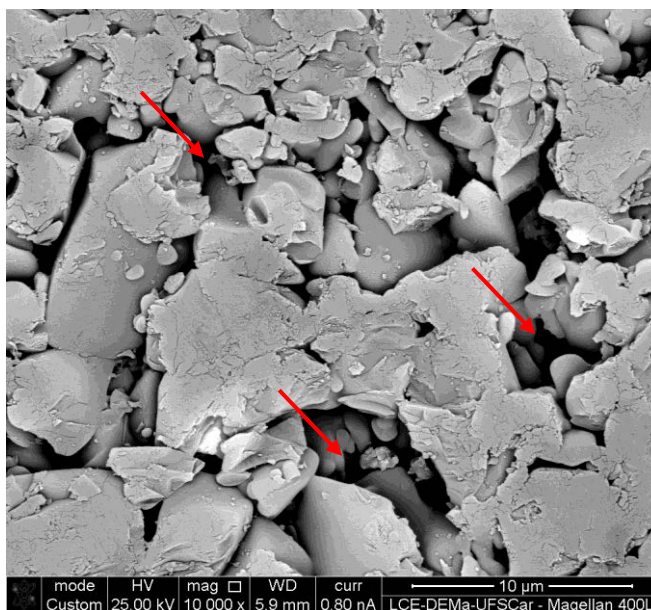


Figura 11- Fotomicrografia da cerâmica infiltrada por polímero após a calcinação. As setas indicam a lacunas deixadas após a remoção do conteúdo orgânico (polímero).

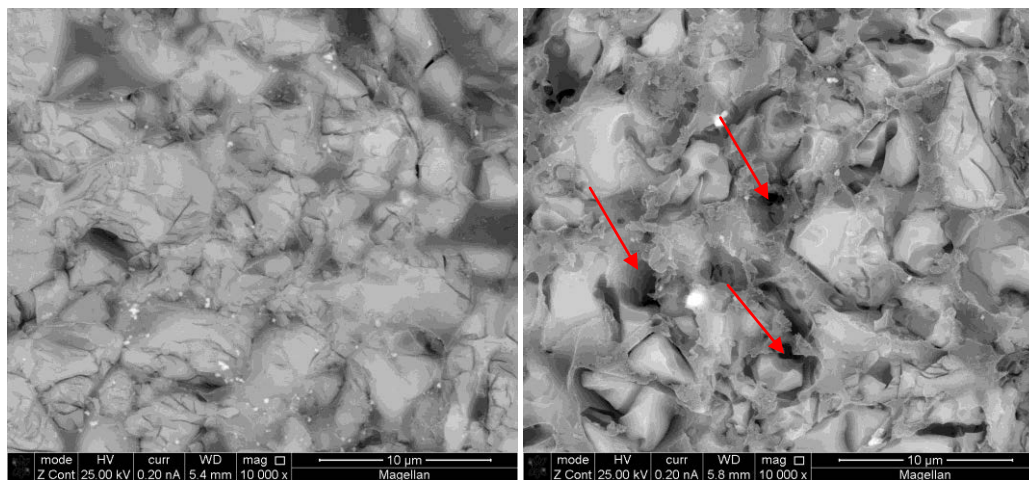


Figura 12 - Micrografia da cerâmica infiltrada por polímero atacada quimicamente com HF 2% por 10 segundos (A) identificando as duas fases, e com HF 5% por 20 segundos (B). As setas indicam a dissolução matriz vítrea.

A cerâmica feldspática se apresentou como uma estrutura lisa, não porosa, com lacunas de onde foram removidos parte do conteúdo vítreo após o condicionamento. Não foi possível observar imagens sem o ataque ácido prévio.

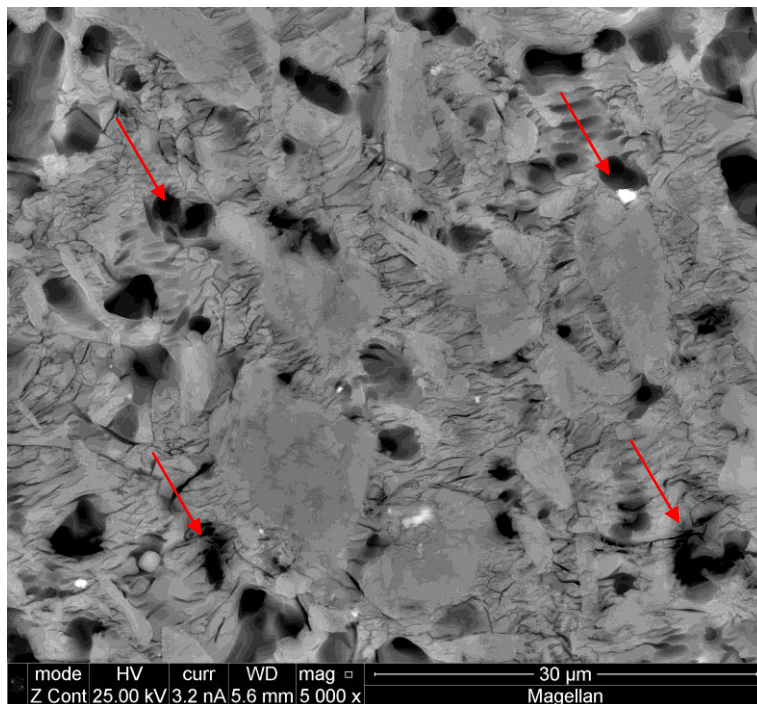


Figura 13 - Micrografia da cerâmica feldspática condicionada com HF 5% por 20 segundos. As setas mostram a dissolução da matriz vítrea.

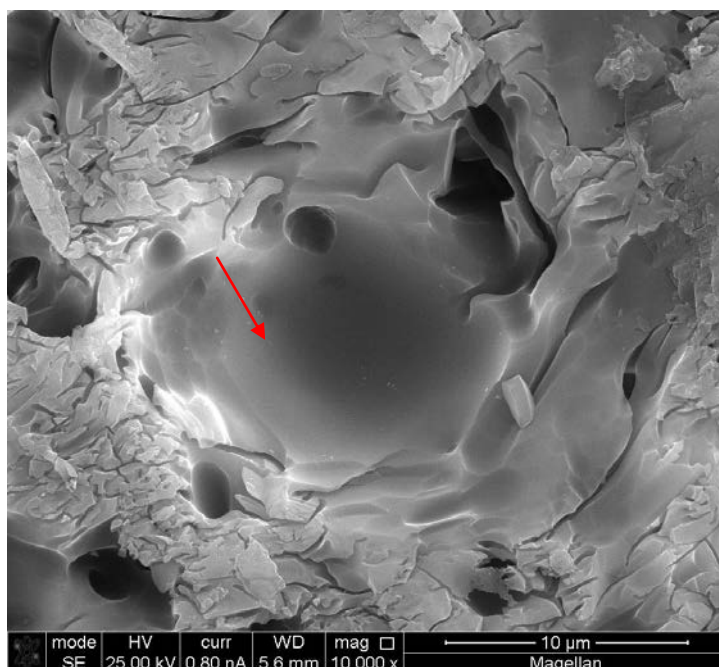


Figura 14 - Micrografia da cerâmica feldspática mostrando a remoção da matriz vítrea e o remanescente liso.

As micrografias de dissilicato de lítio mostraram a presença cristais aciculares (Figura 15). Com condicionamento ácido os mesmos cristais apareceram maiores e mais alongados (Figura 16).

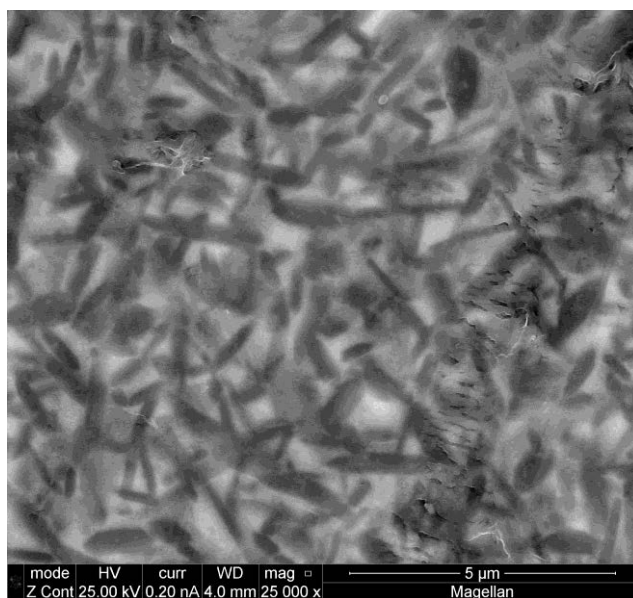


Figura 15 - Micrografia da cerâmica de dissilicato de lítio sem ataque ácido.

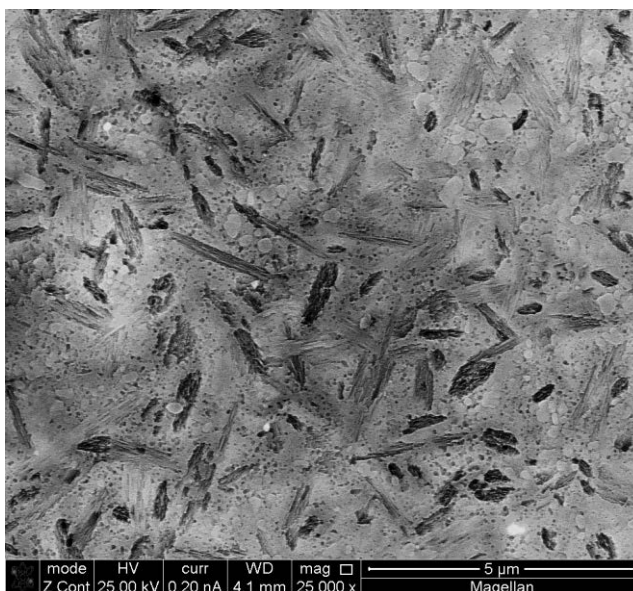


Figura 16 - Dissilicato de lítio atacado com HF 5% por 20 segundos.

O Silicato de Lítio reforçado com zircônia não pôde ser observado sem condicionamento ácido, e após o ataque químico mostrou também cristais levemente maiores, mais arredondados que os de dissilicato, lembrando bastonetes. Algumas áreas com imagens mais carregadas (Figura 18) foram analisadas com EDS pontual, mostrando composição química semelhante e descartando a hipótese de que a zircônia estivesse concentrada nesses pontos. O conteúdo de óxido de zircônio foi uniforme por toda a superfície do material de acordo com a análise de EDS.

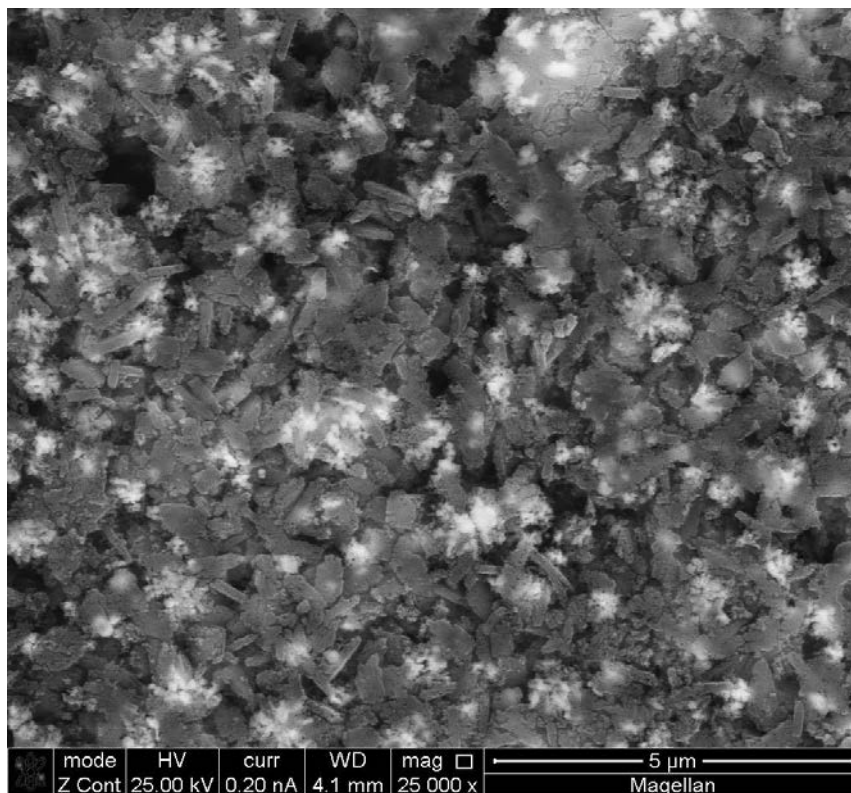


Figura 17- Micrografia da cerâmica de silicato de lítio reforçada com zircônia, condicionada quimicamente com HF 5% por 20 segundos.

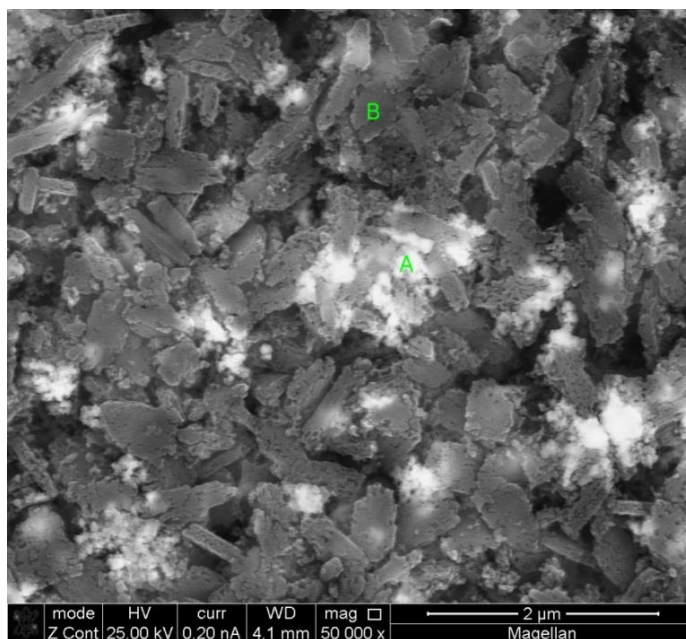


Figura 18 - Micrografia da cerâmica de silicato de lítio atacada com HF 5% por 20 segundos. Foi realizado EDS pontual, os pontos A e B mostram a mesma composição química.

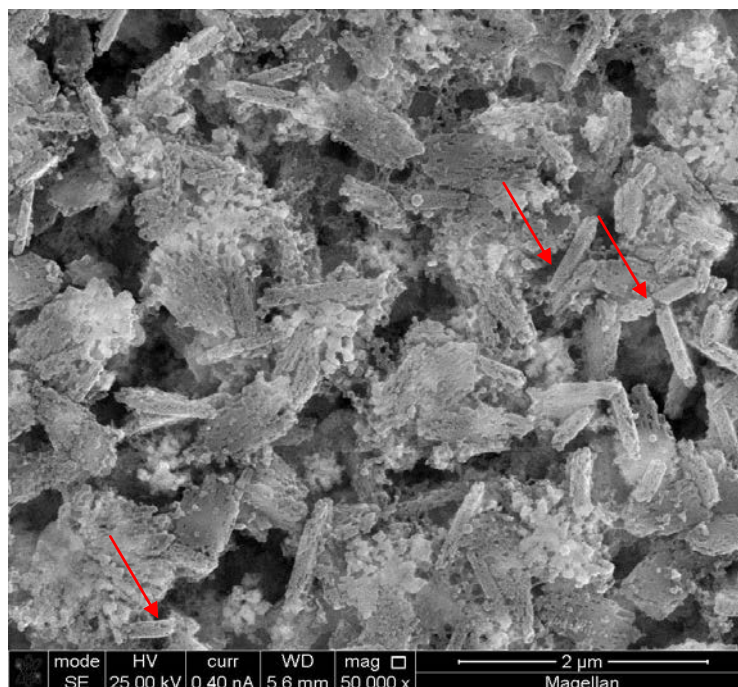


Figura 19 - Micrografia da cerâmica de silicato de lítio atacada com HF 5% por 20 segundos. As setas mostram os cristais em forma de bastão.

5.2 Parâmetro de Crescimento Subcrítico de Trincas e análise de Weibull

Os dados do coeficiente de crescimento subcrítico de trincas (n), parâmetro do CST (D), resistência característica (σ_c), módulo de Weibull (m), módulo elástico (E), coeficiente de Poisson e Tenacidade à fratura (K_{Ic}) estão apresentados na Tabela 3:

Tabela 3 – Dados das propriedades mecânicas das cerâmicas em estudo

	CIP	FEL	DSL	SLZ
Poisson	0,28 ± 0,009	0,23 ± 0,02	0,22 ± 0,03	0,23 ± 0,03
Densidade	1,87	1,67	1,65	1,60
E (GPa)	34,7 ± 2,2	48,7 ± 1,9	63,9 ± 4,8	65,6 ± 4,1
K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	0,86 ± 0,27	0,84 ± 0,06	1,23 ± 0,26	1,25 ± 0,79
Resistência Inerte (MPa)	159 ± 20,6	116,8 ± 14,0	346,1 ± 67,3	207,3 ± 23,9
n	29,1 ± 7,7	36,6 ± 6,8	8,4 ± 0,8	11,2 ± 1,4
D	118,27 ± 0,03	80,33 ± 0,02	233,37 ± 0,03	135,53 ± 0,04
m Weibull	8,96	8,02	6,19	9,98
σ_c (Mpa)	167,53/ 106,6- 206,9	123,69/ 75,8- 158,9	371,36/ 211,7- 527,8	217,54/ 151,84- 238,61

Os valores de resistência dos materiais estão correlacionados com o número de pedaços fraturados do disco e representados na Tabela 4. Os discos fraturaram-se formando de dois a sete fragmentos (Figura 20).

Tabela 4- Valores de resistência inerte dos materiais e a média, por grupo, do número de fragmentos fraturados dos discos

	Resistência Inerte (MPa)	Média do nº fragmentos após a fratura
CIP	159 ± 20,6	3,3 ± 0,5
FEL	116,8 ± 14,0	3 ± 0,5
DSL	346,1 ± 67,3	3,6 ± 1
SLZ	207,3 ± 23,9	3,4 ± 3,7



Figura 20- Imagem das fraturas dos discos com respectivamente 2 à 7 pedaços.

Para a determinação da tenacidade à fratura foram observados os defeitos criados com a indentação Knoop. A Figura 21

mostra exemplos das características de fratura dos espécimes indentados.

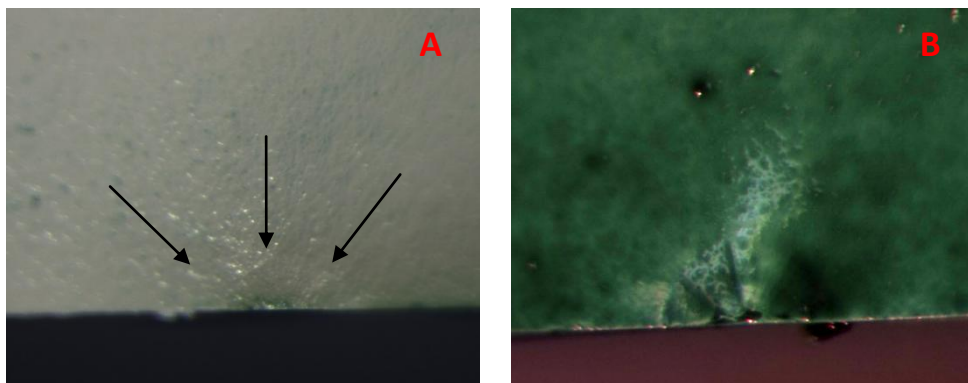


Figura 21– Imagens de Estereomicroscopia (100x) com as características de fratura após a endentação Knoop (*surface crack in flexure*) da cerâmica dissilicato de lítio (A) e de silicato de lítio (B), corada com tinta verde para melhor visualização do defeito.

O gráfico abaixo representa a estatística de Weibull com a distribuição dos valores em uma reta, quanto mais inclinada a reta, menor o módulo e menor a confiabilidade do material. Foi realizado teste Anova 1-fator para os módulos de Weibull, que mostram $p = 0,074$, significando nenhuma diferença estatística entre eles.

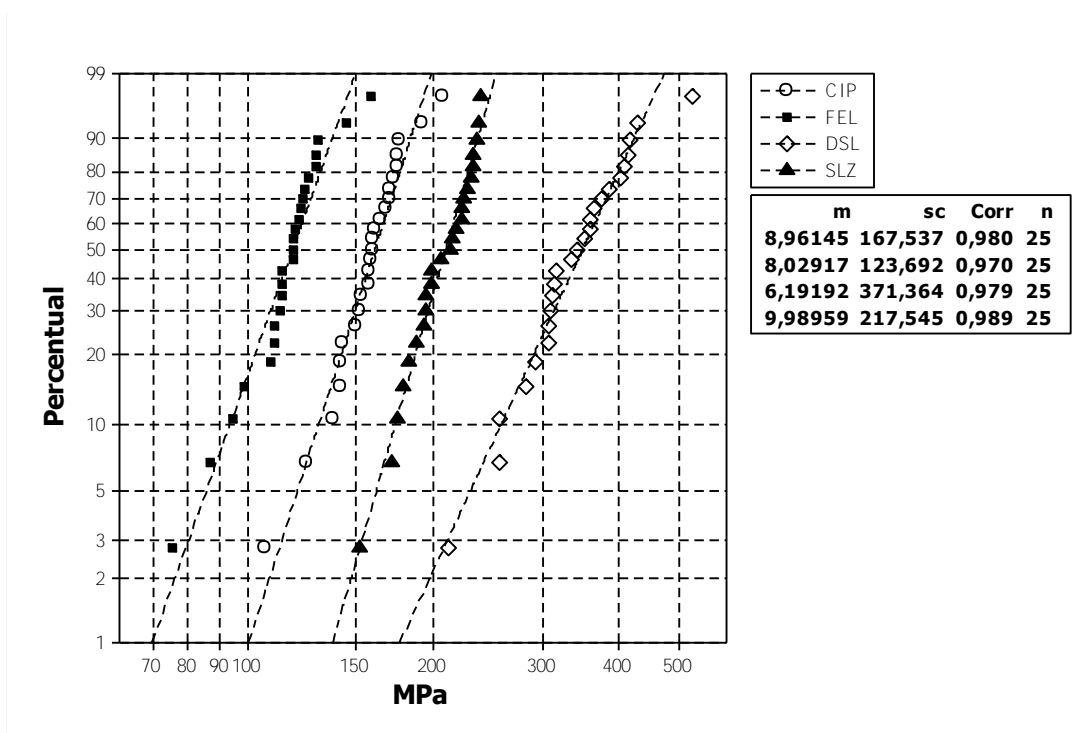


Figura 22- Gráfico de representação da análise de Weibull.

A Tabela 5 mostra os parâmetros de Weibull a variação da resistência para cada material.

Tabela 5 - Parâmetros da Análise de Weibull

Material	Módulo de Weibull, m	Resistência Característica, σ_0 (MPa)	Mínimo-Máximo (MPa)
CIP	8,96	66,51	42,3-82,2
FEL	8,02	48,5	29,4-62,3
DSL	6,19	145,25	82,8-206
SLZ	9,98	85,3	59,5-93,6

As Figuras 23-26 são as representações gráficas da média de resistência em cada taxa de tensão e o valor de resistência inerte para as cerâmicas do estudo. A cerâmica feldspática apresentou o maior valor de n , mostrando-se menos susceptível à propagação de trincas. Opostamente, a cerâmica à base de dissilicato de lítio mostrou o menor valor de n , com uma estrutura altamente susceptível à propagação de trincas.

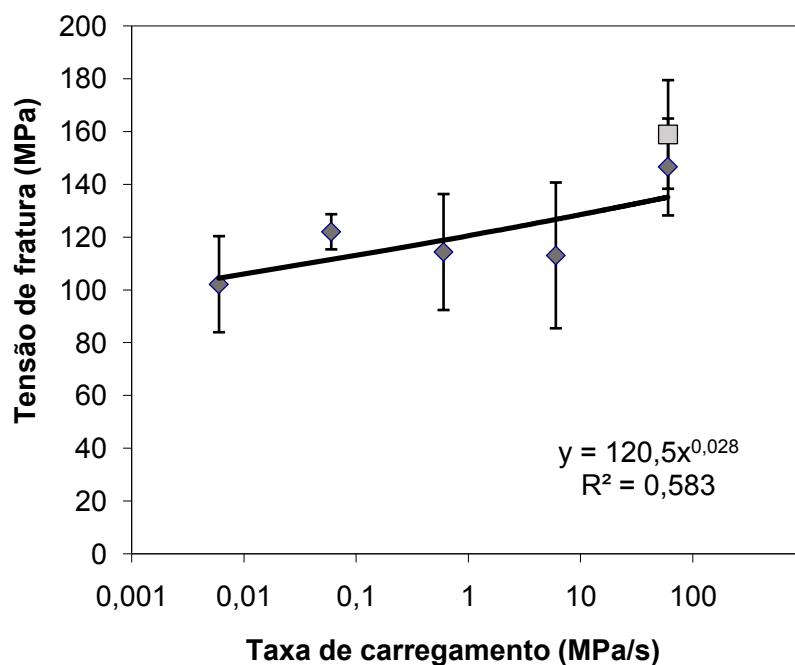


Figura 23– Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para a cerâmica infiltrada por polímero.

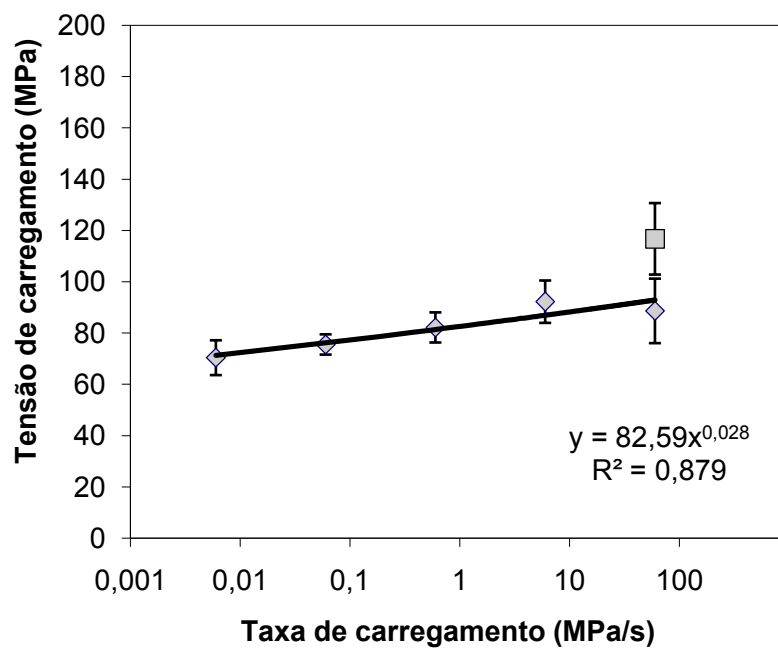


Figura 24— Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para a feldspática.

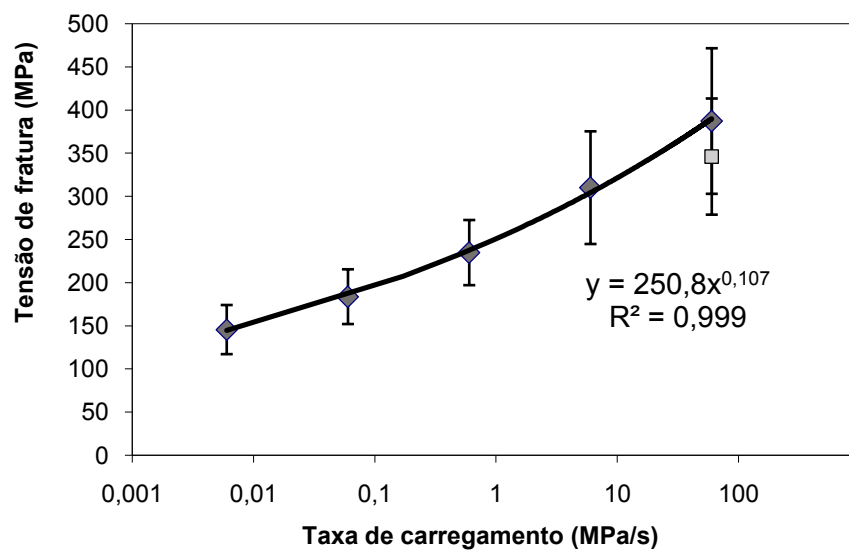


Figura 25— Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para o dissilicato de lítio.

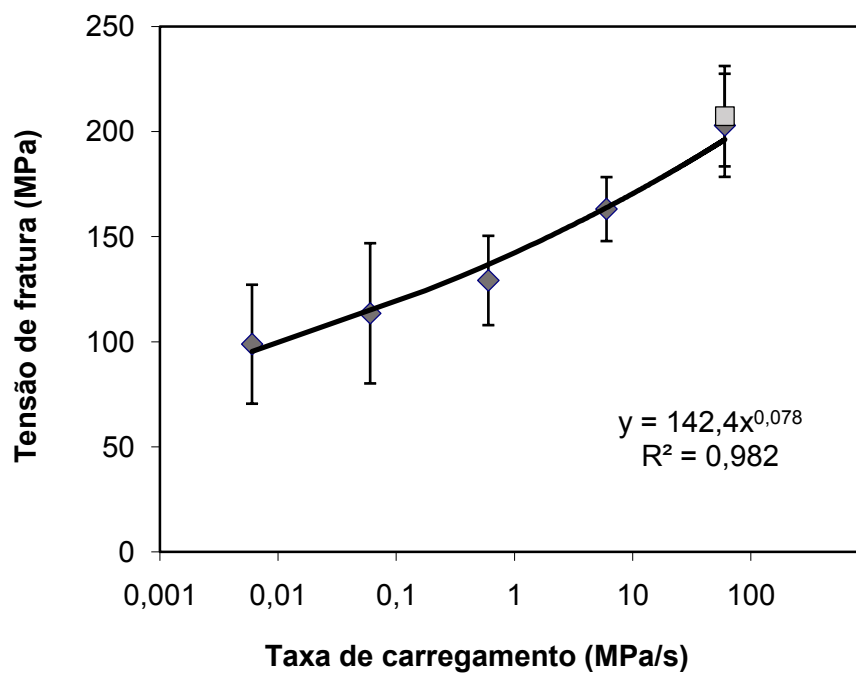


Figura 26– Gráfico dos valores de resistência em cada taxa de tensão para o silicato de lítio reforçado por zircônia.

5.3 Análise Fractográfica

Os defeitos originadores da fratura dos espécimes foram majoritariamente estruturais e na superfície. Observaram-se também defeitos do tipo "*Zipper Cracks*" decorrentes dos procedimentos de acabamento/polimento.

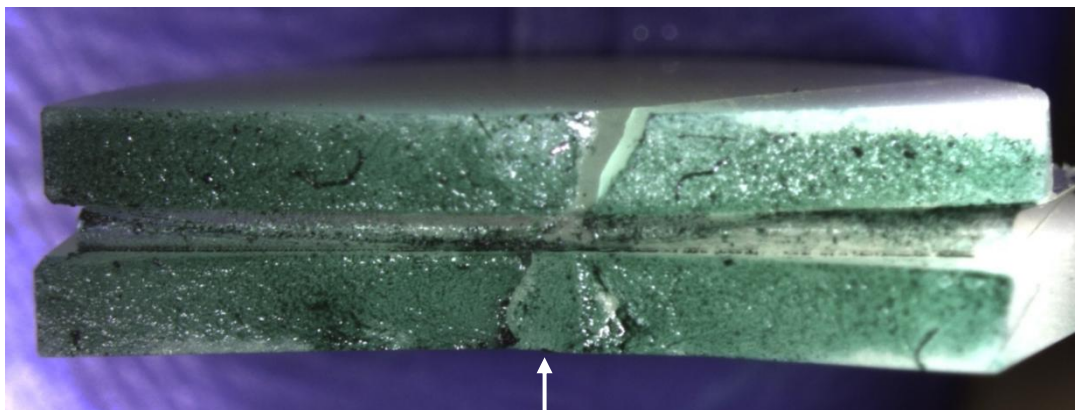


Figura 27 - Superfícies de fratura da cerâmica feldspática (metades opostas), evidenciando defeito estrutural arredondado (seta) (7,5X).

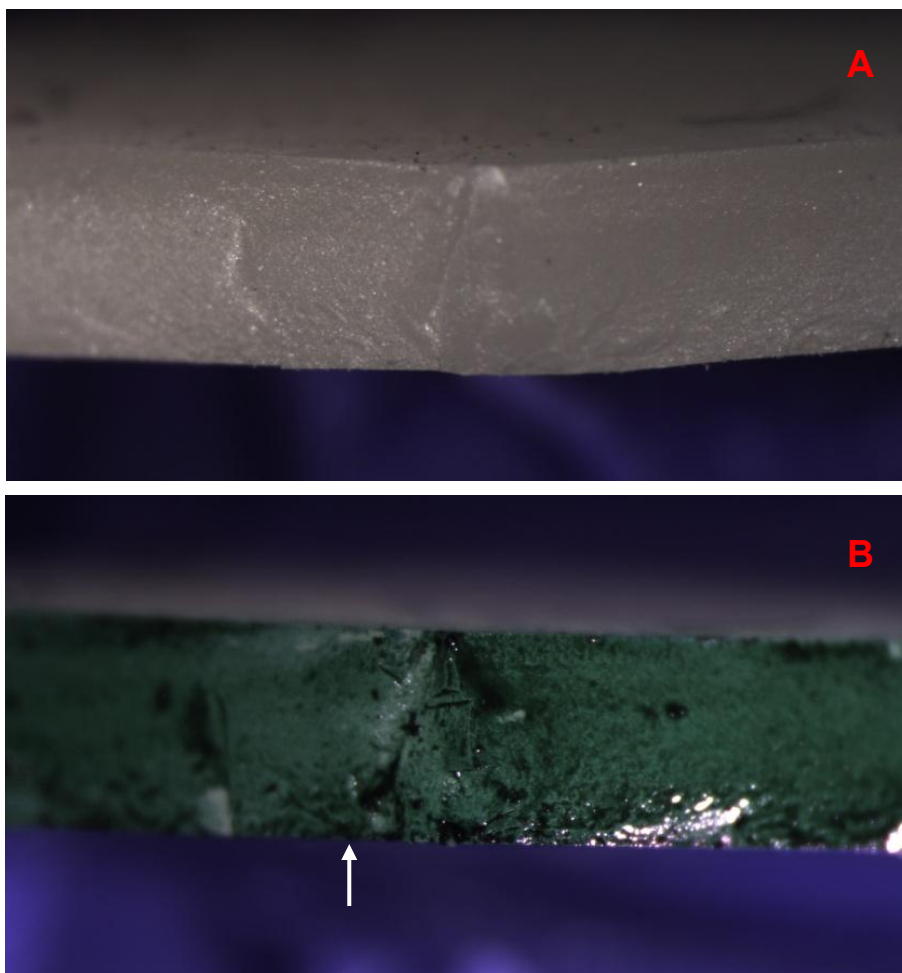


Figura 28 - Superfícies de fratura da cerâmica infiltrada por polímero (20X), onde em (A) a microestrutura que torna a visualização do defeito muito difícil. Em (B), a mesma superfície corada revela a presença do defeito originador da fratura na superfície.

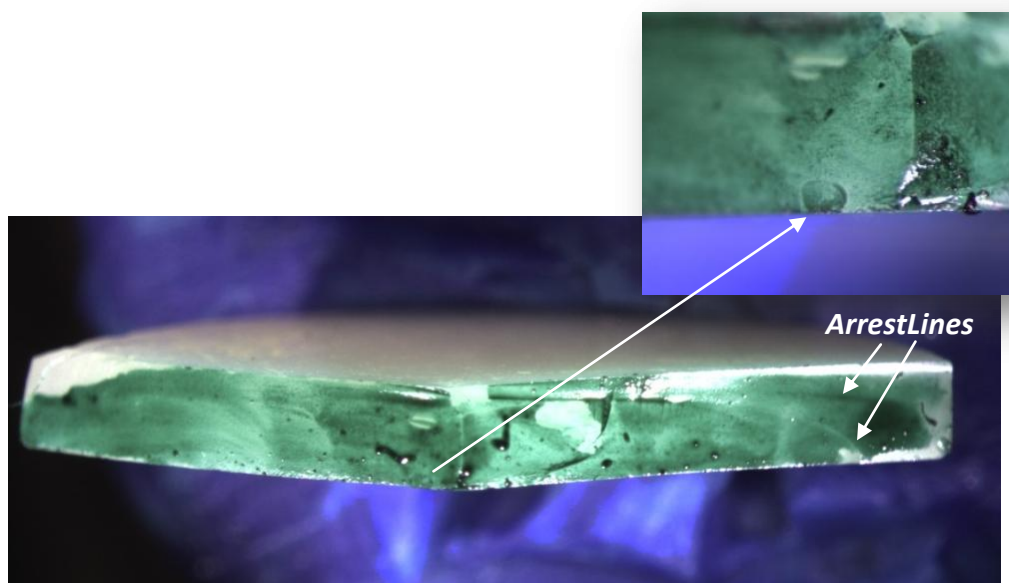


Figura 29- A superfície de fratura da vitrocerâmica silicato de lítio reforçada por zircônia parece a de um material bastante vítreo. *Arrestlines* são perceptíveis e indicam a direção de propagação da trinca. No detalhe, o defeito causador aparece como um poro que se conectava à superfície de tração.

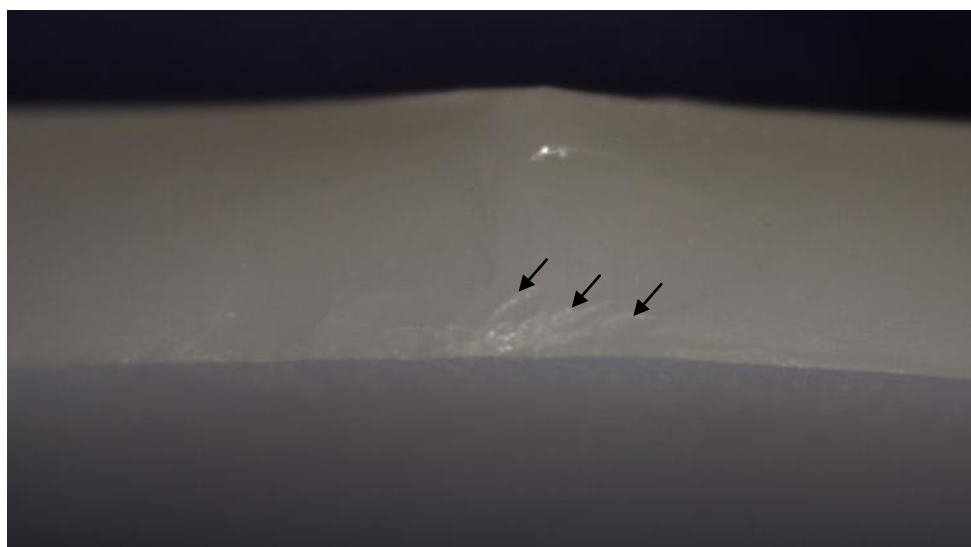


Figura 30 - A presença de *zipper cracks* (setas) nesta imagem da superfície fraturada do espécime de silicato de lítio reforçada por zircônia tem conexão com marcas de polimento da superfície.

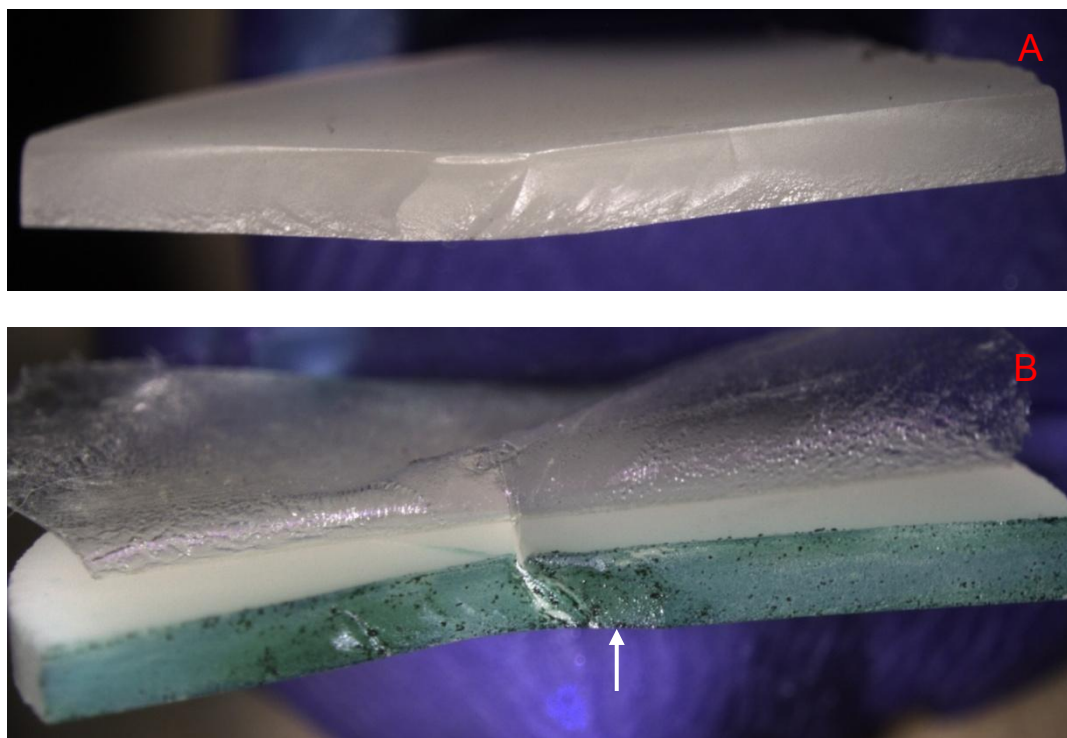


Figura 31 - Superfícies de fratura da cerâmica de dissilicato de lítio (metades opostas A e B), evidenciando defeito estrutural arredondado (seta) (7,5X).

6 DISCUSSÃO

Novos cerâmicos odontológicos com multifases são uma nova tendência no mercado odontológico. A forma de apresentação geralmente é em blocos para usinagem em CAD-CAM por causa da menor variabilidade estrutural, comuns às cerâmicas aplicadas manualmente ou injetadas. Por isso, neste trabalho avaliamos a microestrutura, confiabilidade e susceptibilidade à fadiga com ensaio de corrosão sob tensão de cerâmicas para processamento em CAD-CAM.

A cerâmica feldspática VM II mostrou-se como um silicato à base de alumínio, potássio e sódio com grãos de cerca de 4 μm , concordando com os achados da literatura (Giordano, 2006). Bem como, o módulo elástico corresponde ao divulgado pelo fabricante (Vita Zahnfabrik).

Dos materiais estudados, a feldspática talvez tenha sido o mais explorado na literatura até o momento. Já a cerâmica infiltrada por polímero, que apresenta indicações clínicas de uso semelhantes às da FEL, ainda é pouco conhecida.

A cerâmica infiltrada por polímero mostrou-se como um arcabouço de material inorgânico preenchido com material orgânico. As análises em DRX indicam que o material é amorfo, diferente da cerâmica feldspática que possui uma composição semelhante, porém, cristalina. A cerâmica infiltrada por polímero não necessita e não pode ser calcinada devido ao seu conteúdo orgânico, diferente da cerâmica feldspática, do dissilicato de lítio e do silicato de lítio reforçado por zircônia. Utilizando as análises de DRX e FT-IR podemos concluir que esse material tem

estrutura compatível com a de um geopolímero, em que o material orgânico provavelmente são dois polímeros, UDMA e TEGDMA, como informado pelo fabricante.

O espectro de FT-IR indica a formação de sílica e alumínio tetracoordenado. Essa formação pode ser causada pela adição do hidróxido de sódio nos precursores cerâmicos, causando geopolimerização, como descrito por Davidovits em 1999. Portanto, pode ser que a fração inorgânica da cerâmica infiltrada por polímero seja um geopolímero, mas essa composição e ligações químicas também podem estar presentes em cerâmicas, segundo informações obtidas pelo fabricante. A fração orgânica dessa cerâmica foi representada no espectro de FT-IR (Figura 7) pelas bandas referentes aos estiramentos do C-H, dos estiramentos simétricos e assimétricos dos grupos carboxílicos e da ligação N-H. Provavelmente, essas ligações são correspondentes aos polímeros uretano-dimetilmetacrilato (UDMA) e trietileno-glicol-dimetilmetacrilato (TEGDMA).

A cerâmica infiltrada por polímero apresentou valores de módulo elástico semelhante ao encontrado pelo fabricante (cerca de 30 GPa), mas mostrou valores de tenacidade à fratura bem menores. O fabricante relata que a tenacidade é de aproximadamente $1,5 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mas os valores encontrados foram de $0,86 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, mais próximo ao de Della Bona et al. (2014) que apresentaram K_{Ic} de aproximadamente 1 para este material. O polímero funciona como um mecanismo tenacificador, apesar dos valores de tenacidade à fratura serem semelhantes aos da cerâmica feldspática. Assim, a rede polimérica não parece ter sido eficiente em interromper a propagação de trincas.

A confiabilidade estrutural também foi semelhante entre a cerâmica tradicional e a infiltrada por polímero, pois os módulos de Weibull foram semelhantes. A resistência em onde probabilidade de falha

do espécime é 63,2% (σ_c) foi ligeiramente maior para o material composto.

A CIP apresentou uma maior susceptibilidade ao CST (menor valor de n) comparada à cerâmica FEL. Isto levanta a questão se existem espaços não preenchidos entre a fase orgânica e a fase inorgânica ou se o polímero é permeável à água e conseqüentemente ocorre a degradação de parte dessa estrutura. Outra questão que necessita de investigações mais aprofundadas é saber se os geopolímeros, ou como são chamados também polímeros inorgânicos, podem ser mais propensos à corrosão sob tensão que as vitro-cerâmicas.

A análise fractográfica das duas cerâmicas demonstrou superfícies que inferem uma microestrutura grosseira. Enquanto a FEL não apresentou outras fases em microscópio de varredura, a CIP apresentou duas fases principais, onde o polímero aparece em menor quantidade, entremeando a parte inorgânica que aparenta ter forma de partículas, corroborando a ideia de um geopolímero.

O dissilicato de lítio mostrou grãos em formato de agulha com diferentes orientações. O módulo elástico e o tamanho dos grãos do dissilicato também concordam com encontrados na literatura (0,5 - 4 μm) (Höland et al., 2000).

Já o silicato de lítio reforçado por zircônia apresentou-se como um alumino-silicato com monossilicato de lítio. A aparência dos grãos é de bastões. O conteúdo de dióxido de zircônio incorporado à essa cerâmica deveria funcionar como um mecanismo tenacificador devido às propriedades da zircônia na fase tetragonal. Houve, porém, ligeira diminuição da resistência desse material comparado ao DSL. Apesar disso, a ampla dispersão nos dados de resistência do DSL e, portanto, menor módulo de Weibull denotam menor confiabilidade estrutural.

Os grãos alongados do dissilicato e do silicato deveriam ser suficientes para produzir razoável tenacidade à fratura impedindo a propagação de trincas. Contudo, é possível que esses cristais de dissilicato, semelhantes aos do Empress 2, estejam soltos e dispersos na matriz vítrea podendo não conferir o mesmo grau de reforço ao material que existe por exemplo na cerâmica a base de alumina, onde as partículas formam um corpo rígido e conferem um alto reforço ao compósito (Gonzaga et al., 2011).

A tenacidade à fratura parece ser influenciada pelo tamanho das partículas, já que pelo mecanismo de deflexão das trincas é esperado que maiores grãos tenham maiores valores de tenacidade à fratura (Gonzaga et al., 2011). O dissilicato e o silicato apresentaram tamanhos de grão e tenacidades semelhantes. A Zr tetragonal no silicato de lítio parece não ter contribuído para sua tenacificação.

A resistência inerte obtida em óleo mineral na maior taxa de tensão pode ser considerada uma referência para os valores de resistência, já que ela considera os defeitos preexistentes no material em um meio inerte à umidades, ou seja, na ausência de crescimento subcrítico de trincas. Esses valores não podem ser extrapolados para situações clínicas, pois em ambiente oral a umidade é um dos fatores que causará a corrosão sob tensão.

O número de pedaços em que o disco fraturou também está correlacionado com a resistência do material, quantos mais pedaços são gerados após a fratura significa que mais energia foi necessária para a fratura. Nesse estudo, para a menor taxa de tensão (0,006 MPa/s) foram obtidos os menores valores de resistência de todos os materiais e média de apenas 2 pedaços de disco após a fratura, já para a maior taxa de tensão (60 MPa/s) os valores de resistência foram maiores e a média de números de pedaços do disco foi 3 (Tabela 4)

Podemos perceber que os valores de resistência à fratura aumentam conforme a taxa de tensão aplicada também aumenta. Isso deve-se ao tempo que o defeito crítico tem para crescer, nas menores taxas o defeito cresce muito antes de iniciar a trinca e a resistência será menor. Nas maiores taxas, o defeito iniciador da fratura não tem tempo de aumentar e a resistência do material será maior.

Os resultados do presente estudo mostraram que a susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas depende do material estudado. Para a cerâmica feldspática, nosso estudo mostrou valores superiores ($n = 36,6$) aos de um estudo anterior em que Lohbauer et al. (2008) mostrou $n = 16,8$ para a Vita Mark II. A cerâmica infiltrada por polímero apresentou valor de n menor que a cerâmica feldspática ($n = 29$). Este achado pode estar relacionado sobretudo à sorção de água pelo componente polimérico que rapidamente saturaria a ponta da trinca levando à maior suscetibilidade à corrosão sob tensão.

Para o dissilicato de lítio, não foram encontrados estudos que calcularam o n para o sistema CAD, entretanto diversos estudos calcularam o valor de n para o mesmo material obtido de forma injetável e para o antigo Empress 2, que possuem a mesma composição porém com técnicas de processamento diferentes. Estudos mostram valores muito discrepantes de n e para essas cerâmicas. Com o Empress 2, Gonzaga et al. (2011) encontraram $n = 17,2$ e Mitov et al. (2008) encontraram $n = 28,07$.

O alinhamento parcial dos grãos na direção de injeção resulta em maiores valores de tenacidade à fratura de espécimes injetados de dissilicato de lítio (Denry, 2013). Isso significa que a orientação dos cristais influencia a propagação da trinca, DL e SLZ apresentaram desalinhamento dos cristais e tenacidade à fratura semelhantes. Isso reforça a idéia que altas resistências para o crescimento rápido de trincas não necessariamente significa altas resistências para o crescimento lento

de trincas (Cesar et al., 2008). A leve diferença nos valores de n entre DL e SLZ podem ser devido as diferenças na forma dos cristais, onde os grãos aciculares podem concentrar tensão nas pontas, ou devido a presença de zircônia sofrendo a transformação de fase t-m e impedindo a propagação de trincas. Apesar de tudo, DL apresentou maiores valores de resistência em cada taxa de tensão. A respeito disso, somente estudos clínicos que levam em consideração os mecanismos de falha nas cerâmicas dentais podem prever a longo prazo a performance dos novos materiais.

7 CONCLUSÃO

Pode-se concluir que:

- a) As quatro cerâmicas estudadas possuem microestruturas muito diferentes. A cerâmica infiltrada por polímero apresenta duas fases, uma inorgânica e outra orgânica em formato de rede. O silicato apresentou grãos alongados e mais arredondados que os do dissilicato. O componente extra do silicato foi a zircônia tetragonal estabilizada com cério;
- b) O dissilicato de lítio e o silicato de lítio reforçado apresentaram valores de tenacidade à fratura semelhantes e superiores aos das cerâmicas feldspática e infiltrada por polímero. Assim, a fase polimérica e a zircônia tetragonal não agiram como mecanismos tenacificadores, nos materiais compostos;
- c) O silicato de lítio apresentou maior módulo de Weibull, mostrando maior confiabilidade estrutural. O dissilicato apresentou o menor módulo;
- d) A cerâmica feldspática apresentou menor susceptibilidade à corrosão sob tensão, seguida pela cerâmica infiltrada por polímero, silicato de lítio reforçado por zircônia e o dissilicato de lítio.

8 REFERÊNCIAS*

Ahmad I. Protocolos para restaurações estéticas previsíveis. São Paulo: ArtMed; 2006.

Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Biaxial flexural strength, elastic moduli, and x-ray diffraction characterization of three pressable all-ceramic materials. *J Prosthet Dent.* 2003 Apr;89(4):374-80.

ASTM C1368. Standard Test Method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate strength testing at ambient temperature. West Conshohocken. American Society for Testing Materials; 2011.

Borba M, de Araujo MD, Fukushima KA, Yoshimura HN, Cesar PF, Griggs JA, et al. Effect of the microstructure on the lifetime of dental ceramics. *Dent Mater.* 2011 Jul;27(7):710-21.

Callister WD, Rethwisch DG. Ciência e engenharia de materiais: uma Introdução. Rio de Janeiro: LTC; 2013.

Cesar PF, Soki FN, Yoshimura HN, Gonzaga CC, Styopkin V. Influence of leucite content on slow crack growth of dental porcelains. *Dent Mater.* 2008;24:1114–22.

Coldea A, Swain MV, Thiel N. In-vitro strength degradation of dental ceramics and novel PICN material by sharp indentation. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2013 Oct;26:34-42.

Coldea A, Swain MV, Thiel N. Mechanical properties of polymer-infiltrated-ceramic-network materials. *Dent Mater.* 2013 Apr;29(4):419-26.

* Baseado em: International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [homepage na Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [disponibilidade em 2008 ago; citado em 25 ago.] Disponível em: http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html

Davidovits J. Chemistry of geopolymeric systems, Terminology. Geopolymer Proceedings. 99 conference, Saint-Quentin, France. 1999;9-40.

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

Della Bona A, Corazza PH, Zhang Y. Characterization of a polymer-infiltrated ceramic-network material. Dent Mater. 2014 Feb;30:564-9.

Denry I. How and when does fabrication damage adversely affect the clinical performance of ceramic restorations?. Dent Mater. 2013;29:85-96.

Dirxen C, Blunck U, Preissner S. Clinical performance of a new biomimetic double network material. Open Dent J. 2013;7:118-22.

Fasbinder DJ, Dennison JB, Heys D, Neiva G. A clinical evaluation of chairside lithium disilicate CAD/CAM crowns: A two-year report. J Am Dent Assoc. 2010;141(2):10S-4S.

Fett T, Munz D. Fracture mechanics of ceramics. New York, EUA: Plenum Press; 1992.

Fischer H, Weber M, Marx R. Lifetime prediction of all-ceramic bridges by computational methods. J Dent Res. 2003 Mar;82(3):238-42.

Giordano R. Materials for chairside CAD/CAM-produced restorations. J Am Dent Assoc. 2006 Sep;137 Suppl:14S-21S.

Gonzaga CC, Cesar PF, Miranda WG, Jr., Yoshimura HN. Slow crack growth and reliability of dental ceramics. Dent Mater. 2011 Apr;27(4):394-406.

Green DJ. An Introduction to the mechanical properties of ceramics. Cambridge, EUA: Cambridge University Press; 1998.

Guerra CN, Neves CAF, Almeida ECB, Valones MAA, Guimarães RP. Estágio atual das cerâmicas odontológicas. Int J Dent. 2007 Jul/Set;6(3):90-5.

Guerra RM, Durán I, Ortiz P. FT-IR monomer conversion analysis of UDMA-based dental resins. J Oral Rehab. 1996;23:632-7.

Guess PC, Zavanelli RA, Silva NR, Bonfante EA, Coelho PG, Thompson VP. Monolithic CAD/CAM lithium disilicate versus veneered Y-TZP

crowns: comparison of failure modes and reliability after fatigue. *Int J Prosthodont*. 2010 Sep-Oct;23(5):434-42.

He LH, Swain M. A novel polymer infiltrated ceramic dental material. *Dent Mater*. 2011 Jun;27(6):527-34.

Höland W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress 2 and the IPS Empress glass-ceramics. *J Biomed Mater Res*. 2000;53:297-303.

International Standards Organization: ISO Standard 6872: 2008. *Dentistry-Ceramic Materials*. EUA: The Organization; 2008. [Acesso em 20 Nov 2014]. Disponível em: http://www.iso.org/iso/catalogue_detail.htm?csnumber=41385

Kang SH, Chang J, Son HH. Flexural strength and microstructure of two lithium disilicate glass ceramics for CAD/CAM restoration in the dental clinic. *Restor Dent Endod*. 2013 Aug;38(3):134-40.

Kim JH, Lee S-J, Park JS, Ryu JJ. Fracture load of monolithic CAD/CAM lithium disilicate ceramic crowns and veneered zirconia crowns as a posterior implant restoration. *Implant Dent*. 2013;22(1):66-70.

Klink A, Huettig F. Complication and survival of Mark II restorations: 4-year clinical follow-up. *Int J Prosthodont*. 2013 May-Jun;26(3):272-6.

Lohbauer U, Kramer N, Petschelt A, Frankenberger R. Correlation of in vitro fatigue data and in vivo clinical performance of a glassceramic material. *Dent Mater*. 2008 Jan;24(1):39-44.

Lohbauer U, Frankenberger R, Krämer N. Surface quality controls mechanical strength and fatigue lifetime of dental ceramics and resin composites. *Ceram Mater*. 2010;9:176-97.

Mark JE. Ceramic-reinforced polymers and polymer-modified ceramics. *Polym Eng Sci*. 1996 Dec;36(24):2905-20.

Martins LM, Lorenzoni FC, Farias BC, Lopes LDS, Bonfante G, Rubo JH. Comportamento Biomecânico das Cerâmicas Odontológicas: Revisão. *Cerâmicas*. 2010;56:148-55.

Petrini M, Ferrante M, Su B. Fabrication and characterization of biomimetic ceramic/polymer composite materials for dental restoration. *Dent Mater*. 2013 Apr;29(4):375-81.

Pinto MM, Cesar PF, Rosa V, Yoshimura HN. Influence of pH on slow crack growth of dental porcelains. *Dent Mater*. 2008 Jun;24(6):814-23.

Quinn GD. *Fractography of ceramics of ceramics and glasses*. Washington: NIST; 2007.

Ritter RG. Multifunctional uses of a novel ceramic-lithium disilicate. *J Esthet Restor Dent*. 2010 Oct;22(5):332-41.

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

Silva NR, Bonfante EA, Martins LM, Valverde GB, Thompson VP, Ferencz JL, et al. Reliability of reduced-thickness and thinly veneered lithium disilicate crowns. *J Dent Res*. 2012 Mar;91(3):305-10.

Strobl S, Rasche S, Krautgasser C, Sharova E, Lube T. Fracture toughness testing of small ceramic discs and plates. *J Eur Ceram Soc*. 2014 Jan;34:1637-42

Taskonak B, Griggs JA, Mecholsky JJ, Jr., Yan JH. Analysis of subcritical crack growth in dental ceramics using fracture mechanics and fractography. *Dent Mater*. 2008 May;24(5):700-7.

Taskonak B, Griggs JA, Mecholsky JJ, Yan JH. A-analysis of subcritical crack growth in dental ceramics using fracture mechanics and fractography. *Dent Mater*. 2008 May;24(5):700-7.

Valandro LF, Della Bona A, Bottino MA, Neisser MP. The effect of ceramic surface treatment on bonding to densely sintered alumina ceramic. *J Prosthet Dent*. 2005 Mar;93(3):253-9.

Wachtman JB, Cannon WR, Matthewson MJ. *Mechanical properties of ceramics*. EUA: John Wiley & Sons; 2009.

Yoshimura HN, Pinto MM, Gonzaga CC, Cesar PF. Efeitos do acondicionamento de uma porcelana dentária em meio de saliva artificial na resistência mecânica e previsão do tempo de vida. *Cerâmicas*. 2009;55(334):190-8.

APÊNDICE A - Materiais utilizados

Quadro 3 - Materiais utilizados com os respectivos lotes de fabricação

Material	Empresa	Lote
Vitablock Mark II	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha	LOT12330 LOT37881
Vita Enamic	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha	LOT36660 LOT34040
Vita Suprinity	Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha	LOT37630 LOT36540
IPS e.max CAD	Ivoclar Vivadent, Schaan, Liechtenstein	S01956 P235726
Ácido Fluorídrico 2%	Fórmula e Ação, São Paulo, Brasil	NR0556
Pasta Diamantada 15 μm	Extec Corp./Erios, Enfield, EUA	1103-290
Pasta Diamantada 6 μm	Extec Corp./Erios, Enfield, EUA	1103-268