MAICO DUTRA DE ARAÚJO

**Efeito do processamento e da inclusão de fibras nas propriedades mecânicas
e ópticas de uma porcelana odontológica**

São Paulo
2011

MAICO DUTRA DE ARAÚJO

Efeito do processamento e da inclusão de fibras nas propriedades mecânicas e ópticas de uma porcelana odontológica

Versão Corrigida

Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor pelo programa de Pós-Graduação em Odontologia.

Área de Concentração: Materiais Dentários

Orientador: Prof. Dr. Paulo Francisco Cesar

São Paulo

2011

Araujo MD. Efeito do processamento e da inclusão de fibras nas propriedades mecânicas e ópticas de uma porcelana odontológica Tese apresentada à Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Doutor em Materiais Dentários.

Aprovado em: / /2011

Banca Examinadora

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

Prof(a). Dr(a). _____ Instituição: _____

Julgamento: _____ Assinatura: _____

DEDICATÓRIA

Dedico esta tese a todos aqueles que de uma forma ou de outra contribuíram para que eu chegasse até aqui.

Primeiramente à minha família de sangue que me deu todo suporte, amor, carinho, correção e educação, ajudando assim a formar o meu caráter e me preparando para enfrentar todas as intempéries da vida.

À minha mãe, por me acolher sempre com o amor sobrenatural, amor que transcende toda ciência, amor incondicional e que de uma forma sutil sempre encheu meu coração.

Ao meu pai, a fortaleza da casa, que foi sempre um exemplo de dedicação, trabalho, estudo, inteligência, poesia, bom humor e principalmente perseverança e persistência para alcançar todos os objetivos.

Ao meu irmão por estar sempre ao meu lado desde a infância, pelas brigas de irmão, pelo carinho mútuo, por permitir dividir sua vida comigo durante tantos anos, e por me ajudar a ser quem eu sou hoje.

À minha querida irmã mais “velha”, que foi sempre um exemplo de luta, de responsabilidade e de amizade, nunca desistindo dos seus objetivos e sempre batalhando para ser alguém melhor, saiba que seu exemplo de luta sempre me encantou e contagiou.

À minha irmã caçula pela qual sempre tive um carinho enorme, que sempre me despertou os instintos de cuidado e proteção. Você também é um exemplo para mim e será sempre a minha caçula.

À minha nova família na figura de minha esposa maravilhosa que muito me ajudou nos momentos mais difíceis dessa caminhada, esteve sempre com um sorriso no rosto e disposta a me amar e me apoiar, até mesmo sacrificando seus raros momentos de lazer para que eu pudesse me dedicar ao doutorado. Ao Mateus, meu filho querido, que em tão pouco tempo me mostrou tudo o que eu preciso para ser uma pessoa boa, me mostrou o verdadeiro sentido da vida, e o verdadeiro caminho para felicidade.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por me permitir chegar até aqui, por me amar de forma incondicional, por colocar as pessoas que colocou ao meu redor e por carregar todos os fardos da minha vida.

Ao meu verdadeiro “mestre”, meu orientador Paulo Francisco Cesar. Paulo, o maior responsável por esta conclusão de tese. O PC me contagiou com sua proposta de iniciação científica em 2002 e até hoje vem me surpreendendo mais e mais com o seu entusiasmo pela pesquisa. Paulo, saiba que há em você algo muito especial que é amar o que faz e se dedicar intensamente ao trabalho sério. É uma honra para mim poder ter trabalhado quase 10 anos ao seu lado. Muito obrigado por ter me acolhido, por ter me estimulado, por ter tido paciência com as minhas limitações e por passar todo o seu exemplo de organização, inteligência e trabalho. Você realmente faz a diferença na vida das pessoas ao seu redor, preserve sempre em você o cuidado com o trabalho e com os seus orientados.

Ao professor Humberto Yoshimura que é o cérebro de toda a equipe, sem você os nossos trabalhos nem existiriam. Admiro muito a sua capacidade de trabalho e sua perspicácia em adaptar a Engenharia à nossa querida Odontologia.

À Catia Fredericci por todo conhecimento passado de um jeito muito delicado e sutil, por ter sempre me atendido prontamente e por abrir as portas do IPT para que esse trabalho pudesse ser concluído.

A todos os professores do Departamento de Materiais Dentários da FOUSP, pois todos desta casa me ensinaram muito sobre a odontologia e sobre a vida. Prof^a. Dr^a. **Alyne Simões Gonçalves**, Prof. Dr. **Antônio Muench**, Prof. Dr. **Carlos Eduardo Francci**, Prof. Dr. **Fernando Neves Nogueira**, Prof. Dr. **Igor Studart Medeiros**, Prof. Dr. **José Fortunato Ferreira Santos**, Prof^a. Dr^a. **Josete Barbosa Cruz Meira**, Prof. Dr. **Leonardo Elloy Rodrigues Filho**, Prof. Dr. **Paulo Eduardo Capel Cardoso**, Prof. Dr. **Rafael Yagüe Ballester**, Prof. Dr. **Roberto Ruggiero Braga**, Prof^a. Dr^a. **Rosa Helena Miranda Grande**, Prof. Dr. **Victor Elias Arana-Chavez**, Prof. Dr. **Walter Gomes Miranda Jr.**

Gostaria de agradecer em especial ao professor Victor Elias Arana-Chavez que foi tão prestativo, realizando comigo as micrografias de MEV e ao professor

Rafael Yagüe Ballester pelo seu exemplo de cientista, sempre com espírito investigativo, marcando muito a minha vida acadêmica.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Dentários, **Antônio Carlos Lascala, Elidamar Guimarães, Rosa Cristina Nogueira e Silvio Soares**, sem vocês esse departamento não andaria, vocês são parte fundamental da minha vida e da minha pesquisa, obrigado.

Aos meus colegas de pós-graduação que passaram comigo grandes momentos de aprendizagem, de estudo e principalmente de amizade. Todos foram importantes para minha vida, mas gostaria de destacar algumas pessoas fundamentais:

Primeiramente o meu compadre André Guaraci (que será lembrado posteriormente no item “irmãos escolhidos”). Karen Fukushima por esse convívio próximo no grupo de cerâmicas, e pelos momentos desesperadores de conclusão de tese e dissertação, aprendi muito com você nesta reta final, você é uma pessoa muito prestativa e eficaz, obrigado por trabalharmos juntos e obrigado por ser a nossa “mestre pipoqueira”. Ao amigo Ricardo Sgura, obrigado pelos ensinamentos, pela sua calma extrema e pela maravilhosa viagem que fizemos à Itália (“*facciamo o que pocciamo*”). À amiga Lilian, pelos almoços no bandeirão e pelos ótimos bate-papos no lab e por ser um exemplo de seriedade no trabalho.

Agradeço também aos alunos de iniciação científica que estão sempre solícitos e dispostos à aprenderem. Obrigado à Kelly pelo jeito contagiante de levar os estudos (*Kelly way of life*), à Stephane por estar sempre bem focada e trabalhando duro e em especial ao aluno Ranulfo, pois foi sempre dedicado, planejado, preocupado com os prazos. Além da sua incrível contribuição para confecção de grande parte desse trabalho. Em pouco tempo mostrou-se bem capaz de trilhar os caminhos da pós-graduação. Obrigado ao técnico em prótese Felipi que deu duro para aprender todas as nossas técnicas e confeccionar grande parte dos espécimes utilizados neste trabalho.

Agradeço aos egressos do grupo de cerâmicas que me ensinaram muito sobre pesquisa e sobre a vida em geral. Obrigado por disponibilizarem todas as suas planilhas, todos os seus gráficos, artigos, endnote, enfim os seus dados pessoais de pesquisa para realização desse trabalho. Muito obrigado à Márcia Borba por me ensinar muito sobre pesquisa, ao Marcelo pelos conselhos acadêmicos e profissionais

e à Carla Gonzaga, por ser sempre prestativa sempre muito inteligente e eficiente e principalmente por desenvolver uma tese tão bem feita e que se tornou a “bíblia” do nosso grupo.

Agradeço especialmente à Turma 94 que me ajudou nos nossos seis anos de faculdade, uma turma muito especial onde quase 1/3 virou doutor ou mestre. Sinto muitas saudades dos nossos convívios. Da 94 gostaria de agradecer em especial ao meu amigo Rodrigo, por toda descontração todas as loucuras e por deixar as nossas aulas mais alegres; ao Carlos Felipe, por ser uma pessoa muito boa e um amigo tão importante; à Fabi minha conterrânea, também uma amiga especial; Aos queridíssimos Arthur e Ju, vocês são um exemplo de amor e cuidado com o cônjuge. ao Jonas e Helena sempre tão divertidos e competentes, à minha dupla de prótese Vivian, á Chochó, Ceci, Victor, Gilsão, Leandrino. Enfim, obrigado à turma 94.

Agradecimentos especiais aos meus eternos amigos/irmãos/compadres (irmãos escolhidos):

André Guaraci por toda doação, amizade verdadeira, cuidado e preocupação com as minhas coisas, obrigado pelo carinho especialíssimo pelo seu afilhado e pela minha família. Obrigado por me socorrer em momentos tão difíceis e por ser sempre um bom conselheiro e amigo.

Ao Fernando Júnior pela força nos momentos mais difíceis da minha vida, uma das primeiras pessoas que eu peço socorro quando preciso, uma pessoa que admiro imensamente, uma pessoa que é capaz de vir para São Paulo só para jantar comigo e voltar, te admiro muito Fê. Aninha, não fique com ciúmes adoro você também e acho que você ajudou muito o Fê a crescer na vida, te admiro bastante também

Ao “Diego”, por ser um amigo muito leal e sempre disposto a resolver prontamente qualquer problema, nem que para isso force um pouquinho a amizade. Obrigado por ter dado um empurrãozinho na Ana Paula. Tati, também te adoro e te admiro por endireitar o caminho do “Diego”.

Ao Nandão, um amigo tão legal e que foi tão importante na minha busca pela fé. Uma mente absurda, extremamente inteligente. Nando você é uma grande referência para mim.

Ao Alam por toda conversa filosófica, por me ensinar muito sobre música, por ser uma pessoa tão regrada para o estudo e tão preocupada com a felicidade. Valeu por tudo Delom. Mari, também te adoro por tomar conta do meu amigo.

Ao Piscina, que me aturou durante muito tempo e também me ensinou muito sobre música sobre relacionamentos e sobre como tratar bem as pessoas.

Gostaria de agradecer à minha amiga Cristina Inês por todo conselho pessoal, por todo ensinamento odontológico e profissional, por alegrar os meus dias de atendimento e por ser uma pessoa tão prestativa. À minha amiga Ludmila Lourenço por ser sempre tão compreensiva, alegre, inteligentíssima e por todos os ensinamentos profissionais e pessoais. À minha amiga Adóóóro, por estar sempre muito alegre e disposta a ajudar e por alegrar as minhas manhãs de sábado.

Não posso deixar de me lembrar do Benedictus, pois vocês me ajudaram a encontrar mais alegria na minha semana, me ajudaram a enxergar a vida com os olhos do Pai. Muito obrigado por toda amizade, por toda oração, por todo chopp, por toda música e por fazerem realmente parte da minha vida nos últimos 3 anos. Obrigado especial aos medalhões: Maris, Fábio, Francisco, Luciano, Jú, Rafa e todos que por lá passaram.

Quero agradecer aos meus segundos pais, José Augusto e Leonor, muito obrigado por confiarem a mim o seu tesouro mais precioso, agradeço imensamente por ter vocês na minha vida, vocês são minha família e espero poder retribuir um dia tudo o que fizeram por mim. Agradeço ao pé sujo por ser um cunhado tão legal, uma pessoa bem tranquila e fácil de lidar. Ao outro cunhado, Rafa. Obrigado por todo conselho pessoal e profissional, obrigado por ficar ao meu lado nesta reta final proporcionando maiores momentos de estudo quando eu mais precisava, nunca me esquecerei disto.

Agradeço à minha esposa Ana Paula por estar comigo nesses 12 anos, por me aturar e me amar tão intensamente e por ser o meu porto-seguro. A pessoa que me acolhe que me dá forças e que eu admiro muitíssimo. Obrigado por se deixar escolher por mim. Ao fruto maior do nosso amor, o nosso pequeno Mateus que mudou as nossas vidas para sempre, que fez tudo valer a pena, que nos uniu pela eternidade.

À CAPES, CNPq e FAPESP agradeço pelo apoio financeiro.

“A fé e a razão constituem como que as duas asas pelas quais o espírito humano se eleva para a contemplação da verdade. Foi Deus quem colocou no coração do homem o desejo de conhecer a verdade e, em última análise, de O conhecer a Ele, para que, conhecendo-O e amando-O, possa chegar também à verdade plena sobre si próprio”.

João Paulo II, *Fides et Ratio*

RESUMO

Araújo MD. Efeito do processamento e da inclusão de fibras nas propriedades mecânicas e ópticas de uma porcelana odontológica [tese]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2011. Versão Original.

O objetivo dessa tese foi avaliar o efeito da adição de fibras e tipo de processamento (sinterização *versus* injeção) na microestrutura, propriedades mecânicas (resistência à flexão σ_f e parâmetros de Weibull m , σ_0 e $\sigma_{5\%}$), parâmetros de crescimento subcrítico (n e σ_{f0}) e propriedades ópticas de razão de contraste (RC), parâmetro de translucidez (PT) e índice de opalescência (IO) de uma porcelana odontológica à base de leucita. Fibras de hexatitanato de potássio foram misturadas a uma porcelana à base de leucita que foi processada por sinterização e por injeção (com e sem fibras). Por meio de um estudo piloto realizado, variando-se temperaturas de sinterização e de injeção com 5% ou 10% de fibras, em massa, foram escolhidos o grupo controle (CS) sinterizado conforme recomendações do fabricante; o grupo sinterizado com fibras (SF), o grupo injetado sem fibras (ISF) e o grupo injetado com fibras (IF). A adição de fibras à porcelana processada por sinterização resultou em um material com fração volumétrica de poros mais do que duas vezes maior do que aquela encontrada para o grupo controle e a área média desses poros também foi mais do que o dobro da área média dos poros do controle. Outro problema apresentado pelo grupo sinterizado com fibras foi o aumento significativo da sua opacidade, representada pela razão de contraste que aumentou de 0,7 no controle para 1,0 no grupo sinterizado com fibras. Além disso, adição de fibras ao material processado por sinterização, apesar de ter causado aumento significativo da densidade e coeficiente de Poisson, não causou alterações significativas no módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura. Com relação à resistência à flexão biaxial, a adição de fibras na porcelana sinterizada causou aumento significativo da resistência média (σ_f), porém os parâmetros da análise de Weibull (módulo de Weibull, m , resistência característica, σ_0 , e resistência correspondente à probabilidade de falha de 5%, $\sigma_{5\%}$) não foram alterados significativamente em relação ao grupo controle. Os

parâmetros de crescimento subcrítico (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico, n , e resistência inicial, σ_{f0}) também não foram alterados significativamente após a adição de fibras no material sinterizado. Embora o processamento por injeção sem adição de fibras não tenha afetado significativamente (em relação ao grupo controle) algumas propriedades como tenacidade à fratura, dureza, módulo de elasticidade, módulo de Weibull e $\sigma_{5\%}$, houve um aumento significativo de parte das propriedades avaliadas como a resistência média, resistência característica e parâmetros de crescimento subcrítico. Com relação às propriedades ópticas, o processamento por injeção resultou em aumento da translucidez da porcelana, o que foi comprovado pela queda significativa no valor de razão de contraste e no aumento significativo no valor do parâmetro de translucidez em comparação com o grupo controle. Uma característica importante observada para o grupo injetado sem fibras foi seu baixo grau de porosidade em relação ao controle e também em relação aos outros dois grupos experimentais (SF e IF). Com relação ao grupo IF, o mesmo problema de alto grau de porosidade observado para o grupo sinterizado com fibras (SF) foi notado. Entretanto, os poros do grupo IF apresentaram área média significativamente menor e tamanho de poro aproximadamente 3 vezes menor do que os dos poros do grupo SF. Dentre as propriedades que não se alteraram comparando-se os grupos controle e injetado com fibras estão o módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, tenacidade à fratura, $\sigma_{5\%}$, e as propriedades ópticas de razão de contraste e parâmetro de translucidez. Entretanto, é importante ressaltar que o grupo injetado com fibras obteve maiores valores médios em relação ao grupo controle para os seguintes parâmetros: densidade, dureza, resistência média, resistência característica, coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (foi o maior de todo o experimento) e resistência inicial (σ_{f0}).

Palavras-Chave: Cerâmicas odontológicas. Processamento. Fibras.

ABSTRACT

Araújo MD. The effect of processing methods and fibers incorporation on the optical and mechanical properties of a dental porcelain [thesis]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2011. Versão Original.

The objective was to evaluate the processing methods (conventional sintering and heat pressing) and fibers incorporation on the microstructure, mechanical properties (flexural strength σ_f , and Weibull parameters m , σ_0 e $\sigma_{5\%}$), slow crack growth parameters (n e σ_{f0}) and contrast ratio (CR), translucency parameter (TP), opalescence parameter (OP) optical properties. Potassium Titanate fibers were mixed with a feldspathic porcelain, and then processed with conventional sintering and heat pressing (with or without fibers). A pilot study was carried out varying the sintering and heat pressing temperature with 5 or 10 wt% of fibers. The selected groups were the control group (CG), conventionally sintered processes following manufacture's recommendations; conventionally sintered with fibers (SF); heat pressed without fibers (HP) and heat pressed with fibers (HPF). The hypothesis were: 1) The incorporation of fibers to the conventionally processed porcelain would improve the mechanical properties and slow crack growth parameters and would not affect the optical properties; 2) heat pressing the porcelain without fibers would improve the mechanical properties and slow crack growth parameters and would not affect the optical properties. 3) heat pressing the porcelain with fibers would improve the mechanical properties and slow crack growth parameters and would not affect the optical properties. Specimens were tested for biaxial flexural strength in water. Weibull analysis was used to determine m , σ_0 and $\sigma_{5\%}$ and the dynamic fatigue test was used to determine n e σ_{f0} values. The SF group showed percentage of porosity two times higher than the CG, higher values of σ_f , but had no improvement on the Weibull parameters m , σ_0 and $\sigma_{5\%}$ values and slow crack growth parameters n and σ_{f0} . It presented significant optical changes reaching 100% of opacity. The first hypothesis was partially accepted because there was increase only in σ_f . The HP group presented 10 times lower porosity than CG. It showed higher values of σ_f , and σ_0 but had no

improvement on m and $\sigma_{5\%}$. The HP group also showed higher values of n and σ_{f0} and significantly higher TP, and lower CR and OP. The second hypothesis was partially accepted as well because there were mechanical properties increases and changes in optical properties. The HPF group showed porosity two times higher than the CG, higher values of σ_f , and showed an improvement on the Weibull parameters σ_0 and $\sigma_{5\%}$ and slow crack growth parameters n and σ_{f0} . It presented significant changes OP.

Keywords: Dental ceramics. Sintering process. Fibers

LISTA DE FIGURAS

- Figura 2.1 - Dois modelos para o estágio inicial de sinterização para duas esferas 29
- Figura 2.2 - Imagens da mesma secção de uma amostra de pó de vidro, para tempos de sinterização diferentes, (a e b) 20, (c e d) 120, (e e f) 180, (g e h) 270 min. As imagens da direita são imagens bidimensionais do pó de vidro, os quadrados indicam a região que foi reconstruída no microtomógrafo e que estão representadas nas figuras da esquerda. Nas imagens reconstruídas por micro tomógrafo (a, c, e e g), a coluna da direita representa a parte sólida e a coluna da esquerda os espaços vazios..... 32
- Figura 4.1 - (a) porcelana a base de leucita (Vintage Halo, Shofu); (b) pó de hexatitanato de potássio; (c) álcool isopropílico; (d) esferas de alumina usadas para facilitar a mistura 47
- Figura 4.2 - Etapas da mistura dos pós: (a) mistura no moinho de bolas por 1h; (b) mistura imediatamente após passagem pelo moinho de bolas; (c) e (d) mistura após evaporar em estufa a 100°C..... 48
- Figura 4.3 - Etapas da prensagem dos pós: (a) pó de porcelana com fibras acrescidos de água destilada; (b) matriz de prensagem; (c) mistura acondicionada na matriz de prensagem; (d) prensa hidráulica para a prensagem de 3 toneladas por 30 s; (e) cilindro final de porcelana com fibras 49
- Figura 4.4 - A: a seta cheia indica o pistão.e a seta vazia indica a base com as três bolas. B: Dispositivo de flexão biaxial tipo “piston on three balls”; C: vista do espécime posicionado no dispositivo (71) 51
- Figura 5.1 - Valores de resistência à flexão para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$) 63
- Figura 5.2 - Valores de razão de contraste para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$) 63
- Figura 5.3 - Valores parâmetro de translucidez (PT) para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$) 64

- Figura 5.4 - Valores de índice de opalescência (IO) para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$) 64
- Figura 5.5 - Valores de resistência à flexão para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$) 67
- Figura 5.6 - Valores de razão de contraste (RC) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$) 67
- Figura 5.7 - Valores de parâmetro de translucidez (PT) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$) 68
- Figura 5.8 - Valores de índice de opalescência (IO) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$) 68
- Figura 5.9 - Micrografias ópticas à direita (a, c, e e g) suas réplicas à esquerda (b, d, f e h) com os poros contornados e preenchidos para serem analisados no software “Image J”. As setas (c) indicam poros enormes no grupo sinterizado com fibra 72
- Figura 5.10 - Curvas de fração acumulada (%) dos tamanhos dos poros (μm) para os quatro grupos estudados. A linha tracejada indica 90% de fração acumulada. Os tamanhos foram obtidos por meio do diâmetro de Feret74
- Figura 5.11 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo CS condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento76
- Figura 5.12 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo SF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento77
- Figura 5.13 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo ISF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento78

Figura 5.14 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo IF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento	79
Figura 5.15 - Micrografia de MEV do pó de porcelana.....	80
Figura 5.16 - Micrografia (MEV) mais aproximada do pó de porcelana	80
Figura 5.17 - Micrografia de MEV de um aglomerado de fibras curtas de hexatitanato de potássio	81
Figura 5.18 - Micrografia de MEV de fibras curtas de hexatitanato de potássio	81
Figura 5.19 - Micrografia de MEV da mistura do pó de porcelana com fibras hexatitanato de potássio	82
Figura 5.20 - Micrografia (MEV) mostrando em grande aumento das fibras de hexatitanato de potássio com as partículas do pó de porcelana	82
Figura 5.21 - Gráfico de Weibull mostrando os resultados de resistência à flexão biaxial e módulo de Weibull em água destilada a 37°C, para taxa de carregamento de 1 MPa/s.....	85
Figura 5.22 - Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de tensão de fratura e a taxa de tensão para os quatro grupos estudados.....	87
Figura 5.23 - Resultados de fadiga dinâmica, com os valores de tensão de fratura em cada taxa de tensão para os quatro grupos estudados	88
Figura 5.24 - Curvas do tempo de vida (<i>life time</i>) para os 4 grupos estudados, correlacionando o log do tempo de fratura com o log da tensão de fratura	89
Figura 5.25 - Diagrama SPT para os grupos sinterizados (CS e SF) com tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A linha pontilhada representa 63,2% de probabilidade de falha.....	91
Figura 5.26 - Diagrama SPT para os grupos injetados (ISF e IF) com tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A linha pontilhada representa 63,2% de probabilidade de falha	92
Figura 5.27 - Gráfico de Weibull para o tempo de 1 dia (σ_{1d}) (a), 1 ano (σ_{1a}) (b) e 10 anos (σ_{10a}) (c). A linha pontilhada indica 5% de probabilidade de falha	94

Figura 5.28 - Valores de razão de contraste (RC) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)	96
Figura 5.29 - Valores de parâmetro de translucidez (PT) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)	96
Figura 5.30 - Valores de índice de opalescência (IO) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)	97
Figura 5.31 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo CS. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura.....	99
Figura 5.32 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo CS. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura	99
Figura 5.33 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo SF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura.....	100
Figura 5.34 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo SF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura	100
Figura 5.35 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo ISF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura.....	101
Figura 5.36 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo ISF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura	101
Figura 5.37 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo IF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura.....	102
Figura 5.38 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo IF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura	102
Figura 5.39 - Micrografia (MEV) da superfície de fratura condicionada do grupo IF	103
Figura 5.40 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF	103

- Figura 5.41 - Micrografia (MEV) de um poro da superfície de fratura condicionada do grupo IF 104
- Figura 5.42 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a interação entre a porcelana e as fibras de hexatitanato..... 104
- Figura 5.43 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a grande quantidade de fibras de titanato de potássio em meio à porcelana 105
- Figura 5.44 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a grande quantidade de fibras de titanato de potássio em meio à porcelana 105

LISTA DE TABELAS

Tabela 4.1 - Número total de espécimes confeccionados para o estudo piloto, processados por sinterização e por injeção, variando-se a concentração de fibras (5 e 10%) nas seis temperaturas	41
Tabela 4.2 - Ciclo de sinterização, variando a temperatura final entre 915 e 965°C	43
Tabela 4.3 - Ciclo térmico para injeção das pastilhas de porcelana/fibras para obtenção dos espécimes.....	46
Tabela 4.4 - Grupos escolhidos a partir do estudo piloto para avaliação do efeito da adição de fibras e do tipo de processamento nas propriedades de uma porcelana odontológica	53
Tabela 5.1- Médias, com desvios-padrão e coeficientes de variação, dos valores de densidade (ρ), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), dureza Vickers (HV) e tenacidade à fratura (K_{Ic}). Para cada propriedade, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$).....	70
Figura 5.9 - Micrografias ópticas à direita (a, c, e e g) suas réplicas à esquerda (b, d, f e h) com os poros contornados e preenchidos para serem analisados no software “Image J”. As setas (c) indicam poros enormes no grupo sinterizado com fibra	72
Tabela 5.2- Médias com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação (%) da análise de porosidade através de fração volumétrica de poros, área média, diâmetro de Feret e diâmetro da circunferência dos quatro grupos estudados (para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)	73
Tabela 5.3- Valores de resistência à flexão (σ_f) resistência característica (σ_0), módulo de Weibull (m), com seus respectivos intervalos de confiança de 95% e os valores de resistência para uma probabilidade de fratura de 5% ($\sigma_{5\%}$).Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$).....	84

Tabela 5.4- Médias de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de tensão com respectivos valores de desvio-padrão para os materiais estudados (n=10). A análise estatística realizada comparando-se os valores de resistência nas cinco taxas de tensão, dentro de um mesmo grupo. Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)	87
Tabela 5.5- Parâmetros n e σ_f , obtidos por meio do ensaio de fadiga dinâmica, com seus desvios-padrão, calculados segundo a ASTM C 1368	88
Tabela 5.6- Possíveis valores de tensão de ruptura (MPa) necessários para fraturar os quatro grupos estudados em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}), além da diferença (%) entre os valores de 1 dia (σ_{1d}) e 10 anos (σ_{10a}).....	90
Tabela 5.7- Valores de tensão (MPa) necessários para a fratura em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}), para a probabilidade de 5% de falha	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	22
2 REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1 SINTERIZAÇÃO	25
2.2 INJEÇÃO	33
2.3 REFORÇO DE PORCELANAS	35
3 PROPOSIÇÃO	38
4 MATERIAL E MÉTODOS	40
4.1 ESTUDO PILOTO	40
4.1.1 Preparo do pó de porcelana misturado com fibras	41
4.1.2 Produção dos espécimes sinterizados (com e sem fibras)	42
4.1.3 Produção dos espécimes processados por injeção (com e sem fibras)	44
4.1.4 Determinação da resistência à flexão	50
4.1.5 Determinação das propriedades ópticas	51
4.1.6 Análise dos resultados	52
4.2 AVALIAÇÃO FINAL DO EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRAS E DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE UMA PORCELANA	53
4.2.1 Métodos analíticos para a caracterização dos materiais	54
4.2.1.1 Densidade	54
4.2.1.2 Constantes elásticas	54
4.2.1.3 Dureza Vickers e tenacidade à fratura pelo método da fratura por indentação (IF)	56
4.2.1.4 Análise microestrutural	57
4.2.2 Ensaios mecânicos	57
4.2.2.1 Resistência à flexão biaxial e análise de weibull	57

4.2.2.2 Fadiga dinâmica.....	58
4.2.3 Medição das propriedades ópticas	59
4.2.4 Análise fractográfica.....	59
4.2.5 Análise dos resultados	60
5 RESULTADOS	61
5.1 ESTUDO PILOTO	61
5.1.1 Escolha do grupo processado por sinterização com adição de fibras.....	61
5.1.2 Escolha do grupo processado por Injeção com adição de fibras	65
5.2 AVALIAÇÃO FINAL DO EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRAS E DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE UMA PORCELANA	69
5.2.1 Métodos analíticos para caracterização microestrutural	69
5.2.1.1 Densidade e constantes elásticas.....	69
5.2.1.2 Dureza Vickers e Tenacidade à fratura.....	70
5.2.2 Análise microestrutural	71
5.2.2.1 Porosidade.....	71
5.2.2.2 Análise qualitativa da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (MEV).....	75
5.2.3 Ensaios mecânicos.....	83
5.2.3.1 Resistência à flexão biaxial e análise de Weibull.....	83
5.2.3.2 Fadiga dinâmica.....	85
5.2.4 Propriedades ópticas.....	95
5.2.5 Análise fractográfica.....	98
6 DISCUSSÃO.....	106
7 CONCLUSÃO	116
REFERÊNCIAS	119

1 INTRODUÇÃO

As restaurações cerâmicas têm sido amplamente utilizadas em Odontologia devido à sua alta biocompatibilidade, estabilidade química e excelente estética. Entretanto, seu comportamento frágil, caracterizado pela sua alta susceptibilidade à propagação de trincas, e o seu alto potencial abrasivo impedem a sua utilização irrestrita (1-3). Dentre as principais causas de insucesso das restaurações cerâmicas estão as fraturas, problemas de microinfiltração e o descolamento da peça (4). Um estudo clínico demonstrou que *inlays* de porcelana feldspática apresentam índices de fratura de até 48% num período 3 anos (5). As falhas por fratura estão relacionadas à característica frágil das porcelanas, que apresentam valores relativamente baixos de tenacidade à fratura, variando ao redor de $1,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (6-12). Com relação às próteses parciais fixas (PPFs), um estudo mostrou um índice de insucesso de 35% para peças de vitrocerâmicas após três anos de utilização na região de molares (5). Com base nesses dados, parece claro que ainda é necessário melhorar o desempenho das cerâmicas e aumentar o seu tempo de vida clínico, o que pode ser conseguido, por exemplo, por meio da manipulação da microestrutura do material.

A microestrutura das porcelanas odontológicas é constituída de cristais de leucita ($\text{K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-4SiO}_2$), dispersos numa matriz vítrea. A presença da leucita na matriz vítrea causa um aumento do seu coeficiente de expansão térmica, tornando-o adequado para o uso sobre estruturas metálicas, como nas próteses metalocerâmicas. Entretanto, essa ampla desigualdade entre o coeficiente de expansão térmica da leucita e a matriz vítrea gera o aparecimento de microtrincas ao redor das partículas cristalinas quando a porcelana é resfriada até a temperatura ambiente (13). Esses defeitos são indesejáveis na medida em que podem ser pontos iniciadores de uma fratura catastrófica quando o material é submetido às cargas mastigatórias (1). Além disso, as microtrincas podem reduzir o coeficiente de expansão térmica de uma porcelana, pois separam os cristais de leucita da sua matriz vítrea (14). Apesar do efeito deletério das microtrincas, há evidências de que pode haver um efeito positivo da sua presença ao redor de um defeito grande em uma cerâmica. Neste caso, a energia que seria utilizada para propagar o defeito

maior é absorvida pelas microtrincas, que sofrem um crescimento estável. Esse mecanismo é conhecido como “tenacificação por microtrincas” (*microcrack toughneing*).

As restaurações de porcelana são conformadas por meio da mistura de um pó de partida com água destilada, formando-se uma suspensão que é levada ao forno onde o ciclo de sinterização é realizado. Esse tipo de processamento afeta diretamente a microestrutura das porcelanas já que resulta na formação de poros no interior do material. A porosidade atua como um fator concentrador de tensões, diminuindo a área sobre a qual a força será distribuída (15, 16), resultando numa significativa queda da resistência (1). Além de piorarem as propriedades mecânicas, os poros pioram também as propriedades ópticas, pois espalham a luz e diminuem a translucidez do material. Para minimizar a formação de poros, utiliza-se a técnica da vibração mecânica, que tende a compactar melhor o pó da porcelana e proporcionar a saída de água da mistura. Ocorre também grande redução dos poros durante o processo de sinterização, que tem como objetivo, na medida do possível, criar um sólido livre de poros. Mesmo com todos esses cuidados, uma substancial quantidade de poros permanece na porcelana, portanto, o controle da porosidade é fundamental na confecção ou processamento de uma cerâmica (17).

No início da década de 90, com intuito de melhorar as propriedades das restaurações cerâmicas, surgiu o sistema IPS Empress, que utiliza o processamento da injeção a quente (*heat pressing*) de uma vitrocerâmica à base de leucita para obtenção de seu produto final (IPS Empress Ivoclar, EUA). A técnica da cera perdida é utilizada para a injeção de lingotes de vitrocerâmica, a uma temperatura de 1150°C por 20 minutos (com pressão de 0,3 a 0,4 MPa) no molde refratário, em um forno especialmente preparado para injeção (18). O lingote da vitrocerâmica IPS Empress possui cristais e leucita em sua microestrutura dispersos em meio à matriz vítrea, tendo uma microestrutura similar à das porcelanas a base de leucita que são processadas pelo método convencional de sinterização (mistura pó/líquido). Os valores de resistência para o sistema IPS Empress estão entre 84 e 177 MPa (1, 11, 19-25). Já os valores de tenacidade à fratura, K_{Ic} , reportados estão entre 1,0 e 1,7 MPa.m^{1/2} (8, 24-29).

Com o surgimento da vitrocerâmica Empress 2, à base de de dissilicato de lítio (Li₂Si₂O₅), foi possível construir PPFs de 3 elementos até a região de segundo

pré-molar. O Empress 2 apresenta valores de resistência à flexão entre 265 e 407 MPa (22, 23, 30-34). Os valores de tenacidade à fratura, K_{Ic} , reportados para este material variam entre 2,4 e 3,4 MPa.m^{1/2} (8, 23, 26-28, 32). Os maiores valores de propriedades mecânicas apresentadas pelo Empress 2 em relação à porcelanas e vitrocerâmicas reforçadas por leucita pode ser atribuído não só ao seu maior conteúdo cristalino (60 a 70%), mas também ao maior fator de forma de sua fase de reforço (cristais aciculares com até 6 µm de comprimento e 1 µm de diâmetro).

Além do controle da distribuição das partículas cristalinas e da porosidade, podem-se melhorar as propriedades mecânicas das cerâmicas por meio do acréscimo de fibras ao material. O aumento nas propriedades mecânicas de um material reforçado por fibras está relacionado a vários mecanismos tenacificadores como o ponteamto de trincas ("crack bridging") e a tenacificação por microtrincas ("microcrack toughening"). Além disso, o aumento da tenacidade pode ser devido à absorção de energia, por meio de deformação plástica e fratura das fibras (35).

Uma alternativa para se reforçar um porcelana odontológica é a adição de uma segunda fase de reforço através da incorporação de fibras curtas (whiskers) ou fibras longas contínuas (36). As fibras curtas de titanato de potássio ($K_2O.nTiO_2$) são materiais muito utilizados na Engenharia como isolantes térmicos, filtros e agentes de reforço para plásticos e materiais cerâmicos de alto desempenho, devido às suas boas propriedades físico-químicas, tais como resistência térmica e propriedades ópticas (37). A incorporação dessas fibras, que apresentam baixo custo quando comparadas a outras fibras (38), pode resultar em um compósito com boas propriedades mecânicas e com características para ser utilizado como material restaurador indireto.

Considerando-se o que foi descrito acima, o presente trabalho foi delineado para averiguar a possibilidade de melhorar as propriedades mecânicas de uma porcelana, sem alterar as suas propriedades ópticas, por meio do acréscimo de fibras curtas de titanato de potássio e variando-se o tipo de processamento (sinterização ou injeção).

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 SINTERIZAÇÃO

Desde a década de 40, o processo de sinterização tem sido estudado com o objetivo de se compreender quais são os seus mecanismos. Frenkel, em 1945, criou um modelo para explicar a cinética da sinterização por fluxo viscoso, tendo sido o primeiro a tentar esclarecer o processo de sinterização (39). Segundo Bernard et al. (2005), sinterização de um material é sua consolidação através da união de partículas e eliminação de porosidades em uma temperatura abaixo da sua temperatura de fusão (15). Kingery e Berg (1955) definiram sinterização como um processo complexo no qual partículas sólidas se unem e crescem ao mesmo tempo, aumentando a densidade do material e também a sua condutividade elétrica (40). A sinterização é, portanto, uma forma eficiente de eliminar porosidades e densificar uma porcelana. Como consequência deste processo, as suas propriedades ópticas e mecânicas também são melhoradas, pois os poros são elementos espalhadores de luz e pontos concentradores de tensões (17).

Quando um sistema com fases distintas é aquecido até a sua temperatura de sinterização, aumenta-se a energia superficial livre desse sistema que tende a entrar em equilíbrio para diminuir essa concentração de energia. Quando as superfícies das diferentes fases entram em contato durante a sinterização, forças capilares agem nessas superfícies para que a pressão do sistema se iguale e encontre o equilíbrio. Tal fenômeno se torna possível por meio de transferência de massa e mudanças microestruturais, que podem gerar densificação e crescimento de grãos.

Segundo Rahaman (2003), pode-se classificar a sinterização de cerâmicas em sinterização no estado sólido, sinterização em fase líquida, sinterização por pressão ou sinterização por fluxo viscoso (41).

Sinterização no estado sólido

Ocorre em materiais puros e monofásicos em uma faixa de temperatura que varia entre 50 e 75% da sua temperatura de fusão. Para a redução da energia superficial livre, ocorre difusão atômica no estado sólido, levando a uma maior densificação devido ao transporte de massa para dentro dos grãos e dos poros, podendo também haver um engrossamento microestrutural (*coarsening*) sem necessariamente gerar densificação. Esse é o grande dilema da sinterização no estado sólido, ou seja, a energia usada para o engrossamento microestrutural (*coarsening*) acaba por diminuir a capacidade do material em se densificar. Ocorre uma competição entre o engrossamento e a densificação. Porém, quando o processo de engrossamento supera o de densificação, obtém-se um material mais poroso.

Sinterização em fase líquida

Uma maneira usada para melhorar o processo de densificação durante a sinterização no estado sólido é acrescentar um aditivo que, na temperatura de sinterização, encontrar-se-á em fase líquida. O líquido aumenta o transporte de massa para dentro dos poros, gerando maior densificação do material. Entretanto, ele por si só não é capaz de preencher totalmente esses poros.

Sinterização por pressão

Outra solução encontrada para melhorar a densificação de um material durante o processo de sinterização é o aumento da pressão externa que deve ser aplicada sobre o material tanto no estado sólido quanto em fase líquida. Este método é chamado de sinterização por pressão (*pressure sintering*, *hot pressing* e

hot isostatic pressing). Essa pressão aumenta a força motriz da sinterização no sentido da densificação do material, porém aumenta o seu custo de fabricação.

Sinterização por fluxo viscoso

Outro tipo de sinterização é a *sinterização por fluxo viscoso*. Nesse caso, quando a temperatura de sinterização é atingida, um vidro escoar pela ação de forças capilares causando o fechamento dos poros presentes no material. Este é o fenômeno que ocorre, por exemplo, com as porcelanas odontológicas (42).

Frenkel, em 1945, criou o um modelo sobre a cinética da sinterização por fluxo viscoso. No seu trabalho, sugeriu que um material sólido, em altas temperaturas, escoar de forma muito parecida à de um líquido newtoniano, ou seja, a sua taxa de deformação é diretamente proporcional à tensão gerada. O escoamento é, portanto, causado por tensões originadas na superfície das partículas do pó (39). Nas grades cristalinas das partículas dos pós existem muitos vazios que são denominados de vacâncias atômicas. Esses vazios são considerados defeitos cristalinos e são concentradores de energia. Durante o processo de fluxo viscoso, ocorre difusão atômica mais facilmente pelas vacâncias, pois já existe certa energia associada a esses defeitos cristalinos.

Em seu modelo de sinterização, Frenkel comparou a sinterização de duas partículas vítreas à união de duas gotas de um líquido, sendo a energia resultante da redução de superfície responsável pelo fluxo viscoso. Esse mesmo autor sugeriu ainda que a pressão dos gases no interior dos poros interromperia sua contração assim que esta pressão interna se igualasse à pressão da tensão superficial.

Esse modelo descreve os estágios iniciais da sinterização isotrópica de partículas consideradas circulares e de mesmas dimensões e permite o cálculo da taxa de contração de duas partículas quando se aproximam devido ao aquecimento. Com o aumento da temperatura, aumenta-se a energia superficial do sistema, que para atingir o equilíbrio, tende a unir as partículas gerando menor área de superfície disponível. A energia liberada pela diminuição da área superficial é utilizada para o escoamento viscoso que é responsável pelo transporte de massa que produz

densificação (43). Segundo Kingery e Berg (1955) alguns tipos de transporte de matéria podem ocorrer durante a sinterização de duas esferas, incluindo escoamento viscoso, escoamento plástico, evaporação/condensação, difusão pela superfície e difusão pela rede (volume) (40).

Kingery e Berg (1955) explicaram, por meio do modelo de Frenkel, que a sinterização pode ocorrer pela ocupação de material na região entre as esferas (Figura 2.1a) ou pela aproximação do centro das esferas (Figura 2.1b). A região de união entre as duas esferas é chamada de pescoço e é caracterizada por dois raios de curvatura x e ρ , este último é o raio do lado de fora das duas esferas (44).

Na Figura 2.1a as esferas têm um raio inicial “ r ” que não se altera durante a sinterização, já na região de interface, ocorre um crescimento de pescoço de raio “ x ”. O raio da curvatura do ponto de contato pode ser calculado pela equação 2.1 (quando houver a proporção $x/r < 0.3$).

$$\rho = \frac{x^2}{2r} \quad \text{Equação 2.1}$$

onde ρ é o raio da curvatura do ponto de contato (lado externo), r é o raio da esfera, x é o raio de curvatura formado pelo pescoço das esferas.

O volume de material ocupado na região de interface (entre as esferas) pode ser calculado pela equação 2.2 e a área pela equação 2.3:

$$V = \frac{\pi x^4}{2r} \quad \text{Equação 2.2}$$

$$A = \frac{\pi x^2}{2} \quad \text{Equação 2.3}$$

onde V é o volume do material ocupado na região de interface, A é a área ocupada e r é o raio da esfera, x é o raio de curvatura formado pelo pescoço das esferas.

Na Figura 2.1b, o raio de curvatura é calculado de forma aproximada pela equação 2.4, o volume de material ocupado na região de interface é calculado pela equação 2.3 e a área ocupada na região entre as esferas pela equação 2.4.

$$\rho = \frac{x^2}{4r}$$

Equação 2.4

Pode-se estimar a taxa de crescimento de interface por meio do cálculo da taxa de transferência de massa e mudanças de volume (40).

Figura 2.1 - Dois modelos para o estágio inicial de sinterização para duas esferas (40).

O modelo de Frenkel pode ser descrito pelas equações 2.5 e 2.6. A equação 2.5 descreve o começo da sinterização isotrópica de partículas esféricas e monodispersas:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{3\gamma}{8\eta(T)r} t$$

Equação 2.5

A Equação 2.6 descreve a mudança de densidade durante a sinterização:

$$\rho(t) = \frac{\rho_0}{\rho_g} \left(1 - \frac{3\gamma t}{8\eta(T)r} \right)^{-3}$$

Equação 2.6

onde L_0 é o comprimento inicial da amostra, ΔL é a contração linear após o tempo de sinterização t , $\eta(T)$ é a viscosidade dependente da temperatura, γ é a energia superficial (que é pouco dependente da temperatura), r o raio inicial da partícula, ρ_0 é a densidade inicial do corpo verde e ρ_g densidade do vidro (45).

Segundo Kuczynski (1972), a sinterização das cerâmicas pode ser dividida em 3 etapas: a) Formação de pescoços entre partículas e rearranjo de grãos sem eliminação de poros, sendo que nesta etapa há pouco ou nenhum aumento da densidade (44); b) Crescimento dos pescoços, mudanças nas formas dos grãos e eliminação ou diminuição de poros; c) Densificação final e fechamento de poros.

No estudo realizado por Cheung e Darvell (2002), foi constatada maior presença de poros circulares nesta terceira etapa da sinterização. Tal fenômeno foi resultado da diminuição de energia superficial tanto no volume quanto na superfície do material devido à sua exposição a temperaturas mais altas nesta fase (17).

Sabe-se que a total eliminação dos poros residuais é algo muito difícil na sinterização por fluxo viscoso, pois os poros surgem por meio da liberação dos gases aprisionados previamente à sinterização e pela formação dos gases (vapor d'água, N_2 e CO_2) oriundos das próprias partículas vítreas durante o processo, em um fenômeno conhecido como difusão que depende do tempo, temperatura e viscosidade durante o processo de sinterização.

O trabalho de Bernard et al. (15), resume bem o processo de sinterização. Um vidro de soda-cal processado com diferentes tempos de sinterização foi avaliado por micro-tomografia computadorizada. Os autores compararam o método clássico de análise de porosidade bidimensional, com as imagens tridimensionais reconstruídas pelas micro-tomografias conforme mostra a Figura 2.2. Foi possível observar a formação dos pescoços e alguns poros internos comunicando-se com outros poros. Com o passar do tempo, percebe-se claramente crescimentos de pescoços em todas as 3 dimensões, com união de partículas, bem como a separação de poros e diminuição dos mesmos. Com o prolongar dos tempos de sinterização, foi possível verificar maior crescimento de pescoços e mudanças nas formas dos grãos, e redução de porosidade. A proporção de poros no material decresceu de 36% no pó sinterizado por 20 minutos, para 27% em 120 minutos, 16% em 180 minutos e 8% em 270 minutos, gerando maior densificação no material.

Figura 2.2 - Imagens da mesma secção de uma amostra de pó de vidro, para tempos de sinterização diferentes, (a e b) 20, (c e d) 120, (e e f) 180, (g e h) 270 min. As imagens da direita são imagens bidimensionais do pó de vidro, os quadrados indicam a região que foi reconstruída no microtomógrafo e que estão representadas nas figuras da esquerda. Nas imagens reconstruídas por micro tomógrafo (a, c, e e g), a coluna da direita representa a parte sólida e a coluna da esquerda os espaços vazios (15)

2.2 INJEÇÃO

O processo conhecido como injeção ou prensagem a quente das cerâmicas se baseia na aplicação de uma força externa em elevadas temperaturas para a obtenção de um produto final livre de grandes poros, com menor cristalização secundária, com grãos menores e homoganeamente distribuídos, além de maior densidade e propriedades mecânicas otimizadas (46).

O processamento por injeção foi amplamente difundido na Odontologia a partir da década de noventa, com o surgimento do sistema IPS Empress (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein) e em 1996 com a vitro-cerâmica OPC (*optimal pressable ceramic*) (Jeneric Pentron, Wallingford, CT, EUA), ambas vitro-cerâmicas reforçadas por leucita. Em 1998, surgiu o sistema IPS Empress 2 (Ivoclar, Schaan, Liechtenstein), uma vitro-cerâmica a base de dissilicato de lítio (47).

Neste tipo de processamento ocorre injeção de uma pastilha de vitro-cerâmica num molde de revestimento previamente concebido por meio da técnica de cera perdida (48). As vitro-cerâmicas são materiais produzidos a partir de um vidro que passa por um tratamento térmico para gerar uma fase cristalina em seu interior. A prensagem a quente da vitro-cerâmica no anel de revestimento é realizada em altas temperaturas. Esse processamento envolve o uso de um forno especial para porcelana com um êmbolo pneumático que prensa o material cerâmico no molde sob vácuo. Os benefícios da prensagem a quente com relação ao método mais tradicional de sinterização são: menor porosidade, melhora da resistência mecânica e melhora da adaptação marginal (49).

A vitro-cerâmica IPS Empress apresenta uma microestrutura similar à das porcelanas feldspáticas, ou seja, possui uma matriz vítrea reforçada por leucita, sendo o conteúdo cristalino de aproximadamente 35%. Sua resistência mecânica varia de 95 a 180 MPa e sua tenacidade à fratura é de aproximadamente $1,3 \text{ MPa.m}^{1/2}$ (48). Devido à sua menor resistência em comparação ao sistema IPS Empress 2, este material é recomendado somente para *inlays*, *onlays* e coroas unitárias (50).

O sistema IPS Empress 2 foi desenvolvido para a confecção de infra-estruturas de próteses parciais fixas de três elementos até a região de segundo pré-

molar. Sua microestrutura é constituída por 60% em volume de cristais alongados de dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$) distribuídos em uma matriz vítrea (49, 51, 52). O comprimento desses cristais varia de 0,5 a 4 μm e seu diâmetro varia de 0,1 a 0,3 μm . A resistência à flexão desta vitro-cerâmica está ao redor de 400 MPa e sua tenacidade à fratura é aproximadamente 3,0 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (53). As melhores propriedades mecânicas do sistema IPS Empress 2 podem ser explicadas pelo seu alto conteúdo cristalino aliado ao fator de forma da sua fase de reforço (i.e. partículas alongadas).

Alguns estudos mostram que o processamento por injeção (vitro-cerâmica IPS Empress, por exemplo) gera menor porosidade quando comparado às porcelanas processadas pelo método convencional. O processamento por injeção é capaz de reduzir o tamanho e a quantidade dos poros. Além disso, essa técnica resulta em uma dispersão mais uniforme dos cristais de leucita, além de produzir menor quantidade de microtrincas na matriz vítrea. (49, 54).

A quantidade, o tamanho e a distribuição das partículas de leucita influenciam nas propriedades mecânicas das porcelanas. Foi observado que porcelanas que não possuem distribuição uniforme dos cristais de leucita apresentam maior quantidade de microtrincas e menor resistência em comparação aos materiais com cristais de menor tamanho e distribuição mais uniforme (55). As partículas de leucita formam aglomerados na matriz vítrea. O tamanho desses aglomerados aumenta com o aumento do conteúdo cristalino de uma porcelana. Devido aos aglomerados, criam-se campos de tensão que resultam em trincas na matriz vítrea circundando os aglomerados. Porcelanas com menor conteúdo cristalino e cristais menores não apresentam trincas associadas ao seu conteúdo cristalino e a um campo de tensão residual (12).

2.3 REFORÇO DE PORCELANAS

Como explicado anteriormente, a melhora das propriedades mecânicas das cerâmicas dentárias pode ser obtida por meio do controle da distribuição das partículas cristalinas e controle da porosidade. Entretanto, outros fatores podem melhorar o comportamento das cerâmicas, como a troca iônica, o tratamento térmico e a inclusão de uma fase cristalina de reforço (56). A troca iônica é usada para aumentar a resistência de porcelanas através da troca de pequenos íons de sódio por grandes íons de potássio, em uma temperatura inferior à sua temperatura de transição vítrea (T_g) (57). A troca desses íons gera uma camada de compressão de aproximadamente 50 μm (58) na superfície da porcelana, levando a aumentos de mais de 100% nos valores de resistência (57). O tratamento térmico também pode ser usado para melhorar as propriedades de uma porcelana e consiste no aumento da temperatura da porcelana acima de sua T_g e abaixo da sua temperatura de amolecimento e em seguida um resfriamento com jato de ar ou imersão em óleo. As diferenças nas taxas de resfriamento da superfície para o interior do material geram tensões de compressão semelhantes àsquelas geradas pela troca iônica, chegando a aumentar em mais de 200% a média de resistência de porcelanas odontológicas (59). Outra maneira encontrada para gerar tensões de compressão em uma porcelana odontológica consiste na aplicação de um vidro com coeficiente de expansão térmica menor do que o da porcelana, que ao ser submetido a um aumento de temperatura e posteriormente ao resfriamento, gera uma camada compressiva na superfície da porcelana, diminuindo os defeitos superficiais e aumentando a sua resistência. (60).

Outro método bastante eficaz no sentido de melhorar as propriedades de uma porcelana, é a inclusão de uma nova fase cristalina (partículas ou fibras) ou simplesmente o aumento do teor cristalino da própria porcelana. Sabe-se que a proporção de leucita de uma porcelana pode afetar diretamente as suas propriedades mecânicas (10, 61). Kon et al. (1994) (62) mostraram que uma porcelana com 20% de leucita obteve maiores valores de resistência à flexão comparada à mesma porcelana sem leucita. No entanto, quantidades maiores do que 30% de conteúdo cristalino geraram uma queda nos valores de resistência.

Sugeriu-se que esta diminuição seria causada pelo aumento considerável do tamanho das trincas originadas por diferenças entre os coeficientes de expansão térmica da leucita (fase de reforço) e da matriz (fase contínua).

O acréscimo de uma nova fase cristalina também pode melhorar as propriedades de uma porcelana. Um exemplo muito conhecido é o das porcelanas reforçadas com partículas de alumina, que surgiram em 1965, e ofereceram grandes melhoras nas propriedades mecânicas das porcelanas (63). A alumina tem módulo de elasticidade ao redor de 350 GPa e sua tenacidade à fratura está entre 3,5 e 4,0 MPa.m^{1/2}. A sua inclusão numa matriz vítrea com coeficiente de expansão térmica muito similar pode gerar grande aumento nas propriedades mecânicas de uma porcelana (63).

As fibras também podem ser consideradas eficientes para reforçar uma porcelana, podendo ser fibras longas ou curtas (*whiskers*). As fibras longas e contínuas geram um aumento nas propriedades mecânicas de uma porcelana por meio de mecanismos tenacificadores como o ponteamto de trincas (*crack bridging*), e a tenacificação por microtrincas (*microcrack toughening*). Além disso, o aumento da tenacidade do material pode ocorrer devido à absorção de energia, por meio de deformação plástica e fratura das fibras (35).

Em um estudo realizado com barras de porcelana odontológica reforçadas com fibras longas, foi encontrado um aumento de 137% nos valores de resistência à flexão. Trabalhos importantes foram realizados por Tanimoto e Nemoto (64) que, em 2004, desenvolveram um compósito cerâmico para uso odontológico reforçado por fibras contínuas e longas de alumina com diâmetro de 10 µm. Essas fibras foram obtidas através da técnica do *tape casting*. O compósito reforçado por fibras, quando comparado com um compósito de alumina infiltrado com vidro, obteve valores de resistência à flexão significativamente maiores. Os mesmos autores, em outro estudo realizado em 2006 (65), variaram a temperatura de sinterização do compósito de alumina reforçado com fibras. A análise dos resultados de resistência à flexão e módulo de elasticidade, demonstrou valores mais baixos para as mais altas temperaturas de sinterização. Os autores observaram que nas temperaturas mais altas ocorreu degradação das fibras de alumina, transformando a sua estrutura cristalográfica de α -alumina em mulita. Os autores concluíram que a otimização do compósito de alumina com fibras é diretamente dependente de uma temperatura

ideal de sinterização. À mesma conclusão chegaram os autores de outro estudo (66), no qual foram adicionados 5% e 10% de fibras curtas de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{GdAlO}_3$ em uma porcelana odontológica, sendo que também não foi verificado nenhum aumento na resistência à flexão. No entanto, é preciso ressaltar que os autores não alteraram o ciclo de sinterização recomendado pelo fabricante para a porcelana em estudo, concluindo que não houve um bom “molhamento” das fibras pela porção vítrea da porcelana durante o ciclo de sinterização. Foram recomendadas alterações na temperatura e/ou tempo de sinterização para que fosse possível aumentar o fluxo viscoso da porcelana ao redor das fibras, otimizando assim a interface matriz/fibra.

As fibras curtas (*whiskers*) também podem ser muito eficazes num reforço de porcelanas, pois são finas e resistentes. Estas fibras são conhecidas por terem uma estrutura cristalina de alta resistência, e proporcionarem melhor reforço do que as fibras convencionais de carbono ou de vidro. No entanto, algumas fibras de *whiskers*, como as de carbeto de silício (SiC), podem ter custos muito elevados, tornando o seu uso mais difícil. Essas fibras podem custar entre dez a vinte vezes mais do que, por exemplo, as de titanato de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$) (38).

As fibras curtas (*whiskers*) de titanato de potássio ($\text{K}_2\text{O} \cdot n\text{TiO}_2$, $n = 1, 2, 4, 6$ e 8) apresentam-se na forma cristalina e são muito usadas como isolantes térmicos, filtros e agentes de reforço para plásticos e materiais cerâmicos de alto desempenho, pois possuem boas propriedades físico-químicas, como resistência térmica e propriedades ópticas (67). Geralmente, o seu diâmetro varia entre $0,1$ e $1 \mu\text{m}$, o que pode ser considerado um benefício em relação às fibras de vidro e de carbono, pois estas possuem diâmetro aproximadamente 10 vezes maior (68). No trabalho de Yu et al. (2000) (69) foi verificado aumento significativo nos valores de resistência do compósito reforçado com *whiskers* de titanato de potássio. Esse aumento da resistência acompanhou o aumento da concentração de *whiskers* no compósito, chegando ao limite de 20% em massa.

3 PROPOSIÇÃO

O objetivo geral desse trabalho foi avaliar o efeito da adição de fibras e tipo de processamento (sinterização *versus* injeção) na microestrutura, propriedades mecânicas, parâmetros de crescimento subcrítico e propriedades ópticas de uma porcelana dentária à base de leucita. Os objetivos específicos foram:

1. Determinar o efeito da adição de fibras de hexatitanato de potássio em diversas propriedades (propriedades mecânicas, parâmetros de crescimento subcrítico e propriedades ópticas) de uma porcelana dentária processada por sinterização. A hipótese testada foi a de que, em relação ao material processado por sinterização (sem adição de fibras), a adição de fibras aumentaria as propriedades mecânicas e os parâmetros de crescimento subcrítico sem entretanto alterar significativamente as propriedades ópticas.
2. Determinar o efeito do processamento por injeção (sem adição de fibras) em diversas propriedades (propriedades mecânicas, parâmetros de crescimento subcrítico e propriedades ópticas) de uma porcelana dentária. A hipótese testada foi a de que, em relação ao processo de sinterização (sem adição de fibras), o processamento por injeção aumentaria as propriedades mecânicas e os parâmetros de crescimento subcrítico sem entretanto alterar significativamente as propriedades ópticas.
3. Determinar o efeito da associação do processamento por injeção com a adição de fibras de hexatitanato de potássio em diversas propriedades (propriedades mecânicas, parâmetros de crescimento subcrítico e propriedades ópticas) de uma porcelana dentária. A hipótese testada foi a de que, em relação ao processo de sinterização (sem adição de fibras), a associação da injeção com inclusão de fibras aumentaria as propriedades

mecânicas e os parâmetros de crescimento subcrítico sem, entretanto alterar significativamente as propriedades ópticas.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Para a realização desse trabalho foi utilizada a porcelana odontológica à base de leucita (Vintage Halo, Shofu) com ou sem adição de fibras curtas (whiskers) de hexatitanato de potássio ($K_2O.6TiO_2$), processadas por sinterização ou por injeção.

4.1 ESTUDO PILOTO

Foi necessário desenvolver um estudo piloto para avaliar o efeito da adição de fibras e do processamento nas propriedades da porcelana em estudo. Esse estudo foi realizado variando-se a concentração de fibras, temperatura de sinterização e de injeção de modo a encontrar os parâmetros que resultassem em um material final com propriedades ópticas e resistência à flexão otimizadas. Optou-se por realizar o estudo piloto com grupos sinterizados convencionalmente e processados por injeção, variando-se a concentração de fibras (5 ou 10%) em seis temperaturas diferentes (915, 925, 935, 945, 955 e 965°C), além do grupo controle (grupo sinterizado a 915°C conforme recomendação do fabricante) e do grupo sem fibras injetado a 915°C. Foram confeccionados 10 espécimes para cada grupo, conforme mostra a Tabela 4.1.

Tabela 4.1 - Número total de espécimes confeccionados para o estudo piloto, processados por sinterização e por injeção, variando-se a concentração de fibras (5 e 10%) nas seis temperaturas

Temperatura (°C)	Processamento	Conteúdo de fibras (%)		
		0 (controle)	5	10
915	Sinterizados	10	10	10
	Injetados	10	10	10
925	Sinterizados	-	10	10
	Injetados	-	10	10
935	Sinterizados	-	10	10
	Injetados	-	10	10
945	Sinterizados	-	10	10
	Injetados	-	10	10
955	Sinterizados	-	10	10
	Injetados	-	10	10
965	Sinterizados	-	10	10
	Injetados	-	10	10

4.1.1 Preparo do pó de porcelana misturado com fibras

Para confeccionar uma porcelana reforçada com fibras curtas (*whiskers*) de hexatitanato de potássio ($K_2O.6TiO_2$) com aproximadamente 20 μm de comprimento, foram acrescentadas ao pó da porcelana uma proporção de 5 e 10% em massa. O pó da porcelana odontológica à base de leucita (Vintage Halo, Shofu) foi misturado às fibras de hexatitanato de potássio com o auxílio de álcool isopropílico em volume duas vezes maior do que a mistura dos pós. Essa solução foi acondicionada em um recipiente com esferas de alumina, levada a um moinho de bolas e misturada por

uma hora. A mistura final foi imediatamente passada a uma placa de Petri e levada a uma estufa a 150°C por 2 horas com a finalidade de evaporar o álcool isopropílico. Após essas etapas obteve-se um pó de porcelana misturado às fibras de titanato de potássio pronto para uso (Figuras 4.1 e 4.2).

4.1.2 Produção dos espécimes sinterizados (com e sem fibras)

Para a técnica convencional de sinterização, foram confeccionados espécimes em forma de disco de uma porcelana odontológica à base de leucita (Vintage Halo, Shofu). O pó cerâmico foi misturado à água destilada sob vibração a fim de se obter uma barbotina homogênea e então corpos verdes foram conformados em matriz de carbeto-tungstênio com dimensões de 14,9 mm de diâmetro e 2,9 mm de profundidade. O preenchimento da matriz foi feito sob intensa vibração manual para evitar a incorporação de bolhas de ar, retirando-se o excesso de água com papel absorvente. Em seguida, o disco foi extraído da matriz e posicionado sobre uma base refratária para ser levado ao forno Kerampress (Kota, Brasil) onde foi sinterizado conforme o ciclo sugerido pelo fabricante. Apenas três espécimes foram levados ao forno a cada ciclo de queima. Os mesmos procedimentos foram feitos para os grupos com 5 e 10% de fibras, porém o pó de partida era o pó de porcelana previamente misturado às fibras de hexatitanato de potássio, com 5 e 10% em massa (item 4.1), nas seis temperaturas diferentes como descrito na tabela 4.1.

Tabela 4.2 - Ciclo de sinterização, variando a temperatura final entre 915 e 965°C

Etapa	Tempo e/ou Temperatura
Pré-aquecimento	450°C
Secagem 450°C	6 min
Temperatura inicial	450°C
Taxa de aquecimento	50 /min
Temperatura máxima	915-965°C
vácuo	915-965°C
Temperatura de desligamento da bomba de vácuo	915-965°C
Tempo de resfriamento 1	3 min
Tempo de resfriamento 2	2 min
Tempo de resfriamento 3	1 min

Ao término do ciclo de sinterização, os espécimes tinham dimensões de 12,5 mm de diâmetro e 2,4 mm de espessura devido à contração volumétrica de ~16% inerente ao processo de sinterização do material. Os espécimes foram então retificados até que se obtivesse 1,3 mm de espessura com superfícies perfeitamente planas e paralelas entre si, em politriz semi-automática Ecomet 3 (Buehler, Lake Bluff, EUA), com prato de 45 μm . Depois de retificados, os espécimes tiveram um dos seus lados polidos também em politriz semi-automática com utilização de uma sequência de discos e soluções diamantadas (até 1 μm), para obter-se uma superfície livre de riscos, dotada de brilho especular e com espessura final de 1.00 ± 0.13 mm.

4.1.3 Produção dos espécimes processados por injeção (com e sem fibras)

Para confeccionar os espécimes processados por injeção, fez-se necessária a confecção prévia de um lingote manipulável de porcelana. Foram utilizados 4,5 g do pó de porcelana (com e sem fibras), misturados a 2 mL de água destilada. Posteriormente essa mistura foi compactada na matriz de aço temperado que teve as suas superfícies previamente molhadas por uma solução de pó de estearato de zinco e acetona. O estearato de zinco foi utilizado para facilitar a posterior desinclusão do cilindro compactado de porcelana/fibras da matriz de compactação, pois o mesmo quando prensado, forma uma camada de cera revestindo o cilindro de pó compactado que favorece o deslizamento do cilindro na matriz de aço durante a desinclusão.

A matriz de compactação tinha dimensões de 12 mm de diâmetro e profundidade suficiente para acrescentar a mistura de porcelana com água. A compactação foi realizada com uma prensa hidráulica com pressão de 3 toneladas por 30 segundos, resultando em uma pastilha com aproximadamente 12 mm de diâmetro por 20 mm de altura. Essa pastilha compactada foi levada ao forno de anel (Mastercasting, Dental Pioneira, São Paulo, SP, Brasil) a 500°C por 30 minutos para que o estearato de zinco fosse volatilizado, obtendo assim um cilindro de porcelana compacto, manipulável e livre de estearato de zinco (Figura 4.3). Para se confeccionar o lingote de porcelana sem fibras, foram realizadas as mesmas etapas descritas acima, porém, partindo-se de um pó de porcelana sem fibras.

O próximo passo foi a confecção dos padrões de cera em forma de disco utilizando uma matriz de silicone com cavidades vazadas para preenchimento com a cera (12 mm de diâmetro e 2 mm de espessura). Depois de resfriada a cera, os excessos foram removidos e os discos foram então conectados radialmente a canais de alimentação de cera (“sprues”). O molde para injeção da cerâmica foi preparado com revestimento à base de quartzo e cristobalita, Gilvest HS (BK Giuliani, Alemanha). Inicialmente, os espécimes encerados foram fixados em uma base cilíndrica de silicone, formadora do conduto de alimentação padronizado para a acomodação das pastilhas e do punção. Em cada anel grande (200 g de revestimento) foram colocados 4 discos com seus “sprues”. Um cilindro, também de

silicone, foi adaptado à base, de maneira a formar um cilindro estabilizado na parte inferior pela base de silicone e na parte superior por uma “tampa” do anel de silicone própria para este fim. Nesta etapa, foram colocados pontos de cera na face interna do cilindro para servirem de orientação na fase de desinclusão. O complexo base/papel/anel de silicone foi preenchido pelo revestimento até sua totalidade. O revestimento foi proporcionado com uma relação pó/líquido de 200 g para 36 mL de líquido de revestimento e 16 mL de água destilada. O revestimento foi espatulado mecanicamente a vácuo por 60 s, sendo que a inclusão foi realizada manualmente, sob vibração mecânica. Após a presa do revestimento (entre 0,5 e 1 h), a base formadora do conduto, o anel de silicone e sua tampa superior foram removidos do cilindro, para que este fosse levado ao forno para eliminação da cera. Em um forno de anel (Mastercasting, Dental Pioneira, São Paulo, SP, Brasil), a cera foi volatilizada e o revestimento termicamente expandido até 850°C por 1 h. Junto com o cilindro de revestimento, foi pré-aquecido o êmbolo (punção) de alumina. O conjunto composto de cilindro de revestimento, pastilhas de porcelana e êmbolo de alumina foi introduzido no forno Kerampress, num ciclo próprio para injeção, Conforme mostra a tabela dos ciclos utilizados. (Tabela 4.3). Ao atingir a temperatura final, as pastilhas foram injetadas durante 5 minutos pelo êmbolo a 3,5 Bar de pressão constante, num processo de escoamento viscoso, deslocando-se para dentro do molde, com duração aproximada de 40 min. Após o resfriamento do molde até a temperatura ambiente, realizou-se a desinclusão dos espécimes. O primeiro passo da desinclusão foi a marcação do punção de alumina para ele ser separado do resto do conjunto, ser limpo e utilizado novamente para as prensagens seguintes. Com um disco de carbeto de silício (SiC) montado em um motor elétrico, o cilindro foi cortado respeitando-se os pontos de orientação previamente executados e removendo-se os pedaços de revestimento com a ajuda de uma tesoura para ouro. A remoção do revestimento restante na porção mais próxima dos espécimes foi realizada com uma ponta diamantada em alta rotação (#740, Vortex, São Paulo, Brasil). Os canais de alimentação preenchidos com porcelana que ficaram conectados aos espécimes também foram removidos com a ponta diamantada. Os espécimes na forma de disco foram, então, submetidos às etapas de usinagem e polimento. Ao término do ciclo de injeção, os espécimes tiveram as

dimensões de aproximadamente 12,5 mm de diâmetro e 2,4 mm de espessura. Os espécimes foram então retificados e polidos igualmente aos grupos sinterizados.

Tabela 4.3 - Ciclo térmico para injeção das pastilhas de porcelana/fibras para obtenção dos espécimes

	Ti (°C)	Va (°C/min)	Tf (°C)	Tempo Tf (min)	ti (min)	Pi (Bar)
Porcelana Injetada	700	60	915, 925, 935, 945, 955 ou 965	20	5	3,5

Nota: Ti – temperatura inicial do forno; Va – taxa de aquecimento; Tf – temperatura de injeção (foram testadas 6 temperaturas variando de 10 em 10°C); ti – tempo de injeção; Pi – pressão de injeção

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.1 - (a) porcelana a base de leucita (Vintage Halo, Shofu); (b) pó de hexatitanato de potássio; (c) álcool isopropílico; (d) esferas de alumina usadas para facilitar a mistura

(a)

(b)

(c)

(d)

Figura 4.2 - Etapas da mistura dos pós: (a) mistura no moinho de bolas por 1h; (b) mistura imediatamente após passagem pelo moinho de bolas; (c) e (d) mistura após evaporar em estufa a 100°C

(a)

(b)

(c)

(d)

(e)

(f)

Figura 4.3 - Etapas da prensagem dos pós: (a) pó de porcelana com fibras acrescidos de água destilada; (b) matriz de prensagem; (c) mistura acondicionada na matriz de prensagem; (d) matriz montada e para prensagem (e) prensa hidráulica para a prensagem de 3 toneladas por 30 s; (f) cilindro final de porcelana com fibras

4.1.4 Determinação da resistência à flexão

A resistência à flexão biaxial (σ_f) foi calculada por meio de ensaios realizados na taxa de tensão de 1 MPa/s, numa máquina de ensaios universal (Sintech 5G, MTS, São Paulo, Brasil) e um programa de controle de velocidade de carregamento (TestWorks 4 Advanced Rate Control Option, MTS). O dispositivo de flexão em três pontos pode ser observado na Figura 4.4. Foram ensaiados 10 espécimes para cada grupo e a resistência à flexão foi calculada pela fórmula apresentada na norma ASTM F 394-78 (70):

$$\sigma_f = -0,2387 F(X - Y) / w^2 \quad \text{Equação 4.1}$$

onde σ_f é a resistência à flexão biaxial, F é a carga no momento da fratura, w é a espessura do espécime e X e Y foram determinados pelas seguintes equações:

$$X = (1 + \nu) \ln(B/C)^2 + [(1 - \nu)/2](B/C)^2 \quad \text{Equação 4.2}$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(A/C)^2] + (1 - \nu)(A/C)^2 \quad \text{Equação 4.3}$$

onde ν é o coeficiente de Poisson, A é o raio do círculo formado pela esferas de apoio (4 mm), B é o raio da ponta do pistão (1,7 mm) e C é o raio do espécime (~6 mm).

Durante os ensaios, o dispositivo de flexão foi colocado dentro de um recipiente e imerso em água destilada com sistema de aquecimento para manter a temperatura constante de 37°C.

Figura 4.4 - A: a seta cheia indica o pistão.e a seta vazia indica a base com as três bolas. B: Dispositivo de flexão biaxial tipo “piston on three balls”; C: vista do espécime posicionado no dispositivo (71)

4.1.5 – Determinação das propriedades ópticas

Os ensaios para avaliação do comportamento óptico dos materiais confeccionados foram realizados no espectrofotômetro CM 3700d que opera na faixa de comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm). Os 10 espécimes de cada grupo foram analisados no espectrofotômetro e foram obtidos valores de reflectância sobre um fundo branco e sobre o preto, além da transmitância total. Em posse desses dados foi possível obter valores de razão de contraste, parâmetro de translucidez e índice de opalescência.

A razão de contraste (RC) é a propriedade que mede a transparência ou opacidade de um material foi medida pela razão entre a reflectância do espécime sobre um fundo preto (Y_b) e a reflectância do mesmo espécime sobre um fundo branco (Y_w), que é dada por:

$$RC = Y_b / Y_w$$

Equação 4.4

O parâmetro de translucidez (PT) (72), que determina a capacidade de mascaramento de um material, foi obtido por meio da medição do parâmetro de diferença de cor (“colour difference”), ΔE , o qual foi obtido por meio da medição dos parâmetros L^* , a^* e b^* de um material sobre um fundo branco e um fundo preto sucessivamente (73). O valor de ΔE pode ser determinado de acordo com a seguinte fórmula (74):

$$\Delta E = [(L_p^* - L_b^*)^2 + (a_p^* - a_b^*)^2 + (b_p^* - b_b^*)^2]^{1/2} \quad \text{Equação 4.5}$$

onde os subscritos “p” (preto) e “b” (branco) indicam a cor do fundo sobre em que o espécime foi colocado no momento da medição com o espectrofotômetro

O índice de opalescência foi medido pelo método colorimétrico que utiliza as coordenadas a^* e b^* do sistema CIELab, por meio da seguinte fórmula (75):

$$IO = [(a_t^* - a_r^*)^2 + (b_t^* - b_r^*)^2]^{1/2} \quad \text{Equação 4.6}$$

onde os subscritos “t” (transmitância) e “r” (reflectância) indicam o modo de medição no espectrofotômetro. As medidas de “t” foram obtidas pelo modo de transmitância total e as medidas de reflectância foram obtidas sobre o fundo preto.

4.1.6 Análise dos resultados

Os resultados do estudo piloto de resistência à flexão e propriedades ópticas foram analisados por meio de análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com nível global de significância de 5% para poder determinar as diferenças entre os materiais estudados.

4.2 - AVALIAÇÃO FINAL DO EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRAS E DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE UMA PORCELANA

Com base nos resultados obtidos no estudo piloto realizado, foram estabelecidos critérios para escolha de quatro grupos experimentais que permitissem avaliar o efeito da adição de fibras e do tipo de processamento nas propriedades de uma porcelana odontológica. Os detalhes dos critérios utilizados para a escolha dos quatro grupos experimentais descritos abaixo estão apresentados na seção Resultados. Os grupos escolhidos para essa parte do trabalho estão descritos na Tabela 4.4.

Tabela 4.4 - Grupos escolhidos a partir do estudo piloto para avaliação do efeito da adição de fibras e do tipo de processamento nas propriedades de uma porcelana odontológica

Grupos (Sigla)	n° total de espécimes	Descrição
CS	80	Porcelana sinterizada pelo método convencional na temperatura recomendada pelo fabricante.
SF	80	Porcelana sinterizada pelo método convencional com adição de 10% em fibras na temperatura de 915°.
ISF	80	Porcelana injetada sem fibras a 915°C.
IF	80	Porcelana injetada com 5% de fibras a 935°C.

4.2.1 Métodos analíticos para a caracterização dos materiais

4.2.1.1 Densidade

A densidade (ρ) dos grupos foi medida pelo princípio de Arquimedes. As massas dos corpos-de-prova secos e imersos em um béquer com água destilada foram medidas em uma balança analítica (H35AR, Mettler, Zurique, Suíça). Foram utilizados 10 espécimes de cada grupo experimental para determinar a densidade, utilizando a equação 4.7.

$$\rho = \frac{m_{ar}}{m_{ar} - m_{\acute{a}gua}} \cdot \rho_{\acute{a}gua} \quad \text{Equação 4.7}$$

onde m_{ar} e $m_{\acute{a}gua}$ são as massas dos espécimes medidas no ar e imerso em água, respectivamente, e $\rho_{\acute{a}gua}$ é a densidade da água na temperatura em que as medidas foram realizadas (essa temperatura foi aferida com um termômetro).

4.2.1.2 Constantes elásticas

O módulo de elasticidade (E) e coeficiente de Poisson (ν) foram obtidos pelo método do pulso-eco ultrassônico, que se baseia determinação da velocidade de propagação de uma onda ultrassônica no interior do material a partir da medição do tempo de vôo do pulso. Para a obtenção desses valores, utilizou-se um aparelho emissor-receptor de pulso ultrassônico (*pulser-receiver* 5900 PR, Panametrics) de 200 MHz capaz de emitir e captar pulsos ultrassônicos com o auxílio de dois transdutores de onda, um longitudinal (modelo V208-RM, Panametrics) e outro transversal (modelo V222-RM, Panametrics), ambos de 20 MHz. A determinação do

tempo de vôo do pulso ultrassônico foi conseguida, utilizando-se um osciloscópio (Tektronix) (Figura 4.5).

Figura 4.5 - A: a seta cheia indica o aparelho emissor-receptor de pulso ultrassônico (pulser-receiver 5900 PR, Panametrics), a seta vazia indica osciloscópio (Tektronix). B: Transdutor longitudinal; C: Transdutor transversal (71)

As velocidades foram calculadas pela razão entre o dobro da espessura e o tempo de vôo. O coeficiente de Poisson (ν) e os módulos de elasticidade (E), foram calculados por meio das equações propostas na norma na norma JIS-R 1602-1986 (76):

$$E = \rho \left(\frac{3V_l^2 V_t^2 - 4V_t^4}{V_l^2 - V_t^2} \right) \quad \text{Equação 4.8}$$

$$\nu = 0,5 \left(\frac{V_l^2 - 2V_t^2}{V_l^2 - V_t^2} \right) \quad \text{Equação 4.9}$$

onde ρ é a densidade e V_l e V_t são, respectivamente, as velocidades da onda longitudinal e da onda transversal.

4.2.1.3 Dureza Vickers e tenacidade à fratura pelo método da fratura por indentação (IF)

Nos ensaios de dureza e tenacidade à fratura pelo método de fratura por indentação, foram realizadas dez indentações sobre três espécimes com superfícies polidas. As indentações foram realizadas com um indentador de diamante Vickers (carga de 2 kgf e tempo de penetração de 20 s) em um microdurômetro (MVK-H-3, Mitutoyo, Japão). Imediatamente após as indentações, foram medidas no próprio microdurômetro as diagonais da marcação e a extensão das trincas radiais superficiais.

A dureza Vickers (HV) foi calculada pela seguinte equação:

$$HV = \frac{1,8544 P}{d^2}$$

Equação 4.10

onde P é a carga e d é a média das medidas das diagonais da indentação.

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da fratura por indentação (IF) utilizando-se a equação de ANSTIS (77).

$$K_{Ic} = 0,016(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$$

Equação 4.11

onde P é a carga, c é a medida da trinca radial, E é o módulo de elasticidade e H é a dureza do espécime.

4.2.1.4 Análise microestrutural

Os espécimes foram polidos e submetidos a um ataque de ácido fluorídrico a 2% por 15 segundos. Os espécimes foram analisados em microscópio óptico (MO) e eletrônico de varredura (MEV). As micrografias obtidas no MO foram delineadas manualmente num programa de tratamento de imagens (Photoshop 7.0, Adobe, USA). A partir desse delineamento, foi possível analisar essa nova imagem no programa analisador de imagem ("Image J", EUA) para determinar a área, tamanho (diâmetro da secção transversal) e a fração volumétrica dos poros. Os valores de tamanhos de poros utilizados neste trabalho foram calculados pelo diâmetro de Feret, que corresponde à maior distância entre dois pontos quaisquer ao longo do perímetro analisado (Kaye, 1998).

4.2.2 Ensaaios mecânicos

4.2.2.1 Resistência à flexão biaxial e análise de weibull

A resistência à flexão biaxial (σ_f) foi obtida seguindo-se a mesma metodologia previamente descrita para o grupo piloto. Porém, foram ensaiados 30 espécimes para análise estatística de Weibull. O módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0) foram determinados analisando-se os dados de resistência à fratura para a taxa de tensão de 1 MPa/s de acordo com a distribuição de Weibull de dois parâmetros (Equação 4.12):

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma_f}{\sigma_0} \right)^m \right]$$

Equação 4.12

onde P_f é a probabilidade de fratura.

A probabilidade de fratura em função da tensão de fratura ($P_{f(\sigma_i)}$) foi calculada de acordo com a equação 4.13:

$$P_{f(\sigma_i)} = \frac{(i - 0,5)}{N}$$

Equação 4.13

onde N é o número de corpos-de-prova ensaiados e i é o número de ordem da tensão de fratura (classificada em ordem crescente).

Os parâmetros m e σ_0 foram estimados pelo método de probabilidade máxima (“maximum likelihood”). O limite superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% de m e σ_0 foram calculados com o método da razão de verossimilhança (“likelihood ratio”).

4.2.2.2 Fadiga dinâmica

O ensaio de fadiga dinâmica foi realizado por meio de ensaio de resistência à flexão biaxial, seguindo as mesmas normas do estudo. Porém os ensaios foram realizados em cinco taxas de tensão: 10^{-2} , 10^{-1} , 10^0 , 10^1 e 10^2 MPa/s. Foram ensaiados 10 espécimes em cada taxa, com exceção da taxa da 1 MPa/s, em que foram ensaiados 30 espécimes para realizar a análise estatística de Weibull, como descrito anteriormente.

Os parâmetros de fadiga dinâmica (n e σ_{f0}) e seus respectivos desvios-padrão foram calculados de acordo com as equações propostas na norma ASTM C 1368-00 (78).

$$\log \sigma_f = \left(\frac{1}{n+1} \right) \log \sigma \cdot \log \sigma_{f0}$$

Equação 4.14

onde σ é a taxa de tensão (MPa/s) (Equação 4.14):

As curvas de tempo de vida (“life-time curves”) dos materiais foram construídas de acordo com a correlação entre o logaritmo da tensão de fratura e o logaritmo do tempo até a fratura dos corpos-de-prova ensaiados no teste de fadiga dinâmica (79, 80).

Com base nos resultados obtidos através do ensaio de fadiga dinâmica e da análise estatística de Weibull, foram construídos diagrama tensão-probabilidade-tempo, SPT, para tempos de falha entre 10^0 e 10^9 segundos.

4.2.3 Medição das propriedades ópticas

As propriedades ópticas dos quatro grupos experimentais descritos foram medidas seguindo-se as mesmas metodologias apresentadas previamente no estudo piloto. Foram determinados razão de contraste, parâmetro de translucidez e índice de opalescência.

4.2.4 Análise fractográfica

Realizou-se uma análise qualitativa das superfícies de fratura de seis espécimes de cada grupo, que foram analisadas no MEV para se observar detalhes relacionados à origem e propagação da fratura. Esta análise foi iniciada na região submetida à máxima tensão de tração durante o ensaio de flexão biaxial, i.e., na região central do espécime na forma de disco.

4.2.5 Análise dos resultados

Os resultados dos experimentos finais foram analisados da seguinte forma:

- a) Os resultados de densidade, constantes elásticas, dureza, tenacidade e porosidade foram analisados por análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey com nível global de significância de 5% para poder determinar as diferenças entre os grupos estudados.
- b) A análise estatística de Weibull foi utilizada para analisar os dados de resistência. Os parâmetros m e σ_0 foram estimados pelo método de probabilidade máxima (*maximum likelihood*). O limite superior e inferior dos intervalos de confiança de 95% de m e σ_0 foram calculados com o método da razão de verossimilhança (*likelihood ratio*).
- c) Os parâmetros de fadiga dinâmica (n e σ_{f0}) e seus respectivos desvios-padrão foram calculados de acordo com as equações propostas na norma ASTM C 1368-00.

5 RESULTADOS

5.1 ESTUDO PILOTO

Como já foi explicado na seção Material e Métodos, para avaliar o efeito da adição de fibras e do processamento nas propriedades de uma porcelana dentária, foi preciso realizar um estudo piloto variando-se a concentração de fibras, temperatura de sinterização e processamento de modo a encontrar os parâmetros que resultassem em um material final com propriedades mecânicas e ópticas otimizadas. O objetivo principal do estudo piloto foi gerar dados que permitissem a escolha dos dois grupos experimentais nos quais foram adicionadas fibras: a) grupo sinterizado com adição de fibras e b) grupo injetado com adição de fibras. As propriedades analisadas para definir os parâmetros de processamento desses grupos foram a resistência à flexão, razão de contraste (RC), parâmetro de translucidez (PT) e índice de opalescência (IO). O raciocínio realizado para a escolha dos parâmetros de processamento será explicado adiante para cada grupo experimental.

5.1.1 Escolha do grupo processado por sinterização com adição de fibras

Para escolher a melhor temperatura para a porcelana processada por sinterização com adição de fibras, foi preciso realizar um experimento no qual se variou de 10 em 10°C a temperatura de queima desde 915 até 965°C. Dois teores de fibras (5 e 10%) foram testados em todas as temperaturas. A escolha da melhor condição experimental (temperatura e teor de fibra) foi feita de modo a se obter os maiores valores de resistência mecânica conjugados com valores de propriedades ópticas que se mantivessem semelhantes às do grupo controle.

A Figura 5.1 mostra os valores de resistência para os grupos sinterizados nas seis temperaturas e nas duas concentrações de fibras avaliadas. Nota-se que os

maiores valores de resistência foram obtidos pelos grupos com adição de 10% de fibras os quais, independentemente da temperatura, resultaram em valores de resistência significativamente maiores do que o do grupo controle. É importante notar também que, para o grupo com 5% de fibras, vários grupos experimentais obtiveram valores de resistência estatisticamente semelhantes à do grupo controle. Dessa forma, optou-se por selecionar inicialmente o teor de fibras de 10%. Entretanto, como a temperatura não afetou significativamente os resultados de resistência, a escolha da melhor temperatura se deu com base nos resultados de propriedades ópticas como descrito a seguir.

As Figuras 5.2 e 5.3 mostram que a adição de fibras tanto a 5 como 10% afetou drasticamente a translucidez da porcelana em estudo, já que a razão de contraste aumentou significativamente para todos os grupos após adição de fibras. Além disso, o parâmetro de translucidez foi significativamente reduzido após adição de fibras nas duas porcentagens testadas. Como não houve efeito significativo da temperatura nessas duas propriedades ópticas (RC e PT) para os grupos com 10% de fibras, a escolha da melhor temperatura de sinterização para esse grupo se deu com base nos resultados de índice de opalescência (IO) apresentados na Figura 5.4. Nessa Figura, nota-se que, embora nenhum grupo experimental com fibra tenha atingido um nível de opalescência estatisticamente semelhante ao do controle, o grupo experimental com 10% de fibras e sinterizado a 915°C obteve o valor de IO numericamente mais próximo ao do grupo controle. Considerando-se também que, como dito anteriormente, esse mesmo grupo atingiu o valor de resistência média numericamente maior (Figura 5.1) em comparação aos outros grupos experimentais, decidiu-se então que, para o processamento por sinterização, o grupo de escolha seria aquele contendo 10% de fibras e processado a 915°C.

Figura 5.1 - Valores de resistência à flexão para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$)

Figura 5.2 - Valores de razão de contraste para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$)

Figura 5.3 - Valores parâmetro de translucidez (PT) para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

Figura 5.4 - Valores de índice de opalescência (IO) para os grupos piloto sinterizados com 5 e 10% de fibras nas diferentes temperaturas. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

5.1.2 Escolha do grupo processado por Injeção com adição de fibras

Para escolher a melhor temperatura para porcelana injetada com adição de fibras, foi necessário realizar um experimento no qual se variou a temperatura final de injeção de 915 a 965°C (de 10 em 10°C), com 5 e 10% de fibras em cada temperatura. Os critérios para escolha da melhor condição experimental foram os mesmos usados para o grupo processado por sinterização e com adição de fibras. É importante ressaltar que não há indicação por parte do fabricante em processar sua porcelana por injeção, logo não há parâmetros pré-determinados para esse processamento. Assim como descrito anteriormente, optou-se por comparar suas propriedades ópticas às do grupo sinterizado sem fibras (grupo controle), pois este é o processamento recomendado pelo fabricante, no qual se podem obter espécimes com as propriedades ópticas desejadas e conhecidas para uso clínico. Produziu-se também um grupo injetado e sem fibras (temperatura de injeção de 915°C, ou seja, a mesma recomendada pelo fabricante para a sinterização) para melhor compreender o efeito da injeção na porcelana sem fibra bem como servir de parâmetro para os grupos injetados com fibras nas seis temperaturas.

Os resultados de resistência para os grupos injetados encontram-se na Figura 5.5. Nota-se que o grupo injetado sem fibras apresentou resistência significativamente maior do que a do grupo controle. É possível perceber também que a maior parte dos grupos injetados com fibras (5 e 10%) apresentaram resistência significativamente maior do que a do grupo controle (sinterizado sem fibras). Comparando-se os valores de resistência obtidos para os grupos injetados com 5% de fibras, nota-se que a maior parte das temperaturas testadas resultou em valores estatisticamente semelhantes, sendo que as únicas médias estatisticamente diferentes foram as dos grupos injetados a 925 e 935°C em comparação com a temperatura de 965°C, a qual apresentou a menor média de resistência dentro desse grupo. Já para o grupo em que foi feita a injeção com fibras a 10%, não houve diferença estatística entre os valores de resistência em função da temperatura. Sendo assim, com base nos resultados de resistência, foi feita a pré-seleção dos grupos com 5% de fibras e injetados a 925 e 935°C, e do grupo com 10% de fibras

injetado 965°C, dado que foram os grupos com maiores valores numéricos de resistência.

As Figuras 5.6 e 5.7 mostram que há efeito significativo da injeção na translucidez do material, pois o grupo injetado sem fibras apresentou média de RC ~30% menor do que o grupo controle (sinterizado sem fibras) e um valor de PT ~45% maior. Nota-se que há também um efeito significativo da adição de fibras nos valores de PT e RC. Esse efeito mostrou-se muito mais acentuado nos grupos com 10% de fibras, pois estes apresentaram valores de RC significativamente maiores e valores de PT significativamente menores em relação a todos os outros grupos experimentais apresentados respectivamente nas Figuras 5.6 e 5.7. Verificou-se também que o aumento da temperatura de injeção resulta em um aumento nos valores de PT e diminuição nos valores de RC, sendo que muitas dessas alterações são estatisticamente significativas.

Para fazer a seleção final do grupo injetado com fibras, considerou-se que, dentre os grupos pré-selecionados com maiores valores de resistência (5% de fibras a 925 e 935°C e 10% de fibras a 965°C), o grupo com 5% de fibras a 935°C foi o único que apresentou, simultaneamente, valores de PT e de RC semelhantes aos do grupo controle. A Figura 5.8 mostra também que a injeção diminuiu significativamente o IO da porcelana quando foi injetada sem adição de fibras e que a adição de fibras aumenta significativamente o valor de IO em relação ao controle independentemente do teor de fibras adicionado. Foi possível notar também que dentro os grupos em que houve adição de fibras, aqueles com teor de 10% apresentaram valores estatisticamente maiores de IO em comparação com os valores dos grupos com 5% de fibras. Dessa forma, com base nos maiores valores de resistência e nas similaridades das propriedades ópticas em relação ao grupo controle, optou-se por selecionar o grupo com 5% de fibras injetado a 935°C para realizar os experimentos da segunda fase dessa tese.

Figura 5.5 - Valores de resistência à flexão para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

Figura 5.6 - Valores de razão de contraste (RC) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

Figura 5.7 - Valores de parâmetro de translucidez (PT) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

Figura 5.8 - Valores de índice de opalescência (IO) para os grupos piloto injetados com 5 e 10% de fibras (inj 5% e inj 10%) nas diferentes temperaturas, grupo controle e grupo injetado sem fibras (Inj SF). Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

5.2 AVALIAÇÃO FINAL DO EFEITO DA ADIÇÃO DE FIBRAS E DO TIPO DE PROCESSAMENTO NAS PROPRIEDADES DE UMA PORCELANA

A seguir serão apresentados os resultados dos quatro grupos escolhidos para realização desse trabalho (Vide Tabela 4.4): o grupo controle sinterizado (CS), o grupo sinterizado com 10% de fibras a 915°C (SF), grupo injetado sem fibras (ISF) e o grupo injetado com 5% de fibras a 935°C (IF).

5.2.1 Métodos analíticos para caracterização microestrutural

Os valores de densidade, constantes elásticas (módulo de elasticidade e coeficiente de poisson), dureza Vickers e tenacidade à fratura encontram-se na Tabela 5.1.

5.2.1.1 Densidade e constantes elásticas

A análise da Tabela 5.1 mostra que a média de densidade (ρ) do grupo controle (CS) foi estatisticamente inferior às de todos os outros grupos, os quais obtiveram médias estatisticamente semelhantes. Ao se analisarem as médias de módulo de elasticidade (E), não foi possível detectar nenhuma diferença estatística significativa, embora os grupo CS e IF tenham apresentado valores numéricos maiores. Com relação ao coeficiente de Poisson (ν), o grupo SF apresentou média significativamente maior do que a do grupo CS. Além disso, as médias de ν dos grupo SF, IF e ISF foram estatisticamente semelhantes.

5.2.1.2 Dureza Vickers e Tenacidade à fratura

Ao analisar a dureza Vickers (VH) é possível notar que o grupo injetado com fibras (IF) apresentou média semelhante à do grupo SF e estatisticamente superior às medias dos grupos CS e ISF, os quais apresentaram dureza semelhante entre si. A análise da tenacidade à fratura (K_{Ic}) mostrou que não há diferenças estatísticas entre os grupos estudados para essa propriedade, sendo o grupo ISF o que obteve maior valor numérico.

Tabela 5.1- Médias, com desvios-padrão e coeficientes de variação, dos valores de densidade (ρ), módulo de elasticidade (E), coeficiente de Poisson (ν), dureza Vickers (HV) e tenacidade à fratura (K_{Ic}). Para cada propriedade, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)

	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
ρ (g/cm ³)	2,42 ± 0,01 ^b (0,4%)	2,46 ± 0,02 ^a (0,7%)	2,45 ± 0,02 ^a (0,6%)	2,45 ± 0,01 ^a (0,4%)
E (GPa)	66,4 ± 1,0 ^a (2%)	62,2 ± 3,9 ^a (6%)	63,8 ± 2,8 ^a (4%)	65,7 ± 10,9 ^a (17%)
ν	0,21 ± 0,003 ^b (2%)	0,23 ± 0,02 ^a (9%)	0,21 ± 0,01 ^{ab} (5%)	0,22 ± 0,01 ^{ab} (5%)
HV (GPa)	5,9 ± 0,4 ^b (7%)	6,0 ± 0,6 ^{ab} (10%)	5,9 ± 0,3 ^b (5%)	6,5 ± 0,4 ^a (7%)
K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})	1,15 ± 0,2 ^a (14%)	1,10 ± 0,1 ^a (8%)	1,20 ± 0,1 ^a (36%)	1,13 ± 0,1 ^a (5%)

5.2.2 Análise microestrutural

5.2.2.1 Porosidade

A Figura 5.9 mostra as micrografias originais em microscópio óptico dos quatro grupos estudados e a caracterização de suas porosidades realizada em um programa analisador de imagens. Essas micrografias demonstram que há uma distribuição relativamente homogênea dos poros para os grupos CS, SF e IF, diferentemente do grupo ISF que apresentou uma distribuição mais heterogênea. As setas na Figura 5.9 (c) ressaltam poros de grandes dimensões no grupo sinterizado com fibra (SF), sendo que esse achado foi comum para esse grupo.

Figura 5.9 - Micrografias ópticas à direita (a, c, e e g) suas réplicas à esquerda (b, d, f e h) com os poros contornados e preenchidos para serem analisados no software “Image J”. As setas (c) indicam poros enormes no grupo sinterizado com fibra

Tabela 5.2- Médias com seus respectivos desvios-padrão e coeficientes de variação (%) da análise de porosidade através de fração volumétrica de poros, área média, diâmetro de Feret e diâmetro da circunferência dos quatro grupos estudados (para um mesmo parâmetro, valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$))

Grupos				
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
Fração Volumétrica (%)	$4,0 \pm 1,1^b$ (29%)	$10,4 \pm 4,5^a$ (43%)	$0,3 \pm 0,2^c$ (75%)	$10,4 \pm 4,5^a$ (90%)
Área média (μm^2)	$57,4 \pm 16,9^{bc}$ (29%)	$158,3 \pm 77,0^a$ (49%)	$25,9 \pm 15,2^c$ (59%)	$96,9 \pm 50,7^b$ (52%)
Diâmetro Feret (μm)	$8,1 \pm 0,9^b$ (11%)	$27,1 \pm 12,9^a$ (48%)	$6,0 \pm 2,1^b$ (34%)	$10,1 \pm 2,6^b$ (26%)

Os resultados da análise quantitativa da porosidade encontram-se na Tabela 5.2. Com relação à fração volumétrica, nota-se que os grupos SF e IF apresentaram valores semelhantes e significativamente maiores do que os valores dos outros dois grupos. O grupo ISF apresentou um valor de fração volumétrica de poros significativamente menor do que o do grupo CS, sendo importante ressaltar que o grupo CS obteve porosidade mais de dez vezes maior do que a do grupo ISF. A análise da área média dos poros revelou que o grupo SF apresentou áreas dos poros significativamente maiores do que as áreas obtidas para os outros grupos. Embora o grupo IF tenha apresentado área média de poros maior do que a do grupo controle, não houve diferença estatística entre os valores obtidos para esses dois grupos. Já o grupo ISF apresentou área média de poros semelhante à do grupo controle e estatisticamente inferior à média obtida para os outros dois grupos experimentais (SF e IF).

A análise do tamanho dos poros foi realizada por meio do diâmetro de Feret (no software “image J” corresponde à maior distância entre dois pontos de um poro). Nota-se que o grupo SF apresentou tamanho de poros significativamente maior em comparação com os outros grupos, os quais obtiveram média de diâmetro de Feret semelhantes. A Figura 5.10 mostra a fração acumulada dos diâmetros de Feret para os quatro grupos estudados. A linha tracejada indica 90% de fração acumulada (D90) dos diâmetros de Feret, ou seja, a intersecção da linha tracejada com as linhas dos

grupos estudados indica que 90% dos diâmetros de Feret foi composto por poros com diâmetros médios inferiores ou iguais ao valor registrado no eixo “x”. Esses valores foram de 16 μm para CS, 51 μm para SF, 10 μm para ISF e 21 μm para IF.

Figura 5.10 - Curvas de fração acumulada (%) dos tamanhos dos poros (μm) para os quatro grupos estudados. A linha tracejada indica 90% de fração acumulada. Os tamanhos foram obtidos por meio do diâmetro de Feret

5.2.2.2 Análise qualitativa da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura (MEV)

Os espécimes analisados no MEV tiveram suas superfícies polidas e posteriormente atacadas por HF 2% durante 15 segundos. A Figura 5.11, mostra as micrografias do grupo CS. É possível perceber aglomerados de cristais de leucita dispersos heterogeneamente pela matriz vítrea. Na imagem mais aproximada (Figura 5.11 (b)) percebem-se microtrincas contornando esses aglomerados e trincas atravessando alguns cristais de leucita.

A Figura 5.12 mostra as micrografias (MEV) do grupo SF. É possível perceber maior aglomeração dos cristais de leucita, quando comparados ao grupo CS, e uma dispersão heterogênea na matriz vítrea. Na imagem de maior aumento (Figura 5.11 (b)) notam-se microtrincas que circundam os cristais de leucita.

A Figura 5.13 mostra as micrografias do grupo ISF, é possível notar uma grande diferença na microestrutura do grupo ISF comparado aos grupos sinterizados. Percebe-se boa homogeneidade na distribuição dos cristais de leucita em sua matriz vítrea, não se observando os aglomerados de cristais. Uma grande quantidade de pequenos cristais aparecem dispersos em meio aos cristais maiores na matriz vítrea. Foi possível verificar microtrincas que circundam os cristais de leucita, porém esses achados foram pouco comuns, posto que houve boa homogeneidade na distribuição dos cristais.

A Figura 5.14 (a) e (b) mostra as micrografias do grupo IF. Nota-se que houve boa distribuição dos cristais de leucita com presença de inúmeros pequenos cristais dispersos na matriz vítrea. As Figuras 5.15 e 5.16 mostram em detalhes o pó de porcelana. Notam-se muitas partículas menores do que 10 μm . As Figuras 5.17 e 5.18 mostram micrografias de MEV das fibras de hexatitanato, nota-se que as fibras apresentam tamanhos ao redor de 20 μm . A Figura 5.19 e 5.20 mostram as fibras de hexatitanato misturadas ao pó de porcelana.

(a)

(b)

Figura 5.11 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo CS condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento

(a)

(b)

Figura 5.12 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo SF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento

(a)

(b)

Figura 5.13 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo ISF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento

(a)

(b)

Figura 5.14 - Micrografias (MEV) da superfície polida do grupo IF condicionada com HF 2% por 15 s: (a) microestrutura evidenciando os cristais de leucita na matriz vítrea; (b) detalhes da microestrutura vistos num maior aumento

Figura 5.15 - Micrografia de MEV do pó de porcelana

Figura 5.16 - Micrografia (MEV) mais aproximada do pó de porcelana

Figura 5.17 - Micrografia de MEV de um aglomerado de fibras curtas de hexatitanato de potássio

Figura 5.18 - Micrografia de MEV de fibras curtas de hexatitanato de potássio

Figura 5.19 - Micrografia de MEV da mistura do pó de porcelana com fibras hexatitanato de potássio

Figura 5.20 - Micrografia (MEV) mostrando em grande aumento das fibras de hexatitanato de potássio com as partículas do pó de porcelana

5.2.3 Ensaios mecânicos

5.2.3.1 Resistência à flexão biaxial e análise de Weibull

Para que fossem determinados os parâmetros de Weibull, foram ensaiados 30 espécimes de cada grupo experimental na taxa de tensão de 1 MPa/s. Os parâmetros obtidos a partir dessa análise estão apresentados na Tabela 5.3 e na Figura 5.21. Os resultados de resistência à flexão (σ_f), na Tabela 5.3, mostram diferenças estatísticas significativas entre os grupos estudados. Percebe-se que o grupo IF apresentou média de resistência estatisticamente maior do que as médias de todos os outros grupos, tendo sido a sua média de resistência 50% maior do que a do grupo CS. Os grupos ISF e SF apresentaram valores intermediários de resistência, os quais foram estatisticamente semelhantes entre si e significativamente maiores do que o valor obtido para o grupo controle. Com relação à resistência característica (σ_0), nota-se que os grupos experimentais puderam ser divididos em dois agrupamentos estatísticos, sendo um composto pelos grupos CS e SF, os quais obtiveram valores de resistência característica semelhantes entre si e estatisticamente inferiores às médias dos grupos ISF e IF, os quais também apresentaram valores semelhantes entre si.

A Tabela 5.3 mostra ainda que os grupos CS, SF e ISF apresentaram valores de módulo de Weibull semelhantes. A única diferença estatística encontrada para o módulo de Weibull foi entre os grupos CS e IF, sendo que o primeiro obteve o maior valor. As diferenças encontradas entre os valores de m podem ser notadas na Figura 5.21, pois a inclinação da curva de regressão está relacionada ao módulo de Weibull, sendo que quanto mais verticalizada, maior é o módulo. Dessa forma, nota-se que o maior módulo de Weibull do grupo controle se traduz em uma maior verticalização da sua curva de regressão na Figura 5.21. A Tabela 5.3 mostra também os valores obtidos para o parâmetro $\sigma_{5\%}$, que corresponde ao valor de resistência no nível de probabilidade de falha de 5%, considerado o nível clinicamente relevante. Nota-se que os grupos injetados obtiveram valores

numericamente superiores comparativamente aos sinterizados, porém essa diferença não foi estatisticamente significativa.

Tabela 5.3- Valores de resistência à flexão (σ_f) resistência característica (σ_0), módulo de Weibull (m), com seus respectivos intervalos de confiança de 95% e os valores de resistência para uma probabilidade de fratura de 5% ($\sigma_{5\%}$). Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)

Grupos				
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
σ_f (MPa)	$51,3 \pm 5,6^c$ (11%)	$65,2 \pm 4,4^b$ (7%)	$67,1 \pm 7,9^b$ (12%)	$76,5 \pm 11^a$ (14%)
σ_0 (MPa)	$56,6^b$ (54,8 - 58,4)	$61,3^b$ (58,3 - 64,4)	$75,4^a$ (71,5 - 79,4)	$74,6^a$ (70,2 - 79,2)
$\sigma_{5\%}$ (MPa)	$44,1^a$ (40,1 - 49,3)	$42,6^a$ (35,7 - 49,3)	$53,0^a$ (42,4 - 59,8)	$50,5^a$ (38,5 - 57,2)
m	$13,0^a$ (9,5 - 17,5)	$8,3^{ab}$ (6,1 - 11,2)	$7,8^{ab}$ (5,7 - 10,5)	$6,8^b$ (5,0 - 9,1)

Figura 5.21 - Gráfico de Weibull mostrando os resultados de resistência à flexão biaxial e módulo de Weibull em água destilada a 37°C, para taxa de carregamento de 1 MPa/s

5.2.3.2 Fadiga dinâmica

Os resultados referentes ao ensaio de fadiga dinâmica estão apresentados na Tabela 5.4 e na Figura 5.22, as quais mostram os valores de resistência (tensão de fratura) em função da taxa de carregamento (0,01; 0,1; 1; 10 e 100 MPa/s). Nota-se que há uma tendência geral em se obter maiores valores de resistência conforme se aumenta a taxa de tensão, entretanto essa tendência é bem mais clara nos grupos ISF e IF. Nos grupos CS e SF, essa tendência de aumento da resistência com aumento da taxa de carregamento não ocorre nas maiores taxas (i.e. taxas maiores que 10 MPa/s). Analisando-se a diferença entre os valores de resistência obtidos nas taxas de 0,01 MPa/s e 100 MPa/s, percebe-se que sempre houve uma

significativa diferença na resistência medida, que chega a ser de 30% no grupo CS, 41% no grupo SF, 35% no grupo ISF e 27% no grupo IF. Nota-se que os grupos injetados obtiveram maiores valores de resistência em todas as taxas de tensão quando comparados aos grupos sinterizados, mas nem sempre essas diferenças foram estatisticamente significativas. O grupo que obteve maior valor de resistência foi o grupo ISF, chegando a 86,5 MPa para a taxa de 100 MPa/s. A Figura 5.23 mostra a variação da resistência média em função da taxa de tensão. Verifica-se novamente a tendência geral em se obter maiores valores de resistência com o aumento da taxa de tensão.

A Tabela 5.5 apresenta os valores calculados para os parâmetros de fadiga dinâmica n e σ_{f0} . Os valores de n (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas) foram maiores nos grupos injetados, chegando a 37,1 no grupo IF, o qual foi ~40, 37 e 11% maior do que os grupos CS, SF e ISF respectivamente (menor valor de n significa maior susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trincas). Os valores do parâmetro escalar (σ_{f0}) foram ~40% maiores para os grupos injetados sendo o grupo ISF o de maior valor numérico, seguido dos grupos IF, CS e SF.

Tabela 5.4- Médias de tensão de fratura (MPa) em função da taxa de tensão com respectivos valores de desvio-padrão para os materiais estudados (n=10). A análise estatística realizada comparando-se os valores de resistência nas cinco taxas de tensão, dentro de um mesmo grupo. Valores seguidos da mesma letra são estatisticamente semelhantes ($p > 0,05$)

	Grupos			
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
0,01 MPa/s	47,0 ± 2,9 ^c (6%)	42,0 ± 12,2 ^c (29%)	64,2 ± 10 ^b (16%)	62,2 ± 0,5 ^c (1%)
0,1 MPa/s	48,3 ± 9,9 ^c (20%)	46,3 ± 5,2 ^{bc} (11%)	68,7 ± 1,1 ^b (2%)	65,5 ± 7,3 ^{bc} (11%)
1 MPa/s	54,5 ± 9,8 ^b (18%)	57,7 ± 11,2 ^a (19%)	71,3 ± 10,1 ^b (14%)	70,3 ± 15,3 ^{ab} (22%)
10 MPa/s	67,0 ± 4,9 ^a (7%)	52,6 ± 5,3 ^{ab} (10%)	74,4 ± 0,3 ^b (0,4%)	76,0 ± 9,4 ^{abc} (12%)
100 MPa/s	61,4 ± 2,7 ^a (4%)	59,3 ± 2,2 ^a (4%)	86,5 ± 15,2 ^a (18%)	79,3 ± 2,8 ^a (4%)

Figura 5.22 - Resultados de fadiga dinâmica, correlacionando os valores de tensão de fratura e a taxa de tensão para os quatro grupos estudados

Figura 5.23 - Resultados de fadiga dinâmica, com os valores de tensão de fratura em cada taxa de tensão para os quatro grupos estudados

Tabela 5.5- Parâmetros n e σ_{f0} , obtidos por meio do ensaio de fadiga dinâmica, com seus desvios-padrão, calculados segundo a ASTM C 1368.

	Grupos			
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
n	$26,2 \pm 3,4$	$27,7 \pm 5,1$	$33,4 \pm 6,1$	$37,1 \pm 7,8$
σ_{f0} (MPa)	$54,6 \pm 0,01$	$52,4 \pm 0,02$	$71,6 \pm 0,01$	$69,7 \pm 0,02$

A Figura 5.24 mostra as curvas de tempo de vida (*lifetime curves*) obtidas para os quatro grupos estudados. Essas curvas mostram a correlação entre o logaritmo do tempo até a fratura e o logaritmo da tensão de fratura dos espécimes no ensaio de fadiga dinâmica. Foi feita a regressão da curva para longos períodos de tempo como 1 dia, 1 ano e 10 anos. Nota-se que nesse gráfico, os grupos sinterizados apresentam maior inclinação da curva de regressão aplicada sobre os dados, indicando uma maior susceptibilidade ao crescimento subcrítico e maior degradação da resistência ao longo do tempo, o que está de acordo com os menores valores de n desses dois grupos em comparação com os grupos injetados. É importante notar que tanto para os grupos sinterizados quanto para os injetados, a adição de fibras aumentou a resistência da porcelana ao crescimento subcrítico, fato esse verificado pela menor inclinação das curvas dos grupos IF e SF, comparados respectivamente aos grupos ISF e CS.

Figura 5.24 - Curvas do tempo de vida (*life time*) para os 4 grupos estudados, correlacionando o log do tempo de fratura com o log da tensão de fratura

A Tabela 5.6 mostra a extrapolação dos valores de resistência para 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) de acordo com as regressões realizadas na Figura 5.24. É possível perceber que as maiores quedas na resistência após 10 anos ocorreram para os grupos sinterizados, chegando a 26% no CS e 25% no SF, já nos grupos injetados essas diferenças foram de 21% no ISF e 19% no IF. Essas diferenças mostraram-se coerentes com os valores n para cada grupo, pois maiores valores de n (grupos injetados) significam menor degradação dos valores de resistência com o passar do tempo.

Com base nos resultados de fadiga dinâmica e estatística de Weibull foi possível construir diagramas tensão-probabilidade-tempo (“strength-probability-time”, SPT). Por meio dos diagramas SPT é possível verificar a probabilidade de fratura sob tensão constante em diferentes tempos de vida de um material. Os diagramas da Figura 5.25 e 5.26 foram construídos com tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s, sendo que os dois últimos tempos correspondem a 12 dias e 32 anos. Para os quatro grupos estudados é possível verificar que a inclinação das curvas não se altera com o tempo, pois o módulo de Weibull é o mesmo e independe do tempo de vida do material.

Tabela 5.6- Possíveis valores de tensão de ruptura (MPa) necessários para fraturar os quatro grupos estudados em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}), além da diferença (%) entre os valores de 1 dia (σ_{1d}) e 10 anos (σ_{10a})

Grupos				
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
σ_{1d}	42	58	41	58
σ_{1a}	33	49	33	50
σ_{10a}	31	46	31	47
Diferença entre σ_{1d} e σ_{10a} (%)	26	25	21	19

Figura 5.25 - Diagrama SPT para os grupos sinterizados (CS e SF) com tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A linha pontilhada representa 63,2% de probabilidade de falha

Figura 5.26 - Diagrama SPT para os grupos injetados (ISF e IF) com tempos de fratura de 10^0 , 10^3 , 10^6 e 10^9 s. A linha pontilhada representa 63,2% de probabilidade de falha

Foram plotados também gráficos de Weibull para os tempos de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}) (Figura 5.27). Esses gráficos permitiram que fossem feitas correlações entre a probabilidade de fratura em diferentes tensões nesses tempos de vida. Foi feita uma Tabela (Tabela 5.7) da tensão de fratura para a probabilidade de 5%, que corresponde ao nível clinicamente relevante de probabilidade de falha.

Nota-se que a inclinação das curvas não se altera com o decorrer do tempo, já que o módulo de Weibull, que é o mesmo independentemente do tempo, define essa inclinação. Apesar dos grupos em estudo apresentarem valores de n muito próximos, foi possível verificar que o grupo IF se afasta um pouco do grupo ISF, e consequentemente dos outros grupos, com o passar do tempo. Isso se deveu ao fato do grupo IF apresentar maior o maior valor de n (37) em comparação aos outros grupos. O deslocamento das curvas para a esquerda (degradação da resistência) de cada grupo experimental corresponde a $1/n$, e portanto quanto maior o valor de n , menor será a queda de resistência no decorrer dos anos. A Tabela 5.7, mostra os valores de resistência previstos à partir da Figura 5.27 para uma probabilidade de fratura de 5% em diferentes tempos de vida (1 dia, 1 e 10 anos). Nota-se que a tensão necessária para fraturar 5% dos espécimes injetados após 10 anos é maior (30 MPa) do que aquela necessária para fraturar 5% dos espécimes sinterizados (21 MPa). A adição de fibras não influenciou esses valores.

(a)

(b)

(c)

Figura 5.27 - Gráfico de Weibull para o tempo de 1 dia (σ_{1d}) (a), 1 ano (σ_{1a}) (b) e 10 anos (σ_{10a}) (c). A linha pontilhada indica 5% de probabilidade de falha

Tabela 5.7- Valores de tensão (MPa) necessários para a fratura em tempos de vida de 1 dia (σ_{1d}), 1 ano (σ_{1a}) e 10 anos (σ_{10a}), para a probabilidade de 5% de falha

Grupos				
	Sinterizado		Injetado	
	CS	SF	ISF	IF
σ_{1d}	29	29	38	37
σ_{1a}	23	23	32	32
σ_{10a}	21	21	30	30

5.2.4 Propriedades ópticas

Os resultados de razão de contraste (RC), parâmetro de translucidez (PT) e índice de opalescência (IO) encontram-se nas Figuras 5.28, 5.29 e 5.30 respectivamente. A Figura 5.28 mostra os valores de RC para os quatro grupos estudados. Os valores mais altos de RC foram obtidos pelo grupo SF, chegando a 100%, seguido dos grupos CS e IF e do grupo ISF, sendo que este último apresentou valor médio de RC de 40%. É importante observar que a adição de fibras tanto nos grupos sinterizados quanto nos injetados resultou em aumento significativo da opacidade do material, sendo este aumento de ~40% nos grupos sinterizados e de ~75% nos grupos injetados. Quando se faz a comparação dos grupos injetados com os sinterizados, verificou-se uma diminuição significativa nos valores de RC, sendo essa diferença de ~75% do grupo CS para o ISF e de ~40% do SF para o IF.

Os valores de PT apresentados na Figura 5.29 mostram que o grupo ISF apresentou valores significativamente maiores de PT, seguido pelos grupos IF e CS, os quais tiveram médias estatisticamente semelhantes e significativamente maiores do que a do grupo SF, que apresentou valor de PT próximo a zero. É possível notar significativa queda nos valores de PT quando foram acrescentadas as fibras na porcelana, tanto sinterizada quanto injetada.

A análise dos valores de IO na Figura 5.30 mostra que houve diferença estatística entre os 4 grupos estudados sendo o grupo SF aquele que obteve valores significativamente maiores de IO seguido dos grupos IF, CS e ISF. Ao se compararem os grupos sem fibras (CS e ISF) percebe-se que a injeção causou uma

significativa diminuição nos valores de IO. O mesmo efeito da injeção pode ser notado comparando-se os valores de IO dos grupos SF e IF. Quando analisados os grupos com mesmo processamento (sinterizados ou injetados) percebe-se que a adição de fibras aumentou os valores de IO em quase 75% nos grupos sinterizados e em aproximadamente 240% nos grupos injetados.

Figura 5.28 - Valores de razão de contraste (RC) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$)

Figura 5.29 - Valores de parâmetro de translucidez (PT) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p > 0,05$)

Figura 5.30 - Valores de índice de opalescência (IO) para os quatro grupos estudados. Valores com as mesmas letras indicam semelhança estatística ($p>0,05$)

5.2.5 Análise fractográfica

Foi realizada análise fractográfica qualitativa da superfície de fratura dos quatro grupos estudados. Os cinco espécimes analisados de cada grupo foram levados ao MEV para a observação dos detalhes relacionados à origem e propagação da fratura. Foi possível identificar em todos os espécimes que o defeito inicial sempre esteve localizado na superfície solicitada em tração.

As Figuras 5.31 e 5.32 mostram a superfície de fratura do grupo CS. Sendo esse grupos constituído predominantemente por fase vítrea, nota-se relativa lisura superficial. É possível notar também uma região semi elíptica próximo ao defeito iniciador da fratura. Foram encontradas também linhas de *hackles*, que são rastros da propagação da fratura, apontando em direção ao defeito iniciador. Alguns rastros podem aparecer a partir dos poros da superfície de fratura, estes são chamados de *wake hackels* (WH), ou marcas e esteira, e também indicam a posição do defeito inicial.

As Figuras 5.33 e 5.34 mostram a superfície de fratura do grupo SF, essa superfície apresenta-se bem mais rugosa que a do grupo CS, também é possível perceber a região iniciadora da fratura como uma região semi-elíptica e algumas linhas de *hackles*. As Figuras 5.35 e 5.36 mostram a superfície de fratura do grupo ISF. Verifica-se uma lisura superficial muito maior quando comparado aos outros dois grupos sinterizados. Nota-se também a aparente ausência de poros nesta superfície. É possível localizar a região de origem do defeito como uma região semi elíptica apontada pela seta. As Figuras 5.37 e 5.38 mostram a superfície de fratura do grupo IF, que se mostrou mais rugosa do que as superfícies dos grupos ISF e CS. Também é possível perceber a região semi-elíptica próxima ao defeito iniciador e algumas linhas de *hackles*. Importante notar uma grande linha de *hackel* apontando diretamente para o defeito iniciador. As Figuras 5.39 e 5.40 mostram a superfície de fratura do grupo IF após condicionamento com ácido fluorídrico. As Figuras 5.41, 5.42, 5.43 e 5.44, mostram essas mesmas superfícies em maiores aumentos, nas quais é possível notar a presença das fibras de hexatitanato de potássio na microestrutura da porcelana.

Figura 5.31 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo CS. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.32 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo CS. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.33 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo SF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.34 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo SF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.35 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo ISF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.36 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo ISF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.37 - Micrografia de MEV da superfície de fratura do espécime do grupo IF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.38 - Micrografia de MEV mais aproximada da superfície de fratura do espécime do grupo IF. A seta aponta para o defeito iniciador da fratura

Figura 5.39 - Micrografia (MEV) da superfície de fratura condicionada do grupo IF

Figura 5.40 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF

Figura 5.41 - Micrografia (MEV) de um poro da superfície de fratura condicionada do grupo IF

Figura 5.42 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a interação entre a porcelana e as fibras de hexatitanato

Figura 5.43 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a grande quantidade de fibras de titanato de potássio em meio à porcelana

Figura 5.44 - Micrografia (MEV) mais aproximada da superfície de fratura condicionada do grupo IF mostrando a grande quantidade de fibras de titanato de potássio em meio à porcelana

6 DISCUSSÃO

Os resultados do presente estudo mostraram que, em comparação com o grupo controle (porcelana sinterizada sem fibras, CS), o material com adição de fibras e processado por sinterização (grupo SF) apresentou alterações microestruturais importantes e indesejáveis como um aumento muito significativo do grau de porosidade (Figura 5.9, Tabela 5.2 e Figura 5.10). Além disso, adição de fibras ao material processado por sinterização, apesar de ter causado aumento significativo da densidade e coeficiente de Poisson, não causou alterações significativas no módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura (Tabela 5.1). Com relação à resistência à flexão biaxial, a adição de fibras na porcelana sinterizada causou aumento significativo da resistência média (σ_f), porém os parâmetros da análise de Weibull (módulo de Weibull, m , resistência característica, σ_0 , e resistência correspondente à probabilidade de falha de 5%, $\sigma_{5\%}$) não foram alterados significativamente em relação ao grupo controle (Tabela 5.3). Os parâmetros de crescimento subcrítico (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico, n , e resistência inicial, σ_{f0}) também não foram alterados significativamente após a adição de fibras no material sinterizado (Tabela 5.5). Já as propriedades ópticas foram drasticamente afetadas pela adição de fibras, pois a Figura 5.2 mostra que a razão de contraste aumentou de 0,7 no controle para 1,0 no grupo SF, enquanto que o parâmetro de translucidez decaiu de 17,6 no grupo controle para 0,26 no grupo sinterizado com fibras (Figura 5.3). Com base no exposto acima é possível afirmar que a primeira hipótese desse estudo foi parcialmente aceita pois, após a adição de fibras no material sinterizado, a maior parte das propriedades mecânicas não sofreu alteração significativa e além disso os parâmetros de crescimento subcrítico não se alteraram significativamente, enquanto que as propriedades ópticas finais ficaram completamente diferentes daquelas obtidas para o grupo controle, já que houve um aumento muito significativo da opacidade do material.

O aumento da porosidade no grupo com adição de fibras e processado por sinterização (grupo SF) é um problema que já tinha sido enfrentado pelo nosso

grupo de pesquisa em um trabalho anterior (36) no qual a adição de fibras de $\text{GdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$ também não aumentou as propriedades mecânicas de uma porcelana processada por sinterização. Esse comportamento se deveu à falta de capacidade da porcelana molhar a grande área de superfície das fibras de $\text{GdAlO}_3/\text{Al}_2\text{O}_3$. É possível que no presente estudo o mesmo problema tenha ocorrido já que a área de superfície das fibras de hexatitanato de potássio é muito grande (Figura 5.17 e 5.18) o que dificulta o seu molhamento pela porcelana durante o processamento por sinterização. De fato o problema da porosidade no grupo SF foi muito significativo, o que pode ser atestado pelos poros enormes indicados pelas setas na Figura 5.19 (c). A fração volumétrica de poros medida nesse grupo experimental foi mais do que duas vezes maior do que aquela encontrada para o grupo controle e a área média desses poros do grupo SF também foi mais do que o dobro da área média dos poros do controle. O gráfico de fração acumulada mostrou que o valor de D90 para o grupo SF foi mais de 3 vezes maior do que o valor do grupo controle.

Possivelmente esse alto grau de porosidade tenha se sobreposto aos efeitos de reforço que as fibras de hexatitanato poderiam oferecer à porcelana processada por sinterização, o que pode ter resultado no fato de que muitas propriedades mecânicas e os parâmetros de crescimento subcríticos foram semelhantes para os grupos CS e SF. Sabe-se que a presença de poros afeta negativamente as propriedades mecânicas das cerâmicas porque eles podem funcionar como pontos de concentração de tensões e iniciação da fratura catastrófica, além de reduzirem significativamente a área da seção transversal do material, o que resulta em diminuição do valor resistência medido (81). Ademais, os poros são reconhecidamente centros espalhadores da luz nos materiais (71), e a sua presença em grande quantidade no grupo SF acabou resultando um grau de opacidade máximo (razão de contraste de 1,0), o que significa que muito pouca ou nenhuma luz consegue atravessar o material processado com fibras.

Sendo assim, a adição de fibras de hexatitanato de potássio não é recomendada como forma de melhorar as propriedades mecânicas de porcelanas dentárias processadas por sinterização de acordo com os parâmetros descritos em material e métodos do presente estudo. Embora um estudo piloto tenha sido desenvolvido para encontrar a melhor temperatura de sinterização para o material sinterizado por fibras (Figuras 5.1 a 5.4), será necessária a realização de estudos

complementares com temperaturas de sinterização ainda mais altas para que se possa investigar a possibilidade de se resolver o problema da porosidade observado no grupo SF.

A segunda hipótese do presente estudo também foi parcialmente aceita pois embora o processamento por injeção (sem adição de fibras) não tenha afetado significativamente (em relação ao grupo controle) algumas propriedades como tenacidade à fratura, dureza, módulo de elasticidade, módulo de Weibull e $\sigma_{5\%}$, houve um aumento significativo de parte das propriedades avaliadas como a resistência média, resistência característica e parâmetros de crescimento subcrítico. Com relação às propriedades ópticas, o processamento por injeção resultou em aumento da translucidez da porcelana, o que foi comprovado pela queda significativa no valor de razão de contraste e no aumento significativo no valor do parâmetro de translucidez em comparação com o grupo controle.

O processamento por injeção mostrou-se muito benéfico para as propriedades finais da porcelana dentária avaliada e deve ser considerado como uma boa alternativa para a construção peças totalmente cerâmicas como inlays, onlays e facetas que irão apresentar melhores propriedades mecânicas e menor degradação da resistência ao longo do tempo de uso. É importante ressaltar que processar uma porcelana pelo método da injeção é um procedimento relativamente simples e que pode ser realizado em qualquer laboratório de prótese que possua equipamentos para processamento por sinterização e injeção. Como explicado na seção Material e Método, no processamento por injeção utiliza-se o mesmo pó de porcelana feldspática usado no processamento clássico por sinterização, sendo que esse pó é injetado dentro de um molde de revestimento, não sendo necessário nenhum equipamento adicional em relação ao método clássico de injeção que tem rota muito bem estabelecida nos laboratórios de prótese.

É importante que sejam ressaltadas e explicadas aqui as principais melhorias que o processamento por injeção propiciou para a porcelana em estudo. A primeira propriedade que chama muita atenção nos resultados do grupo injetado sem fibras (ISF) é o seu baixo grau de porosidade em relação ao controle e também em relação aos outros dois grupos experimentais (SF e IF). A menor porosidade do grupo ISF fica muito clara ao serem comparadas as micrografias apresentadas na Figura 5.9. Na Tabela 5.2, nota-se que a fração volumétrica de poros do grupo ISF

foi mais de 10 vezes menor do que a do grupo controle e aproximadamente 30 vezes menor do que as frações médias obtidas para os grupos com adição de fibras. A área média dos poros do material injetado foi aproximadamente metade daquela medida no controle, embora os tamanhos dos poros do grupo ISF tenham sido semelhantes aos do grupo CS. Esse menor grau de porosidade em materiais processados por injeção em comparação com porcelanas processadas por sinterização estão de acordo com os resultados de um estudo prévio (79) no qual duas vitrocerâmicas processadas por injeção obtiveram média de fração volumétrica de 0,3% em comparação com as frações obtidas para as porcelanas processadas por sinterização, as quais obtiveram médias de fração de poros estatisticamente maiores variando de 2,0 a 2,7%.

O menor grau de porosidade obtido no presente estudo para a porcelana processada por injeção certamente contribuiu significativamente para as melhorias observadas nas propriedades mecânicas como o aumento na resistência característica de 56,6 MPa (grupo controle) para 75,4 MPa no grupo injetado (Tabela 5.3). Entretanto é importante ressaltar que o processamento por injeção causou outras alterações microestruturais na porcelana estudada que também contribuíram para o aumento das propriedades mecânicas. Quando se comparam as micrografias das superfícies polidas e atacadas levemente com ácido fluorídrico dos grupos CS e ISF (Figuras 5.11 e 5.13), nota-se que o material injetado apresenta uma distribuição dos cristais de leucita muito mais homogênea ao longo de toda a matriz vítrea, enquanto que as micrografias do grupo processado por sinterização mostram uma distribuição heterogênea dos cristais de leucita, formando aglomerados cristalinos na matriz vítrea. Essa melhor distribuição dos cristais de leucita em materiais injetados tem sido responsabilizada pelas suas melhores propriedades mecânicas em relação a materiais com distribuição cristalina mais heterogênea (18). Além disso, os aglomerados de leucita em porcelanas dentárias estão associados à formação de trincas circunferenciais que surgem por causa do maior coeficiente de expansão térmica da leucita em relação à fase vítrea. Durante o resfriamento da peça de porcelana, a maior taxa de contração do aglomerado de leucita faz com que surjam tensões de tração ao seu redor que acabam por gerar essas trincas que podem funcionar como pontos iniciadores de uma fratura catastrófica (7, 12).

As propriedades ópticas do grupo injetado sem fibras (ISF) também foram afetadas pela sua baixa porosidade. Sabe-se que um feixe de luz que atinge uma restauração cerâmica é atenuado ao passar por ela, pois ocorre interação da luz pela absorção intrínseca do material e pelo espalhamento por heterogeneidades ópticas. As principais heterogeneidades ópticas são superfícies, fases secundárias (incluindo poros). A dispersão do feixe de luz que ocorre através das interfaces é evidenciada quando existe uma diferença no índice de refração entre as duas fases; quanto maior é esta diferença, mais intenso é o espalhamento (82). Há vários trabalhos na literatura mostrando que os poros residuais de processamento espalham significativamente a radiação luminosa (83-86).

Sendo assim, fica claro que a redução significativa da porosidade promovida pelo processamento de injeção no presente estudo (Figura 5.10) teve grande influência no aumento de translucidez observado para o grupo ISF. Essa alteração nas propriedades ópticas pode ser considerada muito boa do ponto de vista clínico, pois permite que a porcelana injetada seja utilizada para a restauração de casos clínicos em que seja necessária maior translucidez da restauração. Entretanto, é importante ressaltar que o aumento significativo no parâmetro de translucidez (Figura 5.29) pode representar um problema clínico nos casos em que é necessário mascarar um fundo escuro como um pino metálico ou um dente demasiadamente escurecido. Nesses casos, o maior valor de PT do material injetado se traduzirá numa falta de capacidade do material em mascarar um fundo muito escuro.

Uma única desvantagem notada para o material injetado sem fibras em relação às propriedades ópticas foi o fato de que a sua opalescência diminuiu significativamente em relação àquela medida para o grupo controle. É possível que o processamento por injeção cause alguma alteração ou perda de pigmentos que são responsáveis pelo fenômeno óptico da opalescência na porcelana estudada. Estudos prévios mostraram que o processamento afeta diretamente as propriedades ópticas das porcelanas já que a realização de múltiplos ciclos de sinterização causa uma instabilidade de cor dos óxidos metálicos (pigmentos) durante a queima da porcelana. Uma série de estudos (87-89) mostrou que alguns óxidos metálicos utilizados como pigmentos em porcelanas não são estáveis após serem submetidos a múltiplos ciclos de sinterização. Alguns desses estudos (87, 88) mostraram, por exemplo, que os pigmentos de cor amarelada e alaranjada foram os menos estáveis

em termos de cor quando submetidos às temperaturas de queima recomendadas pelos fabricantes. Adicionalmente, ou outro estudo (89) mostrou que, dentre os óxidos metálicos utilizados como pigmento, o de cor azul era o menos estável. Para compreender melhor como o processamento por injeção afeta a opalescência da porcelana estudada, seriam necessários estudos mais aprofundados que investigassem as alterações dos pigmentos e das características microestruturais desse material após a injeção.

A terceira hipótese do presente estudo também foi parcialmente aceita, pois o processamento por injeção associado à inclusão de fibras (grupo IF) não resultou em aumento de todas as propriedades mecânicas em relação ao grupo controle (grupo CS). Dentre as propriedades que não se alteraram comparando-se os grupos CS e IF estão módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, tenacidade à fratura, $\sigma_{5\%}$, e as propriedades ópticas de razão de contraste e parâmetro de translucidez. Entretanto é importante ressaltar que o grupo injetado com fibras obteve maiores valores médios em relação ao grupo controle para os seguintes parâmetros: densidade, dureza, resistência média, resistência característica, coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (foi o maior de todo o experimento) e resistência inicial (σ_{f0}). O único parâmetro que sofreu uma redução significativa em seu valor após a injeção com adição de fibras foi o módulo de Weibull, que caiu aproximadamente pela metade.

O mesmo problema de alto grau de porosidade observado para o grupo sinterizado com fibras (SF) foi notado para o grupo injetado com fibras (IF). A Tabela 5.2 mostra que assim como ocorreu para o grupo SF, o grupo IF também apresentou uma fração média de poros que foi mais do que o dobro daquela apresentada pelo grupo controle. Entretanto, é importante ressaltar que existe uma grande diferença entre os poros observados no grupo SF e aqueles do grupo IF. Os poros do grupo IF apresentaram área média significativamente menor e tamanho de poro aproximadamente 3 vezes menor do que os dos poros do grupo SF. Sendo assim, os poros presentes no grupo injetados com fibras tem muito menos chance de se tornarem o defeito crítico responsável pela fratura do que os poros encontrados no grupo sinterizado com fibras.

Analisando-se uma forma global os resultados obtidos para o grupo injetado com fibra é possível afirmar que, apesar da maior porosidade, a conjugação da

adição de fibras com o processamento por injeção resultou em um material melhorado em relação à porcelana sinterizada e sem fibras (grupo controle) e que deve ser recomendado para a construção de inlays, onlays e facetas de porcelana. Essa constatação se baseia no fato que o grupo IF apresentou valores médios de dureza, resistência característica e resistência média significativamente maiores do que as médias obtidas para o grupo controle, sendo que a resistência média do grupo IF foi estatisticamente maior em comparação às dos outros três grupos avaliados nesse trabalho. Os maiores valores de resistência obtidos para o grupo IF em relação ao controle podem ser explicados pelos vários mecanismos tenacificadores relacionados à presença das fibras como o ponteamto de trincas (“crack bridging”) e a tenacificação por microtrincas (“microcrack toughening”). Além disso, a presença de fibras pode causar aumento da resistência devido à absorção de energia da por meio de deformação plástica e fratura das fibras (35). É importante salientar também que é possível que o grupo IF tenha apresentado uma distribuição mais homogênea das fibras de hexatitanato na sua microestrutura em relação ao grupo SF, o que pode ter garantido os valores de resistência significativamente maiores do primeiro. Entretanto, a análise microestrutural realizada no presente estudo não permitiu aferir a forma de distribuição das fibras na microestrutura da porcelana e esse assunto deve ser explorado em estudos futuros.

Mesmo considerando-se que o grupo IF teve uma confiabilidade significativamente menor do que a do grupo controle, já que seu módulo de Weibull foi quase a metade daquele obtido para o grupo CS, acredita-se que o ganho que esse material obteve em termos de resistência tenha compensado essa maior dispersão dos dados. Isso fica claro no gráfico de Weibull apresentado na Figura 5.21. Comparando-se nesse gráfico o grupo CS com o grupo IF, nota-se que a curva de regressão do segundo está significativamente mais deslocada para a direita, denotando os seus maiores valores de resistência. A partir desse gráfico é possível afirmar que, considerando-se um nível de tensão de aproximadamente 60 MPa, a probabilidade de falha para o grupo controle é de 100%, enquanto que a probabilidade de falha para o grupo IF é de 30%, o que indica uma significativa melhoria em termos de comportamento mecânico propiciado pela associação da inclusão de fibras com o processamento de injeção.

É muito provável que a menor confiabilidade do grupo IF (denotada pela maior inclinação da sua curva na Figura 5.21 e pelo menor valor de módulo de Weibull) esteja relacionada à maior porosidade encontrada nesse grupo em relação ao grupo controle. Um módulo de Weibull mais baixo está associado a uma população de defeitos com maior variação de tamanho na superfície do material. Uma análise fractográfica mais aprofundada do que a que foi realizada nesse estudo seria necessária para confirmar a relação entre a maior porosidade do grupo IF e o seu menor módulo de Weibull em relação ao grupo controle. Os resultados obtidos na análise de Weibull para o grupo IF indicam que ainda há a necessidade de se melhorar o processamento por injeção do material com fibras para que se reduza a sua porosidade. Embora algumas faixas de temperatura de injeção tenham sido testadas no estudo piloto (Figuras 5.5, 5.6, 5.7 e 5.8), será necessário testar temperaturas de injeção mais altas para diminuir a formação de poros e causar um melhor molhamento das fibras pela porcelana.

A principal vantagem apresentada pelo grupo injetado e com fibras (IF) em relação aos outros três grupos avaliados no presente estudo foi o seu valor de n (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico), o qual foi significativamente maior em relação aos valores de n dos outros 3 grupos experimentais avaliados (Tabela 5.5). Esse valor significativamente maior do grupo IF garante a ele uma menor degradação da resistência mecânica ao longo de tempo de uso clínico. Essa menor degradação está claramente demonstrada na Figura 5.24, na qual se observa que a curva do grupo IF é aquela com posição mais superior em relação às outras curvas e também com uma menor inclinação.

A Tabela 5.6 mostra que, de acordo com as predições feitas na Figura 5.24, a queda da resistência do grupo IF é a menor de todas (19%) comparada com os valores de queda de resistência dos outros grupos, os quais variaram de 21 a 26%. Os dados do diagrama SPT também confirmam esse melhor desempenho do grupo IF em relação à degradação da resistência ao longo do tempo, já que esses resultados levam em conta o valor do coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (n). É interessante notar nos diagramas SPT da Figura 5.27 que ao longo de 10 anos (Figura 5.27 (c)) a curva do grupo IF é que se encontra mais à direita do gráfico em relação aos outros grupos indicando maiores valores de resistência residual.

A Tabela 5.7 mostra os valores tensão em MPa obtidos à partir desses diagramas SPT. Esses valores de tensão são aqueles necessários para fraturar 5% dos espécimes em diferentes tempos de vida. Ao se observar nessa tabela o tempo de 10 anos, nota-se que os grupos IF e ISF foram os que obtiveram os maiores valores de resistência (30 MPa) em relação aos grupo CS e SF, que obtiveram valor igual a 21 MPa. Esse resultados indicam que, de acordo com as previsões dos diagramas SPT, após 10 anos é necessária uma tensão de 30 MPa para fraturar 5% dos espécimes dos grupo IF e ISF. Embora o grupo IF tenha tido o melhor desempenho em relação aos parâmetros de crescimento subcrítico, é importante ressaltar que esse valor de 30 MPa ainda deve ser considerado como relativamente baixo uma vez que na região posterior da cavidade oral, tensões desse nível são facilmente geradas em materiais restauradores (90).

Uma outra característica importante do grupo IF foi a semelhança em termos de opacidade em relação ao controle. Nota-se nas Figuras 5.28 e 5.29 que os valores de razão de contraste e de parâmetro de translucidez do grupo IF foram estatisticamente semelhantes àqueles obtidos para o grupo controle. Isso indica que o material com fibras e processado por injeção pode ser utilizado nas mesmas situações clínicas em que porcelana do grupo controle é usada.

Outro achado interessante em relação às propriedades ópticas do grupo IF foi o fato de que a sua opalescência foi significativamente maior do que aquela mensurada para o grupo controle. A opalescência pode ser definida como a aparência leitosa de um meio denso e transparente ou de um sistema coloidal quando iluminado pela luz visível. A melhor ilustração de opalescência é dada pelo mineral opala, que é uma forma natural e hidratada da sílica (75). O efeito opalescente é um fenômeno que envolve o espalhamento da luz em materiais translúcidos, produzindo uma cor azulada no modo de luz refletida, devido ao espalhamento das radiações com comprimentos de onda curtos, e uma cor alaranjada no modo de luz transmitida. Restaurações sem esse efeito opalescente não apresentam a aparência vital dos dentes naturais (91). Quando o índice de opalescência de um material é menor do que 4, o fenômeno de opalescência não está presente. Quando o índice de opalescência é maior do que 4, o efeito de opalescência já se torna visível ao olho humano. Há relatos na literatura de índices de opalescência para o esmalte variando de 19,8 a 27,6 (91). Sendo assim, nota-se

que o aumento de opalescência promovido pela adição de fibras no grupo IF fez com que o seu índice de opalescência aumentasse significativamente e ficasse mais próximo ao do esmalte dental. Tudo indica que as fibras de hexatitanato de potássio aumentam o efeito opalescente da porcelana estudada já que ambos os grupos com fibras tiveram aumento significativo da opalescência enquanto que o grupo injetado apresentou média de IO significativamente menor do que a do controle.

7 CONCLUSÃO

Com base nos resultados do presente estudo, todas as hipóteses apresentadas na proposição foram parcialmente aceitas já que, em relação ao material processado por sinterização (sem adição de fibras), nenhum dos 3 grupos experimentais testados (grupos SF, ISF e IF) obteve um aumento significativo em todas as propriedades mecânicas e parâmetros de crescimento subcrítico, sem ao mesmo tempo alterar significativamente as propriedades ópticas do material. Assim sendo, os resultados do estudo permitem delinear as seguintes conclusões:

1. A adição de fibras a uma porcelana processada por sinterização resultou em um material com fração volumétrica de poros mais do que duas vezes maior do que aquela encontrada para o grupo controle e a área média desses poros também foi mais do que o dobro da área média dos poros do controle. Esse problema indicou que os parâmetros de processamento (tempo e temperatura de sinterização) ainda precisam ser mais bem ajustados para diminuir a porosidade desse grupo experimental. Outro problema apresentado pelo grupo sinterizado com fibras o aumento significativo da sua opacidade, representada pela razão de contraste que aumentou de 0,7 no controle para 1,0 no grupo sinterizado com fibras. Além disso, adição de fibras ao material processado por sinterização, apesar de ter causado aumento significativo da densidade e coeficiente de Poisson, não causou alterações significativas no módulo de elasticidade, dureza e tenacidade à fratura. Com relação à resistência à flexão biaxial, a adição de fibras na porcelana sinterizada causou aumento significativo da resistência média (σ_f), porém os parâmetros da análise de Weibull (módulo de Weibull, m , resistência característica, σ_0 , e resistência correspondente à probabilidade de falha de 5%, $\sigma_{5\%}$) não foram alterados significativamente em relação ao grupo controle. Os parâmetros de crescimento subcrítico (coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico, n , e resistência inicial, σ_{f0}) também não foram alterados significativamente após a adição de fibras no material sinterizado.

2. O processamento por injeção (sem adição de fibras) mostrou-se muito benéfico para as propriedades finais da porcelana dentária avaliada e deve ser considerado como uma boa alternativa para a construção de peças totalmente cerâmicas como inlays, onlays e facetas que irão apresentar melhores propriedades mecânicas e menor degradação da resistência ao longo do tempo de uso. Embora o processamento por injeção sem adição de fibras não tenha afetado significativamente (em relação ao grupo controle) algumas propriedades como tenacidade à fratura, dureza, módulo de elasticidade, módulo de Weibull e $\sigma_{5\%}$, houve um aumento significativo de parte das propriedades avaliadas como a resistência média, resistência característica e parâmetros de crescimento subcrítico. Com relação às propriedades ópticas, o processamento por injeção resultou em aumento da translucidez da porcelana, o que foi comprovado pela queda significativa no valor de razão de contraste e no aumento significativo no valor do parâmetro de translucidez em comparação com o grupo controle. Uma característica importante observada para o grupo injetado sem fibras foi seu baixo grau de porosidade em relação ao controle e também em relação aos outros dois grupos experimentais (SF e IF). A fração volumétrica de poros do grupo ISF foi mais de 10 vezes menor do que a do grupo controle e aproximadamente 30 vezes menor do que as frações médias obtidas para os grupos com adição de fibras.

3. A análise dos resultados do grupo injetado com adição de fibras mostrou que a conjugação da adição de fibras com o processamento por injeção resultou em um material melhorado em relação à porcelana sinterizada e sem fibras (grupo controle) e que deve ser recomendado para a construção de inlays, onlays e facetas de porcelana. Entretanto, é importante atentar para o fato que o mesmo problema de alto grau de porosidade observado para o grupo sinterizado com fibras (SF) foi notado para o grupo injetado com fibras (IF). Entretanto, os poros do grupo IF apresentaram área média significativamente menor e tamanho de poro aproximadamente 3 vezes menor do que os dos poros do grupo SF. Sendo assim, fica claro que os parâmetros de processamento de injeção ainda precisam ser ajustados para diminuir o grau de porosidade do grupo IF. Dentre as propriedades que não se alteraram comparando-se os grupos controle e injetado com fibras estão o módulo de elasticidade, coeficiente de Poisson, tenacidade à fratura, $\sigma_{5\%}$, e as

propriedades ópticas de razão de contraste e parâmetro de translucidez. Entretanto, é importante ressaltar que o grupo injetado com fibras obteve maiores valores médios em relação ao grupo controle para os seguintes parâmetros: densidade, dureza, resistência média, resistência característica, coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico (foi o maior de todo o experimento) e resistência inicial (σ_{f0}). O único parâmetro que sofreu uma redução significativa em seu valor após a injeção com adição de fibras foi o módulo de Weibull, que caiu aproximadamente pela metade.

REFERÊNCIAS¹

1. Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Influence of hot pressing on the microstructure and fracture toughness of two pressable dental glass-ceramics. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2004 Oct 15;71(1):99-107.
2. Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Biaxial flexural strength and microstructure changes of two recycled pressable glass ceramics. *J Prosthodont*. 2004 Sep;13(3):141-9.
3. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: Historical roots and current perspectives. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 1996 Jan;75(1):18-32.
4. Ergin S, Gemalmaz D. Retentive properties of five different luting cements on base and noble metal copings. *Journal of Prosthetic Dentistry*. 2002 Nov;88(5):491-7.
5. Kelly JR, Tesk JA, Sorensen JA. FAILURE OF ALL-CERAMIC FIXED PARTIAL DENTURES IN-VITRO AND IN-VIVO - ANALYSIS AND MODELING. *Journal of Dental Research*. 1995 Jun;74(6):1253-8.
6. Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda Junior WG, Okada CY. Correlation between fracture toughness and leucite content in dental porcelains. *J Dent*. 2005 Oct;33(9):721-9.
7. Cesar PF, Yoshimura HN, Miranda WG, Jr., Miyazaki CL, Muta LM, Rodrigues Filho LE. Relationship between fracture toughness and flexural strength in dental porcelains. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2006 Aug;78(2):265-73.
8. Drummond JL, Thompson M, Super BJ. Fracture surface examination of dental ceramics using fractal analysis. *Dent Mater*. 2005 Jun;21(6):586-9.
9. Morena R, Beaudreau GM, Lockwood PE, Evans AL, Fairhurst CW. Fatigue of dental ceramics in a simulated oral environment. *J Dent Res*. 1986 Jul;65(7):993-7.
10. Morena R, Lockwood PE, Fairhurst CW. Fracture toughness of commercial dental porcelains. *Dent Mater*. 1986 Apr;2(2):58-62.
11. Rizkalla AS, Jones DW. Mechanical properties of commercial high strength ceramic core materials. *Dent Mater*. 2004 Feb;20(2):207-12.
12. Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda WG, Gonzaga CC, Okada CY, Goldenstein H. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF, and SEPB methods. *Journal of the American Ceramic Society*. 2005 Jun;88(6):1680-3.
13. Mackert JR, Jr., Williams AL. Microcracks in dental porcelain and their behavior during multiple firing. *J Dent Res*. 1996 Jul;75(7):1484-90.
14. Gorman CM, McDevitt WE, Hill RG. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. *Dent Mater*. 2000 Nov;16(6):389-95.
15. Bernard D, Gendron D, Heintz JM, Bordere S, Etourneau J. First direct 3D visualisation of microstructural evolutions during sintering through X-ray computed microtomography. *Acta Materialia*. 2005 Jan;53(1):121-8.
16. Jones DW, Wilson HJ. Porosity in dental ceramics. *Brit Dent J*. 1975;138(1):16-21.
17. Cheung KC, Darvell BW. Sintering of dental porcelain: effect of time and temperature on appearance and porosity. *Dental Materials*. 2002 Mar;18(2):163-73.

¹ De acordo com Estilo Vancouver.

18. Dong JK, Luthy H, Wohlwend A, Scharer P. Heat-pressed ceramics: technology and strength. *Int J Prosthodont*. 1992 Jan-Feb;5(1):9-16.
19. Cattell MJ, Chadwick TC, Knowles JC, Clarke RL, Lynch E. Flexural strength optimisation of a leucite reinforced glass ceramic. *Dent Mater*. 2001 Jan;17(1):21-33.
20. Cattell MJ, Clarke RL, Lynch EJ. The biaxial flexural strength and reliability of four dental ceramics--Part II. *J Dent*. 1997 Sep;25(5):409-14.
21. Cattell MJ, Clarke RL, Lynch EJ. The transverse strength, reliability and microstructural features of four dental ceramics--Part I. *J Dent*. 1997 Sep;25(5):399-407.
22. Fischer H, Dautzenberg G, Marx R. Nondestructive estimation of the strength of dental ceramic materials. *Dent Mater*. 2001 Jul;17(4):289-95.
23. 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*. 2004 Jun;20(5):449-56.
24. Holand 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(4):297-303.
25. Wagner WC, Chu TM. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. *J Prosthet Dent*. 1996 Aug;76(2):140-4.
26. Albakry M, Guazzato M, Swain MV. Fracture toughness and hardness evaluation of three pressable all-ceramic dental materials. *J Dent*. 2003 Mar;31(3):181-8.
27. Della Bona A, Mecholsky JJ, Jr., Anusavice KJ. Fracture behavior of lithia disilicate- and leucite-based ceramics. *Dent Mater*. 2004 Dec;20(10):956-62.
28. Fischer H, Marx R. Fracture toughness of dental ceramics: comparison of bending and indentation method. *Dent Mater*. 2002 Jan;18(1):12-9.
29. Wen MY, Mueller HJ, Chai J, Wozniak WT. Comparative mechanical property characterization of 3 all-ceramic core materials. *Int J Prosthodont*. 1999 Nov-Dec;12(6):534-41.
30. 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.
31. Cattell MJ, Palumbo RP, Knowles JC, Clarke RL, Samarawickrama DY. The effect of veneering and heat treatment on the flexural strength of Empress 2 ceramics. *J Dent*. 2002 May;30(4):161-9.
32. 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-ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater*. 2000;53:297-303.
33. Jin J, Takahashi H, Iwasaki N. Effect of test method on flexural strength of recent dental ceramics. *Dent Mater J*. 2004 Dec;23(4):490-6.
34. Oh SC, Dong JK, Luthy H, Scharer P. Strength and microstructure of IPS Empress 2 glass-ceramic after different treatments. *Int J Prosthodont*. 2000 Nov-Dec;13(6):468-72.
35. Dutton RE, Pagano NJ, Kim RY, Parthasarathy TA. Modeling the Ultimate Tensile Strength of Unidirectional Glass-Matrix Composites. *Journal of the American Ceramic Society*. 2000;83(1):166-74.

36. Medeiros IS, Luz LA, Yoshimura HN, Cesar PF, Hernandez AC. Al₂O₃/GdAlO(3) fiber for dental porcelain reinforcement. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*. 2009 Oct;2(5):471-7.
37. Watanabe A, Takeuchi Y, Saeki G. Growth of potassium titanate fibers in flowing N₂ gas. *J Am Ceram Soc*. 1985;68(11):C-308.
38. Suganuma K, Fujita T, Niihara K, Suzuki N. Aa6061 Composite Reinforced with Potassium Titanate Whisker. *J Mater Sci Lett*. 1989 Jul;8(7):808-10.
39. Frenkel J. Viscous flow of crystalline bodies under the action of surface tension. *Journal of Applied Physics*. 1945;9(5):385-91.
40. Kingery WD, Berg M. STUDY OF THE INITIAL STAGES OF SINTERING SOLIDS BY VISCOUS FLOW, EVAPORATION-CONDENSATION, AND SELF-DIFFUSION. *Journal of Applied Physics*. 1955;26(10):1205-12.
41. Rahaman MN. *Ceramic processing and sintering*. 2nd edition New York (NY): Marcel Dekker, Ink; 2003.
42. Fredericci C, Yoshimura HN, Molisani AL, Pinto MM, Cesar PF. Effect of temperature and heating rate on the sintering of leucite-based dental porcelains. *Ceramics International*. 2011;37(3):1073-8.
43. Prado MO, Fredericci C, Zanotto ED. Glass sintering with concurrent crystallisation. Part 2. Nonisothermal sintering of jagged polydispersed particles. *Physics and Chemistry of Glasses*. 2002 Oct;43(5):215-23.
44. Kuczynski GC. *Physics and chemistry of sintering*. *Advances in Colloid and Interface Science*. 1972;3(3):275-330.
45. Prado MO, Nascimento MLF, Zanotto ED. On the sinterability of crystallizing glass powders. *Journal of Non-Crystalline Solids*. 2008;354(40-41):4589-97.
46. Kingery WD BH, Uhlmann DR. *Introduction to ceramics*. 2nd ed. New York: John Wiley & Sons; 1976.
47. Chung KH, Liao JH, Duh JG, Chan DCN. The effects of repeated heat-pressing on properties of pressable glass-ceramics. *Journal of Oral Rehabilitation*. 2009 Feb;36(2):132-41.
48. Cattell MJ, Knowles JC, Lynch E. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. *Journal of Dental Research*. 1998;77:191.
49. Gorman CM, McDevitt WE, Hill RG. Comparison of two heat-pressed all-ceramic dental materials. *Dental Materials*. 2000 Nov;16(6):389-95.
50. Fradeani M, Redemagni M. An 11-year clinical evaluation of leucite-reinforced glass-ceramic crowns: A retrospective study. *Quintessence International*. 2002 Jul-Aug;33(7):503-10.
51. Schweiger M, Höland W, Frank M, Drescher H, Rheinberger V. IPS Empress 2: A New Pressable High-Strength Glass-Ceramic for Esthetic All-Ceramic Restorations. *Quintessence of Dental Technology (QDT)*. [Article]. 1999;22:143-51.
52. Mitov G, Lohbauer U, Rabbo MA, Petschelt A, Pospiech P. Investigations of subcritical crack propagation of the Empress 2 all-ceramic system. *Dental Materials*. 2008 Feb;24(2):267-73.
53. Holand W, Schweiger M, Frank M, Rheinberger V. A comparison of the microstructure and properties of the IPS Empress (R) 2 and the IFS Empress (R) glass-ceramics. *Journal of Biomedical Materials Research*. 2000 Aug;53(4):297-303.
54. Romão Jr W, Miranda Jr WG, Cesar PF, Braga RR. Correlation between microleakage and cement thickness in three Class II inlay ceramic systems. *Operative Dentistry*. 2004;29(2):212-8.

55. Shareef MY, Vannoort R, Messer PF, Piddock V. THE EFFECT OF MICROSTRUCTURAL FEATURES ON THE BIAXIAL FLEXURAL STRENGTH OF LEUCITE REINFORCED GLASS-CERAMICS. *Journal of Materials Science-Materials in Medicine*. 1994 Feb;5(2):113-8.
56. Denry IL. Recent advances in ceramics for dentistry. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*. 1996 Jul;7(2):134-43.
57. Rosa V, Fredericci C, Moreira MF, Yoshimura HN, Cesar PF. Effect of ion-exchange temperature on mechanical properties of a dental porcelain. *Ceramics International*. 2010;36(6):1977-81.
58. Anusavice KJ, Hojjatie B, Chang TC. EFFECT OF GRINDING AND FLUORIDE-GEL EXPOSURE ON STRENGTH OF ION-EXCHANGED PORCELAIN. *Journal of Dental Research*. 1994;73(8):1444-9.
59. Anusavice KJ, Hojjatie B. EFFECT OF THERMAL TEMPERING ON STRENGTH AND CRACK-PROPAGATION BEHAVIOR OF FELDSPATHIC PORCELAINS. *Journal of Dental Research*. 1991;70(6):1009-13.
60. Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Thompson WO. THE EFFECT OF GLAZE ON PORCELAIN STRENGTH. *Dental Materials*. 1992;8(3):203-7.
61. Yoshimura HN, Cesar PF, Miranda Jr WG, Gonzaga CC, Okada CY, Goldenstein H. Fracture toughness of dental porcelains evaluated by IF, SCF, and SEPB methods. *J Am Ceram soc*. 2005;88(6):1680-3.
62. Kon M, Kawano F, Asaoka K, Matsumoto N. Effect of leucite crystals on the strength of glassy porcelain. *Dent Mater J*. 1994 Dec;13(2):138-47.
63. McLean JW, Hughes TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. *Br Dent J*. 1965 Sep 21;119(6):251-67.
64. Tanimoto Y, Nemoto K. Development of Al₂O₃ fiber-reinforced Al₂O₃-based ceramics. *Dental Materials Journal*. 2004;23(3):297-304.
65. Tanimoto Y, Nemoto K. Effect of sintering temperature on flexural properties of alumina fiber-reinforced, alumina-based ceramics prepared by tape casting technique. *J Prosthodont*. 2006 Nov-Dec;15(6):345-52.
66. Medeiros IS, Luz LA, Yoshimura HN, Cesar PF, Hernandez AC. Al₂O₃/GdAlO₃ fiber for dental porcelain reinforcement. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2009 Oct;2(5):471-7.
67. Watanabe A, Takeuchi Y, Saeki G. Growth of Potassium Titanate Fibers in Flowing N₂ Gas. *Journal of the American Ceramic Society*. 1985;68(11):C-308-C-.
68. Xie GY, Zhong YJ, Sui GX, Yang R. Mechanical Properties and Sliding Wear Behavior of Potassium Titanate Whiskers-Reinforced Poly(ether ether ketone) Composites Under Water-Lubricated Condition. *J Appl Polym Sci*. 2010 Jul 5;117(1):186-93.
69. Yu DM, Wu JS, Zhou LM, Xie DR, Wu SZ. The dielectric and mechanical properties of a potassium-titanate-whisker-reinforced PP/PA blend. *Compos Sci Technol*. 2000;60(4):499-508.
70. ASTM-F394-78. Standard test method for biaxial flexure strength (modulus of rupture) of ceramic substrates. Philadelphia: American Society for Testing Materials; 1996.
71. Pinto MM. Propriedades ópticas e microestrutura de materiais cerâmicos de restauração dentária [dissertação]. São Paulo: Universidade de São Paulo, Faculdade de Odontologia; 2009.
72. Yu B, Ahn JS, Lee YK. Measurement of translucency of tooth enamel and dentin. *Acta Odontol Scand*. 2009 Feb;67(1):57-64.

73. Barath VS, Faber FJ, Westland S, Niedermeier W. Spectrophotometric analysis of all-ceramic materials and their interaction with luting agents and different backgrounds. *Adv Dent Res*. 2003 Dec;17:55-60.
74. Cheng HD, Jiang XH, Sun Y, Wang JL. Color image segmentation: advances and prospects. *Pattern Recognition*. 2001 Dec;34(12):2259-81.
75. Kobashigawa A, Angeletakis C, inventors; Opalescence fillers for dental restorative composite, Patente. USA2001.
76. JIS R 1602-1986. Testing methods for elastic modulus of high performance ceramics previous term. . 1986.
77. Anstis GR, Chantikul P, Lawn BR, Marshall DB. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: indirect crack measurements. *J Am Ceram Soc*. 1981;64(9):533-8.
78. ASTM-C1368. Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature. West Conshohocken: American Society for Testing Materials; 2001.
79. Gonzaga CC. Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio. São Paulo: Universidade de São Paulo; 2007.
80. Fairhurst CW, Lockwood PE, Ringle RD, Twiggs SW. Dynamic fatigue of feldspathic porcelain. *Dent Mater*. 1993 Jul;9(4):269-73.
81. Yoshimura HN, Molisani AL, Siqueira GR, Camargo ACd, Narita NE, Cesar PF, et al. Efeito da porosidade nas propriedades mecânicas de uma alumina de elevada pureza. *Cerâmica*. 2005;51:239-51.
82. Yoshimura HN, Goldenstein H. Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009 Jan;29(2):293-303.
83. Antonson SA, Anusavice KJ. Contrast ratio of veneering and core ceramics as a function of thickness. *Int J Prosthodont*. 2001 Jul-Aug;14(4):316-20.
84. Brodbelt RHW, O'Brien WJ, Fan PL. Translucency of dental porcelains. *J Dent Res*. 1980;59(1):70-5.
85. Yoshimura HN. Alumina translúcida com adição de MgO, CaO, e Y₂O₃. . São Paulo: Universidade de São Paulo; 2000.
86. Zhang YL, Griggs JA, Benham AW. Influence of powder/liquid mixing ratio on porosity and translucency of dental porcelains. *J Prosthet Dent*. 2004 Feb;91(2):128-35.
87. Crispin BJ, Seghi RR, Globe H. Effect of different metal ceramic alloys on the color of opaque and dentin porcelain. *J Prosthet Dent*. 1991 Mar;65(3):351-6.
88. Lund PS, Piotrowski TJ. Color changes of porcelain surface colorants resulting from firing. *Int J Prosthodont*. 1992 Jan-Feb;5(1):22-7.
89. Mulla FA, Weiner S. Effects of temperature on color stability of porcelain stains. *J Prosthet Dent*. 1991 Apr;65(4):507-12.
90. Lohbauer U, Kramer N, Petschelt A, Frankenberger R. Correlation of in vitro fatigue data and in vivo clinical performance of a glassceramic material. *Dental Materials*. 2008 Jan;24(1):39-44.
91. Lee YK, Yu B. Measurement of opalescence of tooth enamel. *J Dent*. 2007 Aug;35(8):690-4.