UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

CARLA MÜLLER RAMOS

**Propriedades mecânicas e caracterização intrínseca de zircônia
experimental para uso em sistemas CAD/CAM**

BAURU
2013

CARLA MÜLLER RAMOS

**Propriedades mecânicas e caracterização intrínseca de zircônia
experimental para uso em sistemas CAD/CAM**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru, da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de **Mestre** em Ciências Odontológicas Aplicadas, área de concentração Dentística.

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges

Versão Corrigida

BAURU
2013

R147p Ramos, Carla Müller
Propriedades mecânicas e caracterização intrínseca
de zircônia experimental para uso em sistemas
CAD/CAM / Carla Müller Ramos – Bauru, 2013.

93 p. : il. ; 31cm.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de
Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo

Orientadora: Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges

Nota: A versão original desta dissertação encontra-se disponível no Serviço de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Bauru - FOB/USP.

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a
reprodução total ou parcial desta dissertação/tese, por processos
fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura do autor:

Data:

Dedicatória

Para as pessoas que mais amo em minha vida: minha família....

***Mãe,** por todo apoio e amor incondicional....*

***Pai,** meu pai querido, pelo incentivo e conselhos....*

***Paulo,** meu irmão, por ser um exemplo de determinação...por toda força...*

Agradecimento especial

À minha orientadora

Profa. Dra. Ana Flávia Sanches Borges

Ana, sei que nosso encontro não foi ao acaso. Pra mim, um grande presente da vida, um privilégio. E tenho muito que lhe agradecer, não apenas por todo conhecimento científico adquirido, mas principalmente por ter respeitado de forma tão peculiar meu amadurecimento no decorrer desse período. Por ter dividido momentos, por ter acreditado e confiado tanto na nossa parceria. Cada detalhe da nossa convivência foi fundamental para que eu pudesse estar apta a cumprir esta etapa. Detalhes esses que extrapolaram a didática da Odontologia e me prepararam também como pessoa e profissional. Isso porque é um exemplo pra mim tanto pela sua excelência como docente e orientadora como também pela forma como vê a vida, pelos seus princípios e valores. Para você, Profa. Ana Flávia, todo o meu respeito e admiração. Muito Obrigada!

Agradecimentos

Aos meus pais, **Valter e Magdalena**. Muito obrigada meus pais queridos, por todo amor infinito e pela compreensão de sempre. Por terem me ajudado tanto para que eu pudesse realizar mais um dos meus sonhos. Tudo que me ensinaram e todo exemplo de vida de vocês me ensinou a lutar por meus objetivos com amor, honestidade e lealdade. Não tenho dúvida que todo o apoio que me deram foi o alicerce para meu êxito. Com todo amor que tenho muito obrigada por tudo.

Paulo e Ana Paula, meus irmãos, agradeço demais a vocês. Como é bom poder compartilhar momentos e saber que sempre estarão ao meu lado. A amizade de vocês é preciosa demais! Vocês sempre serão um exemplo pra mim de garra e determinação. Muito obrigada, amo muito vocês dois!

Cristiano, meu anjo, não tenho dúvida que você foi o grande presente que Bauru me deu. Obrigada por ter vivenciado meu mestrado tão de perto, por todo o incentivo, paciência e por ter cuidado tão bem de mim nesse período. Como é bom ter você ao meu lado, praticando diariamente o companheirismo e o respeito. Com você meus dias ficaram mais leves e felizes. Amo você! Muito obrigada por tudo!

Ao Professor Doutor **Paulo Francisco Cesar**. Muito obrigada professor, por toda orientação, por todas as dicas e por todo apoio que me deu para que eu pudesse executar essa pesquisa. Agradeço imensamente por ter acolhido com tanta atenção uma aluna iniciante no mundo das cerâmicas, mas que se tornou apaixonada por elas. Obrigada!

Ao Professor Doutor **Rafael Francisco Lia Mondelli**, coordenador da pós-graduação na área de concentração em Dentística. Tenho muito que lhe agradecer professor, não só por todo o ensinamento repassado diariamente e pelas orientações nas clínicas e seminários, mas também por ter me recebido tão bem na FOB e ter possibilitado a ampliação dos meus horizontes tanto acadêmico como profissional. Muito obrigada por tudo!

Ao Professor Doutor **Paulo Afonso Silveira Francisconi**. Como foi bom poder acompanhá-lo tão de perto. Poder vê-lo em sala de aula e nos laboratórios com sua habilidade ímpar para lecionar, é sem dúvida uma inspiração para mim. Agradeço por todo conhecimento dividido e por tantos bons momentos que passamos durante as disciplinas do mestrado e atividades do PAE. Muito Obrigada!

À Professora Doutora **Linda Wang**. Muito da minha vontade de fazer o mestrado veio dos nossos encontros em Londrina há algum tempo atrás, quando tive a oportunidade de conhecê-la pesquisando e lecionando com tanto amor e dedicação. Muito obrigada pelo exemplo e por ter despertado em mim algum dia o desejo de ser docente. Agradeço imensamente por todo acolhimento e por toda ajuda que me deu durante todo o mestrado. Contigo, profa. Linda, aprendi a ser mais questionadora, a sempre pensar mais, estudar mais e buscar as respostas que tanto procuramos.

Ao Professor Doutor **Eduardo Batista Franco**. É um orgulho pra mim ter tido a oportunidade de estudar com um grande mestre como o senhor. Talvez eu tenha entendido melhor a essência da docência quando pude conhecê-lo orientando nas clínicas, durante as disciplinas e nas discussões de casos clínicos. Será sempre um exemplo de docente pra mim. Muito obrigada!

Aos demais docentes do Departamento de Dentística da FOB, Prof. Dr. **Carlos Eduardo Francischone**, Prof. Dr. **José Mondelli**, Profa. Dra. **Maria Fidela de Lima Navarro**, Profa. Dra. **Maria Teres Atta** e Prof. Dr. **Sérgio Kiyoshi Ishikiriama**, todo meu agradecimento, pois aprendi muito com cada um de vocês. Como é bom se espelhar em grandes mestres e poder estar tão perto de professores como vocês. A todos, meu reconhecimento e meu muito Obrigado.

Ao Professor Doutor **Heitor Marques Honório**, pela realização da análise estatística desse trabalho e por me atender sempre com muita atenção e zelo. Muito Obrigada.

Ao Professor Doutor **Halim Nagem Filho**, por todo auxílio e orientação que me deu durante minha adaptação na pós-graduação. Muito Obrigada pelos convites em participar de alguns de seus trabalhos e por ter me ensinado tanto!

Ao Professor Doutor **Estevam Bonfante**. Muito Obrigada professor, por ter me ajudado com tanto empenho e atenção na minha análise de Weibull e por ter dividido um pouquinho dos seus conhecimentos comigo. Sem dúvida, o contato contigo foi fundamental para que eu pudesse finalizar e aprimorar minha dissertação. Muito Obrigada por tudo!

Ao Professor Doutor **Álvaro Della Bona**. Agradeço demais a oportunidade que tive de poder participar da sua disciplina na UNESP de São José dos Campos. Além de todo conhecimento adquirido, conhecer e aprender com um grande professor me deu muita segurança para seguir em frente no desenvolvimento da minha pesquisa. Muito obrigada!

Professor Doutor **Américo Tabata**, agradeço imensamente a forma cordial e atenciosa que me recebeu na UNESP de Bauru para o desenvolvimento de uma das etapas da parte experimental da minha pesquisa. O choque de ideias entre a física e Odontologia me enriqueceu muito como profissional. Muito Obrigada!

Professor Doutor **Marco Antônio Húngaro Duarte**, muito obrigada pelo apoio em disponibilizar o uso do microscópio óptico durante o período do mestrado e por sempre me receber com muita disposição e de forma tão gentil.

Aos meus amigos de mestrado, **Ana Flávia, Carlos, Damaris, Diana, Jack, Juan, Marina, Odair e Raphaela**. Que sorte que tivemos em nos encontrar aqui na FOB, todos em busca do mesmo objetivo. Um grupo bastante heterogêneo, cada um com uma experiência diferente, com talentos distintos, mas que somados tornaram nossa turma muito especial. Agradeço a todos pelos papos descontraídos, os jantares, os desabafos, as clínicas, as tensões pré-seminários, almoços no bandejão, pela amizade que construímos e por todos os ótimos momentos que tivemos juntos. Que bom que tive vocês ao meu lado. Muito Obrigada por tudo!

Aos colegas do doutorado, **Lu Francisconi, Carol, Kiki, Larissa, Guilherme, Elaine, Leslie Flavinha e Carlos Rezende**, por serem sempre tão prestativos em ajudar e orientar. Muito obrigada por todo o convívio, por todas as experiências compartilhadas e pelos bons momentos que passamos juntos.

À **Juliana** do pós-doc. Foi um prazer conhecê-la melhor e poder conviver alguns períodos durante as clínicas da graduação de dentística. Saiba que apesar do curto período, aprendi muito contigo. Obrigada por toda atenção, pela paciência, pelas dicas e por ter dividido sua experiência docente comigo.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos, **Alcides e Sandrinha**. Muito obrigada mesmo por estarem sempre presente e prontos a me ajudar para que tudo desse certo durante todo o mestrado. Vocês foram muito importantes e serão sempre lembrados com muito carinho. Muito Obrigada por tudo!

Aos Funcionários do Departamento de Dentística, **Audria, Charlene, Rita, Elízio, Natália, Nelson e Zuleica**, por toda a dedicação, incentivo e colaboração para todas as atividades que foram desenvolvidas nesse período. Muito Obrigada!

Às funcionárias da clínica da pós, **Hebe e Cleusa**. Com certeza as clínicas não seriam as mesmas sem vocês duas. Agradeço imensamente toda a ajuda, a paciência e todos os ótimos momento que vivemos nesse período. A alegria de vocês é contagiante e torna o ambiente muito mais agradável! Muito Obrigada por tudo!

Ao funcionário do Departamento de Endodontia, **Edimauro**, por ter me recebido de forma tão atenciosa durante a realização da microscopia e estar sempre disponível para a realização desta etapa da minha pesquisa. Muito Obrigada!

Aos funcionários do **CIP**, por sempre me receberem com muito atenção e em especial ao **Renato**, por sua incontestável dedicação no que se propõe a fazer. Sua maneira única de solucionar problemas técnicos e permitir o andamento das pesquisas de uma forma tão leve é um exemplo pra mim. Te agradeço imensamente por toda a disponibilidade que teve em me ajudar. Sua colaboração foi fundamental para o meu trabalho. Muito Obrigada!

Aos **alunos de graduação** da FOB, por confiarem e aceitarem os alunos de pós-graduação de forma tão receptiva durante as aulas, laboratórios e clínicas. Ter acompanhado vocês durante as atividades diárias, foi pra mim um estímulo para cumprir todas as etapas do mestrado e a certeza de que tomei a decisão certa de estar aqui. Muito Obrigada a todos, aprendi muito com vocês e serão eternamente lembrados.

À **Universidade Estadual de Londrina**, minha casa, onde me tornei cirurgiã-dentista e que me propiciou o embasamento necessário para que eu pudesse estar aqui. Agradeço especialmente à Professora Doutora **Fátima Cristina de Sá**, Professor **Roberto Prescinotti**, Professor **Victor Hugo Dechandt Brochado** e ao Professor **Wagner Ursi** por todos os conselhos e por terem sido muito especiais pra mim durante a graduação e especialização.

À **Unesp de São José dos Campos**, por ter possibilitado minha participação como aluna vinculada na disciplina de “Análise de Matérias Dentários Friáveis” e toda a colaboração por parte da secretaria da pós-graduação, em especial à **Rose**. Agradeço imensamente aos meus **colegas de disciplina** por terem me recebido tão bem e pelos ótimos momentos que passamos juntos. Muito Obrigada!

À minha amiga **Caroline**. Como a gente sempre diz: “não basta ser amiga, tem que participar”. E como você participou! Mais uma vez esteve sempre presente, apesar da distância, que para nós nunca foi um empecilho. Obrigada por todo alicerce, pela sinceridade de sempre, por me ouvir, pelas conversas sem fim ao telefone, por me apoiar nas minhas decisões e por ser tão especial pra mim. A sua amizade é indispensável na minha vida (3iA*). Muito Obrigada!

Aos amigos **Edna, Aline, Daniel, Anie, Fernando e Júnior**. Meus amigos queridos. Como é bom ter vocês em minha vida. Saibam que são muito importantes pra mim e agradeço demais a todos vocês por terem participado mesmo a distância do meu período “mestranda”. Obrigada por todos os conselhos, pelas boas risadas, pelos desabafos e por serem os mesmos amigos de sempre.

Carlos, muito obrigada por ter participado e me apoiado na decisão de eu estar aqui. Mais do que isso, por sempre ter acreditado tanto no meu potencial. Desenvolver atitude, vivenciar os detalhes, estar presente em tudo que se faz e isso é para vida. Obrigada por tudo!

Marquinhos, tenho muito que lhe agradecer! Não só por todo o apoio que me deu para que eu pudesse realizar o meu sonho de fazer o mestrado, mas também por ter acreditado na nossa parceria. É um exemplo pra mim, pela forma como encara as situações sempre com muita transparência e alegria. Muito Obrigada por tudo!

Ao amigo **Hugo**. Minha transição para Bauru jamais teria sido tão fácil e natural se não fosse por você. Agradeço imensamente por toda a ajuda que me deu, pelas dicas e pela acolhida. Você e sua equipe são muito importantes pra mim e foram fundamentais para o meu bem-estar e minha adaptação aqui. Obrigada mesmo, por tudo!

Thais, minha parceira de GBMD! Não tenho a menor dúvida que nossa afinidade foi quase que instantânea e sabia que depois daquele congresso, continuaríamos amigas. Tenho muito que te agradecer por toda a companhia e por sempre estar presente e preocupada com o desenvolvimento das minhas atividades. Será sempre muito especial pra mim. Muito obrigada!

Às minhas pupilas **Dalete, Isabela e Silmara**. Eu sempre disse a vocês que não era o laço profissional que nos unia. E não era mesmo! Obrigada por continuarem a fazer parte da minha vida e por sempre estarem tão disponíveis a me ajudar, em tudo. Agradeço muito por torcerem tanto por mim. Tenho muito orgulho da nossa equipe que será eterna pra mim.

À **Greice e Tatiane**. Que sorte que tive de poder encontrá-las aqui em Bauru e mais do que isso, conhece-las melhor e poder dividir momentos excelentes com vocês. São muito importantes pra mim e agradeço muito por sempre acreditarem e torcerem por mim.

Aos meus mais recentes amigos, **Eliana e Fernando, Maurício, Márcia, Mariana, Mel, Adriano e Andréia** por terem me recebido tão bem no grupo de vocês e dividido momentos ótimos comigo e que tornaram meu final de mestrado tão leve e descontraído. Muito Obrigada por tudo!

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior, **CAPES**, pela bolsa de estudo concedida.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo, **FAPESP**, pelo auxílio concedido para execução desta pesquisa.

“Para ser grande, sê inteiro:

Nada teu exagera ou exclui. Sê todo em cada coisa. Põe o que és no mínimo que fazes.

Assim em cada lago a lua toda brilha, porque alta vive”

Fernando Pessoa

RESUMO

O objetivo deste estudo foi avaliar as propriedades mecânicas e as características intrínsecas de uma zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) experimental comparada a outras três Y-TZPs comercialmente disponíveis, a partir de blocos para sistema CAD/CAM. Os grupos foram: Y-TZP Experimental (**ZE**), Zirconcad (**ZCA**), IPS e.max ZirCad (**ZMAX**) e In Ceram YZ (**ZYZ**). **Resistência flexural:** 120 espécimes foram construídos para cada grupo (n=30) e submetidos ao ensaio de flexão em três pontos com velocidade de 0,5mm/min, de acordo com a ISO 6872. ANOVA a um critério foi utilizada para análise de diferenças significantes entre os grupos ($\alpha=0,05$). Para a caracterização da resistência e longevidade dos materiais estudados, utilizou-se a análise estatística de Weibull por meio de dois parâmetros: o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0). **Análise Fractográfica:** a superfície da fratura dos espécimes foi analisada pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV) sendo que o tamanho do defeito crítico (c) e a tenacidade à fratura (K_{IC}) foi estimado por análise fractográfica quantitativa e sua caracterização por meio de análise fractográfica qualitativa. **Espectroscopia Micro Raman:** as fases da estrutura cristalina das diferentes Y-TZP foram identificadas por meio da detecção das bandas características. Houve diferença significativa ($p < 0,05$) na resistência à flexão entre ZCA, que apresentou os menores valores, em comparação com ZE, ZMAX e ZYZ, que, por sua vez, foram semelhantes entre si. As superfícies fraturadas de todos os espécimes apresentaram marcas fractográficas características, sendo observada na superfície de ZCA uma maior quantidade de defeitos. Os valores de tenacidade à fratura de ZE foram significantemente diferente apenas para ZCA. Todos os materiais apresentaram as bandas características das fases tetragonal e monoclinica da Y-TZP. ZE mostrou-se semelhante em suas propriedades mecânicas e microestrutura às ZMAX e ZYZ, apresentando-se como um material promissor para uso em sistema CAD/CAM. ZCA apresentou os menores valores de resistência flexural e tenacidade à fratura o que sugere que a quantidade e distribuição de defeitos tem efeito sobre seu comportamento mecânico.

ABSTRACT

MECHANICAL AND INTRINSIC CHARACTERIZATION OF AN EXPERIMENTAL ZIRCONIA COMPOSITION

The aim of this study was to evaluate the mechanical properties and the intrinsic characteristics of an experimental yttrium tetragonal zirconia partially stabilized (Y-TZP) compared the other three Y-TZPs commercially available starting block for CAD/CAM system. The groups were: Experimental Zirconia (**ZE**), Zirconcad (**ZCA**), IPS e.max ZirCad (**ZMAX**) and In Ceram YZ (**ZYZ**). **Flexural strength:** 120 specimens were constructed for each group (n=30) and subjected to bending test at three points crosshead speed of 0.5mm/min, according to ISO 6872. ANOVA test was used to analyze significant differences between groups ($\alpha=0.05$). To characterize the strength and longevity of the materials, the Weibull statistical analysis by two parameters were used: the Weibull modulus (m) and the characteristic strength (σ_0). **Fractographic analyzes:** the fracture surface of the specimens was analyzed by scanning electron microscope (SEM) and the size of the critical defect (c) and fracture toughness (K_{IC}) was estimated by quantitative fractographic analysis and characterization through qualitative analysis. **Micro Raman spectroscopy:** phases of crystalline structures of different Y-TZP were identified by detecting the characteristic bands. Statistically significant ($p < 0.05$) in flexural strength between ZCA, which had the lowest values compared with ZE, ZMAX and ZYZ, which in turn were similar. The fractured surfaces of all specimens showed similar fractographics characteristics and values of fracture toughness for ZE were significant difference only for ZCA. All materials showed the characteristic bands of tetragonal and monoclinic phases of zirconia. ZE were similar in its mechanical properties and intrinsic, which suggests that material capable of being used for the system CAD/CAM and applied clinically as framework.

Key words: Ceramic. Zirconium. CAD-CAM.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIGURAS

- Figura 1 - Desenho esquemático da prensagem isostática. A) Cavidade preenchida pelo pó. B) Pressão isostática em todas as direções. C) Pó compactado. D) Bloco de Y-TZP. 26
- Figura 2 - A) Bloco de YTZ-P fixado na máquina de corte Isomet 1000 (Buehler, LakeBluff, IL, EUA) B) Vista lateral dos primeiros cortes realizados em cada bloco. C) Cortes finais realizados em cada bloco. 46
- Figura 3 - A) Dispositivo desenvolvido para chanfrar os cantos dos espécimes. B) Espécime posicionado dentro do dispositivo. 47
- Figura 4 - A) Espécimes após o corte. B) Espécimes após a confecção do chanfro padronizado. 47
- Figura 5 - A/B) Dispositivo para ensaio de flexão em três pontos. 49
- Figura 6 - A) Representação esquemática da origem da fratura e marcas características (adaptado de ASTM C1678, 2009). B) Imagem obtida da Y-TZP em MEV com origem da fratura para cálculo de c 50
- Figura 7 - Superfície fraturada da Y-TZP observada por microscópio óptico DinoLite AM313T (AnMoElectronics Corporation, Dung-Da Road, Taiwan). Representação esquemática das varreduras realizadas na superfície fraturada, (a) região próxima à curva de compressão, (b) região central e (c) região próxima à origem da fratura. 51
- Figura 8 - Imagens de MEV da superfície da fratura com as marcas características *compression curl* (CC) *mirror* (M) e *hackle lines* (HL). A) ZE, B) ZCA, C) ZMAX e D) ZYZ. 59
- Figura 9 - Imagens de MEV da superfície da fratura em aumento de 200x com as marcas *mirror* (M) e *hackle lines* (HL). Os círculos amarelos indicam poros e defeitos. A) ZE, B) ZCA, C) ZMAX e D) ZYZ 61
-
-

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

GRÁFICOS

Gráfico1 - <i>Boxplot</i> com os dados de resistência à flexão em três pontos (σ_f).	55
Gráfico2 - Gráfico de Weibull a partir dos resultados de resistência à flexão (σ_f).	56
Gráfico 3 - <i>Contourplot</i> com intervalos de 95% para os parâmetros de σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull).....	57
Gráfico 4 - Gráfico de confiabilidade dos quatro sistemas cerâmicos em relação à resistência característica (σ_0).	58
Gráfico 5 - Relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da resistência à flexão em três pontos (σ_f).	63
Gráfico 6 - Relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da tenacidade à fratura(K_{IC}).	63
Gráfico 7 - Relação entre tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão em três pontos (σ_f).	64
Gráfico 8 - Picos Raman para cada grupo analisado. Cada linha representa a área de leitura sendo (a) região mais distante da origem da fratura, (b) região intermediária e (c) região do início da fratura.	65

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Relação entre tipo de falha e valor de Y, segundo Randall (1966)	36
Tabela 2 - Descrição das Y-TZPs estudadas	45
Tabela 3 - Descrição da temperatura e tempo de sinterização	48
Tabela 4 - Valores médios de força aplicada, de resistência à flexão (σ_f), desvio padrão (DP) e valores mínimos e máximos (n=30).	55
Tabela 5 - Valores dos parâmetros de Weibull, σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull).	56
Tabela 6 - Valores de resistência flexural (σ_f), tamanho do defeito crítico (c), de tenacidade à fratura (K_{IC}), desvio padrão (DV) da tenacidade à fratura e seu respectivo coeficiente de variação (CV). (n=5).	63
Tabela 7 - Bandas características relacionadas às fases cristalinas tetragonal (T) (LI et al. 2003; WITKE et al., 2001) e monoclinica (M) (SEKULIC et al., 1997; WITKE et al., 2001) já relatadas na literatura. Picos das bandas encontradas para os grupos ZE, ZCA, ZMAX e ZYZ na linha de varredura (c) próxima à origem da fratura.	65

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
2	REVISÃO DA LITERATURA	23
2.1	ZIRCÔNIA	25
2.1.1	Propriedades microestruturais	27
2.1.2	Propriedades mecânicas.....	29
2.1.3	Análise fractográfica	33
3	PROPOSIÇÃO	39
3.1	OBJETIVO GERAL.....	41
3.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	41
4	MATERIAL E MÉTODOS	43
4.1	CONFECÇÃO DOS ESPÉCIMES	46
4.1.1	Estruturas em forma de barra	46
4.1.2	Sinterização	47
4.2	ENSAIO MECÂNICO	48
4.2.1	Resistência à flexão.....	48
4.2	CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL	49
4.2.1	Análise fractográfica	49
4.2.2	Tenacidade à fratura.....	50
4.2.3	Espectroscopia Micro Raman	51
4.3	ANÁLISE ESTATÍSTICA E/OU DOS DADOS	51

5	RESULTADOS.....	53
5.1	RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS	55
5.1.1	Análise de Weibull.....	56
5.2	ANÁLISE FRACTOGRÁFICA.....	59
5.2.1	Análise fractográfica qualitativa.....	59
5.2.2	Análise fractográfica quantitativa	61
5.3	ESPECTROSCOPIA MICRO RAMAN.....	64
6	DISCUSSÃO	67
7	CONCLUSÕES	77
	REFERÊNCIAS	81

1 Introdução

1 INTRODUÇÃO

Com o advento de novas tecnologias e métodos de processamento para os sistemas cerâmicos, o uso de restaurações indiretas livres de metal tem se tornado uma alternativa viável e cada vez mais frequente nas últimas décadas (VULT VON STEYERN; JONSSON; NILNER, 2001; THOMPSON, 2004; RAIGRODSKI et al., 2006). Seu emprego na odontologia foi impulsionado pela introdução da tecnologia CAD/CAM (*Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing*) que faz referência ao desenho de uma estrutura protética realizado por meio de um computador (*CAD*), seguido de sua fresagem (*CAM*), utilizando-se blocos pré-fabricados, entre eles, blocos de cerâmica e que torna real o que foi idealizado graficamente. As infraestruturas de cerâmica obtidas a partir do sistema CAD/CAM apresentam maiores valores de resistência flexural em relação à técnica em que não se utiliza essa tecnologia (TINSCHERT et al., 2000; APHOLT et al., 2001). Além disso, o uso desse sistema demonstrou uma adequada integridade marginal para infraestruturas cerâmicas com ou sem a aplicação da porcelana de cobertura (REICH et al., 2005; KOHORST et al., 2009).

Cerâmicas são materiais que possuem propriedades desejáveis para uso clínico como excelente estética, biocompatibilidade, alta estabilidade química, alta resistência à compressão e coeficiente de expansão térmica similar ao das estruturas dentárias (FISCHER; DAUTZENBERG; MARX, 2001; PAGANI; MIRANDA; BOTTINO, 2003). Por já apresentar um ótimo desempenho mecânico e biocompatibilidade na área médica (PICONI; MACCAURO, 1999), a zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP) foi idealizada para uso na Odontologia por meio de sistemas CAD/CAM com o objetivo de se obter um material cerâmico mais estético e que exibisse propriedades mecânicas consideradas suficientes para seu emprego como material de infraestrutura, evitando assim o uso de metal em restaurações indiretas. As Y-TZP apresentam altos valores de resistência flexural e de tenacidade à fratura (PICONI; MACCAURO, 1999; KELLY; DENRY, 2008) quando comparadas à outras cerâmicas odontológicas, além de baixa adesão bacteriana (SCARANO et al., 2004). Porém para que se alcance o sucesso clínico, além da adequada manipulação laboratorial em todas as fases do processo de confecção da restauração, é primordial que a infraestrutura em Y-TZP seja cimentada em preparos cavitários satisfatórios e apresente uma configuração que permita a acomodação da cerâmica de cobertura (RAIGRODSKI et al., 2012).

A Y-TZP pode exibir três formas cristalográficas dependendo da temperatura em que se encontra. Por meio do uso de aditivos, como o óxido de Ítrio (Y_2O_3), pode ser estabilizada à temperatura ambiente na forma estrutural de cristal tetragonal. Ao receber uma fonte de energia externa, como a tensão na ponta de uma trinca, ocorre uma instantânea transformação da estrutura tetragonal em monoclinica ($t \rightarrow m$), que é cerca de 4% maior em volume e gera tensões de compressão dificultando a sua propagação (PICONI; MACCAURO, 1999; KOSMAC et al., 2000). Segundo Giordano (2000) e Guazzato et al. (2004), este processo de bloqueio do crescimento da trinca é de grande importância em situações de fadiga a que as restaurações são submetidas na cavidade bucal.

Apesar da utilização dos sistemas cerâmicos com infraestruturas de Y-TZP ocorrer de forma cada vez mais assídua, alguns fatores como a presença de micro defeitos oriundos do processamento, preparos inadequados, e situações adversas encontrada no ambiente oral como a presença de cargas cíclicas e alta umidade, tem sido considerados causas de fraturas intrabucais de restaurações puramente cerâmicas (MARX; JUNGWIRTH F; WALTER, 2004). A análise de valores de resistência à fratura pode ser considerada como um dos indicadores do comportamento mecânico das cerâmicas (DELLA BONA; VAN NOORT, 1995), porém a presença de defeitos pré-existentes pode ser um fator limitante para essa análise, pois a resistência é uma propriedade condicional e não inerente do material (KELLY, 1999).

Segundo Ritter (1995) o ensaio mais utilizado para verificar a resistência dos materiais cerâmicos é o de flexão visto que pela presença e distribuição dos defeitos pré-existentes se tornam mais resistentes ao ensaio de flexão do que ao de tração. Para se caracterizar a resistência e longevidade dos materiais cerâmicos utiliza-se a análise estatística de Weibull (QUINN, J.B.; QUINN, G.D., 2010) em que se averigua a probabilidade de falha de um volume ou área de um material friável quando submetido a uma carga de tração através de dois parâmetros: resistência característica (σ_0) e módulo de Weibull (m).

A resistência da Y-TZP está na dependência da propriedade mecânica de tenacidade à fratura, que caracteriza a resistência do material à propagação instável de defeitos quando o fator de intensidade de tensão encontrar uma condição crítica (IRWIN, 1957). O tamanho dos grãos e a estrutura cristalina estão diretamente correlacionados com a resistência à propagação da trinca, portanto uma morfologia que dificulta sua propagação requisita mais energia e tem-se um aumento da tenacidade à fratura desse material (DELLA BONA, 2009). Desde que a tensão de fratura seja conhecida, é possível estimar o valor de tenacidade à fratura através de análise fractográfica. Para isso, será identificada a localização,

tamanho e geometria do início da falha em nível microestrutural (SCHERRER, et al., 1999; ABOUSHELIB; KLEVERLAAN; FEILZE, 2008).

A fractografia é definida como o método para caracterizar espécimes com superfícies fraturadas, envolvendo a avaliação de marcas resultantes da interação da propagação de trincas, da microestrutura do material e das áreas de tensões, determinando os fatores que levaram a uma perda de função indesejável da cerâmica (ASTM 1322, 2010).

A caracterização intrínseca da Y-TZP por meio de análises em nível estrutural pode complementar dados sobre o material estudado. A espectroscopia Micro Raman fornece valores que remetem às fases cristalinas presentes nas Y-TZP (ISHIGAME; SAKURAI, 1977) sendo possível a identificação das três fases principais (monoclínica, tetragonal e cúbica) (SEKULIC et al., 1997; DJURADO; BOUVIER; LUCAZEAU, 2000; WITKE et al., 2001; LI et al., 2003). Dessa forma, pode-se monitorar a transformação de fase presente e associar os achados ao comportamento mecânico da zircônia, pois o mecanismo principal de tenacificação deste material é a sua transformação da fase (t $\rightarrow$ m) (STEVENS, 1981).

Uma análise criteriosa do comportamento mecânico através do ensaio de resistência à flexão e análise de Weibull, análise fractográfica com estimativa do valor de tenacidade à fratura, além da identificação das fases cristalinas por meio de microscopia Raman de Y-TZP experimental é importante para sua caracterização já que mesmo uma cerâmica de alta resistência, está propensa a falhar por imperfeições estruturais. Neste estudo foi avaliada Y-TZP de composição experimental comparada a três Y-TZPs comercialmente disponíveis, considerando-se que sua composição e processamento pode acarretar em comportamento mecânico diferente das demais.

2 Revisão da Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ZIRCÔNIA

Desde que Garvie, Hannink e Pascoe (1975) publicaram que a zircônia apresentava resistência suficiente para substituir o metal, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando adequar as características dessa cerâmica à sua aplicação clínica. Devido às suas propriedades mecânicas e estéticas, o uso da Y-TZP na Odontologia tem se tornado mais frequente (VULT VON STEYERN; JONSSON; NILNER, 2001; SUTTOR, 2004; THOMPSON, 2004; RAIGRODSKI et al., 2006).

A zircônia ou dióxido de zircônio (ZrO_2) foi identificada pelo químico alemão Martin Heinrich Klaproth em 1789 e foi utilizado por um longo período misturado a outros óxidos como pigmentos para cerâmicas (PICONI; MACCAURO, 1999). O elemento químico zircônio é um metal, de símbolo Zr, número atômico 40, encontrado em estado sólido na temperatura ambiente e sua principal fonte são os minérios zirconita e badeleíta. A zirconita ($ZrSiO_4$) é o minério de zircônio mais abundante na crosta terrestre e contém cerca de 67,2 % de ZrO_2 e 32,8 % de SiO_2 (SILVA, 2001). A badeleíta é um minério quase puro de ZrO_2 , apresentando aproximadamente 2% de óxido de Háfio (HfO_2), o qual é similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas (STEVENS, 1981).

A zircônia foi introduzida na área médica para a construção de próteses ortopédicas devido ao seu ótimo desempenho mecânico e biocompatibilidade (CHRISTEL et al., 1989; PICONI; MACCAURO, 1999, MANICONE; IOMMETTI ROSSI; RAFFAELLI, 2007). Na odontologia teve seu uso impulsionado com a introdução da tecnologia Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing (CAD/CAM) e com indicação para infraestrutura de coroas e próteses parciais fixas em todas as regiões da cavidade bucal, como alternativa para o metal (WHITE et al., 2005). As infraestruturas cerâmicas apresentam vantagens em relação às metálicas, como a possibilidade de posicionar o término cervical do preparo cavitários na mesma altura da margem gengival livre, resultando em reabilitação mais estética e sem o risco de invasão do espaço biológico (RAIGRODSKY; CHICHE, 2001). Atualmente também é utilizada na confecção de pinos intrarradiculares, bráquetes ortodônticos e em sistemas de implantes dentários (MEYENBERG; LUTHY; SCHARER, 1995; RAIGRODSKI, 2004).

Quanto à composição, a Y-TZP é uma cerâmica policristalina e não possui em sua composição a fase vítrea. Todos os átomos são densamente unidos de forma regular e com

isso é mais difícil a propagação de trincas entre eles, aumentando sua resistência e tenacidade à fratura (KELLY; BENETTI, 2011). Tendem a ser mais opacas que as cerâmicas vítreas e não são indicadas para áreas estéticas que necessitam de uma fina camada de cerâmica (HEFFERNAN et al., 2002). Apresentam propriedades importantes como biocompatibilidade (UO et al., 2003), alta resistência flexural e alta dureza (BLATZ, 2004) além de baixa condutividade térmica, o que diminui o risco de irritação pulpar (SORENSEN et al., 1999).

Para adquirir o formato de bloco, o pó de dióxido de zircônio pode ser compactado de duas formas: 1) Prensagem uniaxial, em que ocorre a aplicação de força em apenas um sentido. Para tal, o pó de zircônia é inserido em um molde e prensado por um pistão que é então submetido ao calor para união superficial das partículas. Esse processo pode levar a uma contração não uniforme causando distorções e perda de precisão na estrutura produzida. 2) Prensagem isostática, em que a força é aplicada com mesma intensidade e direção e em todos os sentidos. Com esse processo os cristais apresentam maior homogeneidade levando a uma contração uniforme durante a sinterização e diminuindo distorções e perda de precisão (REED, 1995; GERMAN, 1996).

Figura 1 - Desenho esquemático da prensagem isostática. A) Cavidade preenchida pelo pó. B) Pressão isostática em todas as direções. C) Pó compactado. D) Bloco de Y-TZP.

Geralmente as restaurações são obtidas utilizando-se sistemas do tipo pantógrafo ou CAD/CAM, por meio de usinagem de blocos pré-fabricados que podem ser parcialmente sinterizados ou densamente sinterizados por meio de prensagem isostática a quente (*hot isostatic pressing* – HIP) (KEOUGH et al., 2011). Quando os blocos são parcialmente sinterizados as partículas apresentam um distanciamento que gera 45 a 55% de poros, porém na sinterização final ocorrerá uma aproximação das mesmas com a contração média de 20 a

30%. A principal vantagem dos blocos pré-fabricados é a sua maior homogeneidade, havendo, portanto, uma menor variação na sua resistência à fratura, por possuírem uma fabricação mais controlada (TINSCHERT; ZWEZ; MARX, 2000). Quando se utiliza o processo HIP os blocos ficam extremamente rígidos e duros e exigem muito das brocas e do equipamento de fresagem. Durante a fresagem desses blocos pode ocorrer falhas na superfície e propiciar trincas e fratura quando em uso clínico, sendo mais comuns em regiões delgadas, como margens cervicais.

2.1.1 Características microestruturais

As cerâmicas policristalinas à base de zircônia podem ser classificadas em três tipos de acordo com a sua microestrutura: 1) *Fully Stabilized Zirconia* (FSZ) ou zircônia totalmente estabilizada em que são acrescentados grandes quantidades de óxidos estabilizadores (8 mol% de óxido de ítrio), para que sua estrutura cristalina se mantenha na forma cúbica em temperatura ambiente (PICONI; MACCAURO, 1999); 2) *Partially Stabilized Zirconia* (PSZ) ou zircônia parcialmente estabilizada que são constituídas de partículas nanométricas nas formas monoclinica e tetragonal precipitadas na matriz de zircônia cúbica; 3) *Tetragonal Zircônia Policristals* (TZP) ou zircônia tetragonal policristalina que possui predominantemente fase tetragonal em temperatura ambiente, embora possa conter pequenas quantidades de fase cúbica. O estabilizante geralmente utilizado é o óxido de ítrio na quantidade de 3 a 6% (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009).

Em sua forma pura, a zircônia é um cristal branco que apresenta três formas cristalográficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Em temperatura ambiente apresenta-se monoclinica até a temperatura de 1170°, tetragonal entre 1170° e 2370° e cúbica acima de 2370° até o ponto de fusão. Um aumento no volume de aproximadamente 4,5% (DENRY; KELLY, 2008) ocorre quando se tem um resfriamento e a estrutura passa da fase tetragonal para monoclinica. Essa transformação de fase gera tensão que causa trincas por resfriamento e deformação em cisalhamento de aproximadamente 0,16% (HANNINK; KELLY; MUDDLE, 2000; CHEVALIER; GREMILLARD, 2009).

Vários óxidos podem ser adicionados à zircônia para estabilizar sua estrutura cristalina em tetragonal ou cúbica: óxido de magnésio (MgO), óxido de Ítrio (Y₂O₃), óxido de cálcio (CaO) ou óxido de Cério (Ce₂O₃). Com a incorporação desses estabilizantes de fase, permite-se que essas fases permaneçam em temperatura ambiente sem propagação

catastrófica de trinca (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975; PICONI; MACCAURO, 1999; DENRY; KELLY, 2008). A Y-TZP parcialmente estabilizada com óxido de ítrio em 3 a 6% em peso (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009) apresenta melhores propriedades mecânicas comparadas às outras combinações (HEUER et al., 1986; MANICONE; ROSSI LOMMETTI; RAFAELLI, 2007). Quando esse material estabilizado é submetido à tensões de forças oclusais, desgaste e polimento, ocorre uma transformação de fase cristalina tetragonal para monoclinica, resultando em tensões compressivas e a nucleação de micro-trincas. O comportamento mecânico muda pois ocorre um aumento na tenacidade do material por transformação de fase (*transformation toughening*) (STEINBRECH, 1992). Essa tenacificação é dependente da composição, tamanho e forma das partículas, tipo e quantidade de óxidos estabilizantes (WITEK; BUTLER, 1986; PICONI; MACCAURO, 1999; DELLA BONA et al., 2007).

Ao mesmo tempo em que a tenacificação aumenta as propriedades mecânicas da Y-TZP ela também resulta em comportamento indesejável de envelhecimento conhecido como degradação em baixas temperaturas *Low Temperature Degradation (LTD)* (LAWSON, 1995; DEVILLE; CHEVALIER; GREMILLARD, 2006; DENRY; KELLY, 2008). Esse envelhecimento é aumentado na presença de água ou vapor de água (LAWSON, 1995) já que a transformação de fase tetragonal para monoclinica ocorre de forma lenta nos cristais da superfície que estão em baixas temperaturas (150-400°) e em ambiente úmido (KOBAYASHI et al., 1981). Essa transformação de fase lenta ocorre através de um processo de nucleação e crescimento dos cristais que gera um aumento de tensão e microtrincas nos cristais vizinhos e com isso, tem-se aumento da rugosidade superficial. Fatores como o tamanho do cristal (HEUER et al., 1982; COTTOM; MAYO, 1996), quantidade de estabilizador (HANNINK; KELLY; MUDDLE, 2000) e presença de tensões residuais (KOSMAC et al., 1999; GUAZZATO et al., 2005; DEVILLE; CHEVALIER; GREMILLARD, 2006; KIM et al., 2010) podem afetar esse processo de degradação. Sendo o tamanho dos cristais um fator que interfere no processo de degradação da resistência, devem possuir tamanho menor do que 1µm (HEUER et al., 1982), porém não devem ser menores que 0,2µm, pois restringem o aumento da tenacidade por transformação e reduzem as propriedades mecânicas (COTTOM; MAYO, 1996). Altas temperaturas e longo tempo de sinterização resultam em cristais de tamanhos maiores (DENRY; KELLY, 2008).

Através de espectroscopia Micro Raman é possível sugerir a presença das fases cristalográficas da Y-TZP e identificar sua transformação de fase já que essa técnica reflete as propriedades dinâmicas que estão associadas à essa mudança de fase estrutural (ISHIGAME;

SAKURAI, 1977). É considerada uma análise não destrutiva e sem radiação que permite que se faça uma coleta de informação quantitativas e qualitativas do material (WITKE et al., 2001). Movimentos atômicos em moléculas ou em cristais são organizados em modos vibracionais que nos cristais são chamados de fônons (*phonon*). É uma descrição mecânica quântica de um tipo especial de movimento de vibração, em que uma estrutura uniforme oscila na mesma frequência (DURAND et al., 2012) e com isso é possível distinguir as diferentes fases cristalinas da Y-TZP (DJURADO; BOUVIER; LUCAZEAU, 2000; WITKE et al., 2001) mesmo em uma amostra muito pequena ou em alguma área específica da superfície que deseja ser investigada (PITTAYACHAWAN et al., 2009; MUNOZ TABARES; ANGLADA, 2010). Para tal, utiliza-se um espectrômetro acoplado a um microscópio e uma radiação excitante com energia de 514,5nm de um laser de argônio além de um detector *Charge-Coupled Device* (CCD). Os valores das bandas encontradas são então comparadas à valores já determinados na literatura de cada fase cristalina (DURAND et al., 2012). Esse método permite a monitorização da transformação de fase da Y-TZP (ISHIGAME; SAKURAI, 1977; KAILER; NICKEL; GOGOTSI, 1999; WITKE et al., 2001; PITTAYACHAWAN et al., 2009; MUNOZ TABARES; ANGLADA, 2010) e representa um método alternativo para a quantificação dessa transformação (WULFMAN; SADOUN; LAMY DE LA CHAPELLE, 2010; MUNOZ TABARES; ANGLADA, 2010).

2.1.2 Propriedades mecânicas

De forma geral, as cerâmicas à base de zircônia apresentam melhores propriedades mecânicas quando comparadas isoladamente a outras cerâmicas como maior módulo de elasticidade, resistência flexural e dureza (PICONI; MACCAURO, 1999). Essas propriedades estão diretamente relacionadas ao tamanho dos grãos e da distribuição dos defeitos do material (GARVIE; NICHOLSON, 1972; RUIZ; READEY, 1996; BURGER et al., 1997).

Quando se avalia o sistema cerâmico composto por infraestrutura de Y-TZP e porcelana de cobertura as taxas de sobrevivência das restaurações indiretas variam de 88% a 100% ao fim de 2 a 5 anos e 84% a 97% após 5 a 10 anos (HEATHER et al., 2007). As falhas, em muitos casos, têm sido atribuídas a limitações da resistência mecânica do conjunto e ocorrem geralmente como fratura dos conectores e/ou da delaminação da porcelana de cobertura (TASKONAK; SERTGOZ, 2006). Diante de uma situação de delaminação nem

sempre a restauração é substituída e a análise da resistência da infraestrutura torna-se inevitável (SIARAMPI et al., 2012). Além disso, especialmente em prótese parcial fixa (PPF), na região posterior, a resistência flexural da infraestrutura deve ser suficiente para suportar as tensões elevadas durante a mastigação.

Por serem materiais friáveis, as cerâmicas policristalinas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga (CALLISTER, 2002), ou seja, esses materiais possuem pouca ou quase nenhuma deformação plástica. O processo de fratura sempre envolve duas etapas, a formação e a propagação de uma trinca em resposta a imposição de uma tensão (CALLISTER, 2002; THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2006). A modalidade de fratura é dependente do mecanismo de propagação da trinca e no caso dos materiais como a Y-TZP, ela se caracteriza como uma fratura frágil. Nessa modalidade de fratura, as trincas podem se propagar de maneira extremamente rápida e uma vez iniciadas irão continuar espontaneamente sem um aumento na magnitude da tensão aplicada. Para a maioria dos materiais cristalinos frágeis, a propagação da trinca corresponde à quebra sucessiva e repetida de ligações atômicas ao longo dos planos cristalográficos e esse tipo de fratura é denominada transgranular, uma vez que as trincas passam através dos grãos (CALLISTER, 2002).

A sobrevivência de uma restauração cerâmica depende primariamente de fatores relacionados ao paciente, como a força oclusal (GIBBS et al., 1981) e ao material cerâmico utilizado (LIU; CHEN, 1991; TINSCHERT; ZWEZ; MARX, 2000). Porém a resistência à fratura pode ser considerada uma propriedade condicional e não inerente do material porque depende de outros fatores como a geometria e volume do espécime, as condições de carregamento e a concentração de tensões em ensaios laboratoriais (KELLY, 1995). Ela está relacionada às forças de coesão que existem entre os átomos (DELLA BONA, 2009). Griffith (1920) propôs que existe uma discrepância entre o valor teórico da resistência de um material e o valor real devido à presença de defeitos ou trincas microscópicas que diminuem a resistência à fratura desse material. Isso porque nas extremidades das trincas ou defeitos ocorre uma concentração ou uma amplificação da tensão aplicada que depende da orientação ou geometria dessa trinca (HU; WITTMANN, 2000). Portanto, esses defeitos são algumas vezes conhecidos como fatores de concentração de tensões (K). Ele concluiu que todos os materiais frágeis contêm uma população de pequenos defeitos e trincas e que possuem variedade de tamanho, geometria e orientação e a fratura irá acontecer quando após a aplicação de uma força, a resistência à tração teórica do material for excedida na extremidade de um desses defeitos. Se o defeito não existisse, a resistência à fratura seria igual à

resistência à tração do material. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa sobre a resistência mecânica da cerâmica sinterizada (THOMPSON; STONER; PIASCIK, 2006).

Devido à existência de defeitos, os materiais cerâmicos são mais resistentes aos ensaios de flexão do que de tração. Quando um espécime é submetido à tração um volume maior de material é exposto ao nível máximo de tensão, já em flexão apenas uma camada na superfície é exposta a essa tensão de tração. Portanto os ensaios de flexão são geralmente os mais utilizados para verificar a resistência de um material cerâmico, já que submete o material ao estado de tração e compressão. Muitos estudos tem utilizado ensaio de resistência à flexão em três, quatro pontos, em extremidade livre ou biaxial (ZENG; ODEN; ROWCLIFFE, 1996, APHOLT et al., 2001; CHONG et al., 2002, GUAZZATO et al., 2004, GUAZZATO et al., 2005).

No ensaio de flexão em três pontos um espécime em formato de barra é apoiado em dois suportes inferiores e uma carga aplicada na face superior e no centro. A característica desse ensaio é que uma pequena superfície ou volume do espécime é submetida à máxima tração e, portanto apresentam maiores valores de resistência flexural quando comparados a outros ensaios de flexão. Esse ensaio também é sensível ao acabamento da superfície e a presença de cantos no espécime (RITTER, 1995; DELLA BONA, 2009).

Por definição, a tenacidade à fratura é uma propriedade mecânica que representa a medida de resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca está presente (IRWIN, 1957; CALLISTER, 2002). Ela caracteriza a resistência do material à propagação instável de defeitos sob uma determinada tensão (THOMPSON et al., 1994; GOGOTSI, 2003.). O tamanho dos grãos e a estrutura cristalina estão diretamente correlacionados com a resistência à propagação da trinca, portanto uma morfologia que dificulta a propagação requisita mais energia e tem-se aumento da tenacidade à fratura desse material (DELLA BONA, 2009).

Irwin (1957) considerou que uma trinca poderia ser carregada em três modos distintos, sendo o modo I o mais comum em materiais frágeis que consiste em um modo de abertura ou tração, o modo II de deslizamento e o modo III de rasgamento. Outro parâmetro importante é o fator de intensidade de tensão (K), que proporciona uma especificação da distribuição de tensão ao redor de um defeito e está relacionado à força aplicada e ao comprimento da trinca. Quando o fator de intensidade de tensão alcançar um valor crítico (K_c) que especifica a condição para fratura frágil, tem-se o valor da tenacidade à fratura.

As Y-TZPs estabilizadas com ítria, apresentam valores médios de resistência à flexão entre 800 e 1500 MPa e tenacidade à fratura entre 4,4 e 9,4 $\text{Mpa.m}^{1/2}$ (PICONI;

MACCAURO, 1999; TINSCHERT et al., 2007; YILMAZ; AYDIN; GUL, 2007; OILO; GJERDET; TVINNEREIM, 2008; TASKONAK et al., 2008).

A variabilidade de valores de resistência dos materiais cerâmicos tem relação com a distribuição e posicionamento dos defeitos presentes nesse material (RITTER, 1995). Em materiais friáveis geralmente não ocorre distribuição dos valores em torno da média e a utilização da análise de Weibull permite ajustar os dados encontrados de forma assimétrica, aumentando a confiabilidade dos resultados (ISO 6872, 2008). A distribuição normal (gaussiana) favorece a seleção de materiais com a maior média de resistência, porém o valor médio subestima a influência dos espécimes que possuem baixos valores de resistência à fratura. A análise de Weibull refere-se à probabilidade cumulativa de falhas (P_f) de uma área ou volume sob tensão de tração considerando dois parâmetros: o módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0) de acordo com a seguinte relação:

$$P_f = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad \text{Equação 1}$$

O módulo de Weibull (m) é o parâmetro que descreve a forma como ocorre a distribuição da força em função da probabilidade de falha. É semelhante, mas inversamente relacionada com o desvio padrão de uma distribuição normal, isto é, um pequeno módulo de Weibull significa uma grande dispersão de dados (ISO 6872, 2008). Alto valor de m assegura erro menor na estimativa de resistência e confiabilidade estrutural (WEIBULL, 1939; TINSCHERT et al, 2000; THOMPSON, 2004). A resistência característica ou parâmetro escalar representa o valor no qual a probabilidade de ocorrer a fratura num espécime é de 63,21% e portanto 36,8% de não falhar (ISO 6872, 2008).

2.1.3 Análise fractográfica

A fractografia é definida pela norma ASTM 1322 (2010) como o método utilizado para caracterizar materiais cerâmicos fraturados por meio da análise de sua superfície, uma vez que o processo de fratura que envolve a propagação de uma trinca resulta em campos de tensões locais e apresenta marcas típicas no relevo do material (QUINN, 2007). É uma análise criteriosa da superfície fraturada (MECHOLSKY, 1995b) e, portanto é considerada uma ferramenta importante de investigação de falhas, planejamento e desenvolvimento dos materiais (FRECHETTE, 1990; SCHERRER; QUINN G.D.; QUINN J.B., 2008; QUINN, 2007). O uso de fractografia por meio do reconhecimento das características da superfície tem se tornado uma ótima alternativa em odontologia para análise de falhas que ocorrem em restaurações cerâmicas (THOMPSON et al., 1994; SCHERRER, 2006, 2007, 2008; TASKONAK et al., 2008; LOHBAUER et al., 2010).

Segundo Fréchette (1990) é necessário que seja localizada e estudada a falha ou defeito que iniciou o processo de fratura. Esses defeitos podem existir devido ao processamento do material como riscos de usinagem, inclusão de impurezas e porosidades e/ou defeitos inerentes como presença de grãos maiores, assim como stress residual que podem gerar microtrincas (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; KELLY; CAMPBELL; BOWEN, 1989;). Três regiões principais envolvem a origem da fratura: *Mirror* que é relativamente mais lisa e se localiza ao redor da origem da fratura, *Mist* que apresenta uma textura mais fibrosa e aspecto nebuloso e *Hackle* com característica mais heterogênea e marcas mais pronunciadas (QUINN, 2007; ASTM C1322, 2010).

Quando um espécime é submetido a uma carga, um defeito inicia a propagação de uma trinca e a região do *mirror* se forma a partir do início desse defeito e apresenta um aspecto mais liso porque a trinca apresenta uma velocidade de propagação que vai de quase zero até seu limite terminal e, enquanto isso acontece, pequenas trincas laterais passam a se formar nessa região (QUINN, 2007). Como a energia necessária para criar dois novos corpos é grande demais, essas pequenas variações retornam ao plano de propagação principal. Porém quando essas perturbações passam a ser grandes o suficiente e podem ser observadas em nível microscópico, caracteriza-se a região *mist* (QUINN, 2007). A medida que a trinca continua avançando, as perturbações locais aumentam e formam segmentos maiores e essas linhas são denominadas *velocity hackles* e apontam para origem da fratura (QUINN, 2007). Existem, portanto, dois pontos de transição durante a propagação de uma trinca: o limite *mirror-mist* e *mist-hackle* (FRÉCHETTE, 1990; QUINN, 2007). Segundo Mecholsky (1995a) esses limites

entre as regiões podem ou não ser simétricos e dependem da distribuição de tensões e forma da propagação da trinca.

Nos materiais friáveis, como as cerâmicas, algumas marcas características são formadas na superfície e comumente utilizadas para identificar a origem da falha (QUINN et al., 2004; QUINN, 2007; LOHBAUER et al., 2010; ASTM 1322, 2010). As marcas mais comumente encontradas são *compression curl*, *microstructural hackles*, *wake hackles*, *twist hackles* and *arrest lines* (QUINN et al., 2005, SCHERRER 2007, 2008, LOHBAUER et al., 2010). A curva de compressão (*compression curl*) é um sinal característico quando o espécime é submetido a um ensaio de flexão, pois gera um gradiente de tensões e faz com que a trinca diminua sua velocidade e mude de direção, formando uma curva. A origem da fratura estará em posição oposta à curva de compressão (QUINN et al., 2005; QUINN, 2007). *Microstructural hackles* são linhas mais pronunciadas que se formam sem uma causa específica, geralmente por variações na microestrutura do material. As cerâmicas normalmente desenvolvem essas linhas quando se tem a ausência da região *mirror* ou de outras marcas características e isso ocorre quando se tem baixa resistência ou a presença de muitas porosidades. Pode ser a única marca na superfície que indica a direção de propagação (QUINN, 2007). *Wake hackles* são marcas produzidas quando a trinca encontra uma singularidade elástica como uma inclusão ou um poro que apresenta propriedades que diferem de algum modo do material e se separa em duas frentes para passar esse obstáculo, mas que frequentemente deixam uma cauda entre elas. Podem desaparecer rapidamente ou persistir por longas distâncias (FRÉCHETTE, 1990). Com uma avaliação metódica as linhas de *Wake hackle* podem permitir ao fractografista encontrar o caminho de volta da origem da falha (QUINN, 2007). *Twist hackles* são linhas que separam porções da superfície da trinca e são geradas pela trinca inicial a medida que passa por cantos, irregularidades ou em resposta a uma rotação lateral ou torção no eixo de tensão. Ocorrem também em situações em que os materiais são submetidos a fortes gradientes de tensão ou de temperatura (FRÉCHETTE, 1990; QUINN, 2007). *Wallner line* é uma marca em semicírculo causada pela excursão temporária da frente da trinca para fora do plano principal de propagação em resposta a um desvio no eixo de tensão principal. Normalmente são curvadas na direção de propagação. *Arrest lines* são linhas agudas que correspondem à região em que a trinca para de propagar em região de stress alterada. A origem de fratura está sempre localizada no lado côncavo da primeira *arrest line* (FRÉCHETTE, 1990; QUINN, 2007).

Para se realizar a fractografia pode se utilizar estereomicroscópio e microscópio eletrônico de varredura (MEV), sendo que o primeiro fornece uma visão ampliada e natural da

superfície e o segundo permite visualizar a falha com mais definição, pois, tem profundidade de campo e alta resolução (QUINN, 2007; SCHERRER; QUINN G.D.; QUINN J.B., 2008). Durante a análise fractográfica deve-se verificar o tipo, tamanho e localização da origem assim como a presença de porosidades e defeitos da superfície, além disso, as duas superfícies devem ser analisadas porque eventualmente o ponto iniciador da fratura pode ser visto em apenas uma das superfícies (OILO; TVINNEREIM; GJERDET, 2009).

Além da análise fractográfica qualitativa em que se identifica a origem da falha, determina-se a direção e sequencia de propagação e se faz a interação com a presença de porosidades e inclusões (SCHERRER et al., 2006). É possível realizar análise fractográfica quantitativa em que se avalia o tamanho do defeito inicial, das áreas *mirror* e *mist* e o valor da tensão de fratura, além de se estimar o valor de tenacidade à fratura do material (MECHOLSKY, 1995a, DELLA BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003). Em cerâmicas policristalinas a região *mist* é geralmente difícil de delinear e omitida nesses materiais (QUINN, 2007; OILO; TVINNEREIM; GJERDET, 2009) e a região do *mirror* pode ter seus detalhes mascarados (MECHOLSKY 1995a; QUINN, 2007).

Quando o espécime é submetido a uma carga de tração geralmente resulta em um *mirror* mais simétrico e uniforme e quando se tem tensões geradas por flexão ele é simétrico, porém não uniforme. Se a forma for atípica, pode-se de suspeitar de presença de tensões compressivas residuais (MECHOLSKY, 1995a). Quanto menor o tamanho do *mirror*, maior o valor de tensão (QUINN et al., 2004). O *mirror* pequeno está relacionado com uma estrutura mais resistente e um defeito inicial pequeno. Já se o *mirror* foi grande, indica baixa resistência e grande defeito (QUINN, 2007). Existe uma relação direta entre o tamanho do *mirror* e a tensão de fratura como mostra a equação 2

$$\sigma \sqrt{R} = A \quad \text{Equação 2}$$

onde R é o tamanho do raio do *mirror* e A uma constante relacionada às propriedades do material e possui unidade de tensão em MPa.m^{1/2}. Uma lista com mais de 170 valores de constantes A de diferentes materiais está disponível na norma ASTM 1322 (2010). Quinn et al (2004) estimaram valor de A de 8,6MPa.m^{1/2} e 9.6 MPa. m^{1/2} para Y-TZP.

A região do *mirror* também pode ser influenciada pela estrutura cristalina do material. O modo de fratura em que a trinca se propaga através dos cristais é chamada de transgranular e de intergranular quando a trinca se propaga entre os limites dos cristais, sendo mais difícil a localização do *mirror* (FRÉCHETTE, 1990). Nas cerâmicas policristalinas pode

ocorrer uma transição entre a propagação transgranular e intergranular (FRÉCHETTE, 1990; MECHOLSKY, 1995a; QUINN, 2007).

Segundo a equação de Griffith-Irwin (GRIFFITH, 1920; IRWIN, 1957) (Equação 3) é possível estimar o tamanho do defeito crítico, a resistência de fratura ou a tenacidade à fratura, desde que pelo menos dois desses fatores sejam conhecidos.

$$K_{IC} = Y \sigma \sqrt{c} \quad \text{Equação 3}$$

onde K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), σ é a tensão de fratura (MPa), Y é fator geométrico adimensional de intensidade de tensão e c é o tamanho do defeito crítico (m). Y é um parâmetro que leva em conta a geometria, a localização do defeito inicial e a carga aplicada. Pode ser calculada pela interpretação realizada por Randall (1966), baseado no trabalho de Irwin (1957), segundo a tabela 1. A maioria das falhas mecânicas possui forma semi-elíptica e a dimensão de c pode ser estimada pela equação 4.

$$c = \sqrt{ab} \quad \text{Equação 4}$$

onde a é a medida da profundidade e b é a medida de metade da largura da falha inicial.

Tabela 1 – Relação entre tipo de falha e valor de Y , segundo Randall (1966)

TIPO DE FALHA	FÓRMULA UTILIZADA	Q	Y
Falhas longas	$Y = (0,515Q^{1/2})^{-1}$	1,00	1,94
Falhas semi-circulares	$Y = (0,515Q^{1/2})^{-1}$	2,46	1,24
Falhas de canto	$Y = 1,12^2 \cdot 2/\pi^{1/2}$	----	1,40

A análise fractográfica já está bem estabelecida para materiais cerâmicos (FRECHETTE, 1990; QUINN et al., 2005; QUINN, 2007) e com os métodos padronizados (ASTM 1322, 2010). Os espécimes de tamanho padrão e submetidos ao ensaio de flexão fornecem dados de força e tensão e possuem a origem da falha em local conhecido. Portanto, o objetivo é identificar falhas, poros e inclusões, estudar a interação da trinca com a microestrutura além de identificar o tamanho do defeito inicial, das áreas *mirror* e *mist* e estimar o valor de tenacidade à fratura do material (DELLA BONA; ANUSAVICE; DEHOFF, 2003). Nos casos em que se utiliza a fractografia para analisar restaurações cerâmicas que falharam clinicamente, a localização da origem da falha não é conhecida e os valores de tensão são mais baixos, tornando a região do *mirror* menor (QUINN et al., 2005).

A análise das marcas características no relevo como *hackles lines*, *arrest lines* e *wake lines* são importantes para orientar a procura pela origem da fratura (QUINN et al., 2005; SCHERRER et al., 2006, 2007; TASKONAK et al., 2008).

3 Proposição

3 PROPOSIÇÃO

3.1 OBJETIVO GERAL

Avaliar a microestrutura e sua relação com o comportamento mecânico de zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada com Ítria (Y-TZP) de formulação experimental comparada à outras três Y-TZPs comercialmente disponíveis, considerando-se que sua composição e processamento pode acarretar em comportamento mecânico diferente das demais.

3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Determinar a resistência à flexão em três pontos de Y-TZP experimental;
 2. Verificar a confiabilidade dos valores de resistência flexural encontrados por meio de análise de Weibull considerando-se dois parâmetros: módulo de Weibull (m) e resistência característica (σ_0);
 3. Caracterizar a superfície fraturada de Y-TZP experimental e verificar a presença de defeitos intrínsecos por meio de análise fractográfica qualitativa;
 4. Determinar o tamanho do defeito crítico iniciador da fratura (c) e estimar o valor de tenacidade à fratura (K_{Ic}) de Y-TZP experimental, por meio de análise fractográfica quantitativa.
 5. Identificar as fases da estrutura cristalina de Y-TZP experimental por meio da detecção das bandas características por Espectroscopia Micro Raman.
-

4 Material e Métodos

4 MATERIAL E MÉTODOS

Foi estudada Y-TZP de formulação experimental comparativamente à três Y-TZPs comercialmente disponíveis e indicadas para infraestrutura de PPFs. Os materiais utilizados estão descritos na tabela 2.

Tabela 2 – Descrição das Y-TZPs estudadas

GRUPO	MATERIAL	FORNECEDOR	COMPOSIÇÃO
ZE	Zircônia Experimental	Zirklein (Marília, SP, Brasil)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{Zr(Hf)O}_2 = 94,70\%$ Dióxido de Zircônio + Háfnio ▪ $\text{Y}_2\text{O}_3 = 5,25\%$ Óxido de Ítrio ▪ $\text{SiO}_2 = 0,02\%$ Óxido de Silício ▪ $\text{Fe}_2\text{O}_3 = 0,01\%$ Óxido de Ferro ▪ $\text{Na}_2\text{O} = 0,01\%$ Óxido de Sódio ▪ $\text{Cl} = 0,02\%$ Cloro ▪ $\text{TiO}_2 = 0,01\%$ Dióxido de Titânio
ZCA	Zirconcad	Angelus (Londrina, Paraná, Brasil)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{ZrO}_2 + \text{HfO}_2 + \text{Y}_2\text{O}_3 = >99,00\%$ Dióxido de Zircônio + Óxido de Háfnio + Óxido de Ítrio ▪ $\text{Al}_2\text{O}_3 = <0,50\%$ Óxido de Alumínio
ZMAX	IPS e.max Zircad	Sirona Dental Systems GmbH (Bensheim, Alemanha)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{ZrO}_2 = 95,00\%$ Dióxido de Zircônio ▪ $\text{HfO}_2 + \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Y}_2\text{O}_3 + \text{Outros} = 5,00\%$ Óxido de Ráfínio + Óxido de Alumínio + Óxido de Ítrio
ZZY	In Ceram YZ	Vita Zahnfabrik (Bad Säckingen, Suíça)	<ul style="list-style-type: none"> ▪ $\text{ZrO}_2 = 91,00\%$ Dióxido de Zircônio ▪ $\text{Y}_2\text{O}_3 = 5,00\%$ Óxido de Ítrio ▪ $\text{HfO}_2 = < 3,00\%$ Óxido de Háfnio ▪ $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{SiO}_2 = < 1,00\%$ Óxido de Alumínio + Óxido de Silício

4.1 CONFECÇÃO DOS ESPÉCIMES

4.1.1 Estruturas em forma de barra

Todos os blocos foram adquiridos pré-sinterizados com as dimensões de: 15,5 mm x 19 mm x 39 mm. Cinco blocos de cada Y-TZP foram fixados em suporte metálico retangular com cera pegajosa em bastão (Asfer Indústria Química Ltda, São Caetano do Sul, SP, Brasil) e godiva verde em bastão Exata (Nova DFL, Rio de Janeiro, RJ, Brasil), para serem adaptados na cortadeira Isomet 1000 (Buehler, LakeBluff, IL, EUA). Cada bloco foi cortado em formato retangular com disco diamantado a 275 rpm sob intensa refrigeração nas dimensões de 2,4 mm x 4,8 mm x 19,2 mm (Figura 2).

Figura 2 - A) Bloco de YTZ-P fixado na máquina de corte Isomet 1000 (Buehler, LakeBluff, IL, EUA). B) Vista lateral dos primeiros cortes realizados em cada bloco. C) Cortes finais realizados em cada bloco.

Após o corte, foram obtidos 30 espécimes de cada grupo, totalizando 120 (n=30). Os quatro cantos (união entre as superfícies dos lados maiores) dos espécimes foram chanfrados utilizando-se um dispositivo desenvolvido para essa finalidade (Figura 3-A) e uma sequencia de lixas de granulação 600, 800 e 1200 adaptadas em uma politriz semi-automática Ecomet 4 (Buehler, Lake Bluff, IL, EUA). A largura do chanfro foi padronizada em 0,1 mm como preconiza a norma ISO 6872 (2008). Para isso, a abertura do dispositivo foi fixada em 0,1 mm com um ângulo de 90° entre suas paredes (Figura 3-B). A figura 4 mostra os espécimes antes e depois da confecção do chanfro, prontos para serem encaminhados para sinterização final.

Figura 3 - A) Dispositivo desenvolvido para chanfrar os cantos dos espécimes. B) Espécime posicionado dentro do dispositivo.

Figura 4 - A) Espécimes após o corte. B) Espécimes após a confecção do chanfro padronizado.

4.1.2 Sinterização

As barras cortadas e chanfradas foram levadas a um forno para sinterização de Y-TZP In Fire HTC Speed (Sirona Dental Systems, LongIsland City, NY, EUA) de acordo com as especificações de sinterização de cada fabricante representadas na tabela 3. A média de contração de sinterização para todos os espécimes foi de 20%, sendo as três dimensões medidas por espécímetro em 16mm x 4mm x 2mm. Todos os espécimes apresentaram os valores das dimensões dentro do intervalo preconizado na ISO 6972.

Tabela 3 – Descrição da temperatura e tempo de sinterização

	ZE	ZCA	ZMAX	ZYZ
Temperatura de sinterização	1530°C	1530°C	1500°C	1530°C
Tempo de sinterização	7h 52min	7h 52min	7h 52min	7h 52min

4.2 ENSAIO MECÂNICO

4.2.1 Resistência à flexão

A resistência à flexão em três pontos (σ_f) foi determinada de acordo com a norma ISO 6872 (2008) utilizando-se máquina de ensaios universal Emic DL 500 (Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil), com célula de carga de 5000 N em velocidade constante de 0,5 mm/min, com auxílio do programa para automação do ensaio Tesc® versão 2.0. As dimensões dos espécimes foram mensuradas previamente ao ensaio de flexão com paquímetro digital (Starret, Itu, São Paulo, Brasil) e os dados foram inseridos no programa de ensaios. Os espécimes ficaram armazenados por sete dias a seco até o tempo do teste. Para a realização do ensaio de flexão em três pontos, os espécimes foram colocados sobre um dispositivo (figura 5), mantendo-se a distância de 12,0 mm entre os apoios cilíndricos inferiores e a carga aplicada no centro da haste metálica superior. Durante os ensaios, o dispositivo de flexão foi colocado dentro de um recipiente e imerso em água destilada com temperatura de 37°C. Os valores de resistência à flexão foram determinados de acordo com a equação 5,

$$\sigma_f = 3Pl / 2wb^2 \quad \text{Equação 5}$$

onde P é a carga de fratura (N), l é a distância entre os apoios (12mm), w é a largura do espécime (mm) e b é a espessura do espécime (mm).

O módulo de Weibull (m) e a resistência característica (σ_0) foram determinados analisando os dados de resistência flexural à fratura com o auxílio do programa estatístico Weibull ++ (Reliasoft, Tucson, EUA).

Figura 5 – A/B) Dispositivo para ensaio de flexão em tres pontos.

4.2 CARACTERIZAÇÃO E ANÁLISE MICROESTRUTURAL

4.2.1 Análise fractográfica

O preparo dos espécimes para análise fractográfica iniciou com a limpeza da superfície da fratura através da imersão em cuba ultrassônica por 15 minutos em água, seguidos de 15 minutos em etanol 92,8% (Rioquímica, São José do Rio Preto, SP, Brasil). A superfície de todos os espécimes foi analisada visualmente e, posteriormente, por meio de microscópio digital DinoLite AM313T (AnMoElectronics Corporation, Dung-Da Road, Taiwan) com a finalidade de se observar as marcas características da superfície. Uma amostragem de cada grupo ($n=5$) foi metalizada e levada ao microscópio eletrônico de varredura MEV JSM 5600LV (JEOL, Tóquio, Japão), da Faculdade de Odontologia de Bauru FOB/USP. Com as imagens obtidas em aumento de 35x e 200X foi mensurado o tamanho do defeito crítico (c) baseado na equação 4 utilizando o programa Image J (Figura 6),

$$c = \sqrt{ab}$$

Equação 4

onde (a) é a medida da profundidade da origem do defeito e (b) é a metade da largura.

Figura 6 – A) Representação esquemática da origem da fratura e marcas características (adaptado de ASTM C1678, 2009). B) Imagem obtida da Y-TZP em MEV com origem da fratura para cálculo de c .

4.2.2 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura (K_{IC}) dos materiais cerâmicos foi estimada utilizando os valores de c e de resistência à flexão (σ_f) das estruturas por meio da aplicação dos princípios da mecânica da fratura. A equação 3 foi utilizada para esse cálculo baseado na teoria de Griffith-Irwin (Griffith, 1920; Irwin, 1957),

$$K_{IC} = Y \sigma_f \sqrt{c} \quad \text{Equação 3}$$

Onde K_{IC} é a tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$), σ_f é a tensão de fratura (MPa), Y é o fator geométrico de intensidade de tensão (relacionado à geometria do defeito iniciador da fratura) e c é o tamanho do defeito crítico analisado por fractografia. Y é um parâmetro que leva em consideração a localização e defeito inicial e segundo Randall (1966) pode ser padronizada pelos valores de $Y=1,24$ para falhas semicirculares, $Y=1,94$ para falhas longas e rasas e $Y=1,4$ para defeitos localizados no canto.

4.2.3 Espectroscopia Micro Raman

Três espécimes de cada grupo foram avaliados por meio da Espectroscopia Micro-Raman (Jobin Yvon Micro Raman, modelo T64000, Groupe Horiba, Longjumeau, França). Laser de argônio (SpectraPhysic, Inc., Califórnia, EUA) foi utilizado para excitação, com 514,5 nm de radiação e o feixe foi concentrado por meio de um microscópio de ampliação de 500x. A potência do laser foi mantida a 10 mW a fim de evitar qualquer dano térmico e a varredura realizada em três regiões da superfície fraturada, como mostra a figura 7. Na linha de varredura a, foi realizada a leitura na região mais próxima da curva de compressão, na linha b, analisada a região central da superfície fraturada e na linha c, realizada a varredura na região próxima a origem da falha. Os espectros foram analisados por meio de um monocromador duplo com uma distância focal de 0,64 mm e equipado com uma rede de difração com 1800 ranhuras/mm. A largura da fenda foi definida em 200 μm com uma resolução espectral de cerca de 2 cm. Os espectros de cada espécime foram registrados com câmera CCD (Spectra One-Group Horiba, Longjumeau, França).

Figura 7 – Superfície fraturada da Y-TZP observada por microscópio óptico DinoLite AM313T (AnMoElectronics Corporation, Dung-Da Road, Taiwan). Representação esquemática das varreduras realizadas na superfície fraturada, (a) região próxima à curva de compressão, (b) região central e (c) região próxima à origem da fratura.

4.3 ANÁLISE ESTATÍSTICA E/OU DOS DADOS

Os resultados de resistência à flexão (σ_f), tenacidade à fratura (K_{Ic}) e tamanho do defeito crítico (c) foram submetidos à Análise de Variância a um critério ($\alpha=0,05$). O teste de Tukey com nível de significância de 5% foi utilizado para comparação entre grupos.

A relação entre K_{Ic} e c foi realizada por meio do coeficiente de correlação de Pearson. As análises estatísticas foram realizadas com o auxílio do programa estatístico Statistica (StatSoftInc.,Tulsa, OK, EUA).

Análise de Weibull foi realizada com auxílio do programa de estatística Weibull ++ (Reliasoft, Tucson, EUA) onde estimou-se os valores dos parâmetros de resistência característica (σ_0) e módulo de Weibull (m) pelo método de probabilidade máxima (*MLE – maximum likelihood estimator*).

A Análise dos dados obtidos por meio da Espectroscopia Micro Raman foram realizados de forma comparativa entre os grupos, identificando-se os principais números de onda, correspondentes aos picos mais fortes em $\sim 256, 320, 466$ e 637 cm^{-1} que caracterizam a fase cristalina tetragonal (LI et al., 2003; WITKE et al.,2001) e os picos em $\sim 177, 185$ e 383 cm^{-1} que caracterizam a fase monoclinica (PITTAYACHAWAN et al., 2007).

5 Resultados

5 RESULTADOS

5.1 RESISTÊNCIA À FLEXÃO EM TRÊS PONTOS

Os valores médios, desvio padrão (DP) e valores mínimos e máximos de resistência flexural (σ_f) estão apresentados na tabela 4. Foram encontradas diferenças significativas entre os valores médios de σ_f dos grupos estudados ($p < 0,001$), sendo ZE com valor semelhante aos da ZMAX e ZYZ. ZCA apresentou valor médio inferior que as demais com diferença significativa. A distribuição dos valores das médias de cada grupo estudado com seus respectivos valores de desvio padrão, valores mínimos e máximos podem ser observadas no gráfico 1.

Tabela 4 – Valores médios de resistência à flexão (σ_f), desvio padrão (DP) e valores mínimos e máximos (n=30).

GRUPO	σ_f (MPa)	DP	MÍNIMO (MPa)	MÁXIMO (MPa)
ZE	860,5 a	141,6	554,5	1181,1
ZCA	608,5 b	113,2	250,6	813,9
ZMAX	936,7 a	113,7	591,1	1151,9
ZYZ	987,3 a	156,8	744,4	1368,4

Gráfico 1 – Boxplot com os dados de resistência à flexão em três pontos (σ_f).

5.1.1 Análise de Weibull

A tabela 5 e o gráfico 2 apresentam os resultados obtidos a partir da análise de Weibull dos dados de resistência à flexão (σ_f) de cada um dos materiais estudados. Foram obtidos dois parâmetros: resistência característica (σ_0) e o módulo de Weibull (m). Não houve diferença estatística de m entre os grupos. As diferenças estatísticas observadas entre grupos para os valores de σ_f também foram observadas para os valores de σ_0 . Para cada material estudado, a posição e inclinação na curva presente no gráfico 2 são determinadas pelos valores de σ_0 e m respectivamente, sendo que os grupos com menor valor de m apresentam a curva mais horizontalizada e os grupos com maior valor de σ_0 se apresentam posicionados mais a direita do gráfico.

Tabela 5 – Valores dos parâmetros de Weibull, σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull).

	GRUPOS			
	ZE	ZCA	ZMAX	ZYZ
σ_0 (MPa)	920,4 a	651,1b	983,6a	1054,8a
m	6,6	6,7	10,0	6,45

Gráfico2 – Gráfico de Weibull a partir dos resultados de resistência à flexão (σ_f).

No gráfico 3 observa-se o intervalo de 95% para os parâmetros de resistência característica (σ_0) e módulo de Weibull (m). Observa-se que não houve diferença para os valores de m e diferença significativa entre os valores de resistência característica (σ_0) do grupo ZCA comparados a todos os outros para os valores de resistência característica (σ_0) e entre os grupos ZMAX e ZYZ. Os valores de σ_0 e m são considerados estatisticamente diferentes quando os valores do intervalo de confiança dos grupos avaliados não se sobrepõem no gráfico. O gráfico 4 apresenta a confiabilidade de todos os grupos em relação à resistência característica (σ_0)

Gráfico 3 – *Contourplot* com intervalos de 95% para os parâmetros de σ_0 (resistência característica) e m (módulo de Weibull).

Gráfico 4 – Gráfico de confiabilidade dos quatro sistemas cerâmicos em relação à resistência característica (σ_0).

5.2 ANÁLISE FRACTOGRÁFICA

5.2.1 Análise fractográfica qualitativa

Todos os grupos analisados apresentaram um padrão similar de fratura. A origem da falha que iniciou o processo de fratura foi identificada na superfície de todos os espécimes na região que sofreu tensão de tração durante o ensaio de flexão. A figura 8 apresenta as imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) em que se observa as marcas características como a curva de compressão do lado oposto da origem da falha, *hacklelines* (HL) que apontam para a origem e a região do *mirror* (M) mais lisa e ao redor do defeito crítico. A figura 9 apresenta as imagens do MEV com um aumento de 200x em que se observa a topografia da superfície e presença de alguns defeitos de cada um dos materiais estudados.

Figura 8 – Imagens de MEV da superfície da fratura com as marcas características *compression curl* (CC) *mirror* (M) e *hackle lines* (HL). A) ZE, B) ZCA, C) ZMAX e D) ZYZ.

Figura 9 – Imagens de MEV da superfície da fratura em aumento de 200x com as marcas *mirror* (M) e *hackle lines* (HL). Os círculos amarelos indicam poros e defeitos. A) ZE, B) ZCA, C) ZMAX e D) ZYZ.

5.2.2 Análise fractográfica quantitativa

A tabela 6 apresenta os valores médios do tamanho estimado do defeito crítico (c) baseado nos princípios da fractografia quantitativa (Equação 4 – página 36), a tensão de fratura (σ_f) e os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) obtidos através da equação 3 (página 36). O gráfico 5 apresenta a relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da resistência à flexão em três pontos (σ_f) através do gráfico de dispersão obtidos pelo coeficiente de relação de Pearson em que $p < 0,0001$ e $r = -,9539$. O valor de r quando apresentado com valor negativo mostra que existe uma relação inversa entre os fatores analisados. O gráfico 6 apresenta a relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da tenacidade à fratura (K_{IC}) para um $p < 0,0001$ e $r = -,8989$. A relação entre a tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão em três pontos (σ_f) pode ser observada no gráfico 7 em que $p < 0,0001$ e $r = ,9868$ e portanto com uma relação direta entre os dois fatores.

Tabela 6 – Valores de resistência flexural (σ_f), tamanho do defeito crítico (c), de tenacidade à fratura (K_{IC}), desvio padrão (DV) da tenacidade à fratura e seu respectivo coeficiente de variação (CV). (n=5).

GRUPO	σ_f (MPa)	c (μ m)	K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	DV	CV (%)
ZE	909,1	23,6	5,4a	0,50	9,2%
ZCA	684,2	26,6	4,3b	0,38	8,7%
ZMAX	826,2	23,2	5,0ab	0,42	8,3%
ZYZ	1.045,0	20,8	5,9a	0,25	4,2%

Gráfico 5 – Relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da resistência à flexão em três pontos (σ_f).

Gráfico 6 – Relação entre o tamanho do defeito crítico (c) em função da tenacidade à fratura (K_{IC}).

Gráfico 7 – Relação entre tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão em três pontos (σ_f).

5.3 ESPECTROSCOPIA MICRO RAMAN

Os picos utilizados neste estudo correspondem às principais bandas relatadas na literatura para cada fase cristalina da Y-TZP (SEKULIC et al., 1997; DJURADO; BOUVIER; LUCAZEAU, 2000; WITKE et al., 2001). Os picos mais proeminentes encontrados para cada grupo estão apresentados no gráfico 8 e detalhados na tabela 7. Para o grupo ZE foram encontrados os picos referentes às bandas ~ 177 , 258 , 326 , 381 , 467 e 637 cm^{-1} e para ZCA ~ 184 , 258 , 318 , 384 , 462 e 638 cm^{-1} . O grupo ZMAX apresentou ~ 179 , 258 , 320 , 466 e 640 cm^{-1} e o grupo ZYZ ~ 185 , 258 , 320 , 385 , 464 e 640 cm^{-1} . Os picos mais fortes em ~ 256 , 320 , 466 e 637 cm^{-1} caracterizam a fase cristalina tetragonal (LI et al. 2003; WITKE et al., 2001) e em ~ 177 , 185 e 382 cm^{-1} caracterizam a fase monoclinica (SEKULIC et al., 1997; WITKE et al., 2001). Todos os grupos estudados apresentaram bandas características das fases tetragonal (T) e monoclinica (M), sendo que a região de varredura (c), localizada mais próxima à origem da fratura, que apresentou as bandas referentes a estrutura cristalina monoclinica, sugerindo que houve transformação de fase ($t \rightarrow m$) nessa região.

Gráfico 8 – Picos Raman para cada grupo analisado. Cada linha representa a área de leitura sendo (a) região mais distante da origem da fratura, (b) região intermediária e (c) região do início da fratura.

Tabela 7 – Bandas características relacionadas às fases cristalinas tetragonal (T) (LI et al. 2003; WITKE et al., 2001) e monoclínica (M) (SEKULIC et al., 1997; WITKE et al., 2001) já relatadas na literatura. Picos das bandas encontradas para os grupos ZE, ZCA, ZMAX e ZYZ na linha de varredura (c) próxima à origem da fratura.

Bandas relacionadas (cm ⁻¹)		ZE	ZCA	ZMAX	ZYZ
TETRAGONAL (T)	~256	~258	~258	~258	~258
	~320	~326	~318	~320	~320
	~466	~467	~462	~466	~464
	~637	~637	~638	~640	~640
MONOCLÍNICA (M)	~177	~177	----	~179	~185
	~185	----	~184	----	----
	~382	~381	~384	----	~385

6 Discussão

6 DISCUSSÃO

A grande vantagem de se produzir blocos de Y-TZP é poder controlar alguns fatores como o método de processamento utilizado que provavelmente exerce diferentes tipos e graus de danos na superfície do material e tem influência no tamanho e orientação dos grãos (RUIZ; READEY, 1996; YILMAZ; AYDIN; GUL, 2007; ABOUSHELIB; WANG, 2010), assim como a quantidade inserida de alguns componentes como o óxido estabilizante. Todos esses elementos podem ter influência direta na porosidade e estabilidade da estrutura cristalina da Y-TZP resultando em diferentes valores de resistência flexural (DENRY; KELLY, 2008; DELLA BONNA, 2009).

A Y-TZP experimental (ZE) foi idealizada para se obter um material com composição de 94,70% de dióxido de zircônio e háfnio ($\text{Zr}(\text{Hf})\text{O}_2$), 5,25% de óxido de ítrio (Y_2O_3), 0,02% de óxido de silício (SiO_2), 0,01% de óxido de ferro (Fe_2O_3), 0,01% de óxido de sódio (Na_2O), 0,02% de Cloro (Cl) e 0,01% de dióxido de titânio (TiO_2), conformados através de prensagem isostática e pré-sinterizados. Com estes cuidados, os valores médios de σ_f foram similares aos valores usualmente reportados na literatura, entre 700 e 1200 MPa (PICONI; MACCAURO, 1999; TINSCHERT et al., 2000; GUAZZATO et al., 2004; TEIXEIRA et al., 2007). Além disso, em comparação com as outras Y-TZPs, ZE diferiu apenas de ZCA, que por sua vez apresentou o menor valor médio de σ_f com diferença para todos os outros grupos, porém similar aos valores para ensaios de flexão de três pontos de outras Y-TZP já estudadas (SIARANPI et al., 2012; QEBLAWI et al., 2010). Valores médios de 1500 MPa obtidos por meio do teste de flexão de três pontos foi obtido quando a fresagem dos espécimes foi realizada após total sinterização da Y-TZP (OILO et al., 2008).

Para a realização do ensaio de flexão em três pontos utilizam-se aparatos mais simples que para os ensaios de 4 pontos e biaxial e, portanto apresentam a vantagem de uma execução mais fácil e controlada além de se adaptarem facilmente em testes em que se investiga a tenacidade à fratura (ASTM C-1161, 2003). Por possuírem a área exposta do espécime menor é provável que apresentem valores de resistência flexural maior que os demais ensaios (ASTM C-1161, 2003; RODRIGUES et al., 2008). Portanto quando se compara valores de resistência flexural, o método de ensaio utilizado é um ponto relevante, pois dependendo do tipo de teste escolhido, valores distintos poderão ser encontrados e isso deve ser considerado.

Segundo a ISO 6872 (2008) o valor mínimo de resistência flexural para infraestruturas cerâmicas de até três elementos que envolvem a região posterior deve ser de 500MPa. Quando

os valores ultrapassam o valor de 800MPa podem ser indicadas como infraestrutura de PPFs de quatro ou mais elementos. No presente estudo todas as quatro Y-TZPs apresentaram valores médios superiores a 500MPa. Com exceção da ZCA, todas as outras apresentaram valores acima de 860MPa. Porém, embora possa ser insinuado que um material com maior resistência flexural experimentaria menos falhas mecânicas, não se pode assumir de forma segura que a Y-TZP com maior valor de resistência flexural teria maior durabilidade, pois uma restauração indireta cimentada é submetida à muitas outras variáveis não consideradas neste estudo *in vitro*.

Outros fatores importantes que afetam a resistência flexural da Y-TZP incluem a prensagem e a pré-sinterização do pó para produzir os blocos (SIARAMPI et al., 2012). Estes são essenciais para se alcançar a densidade e contração ideal além da eliminação de vazios internos que podem ser o sítio de iniciação da fratura. As cerâmicas investigadas nesse estudo são produzidas por meio de prensagem isostática a frio que resultam em uma cerâmica mais densa e homogênea do que por prensagem uniaxial (PASHCHENKO et al., 1995). No entanto o processo de sinterização é um fator extremamente importante na resistência porque determina o tamanho final dos cristais da cerâmica (CASELLAS et al., 2001; MATSUI et al., 2003). Cristais com tamanho menor de 1 μ m (HEUER et al, 1982) possuem a transformação espontânea de fase tetragonal para monoclinica ($t \rightarrow m$) facilitada nas Y-TZP, enquanto em grãos muito pequenos abaixo do tamanho crítico (0,2 μ m) são associadas a uma taxa menor de transformação de fase (GARVIE; NICHOLSON, 1972). Além disso, a sinterização também é responsável pela homogeneidade do material contribuindo para o aumento da tenacidade por transformação e por consequência o aumento da resistência do material (COTTOM; MAYO, 1996).

A usinagem de infraestruturas realizada por CAD/CAM induz a formação de várias microtrincas na superfície da Y-TZP, e que, futuramente, podem se tornar a origem da fratura (SIARAMPI et al., 2012). No presente estudo todos os espécimes foram cortados através de um disco diamantado que também pode ter gerado microtrincas na superfície, porém a origem da fratura foi localizada na superfície devido à configuração dos espécimes e do ensaio de flexão escolhido. As quatro arestas de comprimento de cada espécime foi uniformemente chanfrada a 45° (ASTM 1161, 2003), por meio de um dispositivo desenvolvido para essa finalidade. As arestas têm como o objetivo minimizar o acúmulo de tensões em áreas com ângulo vivo, que poderia induzir o início da fratura nessa região (DELLA BONA, 2009). Além disso, os espécimes não foram submetidos ao procedimento de desgaste após a sinterização, pois devido à alta temperatura de usinagem e a porcentagem de transformação de

fase induzida, esse procedimento poderia ser deletério para a resistência do material (LUTHARDT et al., 2002; GUAZZATO et al., 2005; KIM et al., 2010). Em contrapartida, outros estudos mostram que as tensões de compressão induzidas na superfície pela transformação de fase ($t \rightarrow m$) podem resultar em valores de resistência maiores (KOSMAC et al., 1999; DEVILLE; CHEVALIER; GREMILLARD, 2006).

A análise de Weibull foi utilizada para descrever a variação dos valores de resistência encontrados ou a assimetria na distribuição desses valores como resultado de defeitos intrínsecos da microestrutura (RITTER, 1995). Essa análise é particularmente necessária para os materiais que exibem modo de fratura frível (MCCABE; CARRICK, 1986). Os valores de m das cerâmicas estudadas variaram entre 6,45 e 10 e não apresentaram diferença estatística como observado no gráfico 3 (página 57). Valores de m muito próximos como os encontrados nos grupos ZE, ZMAX e ZYZ indicam uma dispersão de dados semelhantes e, portanto a estimativa de confiabilidade para essas cerâmicas provavelmente também seja muito similar. Os valores de m encontrados estão de acordo com os valores já relatados na literatura entre 5 e 13 (KOSMAC et al., 1999; CHONG et al., 2002; YILMAZ et al., 2007; BELLI et al., 2012; SILVA et al., 2012). Um valor mais baixo de m pode indicar maior variabilidade do tamanho da população de defeitos presentes e, consequentemente, menor confiabilidade sob condições clínicas (SIARAMPI et al., 2012). Essa associação entre o valor de m e o aumento de defeitos na superfície fraturada foi encontrada nesse estudo apenas para o grupo ZCA que apresentou o valor de m de 6,76 (menor) e maior número de falhas observadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV) (figura 9 – página 61). Procedimentos de sinterização e refrigeração, tratamentos de superfície assim como pequenos ajustes clínicos podem produzir defeitos estruturais que afetam negativamente a confiabilidade em longo prazo do desempenho dos materiais (TINSCHERT et al., 2000; LI et al., 2003; BASU, 2005). Esses fatores podem influenciar no tamanho e distribuição dos defeitos e, por consequência, no valor do módulo de Weibull, pois o mesmo possui relação com o volume e o processamento dos espécimes, assim como com o acabamento da superfície e o ambiente em que o ensaio foi realizado (DELLA BONNA, 2009).

A resistência à fratura quando se analisa a probabilidade de falha em 63,25% é descrita pelo valor de σ_0 e obtido por meio da análise de Weibull. Para cada grupo estudado, os valores encontrados estão apresentados na tabela 5 (página 56). O grupo ZYZ apresentou o maior de σ_0 (1054,1MPa) com diferença apenas para o grupo ZCA (651,1MPa). Quando os grupos apresentam valores similares de resistência característica como no caso dos grupos ZE,

ZMAX e ZYZ deve-se avaliar o valor de m de cada um, pois a análise dos dois parâmetros em conjunto que apresenta um prognóstico mais confiável para aplicação clínica.

A análise fractográfica qualitativa da topografia da superfície fraturada permite a identificação da origem da falha e sua propagação, além da presença de porosidades e inclusões (SCHERRER et al., 2006). Poros e defeitos da subsuperfície são facilmente detectados (LUDHARDT et al., 2004) e no presente estudo a observação em MEV mostrou maior quantidade de poros para o grupo ZCA (figura 9, página 61) o que pode justificar o menor valor de resistência flexural obtido para esse grupo, sendo um resultado coerente com a mecânica da fratura. A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência à flexão pelos poros reduzirem a área de seção reta através da qual uma carga é aplicada e também por atuarem como concentradores de tensões (CALLISTER, 2002). Yoshimura et al. (2007) observaram em seu estudo que, aumentando a temperatura de sinterização, as amostras apresentavam uma diminuição da densidade e aumento da porosidade e defeitos aparente, principalmente nas amostras sinterizadas à 1700°C o que poderia ter relação também com a presença de microtrincas superficiais. No presente estudo, todas as Y-TZPs seguiram o protocolo de sinterização sugerido pelo fabricante e em nenhuma delas ultrapassou a temperatura de 1530°. Uma hipótese seria que a maior quantidade de poros e defeitos observados para o grupo ZCA tenha alguma relação com a temperatura e tempo de pré-sinterização, fatores este que não podemos controlar em blocos comercialmente disponíveis.

Algumas marcas características deixadas na superfície fraturada são importantes para entender parte e, dependendo do contexto, toda a história de como ocorreu uma falha clínica (SCHERRER et al., 2006). Porém, a dificuldade de se detectar algumas dessas marcas e a origem da falha pode aumentar com a maior quantidade de conteúdo cristalino das cerâmicas como a Y-TZP e pelo tamanho e orientação dos grãos (SCHERRER et al., 2006; OILO; TVINNEREIM; GJERDET, 2009). Em todas as Y-TZPs deste estudo foram identificadas as marcas *compression curl*, *hackle lines* e a região *mirror*, porém não foi possível observar outras marcas características como *twist hackles* e *arrest lines*. Neste estudo *in vitro* a origem da falha foi identificada com maior facilidade, uma vez que sua localização já era prevista considerando que o ponto médio inferior do espécime submetido às forças de tração durante a flexão seria a região inicial da fratura. Já em análise fractográfica de falha clínica a investigação é mais complexa e geralmente suspeita-se de falhas no conector das PPFs, por existir um ponto de alta concentração de tensão nessa região (TASKONAK et al., 2008; DITTMER et al., 2009).

A análise fractográfica quantitativa possibilitou observar que o tamanho do defeito crítico foi similar entre as Y-TZPs estudadas (20,83 a 26,64 μm), o que indica que além do fato dos blocos serem pré-fabricados por prensagem isostática, o que significa dizer que podem apresentar microestrutura mais uniforme e menor tamanho de poros (APHOLT et al., 2001), a metodologia padronizada para a confecção dos espécimes teve também influência na uniformidade do tamanho do defeito crítico. Os valores de tenacidade à fratura baseado no tamanho do defeito crítico variaram entre 4,37 e 5,92 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e estão de acordo com os valores já reportados na literatura que variam de 4 a 9,4 $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ (GUAZZATO et al., 2004; TINSCHERT et al., 2007; YILMAZ et al., 2007; MANAWI et al., 2012; XIAO et al., 2012). Esse intervalo de valores encontrados pode ser justificado pelas várias metodologias utilizadas para se determinar os valores de tenacidade à fratura, sendo as mais comuns as que utilizam indentadores como *Indentation Fracture* (IF), *Indentation Strength* (IS) e *Surface Crack in Flexure* (SCF) ou entalhes produzidos na superfície como *Chevron Notched Beam* (CNB) *Single Edge Notched Beam* (SENB) e *Single Edge V-Notched Beam* (SEVNB). O presente estudo utilizou uma metodologia semelhante ao ensaio SCF em que a tenacidade à fratura é estimada com os valores de carga máxima de fratura e tamanho do defeito crítico (c) (SCHERRER et al., 1999). A diferença para a metodologia utilizada é que o defeito crítico teve origem em falhas naturais do material e não produzida através de um indentador como no ensaio SCF. Outra diferença é que se utiliza o valor de resistência flexural ao invés de força máxima inserida na equação 3 (página 36). A precisão da estimativa do valor de tenacidade nesse caso está diretamente relacionada com a microestrutura do material e depende da experiência do examinador (SCHERRER et al., 1999). O coeficiente de variação para todos os grupos variaram entre 4,2 e 9,2% e é similar aos encontrados na literatura (QUINN et al., 1994; SCHERRER et al., 1999) portanto, os valores encontrados apresentam-se consistentes e reprodutíveis. Outro fator relevante é que a determinação do tamanho do defeito crítico não exerce excessiva influência no valor de tenacidade à fratura (SCHERRER et al., 1999). A relação entre o tamanho do defeito crítico (c), resistência flexural (σ_f) e tenacidade à fratura (K_{IC}) está demonstrada nos gráficos 5, 6 e 7 (páginas 63 e 64). Houve relação inversa entre c e σ_f , considerando-se que quanto maior o tamanho do defeito que iniciou a fratura, menor a resistência flexural do espécime. A mesma relação foi encontrada para c e K_{IC} mostrando que o tamanho do defeito crítico tem influência no valor de tenacidade à fratura do material. Da mesma forma que em um estudo de Cesar et al. (2006), encontrou-se uma relação direta entre σ_f e K_{IC} , sendo que quanto maior o valor de resistência flexural maior também o valor de tenacidade à fratura.

Quanto à composição, tem sido documentado que as propriedades de materiais sinterizados são dependentes das propriedades do pó como matéria-prima (SINGH et al., 1996; LUO; ADAK; STEVENS, 1998). Variáveis como a quantidade de óxido de ítrio (Y_2O_3) pode determinar o grau de homogeneidade, o tamanho de partícula e os teores de impurezas no pó (SIARAMPI et al., 2012). A utilização de vários óxidos metálicos, como aditivos na Y-TZP tem se mostrado favorável na melhoria da densificação da cerâmica sinterizada (YANG et al., 2004). No entanto, estes aditivos podem interferir nas propriedades mecânicas dependendo da quantidade utilizada. A composição da ZE difere das demais pela presença do óxido de titânio (TiO_2), cloro (Cl), óxido de ferro (Fe_2O_3) e óxido de sódio (Na_2O_3). A quantidade desses elementos variaram em 0,010 a 0,020% em volume e pela pouca representatividade não interferiram negativamente nos resultados de resistência flexural e tenacidade à fratura.

As bandas encontradas por meio da espectroscopia Micro Raman são um conjunto de números de ondas, sendo um deles principal e que faz referência a um pico da banda. Neste estudo, para todos os grupos, foram identificados os números de ondas principais de cada pico referente à estrutura cristalina tetragonal/cúbica e monoclinica (gráfico 8 – página 65). De acordo com a literatura, (SEKULIC et al., 1997; DJURADO; BOUVIER; LUCAZEAU, 2000; WITKE et al., 2001; LI et al., 2003) é possível identificar as três fases cristalinas principais (monoclinica, tetragonal e cúbica) porque elas exibem as mudanças que ocorrem nos ângulos e comprimentos das moléculas na mudança de fase (DJURADO; DESSEMOND; ROUX, 2000; CASELLAS et al., 2001; DURAND et al., 2012). Os picos mais fortes em $\sim 256, 320, 466$ e 637 cm^{-1} caracterizam a fase cristalina tetragonal (LI et al., 2003; WITKE et al., 2001). A fase cúbica apresenta os mesmos picos da tetragonal com uma pequena variação no pico $\sim 630\text{ cm}^{-1}$ (PITTAYACHAWAN et al., 2007). Os picos mais fortes em $\sim 177, 185$ e 383 cm^{-1} caracterizam a fase monoclinica (PITTAYACHAWAN et al., 2007). Apesar de todas Y-TZP estudadas serem estabilizadas com óxido de Ítrio (Y_2O_3) na fase tetragonal, tensões geradas durante o corte, acabamento e pela própria fratura do espécime induziram à transformação de fase para monoclinica na tentativa de conter a propagação de uma microtrinca através de sua enucleação (*microcrack toughening*). Portanto, era esperado se observar picos de fase monoclinica principalmente na região mais próxima da origem da falha representada pela linha c no gráfico 8 (página 65) em que houve maior concentração de forças de tração. A pequena variação observada no valor dos números de onda dos picos principais encontrados em relação aos relatados na literatura pode ser justificada pela presença de diferentes estabilizadores químicos (DJURADO; DESSEMOND; ROUX, 2000; CASELLA

et al., 2001) e/ou pelo próprio tamanho dos cristais (DJURADO; DESSEMOND; ROUX, 2000) que podem ter gerado alguma interferência na vibração.

As fases tetragonal e cúbica estão sempre presentes na 3Y-TZP (3% mol de Ítria) em diferentes proporções (MATSUI et al., 2003, CHEVALIER; DEVILLE; MÜNCH, 2004). A predominância de fase tetragonal na Y-TZP é de extrema importância, pois o mecanismo principal de tenacificação deste material é a transformação da fase tetragonal para monoclinica (STEVENS, 1981). A quantidade de fase de cúbica presente afeta a durabilidade da Y-TZP já que o óxido de ítrio migra para a área de contorno do grão de fase cúbica (MATSUI et al., 2003) ficando em menor quantidade na fase tetragonal (CHEVALIER; DEVILLE; MÜNCH, 2004) e com isso a estabilidade da Y-TZP diminui (LAZAR; BOTTINO; ÖZCAN, 2008).

Embora todas as Y-TZP sejam produzidas com a composição e microestrutura similar, diferenças entre elas podem ocorrer dependendo de vários fatores como a qualidade do pó utilizado como matéria-prima (LI et al., 2003; YANG et al., 2004), quantidade de estabilizadores e agentes aglutinantes, o tamanho do grão, porosidade, tipo de prensagem, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento (BASU, 2005) que podem afetar significativamente algumas características e propriedades do produto final como a resistência, confiabilidade, degradação e adaptação marginal. Portanto a análise da probabilidade de falha em conjunto com as propriedades mecânicas e da sua microestrutura permite sugerir que a presença de defeitos e porosidade além de todas as outras imperfeições advindas da manufatura, ou de procedimentos laboratoriais, pode ser determinante para o sucesso de um material como a Y-TZP.

7 Conclusões

7 CONCLUSÕES

Baseado nos resultados encontrados, conclui-se que:

1. A Y-TZP experimental apresentou valores de resistência flexural adequados e similares aos encontrados na literatura;
 2. A Y-TZP ZCA apresentou os menores valores de resistência flexural assim como a maior quantidade de defeitos observados por análise fractográfica;
 3. Os valores de módulo de Weibull (m) foram semelhantes entre si, sendo que a Y-TZP ZMAX apresentou os maiores valores numéricos e portanto uma maior confiabilidade dos resultados encontrados;
 4. O tamanho do defeito crítico de todos os grupos estudados foram semelhantes indicando que a metodologia utilizada foi padronizada para todos os grupos;
 5. Houve uma relação inversa entre o tamanho do defeito crítico (c) e os valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão em três pontos (σ_f). E uma relação direta entre tenacidade à fratura (K_{IC}) e resistência à flexão;
 6. A presença das fases cristalinas monoclinica na área da origem da fratura, indica que a região submetida a maior tensão induziu a transformação de fase aumentando a tenacidade à fratura;
 7. As características microestruturais tem relação com o comportamento mecânico das Y-TZP;
 8. A composição e processamento da Y-TZP experimental não acarretou em comportamento mecânico diferente das demais Y-TZPs estudadas.
-

Referências

REFERÊNCIAS

Aboushelib MN, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Evaluation of a high fracture toughness composite ceramic for dental applications. *J Prosthodont*. 2008 Oct;17(7):538-44.

Aboushelib MN, Wang H. Effect of surface treatment on flexural strength of zirconia bars. *J Prosthet Dent* 2010;104:98-104

American Society for Testing and Materials. C 1161-02c, Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature; 2003.

American Society for Testing and Materials. C 1322-05b, Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics; 2010.

American Society for Testing and Materials. C 1678-09, Standard Practice for Fractographic Analysis of Fracture Mirror Sizes in Ceramics and Glasses; 2009.

Apholt W, Bindl A, Luthy H, Mormann WH. Flexural strength of Cerec 2 machined and jointed InCeram-Alumina and InCeram-Zirconia bars. *Dent Mater*. 2001 May;17(3):260-7.

Basu B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. *Int Mater Rev* 2005;50:239-56.

Belli R, Frankenberger R, Appelt A, Schmitt J, Baratieri LN, Greil P, et al. Thermal-induced residual stresses affect the lifetime of zirconia-veneer crowns. *Dent Mater*. 2012 Dec 19.

Blatz MB. Cementation of zirconium-oxide ceramic restorations. *Pract Proced Aesthet Dent*. 2004 Jan-Feb;16(1):14.

Burger W, Richter HG, Piconi C, Vatteroni R, Cittadini A, Boccacari M. New Y-TZP powders for medical grade zirconia. *J Mater Sci Mater Med*. 1997;8:113-8.

Callister Jr WD. Ciência e engenharia de materiais: uma introdução. 5ed. Rio de Janeiro: LTC Livros Técnicos e Científicos Editora S.A.; 2002.

Casellas D, Feder A, Llanes L, Anglada M. Fracture toughness and mechanical strength of Y-TZP/PSZ ceramics. *Scr Mater* 2001;45:213-20.

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.

Chevalier J, Deville S, Munch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*. 2004 Nov;25(24):5539-45.

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

Chong KH, Chai J, Takahashi Y, Wozniak W. Flexural strength of In-Ceram alumina and In-Ceram zirconia core materials. *Int J Prosthodont*. 2002 Mar-Apr;15(2):183-8.

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

Cottom BA, Mayo MJ. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO_2 -3mol% Y_2O_3 determined by Vickers indentation. *Scripta Mater*. 1996;34:809-14.

Della Bona A. Adesão às cerâmicas: evidência científica para uso clínico. 1ª ed. São Paulo: Artes Médicas; 2009

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

Della Bona A, Donassollo TA, Demarco FF, Barrett AA, Mecholsky JJ, Jr. Characterization and surface treatment effects on topography of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced ceramic. *Dent Mater*. 2007 Jun;23(6):769-75.

Della Bona A, Van Noort R. Shear vs. tensile bond strength of resin composite bonded to ceramic. *J Dent Res*. 1995 Sep;74(9):1591-6.

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

Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006 Apr;27(10):2186-92.

Dittmer MP, Kohorst P, Borchers L, Stiesch-Scholz M. Finite element analysis of a four-unit all-ceramic fixed partial denture. *Acta Biomater.* 2009 May;5(4):1349-55.

Djurado E, Bouvier P, Lucazeau G. Crystallite size effect on the tetragonal-monoclinic transition of undoped nanocrystalline zirconia studied by XRD and Raman Spectrometry. *J Solid State Chem* 2000;149:399–407.

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

Ferrario VF, Sforza C, Zanotti G, Tartaglia GM. Maximal bite forces in healthy young adults as predicted by surface electromyography. *J Dent* 2004;32:451-7.

Fischer H, Dautzenberg G, Marx R. Nondestructive estimation of the strength of dental ceramic materials. *Dent Mater.* 2001 Jul;17(4):289-95.

Fréchette VD. Failure analysis of brittle materials. *Advance in Ceramics.* Westerville, OH: American Ceramic Society; 1990.

Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic Steel. *Nature.* 1975;258:703-4.

Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc.* 1972;55:303-5

German, RM. *Sintering Theory and Practice.* Wiley;1996. 550p.

Gibbs CH, Lundeen HC, Mahan PE, Fujimoto J. Chewing movements in relation to border movements at the first molar. *J Prosthet Dent* 1981;46:308-22.

Giordano R, 2nd. A comparison of all-ceramic restorative systems: Part 2. *Gen Dent.* 2000 Jan-Feb;48(1):38-40,3-5.

Griffith AA. The phenomena of rupture and flow in solids. *Philos Trans R Soc.* 1920;221:163-98

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.

Guazzato M, Quach L, Albakry M, Swain MV. Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. *J Dent*. 2005 Jan;33(1):9-18.

Gogotsi GA. Fracture toughness of ceramics and ceramic composites. *Ceram Inter*. 2003;29:777-784

Hannink RHJ, Kelly PM, Muddle BC. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. *J Am Ceram Soc*. 2000;83(3):461-87.

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

Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. *J Prosthet Dent*. 2002 Jul;88(1):4-9.

Heuer AH, Claussen N, Kriven WM, Ruhle M. Stability of tetragonal ZrO₂ particles in ceramic matrices. *J Am Ceram Soc*. 1982;65:642-50.

Heuer AH, Lange FF, Swain MV, Evans AG. Transformation toughening: an overview. *J Am Ceram Soc*. 1986;69:i-iv.

Hu X, Wittmann F. Size effect on toughness induced by crack close to free surface. *Engin Fract Mech*. 2000;65:209-21.

International Organization for Standardization. 6872 Dentistry – Ceramic Materials. In;2008.

Irwin GR. Analysis of stresses and strains near the ends of a crack traversing a plate. *J Appl Mech*. 1957;24:361-64.

Ishigame M, Sakurai T. Temperature dependence of the Raman spectra of ZrO₂. *J Am Ceram Soc* 1977;60:367-9.

Kailer A, Nickel KG, Gogotsi YG. Raman microspectroscopy of nanocrystalline and amorphous phases in hardness indentations. *J Raman Spectrosc* 1999;30:939-46.

Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent*. 1999 Jun;81(6):652-61.

Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater.* 1995 Mar;11(2):103-10.

Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. *Aust Dent J.* 2011 Jun;56 Suppl 1:84-96

Kelly JR, Campbell SD, Bowen HK. Fracture-surface analysis of dental ceramics. *J Prosthet Dent.* 1989 Nov;62(5):536-41.

Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):289-98.

Keough BE, Kay HB, Sager RD, Keen E. Clinical performance of scientifically designed, hot isostatic-pressed (HIP'd) zirconia cores in a bilayered all-ceramic system. *Compend Contin Educ Dent.* 2011 Jul-Aug;32(6):58-68.

Kingery WD, Bowen HK, Uhlmann DR. *Introduction to ceramics.* 2nd ed. New York: John Wiley & Sons, 1976:768-814.

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

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ solid electrolyte after aging. *Solid State Ionics.* 1981;4:489-95.

Kohorst P, Brinkmann H, Li J, Borchers L, Stiesch M. Marginal accuracy of four-unit zirconia fixed dental prostheses fabricated using different computer-aided design/computer-aided manufacturing systems. *Eur J Oral Sci.* 2009 Jun;117(3):319-25.

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

Kosmac T, Oblak C, Jevnikar P, Funduk N, Marion L. The effect of surface grinding and sandblasting on flexural strength and reliability of Y-TZP zirconia ceramic. *Dent Mater.* 1999 Nov;15(6):426-33.

Lawson S. Environmental degradation of zirconia ceramics. *J Eur Ceram Soc.* 1995;15(6):485-502

Lazar DR, Bottino MC, Ozcan M, Valandro LF, Amaral R, Ussui V, et al. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: a comparative study with three commercial dental ceramics. *Dent Mater*. 2008 Dec;24(12):1676-85.

Li J, Tang Z, Zhang Z, Luo S. Study of factors influencing the microstructure and phase content of ultrafine Y-TZP. *Mater Sci Eng B* 2003;99:321-4.

Liu SY, Chen IW. Fatigue of yttria-stabilized zirconia. I. Fatigue damage, fracture origins, and lifetime prediction, *J Am Ceram Soc* 1991;74:1197-205.

Lohbauer U, Amberger G, Quinn GD, Scherrer SS. Fractographic analysis of a dental zirconia framework: a case study on design issues. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2010 Nov;3(8):623-9.

Luo J, Adak S, Stevens R. Microstructure evolution and grain growth in the sintering of 3Y-TZP ceramics. *J Mater Sci*. 1998 33:5301-9.

Luthardt RG, Holzhuter M, Sandkuhl O, Herold V, Schnapp JD, Kuhlisch E, et al. Reliability and properties of ground Y-TZP-zirconia ceramics. *J Dent Res*. 2002 Jul;81(7):487-91.

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

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

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

Marx R, Jungwirth F, Walter PO. Threshold intensity factors as lower boundaries for crack propagation in ceramics. *Biomed Eng Online*. 2004 Nov 17;3(1):41.

Matsui K, Horikoshi H, Ohmichi N, Ohgai M, Yoshida H, Ikuara Y. Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. *J Am Ceram Soc* 2003;86:1401-8.

Mecholsky JJ, Jr. Fractography: determining the sites of fracture initiation. *Dent Mater*. 1995a Mar;11(2):113-6.

Mecholsky JJ, Jr. Fracture mechanics principles. *Dent Mater*. 1995b Mar;11(2):111-2.

Meyenberg KH, Luthy H, Scharer P. Zirconia posts: a new all-ceramic concept for nonvital abutment teeth. *J Esthet Dent*. 1995;7(2):73-80.

McCabe JF, Carrick TE. A statistical approach to the mechanical testing of dental materials. *Dent Mater* 1986;2:139-42.

Munoz Tabares JA, Anglada MJ. Quantitative analysis of monoclinic phase in 3Y-TZP by Raman spectroscopy. *J Am Ceram Soc* 2010;93:1790–5.

Nishigawa K, Bando E, Nakano M. Quantitative study of bite force during sleep associated bruxism. *J Oral Rehabil*. 2001 May;28(5):485-91.

Oilo M, Tvinnereim HM, Gjerdet NR. Qualitative and quantitative fracture analyses of high-strength ceramics. *Eur J Oral Sci*. 2009 Apr;117(2):187-93.

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

Okiyama S, Ikebe K, Nokubi T. Association between masticatory performance and maximal occlusal force in young men. *J Oral Rehabil* 2003;30:278-82.

Pagani C, Miranda CB, Bottino MC. [Relative fracture toughness of different dental ceramics]. *J Appl Oral Sci*. 2003 Mar;11(1):69-75.

Pashchenko VP, Nesterov AM, Brovkina GT, Mikhailenko GP, Klochai IF, Lisovskii AM. Influence of the forming process and sintering conditions on the structure and properties of powder ferrite materials. *Powder Metall Met Ceram*. 1995;33:620-2.

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

Pittayachawan P, McDonald A, Young A, Knowles JC. Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater* 2009;88:366–77

Qeblawi DM, Munoz CA, Brewer JD, Monaco EA, Jr. The effect of zirconia surface treatment on flexural strength and shear bond strength to a resin cement. *J Prosthet Dent*. Apr;103(4):210-20.

Quinn GD. Fractography of ceramics and glasses. Washington: National Institute of Standards and Technology; 2007.

Quinn GD, Eichler J, Eisele U, Rödel J. Fracture Mirrors in Nanoscale 3Y-TZP. *J Am Ceram Soc.* 2004;87(3):513-16.

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

Quinn JB, Quinn GD, Kelly JR, Scherrer SS. Fractographic analyses of three ceramic whole crown restoration failures. *Dent Mater.* 2005 Oct;21(10):920-9

Raigrodski AJ. Contemporary materials and technologies for all-ceramic fixed partial dentures: a review of the literature. *J Prosthet Dent.* 2004 Dec;92(6):557-62.

Raigrodski AJ, Chiche GJ. The safety and efficacy of anterior ceramic fixed partial dentures: A review of the literature. *J Prosthet Dent.* 2001 Nov;86(5):520-5.

Raigrodski AJ, Chiche GJ, Potiket N, Hochstedler JL, Mohamed SE, Billiot S, et al. The efficacy of posterior three-unit zirconium-oxide-based ceramic fixed partial dental prostheses: a prospective clinical pilot study. *J Prosthet Dent.* 2006 Oct;96(4):237-44.

Raigrodski AJ, Yu A, Chiche GJ, Hochstedler JL, Mancl LA, Mohamed SE. Clinical efficacy of veneered zirconium dioxide-based posterior partial fixed dental prostheses: five-year results. *J Prosthet Dent.* 2012 Oct;108(4):214-22.

Randall PN. Plain strain crack toughness testing of high strength metallic materials. In: Jr BWF, E SJ, editors. ASTM STP 410. Philadelphia: American Society for Testing and Materials; 1966:88-126.

Reed JS. Principles of Ceramic Processing. Wiley e Sons; 1995. 658p.

Reich S, Wichmann M, Nkenke E, Proeschel P. Clinical fit of all-ceramic three-unit fixed partial dentures, generated with three different CAD/CAM systems. *Eur J Oral Sci.* 2005 Apr;113(2):174-9.

Ritter JE. Critique of test methods for lifetime predictions. *Dent Mater.* 1995 Mar;11(2):147-51.

Rodrigues SA, Jr., Ferracane JL, Della Bona A. Flexural strength and Weibull analysis of a microhybrid and a nanofill composite evaluated by 3- and 4-point bending tests. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):426-31.

Ruiz L, Readey MJ. Effect of heat-treatment on grain size, phase assemblage and mechanical properties of 3 mol% Y-TZP. *J Am Ceram Soc.* 1996;79:2331-40.

Scarano A, Piattelli M, Caputi S, Favero GA, Piattelli A. Bacterial adhesion on commercially pure titanium and zirconium oxide disks: an in vivo human study. *J Periodontol.* 2004 Feb;75(2):292-6.

Scherrer SS, Quinn GD, Quinn JB. Fractographic failure analysis of a Procera AllCeram crown using stereo and scanning electron microscopy. *Dent Mater.* 2008 Aug;24(8):1107-13.

Scherrer SS, Quinn JB, Quinn GD, Kelly JR. Failure analysis of ceramic clinical cases using qualitative fractography. *Int J Prosthodont.* 2006 Mar-Apr;19(2):185-92.

Scherrer SS, Quinn JB, Quinn GD, Wiskott HW. Fractographic ceramic failure analysis using the replica technique. *Dent Mater.* 2007 Nov;23(11):1397-404.

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

Sekulic A, Furic K, Tonejc A, Tonejc AM, Stubicar M. Determination of the monoclinic, tetragonal and cubic phases in mechanically alloyed ZrO_2 - Y_2O_3 and ZrO_2 - CoO powder mixtures by Raman spectroscopy. *J Mater Sci Lett.* 1997 16:260-2.

Siarampi E, Kontonasaki E, Papadopoulou L, Kantiranis N, Zorba T, Paraskevopoulos KM, et al. Flexural strength and the probability of failure of cold isostatic pressed zirconia core ceramics. *J Prosthet Dent.* 2012 Aug;108(2):84-95.

Silva MBF. Balanço mineral brasileiro 2001.[acesso em 2012 nov 04]. Disponível em: <http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361>.

Silva NR, Bonfante E, Rafferty BT, Zavanelli RA, Martins LL, Rekow ED, et al. Conventional and modified veneered zirconia vs. metaloceramic: fatigue and finite element analysis. *J Prosthodont.* Aug;21(6):433-9.

Sorensen JA, Cruz M, Mito WT, Raffener O, Meredith HR, Foser HP. A clinical investigation on three-unit fixed partial dentures fabricated with a lithium disilicate glass-ceramic. *Pract Periodontics Aesthet Dent.* 1999 Jan-Feb;11(1):95-106; quiz 8.

Steinbrech RW. Toughening mechanisms for ceramic materials, *J. Eur. Ceram. Soc.* 1992;10:131-42.

Stevens R. Zirconia: Second Phase Particle Transformation Toughening of Ceramics. *Trans Brit Ceram Soc.* 1981;80(4):81-5.

Suttor D. Lava zirconia crowns and bridges. *Int J Comput Dent* 2004;7(1):67-76.

Taskonak B, Sertgoz A. Two-year clinical evaluation of lithia-disilicate-based allceramic crowns and fixed partial dentures. *Dent Mater* 2006;22:1008-13.

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

Teixeira EC, Piascik JR, Stoner BR, Thompson JY. Dynamic fatigue and strength characterization of three ceramic materials. *J Mater Sci Mater Med* 2007;18(6):1219–24.

Thompson GA. Determining the slow crack growth parameter and Weibull two-parameter estimates of bilaminate disks by constant displacement-rate flexural testing. *Dent Mater.* 2004 Jan;20(1):51-62.

Thompson JY, Anusavice KJ, Naman A, Morris HF. Fracture surface characterization of clinically failed all-ceramic crowns. *J Dent Res.* 1994 Dec;73(12):1824-32.

Thompson JY, Stoner BR, Piascik JR. Ceramics for restorative dentistry: critical aspects for fracture and fatigue resistance. *Mater Sci Engin.* 2006;5(3):327-34.

Tinschert J, Natt G, Mohrbotter N, Spiekermann H, Schulze KA. Lifetime of alumina- and zirconia ceramics used for crown and bridge restorations. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2007 Feb;80(2):317-21.

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

Tortopidis D, Lyons MF, Baxendale RH, Gilmour WH. The variability of bite force measurement between sessions, in different positions within the dental arch. *J Oral Rehabil* 1998;25:681-6.

Uo M, Sjogren G, Sundh A, Watari F, Bergman M, Lerner U. Cytotoxicity and bonding property of dental ceramics. *Dent Mater*. 2003 Sep;19(6):487-92.

Vult von Steyern P, Jonsson O, Nilner K. Five-year evaluation of posterior all-ceramic three unit (In-Ceram) FPDs. *Int J Prosthodont*. 2001 Jul-Aug;14(4):379-84.

Weibull W. A statistical theory of the strength of materials. *Ing Vetensk Akad Proc*. 1939;151:1-45.

Witke K, Österle W, Skopp A, Woydt M. Raman microprobe spectroscopy and transmission electron microscopy of thermal sprayed ZrO₂ coatings before and after rub testing of outer air seals. *J Raman Spectrosc* 2001;32:1008–14.

White SN, Miklus VG, McLaren EA, Lang LA, Caputo AA. Flexural strength of a layered zirconia and porcelain dental all-ceramic system. *J Prosthet Dent*. 2005 Aug;94(2):125-31.

Whitek SR, Butler EP. Zirconia particles coarsening and the effect of zirconia additions on the mechanical properties of certain commercial aluminas. *J Am Ceram Soc*. 1986;69:523-9.

Wulfman C, Sadoun M, Lamy de la Chapelle M. Interest of Raman spectroscopy for the study of dental material: the zirconia material example. *IRBM* 2010;31:257–62.

Xiao R, Chu BF, Zhang L, Cao JK. Aging performances for resisting low-temperature of three dental Yttria-stabilized zirconia ceramic core materials. *Chin Med J (Engl)*. Jun;125(11):1999-2003.

Yang SY, Lee JH, Kim JJ, Lee JS. Sintering behavior of Y-doped ZrO₂ ceramics: the effect of Al₂O₃ and Nb₂O₅ addition. *Solid State Ionics*. 2004;172:413-6.

Yilmaz H, Aydin C, Gul BE. Flexural strength and fracture toughness of dental core ceramics. *J Prosthet Dent*. 2007 Aug;98(2):120-8.

Yoshimura HN, Molisani AL, Narita NE, Gonçalves MP, De Campos MF. Zircônia Parcialmente Estabilizada de Baixo Custo Produzida por Meio de Mistura de Pós com Aditivos do Sistema MgO-Y₂O₃-CaO. *Ceram*. 2007 53:116-32.

Zeng K, Oden A, Rowcliffe D. Flexure tests on dental ceramics. *Int J Prosthodont*. 1996 Sep-Oct;9(5):434-9.