UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS

Fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ obtidas por fusão a laser para aplicações odontológicas

IGOR STUDART MEDEIROS

Tese apresentada ao Programa Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, como parte dos requisitos para a obtenção do Título de Doutor em Ciência e Engenharia de Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Antonio Carlos Hernandes

São Carlos
2004

MEMBROS DA COMISSÃO JULGADORA DA TESE DE DOUTORADO DE IGOR STUDART MEDEIROS**, APRESENTADA A ÁREA INTERUNIDADES EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE MATERIAIS, DA EESC-IFSC-IQSC, UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO, EM** 16/09/2004.

Comissão Julgadora:

(Osvaldo Luiz Bezzon/FORP-USP)

(João Carlos Silos Moraes (UNESP-Ilha Solteira)

(Rafael Yague Ballester./FO-USP)

(José de Anchieta Rodrigues/DeMA/UFSCar)

(Antônio Carlos Hernandes/IFSC-USP)

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Celina e Sérgio,
pelo amor, oportunidade e sacrifícios
e à minha noiva Milena pelo
amor e compreensão.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof Antônio Carlos Hernandes pela confiança e amizade, além do apoio irrestrito a minha carreira científica.

Aos técnicos de laboratório do IFSC-USP e FO-USP pela sempre prestimosa ajuda.

Ao Laboratório ALIANÇA, em nome de seus diretores Júlio e Marcos, pela disponibilidade da infra-estrutura para a confecção dos corpos de prova de cerâmica odontológica.

Ao Miller que intermediou todo o contato com os laboratórios de prótese dental e foi indispensável para a melhor execução da técnica laboratorial.

Aos contemporâneos da carreira docente da FO-USP, pela plena ajuda durante o desafio de associar conjuntamente a pós-graduação e a função de docente para a graduação.

Aos meus avós (*in memoriam*) Sérgio, Cleide e Filomeno pelo exemplo.

Á minha avó Marlene pelo carinho e apoio total e irrestrito.

A todos os familiares que sempre apoiaram e vibraram a cada vitória.

Aos colegas de trabalho, pela gentileza do convívio.

À Inês, um ser humano que está sempre imbuído de gratos elogios e carinho.

Aos meus grandes amigos, os principais responsáveis pelos casos contados corriqueiramente e que sempre nos enriquecem com as trivialidades diuturnas.

A todos que não estão citados diretamente, mas acompanharam o trabalho e esta fase especial de minha vida.

SUMÁRIO

ÍNDICE DE FIGURAS iv

ÍNDICE DE TABELAS viii

RESUMO ix

ABSTRACT x

CAPÍTULO I **11**

1.1 Introdução 11

1.2 Fibras de alumina/aluminato de gadolínio 13

1.3 Objetivo 14

1.4 Organização da tese 14

1.5 Referências Bibliográficas 16

CAPÍTULO II - Revisão da literatura **17**

2.1 Evolução do modo de processamento das cerâmicas dentais 17

2.1.1 Convencional *17*

2.1.2 Infiltração de vidro em matriz cristalina porosa (slip cast) *19*

2.1.3 Vitrocerâmicas prensadas *21*

2.1.4 Usinadas *22*

2.1.5 Sinterização com pressão isostática. *23*

2.1.6 Outros *25*

2.2 Uso do laser no processamento de materiais 26

2.3 Referências bibliográficas 27

CAPÍTULO III - Fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ obtidas por fusão a laser **30**

3.1. Introdução 30

3.2 Materiais e métodos 32

3.2.1 Preparação do pedestal *32*

3.2.2 A técnica de LHPG (laser heated pedestal growth) *34*

3.2.3 Módulo de ruptura *37*

3.2.4 Análise microestrutural *39*
3.2.5 Variação do diâmetro das fibras..... *40*
3.3. Resultados e discussões 41
3.3.1 Variação do diâmetro das fibras..... *41*
3.3.2 Análise da influência da velocidade de puxamento na microestrutura e no módulo de ruptura de fibras eutéticas de $Al_2O_3/GdAlO_3$. *43*
3.3.3 Análise da influência da variação da composição e sentido de puxamento na microestrutura e no módulo de ruptura (MOR) de compostos de $Al_2O_3/GdAlO_3$. *56*
3.4 Conclusões 66
3.5 Referências bibliográficas 67
***CAPÍTULO IV - Porcelana reforçada por bastões cerâmicos*..... 68**
4.1 Introdução 68
4.2 Materiais e métodos 71
4.2.1 Análise do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) *71*
4.2.2 Resistência à flexão (Módulo de ruptura)..... *73*
4.2.3 Análise da interface fibra-porcelana..... *76*
4.3 Resultados e discussão..... 77
4.3.1 Análise do coeficiente de expansão térmica linear (CETL) *77*
4.3.2 Módulo de ruptura (MOR) *80*
4.3.3 Análise da interface fibra-porcelana..... *83*
4.4 Conclusões 87
4.5 Trabalhos complementares 87
4.6 Referências Bibliográficas 87
***CAPÍTULO V - Compósito reforçado com bastões cerâmicos* 89**
5.1 Introdução 89
5.2 Materiais e Métodos 90
5.2.1 Confecção dos corpos de prova..... *90*
5.2.2 Módulo de ruptura (MOR) *92*
5.2.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica... *92*
5.3 Resultados e discussão..... 93

5.3.1 Módulo de ruptura (MOR) 93
5.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica... 95
5.4 Conclusões Parciais 100
5.5 Trabalhos complementares 100
5.6 Referências Bibliográficas 101
***CAPÍTULO VI - Conclusão Geral*..... 102**
APÊNDICE A..... 103
ANEXO 1 104
APÊNDICE B..... 105
Referências bibliográficas de apoio 105

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1- Diagrama de fases de equilíbrio Al_2O_3/Gd_2O_3 32

Figura 2- Placa cerâmica de 1mm de espessura. 33

Figura 3 - Comparação dos pedestais obtidos pela técnica tradicional de extrusão (A) e o bastão obtido a partir da barra pré-sinterizada (B). 34

Figura 4 - Desenho esquemático da câmara de crescimento de fibras pela técnica de LHPG. 36

Figura 5– Representação da câmara de puxamento de fibras e sistemas mecânicos de deslocamento do pedestal e da semente. 36

Figura 6- Desenho esquemático: A) pedestal e semente, B) incidência do feixe laser, C) junção da semente com o pedestal e observação da zona fundida, D) deslocamento do pedestal e da semente e obtenção da fibra após a fusão. 37

Figura 7 – Desenho esquemático do dispositivo para ensaio de flexão a três pontos. A) Corpo de prova; B) Apoio. 38

Figura 8- Variação do diâmetro das fibras puxadas para cima. O comprimento 0 representa a região de ruptura, os valores positivos e negativos representam os dois fragmentos da fibra. 41

Figura 9- Variação do diâmetro das fibras puxadas para baixo. O comprimento 0 representa a região de ruptura, os valores positivos e negativos representam os dois fragmentos da fibra. 42

Figura 10– Curva de força x deslocamento obtido em ensaio de flexão da fibra $Al_2O_3/GdAlO_3$. 44

Figura 11- Médias de MOR com respectivos desvios padrãos. A região entre as linhas tracejadas representa a probabilidade do MOR para o intervalo de velocidade estudado. 45

Figura 12 - Informações do estudo de ANDREETA. [1]. 46

Figura 13 - Dados do presente estudo, adicionados dos valores médios do estudo de ANDREETA. [2] 47

Figura 14- A-)Microestrutura do tipo escrita chinesa; B-) Complexo regular; C-) Microestrutura mista onde aparece complexo regular e escrita chinesa. Imagens de fibras obtidas com velocidade de puxamento de 240 mm/h. 48

Figura 15- Espaçamento médio entre as fases na região da fratura das fibras. 50

Figura 16 – Microestrutura tipo escrita chinesa de fibras puxadas com velocidades de: A)48, B)72, C)96 e D)240mm/h. 51

Figura 17- Relação entre o espaçamento médio das fases de $Al_2O_3/GdAlO_3$ e a velocidade de puxamento ($\lambda^2 v=11\mu m^3/s$). 52

Figura 18- Relação entre o espaçamento médio das fases de $Al_2O_3/GdAlO_3$ e $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ e a velocidade de puxamento, em fibras puxadas pela técnica de micro-pulling down no trabalho de Yoshikawa et al. A relação $\lambda^2 v=C$ não se aplica ao $Al_2O_3/GdAlO_3$ [4]. 53

Figura 19- Correlação entre MOR e espaçamento médio entre as fases para cada velocidade de puxamento. 54

Figura 20- MOR e espaçamento médio entre as fases para as fibras crescidas a 96mm/h. 55

Figura 21 - Imagens registradas durante o crescimento de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ no sentido convencional de puxamento (para cima): a) observação de bolhas emergindo do pedestal; b) presença de muitas bolhas próximas a zona de solidificação; c) bolha sendo incorporada na fibra solidificada. 57

Figura 22- MOR médio para as fibras crescidas em ambos os sentidos de puxamento nas diferentes composições. 59

Figura 23 – A e B são imagens de fibras de composição de 2% (em peso) de excesso de Al_2O_3 com microestrutura escrita chinesa e complexo regular, respectivamente. C e D são imagens de fibras de composição de 5% (em peso) de excesso de Al_2O_3 com microestrutura escrita chinesa e complexo regular, respectivamente. 61

Figura 24- Microscopia eletrônica de varredura de fibras que partiram da seguinte composição de Al_2O_3:Gd_2O_3 (a) 72:28; (b) 73:27 e 76:24; e (c) composição eutética 77:23, observadas por YOSHIKAWA. 62

Figura 25 - Espaçamento médio entre as fases para cada composição, sentido de puxamento e microestrutura predominante. 64

Figura 26- Espaçamento médio entre as fases e MOR para cada composição e sentido de puxamento (↑para cima; ↓ para baixo) 65

Figura 27 - Fratura na região de conector de prótese totalmente cerâmica [9]..... 69

Figura 28 – Desenho esquemático de uma prótese adesiva sem uso de metal, reforçada por fibras cerâmicas de Al_2O_3/$GdAlO_3$. Vide detalhe da região de conector. 70

Figura 29 – Corpo de prova de Cerabien (Noritake*)*..... 72

Figura 30- A) Pasta de pó de porcelana com água destilada, B) Aplicação na matriz metálica, C) Desmontagem da matriz em 5 partes, D) Corpo cerâmico à verde. ... 74

Figura 31 – Curva de dilatometria da fibra de Al_2O_3/$GdAlO_3$. Indicação do CETL médio para o intervalo de 150°C a 700 ^{o}C..... 77

Figura 32 – Curva de dilatometria da porcelana Cerabien (Noritake) sinterizada.Observa-se o início da tg da parte vítrea da porcelana em torno de 610^{0}C..... 78

Figura 33 – Curva forçaxdeslocamento do conjugado e da porcelana sem reforço.80

Figura 34 - Módulo de ruptura do conjugado e da porcelana. 81

Figura 35 - Probabilidade de fratura do conjugado e da porcelana sem reforço..... 82

Figura 36 - A)Bolhas nas proximidades da interface porcelana/fibra (50X), B) Bolha bem próxima a interface (500X), C) Bolha na região da interface (500X)..... 83

Figura 37- Interface íntegra fibra-porcelana. 84

Figura 38 - EDX da região da interface. 85

Figura 39 - Mapa dos principais elementos contidos na interface. A) Oxigênio, B) Sódio, C) Alumínio, D) Silício, E) Potássio e F) Gadolínio. 86

Figura 40- (A) Matriz de aço, B) Preenchimento de 2/3 da matriz com o compósito, C) Condensação dos bastões, D) Preenchimento do restante da matriz com o compósito, colocação de tira de poliéster e prensagem. 91

Figura 43- Módulo de elasticidade para cada grupo ensaiado. 94

Figura 44- Corpos de prova do compósito dental reforçado por bastões com o padrão de fratura em planos diferentes: A) Vista lateral e B) Vista superior..... 95

Figura 45 - Observação da fenda entre o bastão e o compósito dental em espécime do grupo I (A) e do grupo II (B). 96

Figura 46 - A)Superfície da fibra polida; B)Superfície da fibra, após condicionamento com ácido fluorídrico; C)Superfície da fibra, após jateamento com partículas de sílica impregnadas com resina; D)Superfície da fibra, após jateamento com alumina. 97

Figura 47 - Interface fibra/compósito íntegra em espécime que não foi submetido à ciclagem térmica. 99

ÍNDICE DE TABELAS

Tabela I - Número de fibras analisadas para cada velocidade de crescimento. 43

Tabela II – MOR e desvio padrão para cada velocidade de puxamento..... 44

Tabela III - Número de fibras, de imagens e varreduras analisadas..... 49

Tabela IV – Média e desvio padrão do espaçamento médio entre as fases e MOR para cada tipo de microestrutura..... 54

Tabela V - O número de fibras analisadas em cada condição experimental. 58

Tabela VI - Média e desvio do MOR para cada composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura. 58

Tabela VII- Número de fibras, imagens e varreduras analisadas em cada grupo... 60

Tabela VIII - Média e desvio padrão do espaçamento médio entre as fases e MOR para cada composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura. 63

Tabela IX-Seqüência do processo de sinterização da porcelana Cerabien..... 72

Tabela X - Módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (E) da porcelana com reforço e sem reforço, com os respectivos coeficientes de variação. 81

RESUMO

O apelo estético da odontologia moderna tem impulsionado a busca por materiais cerâmicos de alto desempenho estético e mecânico. Este trabalho objetivou o desenvolvimento de fibras cerâmicas de alumina/aluminato de gadolínio ($Al_2O_3/GdAlO_3$) obtidas por meio de fusão a laser (*laser heated pedestal growth – LHPG)* e a sua aplicação como reforço de materiais odontológicos. Os pedestais foram obtidos a partir da mistura dos pós precursores (óxido de gadolínio (Gd_2O_3) e óxido de alumínio (Al_2O_3)) pré-sinterizados para a obtenção de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ de 0,8 mm de diâmetro médio. Variou-se: a velocidade de puxamento das fibras de 48mm/h a 240mm/h, em pedestais de composição eutética; e em outro grupo a composição dos pedestais (da composição eutética (23 mol% de Gd_2O_3 e 77 mol% de Al_2O_3) a 5 % (em peso) de excesso de Al_2O_3), puxadas com velocidade fixa de 96 mm/h. A melhor condição de obtenção da fibra foi com a velocidade de puxamento de 240mm/h que forneceu fibras com 0,6μm de espaçamento médio entre as fases e 1790 MPa de resistência à flexão. Quando as fibras foram aplicadas como reforço de porcelana odontológica houve um aumento da resistência à flexão de 91MPa para 218MPa. Por meio desta metodologia, observou-se que as fibras cerâmica de $Al_2O_3/GdAlO_3$ apresentaram elevado desempenho mecânico e compatibilidade com porcelanas odontológicas que indicam uma grande potencialidade de uso como reforço estrutural de cerâmicas odontológicas.

ABSTRACT

The esthetic appeal of modern Dentistry has prompted the search for ceramic materials with high esthetic and mechanical performance. This research aimed at the development of $Al_2O_3/GdAlO_3$ ceramic fibers, obtained by laser heated pedestal growth (LHPG) and its application as reinforcement of dental materials. Pedestals were obtained from the mixture of precursor powders (Gd_2O_3 e Al_2O_3), pre-sintered to form $Al_2O_3/GdAlO_3$ fibers with average diameter of 0,8 mm. Variables were: fiber pulling rates (in pedestals of eutectic composition): from 48 mm/h to 240 mm/h; and pedestal composition: from eutectic composition (23 mol% of Gd_2O_3 and 77 mol% of Al_2O_3) to 5 wt% of excess Al_2O_3, pulled at 96 mm/h. The best results were obtained with a pulling rate of 240 mm/h, which originated fibers with average distance between phases of 0.6 μm and three-point bending flexural strength of 1790 MPa. When fibers were used as re-enforcement of dental porcelain (Cerabien-Noritake), an increase in flexural strength from 91 MPa to 218 MPa was obtained. The methods employed in this study allowed the observation that $Al_2O_3/GdAlO_3$ ceramic fibers presented high mechanical performance and compatibility with dental porcelain, indicating a significant potential as re-enforcement of dental ceramics for infrastructure.

CAPÍTULO I

1.1 Introdução

As propriedades ópticas associadas à estabilidade de cor e forma das cerâmicas odontológicas permitem a reprodução das características dos dentes naturais com excelente qualidade estética. Por outro lado, a limitada resistência mecânica das cerâmicas impede a indicação irrestrita destes materiais. A resistência à flexão e a tenacidade à fratura de cerâmicas dentais têm sido propriedades bastante pesquisadas na área de cerâmicas odontológicas [1,2].

O material cerâmico tradicional, a porcelana feldspática, apresenta em sua composição basicamente: 64 % de sílica (SiO_2), 18 % de alumina (Al_2O_3), variadas quantidades de óxido de potássio (K_2O) e de 8 % a 10 % de óxido de sódio (Na_2O). A microestrutura é composta predominantemente por uma matriz vítrea (70 a 85% em volume) com fases cristalinas dispersas principalmente leucita (K_2O• Al_2O_3•4 SiO_2) [3,4].

As porcelanas são materiais frágeis e, além disso, fraturam com a aplicação de forças de pequena magnitude quando submetidas a esforços de tração. Apresentam valores de resistência à flexão a três pontos em torno de 60 a 70 MPa. Devido a estas características, as porcelanas são utilizadas como recobrimento, principalmente de infraestruturas metálicas, para permitir a caracterização da forma, textura e cor semelhante aos dentes naturais [4].

A utilização de infra-estruturas metálicas implica na união de materiais com propriedades físicas diferentes. A interface metal/cerâmica é uma região crítica das peças metalocerâmicas. A liga metálica deve fornecer união química e mecânica à porcelana de cobertura. Para que ocorra a retenção mecânica é necessária a criação de irregularidades na superfície metálica. Para se obter união química, a liga metálica deve sofrer oxidação superficial e, além disso, a camada de óxido deve ser firmemente aderida ao metal. Existe ainda a necessidade de concordância entre o coeficiente de expansão térmica linear da porcelana e da liga metálica para evitar tensões excessivas na interface [4,5].

As propriedades ópticas das peças metalocerâmicas ficam comprometidas, pois opacificadores cerâmicos são utilizados para encobrir o metal e a espessura de porcelana translúcida fica limitada, muitas vezes frustrando a tentativa de simulação de vitalidade da dentição natural. Peças confeccionadas com o término em metal apresentam a qualidade estética dependente da técnica de preparo do remanescente dental, pois o metal pode ficar visível, denunciando o uso de prótese. Além disso, pode ocorrer difusão de íons metálicos da região cervical da prótese para os tecidos moles promovendo escurecimento gengival [1,2,6,7].

Em alternativa ao uso de infra-estruturas metálicas, as pesquisas avançam na busca por materiais cerâmicos de elevado desempenho que possibilitem a substituição de dentes perdidos utilizando peças totalmente cerâmicas, com elevada resistência mecânica sem os inconvenientes do uso de ligas metálicas [7,8].

Restaurações totalmente cerâmicas apresentam alto risco de sofrer fratura catastrófica. Esse tipo de fratura ocorre quando defeitos existentes no material crescem em proporções críticas quando submetido a tensões. No primeiro momento, o crescimento da trinca pode não ocorrer ou ocorrer de maneira lenta até

que as tensões na ponta da trinca atinjam valores críticos que acarretam a sua propagação instável e conseqüente fratura [5,8].

Combinações de novas composições e processamentos das cerâmicas odontológicas foram propostas para associar a estética desta classe de materiais a uma maior resistência mecânica. Essas modificações visam basicamente aliar uma alta densificação com o aumento do volume de conteúdo cristalino particulado. A redução da quantidade de poros e o aumento do número de núcleos cristalinos e, consequentemente aumentam o trabalho necessário para a fratura. As principais alterações na composição incluem: o aumento do conteúdo de leucita; a adição de partículas de fluorapatita e fluormica; a utilização de novas composições de vitrocerâmicas com cristais de dissilicato de lítio (65% em volume); a utilização de cristais de alumina, zircônia e aluminato de magnésio (*espinélio*) em volumes superiores a 80%, entre outras [3,4,5,6,7,8,9,10].

1.2 Fibras de alumina/aluminato de gadolínio

Compósitos eutéticos de alumina/aluminato de gadolínio ($Al_2O_3/GdAlO_3$), recentemente relatados na literatura [1,2], possuem alta resistência mecânica em altas temperaturas (1873K), sofrem deformação plástica devido aos movimentos das discordâncias e possuem ductibilidade semelhante a dos metais. Por essas características, o material possui várias aplicações na área de engenharia mecânica e espera-se que possa ser utilizado em estruturas de turbinas de gás e sistemas de geração de energia. Particularmente, em sistemas de geração de energia, se a temperatura de operação for aumentada, também o será a eficiência da conversão[2].

Em um trabalho previamente realizado no Grupo de Crescimento de Cristais e Materiais Cerâmicos do Instituto de Física de São Carlos – USP, foram estudadas fibras de alumina/aluminato de gadolínio ($Al_2O_3/GdAlO_3$) solidificadas

unidirecionalmente utilizando-se a técnica de LHPG com velocidades de puxamento de 4,2 a 60mm/h e com dimensões variando entre 500μm a 1mm de diâmetro e até 6cm de comprimento. Na análise da microestrutura obteve-se o espaçamento médio entre as fases da ordem de 2μm nas fibras puxadas em velocidades superiores a 48mm/h e resistência à flexão média 750MPa.

1.3 Objetivo

Este trabalho objetiva o aprimoramento da técnica de fusão a laser (LHPG) para a obtenção de fibras cerâmicas de alumina/aluminato de gadolínio ($Al_2O_3/GdAlO_3$) e a aplicação destas como reforço de materiais odontológicos.

1.4 Organização da tese

A tese está organizada da seguinte maneira:

- Capítulo II: revisão da literatura destacando a evolução das técnicas de processamento das cerâmicas odontológicas e os aspectos atuais do uso do laser de CO_2 para o processamento de materiais.
- Capítulo III: estudo sistemático da influência dos parâmetros de puxamento do sistema de LHPG na microestrutura e resistência mecânicas das fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$. Neste capítulo foi determinada a melhor condição experimental de puxamento das fibras.
- Capítulo IV: proposição de um novo conjugado: bastão cerâmico/porcelana odontológica, análise da compatibilidade entre os materiais e desempenho mecânico.
- Capítulo V: proposição de um novo conjugado: bastão cerâmico/resina composta odontológica, análise da compatibilidade entre os materiais e desempenho mecânico.

- Capítulo VI: conclusão geral.
- Apêndice A e Anexo1: depósito de patente
- Apêndice B: Referências bibliográficas de apoio.

1.5 Referências Bibliográficas

1. DICKINSON, A. J. G. et al. A comparative study of strength of aluminous porcelain and all-ceramic crowns. J. Prosthet. Dent.; 61:297-305, 1989.
2. MORENA, R., LOCKWOOD, P., FAIRHURST, C.W. Fracture toughness of commercial dental porcelains. Dent. Mater.; 2:58-62, 1986.
3. DENRY, I.L. Recents Advances in Ceramics for Dentistry. Crit Rev Oral Biol Med. 7(2):134-143 (1996).
4. MCLEAN, JW The science and art of dental ceramics, voll: The nature of the dental ceramics and their clinical use., Chicago: Quintessence; 1979.
5. SCHERRER SS, DE RIJK WG, BELSER UC. Fracture resistance of human enamel and three all-ceramic crown systems on extracted teeth. Int J Prothod, 9 (6): 580-585, 1996.
6. JONES, D.W. Development of dental ceramics. Dent. Clin. North Am.; 29:621-44, 1985.
7. ROSENBLUM, M. A., SCHULMAN, A. A review of all ceramics restorations. J. Am. Dent. Assoc.; 128:297-307, 1997.
8. HODRUM, S.O. A review of the strength properties of dental ceramics. J. Prosthet. Dent.; 67: 859-65, 1992.
9. KELLY, JR, GIORDANO R, POBER R, CIMA MJ. Fracture surface analysis of dental ceramics: clinically failed restorations. Int J Prosthod, v.3, n.5, 430-40, 1990.
10. QUALTROUGH, A.J.E., PILDDOCK, V. Ceramics update. J. Dent.; 25(2):91-95, 1997.

CAPÍTULO II - Revisão da literatura

2.1 Evolução do modo de processamento das cerâmicas dentais

O modo de processamento para obtenção de peças cerâmicas apresenta-se dividido em 05 principais categorias: convencional (pó e líquido), infiltração de vidro em matriz cristalina porosa (*slip cast*), vitrocerâmicas prensadas, usináveis e sinterizadas com associação de pressão isostática.

2.1.1 Convencional

O modo de processamento convencional é utilizado na sinterização das porcelanas feldspáticas, com adição de leucita (leucíticas) ou com adição de cristais de alumina (alumínicas), principalmente para confecção de peças metalocerâmicas e incrustações de porcelana pura: facetas laminadas, *inlays* e *onlays.* Este método consiste na mistura do pó de porcelana (cristais envolvidos por matriz vítrea) a um líquido para formar uma massa plástica que é compactada sobre o revestimento ou estrutura metálica. A peça é levada a altas temperaturas para que ocorra a sinterização. A sinterização convencional das porcelanas odontológicas é um fenômeno de difusão atômica mediado pelo calor que objetiva a união das partículas reduzindo o volume dos poros e formar, ao final do processo, uma peça coesa. A sinterização das porcelanas ocorre via fase líquida [1].

Dentre os problemas relacionados a esta técnica, encontra-se a grande contração volumétrica durante a sinterização, que pode chegar a 15% do volume inicial. Em peças de porcelana pura, isto se reflete na desadaptação interna da peça em relação ao dente a ser restaurado [1].

Por apresentarem em sua microestrutura o conteúdo predominantemente vítreo, as peças obtidas pela técnica convencional possuem reduzida tenacidade à fratura e baixa resistência à tração. Os valores de tenacidade à fratura variam de 0,7 a 1,0 $MPa.m^{1/2}$ e a resistência à flexão a três pontos destas porcelanas está em torno de 60 a 70 MPa. Estes valores limitam a utilização destes materiais à finalidade básica de recobrimento. Com as porcelanas obtidas pela sinterização convencional, existe a necessidade de associação a infra-estruturas mais resistentes mecanicamente (ligas metálicas ou cerâmicas de alta resistência à flexão) ou restringir-se a pequenas peças suportadas por estruturas dentais [1,2,3,4,5].

2.1.2 Infiltração de vidro em matriz cristalina porosa (*slip cast*)

Esta técnica para obtenção de infra-estrutura cerâmica consiste na infiltração de vidro em uma matriz cristalina levemente sinterizada. Estas partículas cristalinas previamente sinterizadas podem ser: alumina (Al_2O_3), aluminato de magnésio ($MgAl_2O_4$) ou zircônia (ZrO_2) [6,7,8].

Um pó de cerâmica cristalina é misturado a um líquido e, em seguida, aplicado sobre o material refratário que apresenta a cópia do remanescente dental preparado. O refratário absorve a água por capilaridade e promove uma compactação do pó cerâmico. O conjunto é levado a um forno onde, no início da elevação da temperatura, ocorre a evaporação do restante de água. A temperatura é elevada até 1120°C por um período de 10 horas, na qual as partículas cristalinas coalescem. Nesta etapa, obtém-se uma peça de baixa densidade relativa. A segunda fase consiste em preencher os poros interconectados existentes entre as partículas cristalinas. Mistura-se água e pó de vidro à base de lantânio e boro na cor escolhida e aplica-se sobre a peça porosa. O conjunto é levado ao forno à temperatura de 1100°C por 4 horas, no qual o vidro é fundido e penetra na peça porosa ocupando os espaços vazios por processo de capilaridade. O excesso de vidro é desgastado e jateado [9].

O recobrimento é obtido pelas técnicas convencionais, utilizando uma porcelana que apresenta um coeficiente de expansão térmica semelhante ao da infra-estrutura infiltrada.

O sistema *In-Ceram* alumina (Vita, Alemanha), confeccionado pela técnica supracitada, possui cerca de 70% de alumina em peso e sua resistência à flexão chega a ser de 450 a 600MPa, podendo ser utilizado para coroas unitárias anteriores e posteriores, próteses fixas de três elementos anteriores [10,11].

As peças com cristais de zircônia associados a cristais de alumina, após a infiltração do vidro, apresentam proporções de 20% de fase vítrea e 80% de fase

cristalina. A maior resistência destas peças protéticas é dada pelo óxido de zircônio, que tem alta resistência à propagação de trincas devido a sua transição da fase tetragonal para monoclínica quando submetido a esforços mecânicos [8].

GUAZZATO e colaboradores estudaram as propriedades mecânicas do sistema *InCeram Alumina e InCeram Zircônia*. Os valores de resistência à flexão biaxial foram de 600 e 620 MPa e a tenacidade à fratura (K_{Ic}), obtida pelo método da indentação, de 3,2 e 4,0 MPa•$m^{1/2}$ para os espécimes reforçados por cristais de alumina e zircônia, respectivamente [8].

2.1.3 Vitrocerâmicas prensadas

Esta técnica é muito semelhante à confecção de peças metálicas por cera perdida. Um padrão em cera é confeccionado nas dimensões recomendadas para infra-estrutura cerâmica. O padrão com o canal de alimentação de diâmetro compatível com os lingotes cerâmicos são incluídos em revestimento. A cera é eliminada por tratamento térmico em forno, ao mesmo tempo em que os lingotes do material vitrocerâmico são aquecidos. Na peça refratária, o canal de alimentação é preenchido pelo lingote, seguido de um pistão de alumina. O conjunto é elevado a 1180^0C e o pistão aplica pressão sobre a vitrocerâmica fundida. A remoção do revestimento que fica aderido à peça é executada por jateamento com vidro e limpeza ultra-sônica. Segue-se um jateamento com partículas de alumina para criar retenções que facilitem a união com a porcelana de cobertura [9]

O lingote vitrocerâmico, do sistema *IPS Empress* (Ivoclar-Vivadent), constitui-se basicamente de porcelana leucítica, na qual a matriz vítrea é reforçada por cristais de leucita. O material vitrocerâmico reforçado com cristais de leucita foi um dos primeiros sistemas *metal-free* propostos. A resistência à flexão do sistema *Empress* obtida por meio desta técnica é da ordem de 120 MPa [12].

No sistema *IPS Empress II*, o lingote é composto de vitrocerâmica constituída de matriz vítrea reforçada por cristais de dissilicato de lítio e ortofosfato de lítio que ocupam 55% do volume. O sistema *Empress II* é uma evolução do sistema *Empress*, sendo mais resistente mecanicamente devido à maior quantidade de núcleos cristalinos [13].

2.1.4 Usinadas

A partir de 1984, os sistemas CAD/CAM (*computer-aided-design/ computer-aided-machine*) vêm sendo propostos e desenvolvidos, dentre eles: DURET, Minnesota, DCS, CEREC, CERCON, entre outros. A técnica de usinagem tem como principal finalidade a fabricação de *inlays, onlays* e coroas unitárias posteriores. Apesar da praticidade, o custo agregado a estes sistemas tem limitado a sua difusão [14,15,16].

Os sistemas CAD/CAM (*computer assisted design/computer assisted manufacture*) oferecem ao dentista um meio conservador, estético, durável e rápido para a restauração de dentes anteriores e posteriores em sessão única no próprio consultório. Executa-se a captação da imagem do preparo dental por meio de câmera intraoral, o sistema delineia a restauração eletronicamente e o dentista ajusta o desenho digital da peça. Em seguida, a imagem é transmitida para a unidade de usinagem que comanda um conjunto de pontas e discos diamantados que desgastam um bloco maciço de porcelana. Após a confecção, a peça é ajustada na boca do paciente.

Por meio deste processo de fabricação eliminam-se os passos técnicos convencionais de moldagem, vazamento de modelos de gesso, confecção de provisórios ou trabalhos laboratoriais. No entanto, as peças apresentam limitação estética e pouco compromisso com a função mastigatória [14,15,16].

2.1.5 Sinterização com pressão isostática.

Esta técnica de processamento inclui o sistema Procera®. Neste processo, o troquel mestre é fabricado com gesso pedra tipo IV e o preparo é delimitado da maneira tradicional.

A leitura do troquel mestre é realizada através de um *scanner* especial. A ponta do *scanner* (ponta de safira em forma de esfera com diâmetro de 2,5mm) é colocada em contato com o troquel aproximadamente 1mm abaixo do término do preparo em um ângulo de 45°. O troquel gira 360°, e após cada giro completo, a ponta sobe 200 μm e o troquel gira novamente 360º. Essa seqüência é realizada até a leitura completa do troquel que leva aproximadamente 3 min, gerando, no final, cerca de 30.000 a 50.000 pontos de leitura. Todos os dados são armazenados em um computador.

Através de um software específico do sistema Procera® as informações obtidas pelo *scanner* são convertidas em um desenho do troquel composto por pontos que formam uma imagem tridimensional. São estes pontos que reproduzirão com alta fidelidade os contornos do preparo dental na tela do computador.

Com esse software é possível determinar a linha de término do preparo, estabelecer a espessura do *coping*, o perfil de emergência, o tipo de colar cervical e a espessura do espaço interno para o agente cimentante. Após serem determinados todos os detalhes necessários para a confecção do *coping*, essas informações são enviadas via modem para uma das centrais de produção (Estados Unidos ou Suécia) para a confecção da infra-estrutura.

Nas centrais de produção da infra-estrutura são confeccionados dois troquéis através de um sistema de usinagem (CAM) utilizando as informações obtidas a partir do troquel original.

Um troquel é fabricado com as dimensões aumentadas (12 a 20 % maior do que o troquel original) e servirá como troquel de trabalho, pois sobre ele será prensado e sinterizado o óxido de alumínio puro (alumina - 99,9%) que formará a infra-estrutura cerâmica (*coping*). O troquel de trabalho é construído com tamanho aumentado em relação ao original para compensar a contração de sinterização do pó de óxido de alumínio compactado. Um segundo troquel é confeccionado com as mesmas dimensões do troquel original, e terá como finalidade testar a adaptação final do *coping*.

Sobre o troquel de trabalho, o óxido de alumínio puro é compactado em quantidades maiores do que as determinadas para a confecção do *coping*. É realizada uma pré-sinterização, e através do sistema CAM, é feita a usinagem do bloco compactado sobre o troquel até atingir as dimensões pré-determinadas [16].

Após a conclusão da usinagem, o *coping* é levado a um forno especial a temperaturas que variam de 1550°C a 1650°C por uma hora. Durante o processo de sinterização, uma carga equivalente a duas toneladas é aplicada sobre o pó compactado para elevar a densidade, diminuindo ou eliminando os poros da infra-estrutura, sendo assim chamado de *coping* densamente sinterizado.

Concluída a sinterização, o *coping* é analisado (espessura, adaptação, perfil de emergência, término) junto à cópia do troquel com tamanho original, e então enviado de volta para o laboratório de origem.

Para desgastes (ajustes) no laboratório, o fabricante recomenda a utilização de discos diamantados flexíveis, e no consultório, a utilização de pontas diamantadas em alta rotação sob refrigeração constante[§].

Nem todas as porcelanas são compatíveis com o *coping* de óxido de alumínio do sistema Procera®. A escolha da cerâmica para o recobrimento dos *copings* de Al_2O_3 está relacionada ao coeficiente de expansão térmica linear (CETL) que deve estar próximo do CETL do óxido de alumínio (aproximadamente 8,5 $^0C^{-1}$).

§ As informações deste modo de processamento foram fornecidas pelo fabricante

2.1.6 Outros

Além dos sistemas mencionados, outros métodos de processamento e novas composições foram propostos para o aumento de resistência mecânica. Um deles propõe a substituição de íons sódio da superfície por íons maiores (ex: potássio), através de difusão superficial. Este processo induz uma tensão compressiva no material que reduz a tendência à nucleação e propagação de trincas. No entanto, esta técnica limita-se a camadas muito superficiais do material (cerca de 50 μm) e depende de tratamento com tempos prolongados e altas temperaturas [6,7].

TAN e col., em 2001, verificaram a possibilidade de incorporação de partículas de carbeto de silício como reforço de cerâmicas odontológicas à base de alumina. Os autores concluíram que a adição de carbeto de silício não promove mudança na resistência à flexão das porcelanas dentais estudadas [17].

Não foram encontrados na literatura odontológica, artigos que descrevessem a utilização de cerâmicas odontológicas reforçadas por bastões ou fibras cerâmicas cristalinas.

2.2 Uso do laser no processamento de materiais

No estágio atual, a tecnologia laser tem sido aplicada com diferentes objetivos no processamento de materiais, podendo-se destacar: perfuração, corte e soldagem; tratamento térmico de superfícies e sinterização de cerâmicas; solidificação direcional aplicada ao crescimento de fibras monocristalinas e à produção de materiais eutéticos, cristalização superficial e texturização em materiais vítreos, desenvolvimento e desenho de componentes ópticos em vidros transparentes na região do visível e infravermelho [18,19,20,21].

Na odontologia, os laseres têm sido utilizado para a fotoativação dos compósitos odontológicos restauradores e cimentos resinosos (laser de argônio, λ=488 nm); tratamento superficial de esmalte para dificultar a desmineralização (Nd:YAG); tratamento superficial de dentina e cemento para a redução de sensibilidade (Nd:YAG); remoção de tecido dental cariado (Er:YAG); tratamento de patologias como hemangiomas (CO_2), entre outros [27,28,29,30].

2.3 Referências bibliográficas

1. MCLEAN, JW The science and art of dental ceramics, voll: The nature of the dental ceramics and their clinical use., Chicago: Quintessence; 1979.
2. CÉSAR PF. Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas. Tese de doutorado, 191p, Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
3. SCHERRER SS, DE RIJK WG, BELSER UC. Fracture resistance of human enamel and three all-ceramic crown systems on extracted teeth. Int J Prothod, 9 (6): 580-585, 1996.
4. KELLY, JR, GIORDANO R, POBER R, CIMA MJ. Fracture surface analysis of dental ceramics: clinically failed restorations. Int J Prosthod, v.3, n.5, 430-40, 1990.
5. GEMALMAZ D. and ERGIN, S. Clinical evaluation of all-ceramic crowns. J Prosthet Dent, 2002; 87:189-96.
6. DENRY, I.L. Recents Advances in Ceramics for Dentistry. Crit Rev Oral Biol Med. 7(2):134-143 (1996).
7. GIORDANO, R.G., CIMA, M., POBER, R. Effect of surface finish on the flexural strength of feldspathic and aluminous dental ceramics. Int. J. Prosthodont; 8:311-9, 1995.
8. GUAZZATO M et al. Mechanical properties of In-Ceram alumina and In-Ceram Zirconia. Int J Prosthod 2002; 15: 339-346.
9. BORGES GA et al. Effect of etching and airbone particles abrasion on the microstructure of different dental ceramics. J Prosthet Dent 2003; 89: 479-488.

10. SEGHI, R.R.; SORENSEN, J.A. Relative flexural strength of six new ceramic materials. Int J Prosthod, v.8, n.3, p.239-246, 1995.

11. QUALTROUGH, A.J.E., PILDDOCK, V. Ceramics update. J. Dent.; 25(2):91-95, 1997.

12. CATTELL et al. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. J Dent 27:183-196, 1999.

13. WEY, M. & BUHLER-ZEMP, P. IPS Empress scientific documentation. Ivoclar-Vivadent Report, 2002.

14. DENISSEN, H. et al. Marginal fit and short-term clinical performance of porcelain-veneered CICERO, CEREC and Procera onlays. J. Prosthet. Dent.; 84:506-13, 2000.

15. MORMANN WH, BINDL A. The CEREC 3 - A quantum leap for computer-aided restorations: initial clinical results. Quintessence International v31, n10, 699-712, 2000.

16. PROCERA - Informações técnicas fornecidas pelo fabricante.

17. TAN, S.C. et al. Flexural strength of a glass-infiltrated alumina dental ceramic incorporated with silicon carbide whiskers. Int. J. Prosthodont; 14:350-4, 2001.

18. ANDREETA, E.R.M., M.R.B. ANDREETA, A.C. HERNANDES – Laser heated pedestal growth of $Al_2O_3/GdAlO_3$ eutetic fibers. Journal of Crystal Growth, 234, 782-785, 2002.

19. HERNANDES, A.C. – “Dielectric crystal growth for devices applications”. Cap. de livro Recent Res. Devel. Crystal Growth Res. 1 (1999) 123-136.

20. HODRUM, S.O. A review of the strength properties of dental ceramics. J. Prosthet. Dent.; 67: 859-65, 1992.

21. JONES, D.W. Development of dental ceramics. Dent. Clin. North Am.; 29:621-44, 1985.

22. LEBULLENGER, R.; HERNANDES, A.C. - Relatório científico do projeto "Desenvolvimento de Guias de Ondas Planares em Vidros por Tratamento Laser", proc. 98/15520-8, FAPESP,SP.

23. M.R.B. ANDREETA, A.C. HERNANDES, S.L. CUFFINI, J.A. GUEVARA, Y.P. MASCARENHAS. J. Crystal Growth, 200 (3-4):621-624, 1999.

24. ROSENBLUM, M. A., SCHULMAN, A. A review of all ceramics restorations. J. Am. Dent. Assoc.; 128:297-307, 1997.

25. VAN DER ZEL, J.M. et al. The CICERO system for CAD/CAM fabrication of full-ceramic crowns. J. Prosthet Dent; 85;261-7, 2001.

26. WAGNER, W.C., CHU, T.M. Biaxial strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. J. Prosthet. Dent; 76: 140-4, 1996.

27. MANHART J, HUTH KC, CHEN HY, HICKEL R .Influence of the pretreatment of occlusal pits and fissures on the retention of a fissure sealant. Am J Dent. 2004 Feb;17(1):12-8.

28. BIRARDI V, BOSSI L, DINOI C. Use of the Nd:YAG laser in the treatment of Early Childhood Caries. Eur J Paediatr Dent. 2004 Jun;5(2):98-101.

29. CURTI M, ROCCA JP, BERTRAND MF, NAMMOUR S. Morpho-structural aspects of Er:YAG-prepared class V cavities. J Clin Laser Med Surg. 2004 Apr;22(2):119-23.

30. CONVISSAR RA, GOLDSTEIN EE. An overview of lasers in dentistry. Gen Dent. 2003 Sep-Oct;51(5):436-40.

CAPÍTULO III - Fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ obtidas por fusão a laser

3.1. Introdução

Cerâmicas cristalinas eutéticas obtidas a partir da fase líquida apresentam ausência de poros, ótima ligação entre as fases e estabilidade microestrutural até temperaturas próximas ao ponto eutético. A alternância de fases na microestrutura eutética aumenta a quantidade de energia necessária para a propagação de trincas, aumentando a resistência mecânica do material cerâmico, principalmente a tenacidade à fratura [1].

A técnica de fusão a laser é uma recente ferramenta que está sendo bastante explorada, principalmente para a confecção de peças de pequenas dimensões. A utilização de laser como fonte de calor permite a obtenção de elevadas temperaturas (acima de 2000^0C) em regiões do material de diâmetro compatível com o foco do laser, sem a necessidade de associação a câmaras térmicas ou fornos resistivos [2].

O acoplamento do feixe do laser e do sistema óptico a um sistema de deslocamento do material permitiu a implementação da técnica conhecida como LHPG - *laser heated pedestal growth* (descrito com detalhes no item 2.2). Na técnica de LHPG, a potência do laser e a velocidade de deslocamento do pedestal alteram a temperatura da zona fundida e o gradiente radial e axial de temperatura podendo influir no controle da microestrutura. Esta técnica é econômica e está

indicada para fusão e solidificação direcional de materiais cerâmicos, monocristais e estruturas policristalinas com alto ponto de fusão [2,3].

O estudo de fibras cerâmicas obtidas por solidificação direcional tem atraído o interesse de pesquisadores. Estudos microestruturais em sistemas $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) mostraram que a microestrutura pode ser controlada pelos parâmetros de solidificação unidirecional [4].

A microestrutura eutética obtida por solidificação direcional pode ser considerada como originária de compósitos obtidos a partir de fase liquida (*melt growth composite - MGC)* que, *in situ*, apresentam fases da ordem de micrometros que combinam as características de cada constituinte para melhorar as propriedades e o desempenho do compósito. Os eutéticos, obtidos por solidificação, apresentam outras vantagens em relação às cerâmicas eutéticas sinterizadas: melhor estabilidade e homogeneidade microestrutural, ausência de porosidade, excelente ligação química entre as fases e ausência de contornos de grãos, entre outras [5].

Fibras cerâmicas à base de $Al_2O_3/GdAlO_3$ apresentam a combinação de elevada resistência mecânica em elevadas temperaturas e excelente estabilidade térmica, sendo um material candidato a funções estruturais em elevadas temperaturas. WAKU et al, em 1997, em estudo relatado na revista Nature, mostraram que a fibra eutética à base de $Al_2O_3/GdAlO_3$ apresentou deformação plástica à temperatura de 1873K com planos de deslizamento semelhantes a um metal [1].

3.2 Materiais e métodos

3.2.1 Preparação do pedestal

Foi preparada a mistura dos pós de alumina (Alfa Aesar, MA, USA) e óxido de gadolínio (Reacton, MA, USA) na proporção eutética (23% molar de Gd_2O_3 e 77% molar de Al_2O_3), de acordo com o diagrama de fases (*Figura 1).*

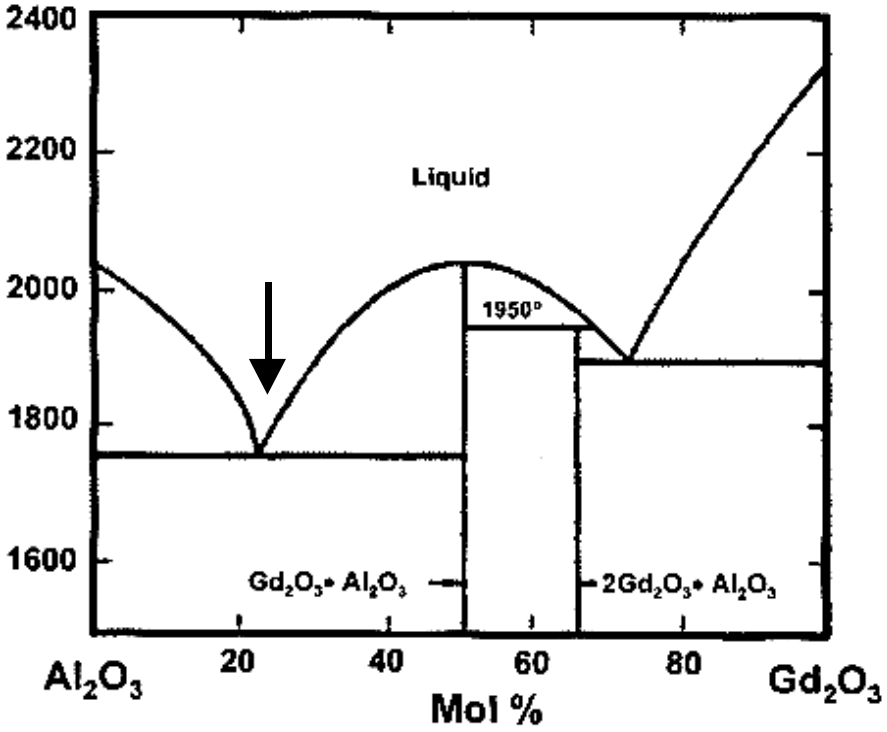

Figura 1- Diagrama de fases de equilíbrio Al_2O_3/Gd_2O_3

A homogeneização foi feita por meio de moinho de bolas, em meio à acetona, por 24 horas. O material das bolas utilizadas foi alumina de 1cm de diâmetro e a proporção usada foi de 5:1:1 (em peso) de bolas, acetona e compostos, respectivamente.

Os pós misturados e homogeneizados foram inseridos em molde metálico de 50 mm de comprimento x 10 mm de largura x 10 mm de espessura. O conteúdo

do molde foi prensado uniaxialmente, em prensa mecânica, aplicando-se carga equivalente a massa de 2 toneladas.

A barra obtida foi colocada em suporte de alumina altamente sinterizada e levada ao forno (EDG F-1700, São Carlos, Brasil) para um ciclo térmico em atmosfera ambiente, de acordo com a seqüência:

1. Colocação da amostra no forno à temperatura ambiente e aquecimento a taxa de 5°C/min até 350°C; permanência de 180 minutos nessa temperatura;
2. Aquecimento de 350°C a 1300°C a uma taxa de 5°C/min; permanência de 240 minutos nessa temperatura;
3. Resfriamento a uma taxa de 10°C/min até a temperatura de 100°C e retirada da amostra do forno.

Após o tratamento térmico, a barra cerâmica foi cortada em placas de 1mm de espessura (*Figura 2*) que, em seguida, foram cortadas em bastões (pedestais) de secção transversal de 1mm x 1mm (*Figura 3B*).

Figura 2- Placa cerâmica de 1mm de espessura.

Na *Figura 3*, foi estabelecida uma comparação visual entre o pedestal obtido a partir da barra cerâmica pré-sinterizada (B) e o pedestal obtido pela técnica de extrusão mecânica dos pós com ligante (polivinil-álcool). A técnica de extrusão foi utilizada em estudos preliminares e descartada pela dificuldade de alinhamento do

pedestal no equipamento de *LHPG* e pelo excesso de poros presentes que resultam em bolhas durante o processo de fusão a laser. Uma desvantagem apresentada pelo pedestal obtido a partir da barra pré-sinterizada é que a secção do bastão é quadrada, o que pode gerar perturbações na zona fundida durante a cinética de puxamento das fibras pela técnica de LHPG.

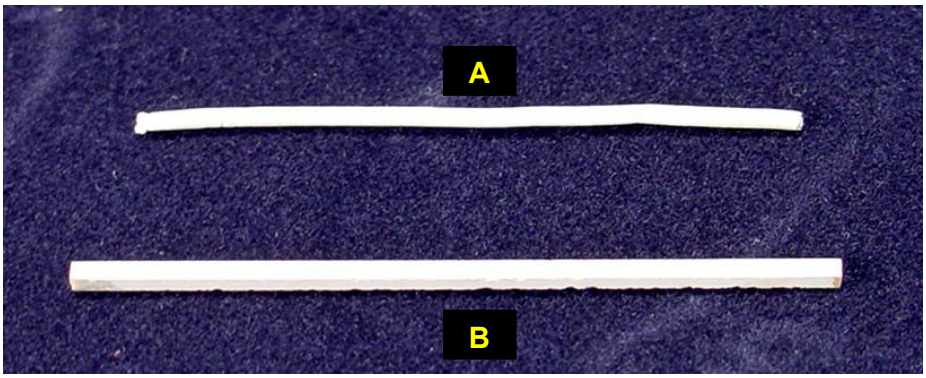

Figura 3 - Comparação dos pedestais obtidos pela técnica tradicional de extrusão (A) e o bastão obtido a partir da barra pré-sinterizada (B).

3.2.2 A técnica de LHPG (laser heated pedestal growth)

O crescimento por puxamento, nesta técnica, pode gerar fibras de 150 a 1500 μm de diâmetro e cerca de 6 cm de comprimento. A solidificação direcional da fibra ocorre, após a fusão dos pós à temperatura de $(1800^0C \pm 100)^0C$, com taxa de puxamento variável.

A técnica de LHPG, empregada neste trabalho para a obtenção das fibras de óxidos, difere de outros métodos de preparação, basicamente, na fonte de calor. Utiliza-se um laser de CO_2 (Synrad Inc., USA - 125W nominal CW e λ=10,6 μm) refrigerado a água durante todo o processo de puxamento por meio de um circulador que mantém a temperatura em (19,0 ± 0,5)°C para que mantenha constante o tamanho de sua cavidade e a potência do laser permaneça estável. Um feixe de luz

na região do visível, proveniente de um laser de He-Ne (Opto-eletrônica, São Carlos, Brasil, 1 mW nominal, λ=632,8 nm.) é usado superposto ao feixe do laser de CO_2 para auxiliar no alinhamento óptico. Todo o sistema de puxamento foi construído sobre uma mesa óptica com o propósito de se eliminar possíveis vibrações que possam afetar a estabilidade do puxamento ou o alinhamento do feixe. O sistema óptico está fixado dentro de uma câmara construída em aço inoxidável.

Os feixes dos laseres utilizados penetram na câmara de puxamento através de uma janela de ZnSe e seguem direto para o sistema de focalização. O feixe do laser incide no sistema de focalização que é constituído por um *reflaxicon* (dois cones de cobre polidos acoplados), um espelho plano com perfuração elíptica e um espelho esférico com perfuração circular ao seu centro. Ao incidir no *reflaxicon*, o feixe é convertido de um feixe cilíndrico para uma casca cilíndrica, de onde prossegue até encontrar o espelho plano situado a 45° em relação ao feixe, seguindo finalmente para o espelho esférico onde é então focalizado sobre o pedestal. As *Figuras 4 e 5* apresentam desenhos esquemáticos do sistema óptico utilizado e da câmara de puxamento das fibras.

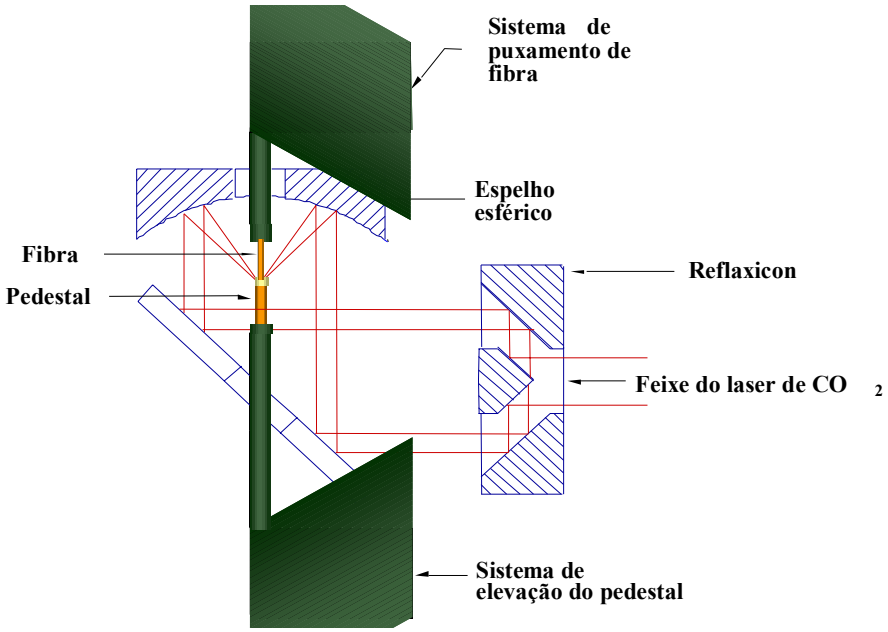

Figura 4 - Desenho esquemático da câmara de crescimento de fibras pela técnica de LHPG.

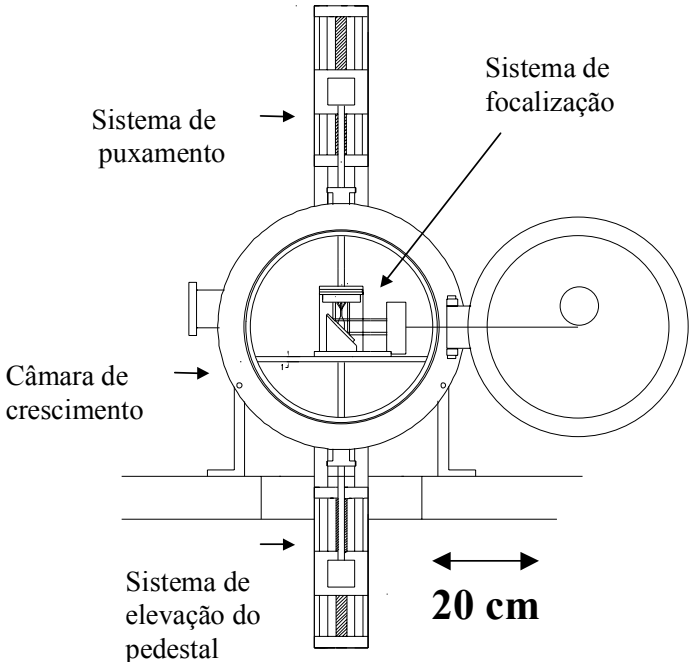

Figura 5– Representação da câmara de puxamento de fibras e sistemas mecânicos de deslocamento do pedestal e da semente.

No sistema de motor inferior, adaptou-se o pedestal do material pré-sinterizado e localizou-se o foco do feixe mantendo a superfície superior do bastão fundida. No sistema superior foi adaptado um pequeno bastão do material pré-sinterizado que servirá de semente.

A semente é colocada em contato com o material líquido aquecido pelo laser focalizado. Após o equilíbrio termodinâmico ser atingido, inicia-se o processo de puxamento. Atingida a condição estável, a semente e o pedestal são deslocados, simultaneamente, com velocidades que podem ser iguais ou não, dependendo do diâmetro final da fibra eutética desejada.

A *Figura 6* apresenta desenhos esquemáticos que auxiliam na compreensão da dinâmica de puxamento.

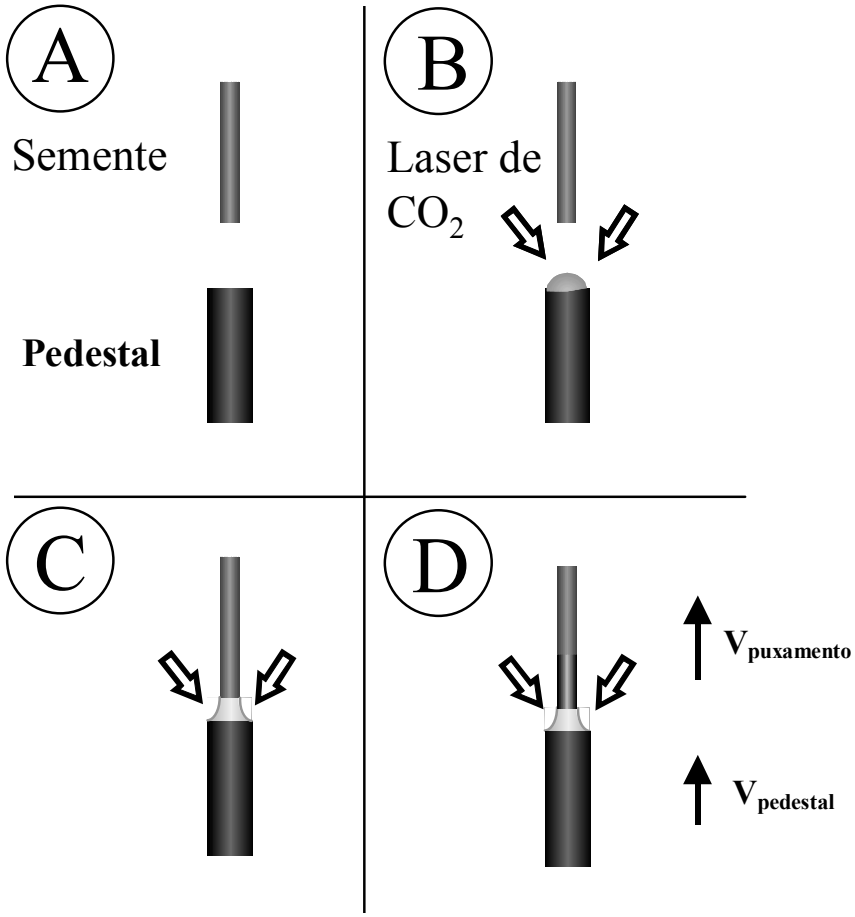

Figura 6- Desenho esquemático: A) pedestal e semente, B) incidência do feixe laser, C) junção da semente com o pedestal e observação da zona fundida, D) deslocamento do pedestal e da semente e obtenção da fibra após a fusão.

As fibras obtidas neste estudo apresentaram diâmetro médio de 0,8mm e comprimento médio de 3cm..

3.2.3 Módulo de ruptura

O módulo de ruptura (MOR), tensão máxima suportada pela fibra antes de se fraturar, foi calculado em ensaio de resistência à flexão a três pontos. O ensaio foi realizado com as fibras posicionadas sobre apoios de secção circular de 2,0 mm de diâmetro distanciados 16 mm entre si. O dispositivo apresenta uma canaleta

central que funciona como guia para a centralização da fibra. Outro acessório de secção circular de 2,0 mm foi posicionado sobre o corpo de prova distante 8mm de cada apoio (*Figura 7*).

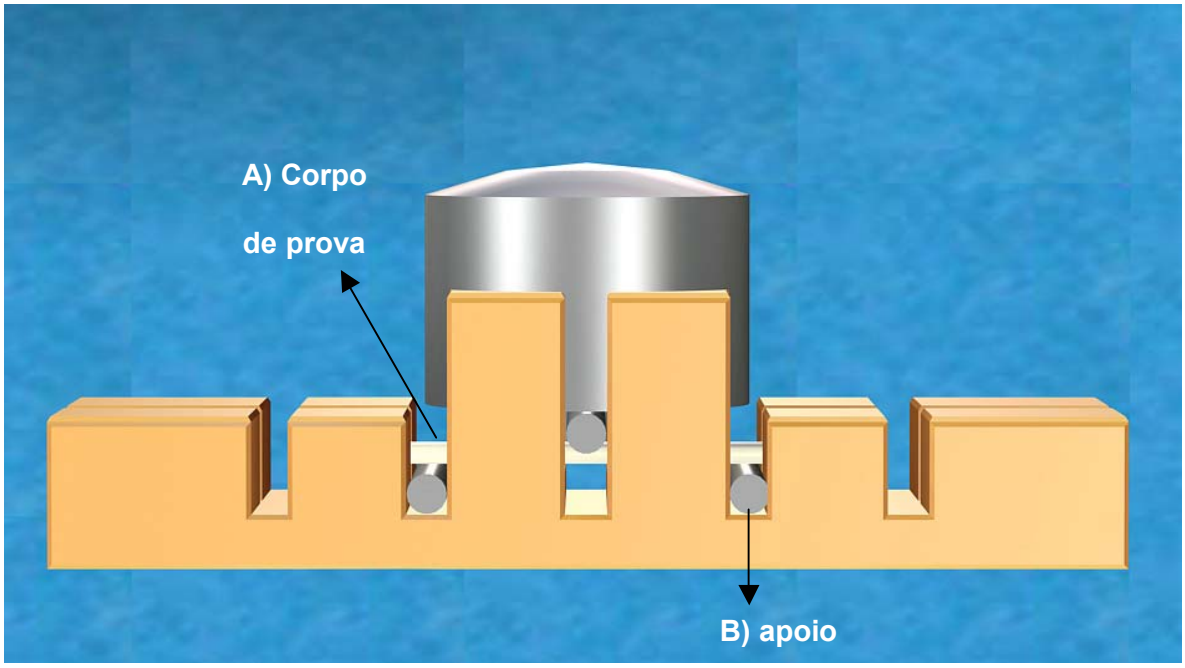

Figura 7 – Desenho esquemático do dispositivo para ensaio de flexão a três pontos. A) Corpo de prova; B) Apoio.

O ensaio foi executado em máquina universal de ensaios mecânicos (Instron, modelo 3362), utilizando a infra-estrutura disponibilizada pelo Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia - USP. O atuador foi ajustado para avançar em velocidade constante de 0,5mm/min. Os dados da curva força x deslocamento registrados pelo equipamento foram armazenados para posterior análise. O módulo de ruptura foi calculado utilizando o valor de força máxima para a fratura e o diâmetro da fibra na região de fratura [6], por meio da equação (1):

$$MOR = \frac{16 f (l/2 - a)}{\pi d^3}$$

onde o *MOR* refere-se ao módulo de ruptura, *f* a força de ruptura, *l* a distância entre apoios, *d* o diâmetro dos espécimes, *a* é a distância entre o local de ruptura e o centro de aplicação da força.

Os valores de MOR foram submetidos à análise de variância ANOVA e ao teste de contraste de Tukey ($p<0,05$).

3.2.4 Análise microestrutural

A microestrutura das fibras foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (DSM 960, Zeiss). Para tanto, os fragmentos de fibras ensaiadas mecanicamente foram embutidos em uma matriz de vidro, com resina epóxica, e o longo eixo da fibra disposto paralelamente à superfície da matriz. Seguiu-se à seqüência de desgaste, acabamento e polimento das fibras com auxílio de pasta diamantada de granulação 15, 12, 9, 6, 3 e 1μm, respectivamente. As fibras polidas foram coladas em porta amostras e receberam o recobrimento com fina camada de ouro por técnica de "*sputtering*" (Balzers SCD 050 Sputer Coater, Balzers, German).

A primeira análise da imagem consistiu na verificação do tipo de microestrutura predominante na região de fratura. Em seguida, as imagens obtidas foram armazenadas em formato digital para a análise do espaçamento médio entre as fases por *software* desenvolvido no CCMC/IFSC/USP.

O funcionamento do *software* é baseado na determinação dos tons de cinza (variando de 0 - preto a 255 - branco) em cada *pixel* da coluna selecionada na imagem. Realizaram-se 25 varreduras em colunas para cada imagem.

Outro *software* para análise dos dados de tons de cinza foi desenvolvido baseado na contagem do número de picos claros. Um pico é contado, cada vez que os dados apresentam valores crescentes que ultrapassam a média de tons de cinza da coluna em análise.

3.2.5 Variação do diâmetro das fibras

A observação da variação do diâmetro das fibras é importante para verificar a regularidade do puxamento. Além disso, grandes variações no diâmetro das fibras poderiam levar a pontos de concentração de tensão e provável fratura.

Foram selecionadas 10 fibras obtidas com velocidades de puxamento de 96 mm/h, nos dois sentidos de puxamento: sentido convencional de puxamento (para cima) e puxamento para baixo.

As fibras foram levadas a microscópio óptico em aumento de 50 X e observada a variação do diâmetro da fibra por meio de uma escala graduada da ocular do microscópio.

As observações foram executadas em fibras fraturadas após o ensaio de flexão. Cada fragmento da fibra foi denominado de A ou B. A observação do diâmetro foi realizada a cada milímetro, partindo da região de fratura até o quinto milímetro em cada fragmento.

Espécimes observados:

- Espécime 1 a 5 - fibras crescidas a 96 mm/h - puxamento para cima;
- Espécimes 6 a 10 - fibras crescidas a 96 mm/h - puxamento para baixo.

3.3. Resultados e discussões

3.3.1 Variação do diâmetro das fibras

Os resultados de variação do diâmetro (Δd) ao longo da fibra estão ilustrados nas *Figuras 8 e 9*.

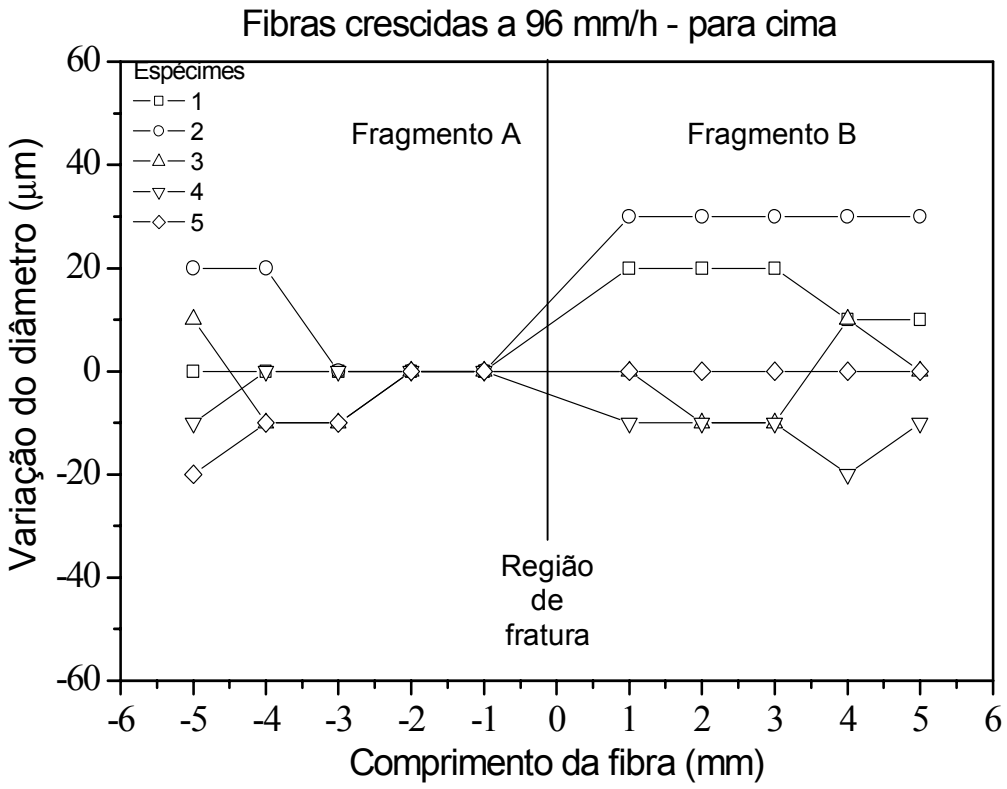

Figura 8- Variação do diâmetro das fibras puxadas para cima. O comprimento 0 representa a região de ruptura, os valores positivos e negativos representam os dois fragmentos da fibra.

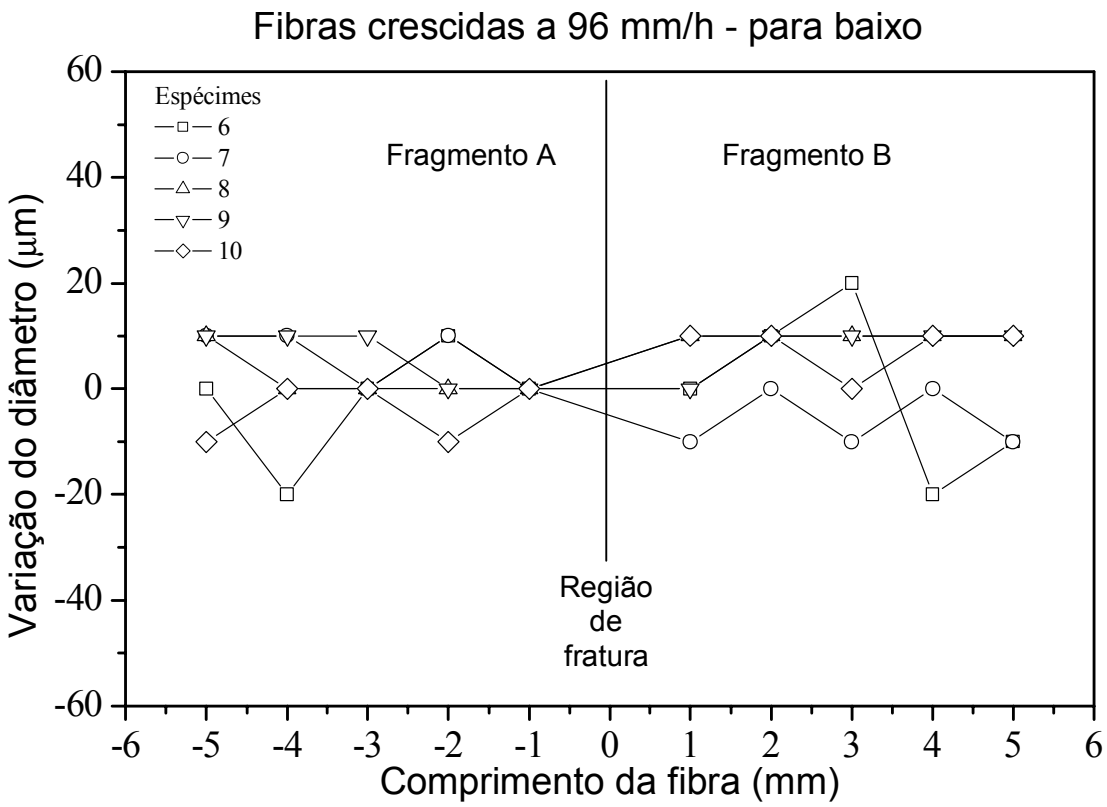

Figura 9- Variação do diâmetro das fibras puxadas para baixo. O comprimento 0 representa a região de ruptura, os valores positivos e negativos representam os dois fragmentos da fibra.

O diâmetro de cada fibra na região de ruptura está entre 0,8 e 0,9 mm. A variação máxima do diâmetro foi de 40 µm em uma das fibras crescidas pela técnica de puxamento para baixo. A variação média do diâmetro foi de 21 µm, representando menos de 2,5% de variação em relação ao diâmetro médio das fibras.

Por meio deste estudo, pode-se concluir que somente pequenas variações do diâmetro ocorreram ao longo das fibras. Desta maneira, a influência da variação do diâmetro funcionando como ponto de concentração de tensão foi considerada desprezível nesse trabalho.

3.3.2 Análise da influência da velocidade de puxamento na microestrutura e no módulo de ruptura de fibras eutéticas de $Al_2O_3/GdAlO_3$.

3.3.2.1 Módulo de ruptura (MOR).

O crescimento das fibras de composição eutética foi executado em velocidades de 48, 72, 96 e 240 mm/h, com a potência do laser ajustada para manter o processo estável. O número total de fibras utilizadas no estudo foi de 48, distribuídas entre os diferentes grupos (*Tabela I*).

Tabela I - Número de fibras analisadas para cada velocidade de crescimento.

Vel.(mm/h)	Fibras
48	9
72	9
96	19
240	11
Total	48

As curvas de força x deslocamento obtidas no ensaio de flexão a três pontos foram típicas de materiais frágeis, em que há um aumento contínuo e proporcional das forças com o deslocamento do atuador. A ruptura ocorre de maneira abrupta sem deflexões na curva (*Figura 10*).

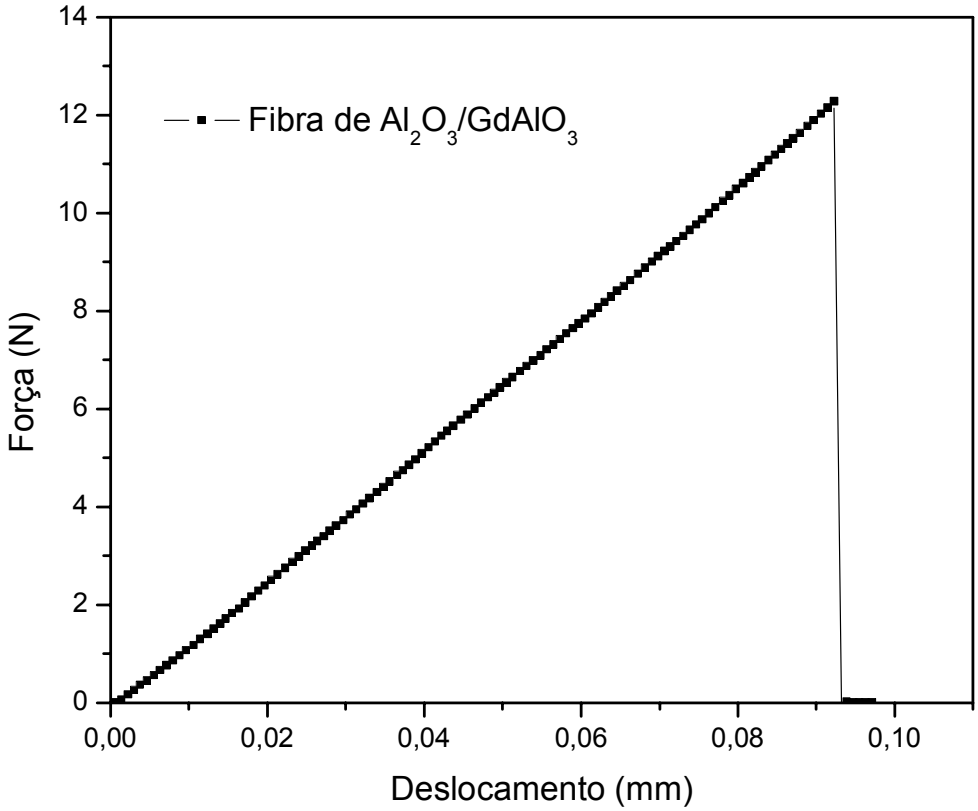

Figura 10– Curva de força x deslocamento obtido em ensaio de flexão da fibra $Al_2O_3/GdAlO_3$.

Os resultados de MOR para cada velocidade de crescimento estão apresentados na *Tabela II* e na *Figura 11*.

Tabela II – MOR e desvio padrão para cada velocidade de puxamento.

VELOCIDADE (mm/h)	MOR (MPa)	Desvio padrão (±)
48	880	105
72	1040	135
96	1080	190
240	1790	130

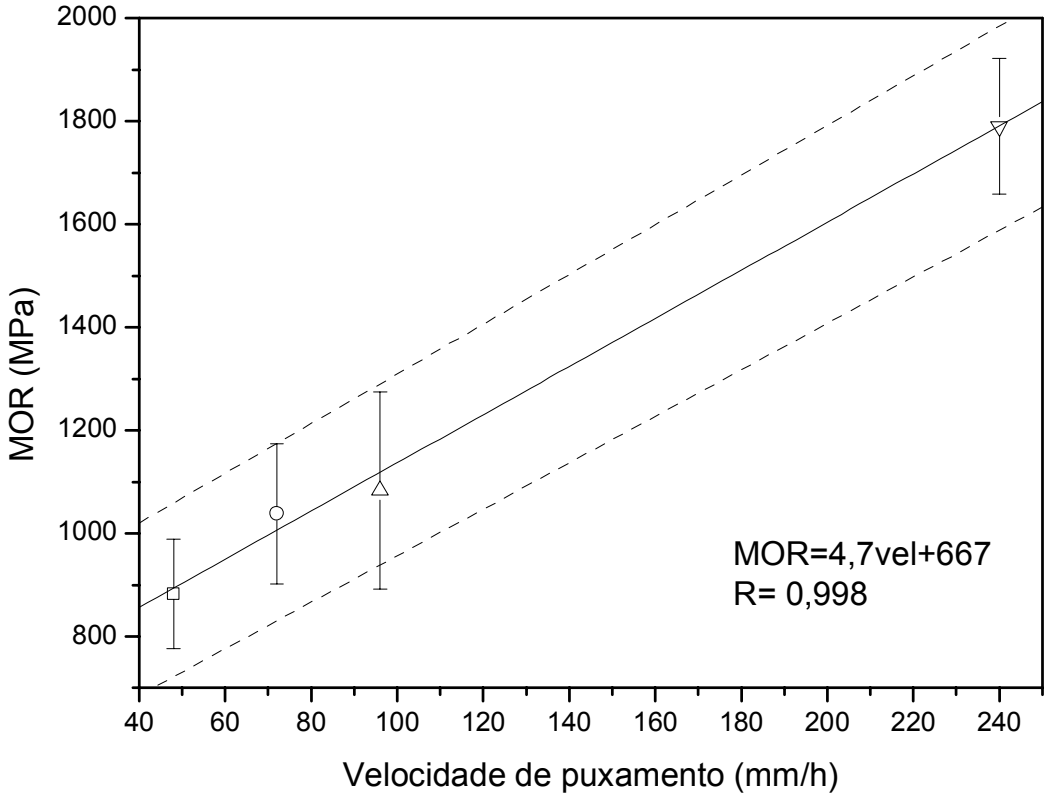

Figura 11- Médias de MOR com respectivos desvios padrãos. A região entre as linhas tracejadas representa a probabilidade de valores do MOR para o intervalo de velocidade estudado.

Os resultados apresentados indicam uma tendência de aumento no MOR das fibras com o aumento da velocidade de puxamento. As fibras obtidas com velocidade de puxamento de 240 mm/h apresentaram MOR superior às demais.

Constatou-se, na *Figura 11*, uma proporcionalidade entre a velocidade de puxamento e o MOR, apresentando um ajuste linear para o intervalo estudado (linha contínua). Além disso, foi sugerida uma faixa de probabilidade do valor do MOR (região entre as linhas tracejadas) para o intervalo de velocidades de puxamento estudado.

Estes resultados estão de acordo com estudos realizados previamente, nos quais se observa um aumento no MOR com o aumento da velocidade de puxamento [2,4].

Na *Figura 12*, foram representados os resultados de MOR obtidos por ANDREETA [2], para cada velocidade de puxamento estudada. Observa-se uma grande dispersão de valores, e isto pode estar associado a característica do estudo realizado por ANDREETA que usou pedestal proveniente do processo de extrusão e a técnica de puxamento para cima. Além disso, a amostragem foi baixa. Na *Figura 13,* foram indexados os valores médios das velocidades de maior amostragem (18, 30, 36 e 48 mm/h) aos dados obtidos no presente estudo, observou-se que as médias do estudo de ANDREETA encontram-se dentro da região de probabilidade proposto na *Figura 11*.

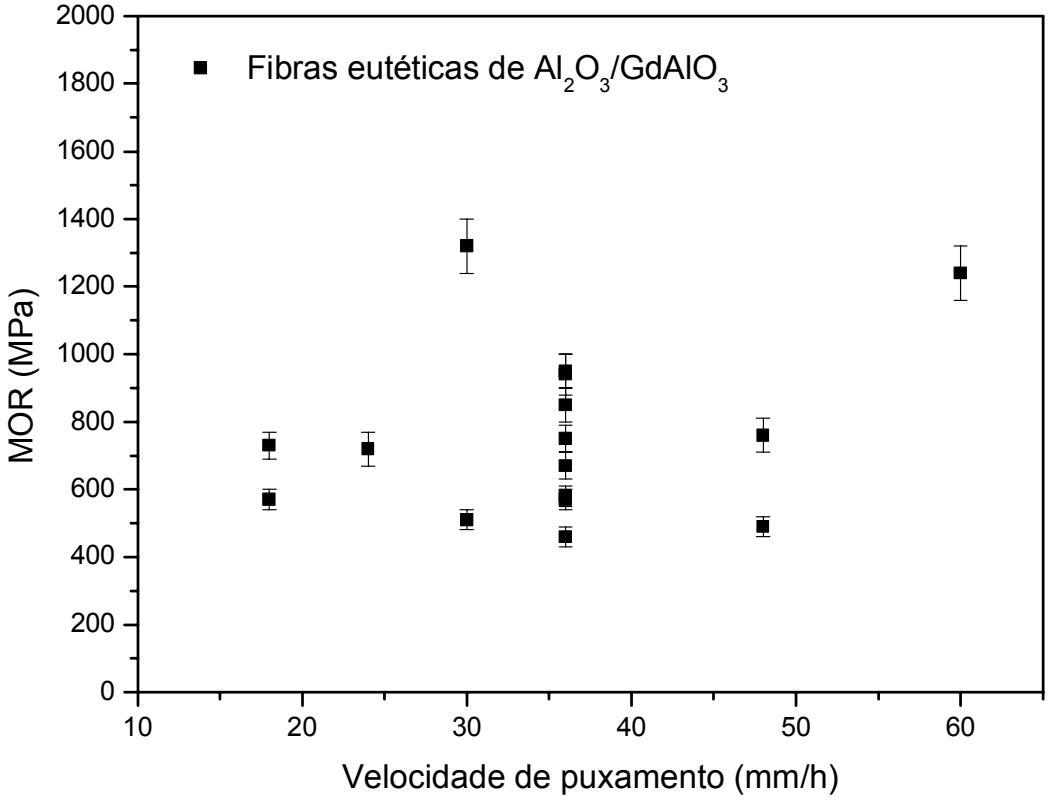

Figura 12 - Informações do estudo de ANDREETA. [2].

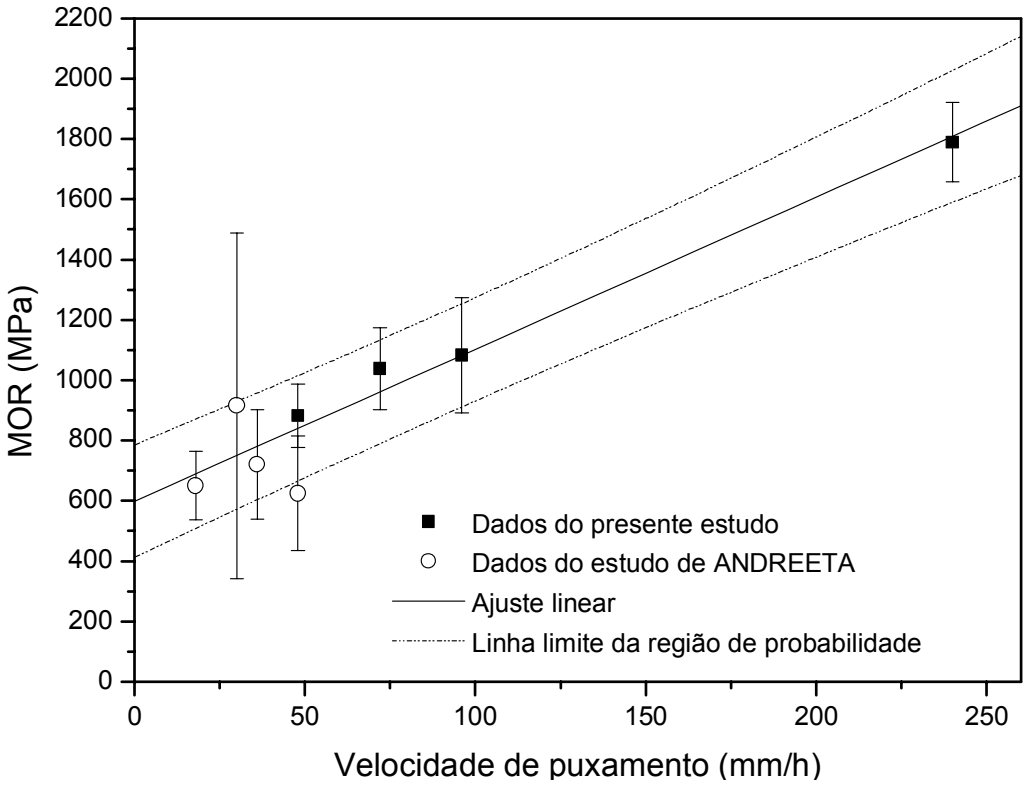

Figura 13 - Dados do presente estudo, adicionados dos valores médios do estudo de ANDREETA. [2]

3.3.2.2 Análise microestrutural

Dois tipos de microestruturas características do material foram encontrados. O tipo "escrita chinesa" (*Figura 14A)* que apresenta um entrelaçamento entre as fases (Al_2O_3 e $GdAlO_3$) e não apresenta orientação definida, propiciando ao material característica isotrópica e um outro arranjo microestrutural conhecido por "complexo regular" (*Figura 14B*), que apresenta as fases, com morfologia alongada, alinhadas na direção de crescimento. Algumas fibras apresentaram o padrão misto (*Figura 14C*), com regiões em que coexistem os dois tipos de microestrutura.

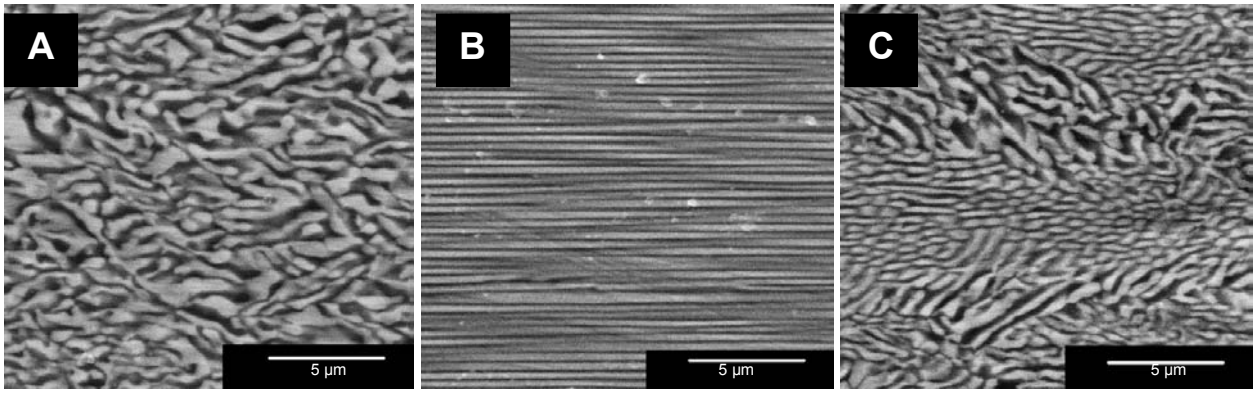

Figura 14- A-)Microestrutura do tipo escrita chinesa; B-) Complexo regular; C-) Microestrutura mista onde aparece complexo regular e escrita chinesa. Imagens de fibras obtidas com velocidade de puxamento de 240 mm/h.

Constatou-se, por meio de EDX (energia dispersiva de raio-X), que a fase escura é a matriz de alumina (α - Al_2O_3) e a fase mais clara é o aluminato de gadolínio ($GdAlO_3$). A microestrutura mais comum observada foi a do tipo escrita chinesa que esteve presente em todos os grupos estudados. A totalidade das fibras dos grupos 48 mm/h e 72 mm/h apresentaram o padrão de microestrutura do tipo escrita chinesa. O padrão do tipo complexo regular só foi encontrado em fibras crescidas com 96 mm/h e 240 mm/h.

Esta informação é indicativa de que o padrão de microestrutura do tipo complexo regular só é obtido quando os parâmetros de crescimento das fibras se distanciam das condições de equilíbrio termodinâmico do sistema. Para velocidades mais baixas (48 e 72 mm/h) o gradiente de temperatura é menor e, por isso, a microestrutura esperada (escrita chinesa), para condições mais próximas do equilíbrio termodinâmico, foi observada em todas as fibras.

No trabalho de ANDREETA [3], o gradiente de temperatura, para fibras de 900 µm de diâmetro, constatado foi de $(4,7\pm0,2)x10^{3}$°C/cm. Quando foi calculada a taxa de resfriamento, para cada velocidade de puxamento, 48, 72, 96 e 240mm/h,

foram encontrados os valores de: 376, 564, 752 e 1880^{0}C/min, respectivamente. Estes valores são altos quando comparados às taxas de resfriamento obtidas pela técnica denominada *micro-pulling* [4,7]. Essas elevadas taxas de resfriamento fazem com que a solidificação ocorra em condições termodinâmicas muito distantes das condições de equilíbrio.

Uma visualização, em aumento de 500 vezes, foi executado em toda a região de ruptura de um dos fragmentos da fibra fraturada. Observou-se a microestrutura predominante e realizou-se a aquisição de três imagens, em aumento de 5000 vezes, para cada fibra. Embora algumas regiões apresentassem microestrutura mista, evitou-se a aquisição destas imagens por dificultar a análise de espaçamento entre as fases, além da possibilidade de aumento no coeficiente de variação.

A análise do espaçamento entre as fases foi feita para 24 fibras conforme disposto na *Tabela III*.

Tabela III - Número de fibras, de imagens e varreduras analisadas.

Vel (mm/h)	**Fibras**	**Imagens**		**Varreduras**
		Escrita chinesa	**Complexo regular**	
48	6	18	0	450
72	6	18	0	450
96	6	9	9	450
240	6	12	6	450
Total	24	57	15	1800

Os resultados da análise do espaçamento médio entre as fases em função da velocidade de puxamento estão representados na *Figura 15*. Pode-se observar uma tendência de diminuição do espaçamento com o aumento da velocidade de puxamento também por meio de imagens de microscopia eletrônica de varredura *(Figura 16)*.

Um dos questionamentos foi: o menor espaçamento médio entre as fases das fibras puxadas com 96mm/h e 240mm/h está relacionado à presença da microestrutura do tipo complexo regular? Para responder, analisou-se o espaçamento médio entre as fases, considerando somente as imagens que apresentaram microestrutura do tipo escrita chinesa em fibras obtidas com todas as velocidades de puxamento. O resultado observado foi que o espaçamento médio entre as fases diminui com o aumento da velocidade de puxamento, embora a diferença em números absolutos dos valores médios de espaçamento entre as fases seja menor.

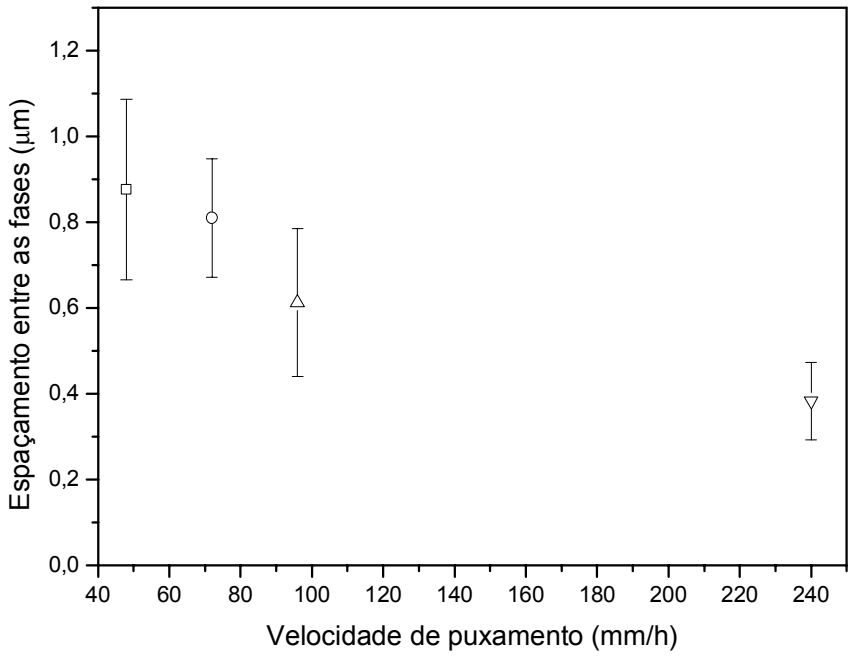

Figura 15- Espaçamento médio entre as fases na região da fratura das fibras.

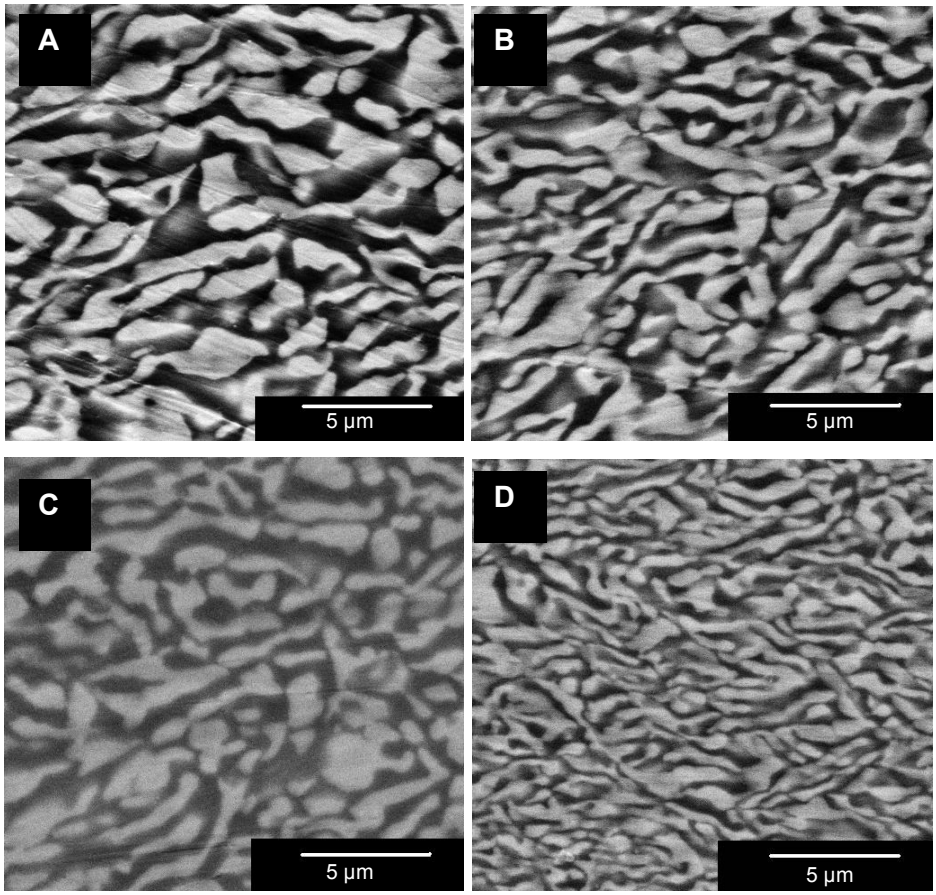

Figura 16 – Microestrutura tipo escrita chinesa de fibras puxadas com velocidades de: A)48mm/h, B)72 mm/h, C)96 mm/h e D)240mm/h.

A relação de Jackson-Hunt [8] relaciona o espaçamento médio entre as fases eutéticas e a taxa de puxamento, por meio da equação $\lambda^2 v$ = *constante* para os compostos eutéticos de microestrutura regular. A relação foi obedecida no intervalo de velocidades utilizado, permitindo o controle da microestrutura do $Al_2O_3/GdAlO_3$, a despeito da complexidade da sua microestrutura (*Figura 17)*.

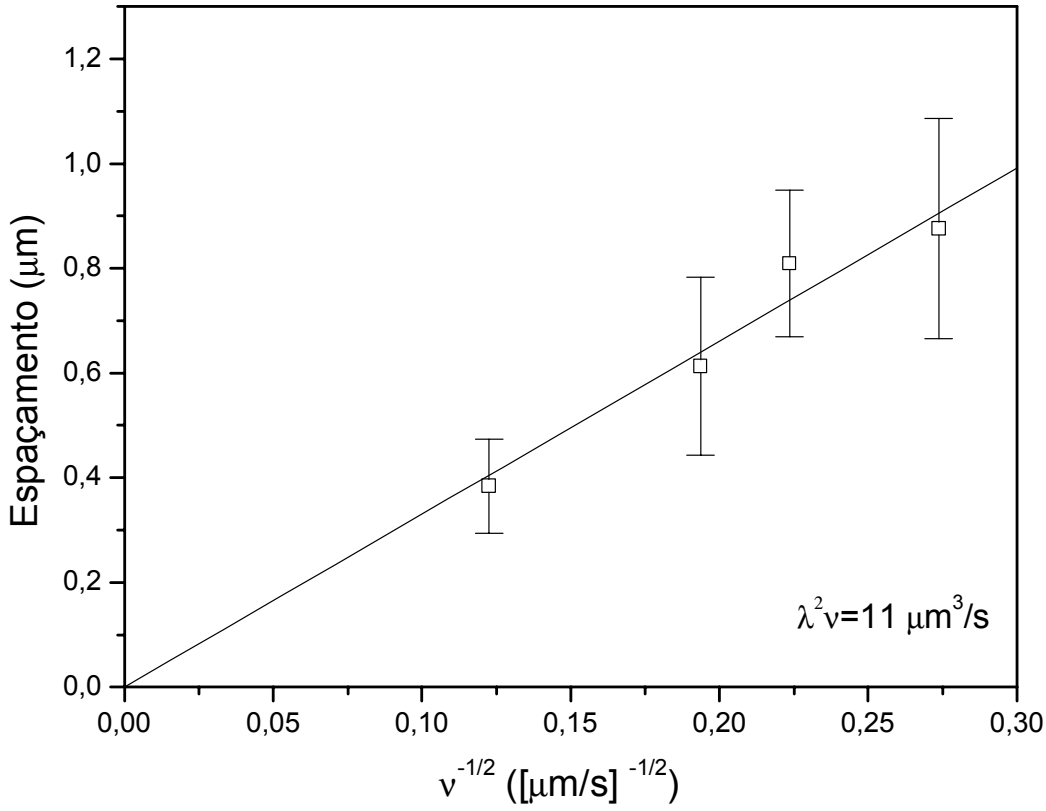

Figura 17- Relação entre o espaçamento médio das fases de $Al_2O_3/GdAlO_3$ e a velocidade de puxamento ($\lambda^2 v$=11μm^3/s).

Em uma comparação com os resultados reportados na literatura para as fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ puxadas pela técnica de *micro pulling-down*, a relação de Jackson e Hunt ($\lambda^2 v$ = *constante)* não se aplicou aos resultados de espaçamento médio entre as fases das fibras obtidos por YOSHIKAWA et al. [4] (*Figura 18*). Já no estudo de ANDREETA, a constante de Jackson e Hunt foi obedecida para o intervalo estudado ($\lambda^2 v$ = 40 ($\pm$ 1)μm^3/s).

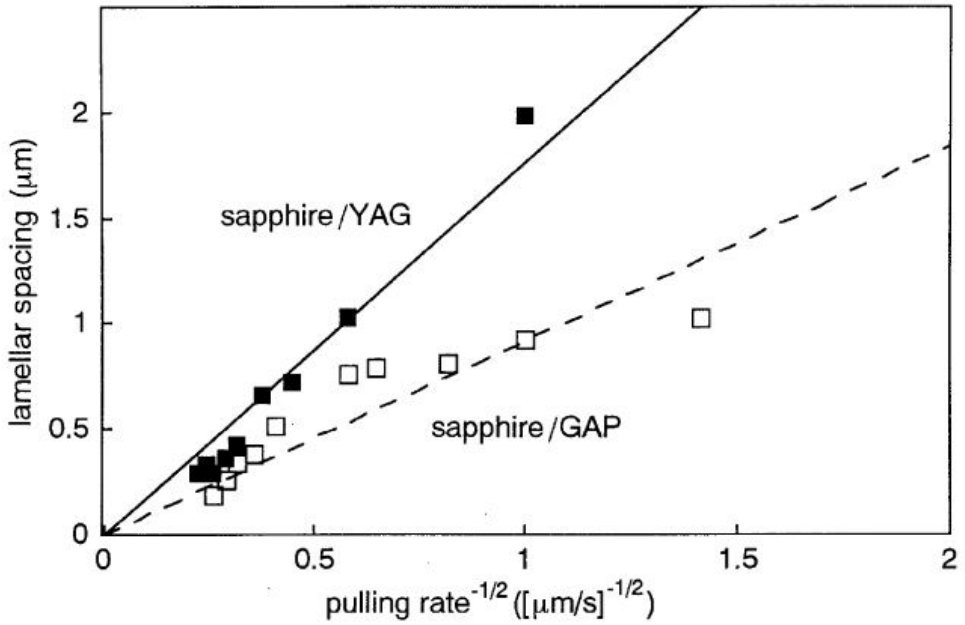

Figura 18- Relação entre o espaçamento médio das fases de $Al_2O_3/GdAlO_3$ (*sapphre/GAP)* e $Al_2O_3/Y_3Al_5O_{12}$(*sapphre/YAG)* e a velocidade de puxamento, em fibras puxadas pela técnica de *micro-pulling down*, no trabalho de YOSHIKAWA et al. A relação $\lambda^2 v=C$ não se aplica ao $Al_2O_3/GdAlO_3$ [4].

Quando se estabelece a relação entre o espaçamento médio entre as fases e o MOR obtido em cada grupo, confirma-se a hipótese que a diminuição do espaçamento médio entre as fases confere uma tendência de aumento no MOR (*Figura 19 e Tabela V*). Esses resultados de espaçamento médio entre as fases e MOR estão de acordo com o estudo de ANDREETA, que apresenta um maior MOR para as fibras que apresentam um menor espaçamento médio entre as fases e microestrutura do tipo complexo regular [2].

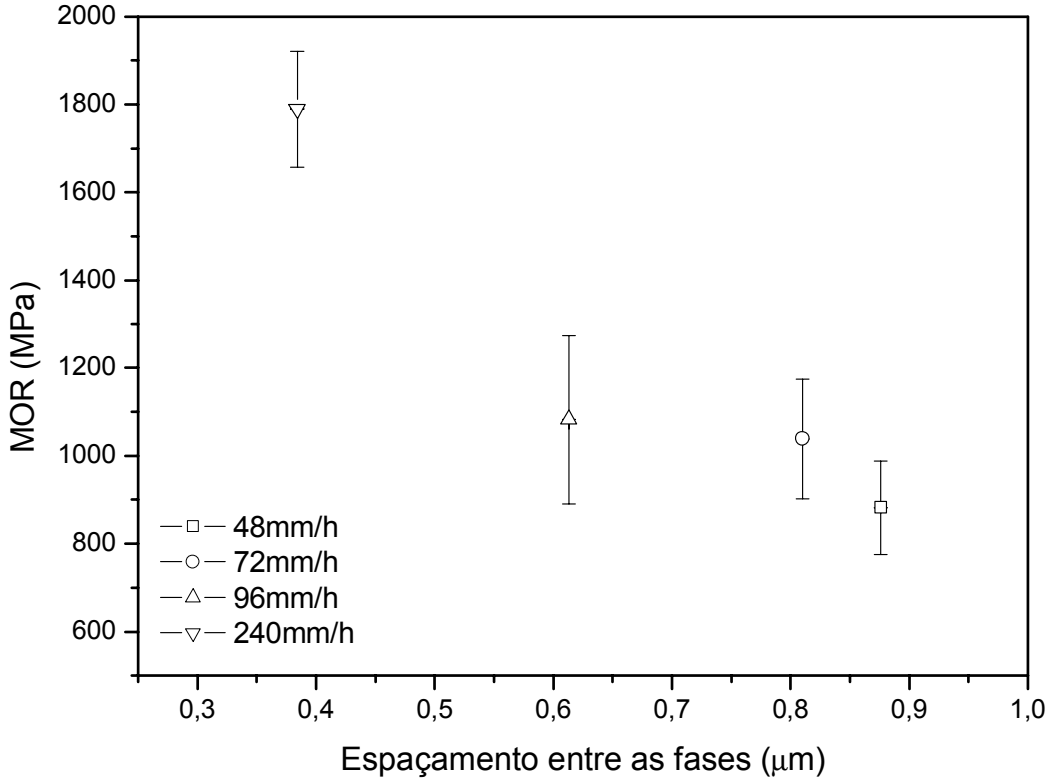

Figura 19- Correlação entre MOR e espaçamento médio entre as fases para cada velocidade de puxamento.

A *Tabela IV* apresenta os valores de espaçamento médio entre as fases e MOR para as diferentes velocidades e tipo de microestrutura.

Tabela IV – Média e desvio padrão do espaçamento médio entre as fases e MOR para cada tipo de microestrutura.

Fator de variação		**MOR (MPa)**	**Espaçamento entre as fases (μm)**
Velocidade de puxamento (mm/h)	48	880±105	0,9±0,2
	72	1040±135	0,8±0,1
	96	1080±190	0,6±0,2
	240	1790±130	0,4±0,1
Microestrutura	Escrita chinesa	1000±200	0,7±0,2
	Complexo regular	1560±300	0,4±0,1

Para mostrar a grande dispersão de valores do MOR e do espaçamento médio entre as fases para fibras puxadas a 96mm/h, a *Figura 20* correlaciona os dois parâmetros previamente citados.

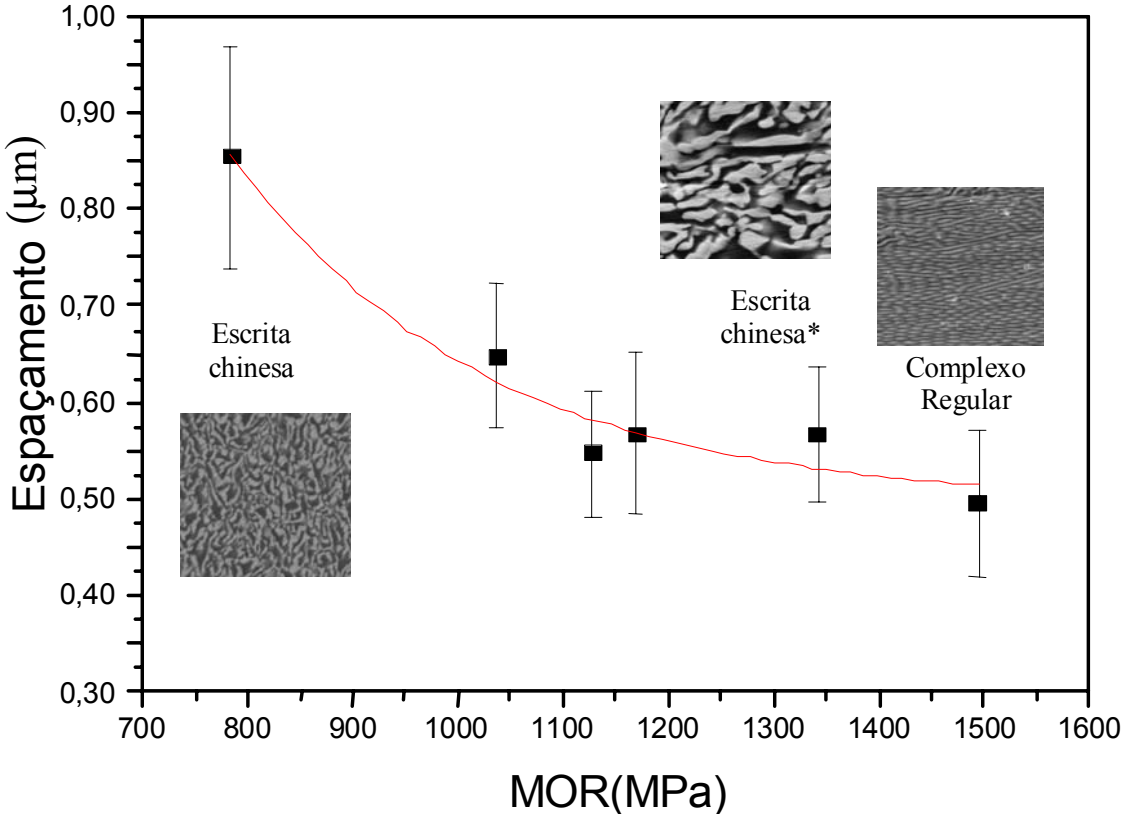

Figura 20- MOR e espaçamento médio entre as fases para as fibras puxadas a 96mm/h.

A fibra que apresenta a escrita chinesa*, não apresenta uma microestrutura típica e sim um intermediário entre escrita chinesa e complexo regular. Os cristais não estão regularmente espaçados, no entanto, apresentam uma direção preferencial de orientação tornando possível determinar a direção de crescimento quando se observa a imagem.

3.3.3 Análise da influência da variação da composição e sentido de puxamento na microestrutura e no módulo de ruptura (MOR) de compostos de $Al_2O_3/GdAlO_3$.

Neste estudo foi realizada uma análise sistemática da influência da variação da composição (eutética; 2% e 5% (em peso) de excesso de Al_2O_3 em relação à composição eutética) e do sentido de puxamento (para cima e para baixo) na microestrutura e MOR de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$.

A variação da composição foi motivada por trabalhos da literatura que relatam que o excesso de alumina na zona fundida favorece a formação da microestrutura do tipo complexo regular [2,7].

YOSHIKAWA e col, analisaram vários tipos de fibras cerâmicas eutéticas compostas pela combinação de Al_2O_3 e óxidos de terras raras (Y, Sm, Lu, Gd, Eu) obtidas pela técnica de *micro-pulling down*. Nas fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$, os autores observaram que a microestrutura neste sistema não foi uniforme, onde regiões regulares estavam misturadas com regiões de escrita chinesa e, a razão volumétrica entre as fases variou de uma região para outra. As regiões de microestrutura regular apresentaram maior porcentagem de alumina [7].

ANDREETA e col verificaram, por meio de análise semi-quantitativa de imagens de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$, que a fração volumétrica da fase α-alumina na escrita chinesa foi de 47% e nas imagens de complexo regular 51%. Isto significa que pequenos excessos de alumina na zona fundida favoreceram o aparecimento da microestrutura do tipo complexo regular [2].

A variação do sentido de puxamento das fibras foi experimentada, na tentativa de se reduzir a quantidade de bolhas na zona fundida que são provenientes do pedestal. As bolhas podem causar alterações no ângulo formado entre a zona fundida e a fibra solidificada resultando em modificações no gradiente

de calor e na cinética de solidificação. Além das perturbações causadas na zona fundida, existe a possibilidade de incorporação destas bolhas na fibra solidificada (*Figura 21-c*) resultando numa redução das propriedades mecânicas. Por estes motivos, investigou-se a possibilidade de inversão no sentido de puxamento (puxamento da fibra para baixo), que dificulta a presença de bolhas próximas à zona de solidificação, pois, por diferença de densidade, as bolhas tendem a retornar para regiões próximas ao pedestal, reduzindo a ocorrência de bolhas na zona fundida.

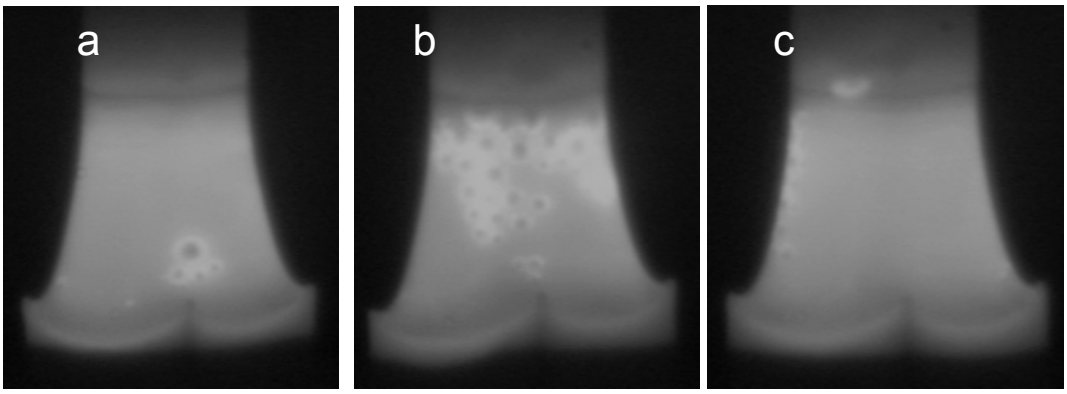

Figura 21 - Imagens registradas durante o crescimento de fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$ no sentido convencional de puxamento (para cima): a) observação de bolhas emergindo do pedestal; b) presença de muitas bolhas próximas a zona de solidificação; c) bolha sendo incorporada na fibra solidificada.

3.3.3.1 Módulo de ruptura (MOR)

Foram crescidas 61 fibras com a velocidade de puxamento constante em 96 mm/h. O número de fibras analisadas em cada fator de variação está descrito na *Tabela V*.

Tabela V - O número de fibras analisadas em cada condição experimental.

Composição	Sentido	Número de fibras
Eutético	p/ cima	23
	p/ baixo	11
2%	p/ cima	8
	p/ baixo	7
5%	p/ cima	6
	p/ baixo	6
TOTAL		61

A *Tabela VI* apresenta os valores médios de MOR para os fatores: composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura.

Tabela VI - Média e desvio padrão do MOR para cada composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura.

Fator de variação		MOR (MPa) ± desvio padrão
Composição	Eutética	980±190
	2% (peso) excesso Al_2O_3	1245±180
	5% (peso) excesso Al_2O_3	1420±160
Sentido de puxamento	Para cima	1140±240
	Para baixo	1120±275
Microestrutura	Escrita chinesa	1005±190
	Complexo regular	1310±150

Observa-se a tendência de aumento do MOR quando a composição apresenta excesso de alumina. As fibras com composição de 2% e 5% em excesso de alumina apresentaram MOR superior ao da composição eutética.

Em relação ao sentido de puxamento, observou-se, que o MOR apresenta valores semelhante para ambos os sentidos de puxamento. Este resultado sugere que o sentido de puxamento da fibra parece não afetar a propriedade mecânica.

Na *Figura 22*, observa-se a interação entre o sentido de puxamento e cada composição estudada.

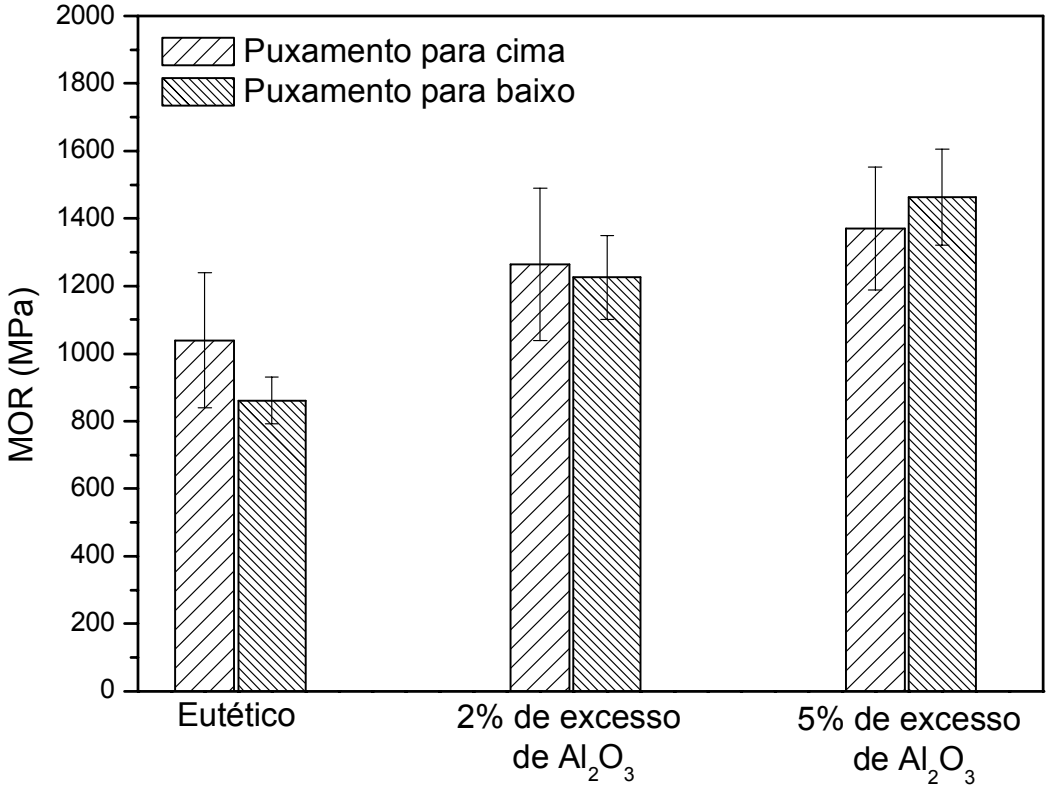

Figura 22- MOR médio para as fibras crescidas em ambos os sentidos de puxamento nas diferentes composições.

Observa-se, na *Figura 22*, uma tendência de aumento do MOR para as fibras que apresentam excesso de alumina para ambos os sentidos de puxamento. Este fato indica a hipótese de que a microestrutura e o espaçamento entre as fases são alterados com a composição, embora todas as fibras sejam crescidas com a velocidade constante de 96 mm/h.

3.3.3.2 Análise microestrutural e correlação com o MOR

A análise microestrutural foi realizada em algumas fibras de cada grupo conforme descrito na *Tabela VII*.

Tabela VII- Número de fibras, imagens e varreduras analisadas em cada grupo.

Composição	Sentido	Fibras	Imagens		Varreduras
			Escrita Chinesa	Complexo Regular	
Eutético	p/ cima	6	12	8	500
	p/ baixo	4	10	2	300
2%	p/ cima	4	9	3	300
	p/ baixo	4	10	2	300
5%	p/ cima	5	14	1	375
	p/ baixo	5	8	7	375
Total		28	63	23	2150

Todos os grupos apresentam os dois tipos de microestrutura. O grupo que apresentou maior número de imagens de microestrutura do tipo complexo regular, percentualmente, foi o de composição com 5% de excesso em peso de alumina no puxamento para baixo.

A *Figura 23* apresenta imagens de microscopia eletrônica de varredura dos grupos preparados com 2% e 5% (em peso) de excesso de alumina.

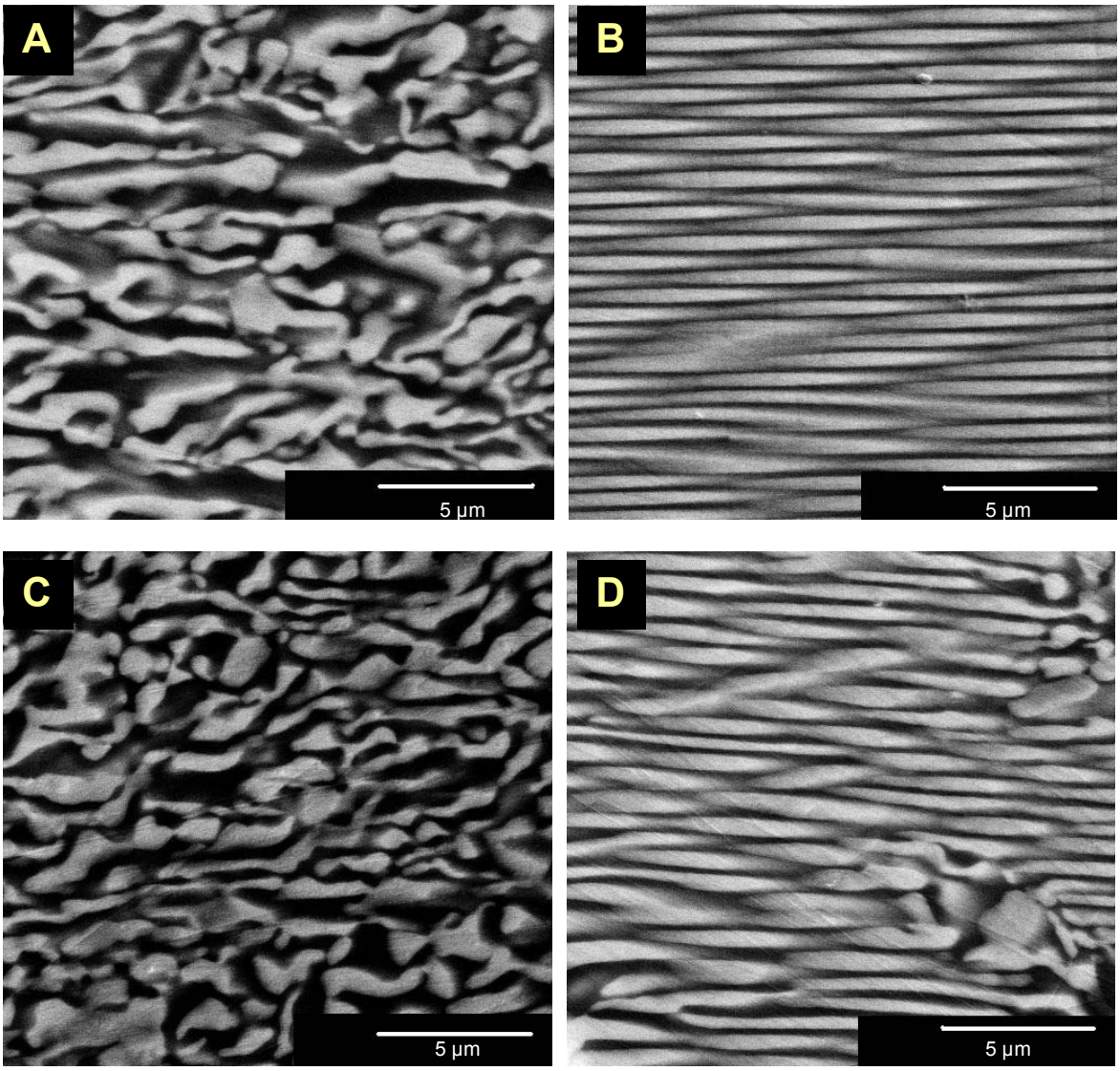

Figura 23 – A e B são imagens de fibras de composição de 2% (em peso) de excesso de Al_2O_3 com microestrutura escrita chinesa e complexo regular, respectivamente. C e D são imagens de fibras de composição de 5% (em peso) de excesso de Al_2O_3 com microestrutura escrita chinesa e complexo regular, respectivamente.

Nas composições que apresentam excesso de alumina, é esperado encontrar a formação da fase primária (α-Al_2O_3) rodeada pela microestrutura eutética. YOSHIKAWA e col observaram este padrão microestrutural em fibras que partiram da seguinte proporção de Al_2O_3:Gd_2O_3: (a) 72:28; (b) 73:27 e 76 : 24 (*Figura 24a,b)*. Por outro lado, não foi encontrada fase primária na composição eutética 77:23 (*Figura 24c)* [7].

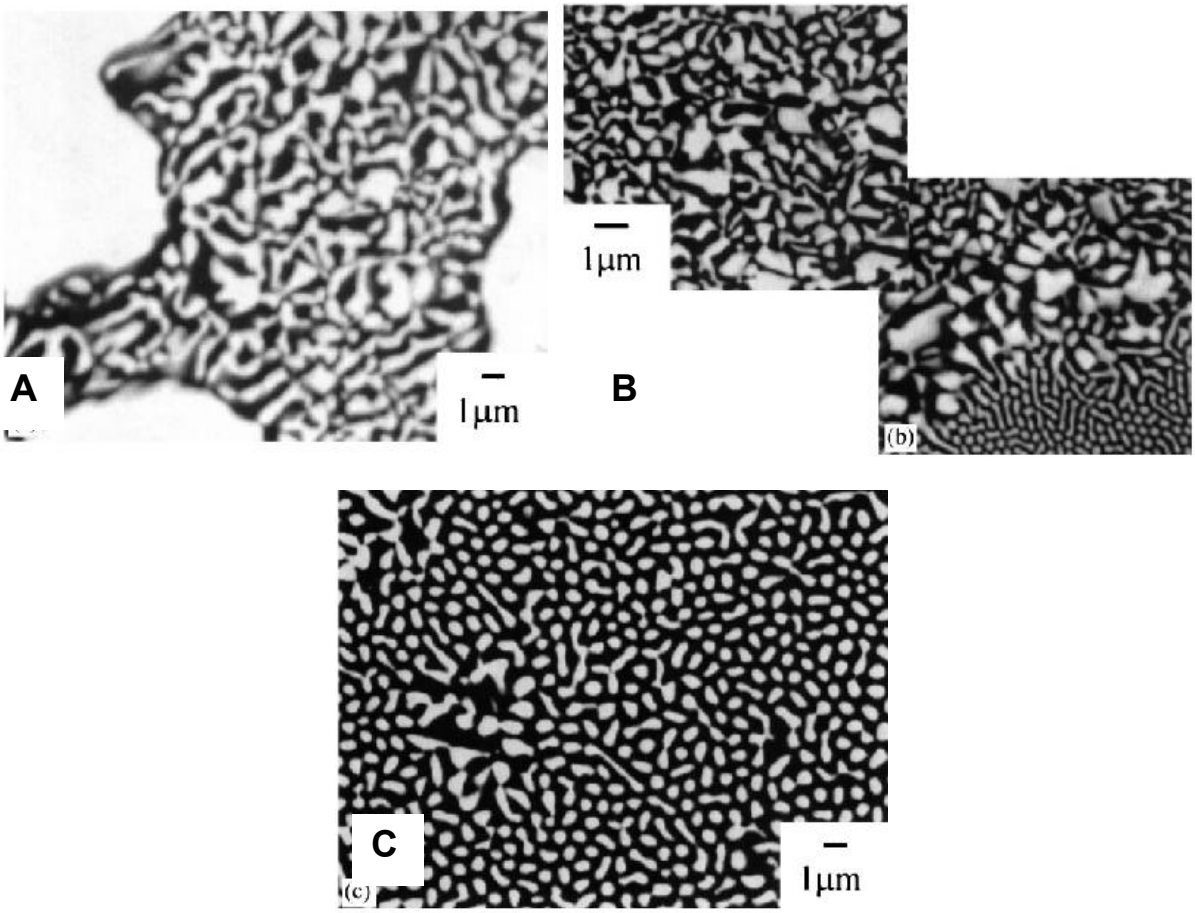

Figura 24- Microscopia eletrônica de varredura de fibras que partiram da seguinte composição de Al_2O_3:Gd_2O_3 (a) 72:28; (b) 73:27 e 76:24; e (c) composição eutética 77:23, observadas por YOSHIKAWA.

Neste estudo, as imagens de MEV não revelaram a formação de fase primária. Isto está relacionado com a quantidade pequena de excesso de alumina (2% e 5%) e com as condições de puxamento muito distante das condições de

equilíbrio termodinâmico. Estes resultados estão de acordo com outros trabalhos na literatura que relatam que para maiores velocidades ou excesso do componente que cresce facetado (alumina) é possível o aparecimento de arranjos regulares associados à escrita chinesa [2,5].

Os valores de espaçamento médio entre as fases (Al_2O_3 e $GdAlO_3$) e do MOR em função da composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura, e estão apresentados na *Tabela VIII*.

Tabela VIII - Média e desvio padrão do espaçamento médio entre as fases e MOR para cada composição, sentido de puxamento e tipo de microestrutura.

Fator de variação		MOR (MPa)	Espaçamento entre as fases (μm)
Composição	Eutética	980±190	0,6±0,2
	2% (peso) de excesso de Al_2O_3	1245±180	0,6±0,1
	5% (peso) de excesso de Al_2O_3	1420±160	0,5±0,1
Sentido de puxamento	Para cima	1140±240	0,6±0,1
	Para baixo	1120±275	0,6±0,1
Microestrutura	Escrita chinesa	1005±190	0,6±0,2
	Complexo regular	1310±150	0,5±0,1

A *Tabela VIII* indica uma tendência de aumento do MOR com a diminuição do espaçamento médio entre as fases. Esses fatores parecem ser influenciados pela composição e pelo tipo de microestrutura presente. O grupo que apresenta maior quantidade de alumina (5% em excesso) em relação à composição eutética apresenta uma tendência de espaçamento entre as fases menor e um MOR maior em relação aos outros grupos estudados. Observa-se uma tendência de menor espaçamento entre as fases associado a um maior MOR quando a microestrutura do tipo complexo regular está presente. Com relação ao sentido de puxamento para

cima e para baixo apresentam MOR e o espaçamento médio entre as fases equivalentes.

Na *Figura 25*, estão representados os espaçamentos médios entre as fases para cada tipo de microestrutura.

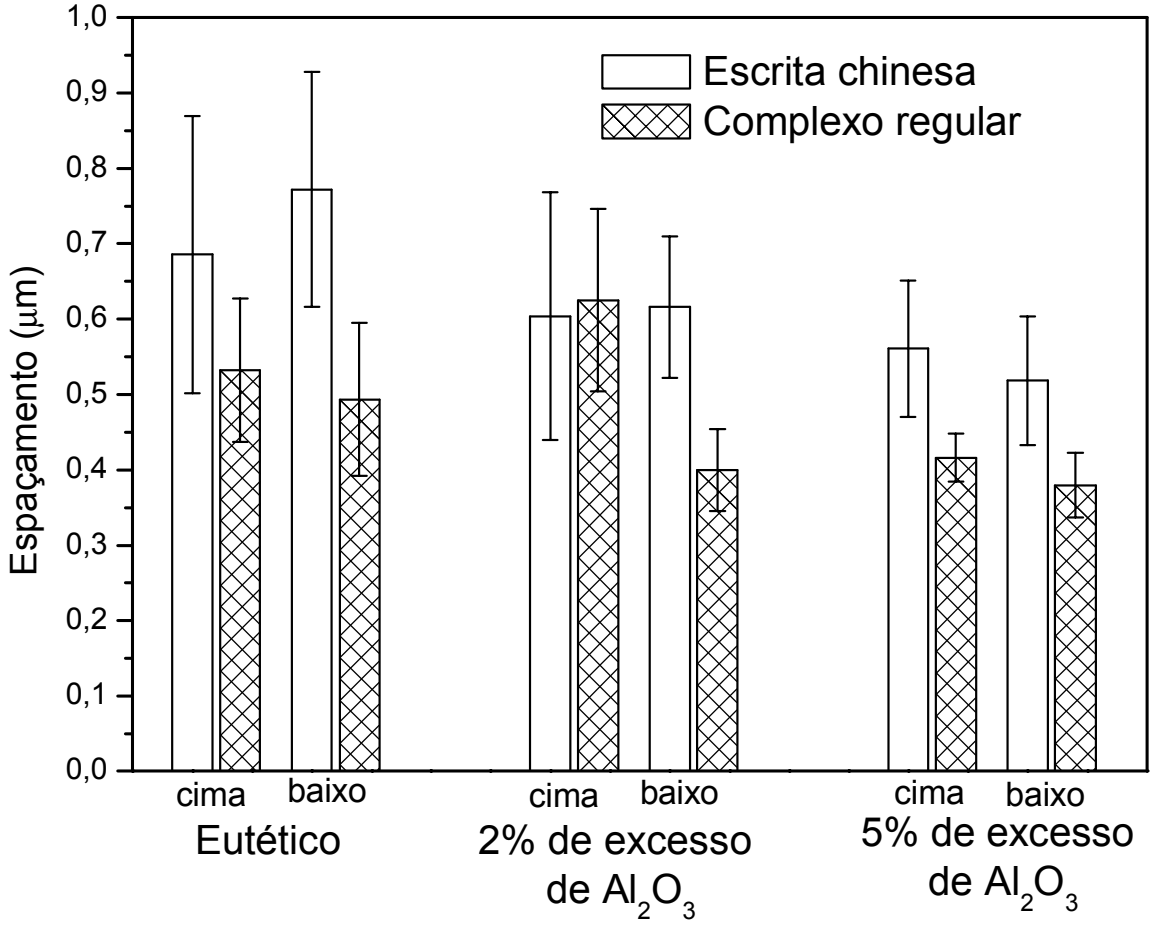

Figura 25 - Espaçamento médio entre as fases para cada composição, sentido de puxamento e microestrutura predominante.

Uma observação relevante é que o espaçamento entre as fases da microestrutura do tipo complexo regular apresenta o menor coeficiente de variação que a microestrutura tipo escrita chinesa principalmente nas fibras de composição de 5% em excesso de alumina. Isto indica uma maior regularidade nas fibras que apresentam a microestrutura do tipo complexo regular.

Quando se relaciona o espaçamento médio entre as fases com o MOR para cada grupo estudado, verifica-se a confirmação de tendência de redução do espaçamento associado a um maior MOR (*Figura 26*).

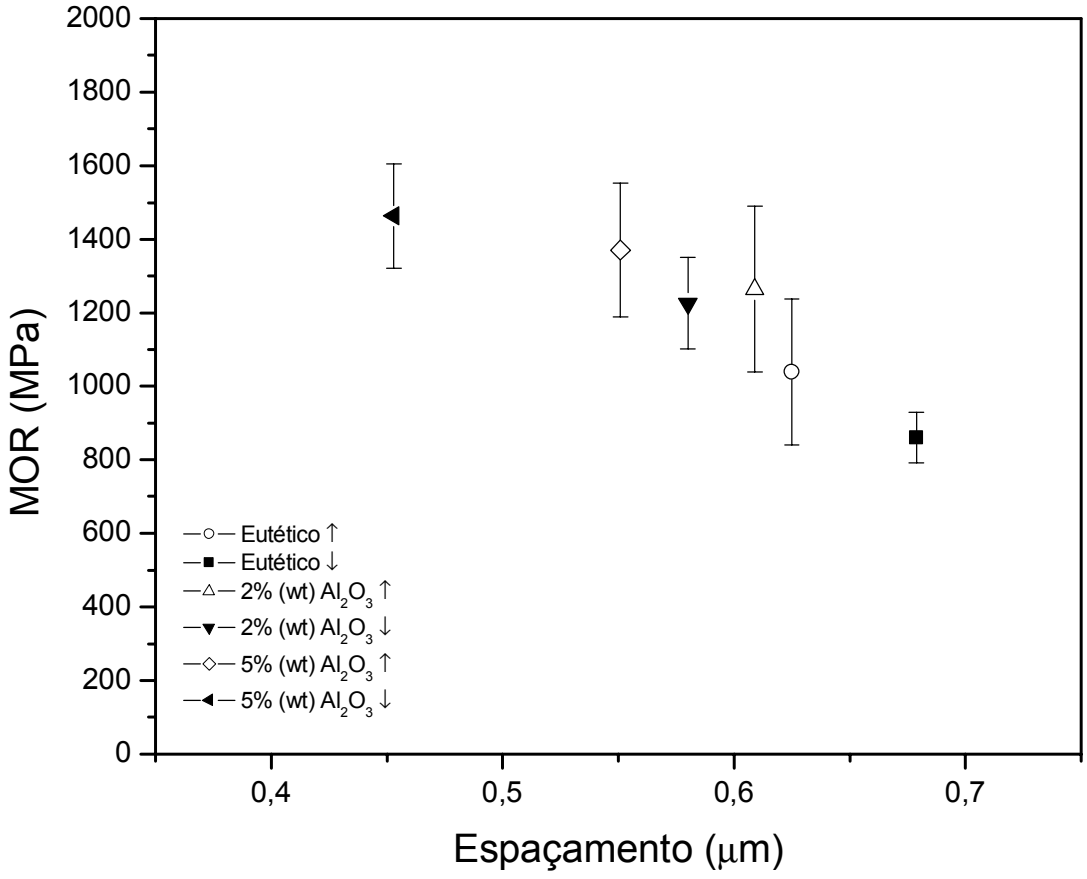

Figura 26- Espaçamento médio entre as fases e MOR para cada composição e sentido de puxamento (↑para cima; ↓ para baixo).

Na *Figura 26*, a relação entre MOR e espaçamento médio entre as fases está coerente com os resultados mostrados na *Figura 19*. Por meio desta relação, pode-se concluir que independentemente do fator que altera a microestrutura, seja a velocidade de puxamento da fibra ou a composição, a redução do espaçamento médio entre as fases propicia o aumento do MOR das fibras.

3.4 Conclusões

Por meio deste estudo, pode-se concluir que:

1. A velocidade de puxamento tem grande influência no espaçamento médio entre as fases e no MOR das fibras eutéticas de $Al_2O_3/GdAlO_3$. A condição experimental que forneceu os melhores resultados foi: velocidade de puxamento de 240mm/h com a microestrutura do tipo complexo regular.
2. A variação na composição das fibras alterou o espaçamento médio entre fases e o MOR das fibras. A condição experimental que forneceu os melhores resultados foi com a associação da composição com excesso de 2% e 5% (em peso) de alumina, com o sentido de puxamento para baixo.

3.5 Trabalhos futuros

1. Tratamento superficial com laser em infraestruturas de cerâmicas odontológicas para a produção de superfícies homogêneas, livres de poros e trincas. Investigação da permeabilidade, rugosidade superficial, tenacidade à fratura e resistência à flexão, quando comparados ao processamento convencional.

3.6 Referências bibliográficas

1. WAKU Y. A ductile ceramic eutetic composite with high strength at 1,873 K. Nature, 1997; 389: 49-52.
2. ANDREETA, E.R.M. Solidificação direcional de compostos eutéticos de óxidos refratários usando método de fusão a laser. Tese de doutorado, Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais - São Carlos, USP, 88p, 2002.
3. ANDREETA, E.R.M., M.R.B. ANDREETA, A.C. HERNANDES – Laser heated pedestal growth of Al_2O_3 / $GdAlO_3$ eutetic fibers. Journal of Crystal Growth, 2002; 234: 782-785.
4. YOSHIKAWA A. et al Microestructure in oxide eutetic fibers grown by a modified micro-pulling-down method. J Crystal Growth, 1999; 205: 305-312.
5. LARREA A. et al, ZrO_2-Al_2O_3 eutetic plates produced by laser zone melting. J Eur Ceram Society, 2002; 22: 191-198.
6. GARCIA A, SPIM JA, SANTOS CA. Ensaio dos materiais. Livros técnicos e científicos editora S.A. 247p, 2000.
7. YOSHIKAWA A.. et al. Phase identification of $Al_2O_3/RE_3Al_5O_{12}$ and $Al_2O_3/REAlO_3$ (RE= Sm, Lu, Y) eutetics. J Crystal Growth, 2000; 218: 67-73.
8. HUNT, J.D.; JACKSON K.A. - Transactions of the Metallurgical Society of AIME 236 (1966) 843.

CAPÍTULO IV - Porcelana reforçada por bastões cerâmicos

4.1 Introdução

Materiais reforçados por fibras apresentam diversas aplicações na área médica e odontológica, dentre elas: pinos de reforço intracanal, pinos dentinários para retenção de materiais restauradores, reforços de bases de dentaduras, próteses parciais removíveis e próteses fixas adesivas[1,2].

O uso de fibras de vidro e poliméricas está bastante difundido para o reforço de compósitos e polímeros dentais [1]. No entanto, não se apresentam relatos na literatura relacionando o uso de fibras/bastões para reforço de próteses totalmente cerâmicas.

Próteses totalmente cerâmicas têm experimentado grandes avanços nas técnicas de processamento, na busca por cerâmicas com melhores propriedades mecânicas sem o comprometimento da qualidade estética. A evolução das próteses totalmente cerâmicas envolve o aumento da densidade relativa das peças e do conteúdo cristalino particulado. A combinação destes fatores aumenta a resistência à flexão e a tenacidade à fratura das peças cerâmicas. Por outro lado, o aumento dos núcleos cristalinos resulta em redução da translucidez da peça devido ao fenômeno de reflexões internas múltiplas nos contornos dos grãos cristalinos. [2,3,4,5,6,7,8].

Dentre as limitações clínicas das próteses totalmente cerâmicas encontram-se: a necessidade de desgastes dentais excessivos para a obtenção de espaço suficiente para a infraestrutura cerâmica, a opacidade da infraestrutura cerâmica e a necessidade de maiores áreas de secção transversal dos conectores quando comparadas a peças metalocerâmicas [4,5,9].

Nas próteses fixas totalmente cerâmicas, que visam a reposição de um ou mais elementos dentais perdidos, existe uma maior probabilidade de fratura da região de conector. O conector é a região que fica entre a parte da peça protética que fica apoiada sobre o remanescente dental e o dente suspenso (*Figura 27*). Geralmente, este é o ponto da peça que apresenta a menor área de secção transversal e, além disso, apresenta uma geometria que favorece a concentração de tensões [9].

OH e ANUSAVICE realizaram um estudo da influência do desenho do conector na resistência à flexão de infraestruturas de vitrocerâmicas para próteses totalmente cerâmicas. Os resultados revelaram que os menores valores de resistência foram encontrados para as próteses que apresentaram os ângulos mais agudos na face da prótese que estava sob tração no ensaio de flexão (*Figura 27)* [9].

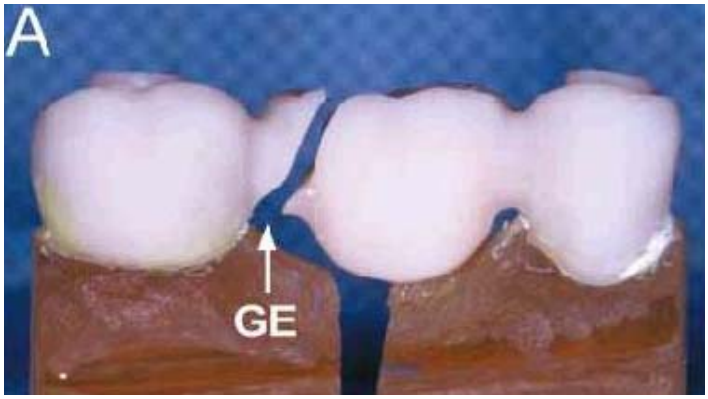

Figura 27 - Fratura na região de conector de prótese totalmente cerâmica [9].

Neste capitulo, objetivou-se desenvolver e caracterizar um novo material conjugado porcelana-bastão cerâmico de alto desempenho mecânico que suporte os complexos esforços encontrados na cavidade oral. O conjugado é composto por uma matriz de porcelana odontológica comercial (Cerabien -Noritake) reforçada com bastões cerâmicos cristalinos à base de $Al_2O_3/GdAlO_3$ obtidos por fusão a laser. A *Figura 28* é um desenho esquemático da aplicação clínica do novo conjugado.

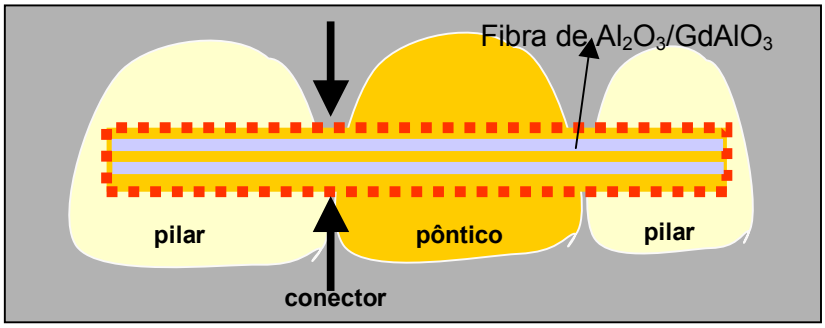

Figura 28 – Desenho esquemático de uma prótese adesiva sem uso de metal, reforçada por dois bastões cerâmicos de $Al_2O_3/GdAlO_3$. Vide detalhe da região de conector.

O termo **bastão** foi utilizado para o reforço, pois os compostos cerâmicos inseridos na porcelana ocupam um grande volume do conjugado (cerca de 30%), no entanto, apresentam uma área superficial para adesão bastante reduzida, descaracterizando o termo reforço por fibras no qual se subentende uma relação superior de área superficial:volume.

4.2 Materiais e métodos

4.2.1 Análise do coeficiente de expansão térmica linear (CETL)

4.2.1.1 Fibras eutéticas de $Al_2O_3/GdAlO_3$

Determinou-se o coeficiente de expansão térmica linear (CETL=α) das fibras cerâmicas obtidas por fusão a laser, para verificar a compatibilidade com compósitos e cerâmicas odontológicas comerciais. Para tanto, utilizou-se um dilatômetro (DIL 402 PC, Netzsch, Alemanha), no qual a fibra de aluminato de gadolínio/alumina foi posicionada dentro de uma câmara térmica com uma sonda (probe) tocando uma de suas extremidades. A sonda registra a variação de comprimento do material em função do aumento de temperatura. O intervalo de temperatura utilizado variou da temperatura ambiente até 800^0C. A velocidade de aquecimento na câmara térmica do dilatômetro foi de 5^oC/minuto e foi mantida constante para todo o intervalo de temperatura.

A fibra de aluminato de gadolínio/alumina utilizada neste experimento foi crescida utilizando o protocolo descrito anteriormente, na composição eutética, com velocidade de puxamento de 96 mm/h.

4.2.1.2 Porcelana comercial

As porcelanas para recobrimento de infra-estruturas à base de alumina são acrescidas de cristais de alumina em sua composição, para compatibilizar o CETL da porcelana com o da infra-estrutura e, por isso, são chamadas de porcelanas aluminizadas. A porcelana aluminizada comercial Cerabien (Noritake) foi a escolhida para esta etapa do estudo.

A porcelana foi sinterizada em forno, seguindo o protocolo indicado pelo fabricante (*Tabela IX*). Após a sinterização, obteve-se uma peça de formato retangular com superfícies irregulares (descrição detalhada no item 4.2.2.1).

Realizou-se a regularização e acabamento das superfícies por meio de desgastes com seqüência de lixas de SiC de 300, 600 e 1200, respectivamente (*Figura 29*). Após a regularização das superfícies da porcelana, realizou-se o estudo de dilatometria.

Tabela IX- Seqüência do processo de sinterização da porcelana Cerabien

Entrada	Temp. Inicial	Início Vácuo	Taxa de aquec.	Tempo no forno	Saída do elevador
8 min.	600 °C	600 °C	45°C/min	1 min c/ vácuo a 965 °C 1 min s/ vácuo a 965 °C	4 min.

Figura 29 – Corpo de prova de Cerabien (Noritake*)*

O ensaio foi realizado no equipamento de dilatometria (DIL 402 PC, Netzsch, Alemanha) em intervalo de temperatura variando da temperatura ambiente a 800°C, seguindo as etapas descritas no item 2.1.1.

4.2.2 Resistência à flexão (Módulo de ruptura)

4.2.2.1 Confecção dos corpos de prova

A confecção dos corpos de prova foi executada em porcelana, cor de dentina D4, nas dependências do Laboratório de Prótese Dental Aliança, segundo o protocolo recomendado pelo fabricante (*Tabela IX*).

Sobre uma placa de vidro, adicionou-se água destilada ao pó de porcelana até se obter uma pasta cremosa da mistura. Com auxílio de pincel, a porcelana foi aplicada na matriz de aço inoxidável de dimensões de 25 X 5 X 2 mm^3. Em seguida, a matriz metálica preenchida foi levada ao vibrador para permitir o afloramento do excesso de líquido e a remoção do líquido excedente executada com auxílio de papel absorvente. A matriz foi desenhada em 5 peças móveis para facilitar a remoção do corpo a verde. A barra de porcelana foi levada ao forno para realização do ciclo de sinterização (*Figura 30*).

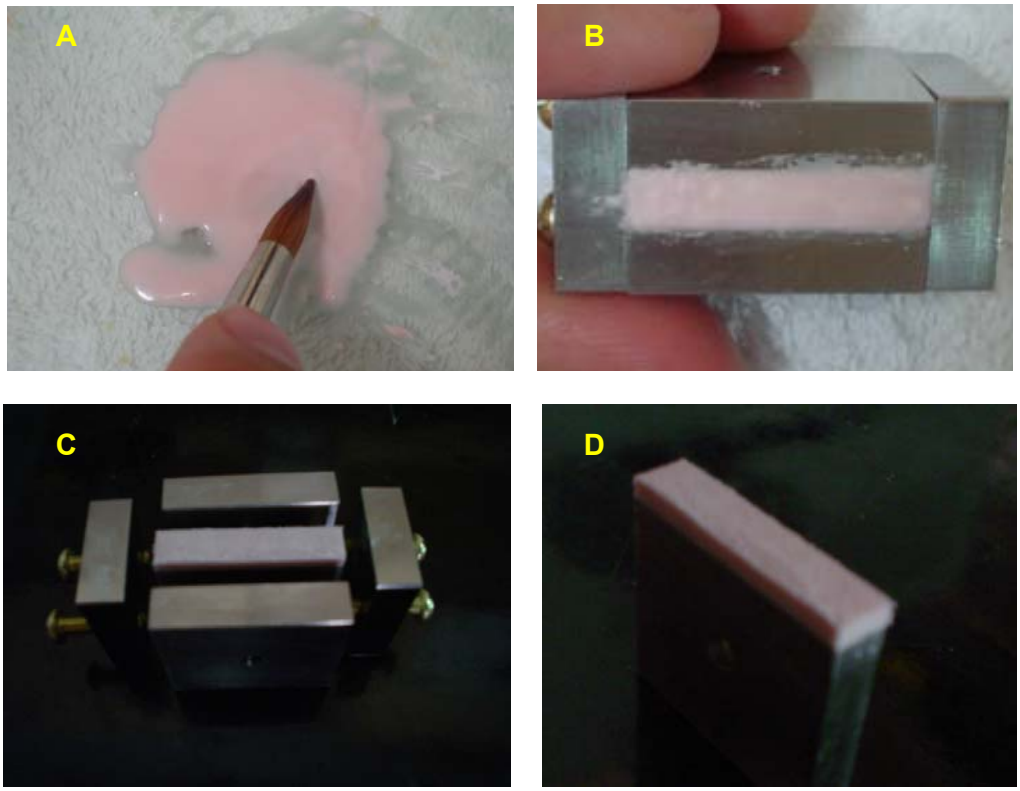

Figura 30- A) Pasta de pó de porcelana com água destilada, B) Aplicação na matriz metálica, C) Desmontagem da matriz em 5 partes, D) Corpo cerâmico à verde.

Corpos-de-prova reforçados

Os bastões foram limpos superficialmente, por meio de ácido fluorídrico 10% durante 2 min, lavados abundantemente e secos. Após preencher cerca de 1/3 da matriz metálica com a porcelana, foram acomodados três bastões cerâmicos em cada corpo de prova. Seguiu-se o preenchimento do restante da matriz com a porcelana e a sinterização previamente descrita. Nos espécimes reforçados, foram utilizados 03 bastões em cada corpo de prova dispostos manualmente.

Após a sinterização, realizou-se a seqüência de desgaste, acabamento e polimento dos corpos de prova com auxílio de pasta diamantada de granulação 15, 12,

9, 6, 3 e 1µm, respectivamente. As medidas de cada espécime foram obtidas com auxílio de paquímetro digital (Mitutoyo).

Foram confeccionados 16 corpos de prova, dentre os quais 8 foram reforçados por 3 fibras cerâmicas da $Al_2O_3/GdAlO_3$ cada espécime. Para simular os ciclos térmicos que ocorrem na cavidade oral, foram realizados 750 ciclos térmicos com banhos de 30 segundos em água destilada em temperaturas de 5° C e 55° C. A ciclagem térmica visou também a observação da compatibilidade térmica de materiais compósitos, por meio da análise da interface de união.

4.2.2.2. Módulo de ruptura (MOR)

O ensaio de resistência à flexão a três pontos foi realizado com o espécime posicionado sobre apoios de secção circular de 2,0 mm de diâmetro distanciados 16 mm entre si. Outro acessório de secção circular de 2,0 mm foi apoiado sobre o corpo de prova distante 8,0 mm de cada apoio (*Figura 7- Capítulo III – pag.38*).

O ensaio foi executado em máquina universal de ensaios mecânicos (Instron). O atuador foi ajustado para progredir em velocidade constante de 0,5 mm/min. Os dados da curva força X deslocamento, registrados pelo equipamento, foram armazenados para posterior análise. O módulo de ruptura (MOR) foi calculado, por meio da equação (3):

$$MOR = \frac{3fl}{2wh^2} \qquad \textbf{(3)}$$

onde *f* é a força de ruptura, *l* a distância entre apoios, *w* a largura dos espécimes e *h* a espessura.

Calculou-se também o módulo de elasticidade, por meio da equação (4):

$$E = \frac{fl^3}{4wh^3\nu} \qquad \textbf{(4)}$$

onde υ é a deflexão na região linear do gráfico. Para o cálculo do módulo de elasticidade (E) optou-se por utilizar a porção linear mais inclinada das curvas.

Os dados foram analisados quanto à variância pelo teste ANOVA seguido do teste de contraste de Tukey (5%). Foi realizada a análise de Weibull para indicar a confiabilidade do processamento.

4.2.3 Análise da interface fibra-porcelana

A interface bastão/porcelana do conjugado foi analisada por meio de microscopia eletrônica de varredura (DMS 960, Zeiss). Os espécimes foram embutidos em uma matriz de vidro, com resina epoxi (Araldite), com o longo eixo da fibra perpendicular à superfície da matriz. Seguiu-se a seqüência de desgaste, acabamento e polimento das fibras com auxílio de pasta diamantada (Aroltec) de granulação 15, 12, 9, 6, 3 e 1µm, respectivamente. Os espécimes foram colados em porta amostras e receberam o recobrimento com fina camada de ouro por técnica de "*sputtering*" (Balzers SCD 050 Sputer Coater, Balzers, German).

Realizou-se a análise da integridade da interface porcelana-fibra e a utilização de mapeamento de elementos por EDX para verificar a composição da interface.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Análise do coeficiente de expansão térmica linear (CETL)

4.3.1.1 Fibra eutética de $Al_2O_3/GdAlO_3$

A curva de dilatometria da fibra e o coeficiente de expansão térmica linear (α) da fibra estão representados na *Figura 31*.

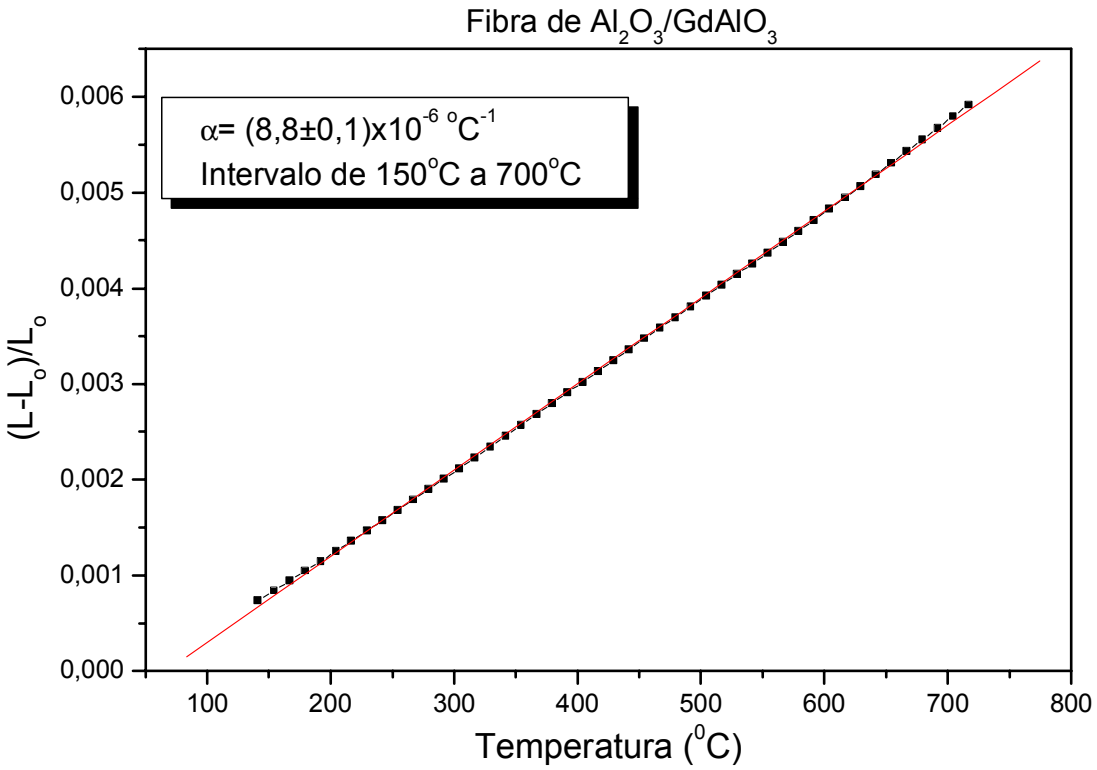

Figura 31 – Curva de dilatometria da fibra de $Al_2O_3/GdAlO_3$. Indicação do CETL médio para o intervalo de 150°C a 700 °C.

A fibra eutética de aluminato de gadolínio/alumina apresentou uma pequena variação na dilatação em função da temperatura, observado após o ajuste linear do resultado experimental (*Figura 31*). A dilatação total da amostra quando a câmara térmica atingiu 800°C foi de 0,56%.

Na *Figura 31*, foi calculado também o CETL para a fibra cerâmica, que ficou um torno de (8,8±0,1)x10^{-6} $^{o}C^{-1}$. Este resultado é bastante promissor, pois o coeficiente de expansão térmico linear apresentado pela dentina está em torno de 8,5x10^{-6}/^{o}C e é compatível com o CETL de outros materiais dentários restauradores, principalmente as peças cerâmicas a base de alumina.

4.3.1.2 Porcelana comercial

A curva de dilatometria e o coeficiente de expansão térmica linear (α) da porcelana estão representados na *Figura 32*.

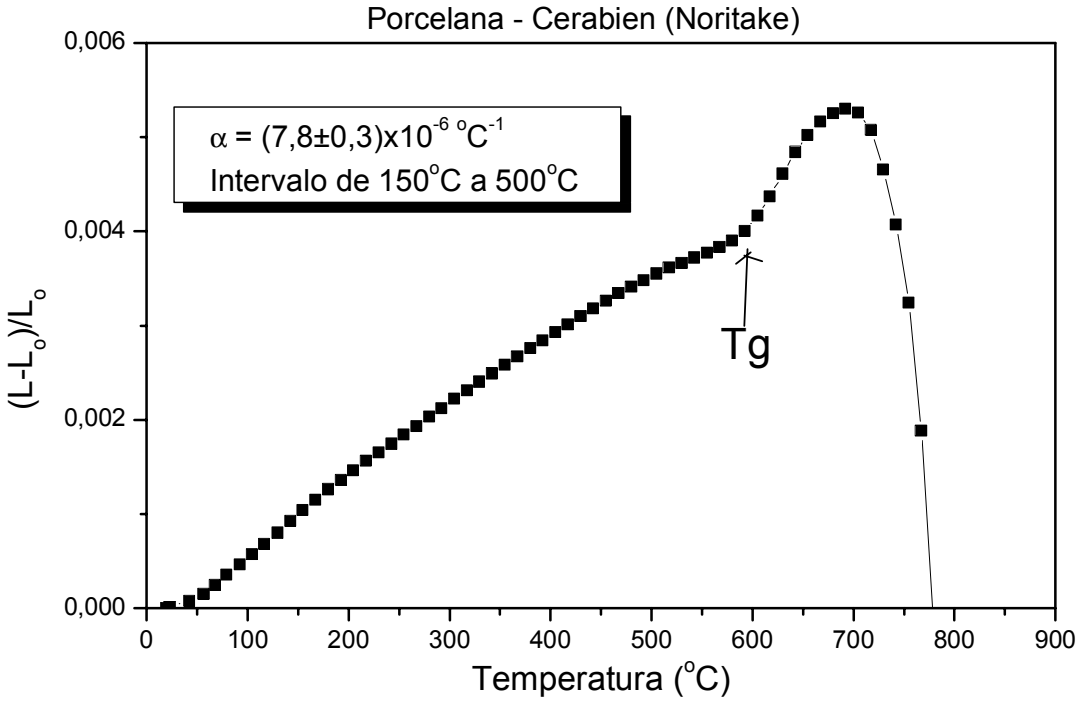

Figura 32 – Curva de dilatometria da porcelana Cerabien (Noritake) sinterizada.Observa-se o início da tg da parte vítrea da porcelana em torno de 610^{0}C.

O comportamento da deformação da barra durante o experimento (*Figura 32*), variou linearmente até a temperatura de 600°C. Após este intervalo, observa-se uma

maior inclinação da curva, indicando uma rápida expansão seguida de um decaimento abrupto. A temperatura de 610^0C está relacionada com o início da temperatura de transição vítrea e com a diminuição da viscosidade da matriz vítrea da porcelana.

Verificou-se que a média do CETL foi de $7{,}8x10^{-6}$/ºC e o desvio padrão de $3{,}0x10^{-7}$/ºC. Quando se compara este valor com o α médio da fibra cerâmica, no mesmo intervalo de temperatura ($8{,}8x10^{-6}$ $ºC^{-1}$), observa-se que a diferença entre os CETL está em torno de $1x10^{-6}$ $ºC^{-1}$.

4.3.2 Módulo de ruptura (MOR)

A *Figura 33* mostra as curvas (força X descolamento) típicas para cada grupo testado.

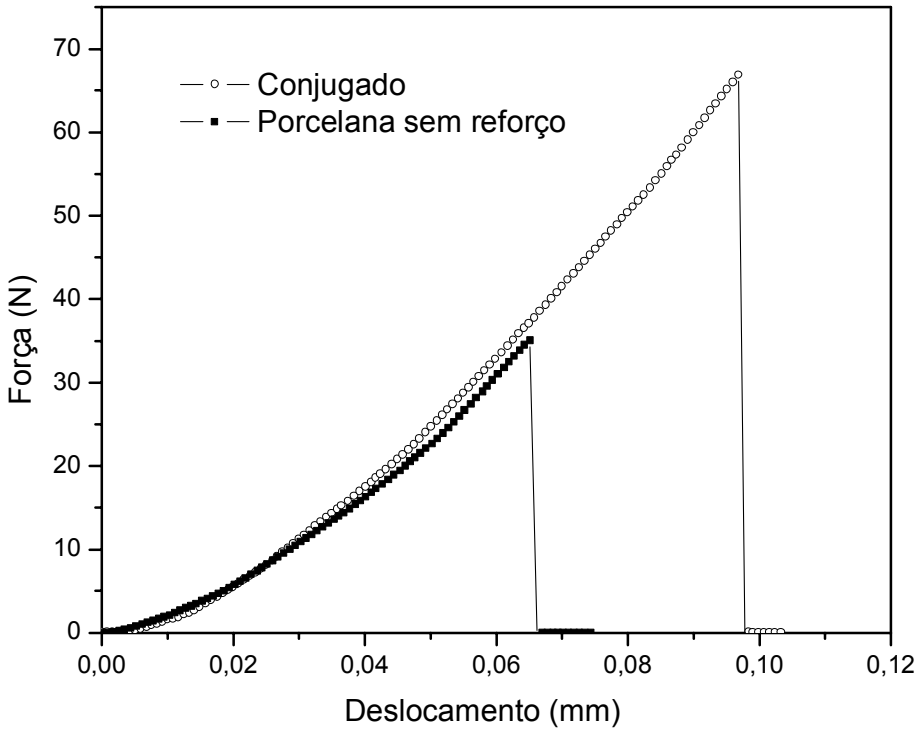

Figura 33 – Curva força x deslocamento do conjugado e da porcelana sem reforço.

Os resultados do MOR foram apresentados na *Figura 34.* A *Tabela X* apresenta os valores médios do módulo de ruptura e do módulo de elasticidade com os respectivos coeficientes de variação.

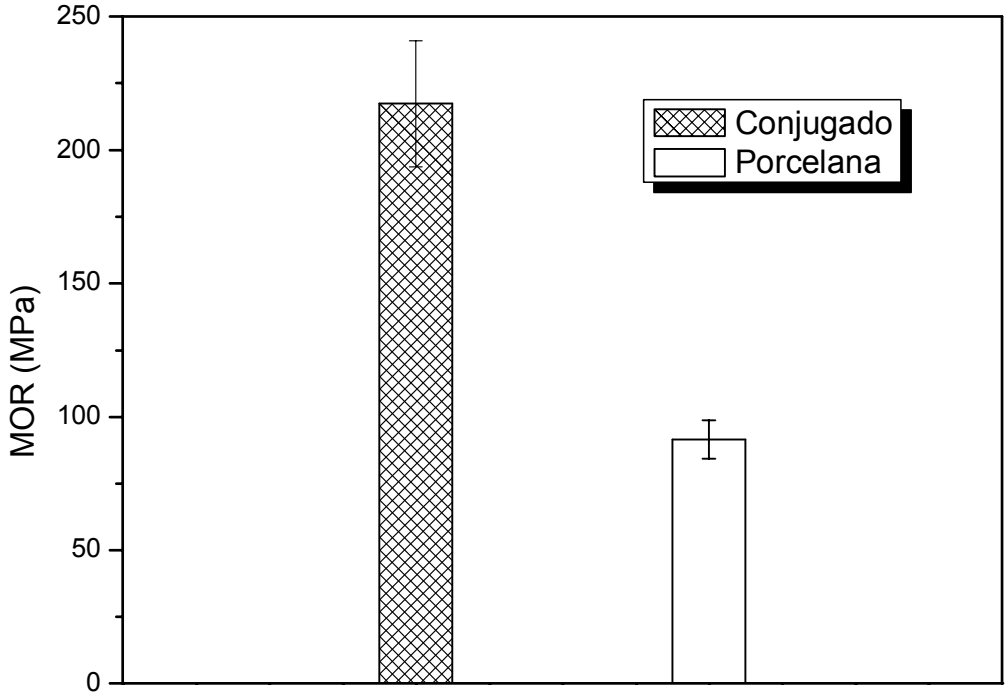

Figura 34 - Módulos de ruptura do conjugado e da porcelana.

Tabela X - Módulo de ruptura (MOR) e do módulo de elasticidade (E) da porcelana com reforço e sem reforço, com os respectivos coeficientes de variação.

Porcelana	**MOR (MPa)**	**C.V. (%)**	**E (GPa)**	**C.V. (%)**
Reforçada	218	10	37	24
Sem reforço	91	8	21	18

As fibras cerâmicas de $Al_2O_3/GdAlO_3$ foram capazes de reforçar a matriz de porcelana. O módulo de ruptura da porcelana foi de 91 MPa e, quando foram inseridas as fibras cerâmicas como reforço, atingiu-se o valor médio de 218 MPa.

As fibras cerâmicas tornaram o conjugado mais rígido quando comparado à porcelana sem reforço. Isto é evidenciado pelo aumento do módulo de elasticidade calculado observando-se a maior inclinação da porção elástica da curva tensão X

deformação. O MOR foi maior para o conjugado pela compatibilidade química e térmica entre os dois materiais e pela capacidade de transferência dos esforços para a fibra durante a solicitação mecânica.

Calculou-se também o módulo de Weibull para os grupos estudados (*Figura 35*).

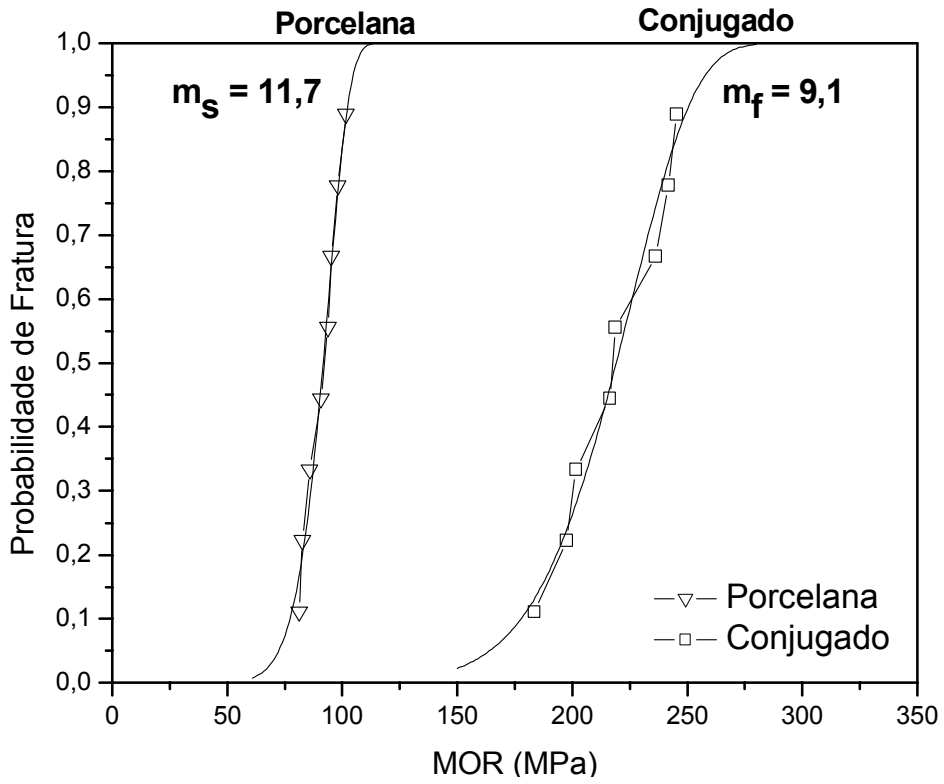

Figura 35 - Probabilidade de fratura do conjugado e da porcelana sem reforço.

Quando se observa a probabilidade de fratura (*Figura 35*), os valores do *m,* conhecidos como módulo de Weibull, são importantes referências à confiabilidade e qualidade do processamento do material. Os valores de *m* para a porcelana sem reforço (11,7) foi maior que o grupo de porcelanas reforçadas (9,1). No entanto, quando se obtém um valor de *m* acima de 9,0, o material cerâmico pode ser

considerado de alto desempenho. O menor ***m*** observado no conjugado está relacionado com a microestrutura mais complexa e não-homogênea deste grupo.

4.3.3 Análise da interface fibra-porcelana

Com o aperfeiçoamento da técnica de aplicação de bastões de reforço em porcelanas dentais, valores de resistência ainda maiores são esperados para o conjugado, pois haverá redução de incidência de bolhas e poros na porcelana principalmente próximos à interface porcelana/bastão (*Figura 36 A, B e C*).

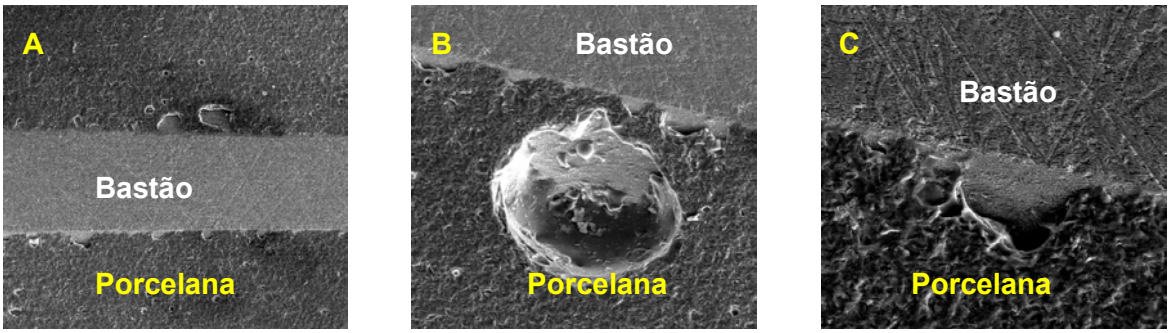

Figura 36 - A)Bolhas nas proximidades da interface porcelana/fibra (50X), B) Bolha bem próxima a interface (500X), C) Bolha na região da interface (500X)

O menor valor de *m (*coeficiente de Weibull) obtido com o novo conjugado pode estar relacionado também com as bolhas próximas à interface e com a dificuldade de padronização da localização da fibra no interior da matriz de porcelana resultando em maior dispersão dos dados.

A interface apresentou-se íntegra e sem falhas (exceto pela presença das bolhas e poros na porcelana, problema inerente à técnica de inserção). A *Figura 37* indica a excelente compatibilidade entre a fibra e a porcelana do conjugado que está

relacionada com o bom molhamento da porcelana à fibra e a diferença pequena entre os CETL.

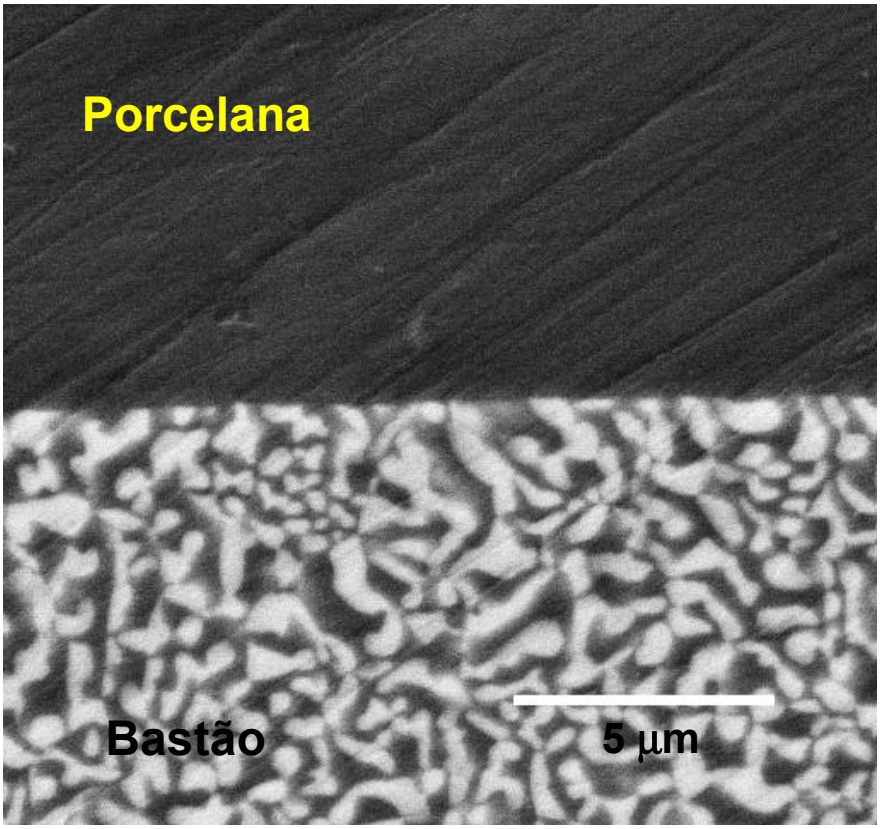

Figura 37- Interface íntegra bastão-porcelana.

Observando o EDX (*Figura 38*) realizado na região da interface, fez-se uma tentativa de mapeamento de cada elemento para verificar a composição da região interfacial (*Figura 39*).

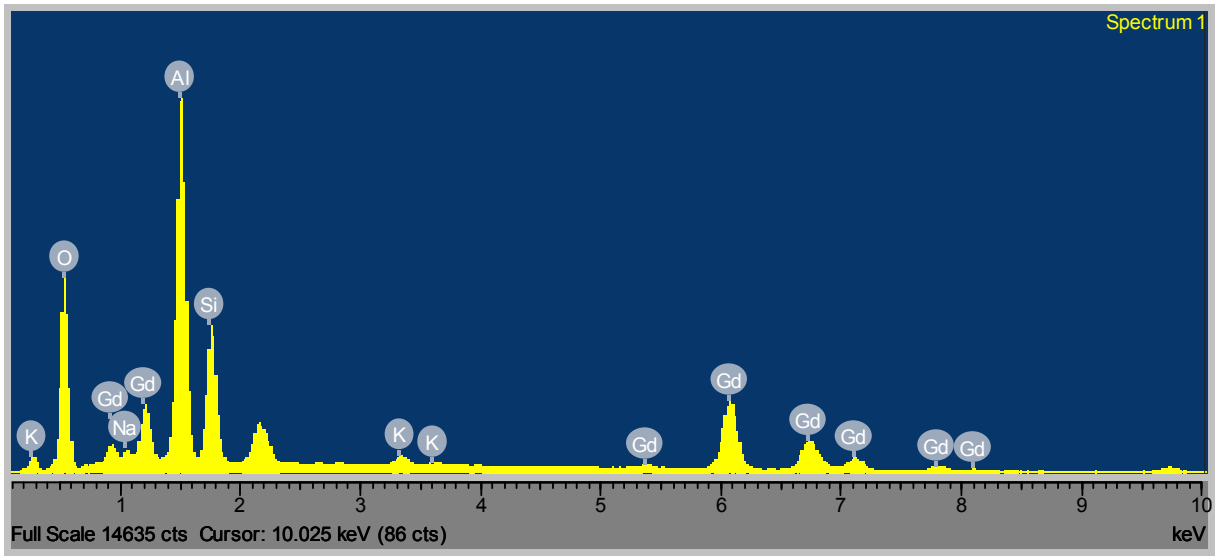

Figura 38 - EDX da região da interface.

A técnica para identificar a composição por energia dispersiva de raios-X consiste, basicamente, no bombardeamento da amostra por um feixe de elétrons. Este feixe é capaz de excitar elétrons da camada K e L dos átomos da amostra. Com o decaimento destes elétrons, são geradas radiações-X que são captadas por um detector específico. Como a transição energética das camadas K e L são peculiares para cada átomo, o equipamento é capaz de identificar os diferentes átomos presentes, por meio da detecção de cada comprimento de onda emitido pelos elementos que compõem a amostra.

Foi realizado um mapeamento dos principais elementos presentes na interface. (*Figura 39: A) Oxigênio, B) Sódio, C) Alumínio, D) Silício, E) Potássio e F) Gadolínio).*

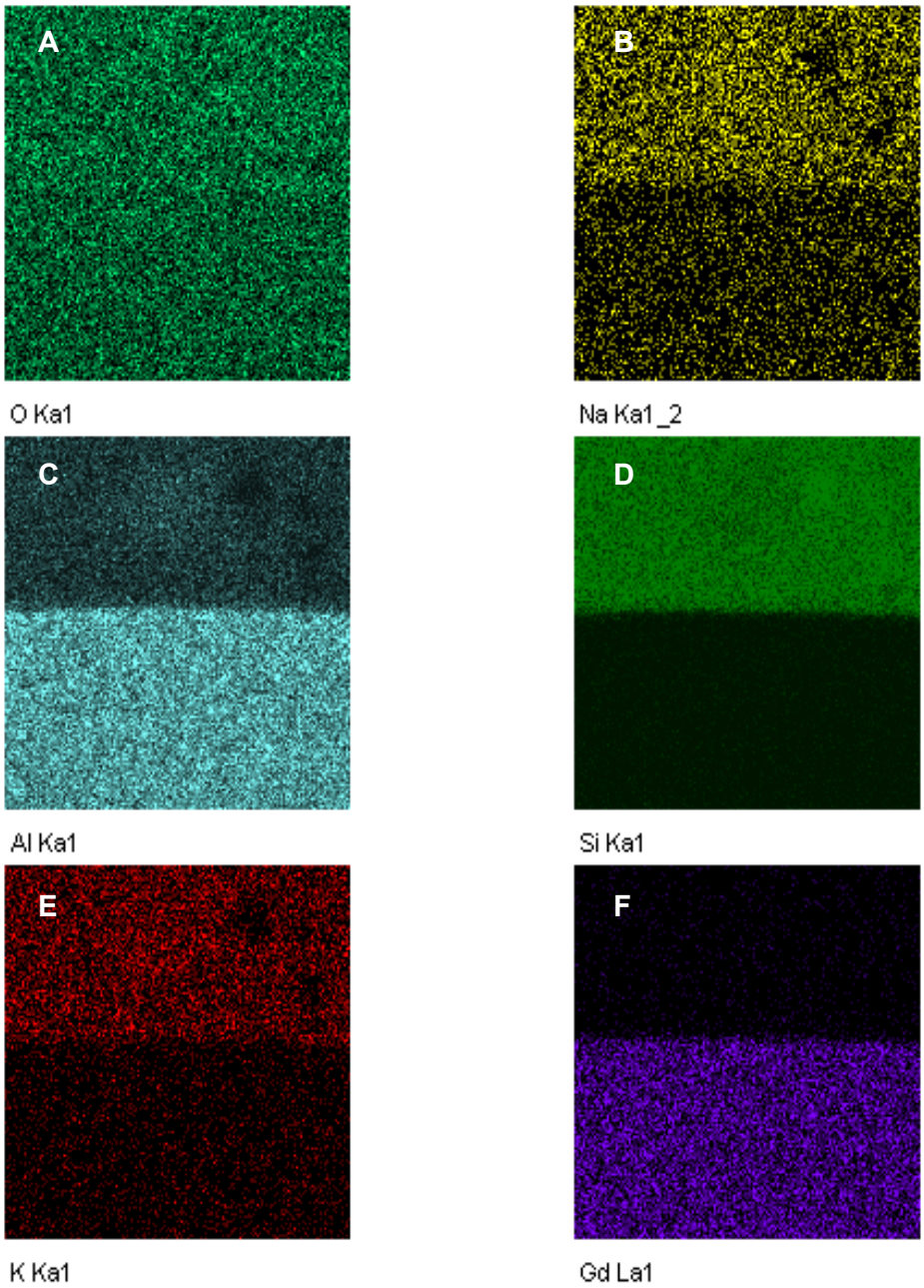

Figura 39 - Mapa dos principais elementos contidos na interface. A) Oxigênio, B) Sódio, C) Alumínio, D) Silício, E) Potássio e F) Gadolínio.

4.4 Conclusões

1. As fibras foram capazes de reforçar a porcelana odontológica aumentando de 91 MPa para 218 MPa resistência à flexão deste material. Este valor poderá ser ainda maior quando a técnica de inclusão de fibras em cerâmicas odontológicas estiver aprimorada.

4.5 Trabalhos complementares

1. Inserção dos bastões de alumina/aluminato de gadolínio ($Al_2O_3/GdAlO_3$) em sistemas cerâmicos estruturais: IPS Empress II (Ivoclar-Vivadent) e In-Ceram (Vita). Análise comparativa da resistência à flexão e análise da interface.
2. Incorporação de fragmentos cerâmicos da fibra de $Al_2O_3/GdAlO_3$, como reforço particulado, em cerâmicas odontológicas.
3. Proposição de bastões de menor diâmetro para um reforço do conjugado com maior número de bastões e maior quantidade de interfaces bastão/cerâmica.

4.6 Referências Bibliográficas

1. HASELTON DR, DIAZ-ARNOLD AM, VARGAS MA. Flexural strength of provisional and fixed partial denture resins. J Prosthet Dent 2002; 87: 225-228.

2. KOLBECK C et al. In vitro examinations of the fracture strength of 3 different fiber-reinforced composite and 1 all-ceramic posterior inlay fixed partial denture systems. J Prosthodont 2002; 11: 248-253.

3. HEFFERMAN MJ et al. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials. J Prosthet Dent 2002; 88: 4-9.

4. MCLEAN, JW The science and art of dental ceramics, volI: The nature of the dental ceramics and their clinical use, Chicago: Quintessence; 1979.

5. 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; 17: 260-267.

6. CATTELL et al. The biaxial flexural strength of two pressable ceramic systems. J Dent 27:183-196, 1999.

7. PAGANI C, MIRANDA CB, BOTTINO MC. Avaliação da tenacidade à fratura de diferentes sistemas cerâmicos. J Appl Oral Sci 2003; 11(1): 69-75.

8. TAN, S.C. et al. Flexural strength of a glass-infiltrated alumina dental ceramic incorporated with silicon carbide whiskers. Int. J. Prosthodont; 14:350-4, 2001.

9. OH W e ANUSAVICE KJ. Effect of connector design on the fracture resistance of all-ceramic fixed partial denture. J Prosthet Dent 2002; 87: 536-42.

CAPÍTULO V - Compósito reforçado com bastões cerâmicos

5.1 Introdução

Quando uma unidade dentária é perdida, a reabilitação tradicional com uma prótese fixa de três elementos, exige que se removam grandes quantidades de tecido dental dos dentes adjacentes ou o paciente terá de se submeter a um tratamento cirúrgico, mais invasivo, com o uso de implantes dentais. Um tratamento conservador com prótese fixa adesiva, por outro lado, permite um preparo cavitário com menor remoção de estrutura dental [1].

Com a melhoria das propriedades físicas dos compósitos odontológicos [§] e o advento de fibras de reforço, têm sido possível se fabricar próteses fixas adesivas não metálicas onde, além da conservação da estrutura dental, elimina-se a sombra do metal observada através dos dentes que suportam as próteses adesivas metálicas [1].

O sucesso clínico dos compósitos reforçados por fibras é dependente da integridade marginal e do bom desempenho mecânico das peças em uso. As propriedades mecânicas dos compósitos reforçados são influenciadas por diversos fatores, que incluem: a orientação das fibras, a quantidade de fibras, a impregnação das fibras pela matriz polimérica, a adesão das fibras à matriz polimérica e a combinação das propriedades das fibras e da matriz (CETL e etc) [2].

§Compósito odontológico é um material composto por uma matriz resinosa: monômeros de metacrilatos (Bis-GMA, UEDMA, TEG-DMA...), fotoiniciadores e inibidores; e uma fase cerâmica particulada dispersa. As partículas estão unidas quimicamente à matriz por um agente de acoplamento (silano)

Nos compósitos reforçados por fibras, os materiais de reforço comumente utilizados são fibras de vidro, carbono, polietileno, poliaramida, etc. Diversos trabalhos investigaram a interface fibra/compósito, pois o desempenho das peças reforçadas por fibras é eficiente quando as forças aplicadas no conjunto podem ser transferidas da matriz para a fibra. Nos casos em que ocorre: ligação fraca, presença de poros e defeitos na interface de união fibra matriz, a resistência do compósito reforçado fica comprometida [3,4].

Neste trabalho, propõe-se a inserção dos bastões cerâmicos de $Al_2O_3/GdAlO_3$ como reforço de compósitos dentais fotoativados e a investigação da interface de união bastão/compósito dental e de sua resistência à flexão, quando comparada a um grupo controle composto pelo compósito sem reforço.

5.2 Materiais e Métodos

5.2.1 Confecção dos corpos de prova

Foram confeccionados os corpos de prova com auxílio de matriz metálica de aço inoxidável bipartida de dimensões internas de: 20 mm de comprimento X 3 mm de largura X 1,5 mm de profundidade.

O compósito Z-250 (3M – ESPE), cor A3, foi aplicado na matriz metálica até o preenchimento de, aproximadamente, 65% do volume da cavidade. Em seguida, acomodaram-se 02 fibras eutéticas de $Al_2O_3/GdAlO_3$, de diâmetro médio de 0,8mm, no plano central da matriz e preencheu-se o restante da matriz com o compósito recobrindo totalmente as fibras de reforço. Utilizou-se uma tira de matriz de poliéster, uma placa de vidro polida sobre a matriz e prensagem manual.

Os compósitos reforçados por fibras foram divididos em dois grupos:

I) Com bastões previamente tratados superficialmente com ácido fluorídrico para promover uma limpeza superficial, jateados com partículas de Al_2O_3 de 50µm de diâmetro (Denville Engeneering CA, USA) e aplicação de silano (3M-ESPE);

II) Com bastões previamente tratados superficialmente com ácido fluorídrico e jateados com partículas de sílica (COJET sand, 3M-ESPE) e aplicação de agente de acoplamento (silano,3M-ESPE);

A fotoativação foi executada em 4 etapas de 40 segundos, ao longo do comprimento do corpo de prova, para a obtenção de uma polimerização homogênea do material resinoso. O aparelho para fotoativação utilizado foi o OPTILUX 500 que apresentou intensidade de 580 mW/cm^2. Em cada corpo de prova a largura e a espessura foi mensurada com auxílio de um paquímetro digital (Mitutoyo). A seqüência de confecção está apresentada na *Figura 40.*

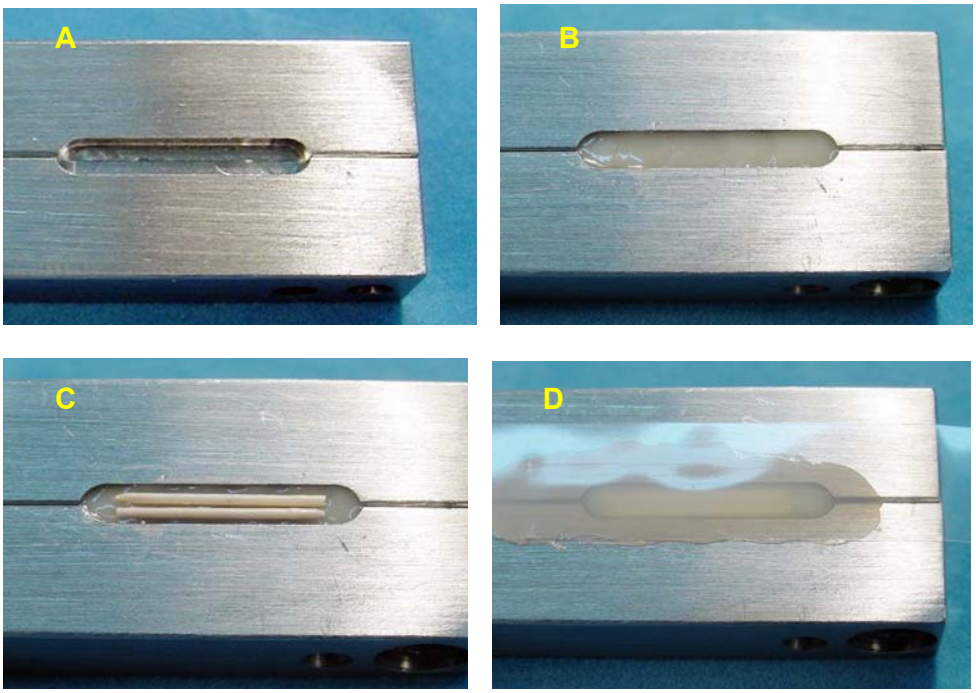

Figura 40- (A) Matriz de aço, B) Preenchimento de 2/3 da matriz com o compósito, C) Condensação dos bastões, D) Preenchimento do restante da matriz com o compósito, colocação de tira de poliéster e prensagem.

Os corpos de prova foram identificados e colocados em frascos plásticos fechados e mantidos na ausência de luz. Após 24 horas, para simular os ciclos térmicos que ocorrem na cavidade oral, foram realizados 750 ciclos térmicos com banhos de 30 segundos em água destilada em temperaturas de 5° C e 55° C. A ciclagem térmica visou a observação da compatibilidade térmica de materiais compósitos, por meio da análise da interface de união.

5.2.2 Módulo de ruptura (MOR)

O ensaio de flexão foi realizado de acordo com o item 4.2.2.2.

Os dados do módulo de ruptura e do módulo de elasticidade foram analisados quanto à variância pelo teste ANOVA seguido do teste de contraste de Tukey (5%).

5.2.3 Análise por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica

Foram analisados por microscopia eletrônica de varredura o tipo de modificação obtida com ácido fluorídrico, jateamento com CoJet sand (3M, ESPE) e jateamento com Al_2O_3 da superfície previamente polida da fibra cerâmica.

A análise do padrão de fratura foi realizada em microscopia óptica e a interface compósito/bastão foi analisada em microscópio eletrônico de varredura (DSM 960, Zeiss).

Para a realização da microscopia eletrônica de varredura o compósito reforçado pelos bastões foi embutido em resina epóxi. Seguiu-se a seqüência de desgaste, acabamento e polimento dos corpos de prova com auxílio de pasta diamantada de granulação 15, 12, 9, 6, 3 e 1µm, respectivamente. Os espécimes foram colados em porta amostras e receberam o recobrimento com fina camada de ouro por técnica de "*sputtering*" (Balzers SCD 050 Sputer Coater, Balzers, German).

5.3 Resultados e discussão

5.3.1 Módulo de ruptura (MOR)

As curvas de força X deslocamento típicas para cada grupo estão apresentadas na *Figura 41.*

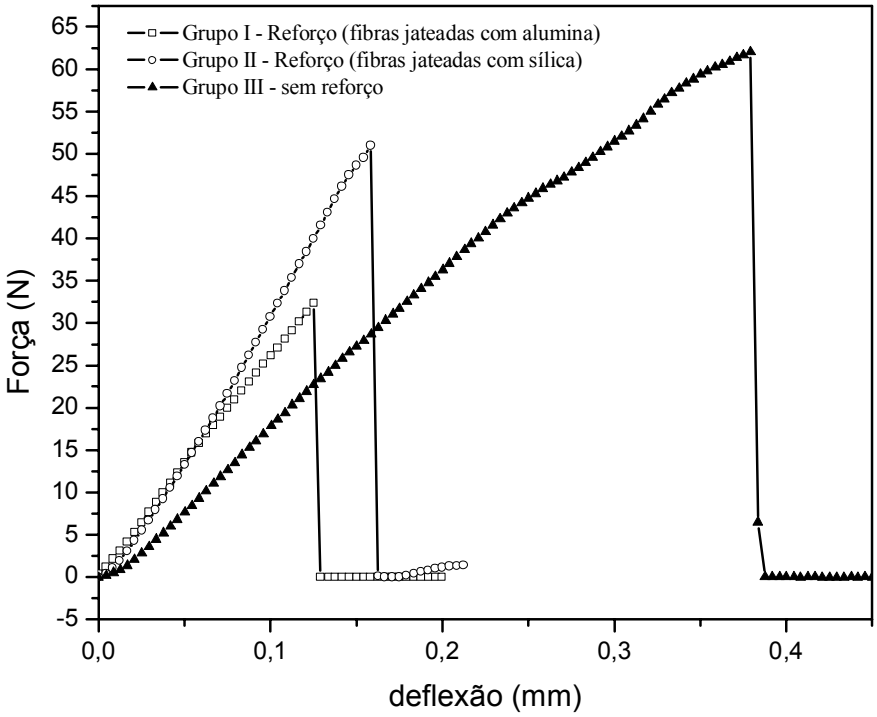

Figura 41 – Curvas força X deslocamento para cada grupo estudado.

Os resultados de MOR e módulo de elasticidade estão apresentados nas *Figuras 42 e 43*.

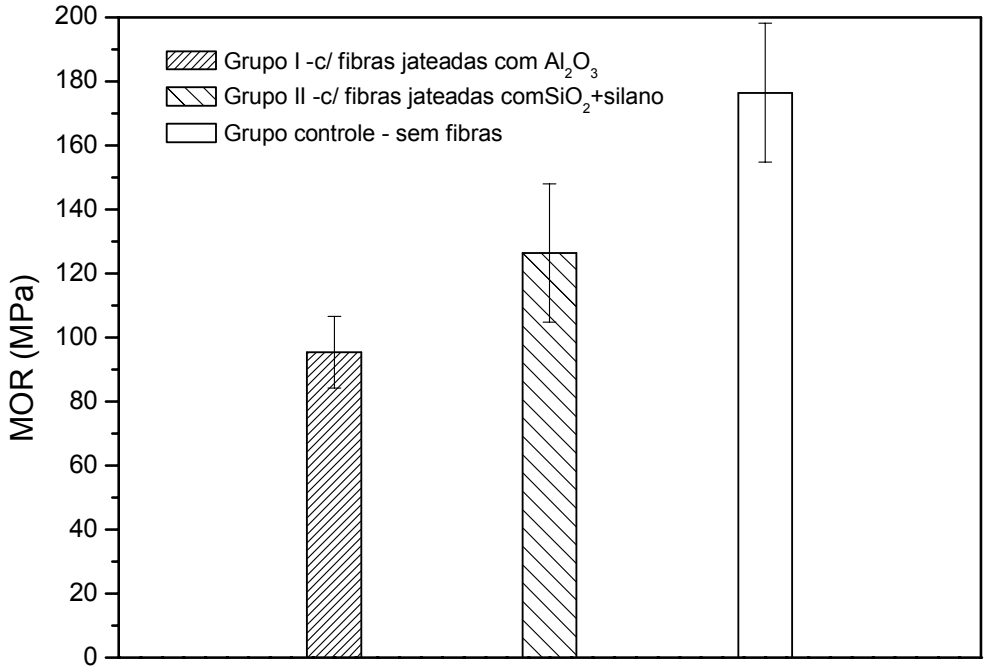

Figura 42- MOR para cada grupo ensaiado.

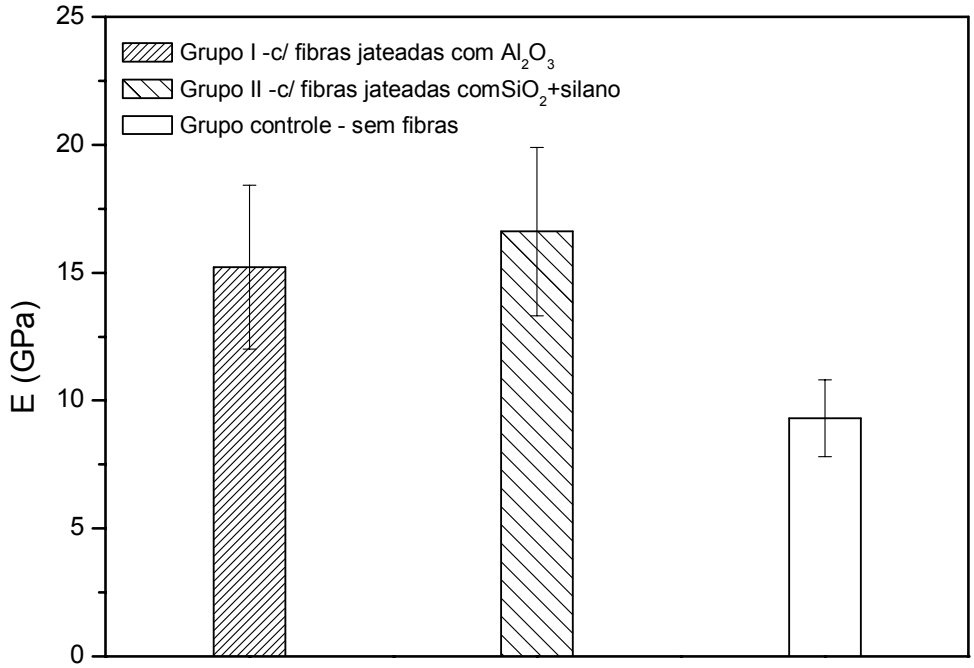

Figura 43- Módulo de elasticidade para cada grupo ensaiado.

Os resultados revelaram que o valor MOR foi estatisticamente diferente para os três grupos. Os maiores valores foram apresentados pelo compósito Z-250 sem reforço (Grupo III). O Grupo I, reforçado por bastões jateados com alumina,

apresentou o mais baixo MOR. Os valores de módulo de elasticidade foram superiores para os grupos I e II quando comparados à média do grupo III. Isto indica que os bastões, por serem bastante rígidos, apresentaram uma influência no aumento do módulo de elasticidade do compósito reforçado.

5.3.2 Análise por microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica

Após o ensaio, os padrões de fratura foram analisados em microscopia óptica (*Figura 44 A e B*) e revelaram que a matriz e o bastão não romperam no mesmo plano de fratura e, isto é um indício que a ligação com o compósito é fraca ou inexistente.

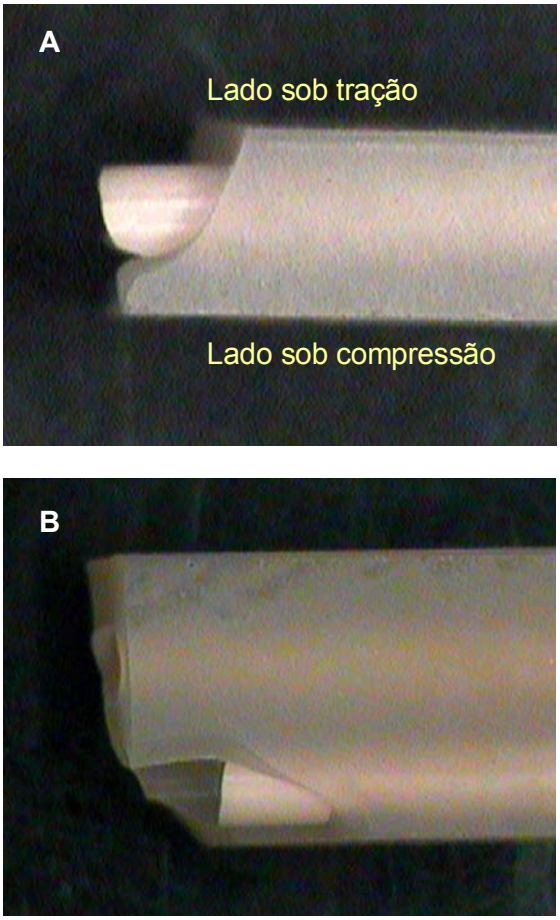

Figura 44- Corpos de prova do compósito dental reforçado por bastões com o padrão de fratura em planos diferentes: A) Vista lateral e B) Vista superior.

Para verificação da integridade da interface executou-se polimento de corpos de prova do grupo I e II, na direção perpendicular ao longo eixo dos bastões de reforço e analisaram-se as imagens de microscopia eletrônica de varredura. (*Figura 45 A e B*). A principal desconfiança para o fracasso do uso dos bastões foi que a interface bastão/compósito estivesse comprometida.

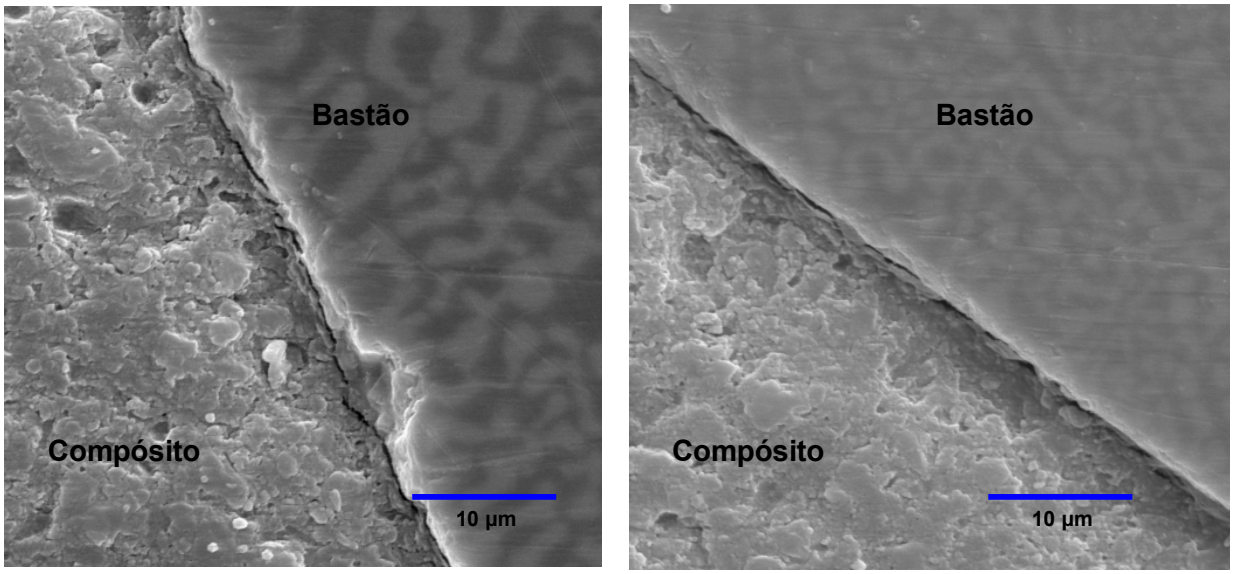

Figura 45 - Observação da fenda entre o bastão e o compósito dental em espécime do grupo I (A) e do grupo II (B).

Observou-se nitidamente que a interface apresentou fendas contínuas entre a fibra e o compósito dental, em 80% das regiões verificadas. A largura da fenda variou entre 2 e 5 µm.

Na análise da *Figura 45A*, observou-se uma maior irregularidade no contorno da fibra sem o contato íntimo com o compósito resultando em fendas com maior largura média. As maiores irregularidades na fibra do grupo I foram causadas pelo jateamento com partículas de Al_2O_3. As irregularidades podem ter funcionado como fator de concentração de tensões reduzindo a resistência mecânica do compósito reforçado[8,9].

Para uma melhor análise do efeito do tratamento superficial das fibras pelo ácido fluorídrico, jateamento com CoJet e jateamento com Al_2O_3, executou-se o polimento prévio de uma fibra de $Al_2O_3/GdAlO_3$ embutida em resina epóxica, com seqüência decrescente de granulação de pastas diamantadas de 15µm a 1µm. Em seguida, foram realizados os seguintes tratamentos superficiais, em regiões distintas da fibra: condicionamento com ácido fluorídrico a 10% por 2 minutos (*Figura 46B*), jateamento com CoJet sand por 10 segundos (*Figura 46C*) e jateamento com Al_2O_3 por 10 segundos (*Figura 46D*) comparando-as com o MEV da fibra polida (*Figura 46A*). As imagens estão representadas na *Figura 46* com aumento de 1000X.

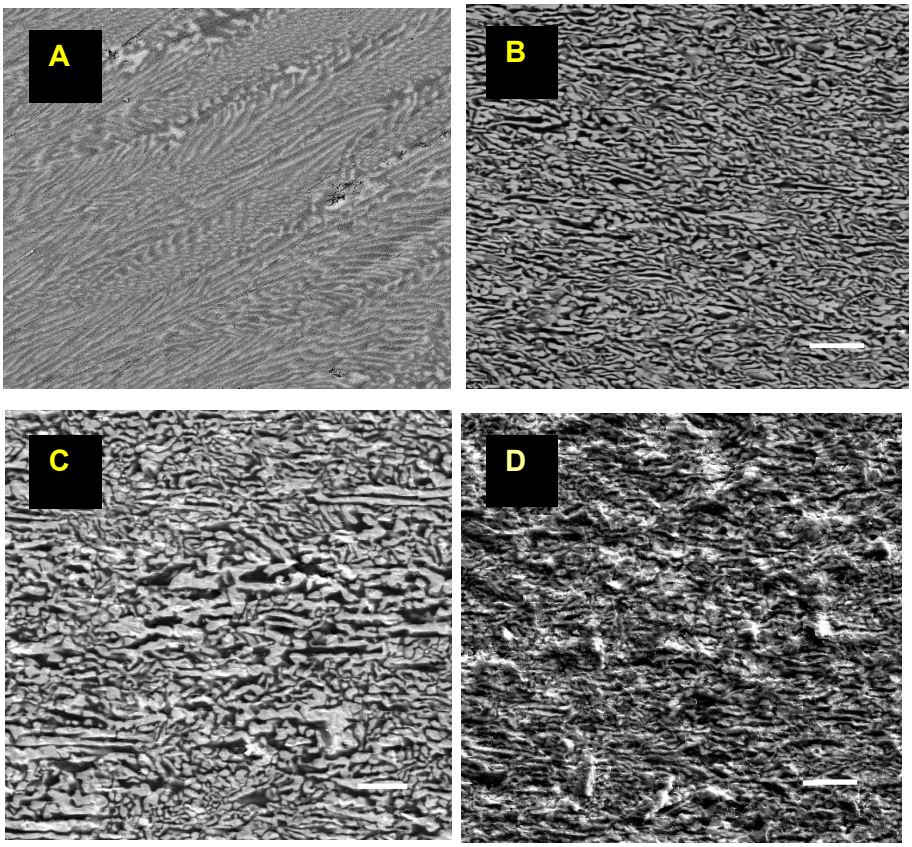

Figura 46 - A)Superfície da fibra polida; B)Superfície da fibra, após condicionamento com ácido fluorídrico; C)Superfície da fibra, após jateamento com partículas de sílica impregnadas com resina; D)Superfície da fibra, após jateamento com alumina.

O ácido fluorídrico a 10% não foi capaz de modificar a superfície da fibra cristalina. Este fato está de acordo com a literatura, uma vez que o ácido quando aplicado sobre as porcelanas dentais ataca principalmente a fase vítrea à base de sílica. No caso das fibras de $Al_2O_3/GdAlO_3$, o ácido teve o papel de limpeza e aumento da energia superficial [5,9].

O jateamento com partículas de sílica revestidas de resina não foi eficiente para a criação de retenções. O princípio de funcionamento deste produto baseia-se na fixação das partículas de sílica na superfície cerâmica para permitir a utilização de silano [6]. No entanto, provavelmente a dureza da fibra é superior a dureza das partículas jateadas e por isso, observou-se somente poucas irregularidades na superfície polida.

Com relação ao agente silano, um tema que está sendo bastante estudado nos grandes centros de desenvolvimento de materiais odontológicos é a eficiência da ligação das peças de cerâmicas cristalinas aos cimentos resinosos. Apesar dos vários tratamentos superficiais propostos, muitos trabalhos mostram que a retenção conseguida na interface é basicamente mecânica para as peças à base de alumina e zircônia. O agente silano, que é responsável pela ligação da matriz orgânica às partículas inorgânicas, é eficiente somente quando SiO_x está disponível na superfície inorgânica. [5,7,9]

Outro fator que facilitou a formação de fendas na interface cerâmica cristalina/compósito dental foi a diferença de coeficiente de expansão térmica linear (C.E.T.L.) da fibra e do compósito. O C.E.T.L. da resina composta Z-250, no intervalo de temperatura na qual foram realizados os ciclos térmicos, está em torno de 40 $x10^{-6}/^oC$ [3], enquanto que o C.E.T.L. da fibra cerâmica no mesmo intervalo de temperatura é de $8,8x10^{-6}/^oC$ (*Figura 31 – capítulo IV*). Estas diferenças no C.E.T.L. promoveram, com as variações de temperatura durante a termociclagem,

fadiga mecânica nas interfaces e subseqüente danificação.

A *Figura 47* mostra a interface compósito/bastão em um espécime confeccionado com o bastão tratado com ácido fluorídrico, jateamento com COJET e aplicação do agente de acoplamento (silano). Este espécime não foi submetido a termociclagem ou a ensaio mecânico.

Uma interface íntegra foi observada indicando que a tensão gerada pela ciclagem térmica foi a principal responsável pelas fendas na interface.

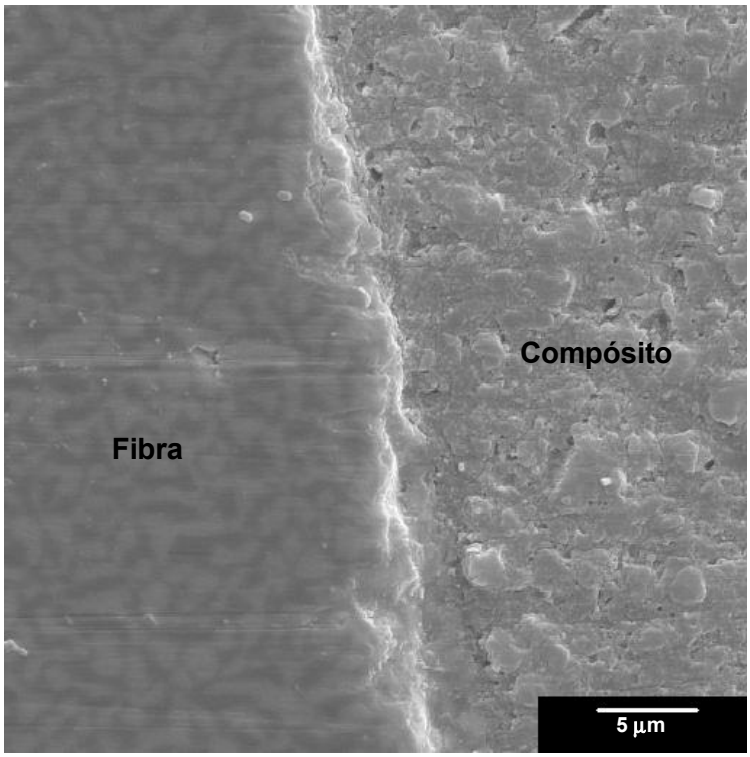

Figura 47 - Interface bastão/compósito íntegra em espécime que não foi submetido à ciclagem térmica.

5.4 Conclusões Parciais

Por meio destes experimentos pode-se concluir que:

1. Os tratamentos superficiais executados nos bastões cerâmicos não foram eficientes em promover a adesão à matriz do compósito dental;
2. As fibras cerâmicas eutética à base de $Al_2O_3/GdAlO_3$ não foram capazes de aumentar a resistência à flexão do compósito dental.

5.5 Trabalhos complementares

1. Aplicação de porcelana odontológica na superfície da fibra cerâmica $Al_2O_3/GdAlO_3$, para favorecer a posterior adesão à matriz resinosa com uso de retenção mecânica e agentes de acoplamento químico.
2. Desenvolvimento de filmes finos à base de sílica para cobertura da fibra cerâmica e posterior adesão à matriz resinosa por meio de agente silano.

5.6 Referências Bibliográficas

1. CAMPOS AA et al. Prótese fixa para o clínico. 1ª edição.110p. Livraria Santos Editora Ltda., 2003.
2. BEHR M, ROSENTRITT M, LANG R, HANDEL G. Flexural properties of fiber reinforced composite using a vacuum/pressure or a manual adaptation manufacturing process. J Dent 2000; 28: 509-514.
3. TEZVERGIL A , LASSILA LVS, VALLITTU PK. The effect of fiber orientation on the thermal expansion coefficients of fiber reinforced composites. Dent Mater 2003;19: 471-477.
4. XU HH et al. Continuous-fiber preform reinforcement of dental resin composite restoration. Dent Mater 2003; 19: 523-30.
5. JANDA R ROULET JF, WULF M, TILLER HJ. A new adhesive technology for all ceramics. Dent Materials, 2003; 19: 567-573.
6. OZCAN, M. The use of chairside silica coating for different dental applications: A clinical report. J Prostht Dent 2002; 87: 469-72.
7. HOOSHMAND T, DAW R, VAN NOORT R, SHORT RD. XPS analysis of the surface of leucite-feldspathic ceramics. Dent Mater 2001; 17: 1-6
8. DE JAGER N, FEILZER, AJ, DAVIDSON, CL. The influence of surface roughness on the porcelain strength. Dent Mat, 2000; 16: 381-388.
9. BORGES GA et al. Effect of etching and airbone particles abrasion on the microstructure of different dental ceramics. J Prosthet Dent 2003; 89: 479-488.

CAPÍTULO VI - Conclusão Geral

Por meio deste trabalho, pode-se concluir que:

- Promoveu-se um considerável aperfeiçoamento na técnica de LHPG para obtenção de fibras cerâmicas de $Al_2O_3/GdAlO_3$ que apresentavam resistência à flexão média de 700 MPa e, após a modificação dos parâmetros, no presente estudo alcançou-se 1790 MPa.
- As fibras cerâmicas obtidas por fusão a laser apresentam grande potencialidade como reforço de materiais odontológicos. A resistência à flexão das porcelanas (91MPa) apresentou um aumento significante quando reforçadas pelos bastões cerâmicos de $Al_2O_3/GdAlO_3$ (218MPa).

APÊNDICE A

- Depósito de patente de invenção junto ao I.N.P.I./S.P. intitulada:"PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS EUTÉTICAS CRISTALINAS PARA USO MÉDICO-ODONTOLÓGICO E FIBRAS CERÂMICAS ASSIM OBTIDAS". Protocolo provisório nº **002926**. (anexo 1)

ANEXO 1

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

OF. GADI – CECAE / 114 / 2004

São Paulo, 11 de junho de 2004.

REF.: DEPÓSITO DO PEDIDO DE PATENTE DE INVENÇÃO "PROCESSO DE OBTENÇÃO DE FIBRAS CERÂMICAS EUTÉTICAS CRISTALINAS PARA USO MÉDICO-ODONTOLÓGICO E FIBRAS CERÂMICAS ASSIM OBTIDAS"

Senhor(a) Professor(a)

Informamos a V.Sa., que em 09.06.2004 foi protocolado junto ao Instituto Nacional da Propriedade Industrial - I.N.P.I./S.P., o depósito do pedido de patente de invenção em referência o qual recebeu o protocolo de nº. **002926,** conforme cópia anexa.

Esclarecemos que por ter sido protocolado junto a delegacia do I.N.P.I./S.P., a cópia do relatório chancelado e o nº definitivo do pedido de patente, só estará disponível a partir de aproximadamente 90 dias, contados a partir da data do protocolo, quando lhe enviaremos as cópias.

Outrossim, solicitamos a V.Sa. à gentileza de estender este comunicado aos demais inventores.

Colocamo-nos à inteira disposição para eventuais esclarecimentos que se fizerem necessários.

Atenciosamente,

JUSSARA S. FERREIRA
Secretária
GADI - CECAE

Ilmº(ª). Sr(ª).
Prof(ª). Dr(ª). ANTÔNIO CARLOS HERNANDEZ
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS - IFCS
DEPTO.: Física e Ciências dos Materiais

GRUPO DE ASSESSORAMENTO AO DESENVOLVIMENTO DE INVENTOS - *GADI*
AV. PROF. LUCIANO GUALBERTO - TRAVESSA "J", 374 7º ANDAR - SÃO PAULO S.P. 05508 - 900
TEL.: (11) 3091.4474 / 4415 - FAX.: (11) 3031.0922 http://cecae.usp.br/gadi - e-mail: gadi@usp.br

APÊNDICE B

Referências bibliográficas de apoio

1. ANDERSSON M, CARLSSON L, PERSSON M, BERGMAN B. Accuracy of machine milling and spark erosion with a CAD/CAM system. J Prosthet Dent, v.76, p.187-193, 1996.
2. ANDERSSON, M & ODÉN, A. A new all-ceramic crown. A dense-sintered, high-purity alumina *coping* with porcelain. *Acta Odontol Scand*, v.51, p.59-64, 1993.
3. ANUSAVICE, K.J. Reducing the failure potential of ceramic-based restorations. Part 2: Ceramic inlays, crowns, veneers and bridges. Gen Dent, v.45, n.1, p.30-35, Jan/Feb. 1997.
4. ANUSAVICE, K.J., DELLA BONA, A., MECHOLSKY, J.J. Fracture behaviour of leucite and lithia disilicate-based hot-pressed ceramics. J Dent Res, 80: 544-52, 2001.
5. AWLIYA W, ODÉN A, YAMAN P, DENNISON JB, RAZZOOG ME. Shear bond strength of a resin cement to densely sintered high-purity alumina with various surface conditions. Acta Odontol Scand, v.56, p.9-13, 1998.
6. BAKER CR. History of crown and bridge prosthodontics . St Louis: The CV Mosby Co, 1965.
7. BARGHI N, GAY M, TAUBERT T. Bonding composite resin to low fusing porcelain; effects of surface treatments. J Dent res, 74: 158, 1995. [resumo n. 1775]
8. BLIXT M, ADAMCZAK E, LINDÉN A, ODÉN A, ARVIDSON K. Bonding to densely sintered alumina surfaces: effect of sandblasting and silica coating

on shear bond strength of luting cements. Int J Prosthodont, v.13, n.3, p.221-226, 2000.

9. BOENING K, REPPEL PD, WALTER M. Non-cast titanium restorations in fixed prosthodontics. J Oral Rehabil, v.19, p.281-287, 1992.
10. BOENING K.W., WOLF B., SCHMIDT A.E., KASTNER K., WALTER M.H.; Clinical fit of Procera® AllCeram crowns. J Prosthet Dent, v.84, n.4, p.419-424, 2000.
11. BOTTINO MA, QUINTAS AF, MIYASHITA E, GIANNINI V. Estética em Reabilitação Oral Metal Free. Ed. Artes Médicas Divisão Odontológica; São Paulo, 2001.
12. BOTTINO, M.A; QUINTAS, A.F., MIYASHITA, E; GIANNINI, V. Estética em reabilitação oral metal free. São Paulo:Artes Médicas, 2001 cap.4-5, p.125-332.
13. BRAGA RR, CONDON JR, FERRACANE JL. Invitro wear simulation measurements of composites versus resin-modified glass ionomer luting cements for all-ceramic restorations. Esthet Restor Dent, 14 (6): 368-76, 2002.
14. BRAGA, R.R. Influência do tempo e do sistema adesivo sobre a resistência da união entre porcelana feldspática e dentina bovina. São Paulo, 1999, p.11-12. Tese (Doutorado) – Faculdade de Odontologia, Universidade de São Paulo.
15. CARDASH HS, BAHARAV H, PILO R, BEM-AMAR A. The effect of porcelain color on the hardness of luting composite resin cement. J Prosthet Dent, 69 (6): 620-623, 1993.
16. CATTEL, M.J., CLARKE, R.L., LYNCH, E. The biaxial flexural strength and reliability of four dental ceramics. J Dent Res, 74: 489-95, 1995.

17. CAVAZOS, E.J. Tissue response to fixed partial dentures. J Prosthet Dent, v.20, n.2, 143-153, 1968.
18. CÉSAR PF. Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas. Tese de doutorado, Universidade de São Paulo, São Paulo, 2002.
19. CHALIFOUX, P. R. Treatment considerations for posterior laboratory-fabricated composite resin-restorations. Pract Periodontics Aesthet Dent 10 (8):969-78, 1998.
20. CHEN JH, MATSUMARA H, ATSUTA M. Effect of different etching periods on the bond strength of a composite resin to a machinable porcelain. J Dent, 26 (1): 53-58, 1998.
21. DENRY, L.I. Recent advances in ceramics for dentistry. Crit Rev Oral Biol Med., Boca Raton, v.7, n.2, p. 134-143, Feb. 1996.
22. EDUARDO, C.P.; SOARES, S;G., KIYAN, V.H. Restaurações estéticas indiretas em porcelana. In: FELLER, C. GORAB, R. Atualização na Clínica Odontológica. São Paulo: Artes Médicas, 2000. cap. 2, p.28-54.
23. ESQUIVEL-UPSHAW JF, CHAI J, SANSANO S, SHOBERG D. Resistance to staining, flexural strength and chemical solubility of core porcelains for all-ceramic crowns. Int J Prosthodont, v.14, n.3, p.284-288, 2001.
24. FASBINDER DJ. Restorative material options for CAD/CAM restorations. Compend Contin Educ Dent, 2002; 23 (10):911-924.
25. FRADEANI, M; BARDUCCI, G. Versatility of IPS Empress restorations part II: veneres, inlays and onlays. J Esthet Dent, 8(4): 170-6,1996.
26. FRANCISCHONE CE & VASCONCELOS LW. Sistema Procera®. Nova Tecnologia em Estética. Editora Quintessence Ltda. São Paulo; 2000.
27. FRASSON B, ØILO G, GJEITANGER R. The fit of metal-ceramic crowns, a clinical study. Dent Mater, v.1; p.197-199, 1985.

28. GILMAN JJ. The nature of ceramics. Scientific American, 217:113, 1967.
29. GIORDANO II, R. A comparison of all-ceramic restorative systems: Part 2. Gen Dent., v.48, n.1, p.38-45, Jan/Feb. 2000.
30. GOLDSTEIN RE. A Estética em Odontologia, Volume 1, 2º ed.; Livraria e Editora Santos, São Paulo, 2000.
31. GROSSMAN DG, NELSON JW. The bonded Dicor crown. Int Assoc Dent Res, 65: 206, 1987. [resumo n.719]
32. GUAZZATO, M.; ALBAKM.V.; SWAIN, M.V.; IRONSIDE, J. Mechanical properties of In-Ceram Alumina and In-Ceram Zirconia. Int J Prosthod, Lombard, v.15, n.4, p.339 a 346, Jul/Aug. 2002.
33. HANSEN S. Preparations for Cerec 3: Where are the limits? Int J Comput Dent, 2000; 3: 197-205.
34. HEFFERMAN, M.J.; AQUILINO, S.A.; DIAZ-ARNOLD, A.; HASELTON, D.R.; STANFORD, C.M.; VARGAS, M.A. Relative translucency of six all-ceramic. Part I: Core materials. J Prosthet Dent, v.88, n.1, p.04-09, 2002.
35. HEFFERMAN, M.J.; AQUILINO, S.A.; DIAZ-ARNOLD, A.; HASELTON, D.R.; STANFORD, C.M.; VARGAS, M.A. Relative translucency of six all-ceramic. Part II: Core and veneer materials. J Prosthet Dent, v.88, n.1, p.10-15, 2002.
36. HEHN S. The evolution of a chairside CAD/CAM system for dental restorations. Compendium, 2001; 22 (6) (Suppl): 4-6.
37. JEDYNAKIEWICZ N M, MARTIN N. CEREC®: science, research, and clinical application. Compendium, 2001; 22 (6):7-13.
38. JEDYNAKIEWICZ N M, MARTIN N. The effect of surface coating on the bond strength of machinable ceramics. Biomaterials, 2001; 22 (7):749-52.
39. JOHNSON WW. The history of prosthetic dentistry. J Prosthet Dent, 9: 841-846, 1959.

40. JONES DW. Development of dental ceramics. Dent Clin North Am, 29: 621-644, 1985.
41. KELLY JR, GIORDANO R, POBER R, CIMA MJ. Fracture surface analysis of dental ceramics: clinically failed restorations. Int J Prosthod, 3 (5): 430-440, 1990.
42. KELLY JR, NISHIMURA I, CAMPBELL SD. Ceramics in dentistry Historical roots and current perspectives. J Prosthet Dent, 75 (1): 18-32, 1996.
43. KUPIEC KA, WUERTZ KM, BARKMEIER WW, WILWERDING TM. Evaluation of porcelain surface treatments and agents for composite-to-porcelain repair. J Prosthet Dent, 76 (2): 119-124, 1996.
44. KURBAD A. CEREC goes inLab-The metamorphosis of the system. Int J Comput Dent, 2001; 4 (2): 125-43.
45. LEHNER, C.R.; SCHARER, P. All-ceramc crowns. Curr Opin Dent 2:45-52, 1992.
46. LEINFELDER KF, ISENBERG BP, ESSIG ME. A new method for generating ceramic restorations: a CAD-CAM system. J Am Dent Assoc, 1989; 118 (6): 703-7.
47. LEINFELDER KF. Posterior composite resins. JADA, 1988; 17(4):21.
48. LOPES, G.C.; BARATIERI, L.N.; ANDRADA, M.A.C.; MAIA, H.P. All-ceramic post, core and crown: Technique and case report. J Esthet Rest Dent, v.13, n.5, p.285-295, 2001.
49. LOPRESTI J.T., DAVID S.B. New concepts in restorative materials. N Y State Dent J, 1994; 60 (9): 39-42.
50. LU, Y.C.; TSENG, H.; SHIH, Y.H.; LEE, S.Y. Effects of surface treatments on bond strength of glass-infiltrated ceramic. J Oral Rehab, v.28, n.9, p.805-813, 2001.

51. LUTHY, H; DONG, J.K.; WOHLWEND, A.;SCHÄRER, P. Heat-pressed ceramics: influence of veneering and glazing on strength. J Dent Res, 72: 567-73, 1992.

52. MACKERT JR. Cerâmicas odontológicas. In: Ausavice KJ. Ciência dos Materiais Dentários. Guanabara Koogan, 1998.

53. MALAMENT KA, GROSSMAN DG. Bonded vs. non-bonded Dicor Crowns: four year report. J Dent Res, 71: 321, 1992. [resumo n. 1992]

54. MARTIN N, JEDYNAKIEWICZ N M. Clinical performance of CEREC® ceramic inlays: a systematic review. Dent Mat, 1999; 15 (1):54-61.

55. MAY KB, RUSSELL MM, RAZZOOG ME, LANG BR. Precision of fit: the Procera® AllCeram crown. J Prosthet Dent, v.80, p.394-404, 1998.

56. MCLEAN JW & HUGHES TH. The reinforcement of dental porcelain with ceramic oxides. Br Dent J, v.119, p.251-267, 1965.

57. MCLEAN JW. A new method of bonding dental cements and porcelain to metal surfaces. Oper Dent, 2 (4): 130-142, 1977.

58. MCLEAN JW. Evolution of Dental Ceramics in the twentieth century. J Prosthet Dent, 85:61-66, 2001.

59. MÖRMANN WH, BINDL A. All-ceramic, chair-side computer-aided design/computer-aided machining restorations. Den Clin N Am, 2002; 46 (2): 405-26.

60. MOU SH, CHAI T, WANG JS, SHIAU YY Influence of different convergence angles and tooth preparation heights on the internal adaptation of Cerec crowns. J Prosthet Dent, 2002; 87 (3): 248-55.

61. ÖDMAN P & ANDERSSON B. Procera® AllCeram crowns followed for 5 to 10.5 years: a prospective clinical study. J Prosthet Dent, v.14, n.6, 2001.

62. OTTL P, PIWOWARCZYK A, LAUER H-C, HEGENBARTH EA. The Procera® AllCeram system. Int J Periodont Rest Dent, v.20, n.2, p.151-161, 2000.

63. PERDIGÃO J, LOPES M. Dentin bonding – state of the art 1999. Compend Contin Educ Dent, 20 (12): 1151-1158, 1999.

64. PRESTIPINO V, INGBER A, KRAVITZ J. Clinical and laboratory considerations in the use of a new all-ceramic restorative system. Pract Periodont Aesthet Dent, v.10, n.5, p.567-575, 1998.

65. PRINSLOO LC, VAN DER VYVER PJ, FERREIRA MR, HEYNS AM. Percentage cure of cement cured through various thickness of Cerec porcelain. J Dent assoc S Afr, 52 (5): 283-286, 1997.

66. PROBSTER, L. Compressive strength of two modern all-ceramic crowns. Int J Prosthod, v.5, n.5, p.409-414, 1992.

67. PROBSTER, L.; DIEHL, J. Slip-casting alumina ceramics for crown and bridge restorations. Quintessence Int, V.23, N.1, P.25-31, 1992.

68. PROBSTER, L.; KIRCHNER, E. In vitro strength evaluation of a new glass ceramic restorative material. J Dent Res, 73: 980-87, 1994.

69. REICH S, HORNBERGER H. The effect of multicolored machinable ceramics on the esthetics of all-ceramic crowns. J Prosthet Dent, 2002; 88 (1): 44-9.

70. RING ME. DENTISTRY, AN ILLUSTRATED HISTORY. New York HN Abrams, 160-181, 193-211, 1985.

71. ROSENBLUM, M.A.; SCHULMAN, A. A review of all ceramics restorations. J Am Dent Assoc 128(3):297-307, 1997.

72. RUEGGEBERG FA, CAUGHMAN WF. The influence of light exposure on polymerization of dual-cure resin cements. Oper Dent, 18 (1): 48-55, 1993.

73. SANARES AME, ITTHAGARUN A, KING NM, TAY FR, PASHLEY DH. Adverse surface interactions between one-bottle light-cured adhesives and chemical-cured composites. Dent Mater, 17: 542-556, 2001.

74. SATO K, MATSUMURA H, ATSUTA M. Relation between cavity design and marginal adaptation in a machine-milled ceramic restorative system. J Oral Rehabil, 2002; 29 (1):24-7.

75. SCHERRER SS, DE RIJK WG, BELSER UC. Fracture resistance of human enamel and three all-ceramic crown systems on extracted teeth. Int J Prothod, 9 (6): 580-585, 1996.

76. SEGHI, R.R.; SORENSEN, J.A. Relative flexural strength of six new ceramic materials. Int J Prosthod, v.8, n.3, p.239-246, 1995.

77. SHIH DYY, PFEIFER CSC, BRAGA RR, BALLESTER RY. Influência do adesivo e do cimento resinoso na resistência de união porcelana/dentina bovina. Pesqui Odontol Bras, 14:18, 2000. [resumo n. 1057]

78. SHIMIZU, K.; OKA, M.; KUMAR, P.; KOTOURA, Y.; YAMAMURO, T.; MAKINOUC.H.I, K.; NAKAMURA, T. Time-dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic. J Biomed Mater Res, v.27, n.6, p.729-734, 1993.

79. SMITH BGN, CARDWELL JE. One visit ceramic restorations made at the chairside: the CEREC machine. Restorative Dent, 1989; 6 (3): 60-5.

80. STRUB, J.R.; BESCHNIDT, M.S. Fracture strength of 5 different all-ceramic crown systems. Int J Prosthod, v.11, n.6, p.602-609, 1998.

81. SULIMAN AA, SWIFT JR EJ, PERDIGÃO J. Effects of surface treatment and bonding agents on bond strength of composite resin to porcelain. J Prosthet Dent, 70 (2): 118-120, 1993.

82. TINSCHERT, J.; NATT, G.; MAUTSCH, W.; AUGTHUN, M.; SPIEKERMANN, H.; DENT, MED. Fracture resistance of lithium dissilicate,

alumina and zirconia based three-unit fixed partial dentures. A laboratory study.Int J Prosthod, v.14, n.3, p.231-238, 2001.

83. TOUATI, B. MIARA, P. NATHANSON, D. Odontologia estética e restaurações cerâmicas. São Paulo: Editora Santos, 2000. cap. 3, p.2437.
84. TOUATI, B. The evolution of aesthetic restorative materials for inlays and onlays: a review. Pract Periodontics Aesthet Dent 8(7):657-66, 1996.
85. TRUSHKOWSKY, R.D. Esthetic alternative to conventional resin-bonded fixed partial dentures with in-Ceram. J Esthet Dent, v.6, n.3; 115-120. 1996.
86. UBASSY, G. Shape and Collor. The key to succesfull ceramic restorations. Quint Int, 1995, p. 141-77.
87. VAN MEERBEEK B, INOKOSHI S, WILLEMS G, NOACK MJ, BRAEM M, LAMBRECHTS P, ROULET JF, VANHERLE G. Marginal adaptation of four tooth cooloured inlay systems in vivo. J Dent, 1992; 20 (1): 18-26.
88. WAGNER, W.C.; CHU, T.M.; RAZZOG, M.E. Biaxial flexure strength of three new ceramic core materials. J Dent Res, 74: 237-45, 1995.
89. WEY, M. &BUHLER-ZEMP, P. IPS Empress scientific documentation. Ivoclar-Vivadent Report, 2002.
90. Witzel MF, Braga RR, Singer JM, Azevedo, CLN. Bond strength between polymer resin-based cement and porcelain-dentin surfaces: influence of polymerization mode and early cyclic loading. Int J Prosthodont, 16: 145-149, 2003.
91. ZENG, K; ODEN, A. ROWCLIFFE, D. Flexure tests on dental ceramics. Int J Prosthod 9(4):434-9, 1996.