

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MANUEL FELLIPE RODRIGUES PAIS ALVES

Zircônia estabilizada com ítria para aplicações odontológicas: propriedades
ópticas e mecânicas

Lorena
2020

MANUEL FELLIPE RODRIGUES PAIS ALVES

Zircônia estabilizada com ítria para aplicações odontológicas: propriedades ópticas e mecânicas

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Ciências do Programa de Pós-Graduação em engenharia de materiais na área de concentração de Materiais Convencionais e Avançados.

Orientador: Prof. Dr. Sebastião Ribeiro

Versão Corrigida

Lorena
2020

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Automatizado
da Escola de Engenharia de Lorena,
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

Alves, Manuel Fellipe Rodrigues Pais

Zircônia estabilizada com itria para aplicações
odontológicas: propriedades ópticas e mecânicas /
Manuel Fellipe Rodrigues Pais Alves; orientador
Sebastião Ribeiro - Versão Corrigida. - Lorena, 2020.
141 p.

Dissertação (Mestrado em Ciências - Programa de Pós
Graduação em Engenharia de Materiais na Área de
Materiais Convencionais e Avançados) - Escola de
Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo.
2020

1. Zircônia. 2. Próteses dentárias. 3.
Caracterização. 4. Propriedades ópticas. 5.
Propriedades mecânicas. I. Título. II. Ribeiro,
Sebastião, orient.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho com todo carinho do mundo à minha esposa Gabriela, pelo apoio incondicional em todos os momentos, principalmente nos de incerteza, inerentes a quem se dispõem a trilhar novos caminhos.

AGRADECIMENTOS

Aos meus pais, Maria Celeste Rodrigues Pais Alves e Antônio de Sousa Couto Alves, agradeço pelo incentivo, apoio incondicional e amor que sempre tiveram por mim. Vocês me ensinaram agir com respeito, simplicidade, dignidade, honestidade e amor ao próximo. Mesmo a distância vocês sempre me apoiaram e vibraram com cada pequena vitória neste caminho que escolhi percorrer;

A minha esposa, Gabriela Vaisam Castro Alves, por todo o amor e suporte dado durante esta jornada e a compreensão nos momentos em que precisei estar ausente para que pudesse me dedicar ao desenvolvimento deste trabalho;

Ao meu orientador Prof. Dr. Sebastião Ribeiro por todo o conhecimento compartilhado, pelo cuidado e dedicação ao me orientar no desenvolvimento desta dissertação. Muito obrigado por ter me incentivado na busca pelo estado da arte, me corrigido quando necessário, mas sem nunca me desmotivar;

Ao Prof. Dr. Claudinei dos Santos por me conceder livre acesso a infraestrutura da Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro para sinterização de amostras e a realização dos ensaios de módulo de elasticidade e resistência à flexão;

Ao meu amigo Claudinei dos Santos, agradeço pela verdadeira amizade ao longo dos últimos anos e pelo exemplo dado do que é ser um professor e um pesquisador. Entrei na carreira acadêmica com o seu apoio e incentivo e acredito que ainda poderei ter a felicidade de compartilhar de muitos projetos no futuro;

Ao Prof. Dr. Carlos Nelson Elias, pela receptividade no Instituto Militar de Engenharia e a disponibilidade ao auxiliar na realização das análises de rugosidade 3D;

Ao Prof. Dr. José Eduardo Vasconcellos Amarante, por todas as discussões e ideias que, sem dúvida alguma, contribuíram para o desenvolvimento desta dissertação e pela disponibilidade para a realização dos ensaios de microscopia junto à infraestrutura do CBPF;

Ao Prof. Dr. Cosme Moreira da Silva, pela receptividade na Universidade de Brasília e por disponibilizar acesso ao laboratório de ensaios mecânicos onde foram ensaiadas as barras de tenacidade à fratura;

Ao Leonardo Campos pelo auxílio nas medidas do módulo de elasticidade e de resistência à flexão, realizadas na Faculdade de Tecnologia da Universidade do Estado do Rio de Janeiro FAT-UERJ e ao Pedro Henrique Santos pelo auxílio nas medidas de picnometria de Hélio, realizadas junto à infraestrutura do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais de Cachoeira Paulista;

A todos os colegas de curso e funcionários da USP-EEL pelo companheirismo e boa convivência ao longo destes anos. Em especial, aos sempre presentes, Brás Bento e Serginho.

“Aqueles que desenvolvem o trabalho científico e se recusam a ir além dos fatos, raramente chegam aos fatos em si”.

(Thomas Huxley)

RESUMO

ALVES, M. F. R. P. **Zircônia estabilizada com ítria para aplicações odontológicas**: propriedades ópticas e mecânicas. 2019. 141 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2019.

Este trabalho avaliou o impacto da concentração de ítria (Y_2O_3) e de um agente colorante (Fe_2O_3) nas propriedades cristalográficas, morfológicas, ópticas e mecânicas da zircônia. Para isto, pós comerciais de ZrO_2 contendo 3% mol (Zpex) e 5% mol (Smile) de Y_2O_3 , dopados ou não com Fe_2O_3 , foram caracterizados quanto a sua composição química e massa específica. Os pós de partida foram compactados por prensagem uniaxial (100 MPa) em cinco espessuras diferentes, entre 0,35 e 1,35 mm, em regime de triplicata, e divididos em dois lotes, referentes aos pós de partida. Cada lote foi submetido a diferentes temperaturas de sinterização (1475°C, 1500°C, 1550°C ou 1600°C) por um período de 2 horas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X, refinamento de Rietveld, microscopia eletrônica de varredura, densidade aparente, rugosidade por perfilometria, dureza, módulo de elasticidade, tenacidade à fratura, por meio das técnicas de indentação Vickers e SEVNB, e resistência à flexão. A translucidez foi avaliada por espectrofotometria (razão de contraste e diferença de coloração). Resultados indicam que: Todas amostras apresentaram densificação superior a 99% para todas as condições de sinterização, contudo as amostras Zpex apresentaram resultados de densidade aparente ligeiramente maiores, no máximo 0,5%; O aumento do teor de ítria foi acompanhado pela presença de fase ZrO_2 -cúbica e do aumento do tamanho médio dos grãos, de 0,8 μm para 2,3 μm para a maior temperatura de sinterização analisada, 1600°C; O aumento da temperatura de sinterização induziu o aumento do módulo de elasticidade em todas as amostras, na ordem de 190 GPa para 225 GPa; Os valores aferidos para dureza Vickers permaneceram na ordem de 13 GPa independente do pó de partida ou condição de sinterização analisada; As amostras Zpex apresentaram variações de tenacidade à fratura na ordem de 6,7 a 8,2 $MPa.m^{1/2}$ enquanto as amostras Smile apresentaram resultados na ordem de 3,6 a 3,9 $MPa.m^{1/2}$ em função da temperatura de sinterização; Os resultados de resistência à flexão das amostras Zpex apontam para valor médio de 1200 MPa enquanto as amostras Smile indicam valor médio de 600 MPa; Já os resultados de espectrofotometria apontam para variação do RC em função da espessura na ordem de 30% para as amostras Zpex e 23% para as amostras Smile, e variação da RC medida em função do percentual de Y_2O_3 na ordem de 6 a 10% em função da presença ou não de agente colorante; Os resultados de variação de coloração apontam para resultados máximos na ordem de 5 a 8,2, respectivamente para as amostras Smile e Zpex, para as amostras com 0,35 mm de espessura. Os resultados apontam para perdas expressivas de propriedades mecânicas para as amostras Smile, contudo, os resultados medidos são coerentes com às exigências para aplicações dentárias que possuem foco em propriedades estéticas, classes 1 a 3. Os resultados medidos para as propriedades ópticas justificam e corroboram os ganhos induzidos pelo aumento do percentual de Y_2O_3 .

Palavras chave: Zircônia. Próteses dentárias. Caracterização. Propriedades ópticas. Propriedades Mecânicas.

ABSTRACT

ALVES, M. F. R. P. **Yttria stabilized zirconia for dental applications:** optical and mechanical properties. 2019. 141 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, 2019.

This work evaluated the impact of the concentration of yttria (Y_2O_3) and a coloring agent (Fe_2O_3) on the crystallographic, morphological, optical and mechanical properties of zirconia. For this, commercial ZrO_2 powders containing 3 mol% (Zpex) or 5 mol% (Smile) of Y_2O_3 , doped or not with Fe_2O_3 , were characterized for their chemical composition and specific mass. The starting powders were compacted by uniaxial pressing (100 MPa) in five different thicknesses, between 0.35 and 1.35 mm, in triplicate regime, and segregated into two batches for the starting powders. Each batch was subjected to different sintering temperatures (1475°C, 1500°C, 1550°C or 1600°C) for a period of 2 hours. The samples were characterized by X-ray diffraction, Rietveld refinement, scanning electron microscopy, bulk density, profilometry roughness, hardness, modulus of elasticity, fracture toughness, using Vickers and SEVNB indentation techniques, and flexural strength. Translucency was assessed by spectrophotometry (contrast ratio and color difference). Preliminary results indicate that: All samples showed densification greater than 99% for all sintering conditions, however Zpex samples showed slightly higher apparent density results, at most 0.5%; The increase in yttria content was accompanied by the presence of the cubic ZrO_2 phase and the increase in average grain size from 0.8 μm to 2.3 μm for the highest sintering temperature analyzed, 1600 ° C; The increase of sintering temperature induced the increase of elastic modulus in all samples, in the order of 190 GPa to 225 GPa; The measured values for Vickers hardness remained in the order of 13 GPa regardless of the starting powder or sintering condition analyzed; Zpex samples presented fracture toughness variations in the order of 6.7 to 8.2 $MPa \cdot m^{1/2}$ while Smile samples presented results in the order of 3.6 to 3.9 $MPa \cdot m^{1/2}$ as a function of the temperature of sintering; The flexural strength results of Zpex samples point to an average value of 1200 MPa while Smile samples indicate an average value of 600 MPa; Spectrophotometry results indicate RC variation as a function of thickness in the order of 30% for Zpex samples and 23% for Smile samples, and RC variation as a function of Y_2O_3 percentage in the order of 6 to 10% in function of the presence or absence of coloring agent; The color variation results indicate maximum results in the order of 5 to 8.2, respectively for Smile and Zpex samples, for 0.35 mm thick samples. The results point to significant mechanical properties losses for Smile samples, however, the measured results are consistent with the requirements for dental applications that focus on aesthetic properties, classes 1 to 3. The measured results for optical properties justify and corroborate the results. gains induced by increasing the percentage of Y_2O_3 .

Keywords: Zircônia. Dental prosthesis. Characterization. Optical properties. Mechanical properties.

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1 - ESCALA VITA DE COLORAÇÃO DENTÁRIA.	31
FIGURA 2 - CÉLULA UNITÁRIA DA FASE M-ZrO ₂ . AS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E AS ESFERAS AZUIS ÁTOMOS DE ZIRCÔNIO.	32
FIGURA 3 - CÉLULA UNITÁRIA DA FASE T-ZrO ₂ . AS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E AS ESFERAS AZUIS ÁTOMOS DE ZIRCÔNIO.	33
FIGURA 4 - CÉLULA UNITÁRIA DA FASE C-ZrO ₂ . AS ESFERAS VERMELHAS REPRESENTAM ÁTOMOS DE OXIGÊNIO E AS ESFERAS AZUIS ÁTOMOS DE ZIRCÔNIO.	34
FIGURA 5 - SEÇÃO DO PRIMEIRO DIAGRAMA DE FASES PSEUDO BINÁRIO ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ PROPOSTO POR SCOTT (1975).....	36
FIGURA 6 - SEÇÃO DO DIAGRAMA DE FASES PSEUDO BINÁRIO ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ PROPOSTO POR FABRICHNAYA ET AL. (2005), DENOTANDO AS REGIÕES DE METAESTABILIDADE.	37
FIGURA 7 - EXEMPLO PROPOSTO POR BAI ET AL. (2018) PARA DESCREVER A RELAÇÃO ENTRE OS EIXOS CRISTALINOS DAS FASES ZrO ₂ - TETRAGONAL, ZrO ₂ - TETRAGONAL” E ZrO ₂ - CÚBICA.	38
FIGURA 8 - SEMELHANÇA CRISTALOGRÁFICA ENTRE OS POLIMORFOS DA ZrO ₂ . DIFRAÇÃO DA 3Y-TZP EM PRIMEIRO PLANO, ZrO ₂ -TETRAGONAL EM SEGUNDO PLANO E ZrO ₂ - CÚBICA NO PLANO DE FUNDO.	38
FIGURA 9 - CURVAS DE CALIBRAÇÃO ENTRE OS PARÂMETROS DE REDE E O PERCENTUAL DE ÍTRIA PRESENTE.	39
FIGURA 10 - DESCRIÇÃO DO FENÔMENO DE TRANSFORMAÇÃO DE FASE INDUZIDA POR SEGREGAÇÃO DE CONTORNOS DE GRÃO.	41
FIGURA 11 - MICROESTRUTURA DA 3Y-TZP. ONDE SE PODE OBSERVAR: A) E B) GRÃOS DE FASE ZrO ₂ -CÚBICA; C) GRÃOS DE FASE ZrO ₂ -TETRAGONAL COM BAIXA CONCENTRAÇÃO DE Y ₂ O ₃	41
FIGURA 12 - EXEMPLO DE DIAGRAMAS “TENSÃO X DEFORMAÇÃO” PARA MATERIAIS DÚCTEIS E FRÁGEIS.	44
FIGURA 13 - DISTRIBUIÇÃO DE TENSÕES EM FUNÇÃO DA PRESENÇA DE FALHAS.	45
FIGURA 14 – REPRESENTAÇÃO DA TENACIFICAÇÃO POR TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA, ATIVADA PELA PROPAGAÇÃO DE UMA FALHA.	48
FIGURA 15 - REPRESENTAÇÃO DO MICROTRINCAMENTO INDUZIDO POR TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA.	50
FIGURA 16 - REPRESENTAÇÃO DAS INTERAÇÕES POSSÍVEIS ENTRE UMA ONDA ELETROMAGNÉTICA E UM CORPO SÓLIDO.	52
FIGURA 17 - COORDENADAS DE COR CIELAB, DESCRITA EM COORDENADAS POLARES.	54
FIGURA 18 - REPRESENTAÇÃO DA EXPERIMENTAÇÃO AO TRI-ESTÍMULO REALIZADA PELA CIE.	54
FIGURA 19 - EXEMPLO DE USO DE UM COLORÍMETRO MANUAL, COMUM À PRÁTICA CLÍNICA. ...	56
FIGURA 20 - ESPECTROFOTÔMETRO DE REFLETÂNCIA E ESQUEMA REPRESENTATIVO DA GEOMETRIA 45/0.	57
FIGURA 21 - ESQUEMA REPRESENTATIVO DOS FENÔMENOS DE ESPALHAMENTO NO VOLUME DE UM CORPO SÓLIDO.	59
FIGURA 22 – FLUXOGRAMA DESCRITIVO DAS ATIVIDADES ENVOLVIDAS NO PROCESSAMENTO CERÂMICO.	62
FIGURA 23 - MATRIZES UTILIZADAS PARA FABRICAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA: 1) MATRIZ CILÍNDRICA (Ø = 15 MM); 2) MATRIZ RETANGULAR (65 X 6 MM) E 3) MATRIZ CILÍNDRICA (Ø = 27 MM).	63
FIGURA 24 - CICLOS DE SINTERIZAÇÃO UTILIZADOS NESTE TRABALHO.	63

FIGURA 25 – FLUXOGRAMA DESCRITIVO DAS METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO UTILIZADAS.	64
FIGURA 26 – RETIFICADORA HORIZONTAL, EQUIPADA COM REBOLO DIAMANTADO, UTILIZADA NA ADEQUAÇÃO DAS BARRAS ANALISADAS NESTE TRABALHO.	66
FIGURA 27 - EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA DIFRATOMETRIA DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA ANALISADOS.	67
FIGURA 28 – MEV-FEG UTILIZADO PARA ANÁLISE MICROESTRUTURAL DESTES TRABALHOS.	69
FIGURA 29 - EXEMPLO DAS TOMADAS DE MEDIDA DE FERET MÁXIMO E MÍNIMO.	71
FIGURA 30 - PERFIL SUPERFICIAL DEFINIDO POR MEIO DO ENSAIO DE PERFILOMETRIA.	74
FIGURA 31 - DETERMINAÇÕES DA NORMA ASTM C1327-15: A) EXEMPLO DE INDENTAÇÕES INADEQUADAS; B) EXEMPLO DE INDENTAÇÕES ADEQUADAS; C) EXEMPLO DE MEDIDA DAS DIAGONAIS E DISTANCIAMENTO MÍNIMO ENTRE AS INDENTAÇÕES.	75
FIGURA 32 - REPRESENTAÇÃO DE TRINCAS DO TIPO PALMQVIST E MEDIANA.	76
FIGURA 33 – REPRESENTAÇÃO DE ENTALHES ACEITÁVEIS PARA DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA PELO MÉTODO SEVNB.	78
FIGURA 34 – EQUIPAMENTO UTILIZADO PARA REALIZAÇÃO DOS ENTALHES NAS AMOSTRAS CERÂMICAS.	78
FIGURA 35 – EXEMPLO DE UM ENTALHE, PRODUZIDO EM UMA DAS AMOSTRAS ANALISADAS, EM CONFORMIDADE COM AS EXIGÊNCIAS DA NORMA ISO 23146:2008.	79
FIGURA 36 – MÁQUINA DE ENSAIOS E DISPOSITIVO UTILIZADO PARA O ENSAIO DE TENACIDADE À FRATURA (SEVNB) POR FLEXÃO EM 4 PONTOS.	80
FIGURA 37 - MÁQUINA DE ENSAIOS E DISPOSITIVO UTILIZADO PARA O ENSAIO DE FLEXÃO.	81
FIGURA 38 - EXEMPLO DE UMA DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL PARA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DE UM MATERIAL CERÂMICO.	83
FIGURA 39 – DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA ZPEX YELLOW SINTERIZADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS: A) 1475°C, B) 1500°C, C) 1550°C E D) 1600°C.	87
FIGURA 40 – REGIÕES DOS DIFRATOGRAMAS DOS CORPOS DE PROVA ZPEX YELLOW QUE APONTAM PARA A EXISTÊNCIA DE UMA FASE SECUNDÁRIA.	88
FIGURA 41 - DIFRATOGRAMAS DE RAIOS X DOS CORPOS DE PROVA SMILE YELLOW SINTERIZADOS EM DIFERENTES TEMPERATURAS: A) 1475°C, B) 1500°C, C) 1550°C E D) 1600°C.	89
FIGURA 42 - REGIÕES DOS DIFRATOGRAMAS DOS CORPOS DE PROVA SMILE YELLOW QUE APONTAM PARA A COEXISTÊNCIA DE TRÊS FASES.	90
FIGURA 43 – VARIAÇÃO DA SATURAÇÃO DE Y_2O_3 E DA TETRAGONALIDADE DAS FASES ANALISADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS ZPEX.	93
FIGURA 44 – VARIAÇÃO DA SATURAÇÃO DE Y_2O_3 E DA TETRAGONALIDADE DAS FASES TETRAGONAIS ANALISADAS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SMILE.	94
FIGURA 45 – VARIAÇÃO DA SATURAÇÃO DE Y_2O_3 NAS FASES ANALISADAS, E DOS PARÂMETROS DE TETRAGONALIDADE, EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO: I.) ZPEX YELLOW E II.) SMILE YELLOW.	95
FIGURA 46 – DENSIDADE RELATIVA DAS AMOSTRAS ZPEX E SMILE APÓS A SINTERIZAÇÃO EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	96
FIGURA 47 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA) DOS CORPOS DE PROVA ZPEX YELLOW SINTERIZADOS À: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C E IV) 1600°C.	98

FIGURA 48 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO PARA AS AMOSTRAS ZPEX SINTERIZADAS A: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C E IV) 1600°C.	99
FIGURA 49 – MICROGRAFIAS OBTIDAS POR MEV (MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA) DOS CORPOS DE PROVA SMILE YELLOW SINTERIZADOS À: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C E IV) 1600°C.	101
FIGURA 50 – CURVAS DE DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE GRÃO PARA AS AMOSTRAS SMILE SINTERIZADAS A: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C E IV) 1600°C.	102
FIGURA 51 – TAMANHO MÉDIO DOS GRÃOS EM FUNÇÃO DA TEMPERATURA DE SINTERIZAÇÃO PARA AS AMOSTRAS ZPEX E SMILE SINTERIZADAS EM DIFERENTES CONDIÇÕES... ..	103
FIGURA 52 – TAMANHO MÉDIO DE GRÃO PARA AS AMOSTRAS ZPEX (I.) E SMILE (II.) SINTERIZADAS EM DIFERENTES TEMPERATURAS.	104
FIGURA 53 – PERFIS TOPOGRÁFICOS OBTIDOS POR PERFILOMETRIA 3D: ZPEX (I.) E SMILE (II.).	105
FIGURA 54 - MÓDULO DE ELASTICIDADE DETERMINADO POR MEIO DA TÉCNICA DE EXCITAÇÃO POR IMPULSO.	106
FIGURA 55 – RESULTADOS DE DUREZA VICKERS PARA OS CORPOS DE PROVA YELLOW E WHITE DAS COMPOSIÇÕES ZPEX E SMILE.	108
FIGURA 56 - RESULTADOS DE TENACIDADE À FRATURA DOS CORPOS DE PROVA SMILE YELLOW ENSAIADOS PELO MÉTODO VIF.	110
FIGURA 57 - RESULTADOS DE TENACIDADE À FRATURA DOS CORPOS DE PROVA ZPEX YELLOW ENSAIADOS PELO MÉTODO VIF.	111
FIGURA 58 - RESULTADOS DE TENACIDADE À FRATURA DOS CORPOS DE PROVA ENSAIADOS PELO MÉTODO SEVNB: I.) SMILE E II.) ZPEX.	112
FIGURA 59 – COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE TENACIDADE À FRATURA, PARA AS AMOSTRAS SMILE YELLOW OBTIDOS POR MEIO DO MÉTODO SEVNB E VIF.	113
FIGURA 60 – COMPARATIVO ENTRE OS RESULTADOS DE TENACIDADE À FRATURA, PARA AS AMOSTRAS ZPEX YELLOW OBTIDOS POR MEIO DO MÉTODO SEVNB E VIF.	114
FIGURA 61 - RESISTÊNCIA À FLEXÃO PARA AS AMOSTRAS ZPEX E SMILE, YELLOW OU WHITE.	115
FIGURA 62 - MÓDULO DE WEIBULL DAS AMOSTRAS ANALISADAS NESTE ESTUDO.	116
FIGURA 63 – PROBABILIDADE DE FALHA DETERMINADA EM FUNÇÃO DA TENSÃO DE RUPTURA PARA AS AMOSTRAS SUBMETIDAS AO ENSAIO DE RESISTÊNCIA À FLEXÃO.	117
FIGURA 64 – RAZÃO DE CONTRASTE MEDIDA PARA AS AMOSTRAS WHITE EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO DE ESPESSURA: I.) ZPEX WHITE E II.) SMILE WHITE.	119
FIGURA 65 – RAZÃO DE CONTRASTE MEDIDA PARA AS AMOSTRAS YELLOW EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO DE ESPESSURA: I.) ZPEX YELLOW E II.) SMILE YELLOW.	120
FIGURA 66 – EXEMPLOS DE DISTRIBUIÇÃO E DIMENSÃO DA POROSIDADE RESIDUAL NOS CORPOS DE PROVA ANALISADOS: I.) SMILE E II.) ZPEX.	121
FIGURA 67 – DIFERENÇA DE COLORAÇÃO MEDIDA PARA AS AMOSTRAS YELLOW EM FUNÇÃO DO PARÂMETRO DE ESPESSURA: I.) SMILE E II.) ZPEX.	122
FIGURA 68 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA ZPEX SINTERIZADA A 1475° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	138
FIGURA 69 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA ZPEX SINTERIZADA A 1500° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	138

FIGURA 70 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA ZPEX SINTERIZADA A 1550° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	139
FIGURA 71 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA ZPEX SINTERIZADA A 1600° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	139
FIGURA 72 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA SMILE SINTERIZADA A 1475° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	140
FIGURA 73 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA SMILE SINTERIZADA A 1500° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	140
FIGURA 74 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA SMILE SINTERIZADA A 1550° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	141
FIGURA 75 – MICROGRAFIA REPRESENTATIVA DA AMOSTRA SMILE SINTERIZADA A 1600° POR DUAS HORAS: I.) MICROGRAFIA COM OS CONTORNOS DE GRÃO REALÇADOS E II.) EXEMPLO DOS GRÃOS MEDIDOS POR MEIO DO SOFTWARE IMAGEJ.	141

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 - PROPRIEDADES MECÂNICAS EXIGIDAS PARA DIFERENTES APLICAÇÕES DENTÁRIAS.	30
TABELA 2 - RELAÇÃO ENTRE O RAIOS IÔNICO DO ZIRCÔNIO E DIFERENTES ESTABILIZANTES.	35
TABELA 3 - PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS, DISPONIBILIZADAS PELO FABRICANTE, PARA OS PÓS DE PARTIDA.....	61
TABELA 4 - EQUAÇÕES UTILIZADAS PARA DETERMINAÇÃO DA TENACIDADE À FRATURA POR INDENTAÇÃO VICKERS (VIF).	77
TABELA 5 - RESULTADOS DE FLUORESCÊNCIA DE RAIOS X PARA OS PÓS CERÂMICOS.	85
TABELA 6 - PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS AMOSTRAS ZPEX YELLOW DETERMINADOS COM AUXÍLIO DA METODOLOGIA PROPOSTA POR KROGSTAD ET AL.....	91
TABELA 7 - PARÂMETROS CRISTALOGRAFICOS DAS AMOSTRAS SMILE YELLOW DETERMINADOS COM AUXÍLIO DA METODOLOGIA PROPOSTA POR KROGSTAD ET AL.....	92

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ICSD - Inorganic Crystal Structure Database
CDD - International Centre for Diffraction data
COD - Crystallography Open Database
CIF - Crystallographic Information File
MEV - Microscópio eletrônico de Varredura
CAD/CAM - Computer-Aided Design /Computer-Aided Manufacturing
CBPF - Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
ISO - International Organization for Standardization
CIE - Commission Internationale de L'Eclairage
PSZ - Zircônia parcialmente estabilizada
3Y-TZP - Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3%mol de ítria
YSZ - Zircônia Estabilizada com Ítria
FEG - *Field Emission Gun*
DRX - Difractometria de raios X
RC - Razão de contraste
HV - Dureza Vickers
EDS - Espectroscopia de Energia Dispersiva
TEM - Microscopia Eletrônica de Transmissão
GBSIPT - Transformação de Fase Induzida por Segregação de Contornos de Grão
SEVNB - Single Edge V-Notch Beam
SI - Sistema Internacional
VIF – Vickers Indentation Fracture
ASTM - American Society for Testing and Materials

LISTA DE SÍMBOLOS

ρ - Densidade
cm - Centímetro
m - Metro
mm - Milímetro
nm - Nanometro
 μm - Micrometro
g - Grama
 $^{\circ}\text{C}$ - Graus Celsius
MPa - Megapascal
GPa - Gigapascal
N - Newton
 σ – Tensão de ruptura
 σ_{θ} – Tensão característica
 τ - Tensão cisalhante
eV - Elétronvolt
Y - Refletância espectral
 η - Índice de refração
Å - Ângstron
 K_{IC} - Tenacidade à fratura
E - Módulo de elasticidade
Hz - Hertz
Kgf - Kilograma Força

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	25
2	OBJETIVOS	28
3	REVISÃO DA LITERATURA	29
3.1	CERÂMICAS NA ODONTOLOGIA RESTAURADORA	29
3.1.1	Exigências normativas à aplicação	29
3.1.2	Coloração e translucidez na odontologia	31
3.2	ASPECTOS CRYSTALOGRAFICOS E MICROESTRUTURAIS DA ZIRCÔNIA	32
3.2.1	Polimorfos da zircônia	32
3.2.1.1	Estabilização dos polimorfos	34
3.2.1.2	Identificação dos polimorfos	38
3.2.2	Evolução microestrutural da YSZ	40
3.2.3	Influência do tamanho de grão na estabilidade da fase tetragonal	42
3.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS	43
3.3.1	Teoria da fratura frágil	44
3.3.2	Mecanismos de tenacificação na Y-TZP	47
3.3.2.1	Transformação martensítica	47
3.3.2.2	Microtrincamento	49
3.3.2.3	Tensões compressivas superficiais	51
3.4	PROPRIEDADES ÓPTICAS E COLORIMETRIA	51
3.4.1	Escala de cor CIELAB	53
3.4.2	Técnicas de análise	56
3.5	ASPECTOS ÓPTICOS DA ZIRCÔNIA	58
4	MATERIAIS E MÉTODOS	61
4.1	MATÉRIAS-PRIMAS	61
4.2	PROCESSAMENTO CERÂMICO	62
4.2.1	Prensagem	62
4.2.2	Ciclos de sinterização	63
4.3	METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO	64
4.3.1	Composição química dos pós de partida	65
4.3.2	Preparo das superfícies	65

4.3.3	Retificação dos corpos de prova	65
4.3.4	Caracterização cristalográfica	66
4.3.4.1	Quantificação das fases presentes	67
4.3.5	Caracterização microestrutural	69
4.3.5.1	Determinação do tamanho dos grãos	70
4.3.6	Determinação da massa específica aparente	71
4.3.7	Determinação do módulo de elasticidade	72
4.3.8	Determinação da rugosidade	73
4.3.9	Determinação da dureza (microindentação Vickers).....	74
4.3.10	Avaliação da tenacidade à fratura	76
4.3.10.1	Tenacidade à fratura por indentação Vickers (VIF)	76
4.3.10.2	Método SEVNB (Single Edge V-Notch Beam).....	77
4.3.11	Resistência à flexão	81
4.3.11.1	Estatística de Weibull	82
4.3.12	Espectrofotometria	84
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	84
5.1	ANÁLISE QUÍMICA DOS PÓS DE PARTIDA.....	85
5.2	ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA.....	87
5.3	DENSIDADE RELATIVA	96
5.4	ANÁLISE MICROESTRUTURAL.....	97
5.5	PROPRIEDADES MECÂNICAS	105
5.5.1	Módulo de elasticidade	106
5.5.2	Dureza Vickers.....	107
5.5.3	Tenacidade à fratura (VIF)	109
5.5.4	Tenacidade à fratura (SEVNB).....	112
5.5.5	Resistência à flexão	115
5.6	PROPRIEDADES ÓPTICAS	118
5.6.1	Razão de contraste	118
5.6.2	Diferença de coloração (ΔE)	121
6	CONCLUSÕES	124
7	SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS	126
	REFERÊNCIAS	127

1 INTRODUÇÃO

Ao longo das últimas décadas a demanda por próteses dentárias com potencial de simular a estética dos dentes naturais estimulou uma intensa corrida tecnológica para substituição das infraestruturas metálicas nas próteses (KELLY *et al.* 2008). Neste cenário as cerâmicas tecnológicas surgiram como um substituto em potencial, possibilitando o desenvolvimento de modelos inteiramente cerâmicos, denominados “metal free” (MIYAZAKI *et al.*, 2013).

Dentre as cerâmicas aplicadas na odontologia a zircônia (ZrO_2) se destacou na fabricação de próteses dentárias devido as suas propriedades mecânicas incomuns para materiais cerâmicos, como a alta tenacidade à fratura e resistência à flexão, e por ser biologicamente inerte (KELLY *et al.*, 2008; MIYAZAKI *et al.*, 2013; SIVARAMAN *et al.*, 2018)

Quando dopada com 3% em mol de óxido de Ítrio (3Y-TZP) a zircônia passa a apresentar, majoritariamente, seu polimorfo tetragonal à temperatura ambiente, de forma metaestável (CHEVALIER *et al.*, 2009; TONG *et al.*, 2016). Contudo, ao serem submetidos a esforço mecânico os grãos de fase tetragonal tendem a migrar para fase monoclinica, estável a temperatura ambiente, sendo este processo acompanhado de uma expansão volumétrica da ordem de 4 a 5%. O caráter tenacificador deste fenômeno de metaestabilidade funcional é a razão pela qual a zircônia estabilizada apresenta propriedades mecânicas tão incomuns para materiais cerâmicos (CHEVALIER *et al.*, 2009; STAWARCZYK *et al.*, 2016).

Um dos métodos de melhor desempenho, em termos de rapidez e precisão, para fabricação de próteses dentárias é a usinagem CAD/CAM, *computer-aided design* (CAD) *computer-aided manufacturing* (CAM). Neste processo a geometria das próteses é detalhada em um software e fresada automaticamente em blocos de zirconia pré-sinterizada, porosos e com pouca resistência mecânica (KAPLAN *et al.*, 2018; CHAVALI *et al.*, 2017). Após a fresagem as próteses são submetidas a novo ciclo de sinterização, visando eliminação de porosidade e maximização das propriedades mecânicas.

Já o processo de coloração dos blocos de zircônia se dá pela aplicação de agentes colorantes como os óxidos metálicos Fe_2O_3 , CeO_2 , Er_2O_3 , Pr_6O_{11} , Bi_2O_3 e o MnO_2 , por dois métodos principais (KAO *et al.*, 2018). Em uma das técnicas

os óxidos são adicionados ao pó de partida, homogeneizados, compactados e pré-sinterizados para então serem direcionados a fresagem. Na outra técnica o bloco de zircônia já pré-sinterizado é infiltrado com uma solução de agentes colorantes, porém, este método é menos eficaz por gerar zonas com diferentes concentrações da solução e por consequência tonalidades distintas de cor ao longo de um mesmo bloco (KAO *et al.*, 2018; CHEVALI *et al.*, 2017).

Embora a 3Y-TZP apresente propriedades mecânicas excepcionais, a baixa translucidez característica da fase tetragonal inviabiliza a mimetização do esmalte dentário por parte da cerâmica monolítica, exigindo a aplicação de uma camada de porcelana de recobrimento, com propriedades mecânicas muito inferiores a do núcleo de 3Y-TZP, e por consequência mais propensa a falha (CAMPOSILVAN *et al.*, 2018). Além de representar uma região frágil, a porcelana de recobrimento é aplicada de forma manual, representando um processo demorado e de pouca replicabilidade (KAPLAN *et al.*, 2018; CHEVALIER *et al.*, 2009).

Viabilizar a produção de próteses dentárias em zircônia monolítica com alto grau de translucidez e coloração semelhante à dos dentes naturais reduziria drasticamente a necessidade de recobrimento, representando um expressivo avanço tecnológico em relação ao processo de fabricação atual, tanto em desempenho mecânico como em viabilidade econômica do produto final (CHEVALIER *et al.*, 2009; ZHANG, 2014).

Os primeiros esforços para o aumento da translucidez na zircônia foram direcionados a redução do tamanho das partículas nos pós de partida, aumentando a área de contato entre os grãos e elevando a cinética de sinterização. Esse avanço viabilizou a redução da temperatura e tempo de queima, bem como a redução da porosidade nos corpos sinterizados (XIONG *et al.*, 2014). Em paralelo, a pureza do pó de partida também foi refinada minimizando a contaminação dos contornos de grão e elevando a translucidez dos blocos (ZHANG *et al.*, 2015).

Nos últimos anos um grande volume de publicações tem apostado na indução da fase cúbica, por meio da estabilização com 5% em mol de Y_2O_3 , como um meio de maximizar a translucidez devido ao isomorfismo característico aos grãos desta fase (ZHANG, 2014; JIANG *et al.*, 2011). Por outro lado, o aumento da fase cúbica está condicionado à redução da fase tetragonal e consequentemente

a redução das propriedades mecânicas (ZHANG, 2014). Ainda não há uma quantificação clara sobre o quanto o aumento da fase cúbica pode colaborar para a translucidez de blocos pigmentados em detrimento das propriedades mecânicas finais.

Neste trabalho será avaliado o impacto da estabilização, com diferentes teores de óxido de ítrio, nas propriedades ópticas, cristalográficas e mecânicas da zircônia policristalina branca e pigmentada com óxido de ferro.

2 OBJETIVOS

O presente estudo visa estudar a translucidez e as propriedades mecânicas de corpos de prova produzidos com quatro pós comerciais de zircônia, estabilizados com diferentes percentuais de óxido de ítrio, com e sem dopagem com óxido de ferro. Objetivando promover uma análise crítica dos ganhos estéticos promovidos pela indução da fase cúbica, bem como o seu efeito nas propriedades mecânicas dos blocos produzidos. Isoladamente os objetivos específicos são:

1. Identificar e medir os parâmetros externos ao cerne deste trabalho que possam afetar as propriedades mecânicas e ópticas dos blocos, como: rugosidade média e máxima, porosidade e espessura dos corpos de prova;
2. Correlacionar quantitativamente o tamanho médio de grão com as propriedades ópticas e mecânicas medidas para os blocos, com e sem adição de óxido de ferro;
3. Correlacionar quantitativamente a razão entre as fases cúbica e tetragonal com a translucidez aferida para os blocos, com e sem adição de óxido de ferro;
4. Correlacionar quantitativamente a razão entre as fases cúbica e tetragonal com as propriedades mecânicas aferidas para os blocos, com e sem adição de óxido de ferro;
5. Avaliar estatisticamente a significância da indução da fase cúbica nas propriedades mecânicas e ópticas.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 CERÂMICAS NA ODONTOLOGIA RESTAURADORA

Na odontologia restauradora as próteses dentárias mais tradicionais são as do tipo metalocerâmicas. Este modelo de prótese é constituído por um núcleo metálico, majoritariamente fabricado com ligas de cobalto ou níquel, recoberto com uma camada de material cerâmico para fins estéticos. Contudo, este modelo de prótese apresenta uma expressiva desvantagem associada às limitadas características estéticas, pois o núcleo metálico promove um sombreamento no volume da prótese (ARDLIN, 2002; DEVILLE *et al.*, 2003; MIYAZAKI *et al.*, 2013; GAHLERT *et al.*, 2016).

Uma opção encontrada para suprir a desvantagem apresentada pelo sistema de prótese metalocerâmico é o uso de sistemas “all-ceramic”, onde os núcleos das próteses são construídos de material cerâmico e a camada de recobrimento se baseia em porcelanas de alta translucidez. Para além de apresentarem propriedades estéticas superiores, os sistemas “all-ceramic” ainda permitem o uso de técnicas de fabricação automatizada, como a usinagem CAD-CAM, que apresenta alta produtividade (WENDLER *et al.*, 2017; WENDLER *et al.*, 2017; DENRY *et al.*, 2014).

Dentre as principais características das cerâmicas utilizadas nos sistemas “all-ceramic” pode-se listar a biocompatibilidade, baixa condução térmica, estabilidade química, resistência à abrasão e excelente estética. Em contrapartida, se analisadas em termos de propriedades mecânicas, as cerâmicas são materiais frágeis, assim, propriedades mecânicas como a tenacidade à fratura, dureza e módulo de elasticidade, devem ser cuidadosamente medidas e ponderadas frente a exigência de aplicação (CHEVALIER *et al.*, 2011; LAXMANM *et al.*, 2010; MADFA *et al.*, 2014; HEIMANN *et al.*, 2015).

3.1.1 Exigências normativas à aplicação

A ISO 6872:2015 é a norma responsável por descrever os tipos de materiais cerâmicos, bem como as técnicas de análise, utilizados na odontologia restauradora. A norma estabelece ainda as propriedades mínimas necessárias

para aplicação de um material cerâmico na fabricação de próteses dentárias. A Tabela 1 apresenta as exigências normativas mínimas para as propriedades de resistência à flexão e tenacidade à fratura para diferentes tipos de aplicação.

Tabela 1 - Propriedades mecânicas exigidas para diferentes aplicações dentárias.

Classe	Aplicação dentária	Tenacidade à fratura (MPa√m)	Resistência à flexão (MPa)
1	a) Cerâmicas monolíticas para próteses anteriores unitárias, facetas, <i>inlays</i> e <i>onlays</i> cimentados. b) Cerâmicas para recobrimentos de núcleo metálico ou cerâmico.	>0,7	>50
2	a) Cerâmicas monolíticas para próteses unitárias, anteriores ou posteriores, fixadas por cimentação. b) Estrutura cerâmica completamente recoberta para próteses unitárias anteriores e posteriores fixadas por cimentação.	>1,0	>100
3	a) Cerâmicas monolíticas para próteses unitárias ou três em um, anteriores ou posteriores, que não envolvam restauração de molar, fixadas por cimentação adesiva ou não. b) Estrutura cerâmica unitária ou três em um, completamente recoberta, para próteses anteriores e posteriores, que não envolvam restauração de molar, fixadas por cimentação adesiva ou não.	>2,0	>300
4	a) Cerâmicas monolíticas para próteses três em um, que envolvam restauração de molar. b) Subestrutura completamente recoberta para próteses três em um envolvendo a restauração de molares.	>3,5	>500
5	Cerâmicas monolíticas para próteses envolvendo quatro ou mais unidades ou estrutura totalmente recoberta para próteses envolvendo três ou mais unidades.	>5,0	>800

Fonte: ISO 6872:2015.

A propriedade mecânica de resistência à flexão é bastante intuitiva, por outro lado, a tenacidade à fratura (K_{IC}) pode ser descrita como a capacidade de resistência do material à propagação de trincas, sendo um importante parâmetro a ser avaliado durante a seleção do sistema cerâmico.

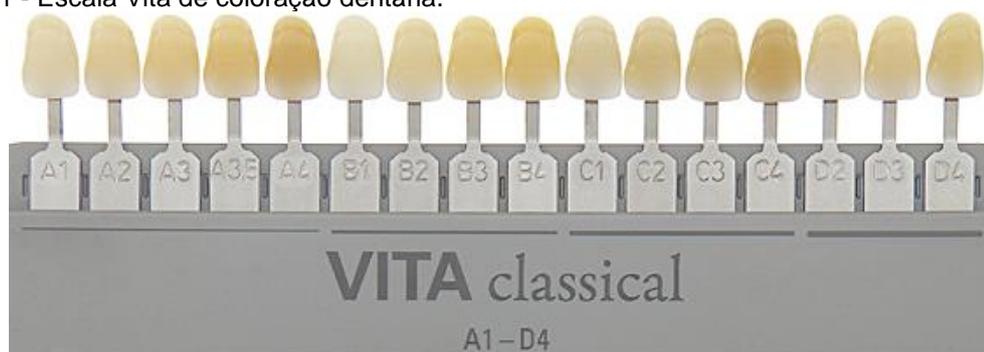
É importante reiterar que a evidência clínica aponta para a falha por fadiga como a maior responsável pelas fraturas que ocorrem em estruturas protéticas, a qual é explicada pelo desenvolvimento e a propagação de trincas microscópicas em áreas de concentração de tensão, sendo a falha catastrófica o resultado final do carregamento cíclico que excede a capacidade mecânica do material.

3.1.2 Coloração e translucidez na odontologia

Na prática clínica a avaliação primária de coloração e translucidez se dá por meio da comparação da dentição natural do paciente com uma escala pré-estabelecida. Lançada no mercado em 1956 pela empresa alemã Vita Zahnfabrik, a escala de cor Vita Classical A1-D4 é uma das mais utilizadas no mundo, para a seleção de cor na odontologia (KAO *et al.*, 2018; LEE *et al.*, 2010; SALAS *et al.*, 2018).

Nesta escala leva-se em consideração a tonalidade das cores por meio de uma ordenação alfabética, onde: “A” = vermelho-acastanhado; “B” = vermelho-amarelado; “C” = tons acinzentados e “D” = cinza-avermelhado. A escala também leva em conta a saturação por meio de uma ordenação numérica, onde quanto maior for o valor da numeração maior será a saturação da cor. Como ilustrado pela Figura 1.

Figura 1 - Escala Vita de coloração dentária.



Fonte: (KOÇAK *et al.*, 2019).

A escala de cor tem papel fundamental no resultado final da reabilitação. Para que isso aconteça, é essencial que a cor determinada no consultório através da escala tenha o mesmo código e as coordenadas físicas da cor do material restaurador, para isto, colorímetros portáteis tem sido utilizados para a obtenção de resultados quantitativos (KOÇAK *et al.*, 2019).

Usualmente as próteses odontológicas “all-ceramic” são constituídas por um núcleo cerâmico, em alumina ou zircônia, recoberto por uma camada de porcelana. A evolução tecnológica tem apontado para o desenvolvimento de blocos cerâmicos com cor e translucidez cada vez mais próximos a dos dentes naturais, inclusive com o uso de gradientes de coloração ao longo da altura do bloco, visando à redução da espessura da camada de recobrimento. (GUO *et al.*, 2012; HOLZ *et al.*, 2018; KOLAKARNPRASERT *et al.*, 2019).

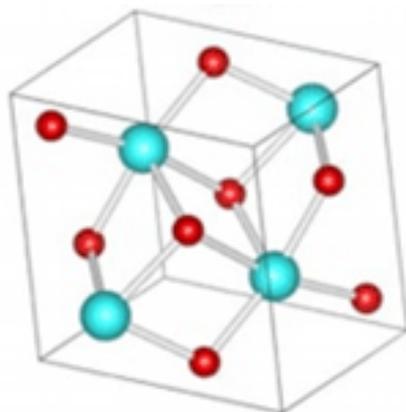
3.2 ASPECTOS CRISTALOGRÁFICOS E MICROESTRUTURAIS DA ZIRCÔNIA

3.2.1 Polimorfos da zircônia

A zircônia (ZrO_2) pura apresenta ao menos cinco polimorfos cristalinos registrados, dependendo da pressão e temperatura na qual se encontra, porém, destes, apenas três (monoclínica, tetragonal e cúbica) são pertinentes a aplicação em próteses e implantes (ZHANG, 2014; ZHANG, *et al.*, 2015; KELLY *et al.*, 2008; CHEVALIER *et al.*, 2011).

A fase monoclínica apresenta massa específica de $\sim 5,77 \text{ g/cm}^3$, volume da célula unitária de $\sim 140 \text{ \AA}^3$ e é estável à temperatura ambiente até $\sim 1170^\circ\text{C}$. Nesta fase, a nível estrutural, os átomos de zircônio (Zr) são circundados por sete átomos de oxigênio (O) que se arranjam em camadas paralelas ao plano (100), como pode ser visto na Figura 2.

Figura 2 - Célula unitária da fase m- ZrO_2 . As esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas azuis átomos de zircônio.

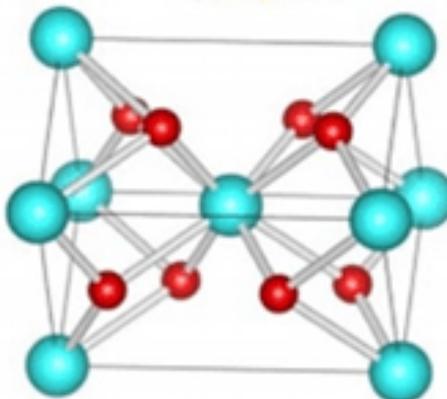


Fonte: Adaptado de Terki *et al.* (2006).

Já a fase tetragonal apresenta massa específica de $\sim 6,10 \text{ g/cm}^3$, volume da célula unitária de $\sim 67 \text{ \AA}^3$ e prevalece como fase estável de $\sim 1170^\circ\text{C}$ até $\sim 2370^\circ\text{C}$. As fases tetragonal e monoclinica da zircônia são descritas como distorções da célula cúbica. A distorção ocorre na subrede de oxigênio ao longo do eixo c apresentada pela célula tetragonal em relação à sua posição original na célula cúbica, enquanto a posição dos cátions permanece inalterada.

A estrutura tetragonal da ZrO_2 foi referenciada pela primeira vez por Ruff (RUFF *et al.*, 1929) como uma distorção da estrutura de fluorita (CaF_2). Para preservar essa analogia da estrutura tetragonal com a fluorita, os parâmetros de rede e as coordenadas atômicas da estrutura tetragonal da zircônia têm sido descritos como tetragonal de face centrada. A Figura 3 descreve uma célula unitária da fase tetragonal.

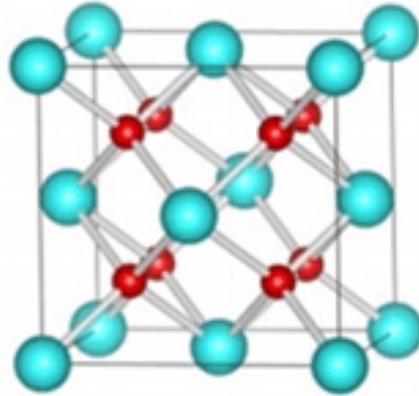
Figura 3 - Célula unitária da fase t- ZrO_2 . As esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas azuis átomos de zircônio.



Fonte: Adaptado de Terki *et al.* (2006).

A fase cúbica apresenta massa específica de $5,65 \text{ g/cm}^3$, volume da célula unitária de $\sim 135 \text{ \AA}^3$ e prevalece como fase estável de $\sim 2370^\circ\text{C}$ até a temperatura de fusão. A célula unitária da zircônia cúbica possui estrutura cristalina do tipo fluorita, com os íons de zircônio ocupando os vértices e os centros das faces e os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraédricos. As formas tetragonal e monoclinica são normalmente descritas como distorções da célula cúbica. (KELLY *et al.*, 1986; FABRIS *et al.*, 2011). A figura 4 descreve uma célula unitária da fase cúbica.

Figura 4 - Célula unitária da fase c-ZrO₂. As esferas vermelhas representam átomos de oxigênio e as esferas azuis átomos de zircônio.



Fonte: Adaptado de Terki *et al.* (2006).

3.2.1.1 Estabilização dos polimorfos

Conforme citado no item anterior, a zircônia pura tem um alto ponto de fusão (2680°C), baixa condutividade térmica e uma expressiva variação de densidade entre os seus polimorfos, características que quando associadas restringem o seu uso na indústria cerâmica (MAZDIYASNI *et al.*, 1967; GARVIE *et al.*, 1972; GUPTA *et al.*, 1977).

Em termos quantitativos a variação de densidade entre a ZrO₂-Tetragonal e a ZrO₂-Monoclínica, na temperatura de transição de ~1170°C, ou mesmo entre a ZrO₂-Tetragonal e a ZrO₂-Cúbica, na temperatura de transição de ~2370°C, é da ordem de 5%. Variações tão expressivas tendem a provocar tensões internas que comprometem a coesão da estrutura ou mesmo levam a fratura catastrófica do material, tornando impraticável o processamento ou aplicação da zircônia pura na maioria dos cenários (YOSHIMURA, 1988; KELLY *et al.*, 2008).

Entretanto, a adição de óxidos baseados em metais alcalinos ou terras raras, como Ce₂O₃, CaO, MgO ou Y₂O₃, permite a metaestabilização das fases de alta temperatura, tetragonal e cúbica, à temperatura ambiente viabilizando o processamento e aplicação do material (FOSCHINI *et al.*, 2004; TSIPAS, 2010). Em termos de eficiência os estabilizantes mais adequados são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e razão da diferença entre o raio do cátion em relação ao raio do zircônio inferior a 40% (OLIVEIRA, 1997). A Tabela 2 apresenta alguns óxidos estabilizantes e a relação entre o raio iônico destes e do Zr⁴⁺.

Tabela 2 - Relação entre o raio iônico do zircônio e diferentes estabilizantes.

Elemento	Raio iônico (Å)	Relação R_1/R_2
Zr ⁴⁺	0,84	-
Sc ³⁺	0,87	1,04
Ca ²⁺	1,12	1,29
Ce ⁴⁺	0,97	0,87
Hf ⁴⁺	0,83	0,86
Mg ²⁺	0,89	1,07
Y ³⁺	1,02	1,15
Yb ³⁺	1,12	1,10

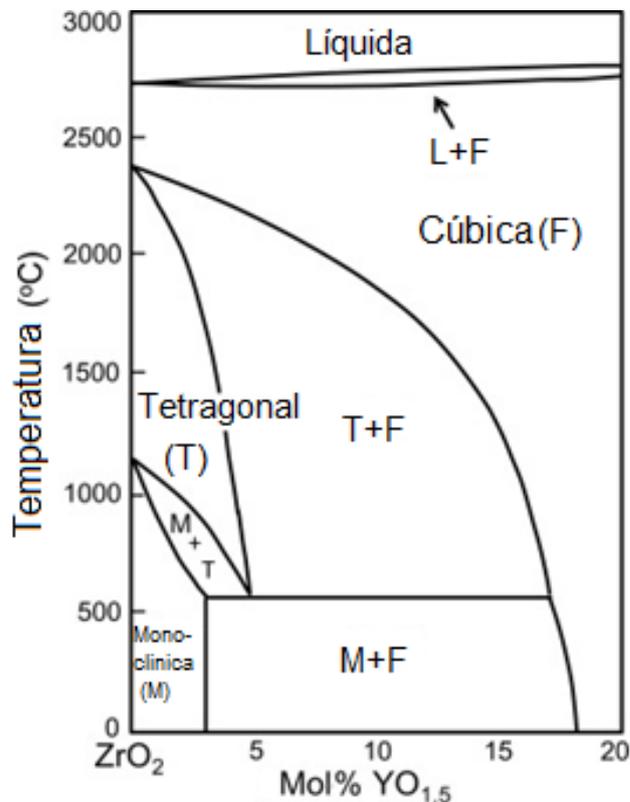
Fonte: Adaptado de Oliveira (1997).

Dependendo do limite de solubilidade do elemento estabilizante na matriz de zircônia, em temperaturas que possibilitem difusão dos cátions, poderá ocorrer a formação de uma solução sólida substitucional ou o surgimento de precipitados.

A literatura corrobora que a ítria (Y₂O₃) é o óxido mais utilizado na estabilização das zircônias direcionadas a fabricação de próteses dentárias, neste sentido, por meio do diagrama de fases para o sistema ZrO₂-Y₂O₃ é possível compreender o limite de solubilidade dos componentes deste sistema, bem como as fases precipitadas em cada condição (ZHANG *et al.*, 2019; TOURON-VINAS *et al.*, 2018; RAMESH *et al.*, 2018; BELLI *et al.*, 2018; WULFMAN *et al.*, 2018).

Com a adição de uma pequena quantidade de estabilizante, cerca de 2-5 %mol de ítria (Y₂O₃), as cerâmicas baseadas em zircônia passam a apresentar uma mistura de polimorfos referentes as fases cúbica (Css) e tetragonal metaestável (Tss), ou monoclinica (Mss). Estes materiais recebem a denominação de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (YPSZ), ou para o caso específico das amostras estabilizadas com 3% de ítria, é comum o uso da nomenclatura zircônia tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP), e também é a mais estudada das zircônias devido a sua importância comercial e complexidade dos mecanismos de tenacificação referentes à fase tetragonal metaestável. A Figura 5 representa o diagrama de fases proposto por Scott (1975) para o sistema ZrO₂-Y₂O₃.

Figura 5 - Seção do primeiro diagrama de fases pseudo binário ZrO_2 - Y_2O_3 proposto por Scott (1975).

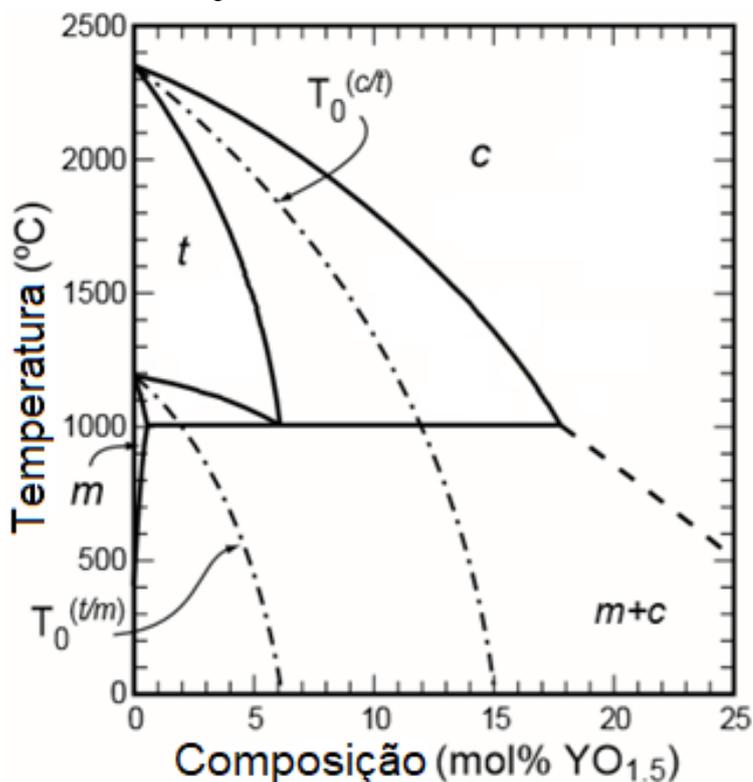


Fonte: Adaptado de SCOTT (1975).

Scott (1975) propõem que ao se trabalhar com sistemas dopados com mais do que 8% mol de ítria (Y_2O_3) a zircônia apresenta uma microestrutura monolítica composta por uma fase cúbica (Css), de estrutura cristalina do tipo fluorita (CaF_2), a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até $2680^\circ C$. Materiais com estas características recebem a denominação de zircônia totalmente estabilizada e é majoritariamente utilizado na fabricação de jóias e condutores elétricos.

No entanto, estudos mais recentes nas relações de equilíbrio de fases (FABRICHNAYA *et al.* 2005; KROGSTAD *et al.* 2011) tem indicado a existência de zonas de transformação não difusionais, fruto da variação de temperatura, entre as estruturas cristalinas ZrO_2 -Tetragonal \rightarrow ZrO_2 -Monoclinica, denominada T_0 (t/m), e as estruturas ZrO_2 -Cúbica \rightarrow ZrO_2 -Tetragonal, denominada T_0 (c/t). A Figura 6 elucida as relações descritas anteriormente.

Figura 6 - Seção do diagrama de fases pseudo binário $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ proposto por Fabrichnaya *et al.* (2005), denotando as regiões de metaestabilidade.



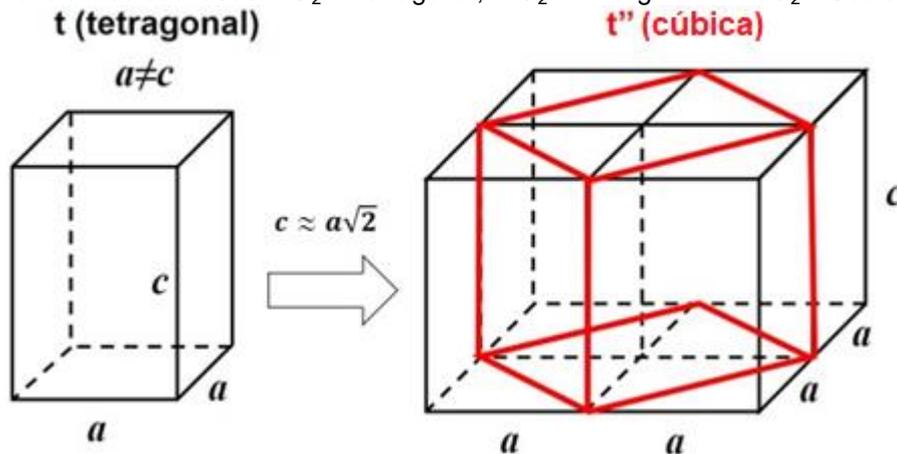
Fonte: Adaptado de Fabrichnaya *et al.* (2005).

A relação de transformação descrita pelos autores como $T_0(t/m)$ é bem elucidada e vem sendo discutida na literatura ao longo dos anos, assim como será discutida nas seções subseqüentes desta dissertação. Contudo, a transformação $T_0(c/t)$ tem sido discutida com menos frequência na literatura.

A teoria mais aceita, proposta por Jue *et al.* (1990), se baseia na formação de uma terceira fase metaestável, denominada $\text{ZrO}_2\text{-Tetragonal''}$, promovida por uma transformação paraelástica \rightarrow ferroelástica onde a fase $\text{ZrO}_2\text{-Tetragonal''}$ é descrita como uma fase ferroelástica. De acordo com a teoria de grupos a fase cúbica apresenta um grupo pontual $m\bar{3}m$ e um grupo espacial $Fm\bar{3}m$ e a fase tetragonal apresenta um grupo pontual $4/m\bar{3}m$ e um grupo espacial $P4_2/nmc$.

A transformação cúbica \rightarrow Tetragonal'' tende a gerar dois tipos de regiões: regiões de domínio ferroelástico, devido à redução da ordem de simetria de 48 para 16 e regiões antifásicas devido a duplicação das células primitivas. Sendo a fase $\text{ZrO}_2\text{-Tetragonal''}$ uma deformação da célula $\text{ZrO}_2\text{-Cúbica}$, de estrutura fluorita, com a aglutinação de vacâncias de oxigênio ao longo do eixo "c", como descrito por Bai *et al.* (2018) na Figura 7.

Figura 7 - Exemplo proposto por Bai *et al.* (2018) para descrever a relação entre os eixos cristalinos das fases ZrO_2 - Tetragonal, ZrO_2 - Tetragonal'' e ZrO_2 - Cúbica.



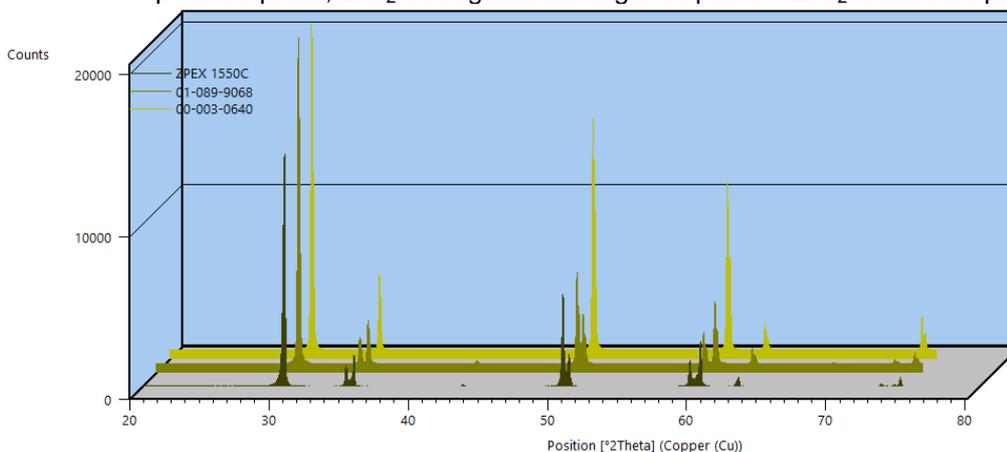
Fonte: Adaptado de Bai *et al.* (2018).

3.2.1.2 Identificação dos polimorfos

Normalmente a identificação de polimorfos cristalinos se dá por meio da difratometria de raios X, contudo, para casos específicos, onde a composição química e os fatores cristalográficos de diferentes fases presentes em um mesmo material são muito próximos, a diferenciação entre os picos de cada fase transforma-se em uma atividade complexa (HILL *et al.*, 1987; HILL,1991).

A identificação dos polimorfos t- ZrO_2 e c- ZrO_2 representa um desafio especial, uma vez que apenas um eixo entre as células unitárias apresenta distinção e a composição química das fases é basicamente a mesma, levando à convolução dos picos das diferentes fases no difratograma experimental. Vide o exemplo da Figura 8.

Figura 8 - Semelhança cristalográfica entre os polimorfos da ZrO_2 . Difração da 3Y-TZP em primeiro plano, ZrO_2 -Tetragonal em segundo plano e ZrO_2 -Cúbica no plano de fundo.



Fonte: O próprio autor.

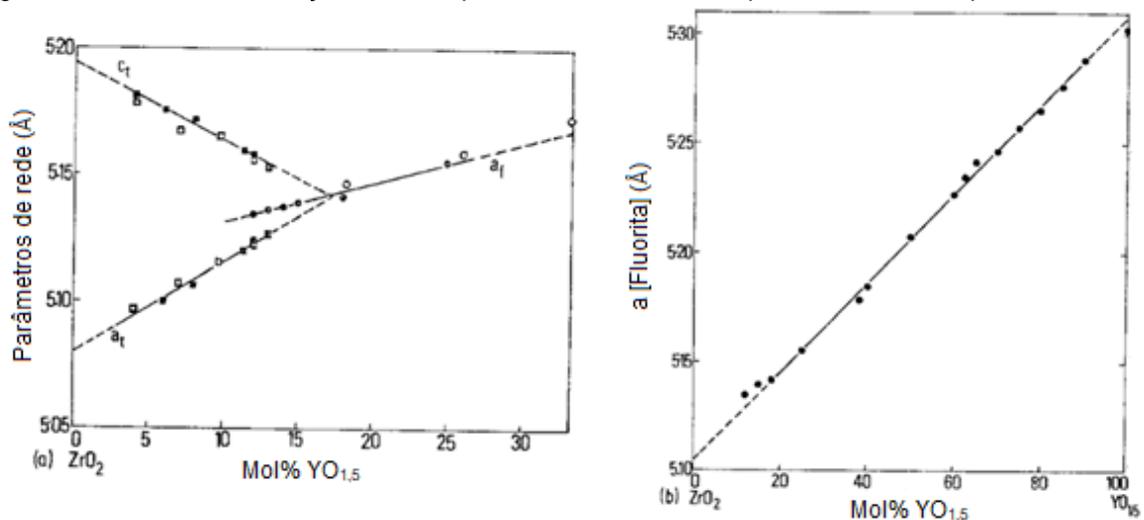
Garvie *et al.* (1975) propuseram um método polimórfico para determinação da razão entre os percentuais das fases t-ZrO₂ e c-ZrO₂ em um difratograma. O método em questão leva em consideração a intensidade relativa entre picos de ambas às fases, porém, os picos em questão encontram-se em alto ângulo, entre 73 e 76°, e por consequência apresentam baixa intensidade relativa, dificultando a determinação da intensidade absoluta para cada fase. A Equação 1 descreve o método proposto por Garvie *et al.* (1975).

$$X_t = \frac{I(002)_t + I(200)_t}{I(002)_t + I(200)_t + I(200)_c} \quad (1)$$

“X_t” = fração de fase tetragonal; “(xxx)_t” = intensidade integrada para dado pico da fase tetragonal; “(200)_c” = intensidade integrada para o pico referente ao plano (200) da fase cúbica.

Alguns autores reportam ainda a utilização das curvas de calibração entre o percentual de ítria e os parâmetros de rede aferidos para os diferentes polimorfos, publicadas nos dados originais de Scott (1975), que fundamentam a construção do diagrama de fases ZrO₂-Y₂O₃, como um meio eficaz para a determinação do percentual de ítria em suas amostras (KROGSTAD *et al.*, 2011; BUCEVAC *et al.*, 2017; WEI *et al.*, 2018; CAMPOSILVAN *et al.*, 2018). As curvas de calibração podem ser analisadas na Figura 9.

Figura 9 - Curvas de calibração entre os parâmetros de rede e o percentual de ítria presente.



Fonte: (SCOTT, 1975).

3.2.2 Evolução microestrutural da YPSZ

De acordo com o diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , a YSZ se encontra em um campo bifásico, ZrO_2 -Tetragonal e ZrO_2 -Cúbica, no intervalo entre 600°C e 2100°C, com a condição de equilíbrio se deslocando em direção a fase cúbica consoante ao aumento da temperatura, como indicado na Figura 5 (DUWEZ *et al.*, 1951; SCOTT, 1975). Portanto, tomando por base as informações do diagrama de fases, acredita-se que a nucleação e crescimento da fase cúbica são dependentes da estabilização termodinâmica, durante o processo de sinterização (GUPTA, 1978).

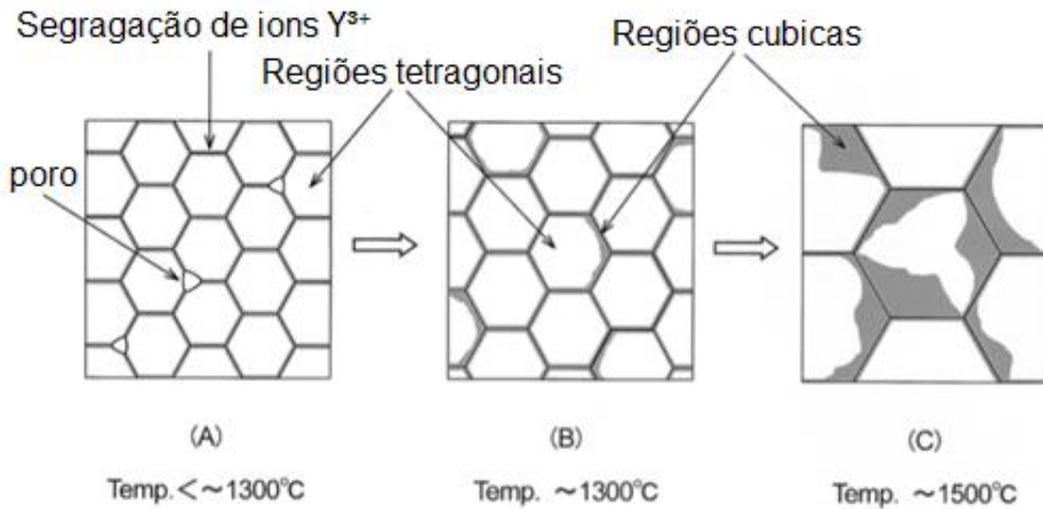
Devido à importância tecnologia da zircônia, os fenômenos de nucleação e crescimento de grão na Y-TZP têm sido estudados por diversos autores (SAKUMA, 1992; MATSUI, 2003; MATSUI *et al.*, 2006; CHAIM 2008).

Por meio de medidas de Microscopia Eletrônica de Transmissão (TEM) e Espectroscopia de Raios X por Energia Dispersiva (EDS), obtidas com o auxílio de uma sonda nanométrica, alguns autores estudaram o aumento da concentração de íons Y^{3+} nas regiões de contorno de grão da Y-TZP (MATSUI *et al.*, 2003).

Para estes autores a transformação da fase tetragonal em cúbica acontece nos últimos estágios do processo de sinterização, durante a etapa de crescimento de grão. Neste modelo, o aumento da temperatura de sinterização leva a segregação de íons Y^{3+} nos contornos de grãos, principalmente nas junções triplas de contorno de grãos, levando a formação e engrossamento de periferias ricas em Y^{3+} com subsequente transformação da citada região de fase tetragonal em cúbica.

Assim, para manutenção do equilíbrio de fases, conforme as regiões cúbicas aumentam, devido ao aumento da cinética de transformação proporcionado pelo aumento da temperatura de sinterização, a concentração de Y_2O_3 nos grãos de fase tetragonal que se encontrem próximos a grãos de fase cúbica, diminui devido à difusão dos íons Y^{3+} para os contornos de grão, e por consequencial para os grãos cúbicos. A Figura 10 descreve o fenômeno de transformação difusiva denominado Transformação de Fase Induzida por Segregação de Contornos de Grão (GBSIPT).

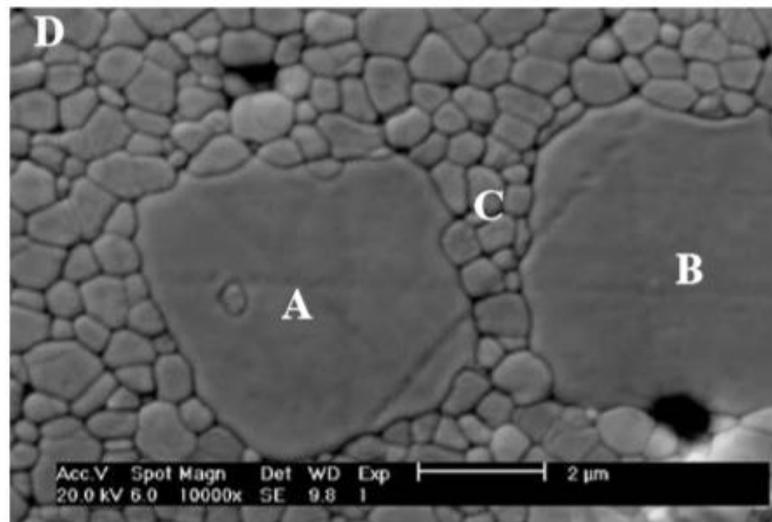
Figura 10 - Descrição do fenômeno de transformação de fase induzida por segregação de contornos de grão.



Fonte: (MATSUI *et al.*, 2003).

Outros autores corroboram este mecanismo de precipitação dos grãos de fase cúbica, e afirmam que a nucleação da fase é seguida por uma rápida cinética de crescimento, resultando em uma microestrutura com grandes grãos de fase cúbica, dispersos em meio a uma matriz de pequenos grãos de fase tetragonal (CHEVALIER *et al.*, 2004; CHAIM, 2008; FARYNA *et al.*, 2015). Também foi analisado por Chevalier *et al.*, (2004) o efeito deste tipo de microestrutura na resistência a degradação hidrotérmica e propriedades mecânicas da Y-TZP. A Figura 11 descreve o tipo de microestrutura citada por ambos os autores.

Figura 11 - Microestrutura da 3Y-TZP. Onde se pode observar: A) e B) grãos de fase ZrO_2 -Cúbica; C) grãos de fase ZrO_2 -Tetragonal com baixa concentração de Y_2O_3



Fonte: (CHEVALIER *et al.*, 2004).

3.2.3 Influência do tamanho de grão na estabilidade da fase tetragonal

Shukla *et al.* (2005) revisitaram o mecanismo de meta estabilização da ZrO₂-Tetragonal nas escalas nanocristalina (100 nm), submicrométrica (0,1 - 1µm) e micrométrica (>1µm) considerando modelos baseados na análise de energia livre, defeitos na rede, tensão residual, entre outros. Para os autores, a volumosa formação de vacâncias de oxigênio é a principal responsável pela estabilização da t-ZrO₂ em materiais nanocristalinos.

Já para os materiais com tamanho de grão submicrométrico e micrométrico é aceito que a ZrO₂-Tetragonal pode ser estabilizada a temperatura ambiente apenas se o raio médio dos grãos, presentes na microestrutura, estiver abaixo do raio crítico para transformação, explicitado pela descrição termodinâmica para a transformação induzida por tensão. A Equação 2 descreve o raio crítico para transformação espontânea.

$$r_c = -3(\sigma_t - \sigma_m)/(\Psi_t - \Psi_m) \quad (2)$$

Onde: “r_c” = raio crítico para transformação espontânea (nm); “σ_t” = energia livre de superfície em um grão de ZrO₂-Tetragonal (J/m²); “σ_m” = energia livre de superfície em um grão de ZrO₂-Monoclínica (J/m²); “Ψ_t” = energia livre no volume de um grão de ZrO₂-Tetragonal, em (J/m³); “Ψ_m” = energia livre no volume de um grão de ZrO₂-Monoclínica (J/m³).

Outros autores associam a relação proposta na Equação 2 com a energia associada ao campo de tensões gerado pela propagação de uma trinca, levando a Equação 3 (TRUNEC, 2008; XUE *et al.*, 2012).

$$-\Delta U_I = 6 \sum \frac{\Delta S}{2} \left(\frac{1}{r} - \frac{1}{r_c} \right) \quad (3)$$

Onde: “U_i” = energia associada ao campo de tensões gerado pela propagação de uma trinca (J); “S” = soma da energia livre de superfície e de volume em um grão de ZrO₂-Tetragonal (J); “r” = raio médio dos grãos (nm); “r_c” = raio crítico para transformação espontânea (nm).

Desta forma a Equação 3 implica na existência de um limite mínimo de tamanho de grão, para que este seja transformável. Abaixo do citado limite o grão

não se transforma, mesmo que a energia associada ao campo de tensões gerado pela propagação de uma trinca exceda a energia característica necessária para a transformação martensítica (TRUNEC, 2008; XUE *et al.*, 2012). Do mesmo modo a equação descreve de forma satisfatória o limite máximo de tamanho de grão, para que este não se transforme espontaneamente durante o resfriamento ou mesmo em repouso.

Shahmiri *et al.* (2018) e Zhang (2014) realizaram levantamentos bibliográficos extensos em suas revisões, pontuando que:

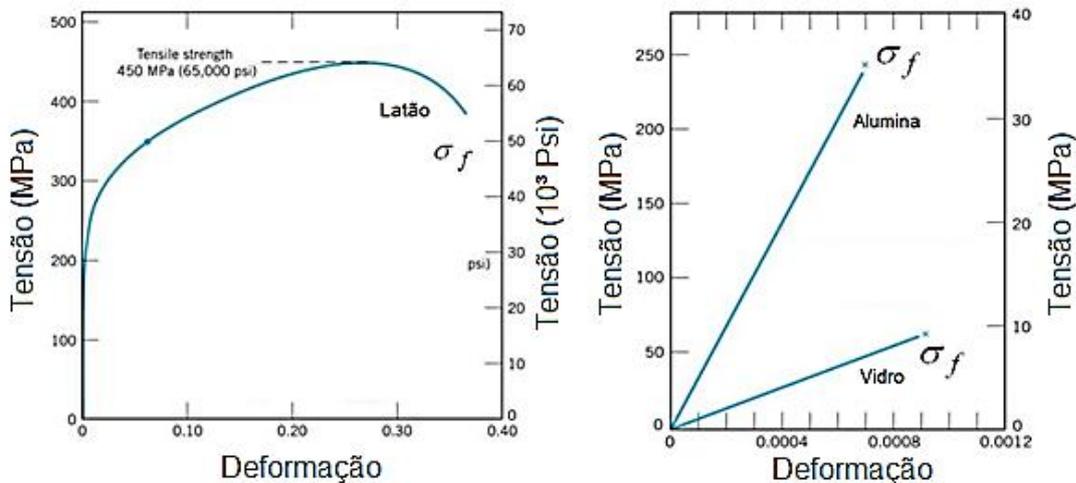
- Grãos ≤ 100 nm possuem maior metaestabilidade termodinâmica, tendendo a permanecer na fase tetragonal mesmo quando expostos a um campo de tensões gerado pela propagação de uma trinca, inibindo o mecanismo de tenacificação por transformação martensítica;
- Grãos ≥ 1 μm tendem a não possuir a metaestabilidade termodinâmica necessária para reter a estrutura cristalina da fase tetragonal em temperatura ambiente, levando a transformação espontânea dos grãos.

Por consequência, materiais que apresentam tamanho médio de grão próximo a estes limites tendem a apresentar propriedades mecânicas reduzidas, especialmente no que tange a tenacidade à fratura.

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS DE MATERIAIS CERÂMICOS

Materiais cerâmicos são tipicamente frágeis, essa natureza frágil se deve, sobretudo, ao tipo de ligações químicas, iônicas e covalentes, presentes nos materiais. Estas ligações químicas, extremamente estáveis, possibilitam um limitado número de sistemas independentes de escorregamento de discordâncias, os quais são necessários para se atingir uma deformação plástica homogênea, comumente observada nos materiais metálicos (CALLISTER, 2014). Devido à ausência de mecanismos de deformação plástica, considera-se que a ponta de uma trinca em um material frágil possui proporções infinitesimais, sendo usualmente considerado que esta se estenda através de um processo de ruptura de ligações atômicas (BASU, 2004). A Figura 12 apresenta o comportamento usual, para materiais dúcteis e frágeis, quanto à relação entre tensão e deformação.

Figura 12 - Exemplo de diagramas “tensão x deformação” para materiais dúcteis e frágeis.



Fonte: (CALLISTER, 2014).

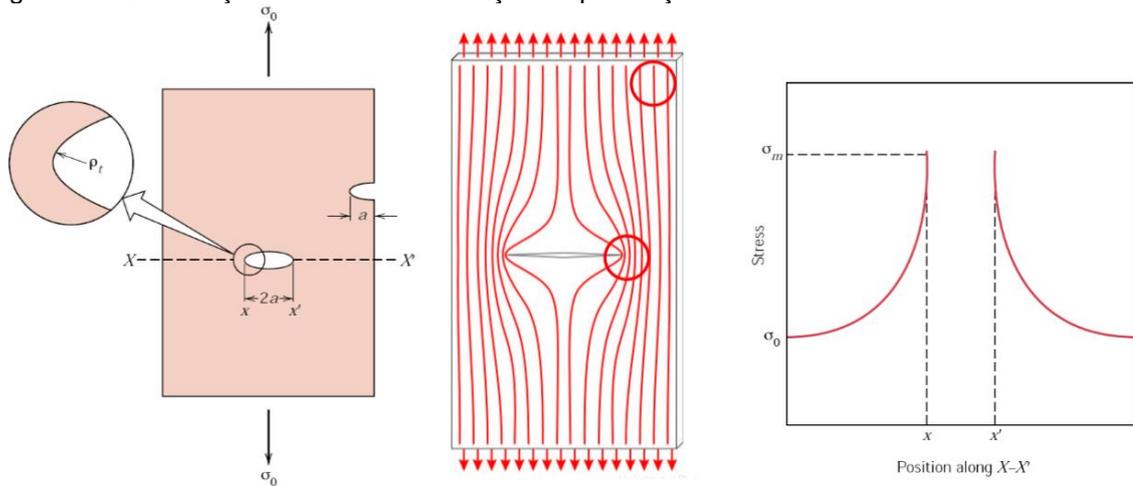
Logo, as forças coesivas entre os átomos são consideradas como as grandezas das quais se integra a resistência mecânica dos materiais. Teoricamente a resistência mecânica final de um material é função do seu módulo de elasticidade (E), de $E/5$ a $E/10$, dependendo do modelo empregado para o cálculo. Contudo, resultados experimentais mostram que os valores da resistência mecânica são cerca de 100 a 1000 vezes menores que os valores da resistência teórica esperada, este fenômeno é explicado pela teoria da fratura frágil (BASU, 2005).

3.3.1 Teoria da fratura frágil

Devido a sua fragilidade, a ocorrência de falhas catastróficas sob níveis de tensões relativamente baixos é um problema crítico no projeto de estruturas baseadas em materiais cerâmicos.

Griffith (1920) propôs que um material frágil contém uma população de pequenos poros e trincas, que atuam como concentradores de tensões, fazendo com que pontualmente o valor da resistência coesiva teórica seja alcançado nestas regiões do material, provocando a fratura do mesmo, ainda que a tensão nominal aplicada no corpo de prova esteja bem abaixo do valor teórico da resistência nominal. A Figura 13 ilustra as regiões de concentração de tensões em função da existência de concentradores de tensão, como poros e defeitos superficiais.

Figura 13 - Distribuição de tensões em função da presença de falhas.



Fonte: (CALLISTER, 2014).

Quando uma trinca se propaga a área de suas superfícies laterais aumenta, mas, para que isto aconteça, certa quantidade de energia é necessária para romper a força coesiva dos átomos. Griffith (1920) propõe que a fonte de energia que alimenta a propagação da trinca é a energia acumulada durante a deformação elástica, a qual é liberada com a expansão da trinca. Assim, de acordo com Griffith, uma trinca irá se propagar enquanto a energia residual de deformação elástica for, no mínimo, igual à energia necessária para a criação de uma nova superfície de trinca.

Considerando que as trincas apresentam forma elíptica, Griffith modelou um sistema que correlaciona à resistência mecânica com o tamanho crítico de falha, que para o estado de tensão plana, considerado para placas finas, é descrito pela Equação 4 e para o estado de deformação plana, considerado para placa espessa em relação ao tamanho da trinca, é descrito pela Equação 5.

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma_0}{\pi a_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (4)$$

$$\sigma = \left(\frac{2E\gamma_0}{(1-\nu)^2 \pi a_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

Onde: “ σ ” = fator de intensidade de tensão crítica, em MPa; “E” = módulo de elasticidade, em GPa; “ γ_0 ” = energia superficial, em Pa/m²; “ a_c ” = tamanho crítico de falha, em m; “ ν ” = coeficiente de Poisson, adimensional.

Posteriormente, a contribuição da energia superficial (Y_0) foi substituída pela energia específica efetiva necessária para iniciação da fratura (Y_i), uma vez que a primeira apresentava valores muito pequenos para explicar a resistência mecânica nos materiais avaliados.

Outra melhoria agregada a formulação, proposta por Davidge *et al.* (1970), foi a introdução de uma constante (Y) que leva em conta a geometria do corpo de prova e do tipo de ensaio mecânico utilizado. Essas modificações resultaram na chamada equação básica da resistência mecânica, Equação 6.

$$\sigma = \frac{1}{Y} \left(\frac{2EY_i}{a_c} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (6)$$

Anteriormente, Irwin (1957) já havia estabelecido uma relação indireta entre o fator de intensidade de tensão crítica da mecânica da fratura e parâmetros intrínsecos ao material, com o uso de equações para o cálculo da tenacidade à fratura, associando a Equação 6 proposta por Irwin com a Equação 7, obtém-se a Equação 8.

$$K_{IC} = (2\gamma_i E)^{\frac{1}{2}} \quad (7)$$

$$\sigma = \frac{1}{Y} \left(\frac{K_{IC}}{a_c^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (8)$$

Ou ainda por meio da associação direta do tamanho crítico de falha com a tenacidade à fratura, elucidando que quando uma dada tensão é aplicada sobre um material com um dado tamanho crítico de falha que atinja o valor crítico de K_{IC} , a fratura do material ocorrerá. Como descrito pela Equação 9.

$$K_{IC} = \gamma \sigma \sqrt{a_i} \quad (9)$$

É possível observar a partir destas equações duas estratégias básicas para o aumento da resistência mecânica: por meio da redução do tamanho crítico de falha, obtido com um rigoroso processo de fabricação e ceramografia dos corpos de prova ou por meio do aumento da Y_i , induzido por tensões térmicas residuais que levem ao aumento das tensões compressivas superficiais ou volumétricas, seja pela indução de uma microestrutura duplex ou por meio de tratamentos térmicos.

Entretanto, outros mecanismos podem ser utilizados para o aumento das propriedades mecânicas, neste sentido a Y-TZP possui mais mecanismos intrínsecos de tenacificação do que qualquer outro material cerâmico, as próximas subseções serão dedicadas à elucidação destes mecanismos.

3.3.2 Mecanismos de tenacificação na Y-TZP

As propriedades mecânicas singulares apresentadas pela Y-TZP ganharam destaque com a publicação do artigo divulgado por Garvie *et al.* (1975) intitulado “Ceramic Steel?”, este foi o primeiro documento a propor o uso de transformações polimórficas como mecanismo de tenacificação para este tipo de material cerâmico, descrevendo a transformação martensítica ZrO_2 -Tetragonal \rightarrow ZrO_2 -Monoclínica como o principal mecanismo de otimização de propriedades mecânicas na Y-TZP.

Além do mecanismo de transformação martensítica outros três fenômenos, microtrincamento induzido por tensão, domínio ferroelástico e tensões compressivas superficiais, colaboram para o aumento da tenacidade à fratura da Y-TZP (HUTCHINSON, 1987; CHAN, 1991; PAN, 1997; VIRKAR, 1998; ZAVADA, 2001; BASU, 2004; BASU, 2005). Devido às peculiaridades de cada mecanismo, os temas serão abordados detalhadamente, de forma isolada, nas subseções a seguir.

3.3.2.1 Transformação martensítica

A tenacificação por transformação martensítica na zircônia ocorre quando grãos da fase ZrO_2 -Tetragonal, metaestabilizados à temperatura ambiente, transformam-se em grãos de ZrO_2 -Monoclínica em função do campo de tensões gerado devido à propagação de uma falha. A transformação ZrO_2 -Tetragonal \rightarrow ZrO_2 -Monoclínica é acompanhada por um processo de expansão volumétrica (4 - 5% vol) que induz uma tensão compressiva na rede cristalina próxima a ponta da trinca, reduzindo localmente a força motriz da propagação das falhas, aumentando a tenacidade à fratura do material (EVANS *et al.*, 1986; GREEN *et al.*, 1989). A Figura 14 elucida o processo de tenacificação por transformação martensítica.

Figura 14 – Representação da tenacificação por transformação martensítica, ativada pela propagação de uma falha.



Fonte: Adaptado de (BASU, 2005).

Para que a tenacificação por transformação martensítica seja efetiva é necessário que se consiga metaestabilizar a maior fração possível de ZrO_2 -Tetragonal na temperatura de serviço, e que esta ZrO_2 -Tetragonal apresente ótima transformabilidade.

McMeeking *et al.* (1982) e Budiansky *et al.* (1983) estimaram o tamanho da zona transformada (h) durante o processo de transformação, tomando por base o modo I de propagação de trinca, assumindo a hipótese de que todas as partículas dentro da zona analisada que apresentam transformação se transformam de modo irreversível. Havendo Budiansky *et al.* formulado a Equação 10 para a determinação do tamanho da zona transformada.

$$h = \frac{\sqrt{3(1+\nu)^2}}{12\pi} \left(\frac{K_{\infty}}{\sigma_c} \right)^2 \quad (10)$$

Onde: “ h ” = tamanho da zona transformada, em μm ; “ ν ” = coeficiente de Poisson, adimensional; “ K_{∞} ” = fator de intensidade de tensão, em MPa; “ σ_c ” = tensão crítica de transformação, adimensional.

Outra abordagem para a definição do tamanho da zona transformada foi proposta por Kosmac *et al.* (1981), considerando as quantificações de fase obtidas por meio de um método polimórfico, proposto por Toraya *et al.* (1984), para uma mesma amostra, analisada após lixamento e polimento e novamente analisada após a fratura. As Equações 11 e 12 descrevem o modelo proposto por Toraya *et al.*, enquanto a Equação 13 descreve o modelo proposto por Kosmac *et al.*

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (11)$$

$$V_M = \frac{1,311X_M}{1+0,311X_M} \quad (12)$$

$$h = \ln \left(\frac{(X_{\text{bulk}} - X_{\text{trans}})}{(X_{\text{meas}} - X_{\text{trans}})} \right) \cdot \left(\frac{\sin \theta}{2\mu} \right) \quad (13)$$

Onde: “ X_M ” = fração de fase monoclinica; “ $(xxx)_M$ ” = intensidade integrada para dado pico da fase monoclinica; “ $(101)_T$ ” = intensidade integrada para o pico referente ao plano (101) da fase tetragonal; “ h ” = tamanho da zona transformada, em μm ; “ X_{bulk} ” = fração de fase monoclinica na condição polida; “ X_{trans} ” = fração de fase tetragonal transformável; “ X_{meas} ” = fração de fase monoclinica na condição de fratura (superfície de fratura); “ θ ” = ângulo de difração; “ μ ” = coeficiente de absorção de raios X.

Por uma questão de simplicidade a maioria dos modelos micromecânicos assume que a tensão induzida pela transformação é controlada puramente por tensões hidrostáticas. Todavia, devido à natureza da transformação martensítica, tensões cisalhantes apresentam um papel importante, principalmente quando a deformação induzida promove o surgimento de mais núcleos de falha (LAMBROPOULOS, 1986; CHEN, 1986). Assim, diversos autores desenvolveram equações similares para prever o incremento promovido pela tensão planar super crítica na tenacidade à fratura (MCMEEKING *et al.*, 1982; BUDIANSKY *et al.*, 1983; EVANS, 1986). Sendo a Equação 14 a mais aceita.

$$\Delta K_C = 0,38 f E \varepsilon \sqrt{h} / (1 - \nu) \quad (14)$$

Onde: “ ΔK_C ” = incremento na tenacidade à fratura; “ f ” = fração volumétrica de fase tetragonal transformada; “ E ” = módulo de elasticidade; “ ε ” = tensão de dilatação envolvida na transformação de fase; “ h ” = tamanho da zona transformada; “ ν ” = coeficiente de Poisson.

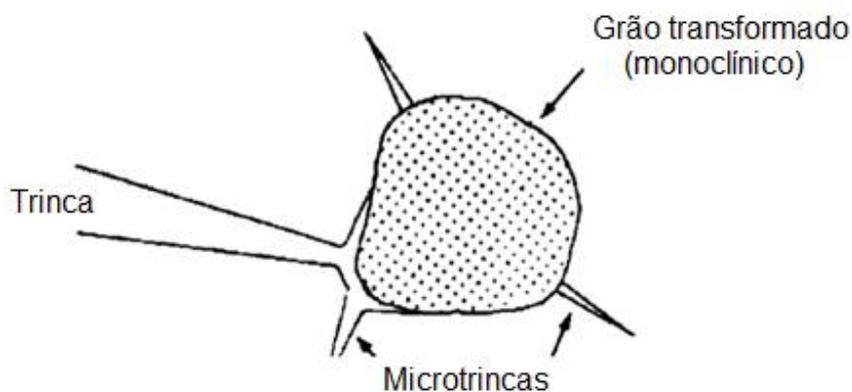
3.3.2.2 Microtrincamento

A expansão volumétrica gerada pela transformação martensítica promove um campo de tensões na região próxima a solicitação que, por vezes, pode ser

suficiente para extrapolar o limite de resistência elástica do material, induzindo à formação de microtrincas nos contornos dos grãos da fase monoclinica recém-transformada.

As microtrincas formadas, também atuam como mecanismo de tenacificação, pois possuem a capacidade de defletir a propagação das trincas, inibindo a sua ramificação por meio da absorção de parte da energia. Este mecanismo é dependente do tamanho crítico de grão presente na zircônia (ZOLOTAR, 1995; BASU, 2005; WANG, 2010), como ilustra a Figura 15.

Figura 15 - Representação do microtrincamento induzido por transformação martensítica.



Fonte: (BASU, 2005).

Diversos autores estudaram o efeito do microtrincamento na redução da tensão na ponta da trinca (deflexão) usando uma abordagem contínua. Os cálculos desenvolvidos apontam para um forte comportamento de resistência (curva R) associado ao microtrincamento, decorrente principalmente da liberação de tensões residuais (FABER, 1984; HUTCHINSON, 1987). A zona afetada pelo microtrincamento ao longo de uma trinca em crescimento, e a razão de tenacificação, é descritas pelas Equações 15 e 16, propostas respectivamente por Faber (1984) e Hutchinson (1987).

$$h = 0,311(K/\sigma_c)^2 \quad (15)$$

$$\Delta K^M = 0,25fE\theta\varepsilon_s\sqrt{h} \quad (16)$$

Onde: “h” = zona afetada pelo microtrincamento; “k” = fator de intensidade da tensão aplicada; σ_c = estresse crítico para a nucleação de microtrincas; “ ΔK^M ” = incremento na tenacidade à fratura; “f” = fração volumétrica de fase tetragonal transformada; “E” = módulo de elasticidade; “ θ ” = tensão promovida pela dilatação

associada com a formação das microtrincas; “ ϵ_s ” = tensão residual quando se da à saturação do microtrincamento (usualmente 0,4).

3.3.2.3 Tensões compressivas superficiais

Outro mecanismo de tenacificação na zircônia é associado à transformação de fase ZrO_2 -Tetragonal \rightarrow ZrO_2 -Monoclínica que ocorre espontaneamente na superfície do material, induzindo à presença de tensões compressivas superficiais. Esta transformação espontânea ocorre naturalmente devido à ausência de grãos vizinhos, responsáveis por equilibrar as tensões superficiais na região de contorno de grão, mas, também pode ser induzida por processamento mecânico, seja por ceramografia ou jateamento. A presença de uma camada monoclínica superficial será benéfica desde que a espessura da camada submetida à tensão compressiva seja maior que o tamanho crítico de falha, mas pequena em relação à seção transversal do material (GUPTA, 1980; ZOLOTAR, 1995; XU *et al.*, 1997; PALMEIRA, 2012).

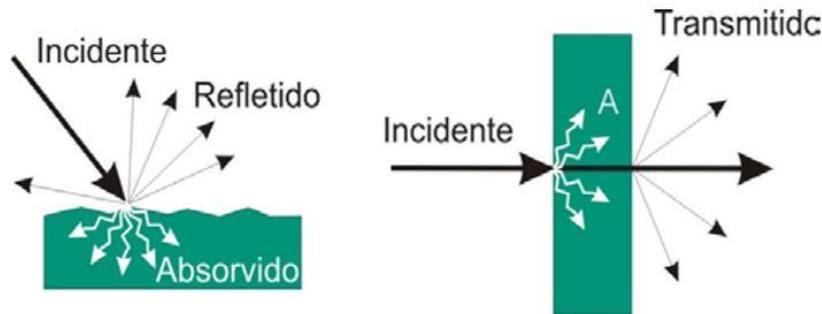
Guazzato, *et al.* (2005) confirmaram que o polimento realizado após a sinterização promove a remoção da camada monoclínica superficial. E monitorando o tamanho crítico de falha e a quantidade de fase ZrO_2 -Monoclínica em barras submetidas à flexão, observaram uma redução de resistência à flexão na ordem de 20% em corpos de prova polidos, com tamanho crítico de falha semelhante ao dos corpos de prova como sinterizados.

3.4 PROPRIEDADES ÓPTICAS E COLORIMETRIA

A luz é uma forma de energia constituída pela irradiação de diferentes comprimentos de ondas eletromagnéticas, e do ponto de vista físico, a cor é definida pela distribuição espectral da radiação emitida, refletida ou transmitida. Porém, o olho humano percebe apenas comprimentos de onda compreendidos entre 380 nm (violeta) e 760 nm (vermelho) (SHEVELL, 2003).

A interação de ondas eletromagnéticas com objetos sólidos resulta preponderantemente em três diferentes fenômenos, conforme ilustrado na Figura 16 e detalhados à diante (SHEVELL, 2003).

Figura 16 - Representação das interações possíveis entre uma onda eletromagnética e um corpo sólido.



Fonte: (SHEVELL, 2003).

- Absorção: fenômeno pelo qual um feixe de radiação transfere sua energia, parcialmente ou totalmente, para o material que atravessa;
- Transmissão: fração da energia incidente que é transmitida através do sistema;
- Refletância: fração da luz incidente que não foi absorvida ou transmitida, mas que foi refletida pelo sistema, que pode ocorrer de quatro formas distintas:
 - Reflexão: quando o espalhamento ocorre na mesma direção do feixe incidente;
 - Espalhamento coerente: quando as ondas espalhadas interferem umas com as outras de forma construtiva;
 - Difração: recombinação dos feixes espalhados cuja intensidade é relativa ao distanciamento dos centros de espalhamento;
 - Espalhamento incoerente: como o espalhamento Rayleigh e Raman.

Uma curva de distribuição de refletância espectral (curva de refletância) mostra o quanto de energia está sendo refletida pela superfície de um objeto por comprimento de onda do espectro visível.

Quando a cor de um objeto é produzida com corantes quimicamente diferentes, um par de objetos idênticos pode apresentar a mesma cor sob uma determinada fonte de luz, ou iluminante, e cores diferentes quando visualizado sob outra fonte de luz, esse fenômeno é denominado metamerismo.

Teoricamente, a curva de refletância de um objeto de cor branca (ideal) apresenta 100% de refletância em todos os comprimentos de onda, enquanto um objeto de cor preta (ideal) representaria 0% de refletância em todos os

comprimentos de onda. Porém, na prática (real), um objeto com a melhor cor branca possível mostra um valor próximo de 100% de refletância enquanto um objeto com a melhor cor preta possível mostra um valor próximo a 0% de refletância na faixa de comprimentos de onda visível (SHEVELL, 2003; BARSOUM, 2003).

Por outro lado quando a luz passa através de um meio, mecanismos de absorção e espalhamento promovem uma atenuação da energia total incidente, resultando em uma redução da fração total transmitida. Além disso, toda vez em que a luz muda de um meio para outro, graças a um fenômeno conhecido como refração, a onda sofre uma alteração de velocidade e direção. Este fenômeno caracteriza uma propriedade intrínseca do material que é o índice de refração (η) (BARSOUM, 2003).

Sabendo-se que a refletância de uma superfície polida em uma incidência normal é dada pela equação de Fresnel, aqui descrita na Equação 17.

$$R = \frac{(n_2 - n_1)^2}{(n_2 + n_1)^2} \quad (17)$$

Onde: “R” = refletância; “ n_1 ” = índice de refração do material 1; “ n_2 ” = índice de refração do material 2.

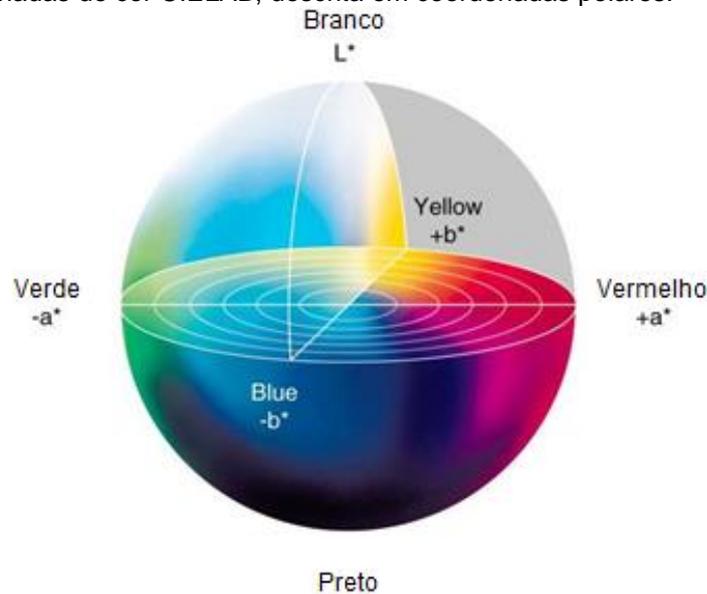
Desta forma, pode-se observar que a refletância é intrinsecamente relacionada com o índice de refração, assim, materiais com alto índice de refração serão altamente refletivos (BARSOUM, 2003). As medidas de refletância possibilitam, de forma comparativa, estabelecer uma correlação entre a translucidez de diferentes materiais, sobre uma análise indireta.

3.4.1 Escala de cor CIELAB

As coordenadas de cor CIELAB são definidas pela Comissão Internacional de Iluminação (CIE) por meio da norma CIE 15:2004. Neste sistema de padronização a análise quantitativa da escala de cor percebida corresponde às medidas colorimétricas obtidas em três eixos, onde o eixo “L*” corresponde à medida de luminância, com valores de 0 (preto) a 100 (branco), o eixo “a*” variando do verde (-a) ao vermelho (+a) e o eixo “b*” que se estende do azul (-b) ao amarelo (+b)

(SHEVELL, 2003; SCHANDA, 2007). A Figura 17 descreve o arranjo da escala CIELAB.

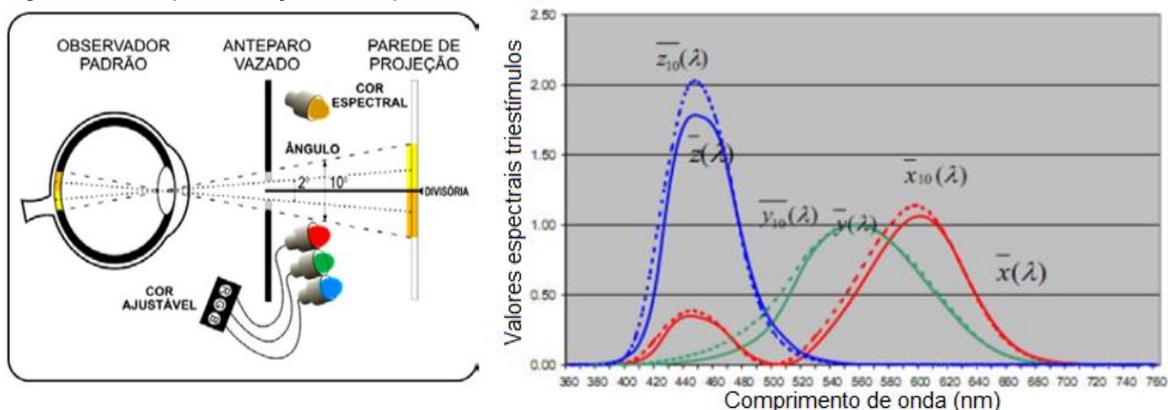
Figura 17 - Coordenadas de cor CIELAB, descrita em coordenadas polares.



Fonte: (CIE 15:2004, 2004).

Em termos práticos o espaço de cor LAB é fruto da experimentação ao tri-estímulo. Neste ensaio o observador padrão é submetido à visualização de duas cores, separadas horizontalmente. Na metade superior a cor é produzida por uma fonte de luz de cor conhecida e na outra metade horizontal a cor é “criada” pelo ajuste da potência de três fontes luminosas de cores primárias aditivas, sobrepostas (SHEVELL, 2003; SCHANDA, 2007). Os ajustes são feitos até que não exista diferença visual entre a cor em cada um dos lados, conforme mostra a figura 18.

Figura 18 - Representação da experimentação ao tri-estímulo realizada pela CIE.



Fonte: Adaptado de (SHEVELL, 2003).

Para este experimento a CIE definiu especificações rígidas para o observador padrão, em termos amostrais o observador padrão é composto por um grupo de cerca de 20 indivíduos com o sistema visual normal. Também foram determinados os tipos de iluminantes padrão, normalmente caracterizados por sua distribuição espectral e por sua temperatura de cor, sendo os mais comuns para o padrão CIE os de denominação “A” e “D65” (SHEVELL, 2003; SCHANDA, 2007).

Assim, em função dos valores tri-estímulos a CIE determinou as coordenadas LAB que definem o espaço CIELAB por meio das Equações 18, 19 e 20.

$$L^* = 116[f(Y/Y_n) - 16/116] \quad (18)$$

$$a^* = 500[f(X/X_n) - f(Y/Y_n)] \quad (19)$$

$$b^* = 200[f(Y/Y_n) - f(Z/Z_n)] \quad (20)$$

Sendo:

$$(X/X_n) > 0,008856 \rightarrow f(X/X_n) = (X/X_n)^{\frac{1}{3}}$$

$$(X/X_n) \leq 0,008856 \rightarrow f(X/X_n) = 7,787(X/X_n) + 16/116$$

$$(Y/Y_n) > 0,008856 \rightarrow f(Y/Y_n) = (Y/Y_n)^{\frac{1}{3}}$$

$$(Y/Y_n) \leq 0,008856 \rightarrow f(Y/Y_n) = 7,787(Y/Y_n) + 16/116$$

$$(Z/Z_n) > 0,008856 \rightarrow f(Z/Z_n) = (Z/Z_n)^{\frac{1}{3}}$$

$$(Z/Z_n) \leq 0,008856 \rightarrow f(Z/Z_n) = 7,787(Z/Z_n) + 16/116$$

Onde: “L” = luminância; “a” = eixo que varia do verde (-a) ao vermelho (+a); “b” = eixo que varia do azul (-b) ao amarelo (+b); “X” = valor de refletância espectral ao estímulo vermelho detectada no objeto analisado; “X_n” = valor de refletância espectral ao estímulo vermelho detectada por um difusor com reflexão perfeita, iluminado pela mesma fonte de luz do objeto; “Y” = valor de refletância espectral ao estímulo verde detectada no objeto analisado; “Y_n” = valor de refletância espectral ao estímulo verde detectada por um difusor com reflexão perfeita, iluminado pela mesma fonte de luz do objeto; “Z” = valor de refletância espectral ao estímulo azul detectada no objeto analisado; “Z_n” = valor de

refletância espectral ao estímulo azul detectada por um difusor com reflexão perfeita, iluminado pela mesma fonte de luz do objeto.

3.4.2 Técnicas de análise

O colorímetro e o espectrofotômetro são dois tipos de instrumentos utilizados para a avaliação colorimétrica. O colorímetro separa os componentes vermelho, verde e azul da luz, por meio de filtros que, funcionando de forma análoga ao sistema visual humano, simulam a resposta do olho e geram resultados numéricos no modelo padronizado de cores CIE.

Contudo, os colorímetros laboratoriais utilizados na odontologia são, em sua maioria, equipamentos portáteis que não oferecem sistemas de fixação de amostra ou controle de isolamento ambiental, além de serem incapazes de detectar metamerismo. Desta forma, seus resultados tendem a ser menos precisos do que os obtidos com um espectrofotômetro de bancada. A figura 19 ilustra o uso de um colorímetro.

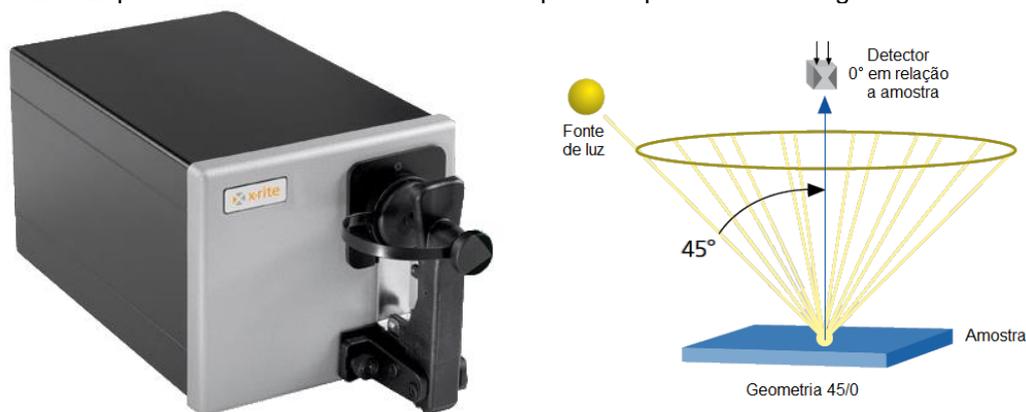
Figura 19 - Exemplo de uso de um colorímetro manual, comum à prática clínica.



Fonte: www.vita-zahnfabrik.com/VITA_Easyshade.

Já o espectrofotômetro de refletância tem por finalidade fornecer a curva de distribuição de refletância de amostra, para diferentes comprimento de onda disponíveis dentro a faixa de medição do instrumento. O equipamento é alimentado por uma fonte de luz policromática padrão que, de forma difusa, ilumina a amostra. Parte do feixe produzido é refletido pelo corpo de prova para um prisma ou uma grade de difração. Os componentes monocromáticos, resultantes desta difração, são mensurados por detectores espectrais especializados em cada faixa de comprimento de onda. A Figura 20 ilustra um espectrofotômetro de refletância.

Figura 20 - Espectrofotômetro de refletância e esquema representativo da geometria 45/0.



Fonte: www.xrite.com.

Do ponto de vista quantitativo, dois métodos de análise têm sido utilizados com frequência pela comunidade científica para a determinação do grau de opacidade, ou translucidez, de materiais com base na escala CIELAB, sendo eles a Razão de Contraste (RC) e a diferença da coloração (ΔE).

A razão de contraste é obtida em função da razão entre os valores de refletância espectral, obtidos a partir dos valores de luminância medidos sobre o fundo preto e sobre o fundo branco, de acordo com as Equações 21 e 22. (SHEVELL, 2003; SCHANDA, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2013).

$$RC = \frac{Y_P}{Y_B} \quad (21)$$

$$Y = \left(\frac{L+16}{116} \right) \cdot Y_n \quad (22)$$

Onde: “RC” = razão de contraste; “ Y_P ” = refletância espectral, medida sobre fundo preto; “ Y_B ” = refletância espectral, medida sobre fundo branco; “L” = luminância; “ Y_n ” = valor de refletância espectral para luz refletida por um difusor com reflexão perfeita, iluminado pela mesma fonte de luz do objeto, considera-se $Y_n = 100$.

Os valores da razão de contraste vão de 0 (transparência máxima) a 1 (totalmente opaco) (NOGUEIRA *et al.*, 2013; ABDELBARAY *et al.*, 2016).

O parâmetro de diferença de coloração foi concebido com o intuito de relacionar a translucidez e a coloração à percepção visual humana, sendo a variação da diferença de cor de um material sobre um fundo branco e sobre um fundo preto, quanto mais alto forem os valores da diferença de coloração, maior terá sido o impacto do parâmetro analisado sobre a estabilidade da cor

(SCHANDA, 2007; NOGUEIRA *et al.*, 2013). O parâmetro é calculado com base nas coordenadas de cor “L*”, “a*” e “b*” medidas sobre os fundos branco e preto, de acordo com a Equação 23.

$$\Delta E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2} \quad (23)$$

Onde: “ ΔE ” = diferença de coloração; “ L_1 ” = luminância medida para condição 1; “ L_2 ” = luminância medida para condição 2; “ a_1 ” = coordenada “a*” medida para condição 1; “ a_2 ” = coordenada “a*” medida para condição 2; “ b_1 ” = coordenada “b*” medida para condição 1; “ b_2 ” = coordenada “b*” medida para condição 2.

3.5 ASPECTOS ÓPTICOS DA ZIRCÔNIA

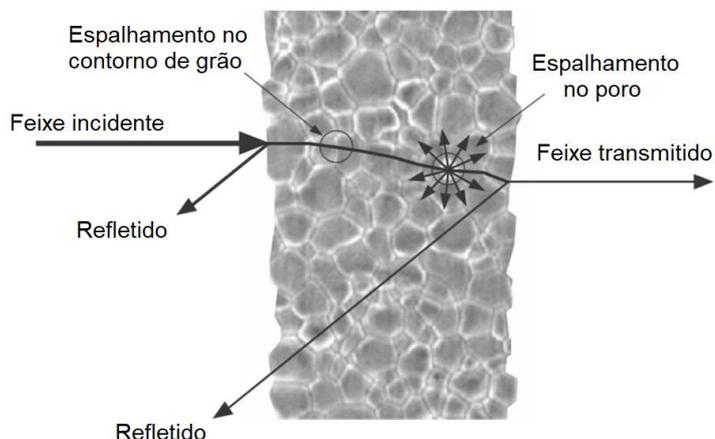
Tendo em vista que a faixa de comprimento de onda da luz visível situa-se entre 400 e 700 nm, o que corresponde a uma energia máxima de 3,1 eV, e que o “*gap*” de energia teórico e experimental entre o elétron de valência e a banda condutora da zircônia situa-se na faixa entre 5,2 e 6,0 eV, é possível observar que a absorbância para a faixa da luz visível deste material não é significativa (ZHANG, 2014).

Deve-se levar em consideração ainda que a zircônia tetragonal apresenta anisotropia óptica, possuindo índices de refração distintos de acordo com a direção cristalográfica considerada ($n_{\parallel C} = 2,29$ e $n_{\perp C} = 2,39$), um fenômeno denominado birrefringência. A existência de descontinuidades ópticas entre grãos adjacentes, que não possuem a mesma orientação cristalográfica, resulta tanto em reflexão quanto refração nos contornos de grão, contribuindo para a redução da transmitância (ZHANG, 2014). É esperado que o fenômeno de birrefringência seja um fator expressivo na redução da transmitância total em linha em materiais policristalinos anisotrópicos, como a 3Y-TZP.

Desta forma, a transmitância da faixa de luz visível na zircônia será limitada por fenômenos de espalhamento, resultantes de possíveis interações do feixe luminoso com descontinuidades locais, que podem ser divididos em: espalhamentos ocasionados por fases secundárias, tais como poros e impurezas espalhadas pelo contorno de grão e um espalhamento adicional, em todos os sistemas cristalinos que não sejam cúbicos, promovido pela birrefringência

($\eta_1 \neq \eta_2$) que ocorre nos contornos de grãos com orientações cristalinas diferentes (KRELL *et al.* 2009; ZHANG, 2014). Como descrito na Figura 21.

Figura 21 - Esquema representativo dos fenômenos de espalhamento no volume de um corpo sólido.



Fonte: (ZHANG, 2014).

Modelos físicos (RAYLEIGH, 1899; MIE, 1908; BUDWORTH, 1972) tem sido adaptados por diversos autores (APETZ e BRUGGEN, 2003; YOSHIMURA e GOLDSTEIN, 2009; KLIMKE *et al.* 2011; YAMASHITA e TSUKUMA, 2011; ZHANG, 2014) para descrever os fenômenos de interação entre feixes luminosos e a microestrutura de materiais cerâmicos, visando o desenvolvimento de cerâmicos completamente transparentes (KRELL *et al.* 2009; ZHANG, 2014).

O modelo proposto por Budworth (1972) ao revisitar a equação proposta por Lambert-Beer, que correlaciona a transmitância do material exclusivamente ao fator espessura, passa a agregar variáveis que consideram também fatores como o coeficiente de absorção intrínseco do material, espalhamento referente a fases secundárias e o espalhamento no contorno de grão ($\eta_1 \neq \eta_2$), como explicitado na Equação 24.

$$T = (1 - R)^2 e^{-(\alpha + S_p + S_b)t} \quad (24)$$

Onde: “T” = transmitância; “R” = refletância; “ α ” = coeficiente de absorção intrínseco ao material; “ S_p ” = coeficiente de espalhamento devido a fases secundárias, porosidade; “ S_b ” = coeficiente de espalhamento devido a birrefringência e “t” = espessura.

Diante da compreensão destes fatores, algumas otimizações, como a redução do percentual de Al_2O_3 e de outros elementos dopantes presentes no pó de zircônia, que tendem a atuar como impurezas nos contornos de grão, promovendo o espalhamento do feixe, representam uma alternativa promissora para o aumento da translucidez da zircônia sem afetar suas propriedades mecânicas (HALLMANN *et al.*, 2012).

Ainda segundo Zhang (2014) é possível melhorar a translucidez da zircônia por meio da modificação dos parâmetros de sinterização. O aumento da temperatura e tempo de sinterização levaria a ganhos de densificação e a formação de uma microestrutura com distribuição de tamanho de grão bimodal, com grãos cúbicos muito maiores e com índice de refração isotrópico, mitigando a reflexão nos contornos de grãos e contribuindo para o aumento da translucidez.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 MATÉRIAS-PRIMAS

Neste trabalho foram utilizados quatro pós cerâmicos, produzidos pela empresa TOSOH Corporation – Japão. A Tabela 3 apresenta as propriedades físico-químicas, disponibilizadas pelo fabricante, para os pós analisados.

Tabela 3 - Propriedades físico-químicas, disponibilizadas pelo fabricante, para os pós de partida.

	Zpex White	Zpex Yellow	Smile White	Smile Yellow
Tamanho das partículas (nm)	40	40	90	90
Área superficial (m ² /g)	13 ± 2	13 ± 2	10 ± 1	10 ± 1
Massa específica final (g/cm ³)	6,09	6,09	6,07	6,07
Y ₂ O ₃ (%p)	5,2	5,2	9,3	9,3
Fe ₂ O ₃ (%p)	<0,01	~0,18	<0,01	~0,18

Fonte: Tosoh Corporation.

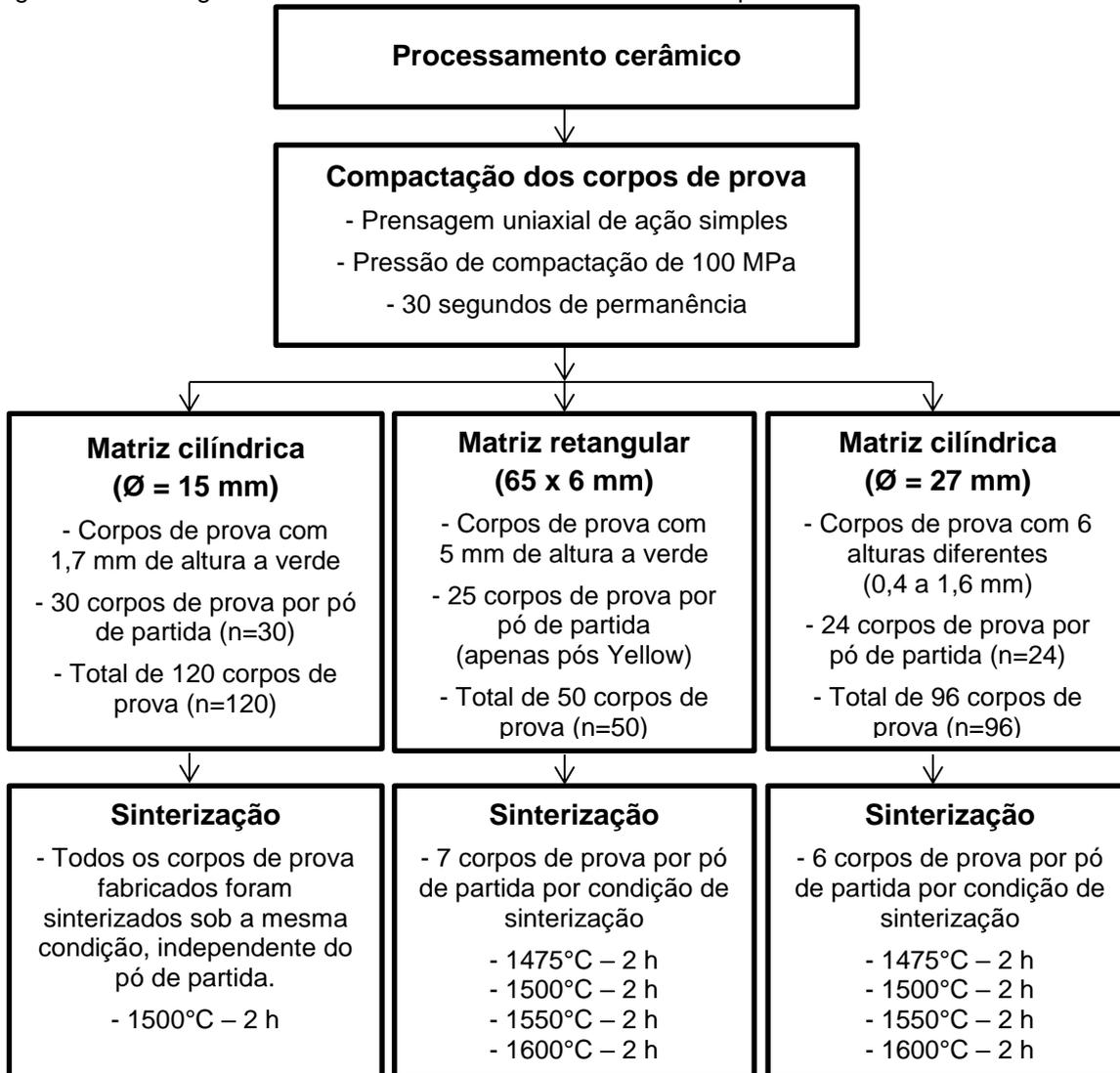
Os pós de partida Zpex são estabilizados com 3% mol de ítria (Y₂O₃) e prometem resultados de translucidez melhorados frente aos pós de partida de gerações anteriores graças a redução do percentual de alumina (Al₂O₃) e do tamanho de partícula.

Já os pós de partida Smile, representam a evolução das zircônias de alta translucidez, apresentando maiores percentuais de Y₂O₃ do que os pós Zpex. A denominação White ou Yellow caracteriza a existência ou não de agente colorante, baseado em óxido de ferro (Fe₂O₃).

Os pós de partida Smile apresentam uma área superficial específica, ~10 g/cm³, menor do que a apresentada pelos pós Zpex, ~13 g/cm³. Assim, é esperado que os pós Zpex apresentem maior sinterabilidade do que os pós Smile, uma vez que a difusão, força motriz do processo de sinterização, é diretamente dependente da área de contato entre as partículas em difusão.

4.2 PROCESSAMENTO CERÂMICO

Figura 22 – Fluxograma descritivo das atividades envolvidas no processamento cerâmico.

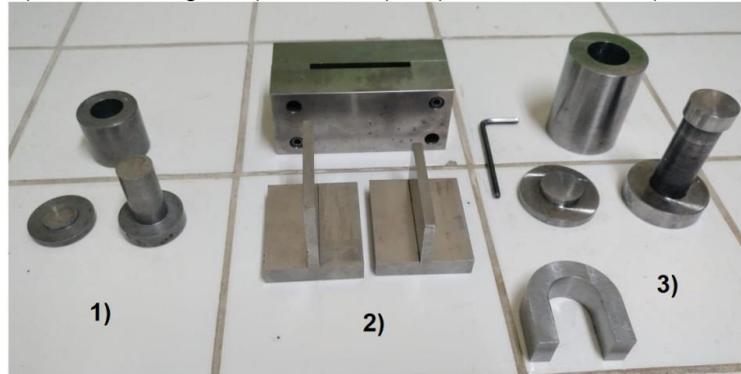


Fonte: O próprio autor.

4.2.1 Prensagem

Os corpos de prova foram produzidos por prensagem uniaxial com auxílio de uma prensa hidráulica de bancada, Marca BOVENAU modelo P10000, aplicando pressão de compactação de 100 MPa por 30 segundos. Levando-se em conta o planejamento de experimentos foram produzidos 28 lotes de corpos de prova com diferentes composições e geometrias, condizentes com as normas de cada ensaio previsto. Para isto foram utilizadas três matrizes distintas, como ilustra a Figura 23.

Figura 23 - Matrizes utilizadas para fabricação dos corpos de prova: 1) matriz cilíndrica ($\varnothing = 15$ mm); 2) matriz retangular (65 x 6 mm) e 3) matriz cilíndrica ($\varnothing = 27$ mm).



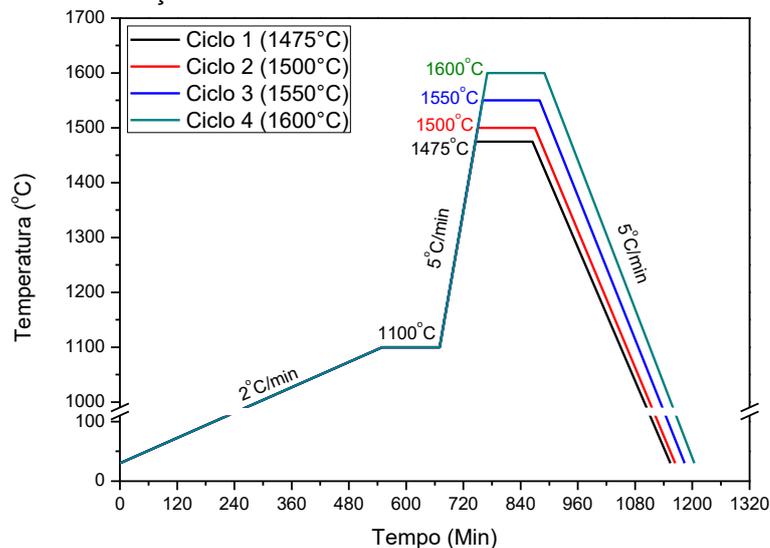
Fonte: O próprio autor.

Uma vez que os pós cerâmicos comerciais já contêm ligante e plastificante polimérico em sua composição, não foi necessária a utilização de qualquer aditivo para viabilizar a prensagem uniaxial.

4.2.2 Ciclos de sinterização

Em seguida, todos os corpos de prova foram sinterizados em um forno de resistência elétrica, marca MAITEC modelo F1650, equipado com resistências de dissiliceto de molibdênio (MoSi_2). Foi utilizada uma taxa de aquecimento inicial lenta com o intuito de remover todos os aditivos poliméricos presentes na matéria-prima sem colapsar os corpos de prova, a Figura 24 ilustra as curvas de sinterização adotadas.

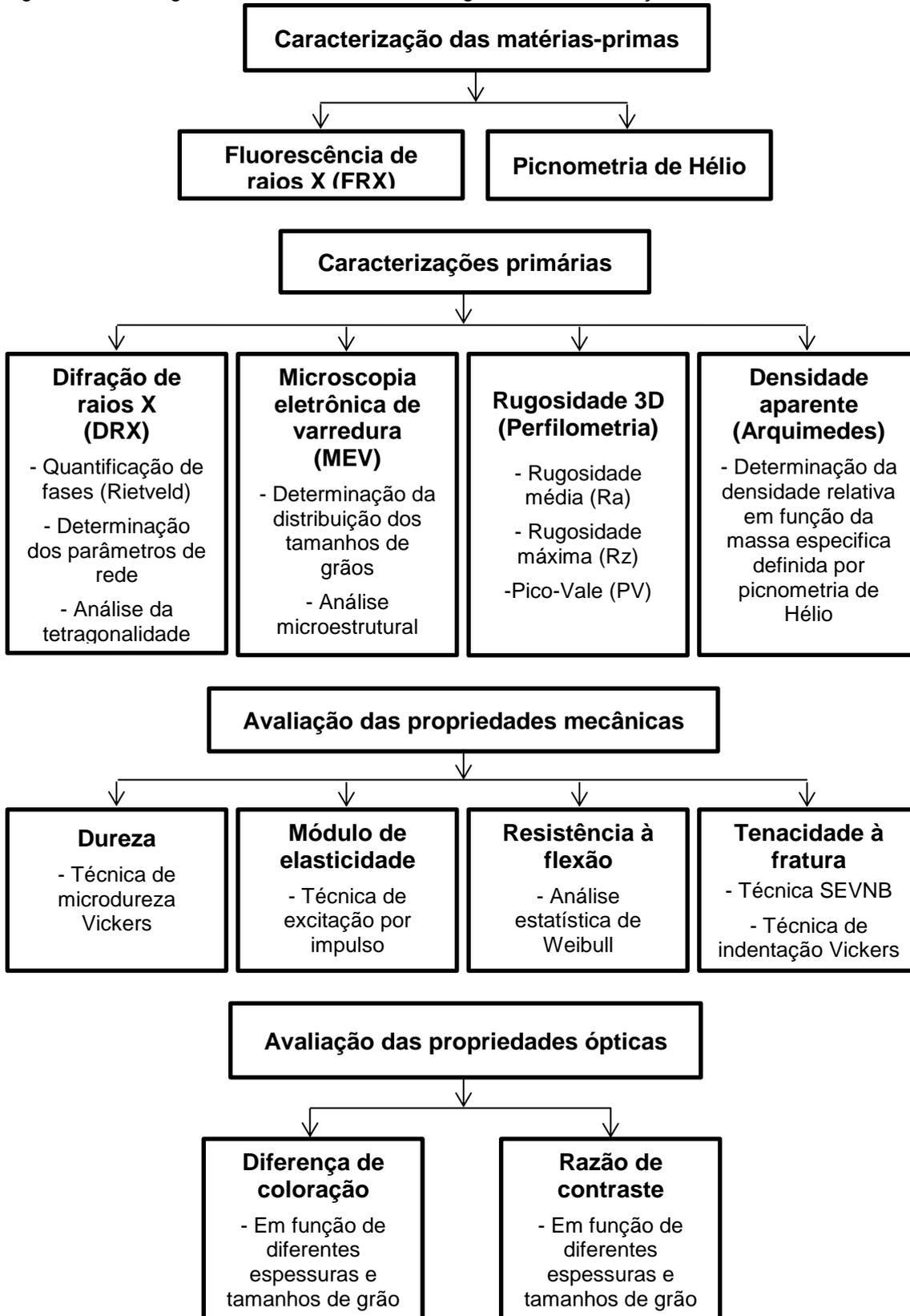
Figura 24 - Ciclos de sinterização utilizados neste trabalho.



Fonte: O próprio autor.

4.3 METODOLOGIAS DE CARACTERIZAÇÃO

Figura 25 – Fluxograma descritivo das metodologias de caracterização utilizadas.



4.3.1 Composição química dos pós de partida

Para a determinação da composição química dos pós de partida foi empregada à técnica de fluorescência de raios X. Para isto foi utilizado um espectrômetro de fluorescência de raios X, marca Panalytical modelo Axios Advanced, equipado com um tubo de raios X de 4kW.

Devido à existência de aditivos poliméricos nos pós de partida, todas as amostras foram previamente calcinadas a 700°C por 1 hora, para eliminação do material orgânico. Posteriormente, os corpos de prova foram preparados por prensagem em cama de ácido bórico (H_3BO_3) e submetidos a análises quantitativas para os seguintes óxidos: ZrO_2 , Y_2O_3 , HfO_2 , MgO , Al_2O_3 e Fe_2O_3 .

4.3.2 Preparo das superfícies

Os corpos de prova fabricados com auxílio das matrizes cilíndricas foram utilizados para os ensaios de espectrofotometria e resistência à flexão, e sendo necessário o controle do parâmetro de acabamento superficial foram submetidos à preparação ceramográfica em uma politriz manual, marca Arotec modelo Aropol 2v, utilizando lixas diamantadas P1200 (~15 μm) e P2000 (~10 μm) e pasta diamantada de 3 e 1 μm para polimento. Após a preparação ceramográfica todos os corpos de prova foram imersos em água destilada e sujeitos a 5 minutos de ultrassom, com o intuito de eliminar qualquer impureza retida na superfície dos mesmos.

4.3.3 Retificação dos corpos de prova

As barras sinterizadas, com dimensões finais de 55 x 5 x 4 mm, fabricadas com o auxílio da matriz retangular, foram utilizadas para os ensaios de tenacidade à fratura (SEVNB), que por se basear na indução de um tamanho de falha muito grande (~1 mm) dispensa o acabamento superficial dos corpos de prova a serem ensaiados.

Visando garantir o paralelismo exigido pela norma para os corpos de prova, todas as barras foram coladas com cola térmica em uma placa metálica retificada, com o intuito de fixar às amostras a base de uma retificadora Ferdimat TA42 por

meio de um magneto. Todas as amostras foram retificadas no Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL) com o auxílio da retificadora Ferdimat TA42, equipada com um rebolo diamantado Winter D91, até as dimensões de 4 mm de altura por 3 mm de largura, como orientado pela norma ISO 23146:2008. A Figura 26 representa o sistema de retificação utilizado.

Figura 26 – Retificadora horizontal, equipada com rebolo diamantado, utilizada na adequação das barras analisadas neste trabalho.



Fonte: O próprio autor.

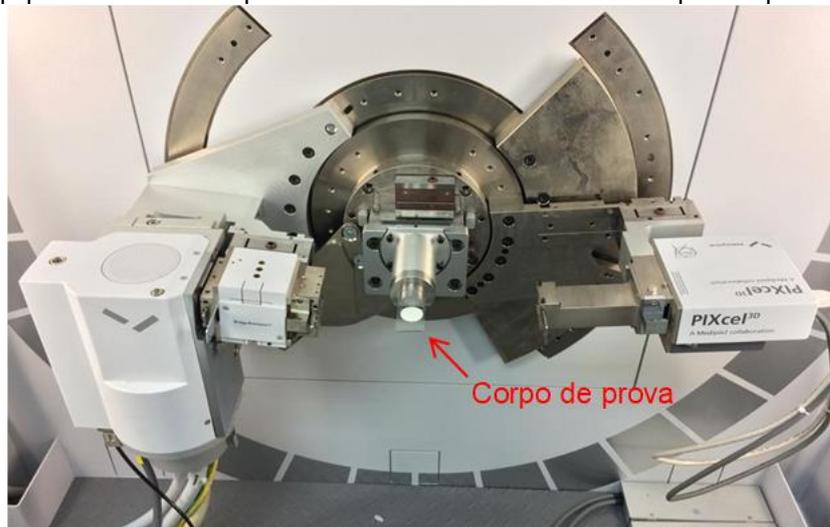
4.3.4 Caracterização cristalográfica

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos corpos de prova, e posterior análise quantitativa, foram realizados ensaios de difratometria de raios X utilizando o difratômetro, de marca Panalitcal e modelo Empyriam, disponibilizado pelo Departamento de Engenharia de Materiais (DEMAR) da Escola de Engenharia de Lorena (EEL), equipado com fonte de radiação de Cu-K α (1,5418 Å) e detector PIXcel 3D, programado para realizar varreduras com 2θ variando entre de 10 a 90°, com passo de 0,01° e tempo de contagem de 100 segundos.

Foram avaliados corpos de prova dos lotes submetidos à sinterização por 1475 °C, 1500 °C, 1550 °C ou 1600 °C, contudo, devido à clara expectativa quanto à ocorrência de uma fase metaestável, os corpos de prova não foram

fragmentados para a difração dos pós, sendo selecionados corpos de prova com cerca de 10 cm² de área útil para análise, como ilustrado na Figura 27.

Figura 27 - Equipamento utilizado para difratometria de raios X dos corpos de prova analisados.



Fonte: O próprio autor.

Os difratogramas obtidos foram comparados com fichas de informação cristalográfica (CIF) padrão, obtidas junto à base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas (ICSD) do repositório online administrado pelo instituto FIZ Karlsruhe – Leibniz. Para a comparação dos padrões de difração obtidos com as fichas catalográficas de referência, foi utilizado o programa X'pert Highscore plus, da empresa PANalytical.

4.3.4.1 Quantificação das fases presentes

Foram realizados refinamentos da estrutura cristalina e quantificação das fases presentes com base no método de Rietveld (RIETVELD, 1969), para este estudo foi utilizado o programa FullProf, desenvolvido por J. Rodríguez-Carvajal (2001).

Conceitualmente o método de Rietveld é uma ferramenta poderosa para quantificação de fases. Neste método um algoritmo ajusta um perfil calculado, com base em fatores cristalográficos estruturais, sobre um perfil de difração obtido de forma experimental e as diferenças são corrigidas por meio do método dos mínimos quadrados (YOUNG, 1995; HILL, 1991; HILL *et al.*, 1987).

Para o melhor ajuste da análise quantitativa, os refinamentos foram realizados considerando múltiplos parâmetros e fatores estruturais, como por exemplo, zero

do goniômetro; linhas de base; fator de escala; parâmetros de rede das células unitárias; ruído de fundo; coordenadas atômicas; fator de ocupação; parâmetros de Cagliotti (U, V e W); orientação preferencial; absorção e parâmetros de perfil dos picos.

Devido à semelhança cristalográfica dos parâmetros de rede das fases analisadas, nem todos os parâmetros citados foram refinados para todos os corpos de prova, uma vez que em determinadas condições o refinamento de um parâmetro levava ao aumento do X^2 , distanciando o modelo simulado do difratograma analisado.

Krogstad *et al.* (2011) desenvolveram, com auxílio da fonte de radiação síncrotron do laboratório de Argonne e de técnicas como espectroscopia Raman e microscopia eletrônica de transmissão, um modelo que considera a variação dos parâmetros de rede das fases ZrO_2 -Tetragonal e ZrO_2 -Cúbica em função do percentual de ítria presente na fase. Os autores aferiram a existência de fases tetragonais com diferentes graus de tetragonalidade, condizente a relatos anteriores da literatura (YASHIMA *et al.*, 1993; YASHIMA *et al.*, 1994; LI *et al.*, 1994; KROGSTAD *et al.*, 2011), até um extremo, onde $c/a\sqrt{2} \approx 1$, no qual a estrutura tetragonal apresenta um percentual de ítria e grau de tetragonalidade consistente com uma estrutura cúbica.

Os dados divulgados por Krogstad *et al.* (2011) tem sido utilizados por diversos trabalhos de impacto na literatura (ZHANG *et al.*, 2016; FABREGAS *et al.*, 2016; BUCEVAC *et al.*, 2017; MATSUI *et al.*, 2017; WEI e GREMILLARD 2018; CAMPOSILVAN *et al.*, 2018) para determinação do percentual de ítria nas fases analisadas e para ajustar as frações de fase quantificadas em função do total de ítria presente na composição. Por este motivo, os parâmetros de rede refinados com auxílio do método de Rietveld também foram analisados por meio do modelo proposto Krogstad *et al.* (2011), tomando por base as Equações 25, 26, 27 e 28.

$$a_t\sqrt{2} = 5,07987 + 3,857 \cdot 10^{-3} [YO_{1.5}] \quad (25)$$

$$c_t = 5,19772 - 3,771 \cdot 10^{-3} [YO_{1.5}] \quad (26)$$

$$a_c = 5.11742 + 1.559 \cdot 10^{-3} [YO_{1.5}] \quad (27)$$

$$\text{Tetragonalidade} = c/a_t\sqrt{2} = 1,02311 - 1,498 \cdot 10^{-3} [YO_{1.5}] \quad (28)$$

Onde: a_t = parâmetro de rede “a” da fase ZrO_2 -Tetragonal; c_t = parâmetro de rede “c” da fase ZrO_2 -Tetragonal; a_c = parâmetro de rede “c” da fase ZrO_2 -Cúbica e $YO_{1.5}$ = percentual em mol de óxido de ítrio (Y_2O_3) presente na fase, observando a estequiometria.

4.3.5 Caracterização microestrutural

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para determinação do tamanho médio dos grãos em cada condição de sinterização, bem como o registro das trincas propagadas nos vértices das indentações Vickers. Para isso foi utilizado um MEV-FEG de alta resolução com emissão de elétrons por um canhão de emissão de campo elétrico, marca JEOL modelo JSM 7100FT, disponibilizado pelo Laboratório Multiusuário de Nanociência e Nanotecnologia (LABNANO) do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), ilustrado pela Figura 28.

Figura 28 – MEV-FEG utilizado para análise microestrutural deste trabalho.



Fonte: O próprio autor.

Para determinação do tamanho médio dos grãos, visando à revelação dos contornos de grão, os corpos de prova foram submetidos a um ataque térmico, utilizando forno de marca MAITEC modelo F1650, pertencente à infraestrutura do Laboratório de Materiais e Processos (LMP) da Faculdade de Tecnologia da

Universidade do Estado do Rio de Janeiro (FAT-UERJ), com taxa de aquecimento de 20°C/min até a temperatura de 1400°C, mantidos nesta temperatura por 15 minutos, e resfriados até a temperatura ambiente a taxa de 10°C/min (CLINTON, 1987).

Por se tratar de um material isolante, com tendência a acumular a carga elétrica do feixe primário de elétrons, dificultando a aquisição de imagens, os corpos de prova analisados precisaram receber a deposição de uma fina camada de material condutor, visando o aterramento das mesmas.

Após a preparação ceramográfica, seguida de ataque térmico, o recobrimento dos corpos de prova se deu pela técnica de metalização. Para isto, os corpos de prova foram recobertos com uma camada de ouro (Au) de aproximadamente 20 nanômetros, com o auxílio de um metalizador e evaporador, marca BAL-TEC modelo MED 020, também disponibilizado pelo LABNANO do CBPF.

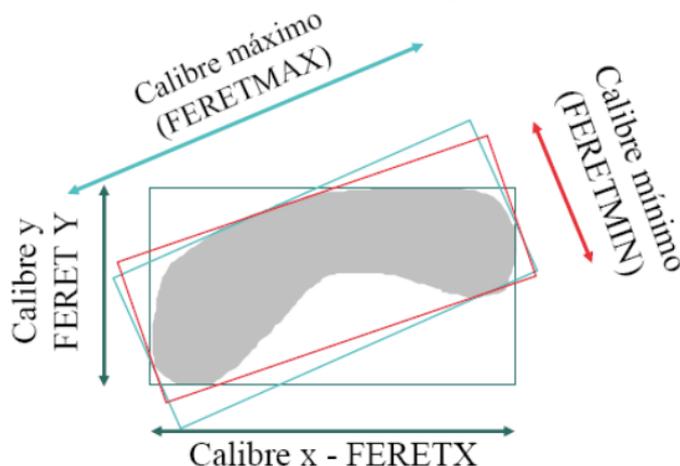
4.3.5.1 *Determinação do tamanho dos grãos*

O tamanho médio dos grãos foi medido a partir das imagens de microscopia, seguindo as orientações da norma ASTM E1382-97(2015), que explicita a metodologia adequada para determinação do tamanho médio dos grãos por meio de técnicas de análise de imagens semiautomáticas.

Para isto, imagens adquiridas por microscopia eletrônica de varredura, de superfícies lixadas, polidas e termicamente atacadas de cada um dos corpos de prova, foram processadas com auxílio do software de domínio público *ImageJ* (*National Institutes of Health*) para aquisição do diâmetro de Feret médio. Nas ocasiões em que o realce dos contornos de grão nas micrografias obtidas não puderam ser ajustados com auxílio do software *ImageJ*, foi utilizado um programa de edição de imagem, software *Photoshop* desenvolvido pela empresa *Adobe*,

O diâmetro de Feret é definido como a distância normal entre dois planos paralelos, tangentes, que tocam pontos extremos do grão. Sobre esta premissa, o Feret máximo é descrito como o maior comprimento e o Feret mínimo como a menor distância entre os dois planos, por consequência, o diâmetro de Feret médio é obtido como a média entre o Feret máximo e mínimo (WALTON, 1948). A Figura 29 descreve a determinação dos diâmetros de Feret.

Figura 29 - Exemplo das tomadas de medida de Feret máximo e mínimo.



Fonte: (WALTON, 1948).

Foram avaliados 700 grãos, no mínimo, por condição avaliada. O software *ImageJ* foi programado para desconsiderar os grãos presentes nas regiões limítrofes às imagens registradas e reportar a média, desvio padrão e o histograma dos resultados numéricos.

4.3.6 Determinação da massa específica aparente

A determinação da massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados se deu pelo princípio de Arquimedes, utilizando um aparato para ensaio de Arquimedes e uma balança de precisão, ambos da marca Ohaus modelo Discovery, e seguindo as determinações da norma ASTM C373-88(2006). Assim, os corpos de prova foram inicialmente pesados ao ar, tendo sua “massa seca” (W_1) registrada. Em um segundo momento um béquer foi preenchido com água destilada, sua temperatura foi definida com auxílio de um termômetro analógico de mercúrio, e inserido na balança. Os corpos de prova foram posicionados sobre um suporte e imersos no béquer, o suporte foi então acoplado a balança e a “massa úmida” (W_2) foi registrada.

Fundamentalmente a determinação da massa específica por meio do princípio de Arquimedes se baseia na Equação 29. Todavia, uma vez que a balança utilizada no presente trabalho possui um modo de programação para a determinação da massa específica, optou-se por dar preferência à função interna da balança frente à Equação 29.

$$\rho_{\text{Sint}} = \frac{W_1 \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (29)$$

Onde: ρ_{Sint} = massa específica dos corpos de prova sinterizados, em g/cm^3 ; W_1 = massa do corpo de prova seco, em g; $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$ = massa específica da água à temperatura do ensaio, em g/cm^3 ; W_2 = massa do corpo de prova imerso, em g; W_f = massa do fio imerso, em g.

A densidade relativa (ρ_{Rel} em %) foi calculada pela relação entre a massa específica dos corpos de prova sinterizados (ρ_{Sint}), aferida por meio do método de Arquimedes, e a massa específica da composição estudada (ρ_{T}). A Equação 30 descreve a fórmula matemática utilizada para obtenção da densidade relativa.

$$\rho_{\text{Rel}} = \left(\frac{\rho_{\text{Sint}}}{\rho_{\text{T}}} \right) 100 \quad (30)$$

Para determinação da massa específica das composições estudadas foi utilizada a técnica de picnometria de Hélio, em equipamento Ultrapyc modelo 1200e, disponibilizado pelo Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) de Cachoeira Paulista. Para a realização do ensaio amostras compostas por cerca de 2 gramas de cada pó de partida foram aquecidas a 1300°C , por um período de 1 hora, e resfriadas a taxas muito lentas, na ordem de $1^\circ\text{C}/\text{min}$, visando estabilizar uma relação de fases cristalinas semelhante a das amostras sinterizadas.

Este artifício se fez necessário uma vez que a fragmentação de um dos blocos sinterizados induziria a transformação da fase tetragonal presente, descaracterizando a composição cristalográfica típica da amostra.

4.3.7 Determinação do módulo de elasticidade

Para a avaliação do módulo de elasticidade foram seguidas as determinações da norma ASTM E1876-15 que define a metodologia de caracterização não destrutiva através da técnica de excitação por impulso. Nesta técnica, o corpo de prova sofre um leve impulso mecânico de curta duração que promove a propagação de vibrações mecânicas, resultando na emissão de ondas sonoras de frequência específica, dependendo das dimensões, massa e propriedades mecânicas específicas do material.

Para a realização do ensaio, três corpos de prova cilíndricos foram selecionados de cada lote de amostras e tiveram suas dimensões, e massa,

aferidas com um paquímetro digital, marca Mitutoyo modelo Absolute, e balança analítica de precisão, marca Ohaus modelo Discovery. Os corpos de prova foram posicionados em um suporte de espuma de baixa densidade e impulsionados manualmente com o auxílio de uma esfera metálica fixada na ponta de uma haste polimérica, foi utilizado então um transdutor para captação da resposta acústica emitida e um “software” de processamento, ambos da marca Sonelastic®, Brasil, disponibilizados pelo LMP da FAT-UERJ.

Com base nas características dimensionais, massa e frequência medidas, a determinação do módulo de elasticidade se deu por meio das Equações 31, 32 e 33 descritas na ASTM E1876-15.

$$E_1 = [37,6991f_1^2 D^2 m(1 - \mu^2)] / (K_1^2 t^3) \quad (31)$$

$$E_2 = [37,6991f_2^2 D^2 m(1 - \mu^2)] / (K_2^2 t^3) \quad (32)$$

$$E = (E_1 + E_2) / 2 \quad (33)$$

Onde: E = módulo de elasticidade, em Pa; E_1 = primeiro cálculo natural do módulo de elasticidade, em Pa; E_2 = segundo cálculo natural do módulo de elasticidade, em Pa; F_1 = primeira frequência de ressonância natural do disco, em Hz; F_2 = segunda frequência de ressonância natural do disco, em Hz; D = diâmetro do disco, em mm; m = massa do disco, em g; μ = coeficiente de Poisson do corpo de prova, como determinado através da norma; K_1 = primeiro fator geométrico natural, obtido nas tabelas A1.2A e A1.2B presentes na norma ASTM E1876-15; K_2 = segundo fator geométrico natural, obtido nas tabelas A1.3A e A1.3B presentes na norma ASTM E1876-15; t = espessura do disco, em mm.

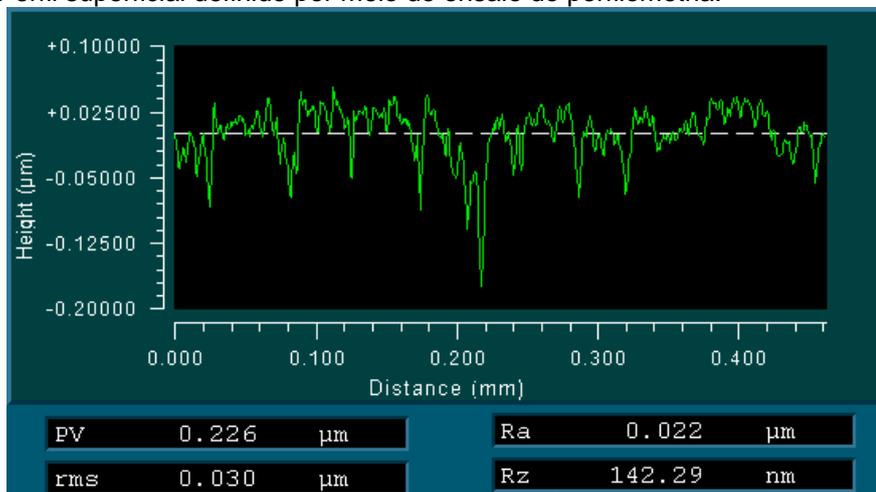
4.3.8 Determinação da rugosidade

Para as leituras de rugosidade por interferometria óptica foi utilizado um perfilômetro óptico 3D, marca Zygo e modelo NewView 7300, disponibilizado pelo Instituto Militar de Engenharia (IME), equipado com uma objetiva de 20x. O ensaio foi conduzido de acordo com as recomendações das normas ISO 4288:2008 e ISO 4287:2002, que descrevem as regras e procedimentos para avaliação de rugosidade e as definições e parâmetros da rugosidade.

Foram analisadas as superfícies dos corpos de prova preparados para os ensaios de resistência à flexão e espectrofotometria, uma vez que o parâmetro de rugosidade afeta diretamente os resultados obtidos nestes ensaios, em especial aos corpos de prova jateados, onde o parâmetro de rugosidade é levado a uma condição extrema. Os corpos de prova preparados para o ensaio de espectrofotometria foram avaliados por cinco aferições na região central dos discos, enquanto os corpos de prova preparados para o ensaio de resistência à flexão foram submetidos a cinco aferições ao longo do diâmetro dos corpos de prova.

Durante os ensaios foram analisados os parâmetros de rugosidade referentes à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas do perfil de rugosidade em relação à linha média (R_a) e a medida das ordenadas dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ao longo do comprimento de amostragem (R_z). A Figura 30 ilustra um exemplo dos parâmetros utilizados para a determinação dos fatores R_a e R_z .

Figura 30 - Perfil superficial definido por meio do ensaio de perfilometria.



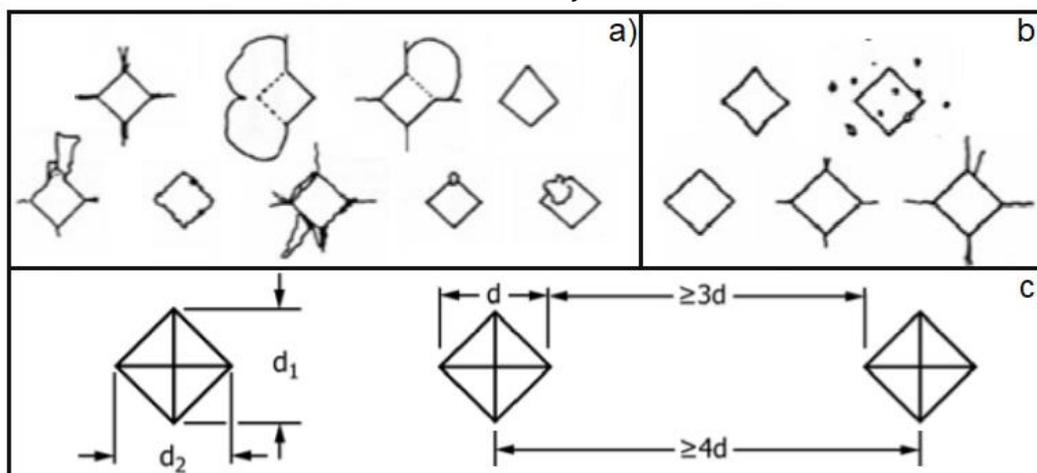
Fonte: O próprio autor.

4.3.9 Determinação da dureza (microindentação Vickers)

A determinação da dureza nos corpos de prova se deu pelo método de microindentação Vickers, seguindo as orientações da norma ASTM C1327-15 que fornece o método de teste padrão para cerâmicas avançadas. Para isto, foi utilizado um microdurômetro, marca TIMEGROUP China, disponibilizado pelo LMP da FAT-UERJ, programado com uma carga de indentação de 1 kgf e tempo

de indentação de 30 segundos. A norma ASTM C1327-15 determina o distanciamento mínimo entre as indentações bem como os critérios de aceitabilidade das mesmas, a Figura 31 explicita estes parâmetros.

Figura 31 - Determinações da norma ASTM C1327-15: a) exemplo de indentações inadequadas; b) exemplo de indentações adequadas; c) exemplo de medida das diagonais e distanciamento mínimo entre as indentações.



Fonte: Adaptado da norma ASTM C1327-15.

Para cada impressão realizada foram registradas as diagonais geradas pelo indentedor e as trincas projetadas nos vértices das indentações, pois estes dados também foram utilizados para determinação da tenacidade à fratura. Foram realizadas 20 impressões nas superfícies de cada um dos corpos de prova.

Embora o equipamento utilizado realize os cálculos para definição da dureza Vickers de forma automática, os resultados são entregues em *Vickers Hardness* (HV), uma unidade de medida adimensional e que não integra o sistema internacional (SI). Desta forma, o registro do tamanho das diagonais promovidas foi utilizado para determinar a dureza em unidade de medida aceita pelo sistema internacional, em Gigapascal (GPa), utilizando a Equação 34, conforme orientação da norma ASTM C1327-15.

$$HV = 0,0018544 \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (34)$$

Onde: HV = dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada (N); d = média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm).

4.3.10 Avaliação da tenacidade à fratura

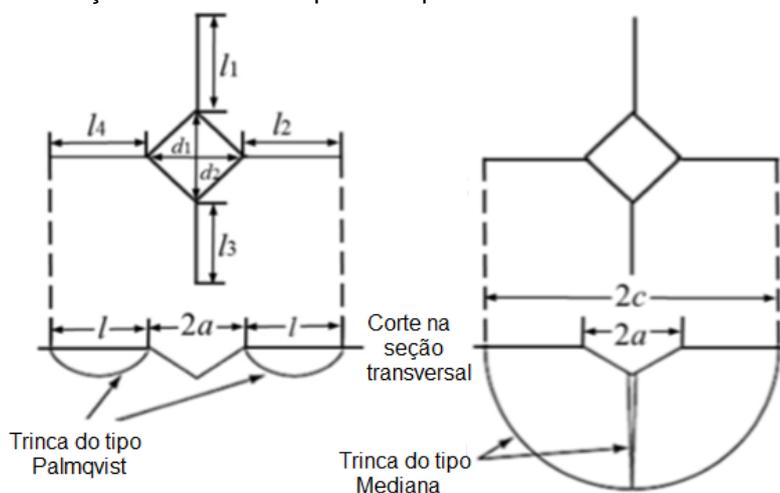
A tenacidade à fratura (K_{IC}) foi determinada por meio de duas metodologias: tenacidade à fratura por indentação Vickers (TIV), utilizando interpretações do regime das trincas propagadas durante o ensaio de dureza Vickers e modelagens matemáticas para a obtenção da tenacidade à fratura, e por meio da técnica “Single Edge V-Notch Beam” (SEVNB) proposta pela ISO 23146:2008 para a determinação da tenacidade à fratura em cerâmicas avançadas.

4.3.10.1 Tenacidade à fratura por indentação Vickers (VIF)

Embora este não seja um método normalizado para determinação da tenacidade à fratura, recentemente Coric *et al.* (2017) revisaram modelos matemáticos para zircônia e constataram que as equações de Shetty, Casselas e Lankford são aquelas que mais se aproximam dos valores da literatura (CORIC *et al.*, 2017; SHETTY *et al.*, 1985; CASELLAS *et al.*, 1997; LANKFORD *et al.*, 1982).

Seguindo a metodologia proposta, o regime de trinca existente foi definido com base na relação entre a metade da distância entre o centro de indentação e a ponta da trinca propagada (c) e a metade do tamanho da diagonal promovida pela indentação (a). Assim, se $0.25 \leq c/a \leq 2.5$ o regime em questão apresenta trincas do tipo Palmqvist e se $c/a \geq 2.5$ o regime de trincas é do tipo mediana. A Figura 32 elucida a diferença entre os sistemas.

Figura 32 - Representação de trincas do tipo Palmqvist e mediana.



Fonte: Adaptado da norma ASTM C1327-15.

No presente trabalho foram selecionados os modelos propostos na Tabela 4 para a análise dos corpos de prova com trincas do tipo Palmqvist, a escolha por equações baseadas neste sistema de trincas se fundamenta nos resultados obtidos para a relação entre o comprimento das trincas propagadas e o comprimento das indentações promovidas pelas cargas de indentações utilizadas, 9,8 ou 17,6 N.

Tabela 4 - Equações utilizadas para determinação da tenacidade à fratura por indentações Vickers (VIF).

Autores	Modelo proposto
Lankford et al. (1982)	$K_c = 0,0782 (HV \cdot a^{1/2}) \left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5} \left(\frac{c}{a}\right)^{-1,56}$
Niihara et al. (1982)	$K_c = 0,0089 \left(\frac{E}{HV}\right)^{2/5} \left(\frac{F}{a \cdot l^{1/2}}\right)$
Shetty et al. (1985)	$K_c = 0,0319 \left(\frac{F}{a \cdot l^{1/2}}\right)$
Casellas et al. (1997)	$K_c = 0,024 \frac{F}{C^{3/2}} \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2}$

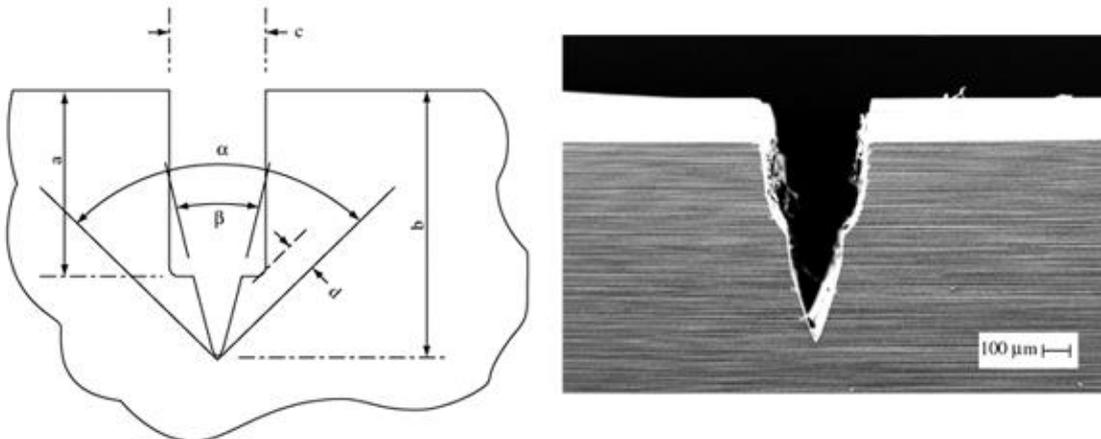
Fonte: Adaptado de Coric et al. (2017).

Onde: "K_C" = tenacidade à fratura, em MPa√m; "c" = tamanho médio da trinca, medido à partir do centro da indentações até a ponta da trinca, em μm; "a" = metade do tamanho médio da diagonal da indentações promovida, em μm; "HV" = O valor aferido para dureza Vickers, em GPa; "E" = módulo de elasticidade, em GPa; "F" = carga de indentações utilizada na realização do ensaio de dureza Vickers, em N.

4.3.10.2 Método SEVNB (Single Edge V-Notch Beam)

Para determinação da tenacidade à fratura por meio do método SEVNB as barras retificadas, obtidas como descrito no item 4.3.2, foram entalhadas por meio de um processo duplo. Primeiramente as barras foram desbastadas visando a obtenção de um entalhe grosso, medindo cerca de 0,5 mm de profundidade, posteriormente um segundo entalhe mais sutil, com geometria em "v", apresentando uma abertura máxima de 20 μm na ponta do entalhe, foi induzido dentro do entalhe grosso, como ilustrado na Figura 33.

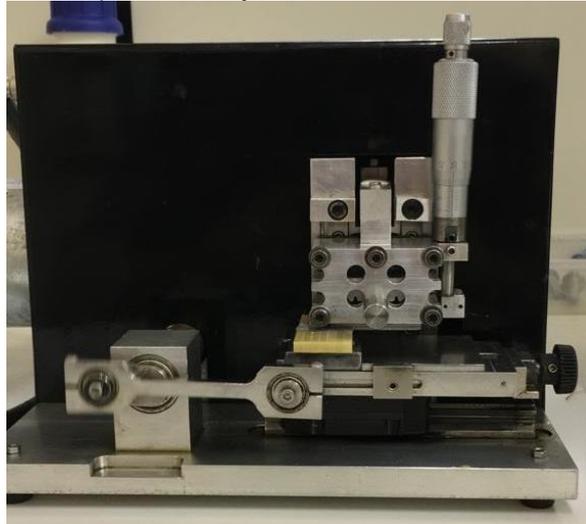
Figura 33 – Representação de entalhes aceitáveis para determinação da tenacidade à fratura pelo método SEVNB.



Fonte: Adaptado de Strecker *et al.* 2005.

Para realização destes entalhes foi utilizada uma máquina condizente com as indicações da norma ISO 23146:2008, desenvolvida pelo Prof. Dr. Sebastião Ribeiro em conjunto pela empresa Equitecs (São Carlos). As barras, ainda coladas às placas metálicas em grupos de sete amostras, foram posicionadas na máquina e entalhadas sobre o centro de sua face menor (3 mm). A Figura 34 ilustra a máquina utilizada e o processo de entalhamento das barras.

Figura 34 – Equipamento utilizado para realização dos entalhes nas amostras cerâmicas.



Fonte: O próprio autor.

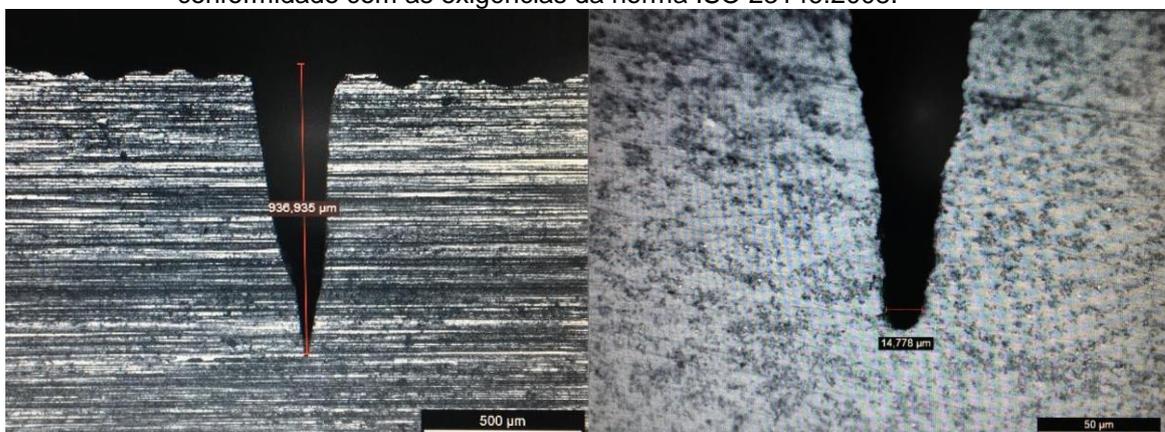
Para realização dos entalhes, a máquina foi equipada com uma lâmina de barbear, com espessura de 0,06 mm, e calibrada para velocidade de 130 ciclos por minuto com o uso de uma carga de compressão de aproximadamente 4 N. Visando otimizar a elaboração do entalhe grosso, uma pasta diamantada de 6 μm,

utilizada como elemento abrasivo, foi continuamente depositada entre a lamina de barbear e a amostra.

Posteriormente os entalhes produzidos foram limpos em água, com auxílio de ultrassom, por cerca de 1 minuto e secas com ar comprimido, com o intuito de remover qualquer resíduo de pasta diamantada utilizado para o processo de abertura do entalhe grosso. Após a constatação de que o entalhe grosso encontrava-se dentro dos limites impostos pela norma, o mesmo procedimento utilizado foi realizado para o entalhe fino, porem com pasta diamantada de 1 μm , visando a obtenção de entalhes com o menor raio de abertura possível.

Os entalhes produzidos foram avaliados quanto à conformidade e a abertura do entalhe em “v” com o auxílio de um microscópio óptico da marca Leica, modelo DM4 M, com sistema de escala próprio, visando medir e controlar os resultados obtidos frente aos limites impostos pela norma. A Figura 35 apresenta como exemplo um entalhe aceitável, produzido em uma das amostras analisadas nesta dissertação.

Figura 35 – Exemplo de um entalhe, produzido em uma das amostras analisadas, em conformidade com as exigências da norma ISO 23146:2008.



Fonte: O próprio autor.

As amostras foram submetidas à flexão com o uso de um dispositivo para flexão em 4 pontos, uma vez que a norma indica que a flexão em 3 pontos é menos precisa devido a dificuldade de centralização do rolete frente ao entalhe. As amostras foram flexionadas por meio de uma máquina universal de ensaios servo-hidráulica, disponibilizada pelo Laboratório de Ensaios Mecânicos (LEM) da Universidade de Brasília (UNB), da marca MTS, modelo MTS-793, equipada com uma célula de carga de 5 KN, programada com uma taxa de avanço do atuador

de 1 mm/min. A Figura 36 ilustra o equipamento utilizado para o ensaio e as barras fraturadas.

Figura 36 – Máquina de ensaios e dispositivo utilizado para o ensaio de tenacidade à fratura (SEVNB) por flexão em 4 pontos.



Fonte: O próprio autor.

Após a ruptura das barras, as superfícies de fratura foram analisadas com o objetivo de determinar a altura da seção resistente (a) e a variação máxima desta altura em relação a três pontos de medida, ao longo da largura dos corpos de prova. Os valores medidos foram comparados com a altura total das barras (W), visando determinar o fator de correção (α). A tenacidade à fratura foi determinada por meio das Equações 35, 36 e 37.

$$K_{IC} = \frac{F}{B\sqrt{W}} \frac{(S_1 - S_2)}{W} \frac{3\sqrt{a}}{2(1-\alpha)^{\frac{3}{2}}} Y^* \quad (35)$$

$$\alpha = \frac{a}{W} \quad (36)$$

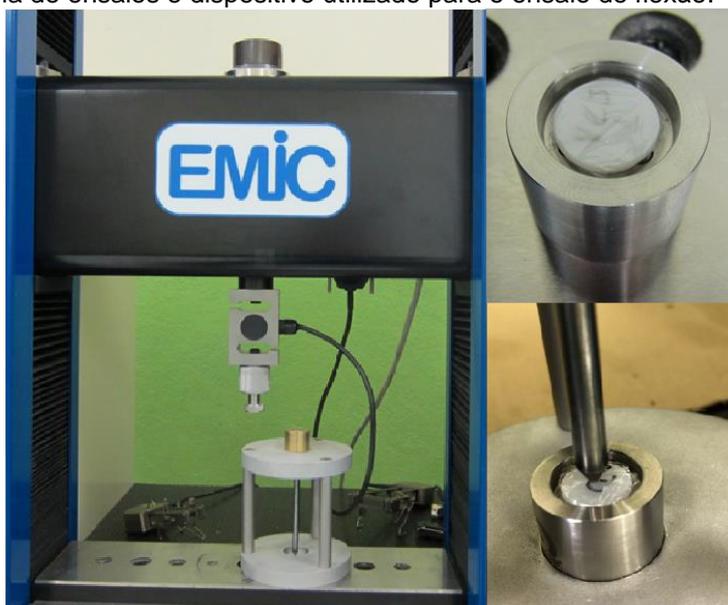
$$Y^* = 1,9887 - 1,326\alpha - \frac{(3,49 - 0,68\alpha + 1,35\alpha^2)\alpha(1-\alpha)}{(1+\alpha)^2} \quad (37)$$

Onde: K_{IC} = tenacidade à fratura pelo modo de falha 1 ($\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$); F = carga máxima, anterior ao momento da fratura (MN); B = espessura da barra (m); W = altura da barra (m); S_1 = menor distância entre os roletes (m); S_2 = maior distância entre os roletes (m); α = fator de correção (m) e Y^* = fator de forma.

4.3.11 Resistência à flexão

O ensaio de flexão seguiu as instruções descritas pela ISO 6872:2015. Para isto, foi utilizado um aparato composto por um pistão e uma base com três semiesferas de aço temperado de alta dureza, posicionados de forma circular e equidistante com angulação de 120° entre si, sobre as quais os corpos de prova foram apoiados. Foi utilizado um filme plástico fino para reduzir o atrito entre as semiesferas do dispositivo e a superfície dos corpos de prova. O dispositivo foi então acoplado a uma máquina de ensaio universal, marca EMIC modelo DL10000, disponibilizada pelo LMP da FAT-UERJ, e submetido a uma carga de compressão constante e gradual até a ruptura dos corpos de prova. A Figura 37 apresenta as características do dispositivo e da máquina de ensaios utilizada.

Figura 37 - Máquina de ensaios e dispositivo utilizado para o ensaio de flexão.



Fonte: O próprio autor.

Com os resultados obtidos no ensaio, força máxima suportada até a ruptura, e o auxílio das formulações matemáticas propostas pela ISO 6872:2015, vide equações (38), (39) e (40), foi possível calcular o módulo de ruptura para todas as condições analisadas.

$$\sigma_F = \frac{-0,2387P(X - Y)}{b^2} \quad (38)$$

$$X = (1 + \nu) \ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2}\right] \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 \quad (39)$$

$$Y = (1+\nu)[1+\ln(r_1/r_3)^2] + (1-\nu)(r_1/r_3)^2 \quad (40)$$

Onde: σ_F = módulo de ruptura, em MPa; P = força máxima suportada pelo corpo de prova, em N; ν = coeficiente de Poisson; r_1 = raio do círculo composto pelas esferas do suporte, em mm; r_2 = raio do área carregada, em mm; r_3 = raio do corpo de prova, em mm; b = espessura do corpo de prova na região de origem da fratura.

4.3.11.1 Estatística de Weibull

Devido à aleatoriedade de resultados, associada à existência de defeitos na região de solitação mecânica, seja na superfície ou no volume dos corpos de prova, que possam atuar como nucleadores de falhas, a distribuição dos resultados para ensaios de propriedades mecânicas em materiais cerâmicos é usualmente assimétrica, com grande distorção nas regiões de alta resistência.

Por este motivo, os resultados do ensaio de resistência à flexão foram analisados com auxílio do método estatístico de Weibull, que determina a confiabilidade dos resultados. A distribuição de dois parâmetros de Weibull relaciona a probabilidade cumulativa de falha de um dado volume para dois parâmetros pré-estabelecidos, módulo de Weibull, e a resistência característica de Weibull, como descrito na Equação (41).

$$p_f = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (41)$$

Onde: P_f = probabilidade de falha acumulada; σ = resistência à flexão, em MPa; σ_0 = resistência característica de Weibull, em MPa; m = módulo de Weibull.

Em termos práticos o módulo de Weibull descreve a forma da distribuição de uma função de probabilidade de falha. Se o módulo de Weibull é semelhante, porém inversamente proporcional, ao desvio padrão de uma distribuição normal, para um mesmo σ_0 , quanto menor for o módulo de Weibull maior será o espalhamento dos resultados.

Já a resistência característica de Weibull (σ_0) é a resistência do material quando a probabilidade de falha, sobre dadas condições equivalente as do ensaio realizado, é de 63,2%. Assim, a precisão do ajuste proposto pelo módulo de

Weibull está diretamente associada ao tamanho do lote analisado que, dependendo da norma tomada como referência, tende a oscilar entre 15 e 30 corpos de prova.

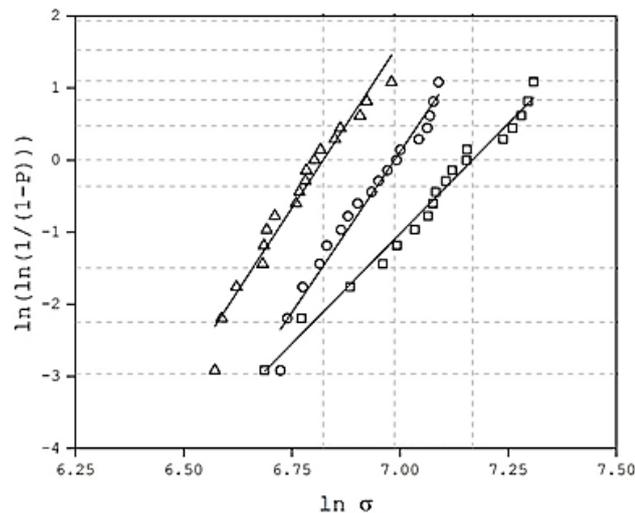
Para a determinação do módulo de Weibull nesta dissertação foi levado em conta às orientações da ISO 6872:2015. Desta forma, os corpos de prova foram classificados em ordem crescente, em relação ao valor máximo obtido para o ensaio em questão, sendo calculada para cada corpo de prova uma probabilidade de falha baseada em sua classificação, conforme equação (42).

$$p_f = \frac{i-0,5}{N} \quad (42)$$

Onde: Pf = probabilidade de falha acumulada; i = posição do corpo de prova, em relação à ordenação crescente dos resultados; N = número de corpos de prova analisados.

Com base nos valores medidos para Pf e σ foram calculadas as relações $\ln(\ln(1/(1-P_f)))$ e $\ln \sigma$, e construído um gráfico com $\ln(\ln(1/(1-P_f)))$ representando o eixo das ordenadas e $\ln \sigma$ o eixo das abscissas, como descrito na Figura 38.

Figura 38 - Exemplo de uma distribuição de Weibull para resistência à flexão de um material cerâmico.



Fonte: O próprio autor.

Por meio da regressão linear dos resultados calculados, feita de modo que os quadrados dos desvios verticais dos dados da reta sejam minimizados, foram obtidas as retas que melhor descrevem as distribuições. O módulo de Weibull de cada condição é equivalente ao coeficiente angular calculado para a reta estabelecida para cada distribuição.

4.3.12 Espectrofotometria

Os corpos de prova foram analisados quanto à translucidez e coloração com o auxílio de um espectrofotômetro de refletância, marca X-Rite modelo CF57/CA, de geometria 45/0, seguindo as orientações da norma ISO 2471:2008. O equipamento em questão foi alimentado com uma fonte de luz baseada nos padrões da CIE, de denominação D65.

A fonte de luz utilizada durante os ensaios é de alta potência, ocasionando o aquecimento excessivo do equipamento quando operado por longos períodos de tempo. Por este motivo, os ensaios foram interrompidos a cada quinze minutos, e as aferições reiniciadas pelo último corpo de prova analisado antes da interrupção, visando identificar e mitigar possíveis erros de análise.

Os resultados obtidos foram processados por meio das formulações que correlacionam as grandezas LAB para obtenção da razão de contraste (Equações 43 e 44) e diferença de coloração (Equação 45).

$$RC = \frac{Y_P}{Y_B} \quad (43)$$

$$Y = \left(\frac{L+16}{116} \right) \cdot Y_n \quad (44)$$

$$\Delta E = [(L_1 - L_2)^2 + (a_1 - a_2)^2 + (b_1 - b_2)^2]^{1/2} \quad (45)$$

Onde: “RC” = razão de contraste; “Y_P” = refletância espectral, medida sobre fundo preto; “Y_B” = refletância espectral, medida sobre fundo branco; “L” = luminância; “Y_n” = valor de refletância espectral para luz refletida por um difusor com reflexão perfeita, iluminado pela mesma fonte de luz do objeto = 100; “ΔE” = diferença de coloração; “L₁” = luminância medida para condição 1; “L₂” = luminância medida para condição 2; “a₁” = coordenada “a*” medida para condição 1; “a₂” = coordenada “a*” medida para condição 2; “b₁” = coordenada “b*” medida para condição 1; “b₂” = coordenada “b*” medida para condição 2.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 ANÁLISE QUÍMICA DOS PÓS DE PARTIDA

As análises químicas, realizadas por fluorescência de raios X, dos pós cerâmicos apresentaram valores bem próximos aos informados pelos fabricantes, reiterando as composições químicas nominais que justificam as premissas deste trabalho. Os resultados das análises químicas para as amostras dos pós Zpex e Smile, White e Yellow, encontram-se na Tabela 5.

Tabela 5 - Resultados de fluorescência de raios X para os pós cerâmicos.

Composto	Zpex White	Zpex Yellow	Smile White	Smile Yellow
	Concentração (%p)			
ZrO ₂	92,51	92,26	89,23	89,18
Y ₂ O ₃	5,34	5,38	8,77	8,57
HfO ₂	1,88	1,90	1,74	1,79
MgO	0,19	0,20	0,18	0,18
Al ₂ O ₃	0,07	0,07	0,07	0,07
Fe ₂ O ₃	0,01	0,19	0,01	0,21

Fonte: O próprio autor.

As concentrações de háfnia (HfO₂) identificadas nos pós de partida normalmente são associadas a zirconita, mineral de onde se extrai a zircônia. A zirconita, é um ortossilicato de zircônio (ZrSiO₄) de estrutura tetragonal, com composição aproximada de 67,2% de ZrO₂ e 32,8% de SiO₂, podendo conter impurezas como Hf, Fe, Ca, Na e Mn, entre outros elementos.

A quantidade de HfO₂ usualmente varia de 1 a 4%, mas, raramente são encontrados teores de até 24% de HfO₂ (Klein et al., 1993). Por possuir raio iônico muito semelhante ao do Zr⁴⁺, como descrito na Tabela 2, item 3.2.1.1, a HfO₂ tende a formar solução sólida substitucional fazendo com que a separação dos dois elementos seja uma tarefa extremamente difícil.

Kim *et al.* (1990) fabricaram, por meio da técnica de coprecipitação, corpos de prova de zircônia dopados 0,5 a 1,5% de Ta₂O₅, Nb₂O₅ ou HfO₂, constatando que

a adição de HfO_2 promove um aumento na tenacidade à fratura. Este fenômeno foi associado pelos autores à mudança da relação c/a nos parâmetros de rede da fase tetragonal, que apresentou maior tetragonalidade com a adição do óxido, sendo este um parâmetro diretamente relacionado à transformabilidade da fase. Assim, a presença desta impureza é positiva para as propriedades mecânicas finais das peças produzidas, sendo normalmente limitada pelos fabricantes a concentrações de até 5%p. Comparativamente, entre os pós, a composição química é similar.

Os efeitos da dopagem da zircônia com pequenas frações de alumina (Al_2O_3) já foram bem descritos na literatura (SAKKA *et al.*, 2004; MATSUI *et al.*, 2006; GUO *et al.*, 2006; MATSUI *et al.*, 2008). Sabe-se que em pequenas quantidades, 0,2%p a 0,5%p, a adição de Al_2O_3 favorece o processo de densificação, levando a densificação máxima em menores temperaturas e tempos de sinterização (MATSUI *et al.*, 2006; GUO *et al.*, 2006; MATSUI *et al.*, 2008). Por sua vez, Sato *et al.* (1999) estudaram o efeito da dopagem com alumina na superplasticidade da 3Y-TZP, fenômeno que envolve a mobilidade dos contornos de grão, constatando o fenômeno em corpos de prova com 0,07%p ou menos de Al_2O_3 em sua composição.

Contudo, essas pequenas frações de Al_2O_3 tendem a se acumular nos contornos de grão, promovendo um espalhamento incoerente da luz incidente, reduzindo a translucidez do material (ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014). Outro problema da presença da Al_2O_3 está associado à diferença do índice de refração dessa fase ($\eta \approx 1,76$) em relação à zircônia ($\eta \approx 1,92 - 2,15$) que leva a reflexão aleatória e ao retroespalhamento (ZHANG *et al.*, 2012; ZHANG *et al.*, 2014).

Desta forma, os fabricantes de zircônia passaram a procurar meios de reduzir ao máximo a presença de Al_2O_3 sem afetar a sinterabilidade do pó de partida. E por meio da redução do tamanho médio de partícula à escala nanométrica, com consequente aumento da área superficial, tornou-se possível a redução dos teores de Al_2O_3 de 0,4%p para menos de 0,1%p.

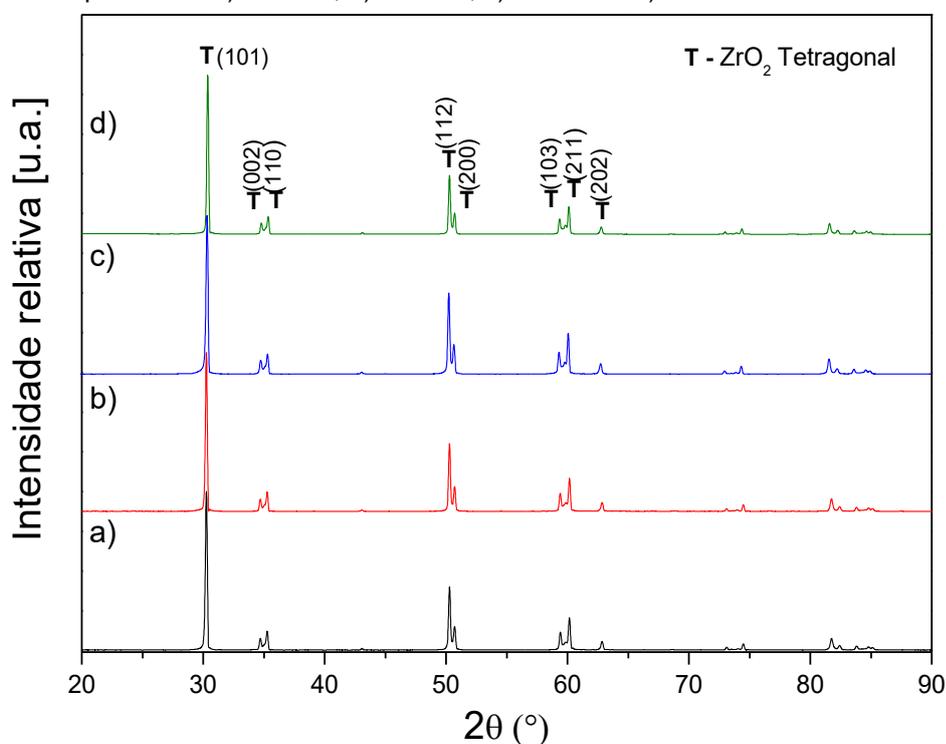
A adição de agentes colorantes, como o óxido de ferro (Fe_2O_3), aos pós de partida cerâmicos visa modificar a cor branca, característica da zircônia, para uma coloração que mimetize com mais facilidade os dentes naturais, sem a necessidade do uso de líquidos colorantes.

Ainda não é claro se a adição de percentuais tão pequenos, cerca de 0,15% mol, de Fe_2O_3 como os identificados nos pós cerâmicos analisados nesta dissertação, afetariam a densificação dos corpos de prova. Alguns autores (VERKERK *et al.*, 1982; HARTMANOVA *et al.*, 1994) se dedicaram ao estudo do tema, reportando que a adição do Fe_2O_3 auxilia na densificação dos corpos de prova, porém discordando quanto ao efeito na taxa de crescimento dos grãos. Recentemente outros autores (DONG *et al.*, 2009; GUO e XIAO, 2012;) revisitaram o tema, constatando que, para adições inferiores a 1% mol de Fe_2O_3 , não puderam ser observadas diferenças na densificação ou tamanho médio dos grãos.

5.2 ANÁLISE CRISTALOGRÁFICA

A Figura 39 mostra os difratogramas de raios X obtidos por meio da análise da superfície de corpos de prova da amostra Zpex, lixados e polidos, sinterizados em diferentes temperaturas.

Figura 39 – Difratogramas de raios X dos corpos de prova Zpex Yellow sinterizados em diferentes temperaturas: a) 1475°C, b) 1500°C, c) 1550°C e d) 1600°C.



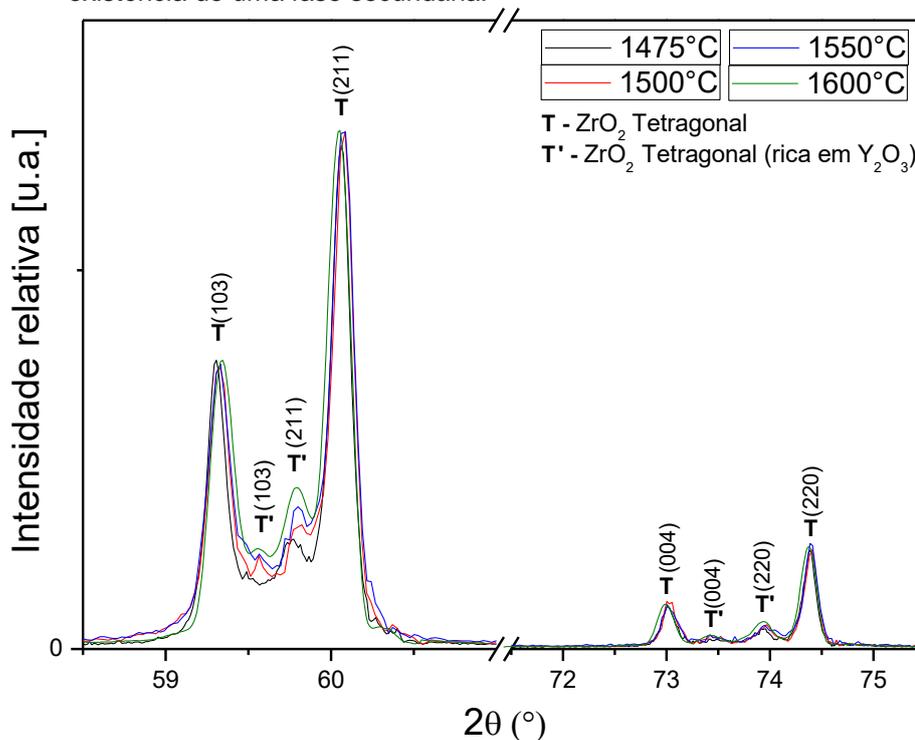
Fonte: O próprio autor.

A natureza metaestável da fase ZrO_2 -Tetragonal impossibilita que processos de fragmentação sejam empregues para o adequado condicionamento dos corpos de prova a difração de raios X, sem alterar a composição cristalográfica dos mesmos. Contudo, embora tenham sido utilizados corpos de prova lixados e polidos ao invés de pós, não foram identificados planos de orientação preferencial durante a comparação dos difratogramas obtidos com as fichas catalográficas

Sobre uma análise qualitativa, todas as amostras Zpex apresentaram picos de fase ZrO_2 -Tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) como fase majoritária. Embora o diagrama de fases apresentado por Scott (1975) proponha a existência de uma fase ZrO_2 -Cúbica (grupo espacial $Fm\bar{3}m$), nenhum traço desta fase pode ser encontrado nos difratogramas analisados.

Por outro lado, evidências de uma fase secundária foram observadas, vide Figura 40. Os picos referentes a esta fase foram identificados e adequadamente refinados como sendo referentes a uma fase ZrO_2 -Tetragonal (grupo espacial $P4_2/nmc$) com parâmetros de rede expressivamente diferentes dos detectados para a fase principal, relação $c/a\sqrt{2} \approx 1,005$, que apontam para um célula unitária mais estável, com parâmetros próximos aos descritos para a fase ZrO_2 -Cúbica.

Figura 40 – Regiões dos difratogramas dos corpos de prova Zpex Yellow que apontam para a existência de uma fase secundária.



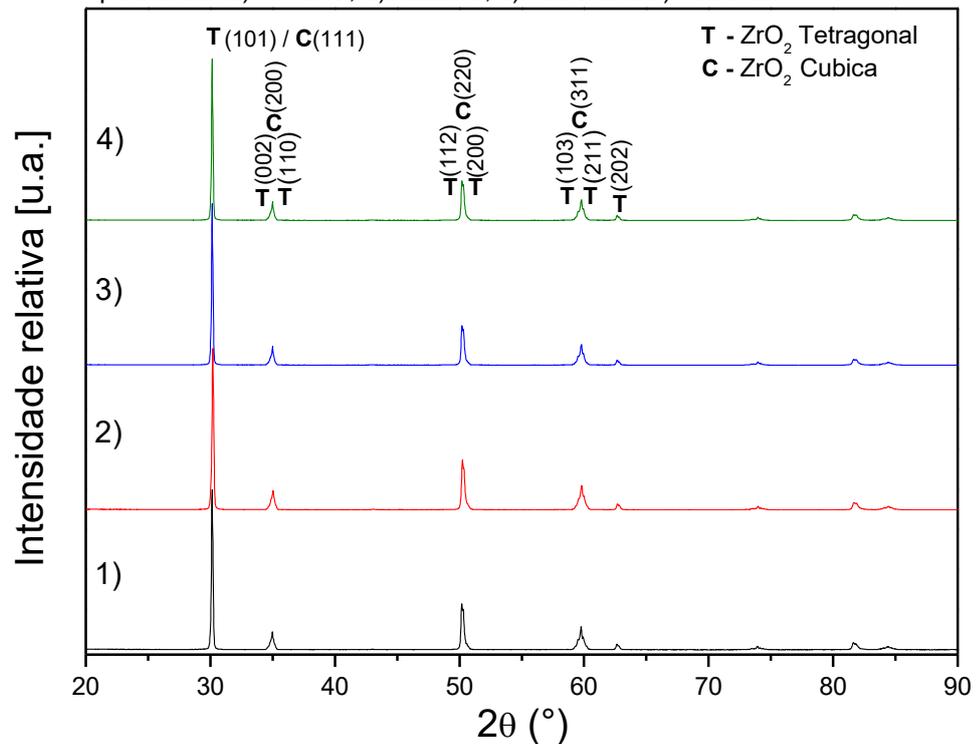
Fonte: O próprio autor.

Dados semelhantes a estes são reportados na literatura (KROGSTAD *et al.*, 2011; LIPKIN *et al.*, 2012; KROGSTAD *et al.*, 2014), sendo a fase secundária descrita como uma fase ZrO_2 -Tetragonal” que, embora seja coerente com o grupo espacial $P4_2/nmc$, exibe uma sub-rede catiônica da fluorita pouco deformada, com os átomos de oxigênio deslocados ao longo do eixo “c” e não em suas posições preferenciais da estrutura fluorita.

Lipkin 2012 e Krogstad *et al.*, 2014 estudaram a existência da fase ZrO_2 -Tetragonal” por meio de difrações de raios X de alta temperatura e alta resolução (radiação síncrotron) e argumentaram que a fase é fruto de regiões com alta saturação de Y_2O_3 , mas que ainda não apresentam estabilidade para manter a estrutura fluorita, característica da fase ZrO_2 -Cúbica, durante o processo de resfriamento, fazendo com que a fase apresente tetragonalidade próxima a da fase ZrO_2 -Cúbica mas ao mesmo tempo tenha uma concentração de Y_2O_3 inferior a esperada para a fase ZrO_2 -Cúbica.

A Figura 41 apresenta os difratogramas obtidos para os corpos de prova Smile Yellow, por meio de medidas realizadas sobre as mesmas condições empregues na análise dos corpos de prova Zpex Yellow.

Figura 41 - Difratogramas de raios X dos corpos de prova Smile Yellow sinterizados em diferentes temperaturas: a) 1475°C, b) 1500°C, c) 1550°C e d) 1600°C.

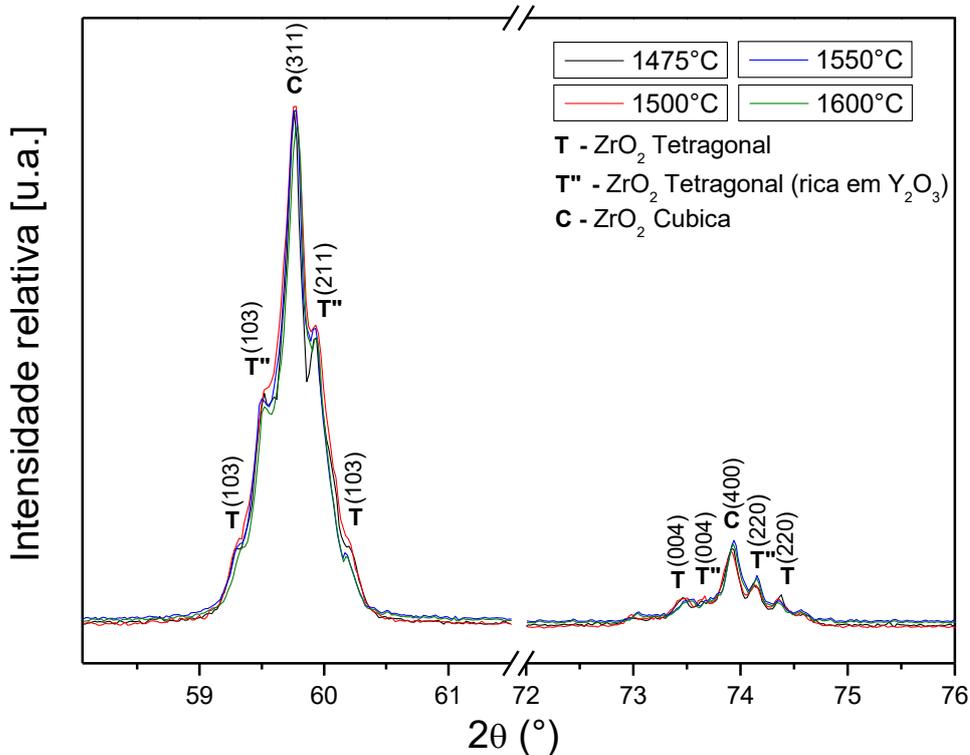


Fonte: O próprio autor.

Embora o diagrama de fases aponte que a composição estudada, em toda amplitude de temperatura selecionada para os tratamentos térmicos, se encontra em uma região bifásica, os dados analisados apontam para um sistema de três fases. Qualitativamente é possível inferir que a fase ZrO_2 -Cúbica é majoritária, e que esta coexiste com uma fase ZrO_2 -Tetragonal", de baixa tetragonalidade, semelhante a identificada nos pós Zpex, e uma fase ZrO_2 -Tetragonal.

A Figura 42 elucida que embora as fases possuam planos em posições 2θ muito próximas, em algumas regiões, os picos não se encontravam totalmente convoluídos, permitindo uma identificação precisa da posição dos picos e a relação entre os parâmetros de rede das fases.

Figura 42 - Regiões dos difratogramas dos corpos de prova Smile Yellow que apontam para a coexistência de três fases.



Fonte: O próprio autor.

Com o intuito de promover uma análise quantitativa, os difratogramas foram processados pelo método de Rietveld. O método de Rietveld utiliza parâmetros de qualidade do ajuste (χ^2), para definir a qualidade dos refinamentos, onde, quanto mais próximo de 1 for o χ^2 melhor é o ajuste (TOBY, 2006). As Tabelas 6 e 7 apresentam os resultados refinados com auxílio da metodologia de Rietveld e corrigidos segundo os dados publicados por Kogstad *et al.* (2011).

Tabela 6 - Parâmetros cristalográficos das amostras Zpex Yellow determinados com auxílio da metodologia proposta por Krogstad et al.

Parâmetro	Zpex Yellow 1475°C	Zpex Yellow 1500°C	Zpex Yellow 1550°C	Zpex Yellow 1600°C
ZrO₂-Tetragonal (ZrO₂-T)	a = 3,605 Å	a = 3,603 Å	a = 3,603 Å	a = 3,603 Å
Grupo espacial	c = 5,179 Å	c = 5,178 Å	c = 5,178 Å	c = 5,179 Å
P4 ₂ /nmc	V = 67,300 Å ³	V = 67,237 Å ³	V = 67,222 Å ³	V = 67,222 Å ³
Tetragonalidade (c/a√2)	1,016	1,016	1,016	1,016
Y₂O₃ na fase ZrO₂-T (% mol)	2,43	2,35	2,31	2,23
ZrO₂-Tetragonal'' (ZrO₂-T'')	a = 3,621 Å	a = 3,628 Å	a = 3,622 Å	a = 3,624 Å
(Rica em ítria)	c = 5,153 Å	c = 5,160 Å	c = 5,151 Å	c = 5,153 Å
Grupo espacial	V = 67,583 Å ³	V = 67,918 Å ³	V = 67,575 Å ³	V = 67,676 Å ³
P4 ₂ /nmc				
Tetragonalidade (c/a√2)	1,006	1,006	1,006	1,005
Y₂O₃ na fase ZrO₂-T'' (% mol)	5,66	5,81	5,84	5,89
Composição de fases (%p)	82,37% ZrO ₂ -T 17,63% ZrO ₂ -T''	81,25% ZrO ₂ -T 18,75% ZrO ₂ -T''	80,54% ZrO ₂ -T 19,46% ZrO ₂ -T''	79,05% ZrO ₂ -T 20,95% ZrO ₂ -T''
χ²	2,94	3,46	2,73	2,87

Fonte: O próprio autor

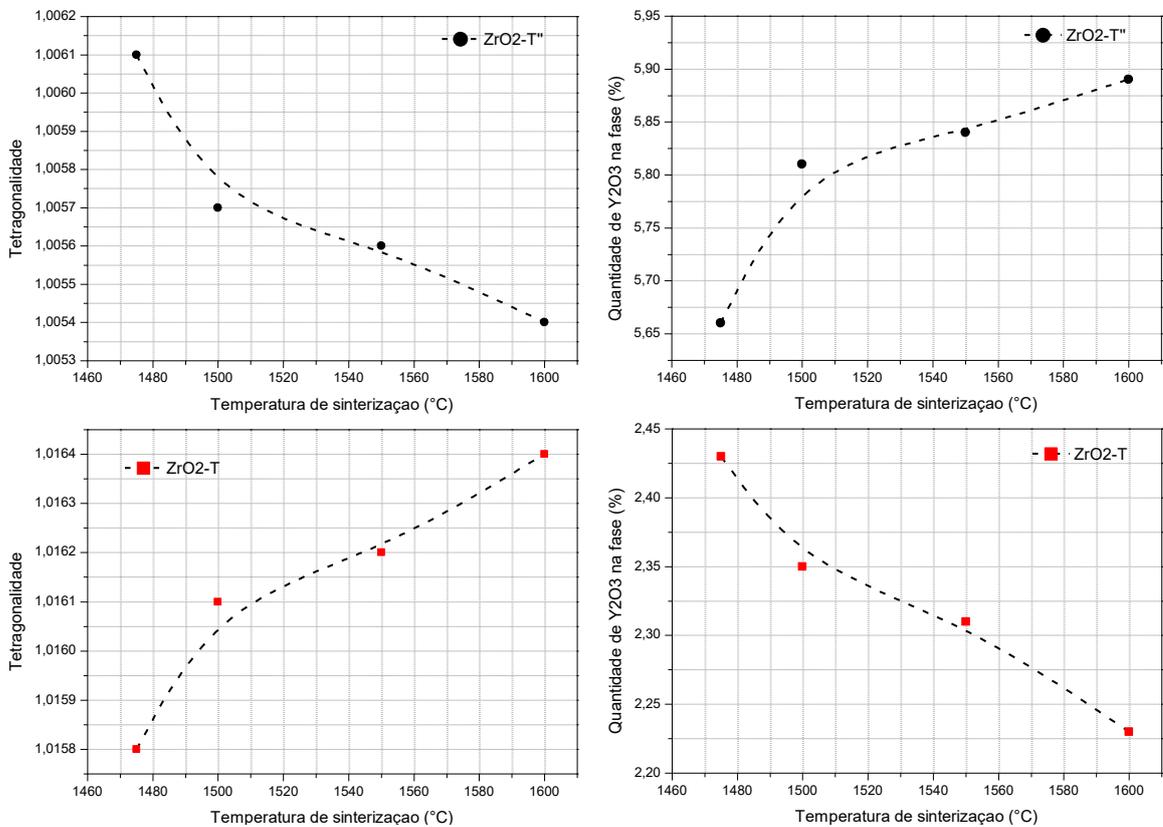
Tabela 7 - Parâmetros cristalográficos das amostras Smile Yellow determinados com auxílio da metodologia proposta por Krogstad et al.

Parâmetro	Smile Yellow 1475°C	Smile Yellow 1500°C	Smile Yellow 1550°C	Smile Yellow 1600°C
ZrO₂-Tetragonal (ZrO₂-T)	a = 3,604 Å	a = 3,605 Å	a = 3,606 Å	a = 3,606 Å
Grupo espacial	c = 5,180 Å	c = 5,180 Å	c = 5,180 Å	c = 5,180 Å
P4 ₂ /nmc	V = 67,332 Å ³	V = 67,349 Å ³	V = 67,357 Å ³	V = 67,357 Å ³
Tetragonalidade (c/a√2)	1,016	1,016	1,016	1,016
Y₂O₃ na fase ZrO₂-T (% mol)	2,26	2,36	2,45	2,48
ZrO₂-Tetragonal'' (ZrO₂-T'')	a = 3,626 Å	a = 3,624 Å	a = 3,624 Å	a = 3,624 Å
(Rica em ítria)	c = 5,153 Å	c = 5,152 Å	c = 5,154 Å	c = 5,155 Å
Grupo espacial	V = 67,758 Å ³	V = 67,656 Å ³	V = 67,689 Å ³	V = 67,711 Å ³
P4 ₂ /nmc				
Tetragonalidade (c/a√2)	1,005	1,005	1,006	1,006
Y₂O₃ na fase ZrO₂-T'' (% mol)	6,10	5,94	5,83	5,79
ZrO₂-Tetragonal (ZrO₂-C)	a = 5,139 Å	a = 5,139 Å	a = 5,138 Å	a = 5,137 Å
Grupo espacial	V = 135,745 Å ³	V = 135,718 Å ³	V = 135,622 Å ³	V = 135,559 Å ³
P4 ₂ /nmc				
Y₂O₃ na fase ZrO₂-C (% mol)	7,05	6,92	6,53	6,27
Composição de fases (%p)	31% ZrO ₂ -T 24 % ZrO ₂ -T'' 45% ZrO ₂ -C	30,1% ZrO ₂ -T 23,9 % ZrO ₂ -T'' 46% ZrO ₂ -C	27,8% ZrO ₂ -T 26% ZrO ₂ -T'' 46,2% ZrO ₂ -C	27,2% ZrO ₂ -T 25,7% ZrO ₂ -T'' 47,1% ZrO ₂ -C
χ²	2,42	3,31	2,57	2,46

Fonte: O próprio autor.

A análise quantitativa das amostras Zpex Yellow aponta para uma redução do percentual de Y_2O_3 em solução na fase ZrO_2 -Tetragonal consoante a temperatura de sinterização é elevada, estes dados são condizentes com o mecanismo de Transformação de Fase Induzida por Segregação de Contornos de Grão (GBSIPT) proposto por Matsui *et al.* (2003). Este fenômeno também é acompanhado por um aumento da tetragonalidade, razão $c/a\sqrt{2}$, da fase ZrO_2 -Tetragonal, devido a concomitante incorporação de vacâncias aniônicas, e uma redução da tetragonalidade da ZrO_2 -Tetragonal", como indicado na Figura 43.

Figura 43 – Variação da saturação de Y_2O_3 e da tetragonalidade das fases analisadas em função da temperatura de sinterização das amostras Zpex.

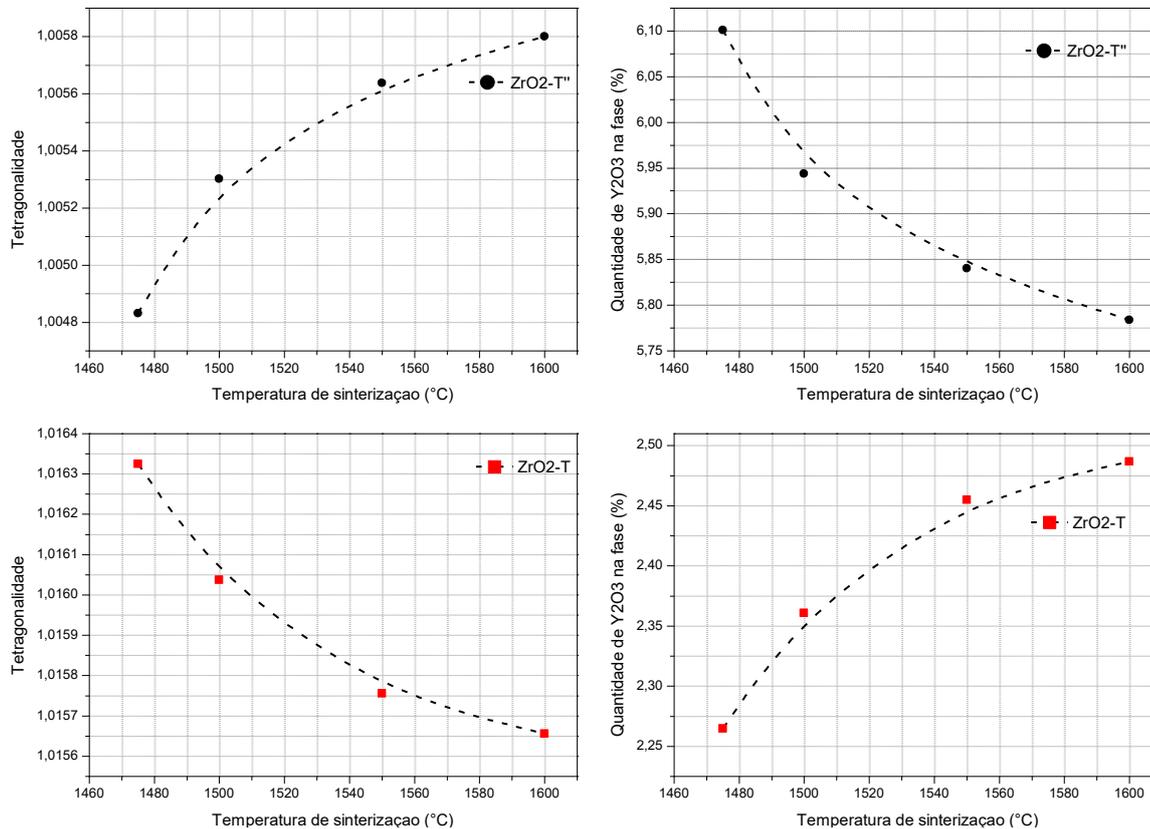


Fonte: O próprio autor.

Por outro lado, as amostras Smile, Figura 44, apresentaram um comportamento diferente do identificado para as amostras Zpex: As fases ricas em Y_2O_3 , ZrO_2 -Cúbica e ZrO_2 -Tetragonal", sofreram alguma redução do percentual de Y_2O_3 em função do aumento da temperatura de sinterização, não sendo identificada uma tendência a estabilização dentro dos limites analisados, com uma fração em solução ligeiramente superior a 5,8% mol nas amostras sinterizadas a 1600°C.

Por consequência a fase ZrO_2 -Tetragonal apresentou um ligeiro aumento do percentual de Y_2O_3 em solução, para valores próximos aos propostos por Scott (1975) para a estabilização desta fase, como indica a Figura 44.

Figura 44 – Variação da saturação de Y_2O_3 e da tetragonalidade das fases tetragonais analisadas em função da temperatura de sinterização das amostras Smile.

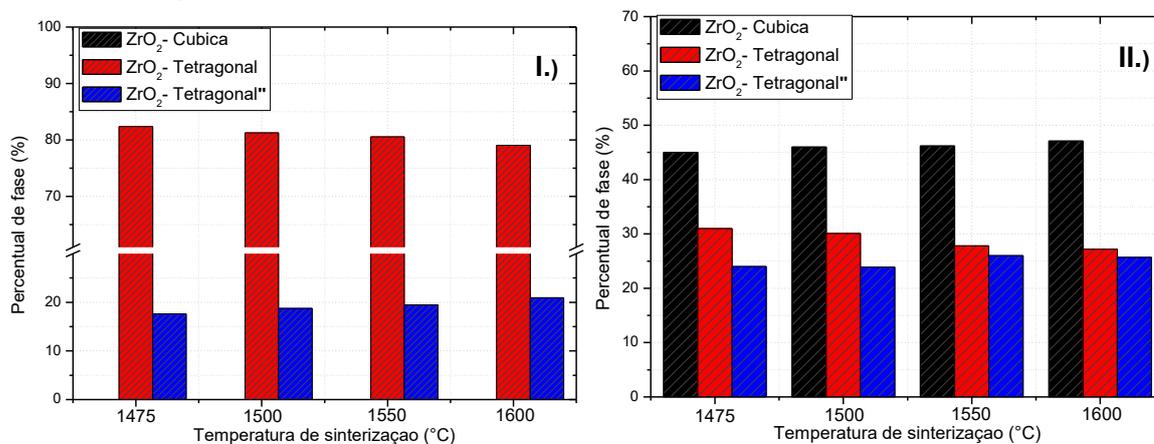


Fonte: O próprio autor.

Viazzi *et al.* (2008) estudaram composições de zircônia dopadas com diferentes teores de Y_2O_3 , definindo empiricamente que o parâmetro de tetragonalidade próximo a 1,011 representam o limiar da transformabilidade da fase ZrO_2 -Tetragonal, sendo considerado que valores cada vez maiores para este parâmetro levariam a uma maior transformabilidade da fase e por consequência a melhores propriedades mecânicas.

Contudo, este tipo de fenômeno não pode ser analisado de forma isolada, do ponto de vista da composição de fases. É importante se considerar a variação entre o percentual de fase transformável, ZrO_2 -Tetragonal, frente as fases não transformáveis, ZrO_2 -Tetragonal'' e ZrO_2 -Cúbica, consoante ao aumento da temperatura de sinterização, conforme ilustra a Figura 45.

Figura 45 – Variação da saturação de Y_2O_3 nas fases analisadas, e dos parâmetros de tetragonalidade, em função da temperatura de sinterização: I.) Zpex Yellow e II.) Smile Yellow.



Fonte: O próprio autor.

Os resultados quantitativos apontam para um aumento da fase ZrO₂-Tetragonal** nas amostras Zpex na ordem de 18,8%, entre as temperaturas de tratamento térmico de 1475°C e 1600°C. Já as amostras Smile apresentaram um aumento da ordem de 5,5% na relação entre as fases transformáveis e não transformáveis, contudo, para este grupo a fração de fase ZrO₂-Tetragonal transformável oscilou entre 27 e 31%p apenas, denotando que o mecanismo de transformação martensítica será menos impactante nas propriedades mecânicas das amostras Smile do que nas amostras Zpex.

Embora os dados evidenciem que essa fração de fase ZrO₂-Tetragonal identificada nas amostras Smile apresente tetragonalidade dentro do intervalo considerado como transformável, entre 1,015-1,016, vale frisar que outros fatores, como a microestrutura, nominalmente o tamanho médio dos grãos, afetam a capacidade de transformação e a intensidade da tensão total promovida pelo processo de transformação martensítica autocatalítica na região proximal a trinca.

Em paralelo, as equações levantadas na revisão bibliográfica deste trabalho, que propõem uma quantificação do ganho de propriedades mecânicas relativo à transformação martensítica, levam em consideração a fração de fase transformada como um fator multiplicador, vide equações (14) e (16), e a fração de fase ZrO₂-Tetragonal identificada nas amostras Smile oscila na ordem de apenas 20 %p.

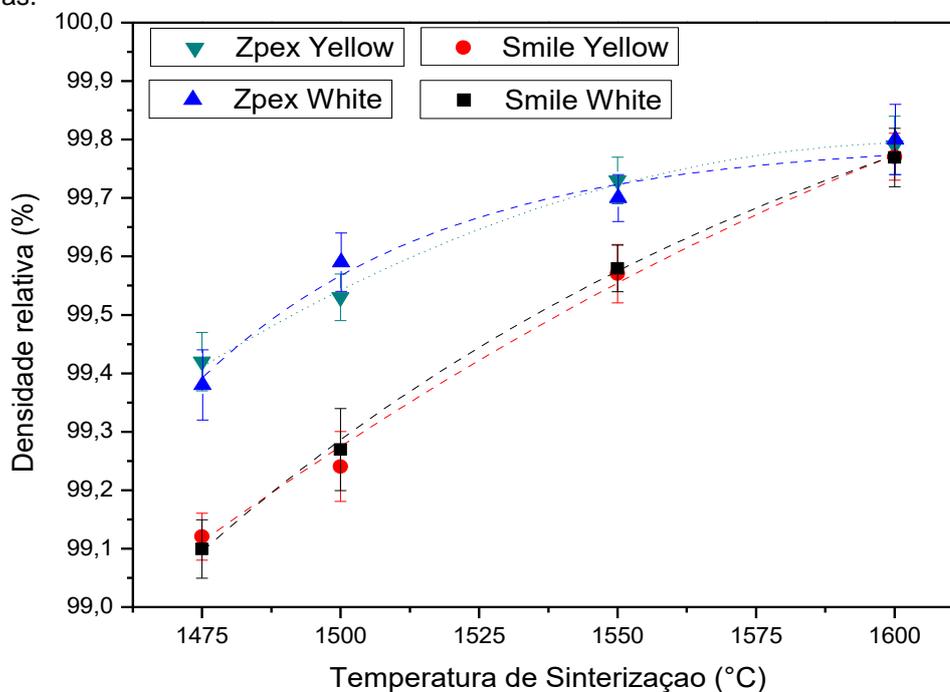
Desta forma, mesmo que se considere uma microestrutura totalmente homogênea, torna-se questionável se o campo compressivo promovido pela

transformação martensítica de grãos isolados será efetivo na redução da propagação de uma trinca.

5.3 DENSIDADE RELATIVA

Os valores medidos para densidade relativa nas amostras de Zpex e Smile, sinterizadas em diferentes condições, são apresentados na Figura 46 em função da temperatura de sinterização, considerando patamar de isoterma de 2 horas em todas as condições de sinterização estudadas.

Figura 46 – Densidade relativa das amostras Zpex e Smile após a sinterização em diferentes temperaturas.



Fonte: O próprio autor.

Todas as amostras analisadas apresentaram densidade relativa superior a 99%, indicando que todos os ciclos de sinterização foram eficazes na densificação dos corpos de prova e que a porosidade residual é relativamente baixa para todas as condições analisadas.

O efeito do óxido de ferro (Fe_2O_3) na densificação e crescimento de grão de zircônias estabilizadas com ítria (YSZ) tem sido debatido na literatura (VERKERK *et al.*, 1982; HARTMANOVA *et al.*, 1994; DONG *et al.*, 2009; GUO e XIAO, 2012;).

Verkerk *et al.* (1982) identificou uma redução do tamanho médio de grão associada ao aumento da densidade final de amostras dopadas com Fe_2O_3 , os

autores atribuíram este comportamento ao mecanismo de difusão de impurezas para o contorno de grão, inferindo que esta saturação das regiões de contorno dificultaria o crescimento dos grãos, contudo, nenhuma evidência desta segregação pode ser comprovada.

Já Dong et al. (2009) identificou um comportamento completamente oposto ao relato anterior, o grupo constatou um aumento na taxa de crescimento de grão, sugerindo que o efeito foi promovido por uma possível redução na energia de ativação, contudo, nenhuma evidência consistente foi apresentada para sustentar a argumentação.

Uma das colaborações mais recentes ao tema foi feita por Guo e Xiao (2012), os autores não detectaram nenhuma variação, estatisticamente relevante, dos valores medidos para densidade relativa de zircônias dopadas com 3 ou 8% mol de Y_2O_3 frente a dopagem com até 2% mol de Fe_2O_3 . Os dados reportados por estes autores estão em concordância com os resultados medidos na presente dissertação, onde a quantidade máxima de Fe_2O_3 adicionada foi de 0,15% mol, reiterando que dentro dos limites da análise desta dissertação não foi detectada nenhuma variação efetiva.

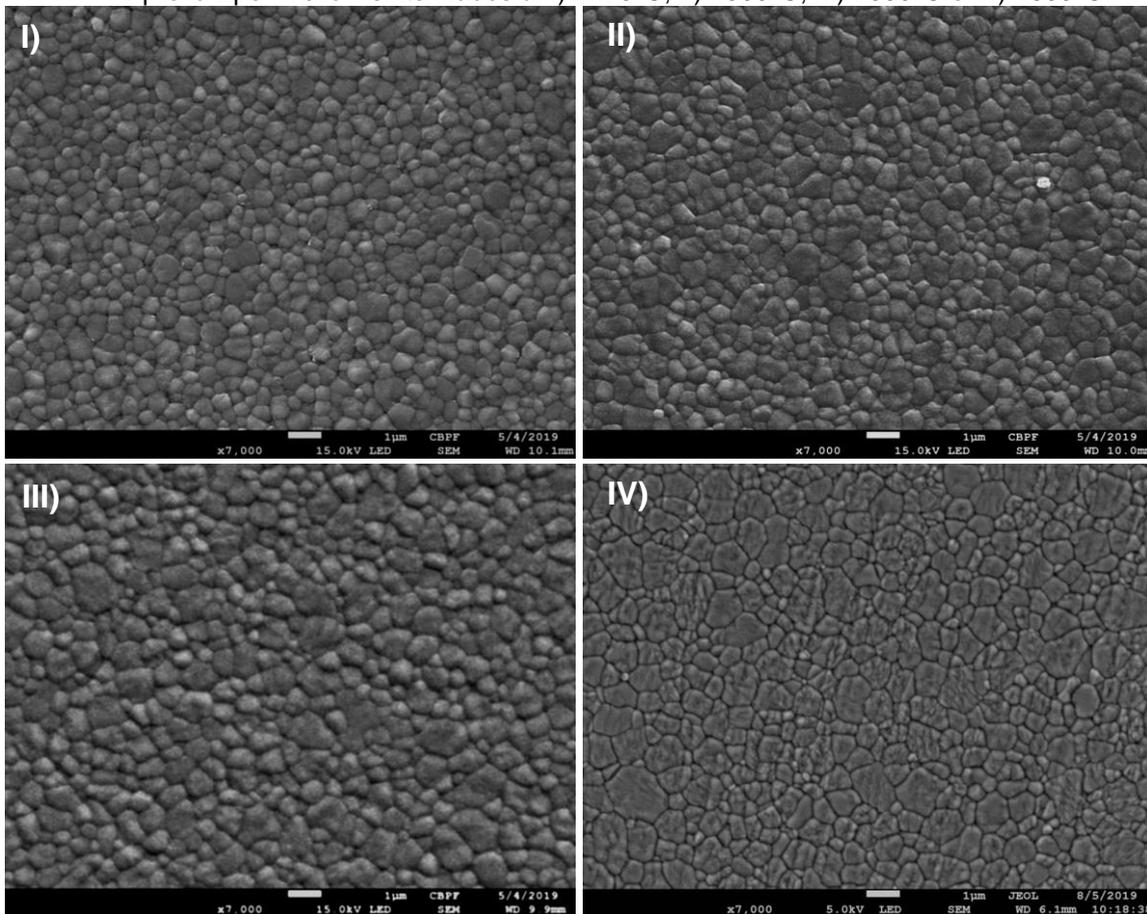
Contudo, para uma adequada discussão das propriedades mecânicas e ópticas, este tema será abordado sobre o ponto de vista microestrutural, visando considerar parâmetros como o tamanho dos poros e se estes são intergranulares ou intragranulares. Estes parâmetros são de especial interesse uma vez que influenciam diretamente na forma como o feixe luminoso irá interagir com a microestrutura afetando a translucidez do material ou mesmo como uma falha tendencialmente ocorrerá, vide a interpretação de defeitos como vazios como sendo associados a um tamanho crítico de falha.

5.4 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

Durante a análise microestrutural foram obtidas micrografias em diferentes ampliações, para determinação da homogeneidade dos corpos de prova, identificação de porosidade residual e para medida do tamanho dos grãos. Durante o processo de análise foi possível constatar que a metodologia de preparo das amostras, com o ciclo de ataque térmico proposto, foi satisfatória para a revelação dos contornos dos grãos, como ilustrado na Figura 47 que

apresenta as micrografias obtidas para os corpos de prova Zpex Yellow sinterizados em diferentes temperaturas.

Figura 47 – Micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos corpos de prova Zpex Yellow sinterizados à: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C e IV) 1600°C.



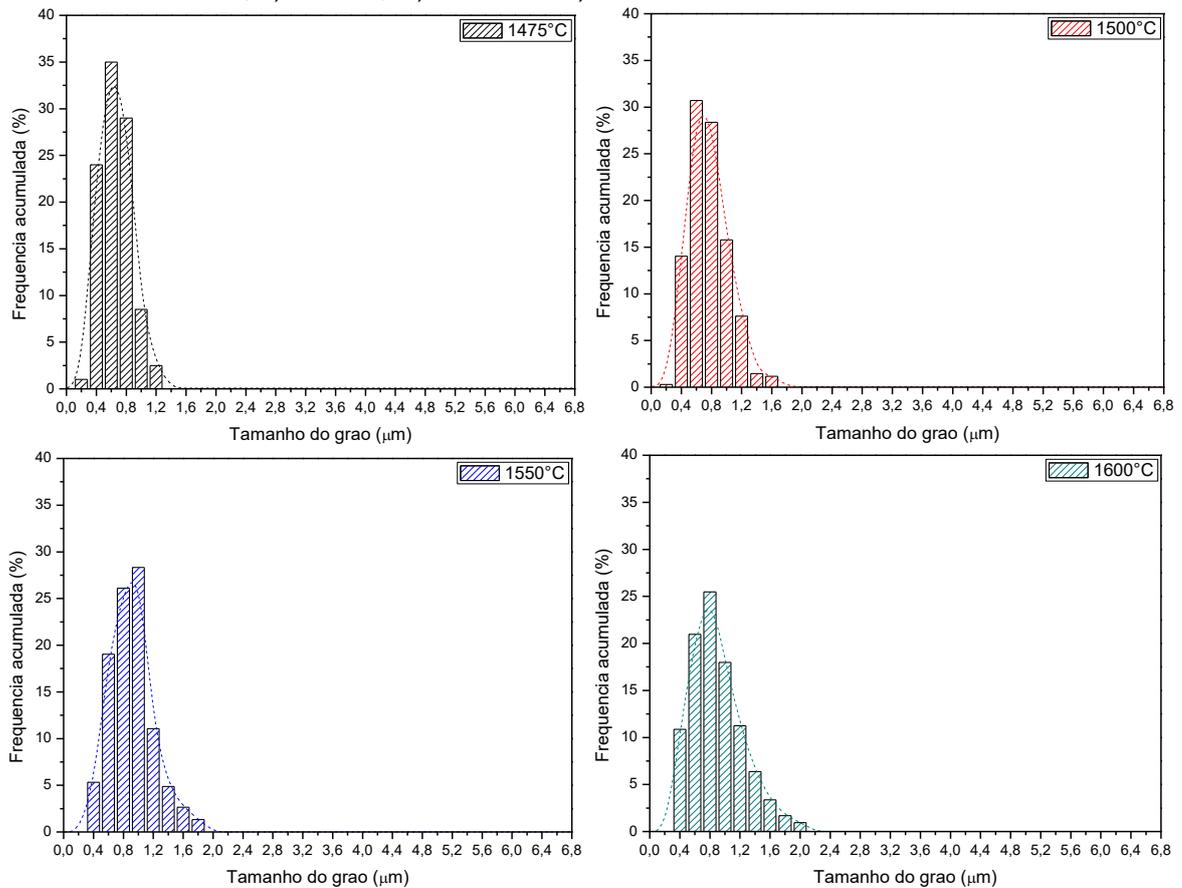
Fonte: O próprio autor.

Uma análise qualitativa dos corpos de prova avaliados para a amostra Zpex apontam para uma microestrutura coesa de grãos majoritariamente equiaxiais e com uma distribuição de tamanhos concentrada em intervalos curtos e característicos, independente da temperatura de sinterização analisada.

É possível observar uma tendência, natural, ao aumento do tamanho médio dos grãos, embora esta tendência seja sutil entre os intervalos analisados. Também foram detectadas evidências de porosidade residual dentre as micrografias analisadas, em condição intergranular, porém estes casos serão convenientemente discutidos na seção 5.6.1 desta dissertação.

A Figura 48 apresenta os resultados quantitativos para a análise da distribuição dos tamanhos de grão, das amostras Zpex Yellow sinterizadas sobre diferentes temperaturas.

Figura 48 – Curvas de distribuição de tamanho de grão para as amostras Zpex sinterizadas a: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C e IV) 1600°C.



Fonte: O próprio autor.

Para todas as condições de sinterização analisadas a distribuição dos tamanhos dos grãos apresentou perfil monomodal com um discreto deslocamento da moda para maiores tamanhos médios dos grãos, de acordo com o aumento da temperatura de sinterização.

Alguns autores (WANG *et al.*, 1989; RUIZ e READEY, 1996; BASU *et al.*, 2004; XUE *et al.*; 2012) analisaram a relação entre o aumento do tamanho médio dos grãos e a estabilidade da fase ZrO_2 -Tetragonal, por meio do efeito da variação deste parâmetro no tamanho da zona transformada e nas propriedades mecânicas da Y-TZP.

Neste sentido, Wang *et al.* (1989) reportaram resultados próximos aos posteriormente apresentados por Zhang (2014) e Shahmiri *et al.* (2018), seção 3.2.3, para o tamanho crítico de grão, concluindo que amostras com tamanho médio de grão superior a 1,37 μm apresentaram redução de cerca de 11% em tenacidade à fratura e 23,5% em resistência à flexão. Já Xue *et al.* (2012) analisaram exclusivamente microestruturas submicrométricas, reportando que

amostras com tamanho médio de grão de 0,1 até 0,4 μm não apresentaram variação, perceptíveis ante ao limite de detecção das técnicas utilizadas, de tenacidade à fratura em função de variações no tamanho de grão.

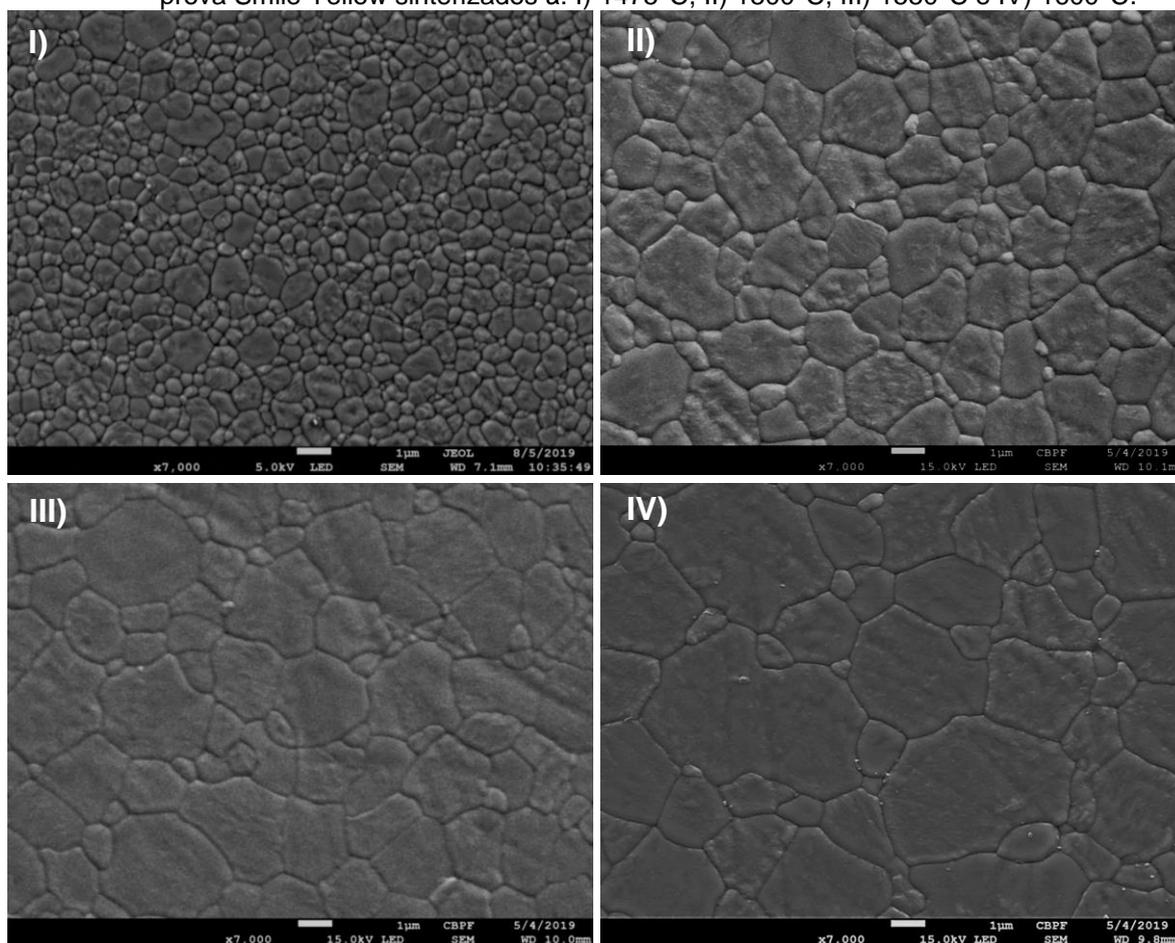
Basu *et al.* (2004) propõem que o aumento do tamanho de grão pode ser diretamente associado a redução da energia livre no contorno de grão e por consequência a redução da metaestabilidade da fase ZrO_2 -Tetragonal. Para os autores essa mudança na estabilidade da fase faz com que, ao serem expostos a um campo de tensões, mesmo que de pequena intensidade, os grãos se transformem quase que imediatamente e subsequentemente induzam a transformação dos grãos de vizinhos de maneira autocatalítica, onde a transformação de um novo grão passaria a ser ativada pelo campo de tensões propagado por um grão próximo e não necessariamente pelo campo de tensões propagado por uma trinca, resultando na formação de uma zona de transformação maior e mais efetiva.

Ainda assim, a efetiva determinação de um possível raio crítico para a transformação espontânea dos grãos de fase ZrO_2 -Tetragonal é um tema complexo, uma vez que depende de múltiplos fatores, como o tamanho do grão, fração de Y_2O_3 em solução na fase e tensão térmica residual, que tende a ser afetada pelo grau de anisotropia, tetragonalidade, da fase tetragonal ou a existência de fases secundárias. Quantitativamente a literatura aponta para um raio crítico com valores próximos a 1-1,2 μm (WANG *et al.*, 1989; ZHANG, 2014; SHAHMIRI *et al.*, 2018).

Assim, dentro das condições de sinterização analisadas para as amostras Zpex, é esperado que o aumento do tamanho médio dos grãos identificado seja acompanhado por um ganho de propriedades mecânicas, não sendo identificado um ponto de inflexão para a tendência observada, dentro dos limites desta dissertação.

Por outro lado, as micrografias obtidas para os corpos de prova da amostra Smile, Figura 49, apresentaram um expressivo aumento no tamanho dos grãos em função do aumento da temperatura de sinterização. Qualitativamente, nota-se que o crescimento de grão foi expressivamente maior nestes corpos de prova do que nos analisados para a amostra Zpex, como evidenciado ao se comparar os resultados da Figura 48 com a Figura 49.

Figura 49 – Micrografias obtidas por MEV (microscopia eletrônica de varredura) dos corpos de prova Smile Yellow sinterizados à: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C e IV) 1600°C.



Fonte: O próprio autor.

Alguns autores se dedicaram ao estudo da cinética de crescimento de grão da fase cúbica em função do percentual de Y_2O_3 no pó de partida (ALLEMANN *et al.*, 1995; MATSUI *et al.*, 2008). Comparativamente, os autores mediram um crescimento de grão cerca de trinta vezes maior para a fase ZrO_2 -Cúbica do que para a fase ZrO_2 -Tetragonal, observando ainda uma forte correlação entre os parâmetros analisados, quando os pós de partida foram supersaturados com Y_2O_3 o crescimento da fase ZrO_2 -Cúbica chegou a ser 250 vezes maior do que na fase ZrO_2 -Tetragonal.

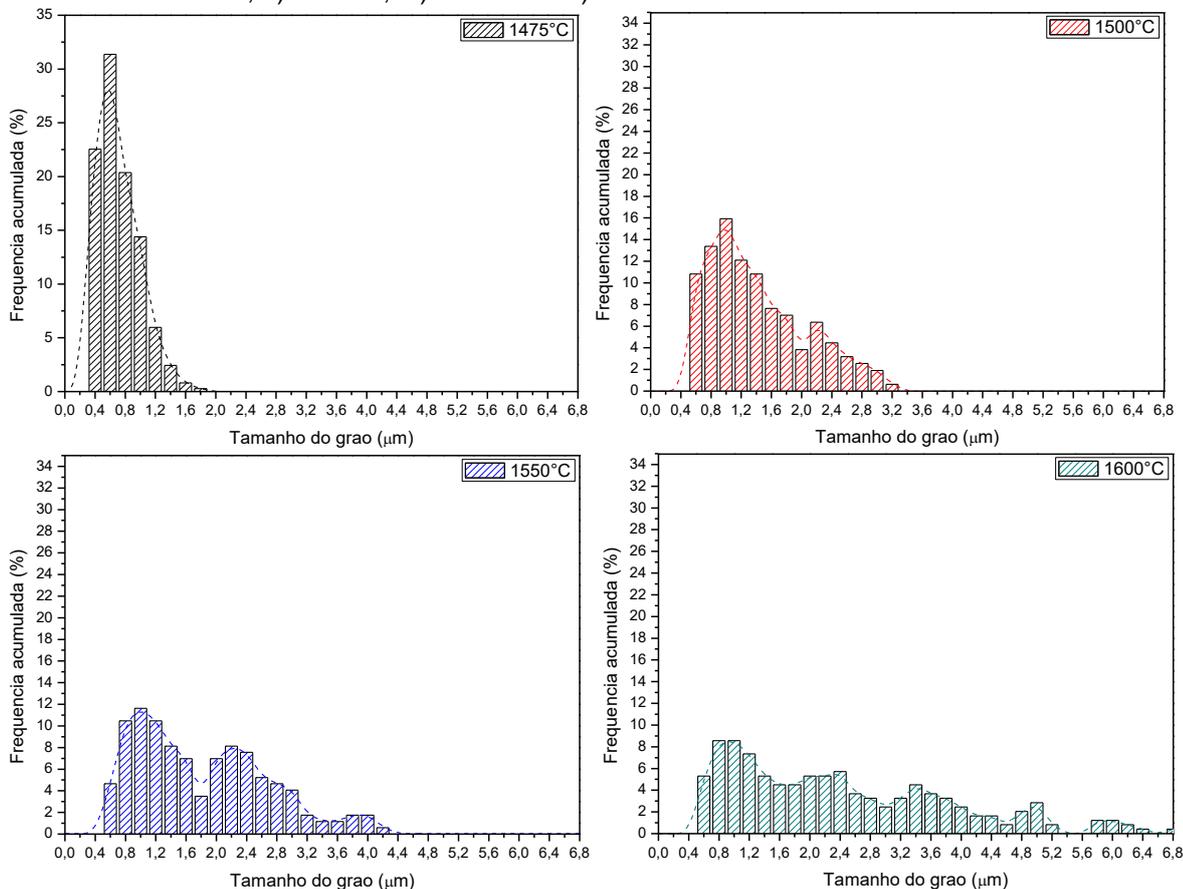
Na presente dissertação, as micrografias analisadas apontam ainda para uma microestrutura coesa de grãos majoritariamente equiaxiais com uma distribuição estreita de tamanhos para as amostras sinterizadas a 1475°C. Contudo, as amostras sinterizadas em temperaturas superiores a 1500°C apresentaram uma microestrutura duplex composta por uma população majoritária de grãos

expressivamente maiores e uma fase secundária, de tamanho médio sensivelmente menor, distribuída de modo uniforme entre a fase primária.

Matsui *et al.* (2017) propõem que a precipitação de uma fase secundária ZrO_2 -Cúbica, rica em Y_2O_3 , em uma matriz de ZrO_2 -Tetragonal, com composição nominal de 3% mol Y_2O_3 , se dá pelo mecanismo descrito por ele como GBSIPT, vide item 3.2.2. A teoria de arrasto de solutos é considerada como a força motriz deste mecanismo, uma vez que a difusão de Y_2O_3 para o contorno de grão, interfacial a dois grãos tetragonais, leva a saturação desta região e a nucleação de uma fase rica em Y_2O_3 , que passa a apresentar uma estrutura cristalina cada vez mais estável, redução da tetragonalidade, até a estrutura cristalina do fluoreto de lítio, ZrO_2 -Cúbica.

Tendo em vista que a cinética de crescimento de grão aumenta consoante ao aumento da fração de Y_2O_3 (ALLEMANN *et al.*, 1995; MATSUI *et al.*, 2008) é admissível que as amostras Smile apresentem um tamanho médio de grão maior do que as amostras Zpex, como elucidado em análise quantitativa na Figura 50.

Figura 50 – Curvas de distribuição de tamanho de grão para as amostras Smile sinterizadas a: I) 1475°C, II) 1500°C, III) 1550°C e IV) 1600°C.



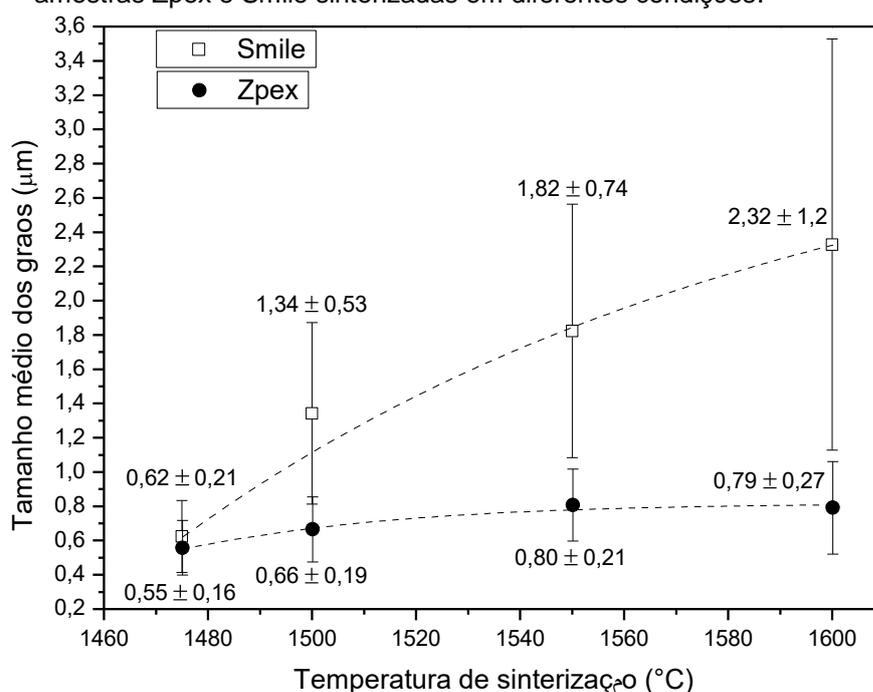
Fonte: O próprio autor.

A amostra sinterizada a 1475°C apresentou perfil de distribuição monomodal com uma concentração de grãos inferior a 1 μm . Já as amostras sinterizadas em temperaturas equivalentes ou superiores a 1500°C apresentaram um aumento do tamanho médio, acompanhado de um espalhamento de tamanhos, surgimento de novas modas, consoante à temperatura de sinterização foi elevada.

Esse comportamento é associado à difusividade da ítria para os contornos de grão e a variação entre os coeficientes de crescimento de grão das fases, que tendem a promover um aumento da área dos grãos referentes à fase rica em Y_2O_3 em detrimento dos grãos de fase pobre em Y_2O_3 .

A Figura 51 apresenta os tamanhos médios de grão, e os desvios padrão, para as amostras de ambas as composições analisadas.

Figura 51 – Tamanho médio dos grãos em função da temperatura de sinterização para as amostras Zpex e Smile sinterizadas em diferentes condições.



Fonte: O próprio autor.

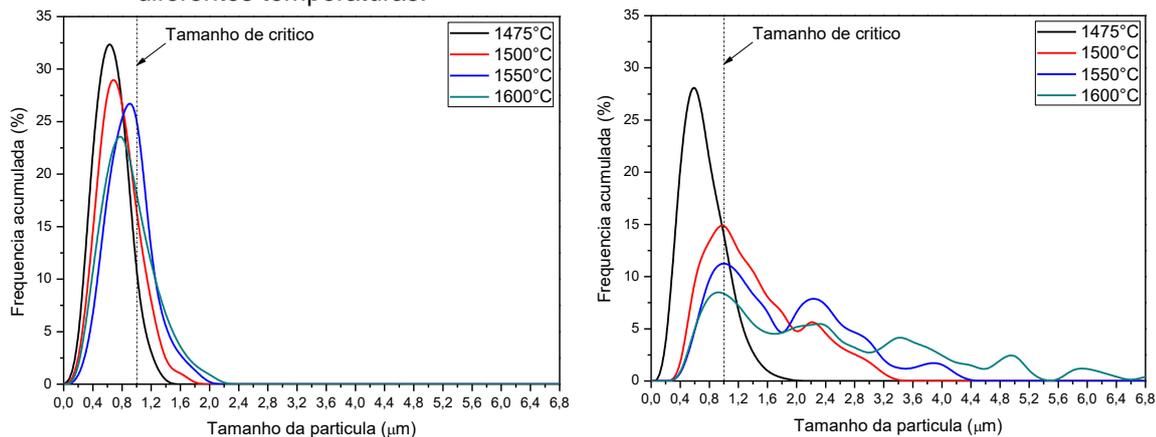
As amostras cerâmicas obtidas a partir do pó Zpex sinterizadas a 1550°C e 1600°C apresentaram tamanhos médios de grão muito próximos, indicando que a difusividade relacionada às temperaturas consideradas não proporcionaram cinéticas de cristalização significativamente diferentes, sendo necessários patamares mais longos ou temperaturas de sinterização maiores para modificar de forma expressiva a microestrutura do material. Já as amostras Smile apresentaram um crescimento constante para todas as temperaturas de

sinterização analisadas, associado a um espalhamento do resultado demonstrado por desvios padrão, de valores crescentes em face das diferentes temperaturas de sinterização.

Há de se considerar que as microestruturas analisadas são compostas por um sistema bifásico, onde, tomando por base a literatura, a fase pobre em Y_2O_3 possui um tamanho crítico de grão no qual a fase tetragonal passa por uma transformação martensítica espontânea, sendo o tamanho crítico de grão fortemente influenciado pela quantidade de Y_2O_3 em solução na fase.

A Figura 52 apresenta as curvas de distribuição de tamanho de grão para as amostras Zpex e Smile, associadas ao tamanho do raio crítico proposto por Zhang (2014).

Figura 52 – Tamanho médio de grão para as amostras Zpex (I.) e Smile (II.) sinterizadas em diferentes temperaturas.



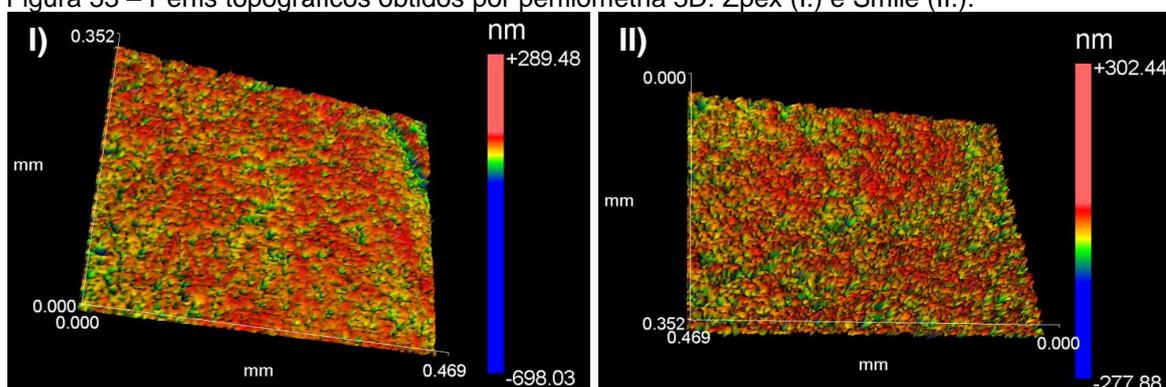
Fonte: O próprio autor.

Tomando por base o conceito do tamanho de raio crítico proposto por Zhang (2014) é esperado que nem todos os grãos inferiores a este valor sejam necessariamente de uma fase pobre em Y_2O_3 , contudo, certamente, toda a população de grãos acima deste valor é composta por uma fase rica em Y_2O_3 . Havendo de se considerar também a difusividade necessária ao crescimento de grão da fase rica em Y_2O_3 , sendo esperado que este modelo só apresente resultados minimamente convergentes para condições de sinterização nas quais a cinética de crescimento de grão esteja acima de um dado limite, ainda não estabelecida.

5.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As caracterizações mecânicas promovidas neste trabalho foram em sua maioria realizadas em superfícies polidas, as amostras submetidas ao ensaio de tenacidade à fratura, método SEVNB, não foram polidas devido ao tamanho de falha promovido pelo método, cerca de 1 mm, ser expressivamente maior do que qualquer possível falha superficial, sendo os corpos de prova analisados na condição como obtida após a retifica. A Figura 53 apresenta os resultados de perfilometria 3D realizadas em superfícies polidas das amostras Zpex e Smile, sinterizadas a 1500°C por duas horas.

Figura 53 – Perfis topográficos obtidos por perfilometria 3D: Zpex (I.) e Smile (II.).



Fonte: O próprio autor.

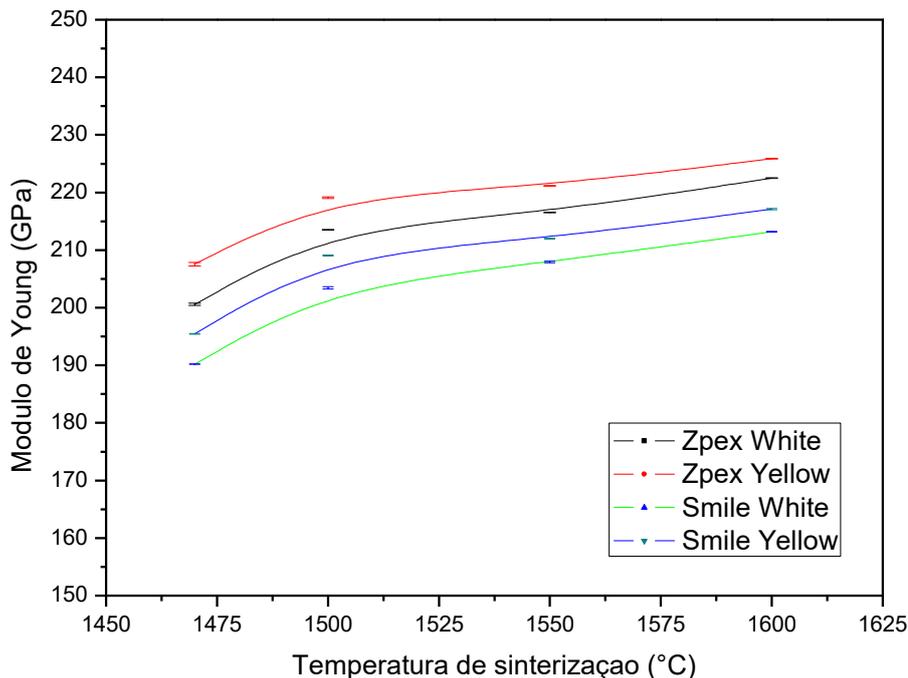
Os valores medidos apontam para superfícies com topografias estatisticamente semelhantes, independente da condição de sinterização analisada. Os valores médios aferidos para o parâmetro Ra, que representa a média aritmética dos picos e vales, foram de 0,026 μm para as amostras Zpex e 0,022 μm para as amostras Smile, com variações máximas de pico e vale de +298 nm/ -698 nm para as amostras Zpex e +302 nm/ -278 nm para as amostras Smile.

Os resultados medidos indicam que o processo de lixamento e polimento foi efetivo para indução de superfícies planas com rugosidade semelhante para as amostras produzidas com qualquer um dos pós de partida analisados. Desta forma é possível afirmar que o parâmetro de rugosidade foi controlado de forma a minimizar seu impacto nas propriedades medidas ao longo desta dissertação. A seguir, nos itens subsequentes, os resultados de propriedades mecânicas são apresentados.

5.5.1 Módulo de elasticidade

Os valores obtidos para o módulo de elasticidade apresentaram uma forte correlação tanto com a temperatura final de sinterização como com a composição química dos pós de partida, seja pela presença de agente colorante (Fe_2O_3) ou o aumento do percentual de agente estabilizante (Y_2O_3), Como pode ser visto na Figura 54.

Figura 54 - Módulo de elasticidade determinado por meio da técnica de excitação por impulso.



Fonte: O próprio autor.

Se avaliado em função da adição de ~0,2%p de Fe_2O_3 na composição química, o módulo de elasticidade apresentou variação na ordem de 2,6% para os corpos de prova de Zpex, enquanto que para os corpos de prova de Smile foram medidas variações na ordem de 4,8%, demonstrando que esta matéria-prima apresenta uma sensibilidade muito maior a adição do óxido de ferro. Por outro lado a mudança da concentração de estabilizante entre os corpos de prova de Zpex (5,3%p Y_2O_3) e Smile (8,7%p Y_2O_3) pode ser associada à variações muito mais expressivas no módulo de elasticidade, na ordem de 7,4%, variação esta que se mantém em todas as temperaturas de sinterização estudadas.

Dentro dos limites de precisão da técnica, foi observado que o parâmetro que mais influenciou na variação do módulo de elasticidade foi a temperatura final de sinterização aplicada. Os resultados apresentaram variação na ordem de 6% em

função da temperatura de sinterização para os corpos de prova de Zpex e variação na ordem de 10% para os corpos de prova de Smile. Este comportamento pode ser associado ao expressivo aumento do tamanho médio de grão, induzido pelo aumento da temperatura de tratamento térmico e, principalmente, a redução da porosidade residual.

A percepção sobre o impacto promovido pela porosidade residual no módulo de elasticidade de materiais cerâmicos é bem sedimentado e descrito na literatura (SPRIGGS, 1961; KOVÁČIK, 1999; ASMANI *et al.*, 2001; YOSHIMURA *et al.*, 2007; MANOYLOV *et al.*, 2013). Resultados como os obtidos na presente dissertação são coerentes com modelos bem testados e aceitos pela comunidade científica, como o proposto por Spriggs (1961), Equação 44, que descreve o impacto da porosidade no módulo de elasticidade como sendo de escala exponencial.

$$E = E_0 e^{-bP} \quad (44)$$

Onde: “E” = módulo de elasticidade de uma amostra policristalina porosa, em GPa; “E₀” = módulo de elasticidade de uma amostra policristalina não porosa, em GPa; “b” = uma constante empírica, adimensional; “P” = porosidade, expressa em termos da fração volumétrica dos poros em relação a fração volumétrica total do corpo de prova.

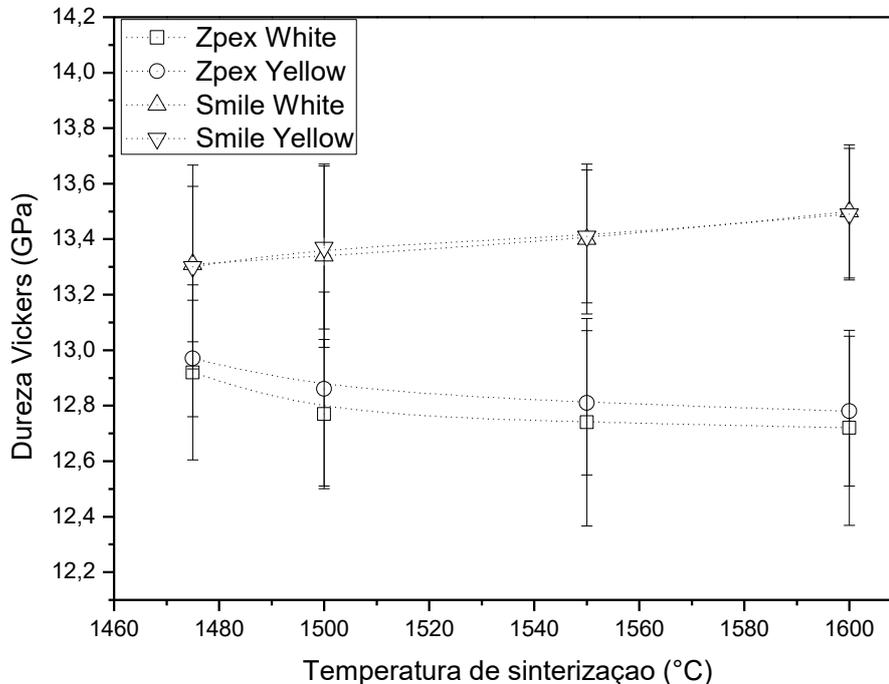
5.5.2 Dureza Vickers

As amostras de Zpex e Smile foram caracterizadas quanto à dureza pela técnica de microdureza Vickers. As medidas foram realizadas ao longo de eixos ortogonais, mapeando todo o comprimento e a largura das amostras, visando avaliar a homogeneidade dos corpos de prova. A figura 55 apresenta os valores médios e desvios padrão de dureza para todas as amostras analisadas.

Os resultados obtidos apontaram para uma discreta redução do valor médio da dureza nos corpos de prova Zpex frente à temperatura de sinterização, enquanto os corpos de prova Smile apresentaram discreto aumento médio da dureza, sobre o mesmo parâmetro de análise, contudo todas as variações observadas encontram-se dentro dos desvios padrões medidos. Assim é possível

propor que, estatisticamente, os materiais não sofreram variações significativas de dureza em função da temperatura de sinterização.

Figura 55 – Resultados de dureza Vickers para os corpos de prova Yellow e White das composições Zpex e Smile.



Fonte: O próprio autor.

Por outro lado, quando avaliados em função do percentual de Y_2O_3 presente no pó de partida, constata-se que para as amostras Smile foram reportados resultados de dureza até 6% maiores, referentes a temperatura de $1600^\circ C$, frente aos resultados medidos para as amostras Zpex. Alguns autores (BASU, 2004; DONG *et al.*, 2009; JIANG, 2011) reportam que a fase ZrO_2 -Cúbica apresenta valores de dureza intrinsecamente maiores do que a fase ZrO_2 -Tetragonal, sugerindo que a diferença identificada entre os materiais analisados está diretamente associada as variações identificadas para a composição cristalográfica.

Kaya (2013) e Kao *et al.* (2018) estudaram o efeito de diferentes percentuais de Fe_2O_3 nas propriedades mecânicas da 3Y-TZP, constatando variações semelhantes as reportadas neste trabalho, contudo, em seus respectivos trabalhos, os autores julgam o comportamento como sendo decorrente da redução da porosidade. Nos dados medidos nesta dissertação, provavelmente devido a boa densificação obtida em todas as condições de sinterização, não se

constata uma forte correlação entre a temperatura de sinterização e a variação da dureza.

5.5.3 Tenacidade à fratura (VIF)

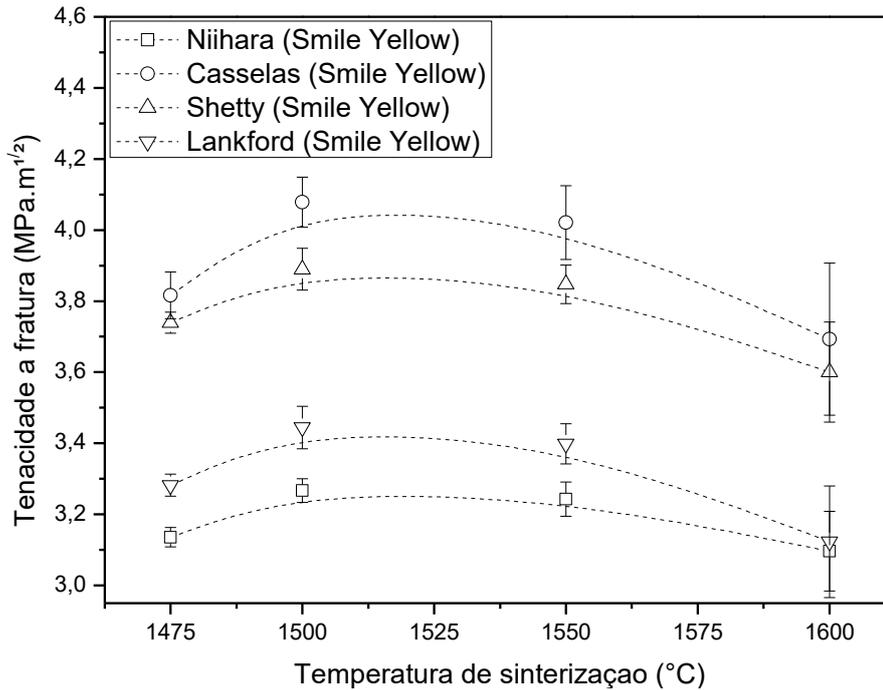
Em caráter preliminar, neste trabalho, corpos de prova referentes às amostras Zpex e Smile, Yellow, foram analisados quanto a tenacidade à fratura, pelo método de indentação Vickers. Embora os métodos de análise da tenacidade à fratura por indentação Vickers (VIF) tenham apresentado baixa confiabilidade devido a algumas limitações da técnica, associadas, entre outras causas, às incertezas promovidas pelos modelos matemáticos utilizados (QUINN 2006; QUINN 2007; ROCHA-RANGEL, 2011), este ainda é um método popular e simples para estimar a tenacidade à fratura em termos comparativos, principalmente no ambiente clínico.

No caso específico das cerâmicas monolíticas baseadas em ZrO_2 , as equações que descrevem a tenacidade à fratura tem sido constantemente revisadas, visando estipular a precisão de cada uma quando comparadas com técnicas normalizadas (HARADA *et al.*, 2013; DOMINGUES *et al.*, 2016; CORIC *et al.*, 2017).

A determinação da tenacidade à fratura para os corpos de prova das amostras Zpex Yellow mostrou-se inviável, ao se utilizar uma carga de indentação de 9,8 N, uma vez que os corpos de prova ensaiados com esta carga de indentação não apresentaram trincas mensuráveis, visíveis, nos vértices das indentações, inviabilizando a determinação da tenacidade à fratura pelo método proposto.

Desta forma, foram realizadas novas indentações com carga superior, de 19,6 N, a utilizada anteriormente, visando aumentar o tamanho das trincas propagadas nos vértices das indentações. A Figura 56 apresenta os valores medidos, obtidos com o auxílio de diferentes equações adotadas na literatura, para a tenacidade a fratura nos corpos de prova de Smile Yellow.

Figura 56 - Resultados de tenacidade à fratura dos corpos de prova Smile Yellow ensaiados pelo método VIF



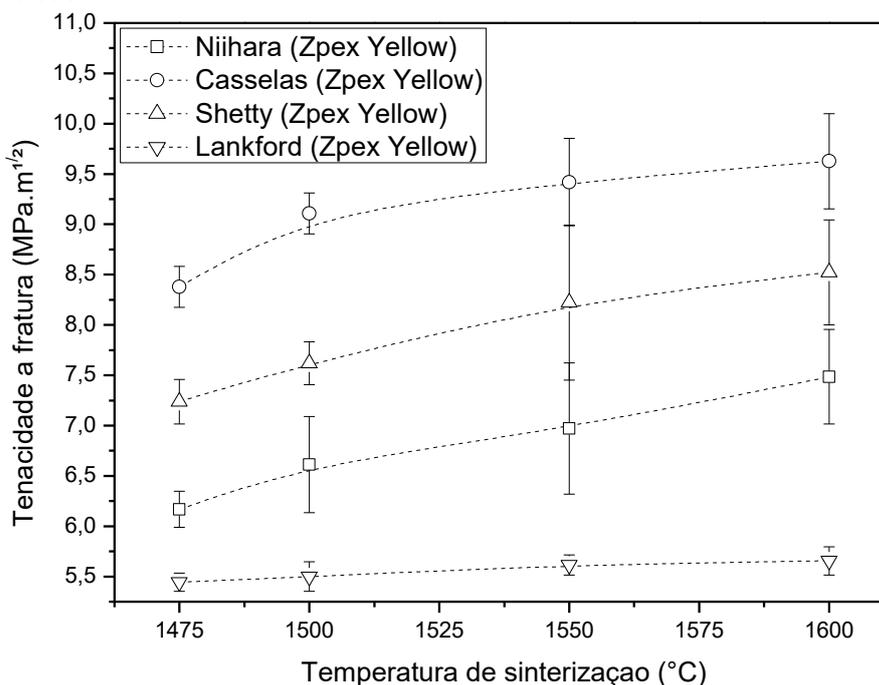
Fonte: O próprio autor.

Os valores aferidos para os corpos de prova de Smile Yellow indicam para duas concentrações de resultados, uma entre as equações propostas por Shetty e Casselas e outra concentração entre as equações propostas por Niihara e Lankford. Houve uma tendência de aumento do valor médio de tenacidade à fratura entre as condições de sinterização de 1475°C e 1500°C, porém esta tendência é revertida ao se analisar as condições de sinterização de 1550°C e 1600°C.

O comportamento pode ser associado ao expressivo crescimento de grão das amostras citadas e a majoritariedade de grãos não transformáveis na microestrutura do material, uma vez que, mesmo que existam grãos de fase ZrO₂-Tetragonal transformáveis, estes tendencialmente apresentariam um tamanho médio superior ao limite de estabilização, tendendo a apresentar transformação espontânea, ou estariam em um volume tão pequeno que não seriam suficientes para ativar o processo de transformação autocatalítico promovido por campo de tensões.

A figura 57 apresenta os resultados de tenacidade a fratura medidos para as amostras Zpex Yellow, sobre a mesma metodologia aplicada para as amostras Smile Yellow.

Figura 57 - Resultados de tenacidade à fratura dos corpos de prova Zpex Yellow ensaiados pelo método VIF



Os resultados medidos para as amostras Zpex apresentaram uma discrepância entre a tendência dos resultados obtidos por meio da equação proposta por Lankford em relação aos outros modelos analisados. Mesmo entre as equações que apontaram para uma mesma tendência, os resultados apresentaram um espalhamento muito grande, sendo os resultados medidos pelo modelo proposto por Casellas em média 37% maiores do que aqueles apresentados por Niihara.

Este espalhamento dos resultados para as amostras Zpex é aqui atribuído aos mecanismos singulares de tenacificação, típicos da 3Y-TZP, como a tensão compressiva promovida pela transformação martensítica ou os microtrincamento resultantes de transformações espontâneas.

As equações utilizadas foram desenvolvidas e calibradas para materiais frágeis que caracteristicamente apresentam outros fenômenos de tenacificação, como por exemplo: Niihara *et al.* (1982) ajustaram sua equação com base em dados medidos para carbeto de tungstênio (WC) e carbeto de silício (SiC), enquanto Shetty *et al.* (1985) ajustaram seus dados usando amostras de cermets baseados em WC-Co e Casellas *et al.* (1999) ajustou o fator de correção de Anstins *et al.* (1981), originalmente calibrado para cerâmicas baseadas em nitreto de silício (Si₃Ni₄), para resultados obtidos em compósitos de zircônia reforçada com alumina (ATZ).

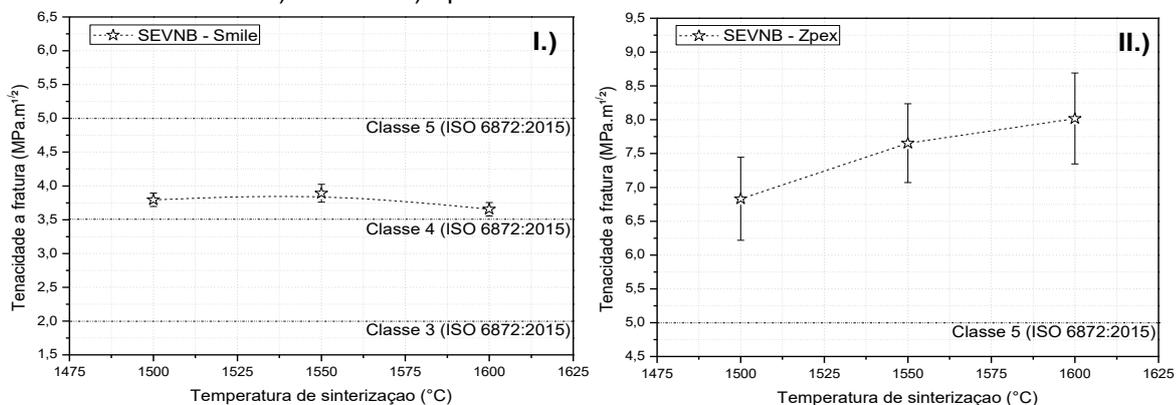
Independente da dispersão dos valores encontrados, a tendência de aumento da tenacidade à fratura foi identificada para os modelos propostos por Niihara, Shetty e Casellas. Indicando que, mesmo diante de um possível desvio frente ao resultado real, todos os corpos de prova analisados para a amostra Zpex apresentaram ganho de tenacidade à fratura com o aumento da temperatura de sinterização.

Como elucidado por alguns autores (WANG *et al.*, 1989; RUIZ e READEY, 1996; BASU *et al.*, 2004; XUE *et al.*; 2012) o aumento do tamanho médio dos grãos e a redução do percentual de Y_2O_3 em solução na fase ZrO_2 -Tetragonal reduz a metaestabilidade desta fase, tornando-a mais suscetível a transformação, afetando de forma positiva propriedades mecânicas como tenacidade à fratura e resistência à flexão. Desta forma, o aumento da tenacidade à fratura, identificado para as amostras Zpex, é coerente com os dados reportados pelos autores citados, sendo a tendência atribuída tanto ao aumento do tamanho médio dos grãos como a redução do percentual de Y_2O_3 em solução.

5.5.4 Tenacidade à fratura (SEVNB)

A Figura 58 apresenta os resultados medidos para a tenacidade à fratura obtida pelo método SEVNB, para as amostras Smile (I) e Zpex (II), em função da temperatura de sinterização.

Figura 58 - Resultados de tenacidade à fratura dos corpos de prova ensaiados pelo método SEVNB: I.) Smile e II.) Zpex.



Fonte: O próprio autor.

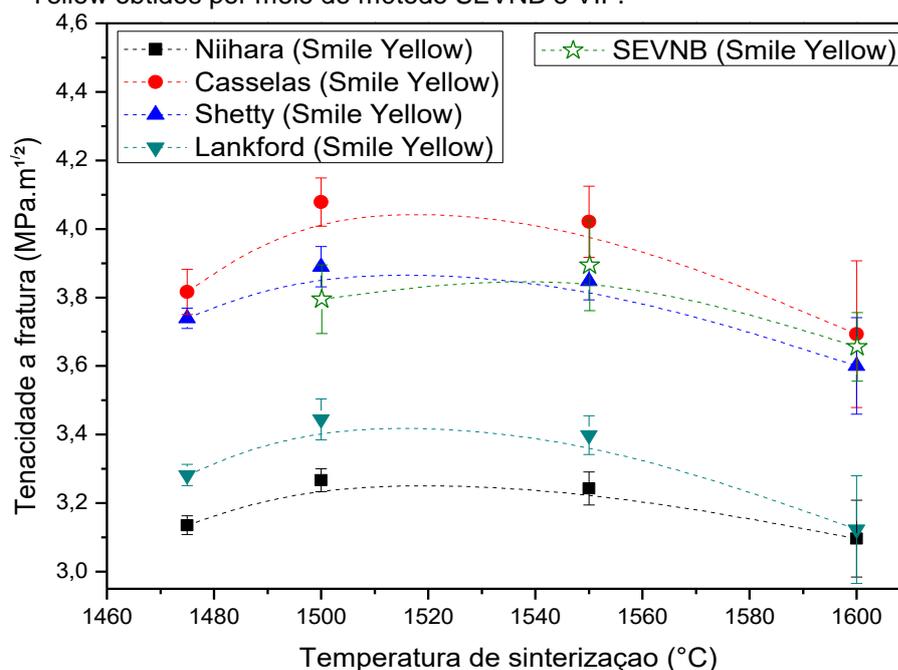
Os resultados observados para as amostras Smile, Figura 58 I.), indicam uma sutil redução do valor de K_{IC} em função do aumento da temperatura de

sinterização. O perfil das curvas que denotam esse comportamento é similar as curvas observadas para os resultados obtidos pela técnica de indentação Vickers. Embora sutil, é possível observar que a inflexão dos valores médios se dá a 1550°C-2h. A partir desta condição de sinterização os resultados apontam para uma perda de tenacidade, possivelmente devido ao espalhamento da distribuição e ao aumento do tamanho médio de grão.

Já os resultados apresentados para as amostras Zpex, Figura 58 II.), apontam para um ganho de tenacidade à fratura em função do aumento da temperatura de sinterização, não sendo identificada uma inflexão desta tendência, dentro dos limites analisados na presente dissertação. A alteração dos aspectos microestruturais em função da temperatura de sinterização, observados nas seções 5.3 e 5.4, referentes ao aumento do tamanho médio dos grãos e a redução da concentração de Y_2O_3 na fase ZrO_2 -Tetragonal, é a principal causa associada ao fenômeno de aumento da tenacidade à fratura.

A Figura 59 apresenta um comparativo entre os valores medidos para tenacidade à fratura das amostras Smile, por meio da técnica normatizada, SEVNB e por meio da técnica de indentação Vickers, onde os dados foram analisados com o auxílio de diferentes modelos matemáticos.

Figura 59 – Comparativo entre os resultados de tenacidade à fratura, para as amostras Smile Yellow obtidos por meio do método SEVNB e VIF.



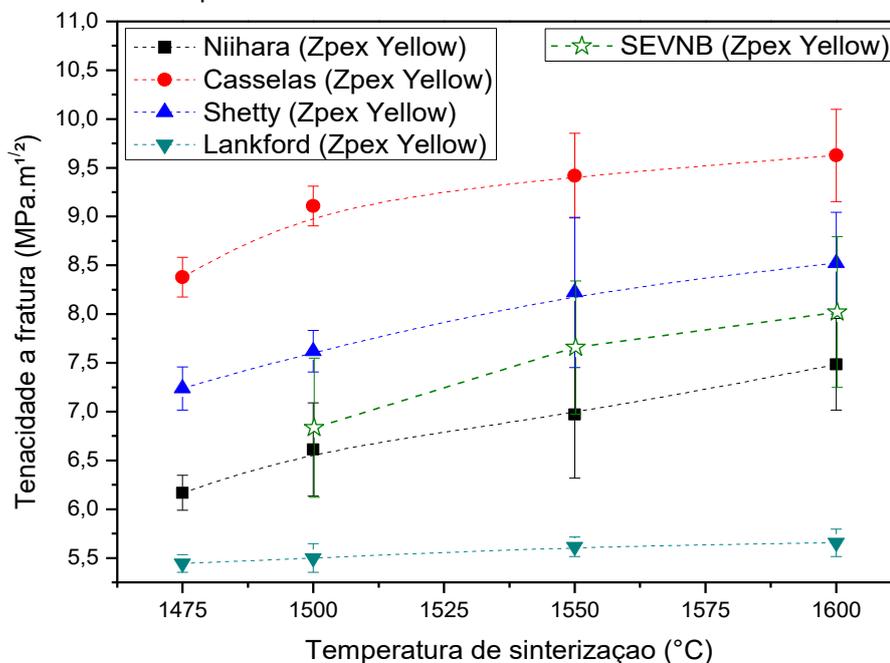
Fonte: O próprio autor.

Comparativamente, os dados analisados para as amostras Smile Yellow apontam para uma forte relação entre os resultados obtidos por meio da técnica SEVNB e o modelo matemático proposto por Shetty *et al.* (1985), com uma variação máximo, entre os valores médios, na ordem de 2,5%. A relação entre os resultados foi considerada forte, capaz de descrever a tendência, uma vez que o desvio padrão detectado para as amostras ensaiadas pela técnica SEVNB é da ordem de 2,7%.

Embora os dados obtidos com auxílio do modelo proposto por Casellas *et al.* (1999) também sejam coerentes com os resultados obtidos pela técnica SEVNB, a variação máxima entre os valores médios é sensivelmente maior, na ordem de 7,5%. Desta forma é proposto que, dentro dos limites desta análise, a equação proposta por Shetty *et al.* (1985) seja a mais adequada para descrever a tenacidade à fratura em zircônias dopadas com 5% de Y_2O_3 .

Já a Figura 60 apresenta o mesmo comparativo entre as técnicas para as amostras Zpex Yellow, onde os modelos utilizados para o calculo da VIF foram os mesmos aplicados para as amostras Smile Yellow.

Figura 60 – Comparativo entre os resultados de tenacidade à fratura, para as amostras Zpex Yellow obtidos por meio do método SEVNB e VIF.



Fonte: O próprio autor.

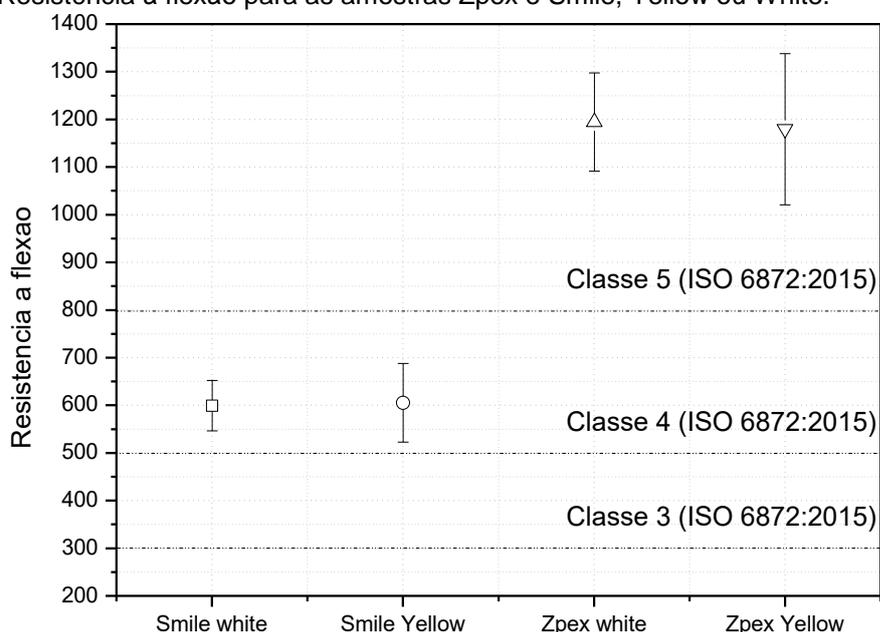
Sobre a mesma análise, os dados obtidos para as amostras Zpex Yellow, Figura 60, apontam para o modelo matemático proposto por Niihara *et al.* (1982) como sendo o mais coerente com os resultados obtidos pela técnica SEVNB, com

uma variação máxima, entre os valores médios, na ordem de 8,9%. Embora a variação entre as médias obtidas pelas duas técnicas seja considerável, cerca de 9%, os fenômenos responsáveis pela tenacificação destas amostras, especialmente em função da existência e transformabilidade de grãos de fase tetragonal próximos, a trinca propagada, promove um espalhamento natural dos resultados, observado também pela técnica SEVNB, que apresentou desvios padrão na ordem 9,5%.

5.5.5 Resistência à flexão

Para a avaliação da tensão de ruptura, as amostras foram submetidas ao ensaio de flexão do tipo pistão sobre três esferas, segundo o método proposto pelo ISO 6872:2015, para apenas uma temperatura de sinterização, 1500°C-2h, indicada pelo fabricante, como sendo a condição ideal de sinterização. Os resultados para o ensaio de flexão são apresentados na Figura 61.

Figura 61 - Resistência à flexão para as amostras Zpex e Smile, Yellow ou White.



Fonte: O próprio autor.

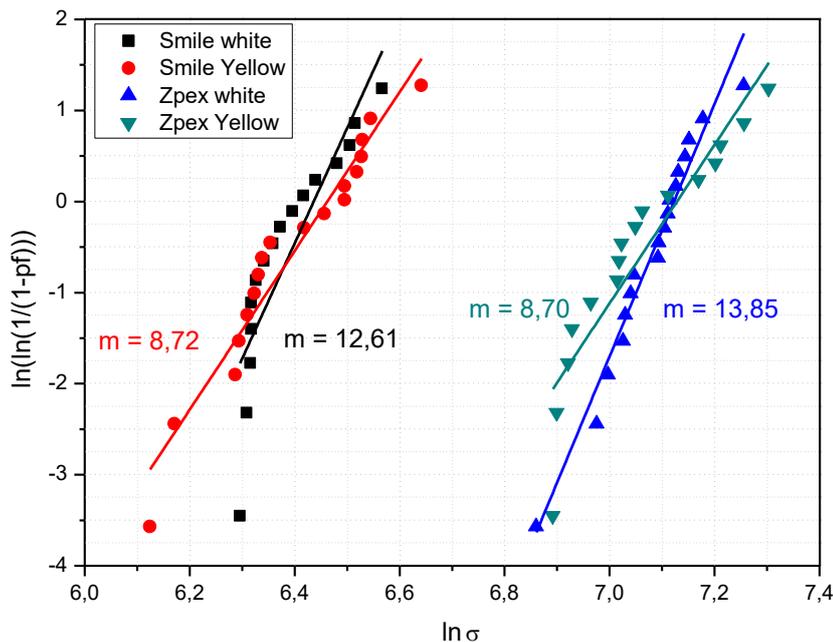
Os corpos de prova de Smile, White e Yellow, apresentaram valores médios de resistência à flexão da ordem de 600 MPa, condizentes, porém próximos da exigência mínima, para a fabricação de próteses dentárias de classe 4 ($\sigma \geq 500$ MPa), pontes de três elementos envolvendo restauração de molar, não sendo adequados à fabricação de próteses dentárias de classe 5 ($\sigma \geq 800$ MPa),

próteses de quatro ou mais elementos. Por outro lado, os corpos de prova de Zpex, White e Yellow, apresentaram valores médios de resistência à flexão da ordem de 1180 MPa, muito superior a exigência normativa para próteses de classe 5.

Tipicamente, materiais cerâmicos apresentam fraturas frágeis, desta forma, a falha normalmente é associada à presença de um defeito de tamanho crítico, como um poro ou incrustação na superfície ou no volume da amostra, de onde se iniciará a propagação das trincas.

Assim, é esperado que a distribuição dos valores medidos para a tensão de ruptura apresente uma distribuição assimétrica, sendo necessário o uso de uma abordagem estatística não paramétrica para a adequada compreensão dos resultados. A Figura 62 mostra a distribuição de Weibull e o módulo referente à dispersão dos valores medidos para cada conjunto de amostras.

Figura 62 - Módulo de Weibull das amostras analisadas neste estudo.



Fonte: O próprio autor.

A Figura 62 mostra que as amostras sem Fe_2O_3 apresentaram um módulo de Weibull maior, $m \approx 13$, do que para aquelas que possuem o agente colorante, $m \approx 8$. O módulo de Weibull descreve o parâmetro de forma da distribuição, assim quanto maior for o valor do módulo mais concentrada está a distribuição dos resultados. Este comportamento é desejável, uma vez que a concentração dos resultados para tensão de ruptura faz com que o material seja menos propenso a

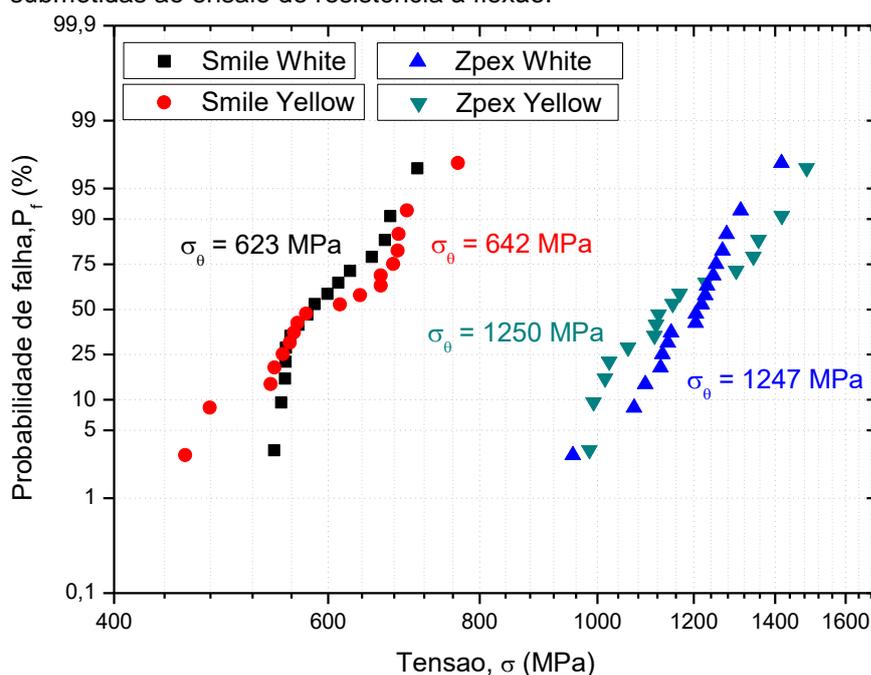
falhar quando solicitado em uma tensão muito inferior a prevista, sendo diretamente associado à alta confiabilidade do produto final.

Holz *et al.* (2018) estudaram o efeito da coloração da 3Y-TZP com até 0,4% de Fe_2O_3 constatando que, dentro dos limites analisados, a resistência à flexão não foi significativamente afetada pela adição do óxido, registrando valores de resistência à flexão na ordem de 1100 MPa. No entanto, os autores não consideraram a análise estatística de Weibull no processamento dos resultados, não havendo registros neste sentido.

Já Sedda *et al.* (2015) analisaram blocos sem coloração, pré-coloridos e coloridos quando pré sinterizados, com o uso de líquidos colorantes. Os autores também não detectaram qualquer variação nos resultados médios, da ordem de 1270 MPa, contudo, o módulo de Weibull medido para as amostras sem coloração ($m = 16,8$) foi significativamente maior do que para as amostras pré-coloridas ($m = 12,5$), indicando um maior espalhamento dos resultados para este grupo. Sendo a tendência apresentada pelo grupo semelhante à identificada no presente trabalho.

A Figura 63 apresenta a continuidade da análise estatística de Weibull para os resultados obtidos, nela estão descritas as distribuições dos resultados de probabilidade de falha em função da tensão de ruptura.

Figura 63 – Probabilidade de falha determinada em função da tensão de ruptura para as amostras submetidas ao ensaio de resistência à flexão.



Fonte: O próprio autor.

Os resultados apresentados na Figura 63 apontam para valores de resistência característica de Weibull, tensão na qual a probabilidade de falha é de 63,21%, semelhante entre as amostras dopadas com uma mesma quantidade de Y_2O_3 , independente da dopagem com agente colorante, Fe_2O_3 , ou não. Contudo as amostras dopadas com quantidades diferentes de Y_2O_3 apresentaram resultados expressivamente diferentes

As amostras Smile apresentaram uma variação de 3% para a resistência característica em função da presença do agente colorante, enquanto as amostras Zpex apresentaram variação de apenas 0,25% para a mesma análise. Essa informação reforça a premissa de que o Fe_2O_3 não afetou de forma perceptível os resultados médios aferidos para a resistência à flexão das cerâmicas estudadas.

5.6 PROPRIEDADES ÓPTICAS

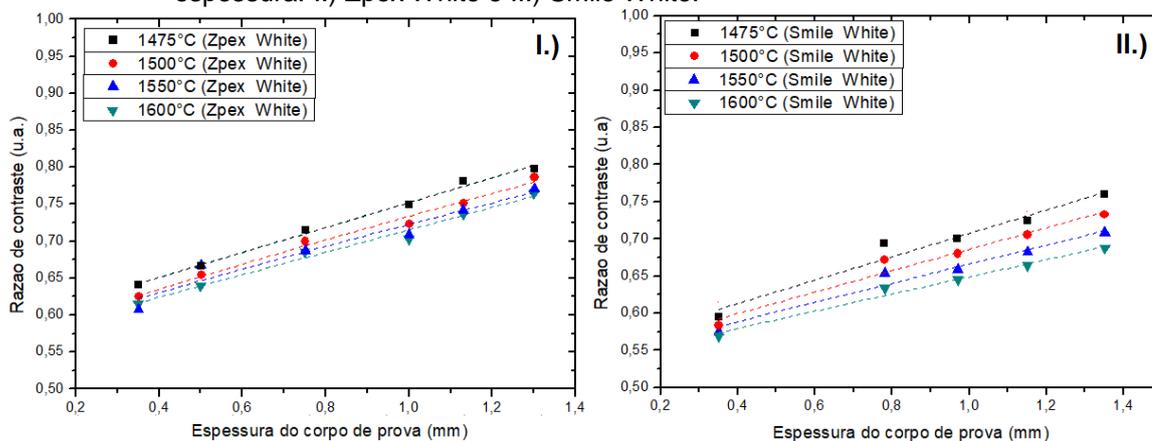
Os resultados obtidos para a caracterização das propriedades ópticas serão discutidos em função da razão de contraste, que considera apenas os resultados computados para o eixo de luminância (L), e da diferença de coloração, que além do eixo de luminância considera também as variações computadas para os eixos de coloração.

As metodologias selecionadas objetivam segregar a análise em função da existência ou não de um agente colorante e ao impacto direto das mudanças microestruturais promovidas pelos diferentes pós de partida no parâmetro de luminância. Desta forma, ao longo das próximas subseções serão discutidos os resultados obtidos para as propriedades ópticas em função dos parâmetros de controle propostos.

5.6.1 Razão de contraste

Na Figura 64 é apresentado um comparativo entre os resultados medidos para a razão de contraste em grupos de corpos de prova Zpex White e Smile White, sinterizados em diferentes temperaturas, em função da espessura dos corpos de prova analisados.

Figura 64 – Razão de contraste medida para as amostras White em função do parâmetro de espessura: I.) Zpex White e II.) Smile White.



Fonte: O próprio autor

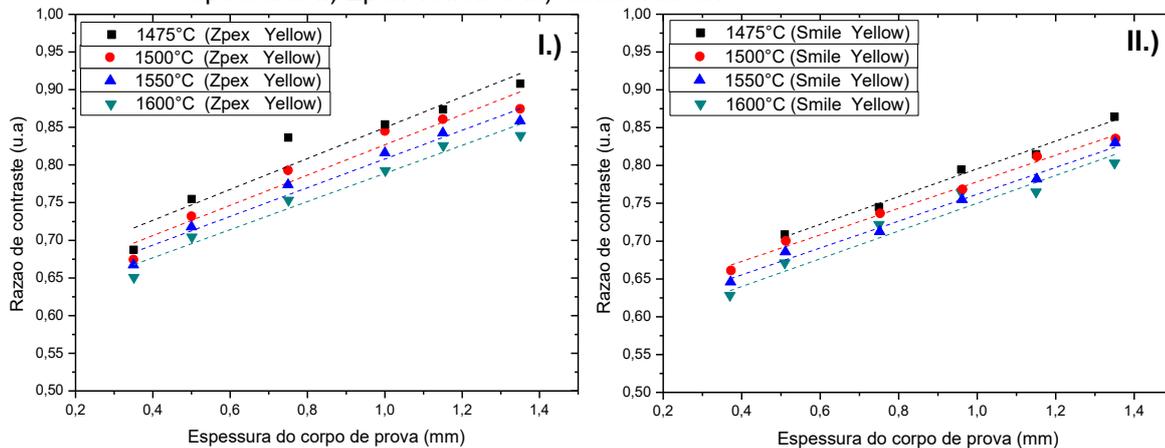
Os resultados apontam para uma tendência de perda de translucidez, aumento da razão de contraste, em função do aumento da espessura. Este comportamento é explicado pela forte correlação entre a espessura do material com a quantidade de possíveis eventos de espalhamento, o formalismo desta tendência é explicitado em diversos modelos dedicados à descrição de comportamentos ópticos, como descritos na Equação 24 desta dissertação (RAYLEIGH, 1899; MIE, 1908; APETZ e BRUGGEN, 2003; KLIMKE *et al.*, 2011; YAMASHITA e TSUKUMA, 2011; ZHANG, 2014).

Outra tendência observada é a relação entre o aumento da temperatura de sinterização e a redução da razão de contraste. Esta tendência pode ser atribuída a três fenômenos principais: redução da porosidade residual em função do aumento da temperatura de sinterização; a aniquilação das regiões de interface, densidade de contornos de grão ao longo do volume dos corpos de prova, devido ao aumento do tamanho médio dos grãos e a mudança da composição cristalográfica, apontando para diminuição de estruturas anisotrópicas. Estes resultados são coerentes com dados obtidos por outros grupos de pesquisa (WILLE, *et al.*, 2014; SANTOS, 2017; ZHANG *et al.*, 2015).

Em uma análise comparativa, as amostras Zpex apresentaram menor translucidez do que as amostras Smile. Esse comportamento é atribuído a predominância da fase ZrO_2 -Cúbica, isotrópica, e de uma fase com baixa tetragonalidade e conseqüentemente menos anisotrópica na composição cristalográfica do material, tendendo a reduzir a probabilidade de perdas por birrefringência.

Na Figura 65 são apresentados os resultados medidos para a razão de contraste, em grupos de corpos de prova Zpex Yellow e Smile Yellow, sinterizados em diferentes temperaturas, em função da espessura das amostras.

Figura 65 – Razão de contraste medida para as amostras Yellow em função do parâmetro de espessura: I.) Zpex Yellow e II.) Smile Yellow.



Fonte: O próprio autor

As tendências observadas para a variação da razão de contraste, em função dos parâmetros de espessura e temperatura de sinterização, para as amostras Yellow são semelhantes às identificadas para as amostras White. Contudo, a análise dos resultados também aponta para uma perda de translucidez nas amostras dopadas com Fe_2O_3 . Embora a análise de razão de contraste considere apenas as variações no eixo da luminância, os resultados indicam que, indiretamente, a adição do Fe_2O_3 impactou negativamente na razão de contraste de todas as amostras.

Outro fator observado é que a adição do agente colorante reduziu a diferença de razão de contraste entre as amostras Zpex e Smile. Enquanto pode ser observada uma diferença de razão de contraste na ordem de 9,5% entre as amostras Zpex e Smile White, sinterizadas a 1600°C, a diferença entre as amostras Zpex e Smile Yellow, tratadas sobre as mesmas condições, foi de apenas 5,5%, aproximadamente.

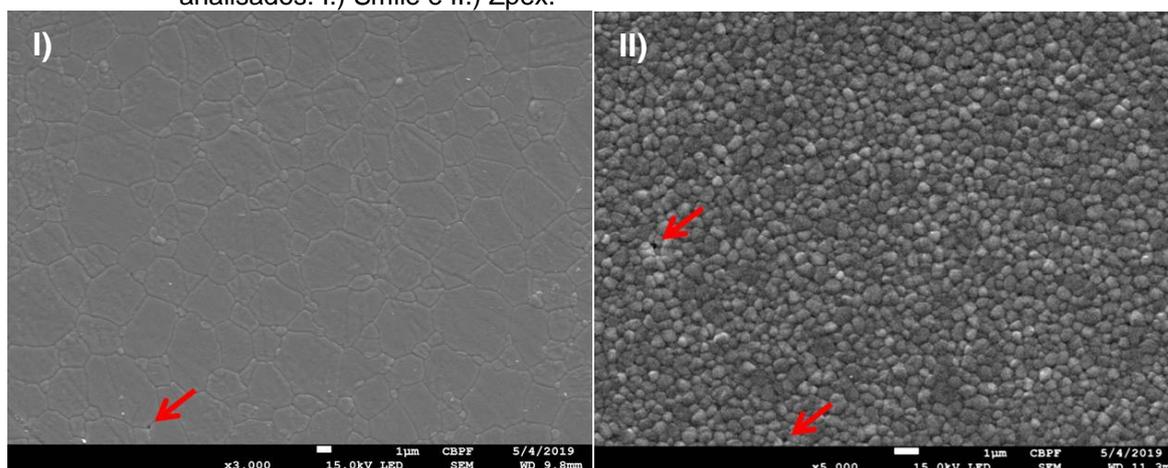
Embora até o presente momento não haja consenso quanto à posição ocupada pelo Fe_2O_3 , se em solubilidade na rede da ZrO_2 ou acumulado nos contornos de grão, a comunidade científica admite que o acúmulo de impurezas no contorno de grão induz a perda de translucidez, devido a diferença entre os

índices de refração das fases (HARTMANOVA *et al.*, 1994; Zhang *et al.*, 2012; Zhang, 2014; KAO *et al.*, 2018; KOÇAK *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos para a razão de contraste também indicam que para todos os casos em que a temperatura final de sinterização foi elevada, a razão de contraste foi impactada de forma positiva, reduzida. Contudo, ao se considerar os resultados de porosidade, Figura 46, observa-se que, para além dos parâmetros cristalográficos e do aumento do tamanho médio dos grãos, é plausível que as amostras analisadas também tenham sido impactadas pela presença de porosidade residual.

A Figura 66 ilustra alguns, dos poucos, casos de porosidade residual que foram detectados por MEV.

Figura 66 – Exemplos de distribuição e dimensão da porosidade residual nos corpos de prova analisados: I.) Smile e II.) Zpex.



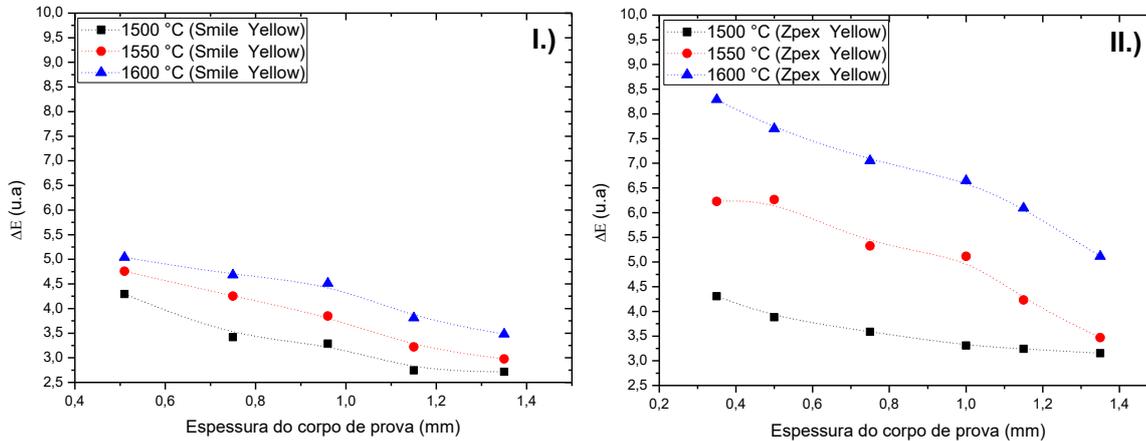
Fonte: O próprio autor

Para ambos os materiais de partida os poros detectados encontravam-se em condição intergranular e apresentaram tamanho médio inferior a 100 nm. Segundo a literatura a existência de porosidade residual, mesmo em uma escala menor do que 1%, afeta de forma significativa as propriedades ópticas de materiais cerâmicos (YAMASHITA e TSUKUMA, 2011; WANG *et al.*, 2019; Wagner *et al.*, 2019). Segundo os autores o tamanho dos poros também é um fator de importância, sendo proposto um limite teórico de 50 nm como sendo o limiar no qual a porosidade passa a afetar a transmitância de feixes no espectro de luz visível.

5.6.2 Diferença de coloração (ΔE)

Na Figura 67 são apresentados os resultados medidos para a diferença de coloração, em grupos de corpos de prova Zpex Yellow e Smile Yellow sinterizados em diferentes temperaturas, em função do parâmetro de espessura.

Figura 67 – Diferença de coloração medida para as amostras Yellow em função do parâmetro de espessura: I.) Smile e II.) Zpex.



Fonte: O próprio autor

Os resultados apontam para um aumento da diferença de cor medida em função da temperatura de sinterização e da espessura dos corpos de prova, sendo os corpos de prova mais translúcidos os que apresentaram maior variação em qualquer um dos casos analisados.

Alguns autores desenvolveram estudos focados na compreensão do limite da percepção humana sobre as variações de cor, dentro dos limites de interesse da odontologia restauradora (KHASHAYAR *et al.*, 2014; TABATABAIAN *et al.*, 2019; KOÇAK *et al.*, 2019; AMIRHOSSEIN *et al.*, 2019). Em linhas gerais todos os autores detectaram um aumento na variação da coloração nas amostras submetidas a um ciclo de sinterização em temperatura mais elevada, ou por um tempo mais longo. Contudo, nenhum dos autores analisados comprovou o mecanismo responsável por induzir este fenômeno.

Por outro lado, a literatura converge quanto ao limite de percepção do observador humano a variação da coloração, estabelecendo um ΔE da ordem de 4 como sendo o limite de percepção, ou seja, para variações de coloração superiores a está o observador é capaz de distinguir a alteração.

Sobre estes parâmetros de análise as amostras Smile com menos de 0,75 e 1 mm, sinterizadas a 1550°C ou 1600°C, respectivamente, se encontram acima do limite de percepção. Por outro lado, basicamente todas as amostras Smile

sinterizadas sobre as mesmas temperaturas encontram-se acima do limite de percepção.

Embora a tendência tenha sido observada, os dados obtidos durante esta dissertação não são suficientes para propor um mecanismo que justifique este comportamento, neste sentido será proposto um tema para estudos futuro, se possível, com auxílio de uma nanosonda para medidas de espectroscopia de energia dispersiva ao longo dos contornos de grão, visando registrar possíveis mudanças de composição.

6 CONCLUSÕES

- O aumento da concentração de Y_2O_3 no pó de partida levou ao aumento do percentual relativo de fase cúbica, contudo, além das fases previstas pelo diagrama de fase, os polimorfos tetragonal e cúbico da ZrO_2 , também foram observados indícios de uma fase de baixa tetragonalidade, alta concentração de Y_2O_3 , não transformável. Alguns autores associam essa fase a uma condição transiente entre as fases tetragonal e cúbica enquanto outros afirmam se tratar de uma transformação ferroelástica da fase cúbica. A investigação deste resultado requer o uso de técnicas específicas, como microscopia de transmissão e HT-XRD alimentada por luz síncrotron, que fogem ao escopo do presente estudo;
- Os resultados aferidos para o módulo de elasticidade apontam para uma forte dependência da temperatura de sinterização, aqui atribuída a porosidade residual;
- Embora a cinética de crescimento de grão não tenha sido avaliada neste estudo, os resultados de microscopia possibilitam afirmar que o aumento do tamanho médio dos grãos para as amostras Smile é muito maior do que para as amostras Zpex. O resultado foi atribuído a majoritariedade de fase cúbica nas amostras Smile;
- Os resultados de tenacidade à fratura indicam que as amostras Zpex são muito mais sensíveis a variações na temperatura de sinterização do que as amostras Smile. Enquanto as amostras Zpex se beneficiaram de sinterizações em temperaturas mais altas, aumento de cerca de 17%, as amostras Smile apresentaram um comportamento inversamente proporcional, redução de cerca de 6%;
- Dentre as equações estudadas para obtenção da tenacidade à fratura pelo método de indentação Vickers, os resultados apontam para a equação proposta por Shetty como sendo a mais adequada as amostras Smile e a equação proposta por Niihara como sendo a mais adequada as amostras Zpex;
- Embora as amostras Smile apresentem uma perda significativa de resistência à flexão, cerca de 48%, frente as amostras Zpex, os

resultados aferidos estão dentro das exigências para construção de próteses até a classe 4. Contudo, devido ao baixo módulo de Weibull das amostras Smile Yellow, a utilização do material para este fim é pouco recomendada;

- As amostras dopadas com Fe_2O_3 apresentaram um maior espalhamento dos resultados de resistência à flexão frente as amostras que não receberam o óxido, estudos com nanosondas de EDS nas regiões de contorno de grão podem ser úteis para elucidar esta questão;
- As amostras Smile, dopadas ou não com Fe_2O_3 , apresentaram valores de razão de contraste inferiores aos registrados para as amostras Zpex, indicando maior translucidez, sendo a tendência maximizada pelo aumento da temperatura de sinterização. O comportamento foi associado a isotropia da fase cúbica, majoritária para este sistema, e a redução das regiões de contorno de grão, bem como da porosidade;
- A adição de agentes colorantes, como o óxido de ferro, aparenta contaminar os contornos de grão e levar a uma perda de translucidez.

7 SUGESTÃO DE TRABALHOS FUTUROS

- (i) Investigar as características estruturais da fase ZrO_2 -Tetragonal” com auxílio de técnicas de caracterização que possibilitem maior precisão analítica, como a difração de raios X de alta resolução (luz síncrotron) e microscopia eletrônica de transmissão (TEM), disponíveis na infraestrutura científica nacional e com aberturas periódicas de chamadas públicas;
- (ii) Investigar o mecanismo associado ao espalhamento dos resultados de resistência à flexão nas amostras dopadas com óxido de ferro (Fe_2O_3), utilizando diferentes técnicas de análise que permitam realizar uma análise mais crítica sobre os resultados, como a flexão de barras em 4 pontos;
- (iii) Estudar o efeito da variação dos parâmetros analisados nesta dissertação na transmitância em linha dos corpos de prova, tendo em mente que o mesmo pode ser feito por meio de uma esfera de integração acoplada ao espectrofotômetro;
- (iv) Investigar a concentração de agente colorante ao longo dos contornos de grão, preferencialmente com o auxílio de uma nanosonda de EDS, visando determinar o mecanismo por trás da variação de cor detectada para as amostras Smile e Zpex Yellow.

REFERÊNCIAS

- APETZ, R.; BRUGGEN, M. P. B., Transparent alumina: a light-scattering model. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 3, p. 480–486, 2003.
- ARDLIN, B. I. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. **Dental Materials**, v. 18, p. 590–595, 2002.
- ASMANI, M., KERMEL, C., LERICHE, A., & OURAK, M. Influence of porosity on young's modulus and Poisson's ratio in alumina ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 21, n. 8, p. 1081–1086, 2001.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM E 1348-15**. Standard Test Method for Transmittance and Color by Spectrophotometry Using Hemispherical Geometry. West Conshohocken, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIAL. **ASTM C 373-88**. Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products. West Conshohocken, 2006.
- BAI, M., MAHER, H., PALA, Z., & HUSSAIN, T. Microstructure and phase stability of suspension high velocity oxy-fuel sprayed yttria stabilised zirconia coatings from aqueous and ethanol based suspensions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 4, p. 1878–1887, 2018.
- BARSOUM, M. W. *Fundamentals of Ceramics*. USA: Institute of Physics Publishing, 2003.
- BASU, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 4, p. 239–256, 2005.
- BASU, B.; VLEUGELS, J.; VAN DER BIEST, O. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. **Materials Science and Engineering A**, v. 366, n. 2, p. 338–347, 2004.
- BELLI, R. *et al.* Chairside CAD/CAM materials. Part 1: Measurement of elastic constants and microstructural characterization. **Dental Materials**, v. 33, n. 1, p. 84–98, 2017.
- BELLI, R. *et al.* Practical and theoretical considerations on the fracture toughness testing of dental restorative materials. **Dental Materials**, v. 34, n. 1, p. 97–119, 2018.
- BUČEVAC, D.; KOSMAČ, T.; KOCJAN, A. The influence of yttrium-segregation-dependent phase partitioning and residual stresses on the aging and fracture behaviour of 3Y-TZP ceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 62, p. 306–316, 2017.

BUDWORTH, D.W. **Transparency of polycrystalline ceramics**. P. Popper (Ed.), Special ceramics 5, The British Ceramic Research Association, pp. 185-192, 1962.

CAMPOSILVAN, E. *et al.* Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. 879–890, 2018.

CASELLAS, D. *et al.* Fracture toughness of zirconia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 17, n. 1, p. 11–20, 1999.

CHAIM, R. Activation energy and grain growth in nanocrystalline Y-TZP ceramics. **Materials Science and Engineering A**, v. 486, n. 1–2, p. 439–446, 2008.

CHAIM, R.; HEFETZ, M. Effect of grain size on elastic modulus and hardness of nanocrystalline ZrO_2 -3 wt% Y_2O_3 ceramic. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 9, p. 3057–3061, 2004.

CHAN, C. -J *et al.* Ferroelastic domain switching in tetragonal zirconia single crystals—microstructural aspects. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 74, n. 4, p. 807–813, 1991.

CHAVALI, R.; NEJAT, A. H.; LAWSON, N. C. Machinability of CAD-CAM materials. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 118, n. 2, p. 194–199, 2017.

CHEN, I. -W. Implications of transformation plasticity in ZrO_2 -containing ceramics: II, Elastic-Plastic Indentation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 189–194, 1986.

CHEVALIER, J. *et al.* Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials**, v. 25, n. 24, p. 5539–5545, 2004.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: a picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 7, p. 1245–1255, 2009.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. **1.6 Zirconia as a Biomaterial**. [s.l.]: Elsevier, 2017.

CLINTON, D. J. Guide to polishing and etching of technical and engineering ceramics. Boca Ratan: CRC Press, 1987. 54 p.

CIE. Colorimetry: Commission Internationale de L'eclairage. CIE 15:2004 2004.

CUI, Y. L.; BUDIANSKY, B. Steady-state matrix cracking of ceramics reinforced by aligned fibers and transforming particles. **Journal of the Mechanics and Physics of Solids**, v. 41, n. 4, p. 615–630, 1993.

SOUZA, G. M. de *et al.* Effect of accelerated aging on dental zirconia-based materials. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 65, p. 256–263, 2017.

DENRY, I.; KELLY, J. R. Emerging ceramic-based materials for dentistry. **Journal of Dental Research**, v. 93, n. 12, p. 1235–1242, 2014.

DEVILLE, S. *et al.* Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, n. 15, p. 2975–2982, 2003.

DIVISION, M. D. Review paper the strength of ceramics. **Stress: The International Journal on the Biology of Stress**, 1970.

DONG, Q., DU, Z. H., ZHANG, T. S., LU, J., SONG, X. C., & MA, J. Sintering and ionic conductivity of 8YSZ and CGO10 electrolytes with small addition of Fe₂O₃: A comparative study. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 34, n. 19, p. 7503–7909, 2009.

DUWEZ, P., BROWN, F.H., ODELL, F. The zirconia–yttria system. **J. Electrochem. Soc.**, v. 98, n. 9, p. 356–362, 1951.

EDLIN, G.; LIN, L.; KUDRNA, R. © 1975 Nature Publishing Group. **Nature**, v. 255, p. 735–737, 1975.

EVANS, A. G.; FABER, K. T. Crack-growth resistance of microcracking brittle materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 4, p. 255–260, 1984.

FÁBREGAS, I. O. *et al.* Grain-size/(t" or c)-phase relationship in dense ZrO₂ ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 36, n. 8, p. 2043–2049, 2016.

FABRICHNAYA, O., WANG, C., ZINKEVICH, M., ALDINGER, F., & LEVI, C. G. Phase equilibria and thermodynamic properties of the ZrO₂-GdO_{1.5}-YO_{1.5} system. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v. 26, n. 6, p. 591–604, 2005.

FABRIS, S.; PAXTON, A. T.; FINNIS, M. W. A stabilization mechanism of zirconia based on oxygen vacancies only. **Acta Materialia**, v. 50, n. 20, p. 5171–5178, 2002.

FARYNA, M. *et al.* Correlation between microstructure and ionic conductivity in cubic zirconia polycrystals. **Materials Letters**, v. 161, p. 352–354, 2015.

FOSCHINI, C. R. *et al.* On the stabilizing behavior of zirconia: a combined experimental and theoretical study. **Journal of Materials Science**, v. 39, n. 6, p. 1935–1941, 2004.

GAHLERT, M. *et al.* A prospective clinical study to evaluate the performance of zirconium dioxide dental implants in single-tooth gaps. **Clinical Oral Implants**

Research, v. 27, n. 12, p. e176–e184, 2016.

GALENKO, V. I. Specific features of the behavior of ceramics based on ZrO_2 with an admixture of 9 Mole% CeO_2 in the process of deformation. **Strength of Materials**, v. 33, n. 5, p. 488–494, 2001.

GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 6, p. 303–305, 1972.

GREEN D. J.; HANNINK R. H. J.; SWAIN M. V. **Transformation Toughening of Ceramics**. Boca Bacon: CRC Press, 1989.

GRIFFITH, A. A. The phenomena of rupture and flow in solids. **Philosophical Transactions of the Royal Society of London**, 1920.

GUAZZATO, M. *et al.* Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of Y-TZP dental ceramic. **Journal of Dentistry**, v. 33, n. 1, p. 9–18, 2005.

GUO, F.; XIAO, P. Effect of Fe_2O_3 doping on sintering of yttria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4157–4164, 2012.

GUO, X.; WASER, R. Electrical properties of the grain boundaries of oxygen ion conductors: acceptor-doped zirconia and ceria. **Progress in Materials Science**, v. 51, n. 2, p. 151–210, 2006.

GUPTA, T. K. *et al.* Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 12, p. 2421–2426, 1977.

GUPTA, T. K.; LANGE, F. F.; BECHTOLD, J. H. Effect of stress-induced phase transformation on the properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. **Journal of Materials Science**, v. 13, n. 7, p. 1464–1470, 1978.

HARADA, K. *et al.* Effect of loading conditions on the fracture toughness of zirconia. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 57, n. 2, p. 82–87, 2013.

HARTMANOVA, M., POULSEN, F. W., HANIC, F., PUTYERA, K., TUNEGA, D., URUSOVSKAYA, A. A., & ORESHNIKOVA, T. V. Influence of copper- and iron-doping on cubic yttria-stabilized zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 29, n. 8, p. 2152–2158, 1994.

HILL, R. J. Expanded use of the rietveld method in studies of phase abundance in multiphase mixtures. **Powder Diffraction**, v. 6, n. 2, p. 74–77, 1991.

HILL, R. J.; HOWARD, C. J. Quantitative phase analysis from neutron powder diffraction data using the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, v. 20, n. 6, p. 467–474, 1987.

HOLZ, L. *et al.* Effect of Fe_2O_3 doping on colour and mechanical properties of Y-TZP ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 15, p. 17962–17971, 2018.

HOWARD, C. J.; HILL, R. J. The polymorphs of zirconia: phase abundance and crystal structure by Rietveld analysis of neutron and x-ray diffraction data. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 1, p. 127–134, 1991.

HUTCHINSON, J. W. Crack tip shielding by micro-cracking in brittle solids. **Acta Metallurgica**, v. 35, n. 7, p. 1605–1619, 1987.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. **ISO 6872:2015**. Dentistry – Ceramic materials, Geneva: The Organization, 2015.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. **ISO 4288:1996**. Especificações geométricas de produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade, Geneva: The Organization, 1996.

INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARIZATION. **ISO 4287:1997**. Geometrical Product Specifications (GPS) -- Surface texture: Profile method - Terms, definitions and surface texture parameters, Geneva: The Organization, 1997.

IRWIN, G. R. Analysis of stress and strain near to the end of a crack traversing a plate. **J. Appl. Mech.**, v. 24, p. 361-364, 1957.

JIANG, L. *et al.* Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 22, n. 11, p. 2429–2435, 2011.

JUE, J. F., & VIRKAR, A. V. Fabrication, Microstructural Characterization, and Mechanical Properties of Polycrystalline t'-Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 12, 3650–3657, 1990.

KAO, C. T. *et al.* Effect of iron oxide coloring agent on the sintering behavior of dental yttria-stabilized zirconia. **Ceramics International**, v. 44, n. 5, p. 4689–4693, 2018.

KAPLAN, M.; ÖZTÜRK, A.; PARK, J. Production and characterization of yttria stabilized zirconia ceramic blocks for dental applications. **Immc**, p. 324–327, 2016.

KAYA, G. Production and characterization of self-colored dental zirconia blocks. **Ceramics International**, v. 39, n. 1, p. 511–517, 2013.

KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 289–298, 2008.

KELLY, P. M.; BALL, C. J. Crystallography of stress-induced martensitic transformations in partially stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 69, n. 3, p. 259–264, 1986.

KELLY, P. M.; ROSE, L. R. F. The martensitic transformation in ceramics - Its role in transformation toughening. **Progress in Materials Science**, v. 47, n. 5, p. 463–

557, 2002.

KIM, D. -J. Effect of Ta₂O₅, Nb₂O₅, and HfO₂ alloying on the Transformability of Y₂O₃-stabilized tetragonal ZrO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 1, p. 115–120, 1990.

KOÇAK, E. F. *et al.* Color and translucency of zirconia infrastructures and porcelain-layered systems. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 121, n. 3, p. 510–516, 2019.

KOLAKARNPRASERT, N. *et al.* New multi-layered zirconias: composition, microstructure and translucency. **Dental Materials**, v. 35, n. 5, p. 797–806, 2019.

KOSMAĆ, T.; WAGNER, R.; CLAUSSEN, N. X-ray determination of transformation depths in ceramics containing tetragonal ZrO₂. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 64, n. 4, p. c-72-c-73, 1981.

KOVÁČIK, J. Correlation between young's modulus and porosity in porous materials. **Journal of Materials Science Letters**, v. 18, n. 13, p. 1007–1010, 1999.

KLEIN, C. e HURLBUT Jr., C. S. Manual of mineralogy. 21st ed. John Wiley & Sons, 681 p., 1993

KLIMKE, J.; TRUNEC, M.; KRELL, A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 6, p.1850–1858, 2011.

KRELL, A., HUTZLER, T., & KLIMKE, J. Transmission physics and consequences for materials selection, manufacturing, and applications. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 29, n. 2, 207–221, 2009.

KROGSTAD, J. A. *et al.* Effect of yttria content on the zirconia unit cell parameters. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 12, p. 4548–4555, 2011.

KROGSTAD, J. A., GAO, Y., BAI, J., WANG, J., LIPKIN, D. M., & LEVI, C. G. In situ Diffraction study of the high-temperature decomposition of zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 1, p. 247–254, 2014.

LANKFORD, J. Indentation microfracture in the Palmqvist crack regime: implications for fracture toughness evaluation by the indentation method. **Journal of Materials Science Letters**, v. 1, n. 11, p. 493–495, 1982.

LAXMAN, R. P. *et al.* Prosthetic rehabilitation of a failed mandibular fixed partial denture with an implant supported fixed prosthesis: a case report. **Journal of Pierre Fauchard Academy (India Section)**, v. 24, n. 3, p. 104–107, 2013.

LEE, Y. K. *et al.* Variation in instrument-based color coordinates of esthetic

restorative materials by measurement method - a review. **Dental Materials**, v. 26, n. 11, p. 1098–1105, 2010.

LI, P., CHEN, I.-W., & PENNER-HAHN, J. E. Effect of dopants on zirconia stabilization-an x-ray absorption study: i, trivalent dopants. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 1, p. 118–128, 1994.

LIPKIN, D. M., KROGSTAD, J. A., GAO, Y., JOHNSON, C. A., NELSON, W. A., & LEVI, C. G. Phase evolution upon aging of air-plasma sprayed t'-zirconia coatings: i-synchrotron x-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 96, n. 1, p. 290–298, 2012.

MADFA, A. A. *et al.* Stress distributions in maxillary central incisors restored with various types of post materials and designs. **Medical Engineering and Physics**, v. 36, n. 7, p. 962–967, 2014.

MANOYLOV, A. V., BORODICH, F. M., & EVANS, H. P. Modelling of elastic properties of sintered porous materials. **Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences**, v. 469, n. 2154, p. 20120689–20120689, 2013.

MATSUI, K. *et al.* Cubic-formation and grain-growth mechanisms in tetragonal zirconia polycrystal. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 86, n. 8, p. 1401–1408, 2003.

MATSUI, K. *et al.* Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: influence of alumina concentration on the initial stage sintering. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 6, p. 1888–1897, 2008.

MATSUI, K., YOSHIDA, H., & IKUHARA, Y. Review: microstructure-development mechanism during sintering in polycrystalline zirconia. **International Materials Reviews**, v. 63, n. 6, p. 375–406, 2017.

MAZDIYASNI, K. S.; LYNCH, C. T.; II, J. S. S. Cubic phase stabilization of translucent yttria-zirconia at very low temperatures. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 50, n. 10, p. 532–537, 1967.

MIE, GUSTAV. Beiträge zur optik trüber medien, speziell kolloidaler metallösungen. **Annalen der Physik**, v. 330, n. 3, p. 377–445, 1908.

MIYAZAKI, T. *et al.* Current status of zirconia restoration. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 57, n. 4, p. 236–261, 2013.

MCMEEKING, R. M.; EVANS, A. G. Mechanics of transformation-toughening in brittle materials. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 65, n. 5, p. 242–246, 1982.

NOGUEIRA, A. D.; DELLA BONA, A. The effect of a coupling medium on color and translucency of CAD-CAM ceramics. **Journal of Dentistry**, v. 41, n. SUPPL. 3, p. 18–23, 2013.

ORTIZ, A. L. *et al.* Fundamental parameters approach in the Rietveld method: A study of the stability of results versus the accuracy of the instrumental profile. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 20, n. 11, p. 1845–1851, 2000.

PALMEIRA, A. A. Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO_2 tetragonal estabilizado com Y_2O_3 . Tese (Doutorado) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, 2012.

PAN, L. S.; HORIBE, S. Anelastic behaviour of zirconia ceramics under monotonic and cyclic loadings. **Acta Materialia**, v. 45, n. 2, p. 463–469, 1997.

POL, D.; FRANCIS, O. Phase relationships in the system zirconia-ceria. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 33, n. 9, p. 274–283, 1950.

QUINN, G. D. Fracture toughness of ceramics by the vickers indentation crack length method: a critical review, p. 45–62, 2008.

QUINN, G. D.; BRADT, R. C. On the vickers indentation fracture toughness Test. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 3, p. 673–680, 2007.

RAMESH, S.; SARA LEE, K. Y.; TAN, C. Y. A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20620–20634, 2018.

RAYLEIGH, LORD. XXXIV. On the transmission of light through an atmosphere containing small particles in suspension, and on the origin of the blue of the sky. **The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science**, v. 47, n. 287, p. 375–384, 1899.

ROCHA-RANGEL, E. Fracture toughness determinations by means of indentation fracture. **Nanocomposites with Unique Properties and Applications in Medicine and Industry**, n. c, 2012.

SAKKA, Y. *et al.* Fabrication of high-strain rate superplastic yttria-doped zirconia polycrystals by adding manganese and aluminum oxides. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 24, n. 2, p. 449–453, 2004.

SALAS, M. *et al.* Translucency thresholds for dental materials. **Dental Materials**, v. 34, n. 8, p. 1168–1174, 2018.

SIVARAMAN, K. *et al.* Is zirconia a viable alternative to titanium for oral implant? A critical review. **Journal of Prosthodontic Research**, v. 62, n. 2, p. 121–133, 2018.

SCOTT, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. **Journal of Materials Science**, v. 10, n. 9, p. 1527–1535, 1975.

SCHANDA, J. Colorimetry Understanding the CIE. Canada: John Wiley & Sons, Inc, 2007

SHAHMIRI, R. *et al.* Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: a systematic review. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 119, n. 1, p. 36–46, 2018.

SHEVELL, S. K. **The Science of Color**. 2nd. Elsevier, 2003

SHETTY, D. K.; ROSENFELD, A. R.; DUCKWORTH, W. Analysis of indentation crack as a wedge-loaded half-penny crack DINESH. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 61, n. 02, p. 65–67, 1985.

SHUKLA, S.; SEAL, S. Mechanisms of room temperature metastable tetragonal phase stabilisation in zirconia. **International Materials Reviews**, v. 50, n. 1, p. 45–64, 2005.

SPRIGGS, R. M. Expression for effect of porosity on elastic modulus of polycrystalline refractory materials, particularly aluminum oxide. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 44, n. 12, p. 628–629, 1961.

STAWARCZYK, B. *et al.* Comparison of four monolithic zirconia materials with conventional ones: contrast ratio, grain size, four-point flexural strength and two-body wear. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 59, p. 128–138, 2016.

TOBY, B. H. R factors in Rietveld analysis: How good is good enough? **Powder Diffraction**, v. 21, n. 1, p. 67–70, 2006.

TONG, H. *et al.* Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high-translucency, high-strength and high-surface area. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1077–1085, 2016.

TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by x-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 6, p. C-119-C-121, 1984.

TURON-VINAS, M.; ANGLADA, M. Strength and fracture toughness of zirconia dental ceramics. **Dental Materials**, v. 34, n. 3, p. 365–375, 2018.

TRUNEC, M. Effect of grain size on mechanical properties of 3Y-TZP ceramics. **Ceramics - Silikaty**, v. 52, n. 3, p. 165–171, 2008.

TSIPAS, S. A. Effect of dopants on the phase stability of zirconia-based plasma sprayed thermal barrier coatings. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 30, n. 1, p. 61–72, 2010.

VERKERK, M. J., WINNUBST, A. J. A., & BURGGRAAF, A. J. Effect of impurities on sintering and conductivity of yttria-stabilized zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 17, n. 11, p. 3113–3122, 1982.

VIRKAR, A. V. Role of ferroelasticity in toughening of zirconia ceramics. **Key**

Engineering Materials, v. 153–154, p. 183–210, 2009.

WALTON, W. H. Feret's statistical diameter as a measure of particle size. **Nature** v. 162, 329-330, 1948.

WANG, X. Phase transformation in TZP-ZrO₂ under local stress and numerical simulation. Tese (Doutorado) – Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Tübingen, 2010.

WEI, C.; GREMILLARD, L. The influence of stresses on ageing kinetics of 3Y- and 4Y- stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 38, n. 2, p. 753–760, 2018.

WENDLER, M. *et al.* Chairside CAD/CAM materials. Part 2: flexural strength testing. **Dental Materials**, v. 33, n. 1, p. 99–109, 2017.

WULFMAN, C.; KOENIG, V.; MAINJOT, A. K. Wear measurement of dental tissues and materials in clinical studies: a systematic review. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. 825–850, 2018.

XU, H. H. K.; JAHANMIR, S.; IVES, L. K. Effect of grinding on strength of tetragonal zirconia and zirconia-toughened alumina. **Machining Science and Technology**, v. 1, n. 1, p. 49–66, 1997.

XUE, W. *et al.* Critical grain size and fracture toughness of 2 mol.% yttria-stabilized zirconia at ambient and cryogenic temperatures. **Scripta Materialia**, v. 67, n. 12, p. 963–966, 2012.

YAMASHITA, I.; TSUKUMA, K.. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics. **J Ceram Soc Jpn**, v. 119, p. 133–135, 2011.

YASHIMA, M., MORIMOTO, K., ISHIZAWA, N., & YOSHIMURA, M. Diffusionless tetragonal-cubic transformation temperature in zirconia-ceria solid solutions. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 76, n. 11, p. 2865–2868, 1993.

YASHIMA, M., OHTAKE, K., KAKIHANA, M., & YOSHIMURA, M. Synthesis of metastable tetragonal (t') zirconia-ceria solid solutions by the polymerized complex method. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 77, n. 10, p. 2773–2776, 1994.

YOSHIMURA, H. N., GOLDSTEIN, H. Light scattering in polycrystalline alumina with bi-dimensionally large surface grains. **Journal of the European Ceramic Society**, n. 29, p. 293–303, 2009.

YOSHIMURA, H. N., MOLISANI, A. L., NARITA, N. E., CESAR, P. F., & GOLDENSTEIN, H. Porosity dependence of elastic constants in aluminum nitride ceramics. **Materials Research**, v. 10, n. 2, p. 127–133, 2007.

YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 1950–1955, 1988.

ZHANG, F. *et al.* Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. **Acta Biomaterialia**, v. 16, n. 1, p. 215–222, 2015.

ZHANG, H. *et al.* Effect of alumina dopant on transparency of tetragonal zirconia. **Journal of Nanomaterials**, v. 2012, p. 1–5, 2012.

ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dental Materials**, v. 30, n. 10, p. 1195–1203, 2014.

ZHANG, F., INOKOSHI, M., BATUK, M., HADERMANN, J., NAERT, I., VAN MEERBEEK, B., & VLEUGELS, J. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. **Dental Materials**, v. 32, n. 12, p. 327–337, 2016.

ZHANG, Y.; LAWN, B. R. Evaluating dental zirconia. **Dental Materials**, v. 35, n. 1, p. 15–23, 2019.

ZIRCONIA, T. Strengthening by surface damage in metastable tetragonal zirconia effect of surface grinding on strength of metastable acknowledgment: time-dependent high-temperature strength of **Development**, p. 1980–1980, 1980.

ZOLOTAR, M. S. Degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico. Dissertação (Mestrado) – Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 1995.

APÊNDICE A – Micrografias das amostras Zpex, com os contornos de grão realçados, utilizadas para a contagem do tamanho médio dos grãos.

Figura 68 – Micrografia representativa da amostra Zpex sinterizada a 1475° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

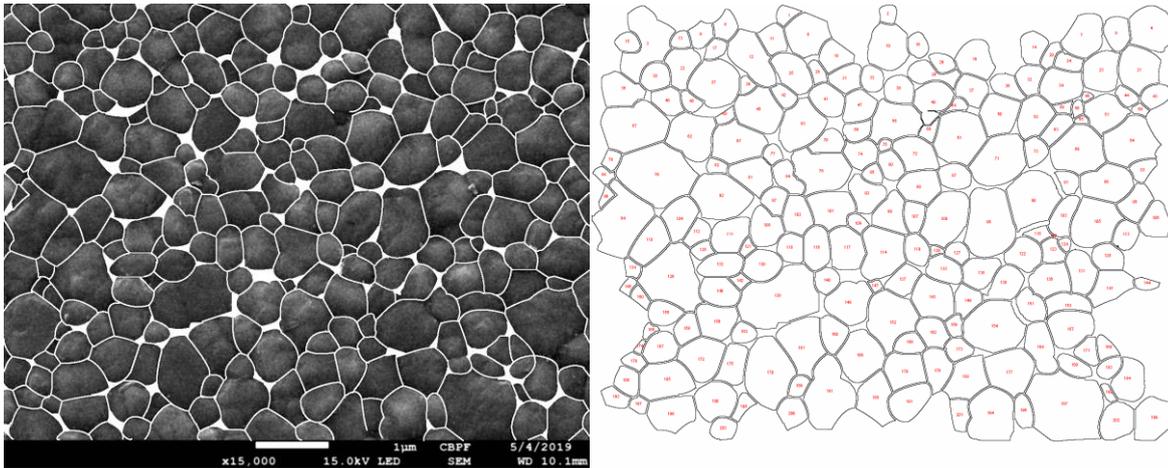


Figura 69 – Micrografia representativa da amostra Zpex sinterizada a 1500° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

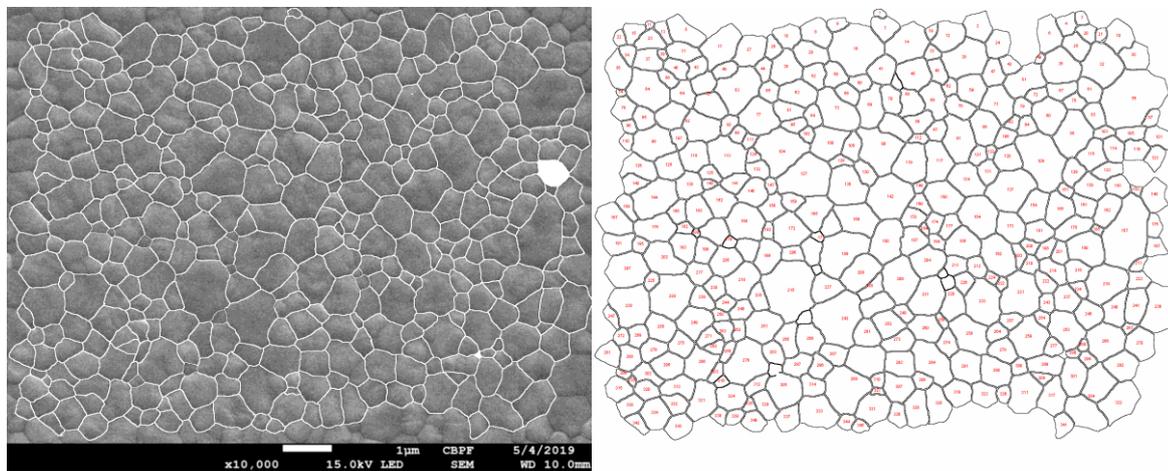


Figura 70 – Micrografia representativa da amostra Zpex sinterizada a 1550° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

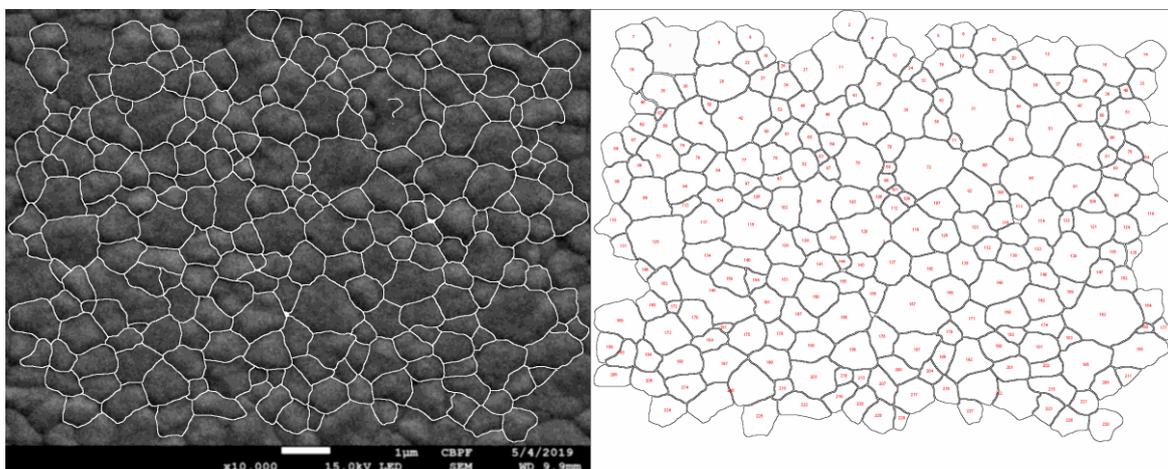
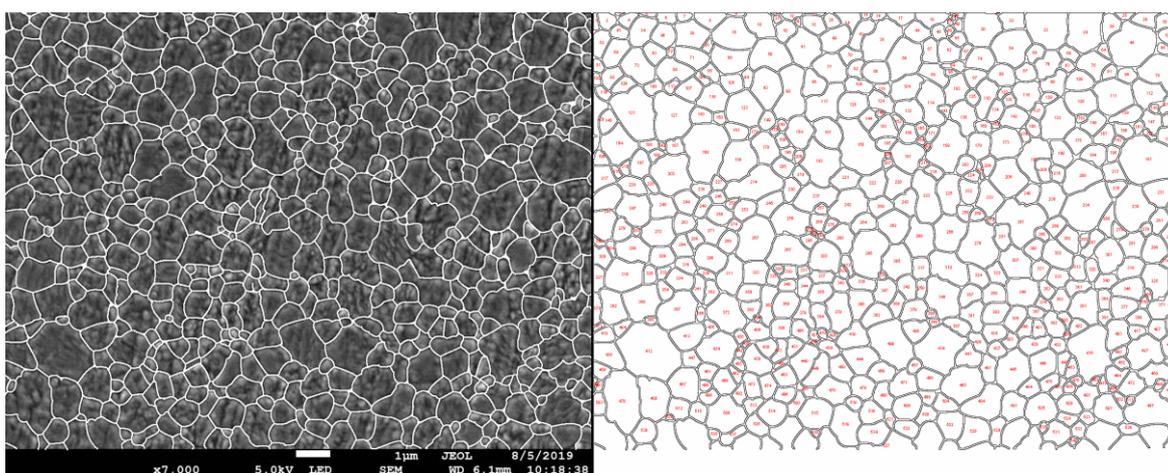


Figura 71 – Micrografia representativa da amostra Zpex sinterizada a 1600° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.



APÊNDICE B – Micrografias das amostras Smile, com os contornos de grão realçados, utilizadas para a contagem do tamanho médio dos grãos.

Figura 72 – Micrografia representativa da amostra Smile sinterizada a 1475° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

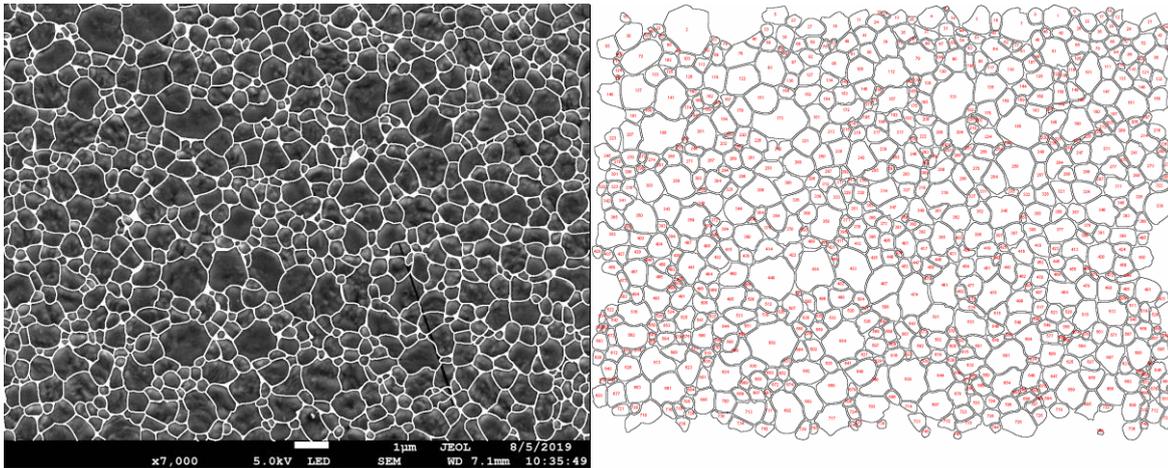


Figura 73 – Micrografia representativa da amostra Smile sinterizada a 1500° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

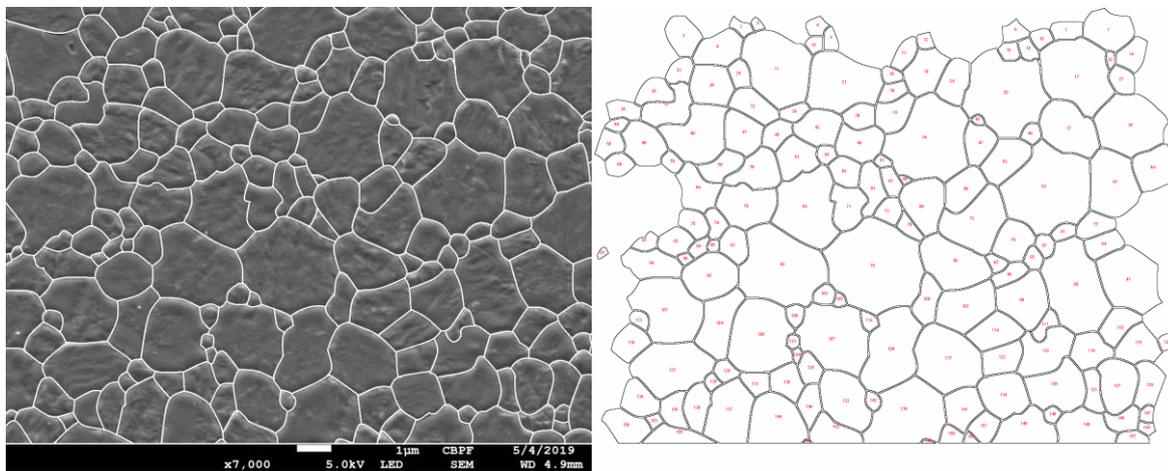


Figura 74 – Micrografia representativa da amostra Smile sinterizada a 1550° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

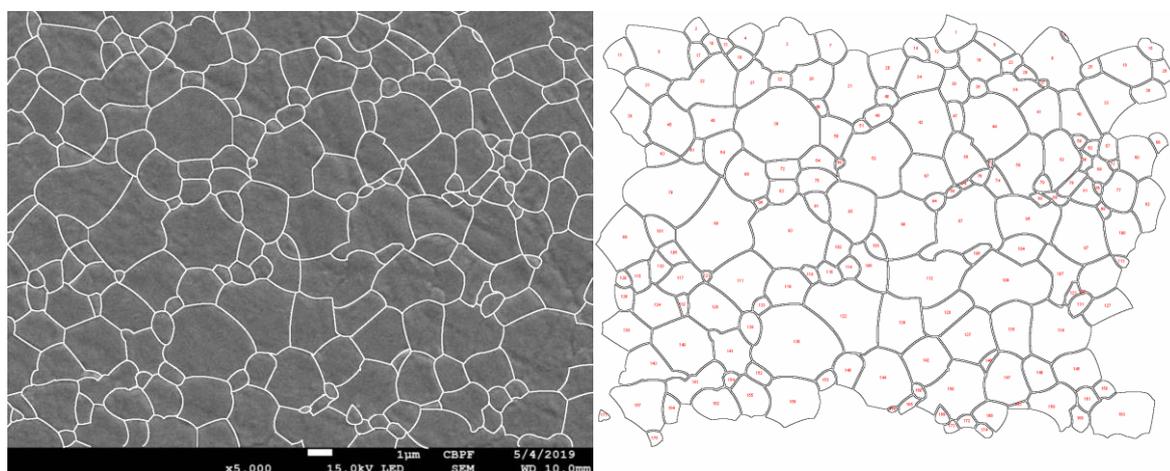


Figura 75 – Micrografia representativa da amostra Smile sinterizada a 1600° por duas horas: I.) Micrografia com os contornos de grão realçados e II.) Exemplo dos grãos medidos por meio do software ImageJ.

