

**Universidade Federal do Rio Grande Do Sul  
Programa de Pós-Graduação Ciência dos Materiais em  
PGCIMAT**

**Modificações em superfícies cerâmicas odontológicas através de  
implantação iônica\***

**Lúcia Helena Mozzaquattro**

**Tese realizada sob a orientação dos  
Profs. Drs. Fernando C. Zawislak e Paulo  
A. Burmann e apresentada ao Programa  
de Pós-Graduação em Ciência dos  
Materiais em preenchimento parcial dos  
requisitos para obtenção do título de  
Doutor em Ciência dos Materiais.**

**Porto Alegre, março- 2006**

**\*Trabalho parcialmente financiado pelas agências CNPq e FINEP**

Esse trabalho é dedicado as pessoas mais importantes da minha vida; minhas filhas: Rafaela e Giovanna e meus pais: Walmor e Maria Beatriz (In memorian).

## **Agradecimentos**

- Ao prof. Fernando Zawislak, agradeço o privilégio de sua orientação e a oportunidade de aprender o verdadeiro significado da palavra *PROFESSOR*.
- Ao prof. Paulo Afonso Burmann, pela amizade, apoio e incentivo constantes.
- Aos profs. Carlos Eugênio Foerster e Francisco Serbena, pelo auxílio e por possibilitarem a realização dos ensaios de nanoindentação.
- Ao prof. Carlos Alberto dos Santos, pelo auxílio na realização dos ensaios de desgaste no Laboratório Mössbauer
- Aos técnicos do Laboratório de Implantação Iônica do IF- UFRGS e ao Centro de Microscopia Eletrônica da UFRGS pelo suporte técnico na utilização de laboratórios e equipamentos.
- Aos profs. da disciplina de Prótese Dental, pelo apoio e compreensão.
- À todos que contribuíram na realização desse trabalho

## SUMÁRIO

<b>1. INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
<b>2. OBJETIVOS</b> .....	<b>4</b>
<b>3. MATERIAIS CERÂMICOS</b> .....	<b>5</b>
3.1. Cerâmicas atuais .....	6
3.2. Cerâmicas odontológicas .....	7
3.2.1- Histórico	
3.2.2- Classificação das cerâmicas odontológicas	
3.2.3- Sistemas cerâmicos sem subestrutura metálica	
3.2.3.1- Porcelana aluminizada de cobertura	
3.2.3.2- Cerâmica com elevado conteúdo de alumina	
3.2.3.3 Porcelana aluminizada infiltrada de vidro	
3.2.3.4- Porcelana aluminizada infiltrada de vidro	
3.2.3.5- Porcelana reforçada com leucita	
3.2.4- Porcelanas empregadas nesse trabalho	
<b>4. SUPERFÍCIES E PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS</b> .....	<b>21</b>
4.1. Métodos de modificação de superfícies.....	21
4.1.1- Revestimento de superfícies	
4.1.2- Tratamento de superfícies	
4.1.2.1- Implantação iônica	
4.1.2.2- Implantação por nitretação em plasma	
4.2. Processos tribológicos .....	24
4.2.1- Fricção	

4.2.1.1- Mecanismos básicos de fricção	
4.2.1.2- Estágios do comportamento friccional	
4.2.2 Desgaste	
<b>5. AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE IRRADIAÇÃO EM MATERIAIS .....</b>	<b>31</b>
5.1. Efeitos da irradiação em materiais amorfos .....	31
5.2. Efeitos da irradiação em materiais cristalinos.....	34
<b>6. MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>36</b>
6.1. Confeção dos corpos-de-prova.....	36
6.2.1- Acabamento superficial dos corpos-de-prova de porcelana	
6.2. Implantação iônica .....	39
6.2.1- Processo de implantação	
6.2.2- Interação dos íons com a matéria	
6.2.3- Perfil de concentração resultante	
6.2.4- Danos causados por implantação	
6.2.5- Implantação dos corpos-de-prova de porcelana	
6.2.6- Densidade de energia depositada nos íons	
6.2.7- Cálculo da energia depositada durante a irradiação	
6.3. Ensaio de desgaste realizado em tribômetro .....	46
6.3.1- Corpos-de-prova de porcelanas virgens empregados na análise dos tipos de polimento superficial	
6.3.2- Corpos-de-prova de porcelanas virgens e implantados	
6.3.3- Métodos empregados na análise de desgaste	
6.3.3.1- Perda de massa dos corpos-de-prova	
6.3.3.2- Cálculo da profundidade da trilha de desgaste	

6.4. Microscopia eletrônica de varredura.....	53
6.5. Ensaio nanomecânico .....	55
<b>7. RESULTADOS .....</b>	<b>59</b>
7.1. Ensaio de desgaste .....	59
7.1.1- Efeitos do acabamento de superfície	
7.1.2- Resultados de fricção entre porcelanas virgens e irradiadas	
7.1.3- Efeito da irradiação nas porcelanas	
7.1.4- Resultados de fricção das porcelanas virgens e irradiadas	
7.2. Ensaio nanomecânico .....	68
7.2.1- Dureza e módulo de elasticidade das porcelanas	
7.3. Microscopia eletrônica de varredura .....	73
7.3.1- Microanálise em EDX	
7.3.2- Caracterização microscópica das superfícies polidas	
7.3.3- Caracterização microscópica do desgaste	
<b>8. DISCUSSÃO DOS RESULTADOS .....</b>	<b>78</b>
8.1. Análise dos efeitos de irradiação nas porcelanas odontológicas .....	80
8.1.1- Efeitos na matriz vítrea	
8.1.2- Efeitos na fase cristalina	
<b>9. CONCLUSÕES .....</b>	<b>85</b>

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

## RESUMO

Nesse trabalho são apresentados os resultados do efeito da irradiação iônica nas propriedades tribológicas de cerâmicas odontológicas comercializadas: Vitadur Alfa, Omega 900 e IPS Empress 2. Inicialmente, foram executados testes de medida de coeficiente de fricção em discos das três cerâmicas com polimento superficial do tipo glaseamento, normalmente empregado em Odontologia, que produziram resultados incoerentes e não reprodutíveis. Em razão do resultado obtido, além do glaseamento foram executados outros dois tipos de polimentos superficiais nos discos das porcelanas estudadas: polimento com kit odontológico (específico para porcelanas) e polimento metalográfico (assim nomeado em virtude de sua utilização em metalurgia). Os valores de coeficiente de fricção obtidos evidenciaram que, dentre os três tipos de polimentos, o polimento metalográfico foi o que apresentou resultados mais uniformes.

Com o intuito de avaliar as propriedades tribológicas de dureza e módulo de elasticidade, os corpos-de-prova das três cerâmicas polidas metalograficamente foram irradiados com íons de **N** ou **Ar** de 500 e 900 keV, respectivamente, resultando em implantações em torno de 1µm de profundidade em ambos os casos. Medidas do coeficiente de fricção e de desgaste em experimentos do tipo pino-sobre-disco foram realizadas, tanto nas cerâmicas virgens (não irradiadas) quanto nas cerâmicas irradiadas, contra pinos de esmalte dental humano e contra alumina. Os resultados mostram que o processo de irradiação iônica produziu uma redução nos coeficientes de fricção de, aproximadamente, 40% nas três cerâmicas testadas e uma correspondente redução na perda de massa do esmalte dental.

Posteriormente, ensaios de nanoindentação foram executados, tanto nos corpos-de-prova cerâmicos virgens quanto nos irradiados. Os resultados mostraram uma drástica redução da dureza (50%) e do módulo de elasticidade (30%) nas cerâmicas irradiadas. Após as irradiações, as propriedades de dureza e o módulo de elasticidade das cerâmicas aproximaram-se dos valores conhecidos para o esmalte dental. As superfícies das cerâmicas antes e após as irradiações foram examinadas por microscopia eletrônica de varredura.

As modificações observadas nas porcelanas irradiadas foram correlacionadas basicamente a dois processos: alterações estruturais ocorridas principalmente no tetraedro SiO<sub>4</sub>, da matriz vítrea e amorfização da fase cristalina, que compõem essas porcelanas.

Finalmente, os resultados obtidos mostraram que, através da irradiação iônica, foi possível modificar as cerâmicas transformando-as em materiais restauradores odontológicos mais compatíveis com o esmalte dental.

## ABSTRACT

This work reports results of ion irradiation effects on the tribological properties of odontological commercial ceramics Omega 900, Vitadur Alpha and IPS Empress 2. Initial measurements of the friction coefficient in discs of the three ceramics with surface finishing obtained via the standard odontological surface polishing technique of glazing produced incoherent and non reproducible results. In consequence, two other polishing techniques were investigated: polishing with an odontological kit and metallographic polishing. The measured friction coefficients for the three surface finishing have shown that the Best results are obtained with metallographic polishing.

Samples of the three ceramics metallographically polished were irradiated with N or Ar ions of 500 and 900 keV respectively, resulting in  $\approx 1\mu\text{m}$  deep implantations for both ions. Friction coefficients and wear determinations in pin-on-disk experiments have been performed in virgin (non irradiated) and irradiated ceramics against dental enamel pins and against alumina. The results show that the ion irradiation process produced a 40% reduction of the friction coefficients for the three ceramics, and a correlated reduction of dental enamel mass loss.

Nanoindentation tests were also performed on both virgin and ion irradiated ceramic samples. The obtained results show a drastic reduction of hardness ( $\approx 50\%$ ) and of Young modulus ( $\approx 30\%$ ) after irradiation, transforming the ceramics into materials with hardness and Young modulus values very similar to those of dental enamel.

The observed modifications of the irradiated ceramics are correlated basically to two processes: structural changes mainly in the  $\text{SiO}_4$  tetrahedron of the vitreous matrix and amorphization of the ceramics crystalline phase.

Finally, the results show that via ion irradiation it is possible to modify the mechanical properties of dental ceramics transforming them into odontological material more compatible with the dental enamel.



# Capítulo 1

## INTRODUÇÃO

Na escala da evolução do homem são conhecidos diversos períodos e eras relacionados às suas descobertas. Nesses períodos, pode ser constatada uma vasta quantidade de materiais empregados para os mais diversos fins. A necessidade, aliada à curiosidade humana, impulsionaram o uso de materiais na criação de artefatos úteis que, com o passar dos anos, foram se tornando mais elaborados. Assim, através dos tempos, o ser humano foi desenvolvendo tecnologias bastante sofisticadas, nas mais diversas áreas.

A busca por materiais que pudessem ser utilizados para repor perdas dentárias se confunde neste contexto evolutivo e, como não poderia deixar de ser, as primeiras tentativas de substituição da estrutura dentária perdida, resultaram em grotescas imitações dos dentes naturais, porém, serviram como base para o desenvolvimento dos atuais materiais odontológicos restauradores. Atualmente, os procedimentos rotineiramente executados em odontologia restauradora, visando restabelecer o equilíbrio biomecânico do sistema mastigatório, empregam materiais que substituem satisfatoriamente a estrutura dentária perdida, entretanto, nenhum material ou técnica, até então empregados, conseguiu preencher totalmente as propriedades requisitadas. Dessa forma, a busca constante em odontologia é uma conjunção entre princípios mecânicos, biológicos e estéticos.<sup>1-5</sup>

No campo de pesquisa de materiais dentários, a tecnologia de materiais estéticos, como as porcelanas, vem apresentando grande desenvolvimento. O emprego de materiais cerâmicos sem subestrutura metálica, "metal free", na confecção de próteses dentárias aumentou acentuadamente a partir da década passada, assim sendo, as propriedades dessas restaurações bem como os dados relacionados às aplicações clínicas tem sido discutidos em várias revisões. A biocompatibilidade das ligas metálicas, o anseio do paciente por melhor estética e a complexidade da fabricação da estrutura metálica de uma prótese são os fatores primordiais que

justificam o crescimento do uso clínico e as contínuas pesquisas com esses sistemas cerâmicos.<sup>6-10</sup> Entretanto, as porcelanas possuem certas características clinicamente preocupantes como fragilidade e potencial desgaste dos dentes antagonistas que não foram, ainda, totalmente compreendidas ou sanadas<sup>11-17</sup>. Em condições severas de contato local, a fragilidade da cerâmica, pode conduzir a um rápido desgaste por microfratura. Na cavidade oral, durante a mastigação ou hábitos parafuncionais, os dentes naturais ou os materiais substitutivos, são submetidos a forças de contato que podem exceder 200N, assim, as restaurações cerâmicas estão suscetíveis à falhas por alguma forma de dano acumulado durante a função.<sup>18-21</sup>

Atualmente, há uma série de pesquisas que visam melhorar a resposta dos materiais restauradores aos tecidos orais levando em conta que, as propriedades de superfície do material, são fator chave na determinação de sua atuação clínica. A implantação iônica é uma alternativa tecnológica para a modificação da microestrutura e/ou síntese de materiais em regiões próximas da superfície original de um sólido. Trata-se de uma técnica que possibilita alto grau de controle e reprodutibilidade. Essa técnica é amplamente utilizada na melhoria de propriedades tribológicas de diversos materiais. Além disso, trata-se de uma importante técnica laboratorial para o desenvolvimento de estudos sistemáticos num amplo espectro de aplicações.<sup>22,23</sup> Como exemplo, podemos citar o uso da implantação e irradiação iônica em biomateriais como as ligas de titânio, polímeros e cerâmicas vítreas, desenvolvidas para uso em aplicações ortopédicas, buscando determinar propriedades que se adaptem a sua atuação clínica.

Levando em conta a contínua busca por materiais restauradores com adequadas propriedades mecânicas e biológicas, o presente trabalho trata da influência da implantação de íons na modificação de propriedades superficiais de porcelanas odontológicas, rotineiramente utilizadas em procedimentos restauradores. A revisão da literatura mostrou que, na área odontológica, as pesquisas com tratamento de superfície de materiais, como a implantação e irradiação iônica, estão em fase inicial e se limitam, até o momento, ao tratamento de superfície de ligas de titânio empregadas em implantes dentários.<sup>24,25</sup>

A análise dos efeitos produzidos pela implantação de íons nitrogênio e argônio nas propriedades das porcelanas odontológicas foi realizada por técnicas de atrito, de

pesagem, de nanoindentação e por microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura.

A presente tese está organizada como segue. No capítulo 2 são especificados os objetivos do trabalho. No capítulo 3 são apresentados conceitos sobre materiais cerâmicos e porcelanas odontológicas. No capítulo 4, são delineados os conceitos fundamentais sobre os mecanismos de fricção, de desgaste e os métodos de modificação de superfícies.

Para facilitar a compreensão dos efeitos de implantação nas porcelanas odontológicas, o capítulo 5 trata dos efeitos de irradiação em materiais amorfos e cristalinos. As técnicas experimentais de preparação das amostras e os parâmetros dos ensaios realizados são apresentados no capítulo 6. Os resultados experimentais obtidos estão no capítulo 7. No capítulo 8 são discutidos os resultados e as conclusões e perspectivas de continuidade desse trabalho são colocadas no capítulo 9.

## Capítulo 2

### OBJETIVOS

Os materiais empregados em procedimentos restauradores odontológicos ainda não atingiram características que se aproximem o máximo possível da estrutura dental humana, desenvolvida pela natureza em milhões de anos. Assim a presente tese tem por objetivo:

Avaliar a influência da implantação de íons na modificação de propriedades superficiais de porcelanas odontológicas, rotineiramente utilizadas em procedimentos restauradores, com o fim de melhorar a resposta clínica desses materiais, quando em função na cavidade oral, buscando uma aproximação com as propriedades apresentadas pela estrutura dental.

Realizar uma análise comparativa entre os dados obtidos com porcelanas não irradiadas e porcelanas irradiadas, ensaiadas contra esmalte dental humano, para observar a possível redução do desgaste ocasionado pelas porcelanas ao esmalte dental, quando em contato de deslizamento, com o esmalte dental.

## Capítulo 3

### MATERIAIS CERÂMICOS

Nesse capítulo são evidenciadas as características dos materiais cerâmicos, bem como os elementos que os compõem. Esse conhecimento é pertinente, uma vez que, auxiliará a compreensão do comportamento desses materiais frente à irradiação iônica.

Os materiais são convenientemente agrupados segundo três tipos principais: metais, polímeros e cerâmicos. Na realidade estas três categorias são idealizadas, já que muitos materiais possuem características intermediárias. As cerâmicas tradicionais são obtidas a partir de matérias primas naturais tais como: argilo-minerais e areia, enquanto as cerâmicas avançadas são feitas a partir de óxidos, nitretos, carbonetos e boretos de alta pureza tendo composição definida e controle de tamanho, forma e distribuição das partículas. A esse grupo de materiais também pertencem os argilo-minerais, o cimento e o vidro. A argila foi o primeiro material estrutural inorgânico a adquirir propriedades completamente novas, como resultado de uma operação intencional, realizada por seres humanos. Essa operação foi a “queima” (sinterização) que tornou possível a obtenção de potes, painéis e outros utensílios cerâmicos, com enorme impacto na vida e nos hábitos do homem.

Os cerâmicos apresentam como atributos gerais: relativa dureza e fragilidade e tendem a ser mais resistentes que outros materiais em solicitações severas a altas temperaturas. As características apresentadas por esses materiais, podem ser mais facilmente compreendidas a partir de sua estrutura interna. Os cerâmicos são normalmente formados por combinações de elementos metálicos e não metálicos, podendo apresentar diferentes fases. As fases cristalinas dos materiais cerâmicos, ao contrário dos metais, não apresentam grande número de elétrons livres. Os elétrons estão compartilhados por covalência, ou sendo transferidos de um átomo para outro no regime de ligação iônica. Estes tipos de ligações químicas conferem aos materiais cerâmicos uma estabilidade relativamente alta. Os íons metálicos positivos desenvolvem forte atração pelos íons não metálicos negativos. Cada cátion fica circundado por ânions, sendo necessária grande energia para separá-los. Não é, pois,

surpreendente que, os materiais cerâmicos tendam a ser duros (mecanicamente resistentes), refratários (termicamente resistentes) e inertes (quimicamente resistentes).

Para o entendimento da estrutura dos materiais cerâmicos é importante relacionar os silicatos, já que estes são constituintes frequentes de muitos materiais cerâmicos. A unidade primária estrutural dos silicatos é o tetraedro "SiO<sub>4</sub>". A estrutura de sílica mais comum é o quartzo (uma estrutura tridimensional de tetraedros SiO<sub>4</sub>). Outro silicato natural, o feldspato (KAlSi<sub>3</sub>O<sub>8</sub>), pode ser visualizado como uma cadeia de silicatos onde um dos quatro silícios se encontra substituído por um íon Al<sup>3+</sup>.

Quando consideramos a estrutura interna dos materiais cerâmicos não podemos deixar de evidenciar os vidros, uma vez que estes são também componentes dos materiais cerâmicos. Os sólidos cristalinos se caracterizam pela distribuição regular de seus átomos, ocorrendo uma rigorosa repetição dos mesmos elementos da estrutura (átomos, grupos de átomos, moléculas). Os vidros, considerados sólidos amorfos, não apresentam uma ordem de longo alcance, mas, observa-se neles certa ordenação de átomos, que se caracteriza pela chamada "ordem de curto alcance". As propriedades físicas apresentadas por estes dois tipos de sólidos são decorrentes de suas diferenças estruturais e, uma vez que as cerâmicas apresentam fases amorfas e cristalinas, torna-se fundamental esta diferenciação para melhor compreensão de seus mecanismos de atuação.<sup>26,27</sup>

### 3.1. Cerâmicas atuais

Os materiais cerâmicos tiveram um rápido desenvolvimento nos últimos 20 anos. Novos materiais, para novas aplicações têm sido produzidos, comercializados e empregados em inúmeros campos. Embora os cerâmicos ainda representem uma pequena fração do volume total de material empregado mundialmente, tem apresentado importantes contribuições ao desenvolvimento de novas soluções para antigos problemas.

Os materiais empregados em medicina para implantes cirúrgicos, os biomateriais, compreendem metais, plásticos, borrachas e cerâmicos sendo que, o uso de materiais cerâmicos em meio biológico humano foi inicialmente proposto por Rock<sup>28</sup>, em 1933, a partir daí, as biocerâmicas foram pouco a pouco ampliando suas aplicações como consequência dos resultados alcançados em diversas pesquisas. Os requisitos para materiais cerâmicos usados em implantes no corpo humano são diferentes para os vários tipos de aplicações, regiões que suportam cargas consideráveis como implantes em joelhos, articulações e implantes dentais, entre outros, são confeccionados a partir de cerâmicas bioinertes e não reabsorvíveis. Como estas cerâmicas precisam ser resistentes às cargas aplicadas nestas regiões, testes em laboratório, simulando função, tem sido realizados para avaliar o comportamento desses materiais.<sup>28,29</sup>

Outro recurso empregado na melhoria das propriedades superficiais de materiais, o tratamento de superfície, apresentou ampliação de uso em materiais cerâmicos empregados em implantes biomédicos. Assim, estudos tribológicos têm sido conduzidos com materiais cerâmicos, virgens ou submetidos a tratamento de superfície, para entender melhor seu comportamento quando em contato entre si ou com outros materiais, bem como pesquisas sobre a natureza e o mecanismo de dano induzido em cerâmicas por endentadores esféricos e cônicos, baseados nos estudos clássicos de Hertz.<sup>30-32</sup>

## **3.2. Cerâmicas odontológicas**

### **3.2.1- Histórico**

O termo, cerâmica, deriva do grego *kéramos* (argila) e literalmente denota a arte de fabricar vasilhas de barro e, por extensão, passou também a significar a fabricação de objetos de louça e porcelana.

A palavra porcelana procede do italiano, *porcellana*, nome de uma concha com superfície brilhante (Cyprea Porcellana), que se acreditava ser a matéria com que era fabricada esta espécie de louça fina.

Há mais de 1000 anos, uma louça fina, translúcida e lustrosa era fabricada na China e no Japão. Após alguns séculos, os franceses, italianos e holandeses iniciaram a fabricação de objetos de barro finos, que cobriam com esmalte. Porém, atribui-se a Boettcher<sup>33</sup> (1709) a primeira porcelana vitrificada ao fogo, fabricada na Europa. No final do século XVIII os franceses já fabricavam a porcelana, fundindo caolin e quartzo pulverizado com um vidro fusível.

Em 1815, na França, foram fabricados os primeiros dentes artificiais de porcelana, de manufatura tosca. Mas, somente em 1846, foi confeccionada a primeira dentadura contínua com "gengiva", por John Allen<sup>33</sup>, nos Estados Unidos.

Em 1862, Wood<sup>33</sup> descreveu as incrustações de porcelana construídas com "pedaços" de dentes do dito material e, alguns anos mais tarde Herbst (1889) criou um método para confeccionar incrustações com vidro pulverizado fundido usando uma lâmina de platina como matriz. O pó de vidro, de várias cores, era obtido a partir de contas de cristal veneziano. Entretanto, antes disso, Juan Murphy (1837)<sup>33</sup> havia criado uma técnica que empregava um laminado de platina que foi a precursora das restaurações de porcelana.

C.H. Land<sup>34</sup>, em 1889, patenteou a primeira coroa jaqueta de porcelana. Cinco anos antes ele já havia criado um forno a gás para fundir porcelana, que foi sendo aperfeiçoado com o passar dos anos até que, em 1894, L.E. Custer criou o primeiro forno elétrico para porcelanas.

Em 1898, N.S. Jenkins<sup>34</sup>, apresentou a primeira porcelana de baixo ponto de fusão para restaurações e, a partir daí, cresceu a demanda por melhores porcelanas e de mais alto ponto de fusão, que originou a fabricação comercial em 1899, de corpos aperfeiçoados que se fundiam em temperaturas muito altas, primeiro por Ash e filhos e, pouco depois, por S.S. White Company e outros fabricantes.

Em meados de 1950 os fabricantes anunciaram um novo processo que permitia unir a porcelana ao metal. Isto representou um marco nas restaurações protéticas, já que este suporte metálico contrabalançava a inerente friabilidade da cerâmica.

Vines et al<sup>34</sup>, em 1958, desenvolveram pós mais finos (125  $\mu\text{m}$ ) de porcelana para cozimento em vácuo ou em ar, sob baixa pressão. Esta pode ser considerada a primeira grande melhoria estética, especialmente no quesito translucidez das coroas de porcelana pura. Uma vez que o tamanho das partículas de pó, não apenas influi no grau de condensação da porcelana, mas, igualmente, na densidade do produto final. Esta nova tecnologia possibilitou também a confecção de dentes de porcelana



coccionados (fusionados) a vácuo, para próteses parciais removíveis. A introdução de porcelanas fusionadas em vácuo e a união da porcelana a ligas de ouro foi o eixo do avanço na estética dental. A subestrutura de ouro podia, agora, alcançar um bom resultado estético, através da porcelana sobre ela aderida. Apesar das porcelanas inicialmente serem bastante opacas e sujeitas a desvitrificação durante a cocção, permitiam a fabricação de restaurações cerâmicas que se assemelhavam muito aos dentes naturais.

Weinstein et al<sup>35</sup> foram os primeiros a descrever a produção de restaurações metalocerâmicas usando pós de porcelana contendo 11-12% de  $K_2O$ . A expansão térmica necessária para a porcelana unir-se ao metal foi alcançada pelo aumento de  $K_2O$ , no pó cerâmico formando, assim, vidros que ao serem submetidos a tratamento térmico, em temperaturas de  $700^\circ$  à  $1200^\circ$  C, apresentavam grande expansão.

Na busca por restaurações que preenchessem cada vez mais os requisitos de resistência e de estética, Mc Lean e Hughes<sup>35</sup>, em 1963, apresentaram um procedimento para reforçar as restaurações cerâmicas com óxidos cerâmicos. Em 1964 registraram o desenvolvimento de um óxido cerâmico (óxido de alumínio) cujo processo de fortalecimento por dispersão reforçava a porcelana dental aumentando sua resistência. Esta cerâmica reforçada com óxido de alumínio passou a ser utilizada na fabricação de restaurações dentais.

Outra técnica empregada ao longo do tempo que, porém, nunca obteve um uso mais amplo, foi a de coroas cerâmicas unidas a folhas metálicas. O primeiro sistema de coroa cerâmica reforçada com folha de metal, comercialmente viável, foi desenvolvido por McLean e Sced<sup>36</sup> em 1976. Neste sistema a superfície de uma folha de platina era coberta com  $2.0 \mu\text{m}$  de estanho, sendo que a oxidação do estanho propiciava o mecanismo para a ligação da porcelana. Este sistema foi comercializado sob a marca Vita -Pt (Vita Zahnfabrik Sackingen, Germany).

Em 1980, várias sistemas de lâminas (folhas), como subestrutura para as cerâmicas, foram introduzidos como a Renaissance (Williams Gold Refining Co, Buffalo, NY) e Sunrise (Sunrise -Tanaka Dental, Skokie ill), sendo que, por muito tempo, a espessura mínima apropriada da folha para a cerâmica resistir a fratura foi alvo de vários estudos. Na década de 1980, também, foi apresentada a coroa de “porcelana pura” Cerestore (Ceramco, Inc., Jonhsonn & Jonhsonn Co.- E. Windson, N.J.) dita de composição livre de contração. Esta técnica baseava-se no uso de uma cerâmica livre de contração, com o material do casquete similar ao da coroa de porcelana alumínica,

porém, com conteúdo de, aproximadamente, 70% de alumina, em comparação aos casquetes de outras cerâmicas alumínicas, que eram compostos por 40-50% de cristais de alumina em um vidro de baixa fusão<sup>36</sup>.

Em 1983, Adair e Grossman<sup>35,36</sup> introduziram o primeiro sistema de cerâmica vítrea fundível, a cerâmica Dicor (Dentsply International, NY). Este sistema, baseado em um novo material, foi desenvolvido especificamente para combinar estética e forma precisa em restaurações completas ou parciais.

Ainda na década de 1980, com o desenvolvimento das técnicas adesivas, a odontologia passou a alcançar maior índice de sucesso clínico com os sistemas cerâmicos. Assim, a parte final do século vinte foi dominada pelo desenvolvimento de restaurações metalocerâmicas e de novas cerâmicas dentais de alta resistência.

Na década atual, embora haja uma acentuada tendência ao uso de cerâmicas sem subestrutura metálica, pesquisas com o intuito de obtenção de cerâmicas odontológicas com maior resistência à fratura e que ocasionem menor dano por desgaste à estrutura dentária natural e que, ao mesmo tempo, tenham um ótimo resultado estético, continuam a ser realizadas.

### **3.2.2- Classificação das cerâmicas odontológicas**

Em odontologia, os termos, *cerâmica* e *porcelana*, são normalmente empregados, porém, como anteriormente citado, o termo cerâmica designa uma categoria de materiais com determinadas características. A porcelana é um tipo específico de cerâmica, composta de uma combinação de três minerais existentes na natureza: argila, quartzo e feldspato. Quando estes ingredientes são pulverizados, misturados modelados e cozidos, eles compõem os chamados “*whiteware*”, devido à cor branca que adquirem após a cocção.

As cerâmicas odontológicas podem ser classificadas de acordo com:

- O uso (dentes para dentadura, metalocerâmica, facetas estéticas, incrustações, coroas e pontes anteriores),
- O tipo (porcelana feldspática, porcelana reforçada por leucita, porcelana aluminizada, alumina infiltrada por vidro, spinel infiltrado por vidro e cerâmica vítrea),

- O método de processamento (sinterização, fundição, ou torneamento)
- O material da subestrutura (metal fundido, folha de metal prensado, cerâmica vítrea, CAD-CAM ou núcleo cerâmico sinterizado).

Quanto ao *uso*, existem, basicamente, três tipos de porcelanas de diferentes composições empregadas em odontologia: para dentes artificiais usados em próteses totais, para aplicação em restaurações metalocerâmicas e para restaurações do tipo porcelana pura.

As porcelanas utilizadas na fabricação de dentes artificiais para dentaduras são misturas de pós de feldspato, argila e quartzo, também conhecidas como porcelanas de alta fusão ou de alta temperatura (1288° a 1371°C).

As porcelanas usadas na confecção de restaurações metalocerâmicas, as chamadas porcelana feldspáticas, são compostas de pós de feldspato potássico e vidro, sendo também usadas para a fabricação de restaurações parciais (inlays). Também são denominadas, porcelanas de média e de baixa fusão (1093°-1260° e 871°-1066°C, respectivamente). Sua qualidade depende da pureza de seus componentes, de suas proporções e dos cuidados tomados durante sua sinterização no forno. Os componentes básicos da porcelana são quimicamente muito semelhantes. O fabricante mistura os componentes, funde-os e depois imerge a massa rapidamente em água. Este esfriamento brusco resulta em tensões internas que produzem fendas e fraturas consideráveis em todo o vidro. O processo é conhecido como sinterização, e o produto como "vitrificado". A estrutura frágil resultante é, então, triturada transformando-se no pó fino usado pelo ceramista. Porém, é durante a pré-fusão da porcelana que ocorre a reação piroquímica entre os componentes, com uma contração associada a esta reação. Durante as fusões subseqüentes, no laboratório de prótese dental, os pós são fundidos conjuntamente, para constituir a restauração. A temperatura de fusão depende da composição do vidro e deve ser cuidadosamente controlada, para diminuir o escoamento pirolástico.<sup>37,38</sup>

As cerâmicas usadas como subestrutura de restaurações (aluminizada, alumina infiltrada por vidro, magnésio e spinell) são discutidas no item 2.2.3, deste capítulo.

### **3.2.3- Sistemas cerâmicos sem subestrutura metálica**

A grande demanda estética em odontologia tornou a porcelana dental o material de mais freqüente uso em restaurações anteriores. A procura por restaurações livres de metal também para dentes posteriores, fomentou o surgimento de novas cerâmicas e técnicas com o objetivo de melhorar as propriedades estéticas e mecânicas destas restaurações.

Na atualidade, existem vários sistemas cerâmicos que dispensam o uso de subestrutura metálica, estes sistemas são conhecidos como “all-ceram” ou “metal free”. A seguir são descritos os atuais sistemas comercializados.

#### **3.2.3.1- Porcelana aluminizada de cobertura**

As porcelanas aluminizadas de cobertura, ou de recobrimento (veneer), têm uma expansão térmica levemente mais alta do que a porcelana aluminizada para casquete (subestrutura). O formador contém alumina cristalina que é desenvolvida em elevadas temperaturas e produz um efeito opalescente. No desenvolvimento das porcelanas de cobertura foi empregado o óxido diurânio de sódio, radioativo e fluorescente ( $\text{Na}_2\text{U}_2\text{O}_7$ ). Este sal produz uma cor amarelo-esverdeada quando pequenas quantidades de óxido de cério são adicionadas, obtendo-se um branco-azulado fosforescente muito similar ao dente natural. A produção destas porcelanas alcançou o estágio no qual, restaurações de porcelana que se assemelham muito ao dente humano podem ser obtidas. Vitadur (Vita Zahnfabrik) foi a primeira porcelana aluminizada comercializada em 1966.

As porcelanas aluminizadas para cobertura são muito resistentes ao choque térmico e podem ser submetidas à repetidas cocções sem perda de translucidez, devido ao seu maior conteúdo de alumina. Este pode ser o fator pelo qual a porcelana Vitadur ainda se encontra no mercado, mais de 30 anos depois de sua introdução, agora como Vitadur Alpha, que pode ser usada para o recobrimento de novos materiais como In-Ceram, Procera e a cerâmica vítrea Dicor.<sup>39</sup>

### 3.2.3.2. Cerâmica com elevado conteúdo de alumina

#### (Coroa reforçada com alumina)

As cerâmicas com alto conteúdo de alumina apresentam um mínimo de 95% de alumina pura, o óxido de alumínio  $Al_2O_3$ . Componentes fabricados com elevado conteúdo de alumina pela indústria usam pó fino de alumina que é comprimido em moldes metálicos planejados para compensar a contração deste, durante a sinterização subsequente.

Originalmente, a alumina sinterizada foi criada na forma de blocos pré-fabricados (Vita-Profiles - com elevado conteúdo de alumina) para a fabricação de próteses parciais fixas unitárias e pontes fixas (PPF) de pequena extensão, como descrito por McLean e Hughes, em 1965. Na década de 60, não foi possível manufaturar casquetes (subestrutura para a posterior aplicação de cerâmica) com elevado conteúdo de alumina, feitos individualmente para coroas de porcelana, devido aos problemas de contração. Somente, recentemente, o controle da contração foi atingido com o uso de tecnologia computadorizada para criar troquéis de maior tamanho, com o sistema Procera.<sup>40</sup>

A técnica para confecção de coroas unitárias sem metal, totalmente de cerâmica, composta de um casquete de alumina de alta pureza densamente sinterizada, foi descrito por Anderson e Odén<sup>41</sup>, em 1993. Esse sistema foi comercializado como: Procera All Ceram System (Procera- Sandvik- Stockholm, Sweden). Os casquetes de Procera All Ceram são manufaturados por compactação do pó de alumina, de elevada pureza ou conteúdo ( $Al_2O_3 > 99.9\%$ ), com uma técnica de pressão a seco, contra modelos expandidos dos dentes preparados. Os preparos nos dentes dos modelos são feitos por uma máquina de fresagem, obtendo-se um casquete ampliado, sendo que, esta ampliação é calculada para compensar a contração de sinterização do pó compactado. O casquete compactado é ajustado ao longo do bordo do preparo e sinterizado a  $1550^\circ C$  por uma hora. Ao contrário da porcelana aluminizada, a cocção da cerâmica de elevado conteúdo de alumina em alta temperatura é um processo de sinterização no estado sólido no qual ocorre difusão atômica nas fronteiras dos grãos cristalinos de alumina ou através de deslocamento de rede, que é seguida por contração, isto resulta em uma estrutura cristalina densa com um tamanho médio de grão de  $4 \mu m$  e uma resistência flexural de 601 MPa. Os casquetes de Procera com

alto conteúdo de alumina podem substituir a subestrutura metálica e alcançarem uma adaptação marginal com boas possibilidades de sucesso clínico.

A translucidez do casquete tem sido aprovada por ceramistas dentais, porém, o controle da cor ainda requer refinamento. A cor da alumina sinterizada pode variar de acordo com as condições de cocção e é um material muito mais difícil de ser controlado do que a porcelana alumínica ou a porcelana convencional.<sup>40,41</sup>

### **3.2.3.3 Porcelana alumínica infiltrada de vidro**

#### **(Cerâmica dentária infiltrada de vidro/ Cerâmica alumínica slip-cast)**

Slip-cast é a ciência de preparar suspensões estáveis e fabricar estruturas para construir uma camada sólida na superfície de um molde poroso que absorve a fase líquida por meio de forças capilares.

O material mais comum usado como molde em slip-cast é o gesso paris. O processo tem sido usado na formação de corpos de argila a pelo menos 200 anos, mas, somente recentemente o princípio foi aplicado a materiais não plásticos. Em 1910, Count Von Schwerin mostrou que a alumina podia ser plasticizada por desgaste em ácido, entretanto, foi Sadoun que refinou a técnica slip-cast para produzir um casquete de alumina com elevada resistência, comercializado com o nome de, In-Ceram (Vita Zahnfabrik). Ele constatou que o pó de alumina levemente sinterizado poderia ser impregnado com um vidro de baixa fusão (lantânio de sódio) para produzir uma cerâmica composta, densa, de resistência muito alta e que a difusão do vidro através da alumina porosa preencheria os espaços entre as partículas de alumina. Basicamente, a porcelana alumínica infiltrada de vidro é formada por uma infraestrutura alumínica de alta resistência devido à infiltração de vidro, por capilaridade, nos poros de alumina, através de uma segunda queima. Essa porcelana está indicada para a elaboração de coroas unitárias anteriores e posteriores e pontes fixas de 03 elementos de pequena extensão, na região anterior. Embora In-Ceram não seja uma cerâmica pura, ela representa um passo significativo na obtenção de elevada resistência (superior a 630 MPa), sendo que, existem duas modificações no sistema In-Ceram que são:

In-Ceram Spinell: O sistema in ceram spinell ( $MgAl_2O_4$ ) apresenta maior translucidez, porém, menor resistência flexural sendo indicado para coroas anteriores e inlays.

In-Ceram Zircônio: ( $\text{Al}_2\text{O}_3$   $\text{ZrO}_2$ ) apresenta características mecânicas superiores, porém, maior opacidade perdendo, assim, certo grau de translucidez, sendo indicada para PPF posteriores, de até 03 elementos.<sup>42</sup>

### 3.2.3.4 Porcelana reforçada com leucita

Um material cerâmico desenvolvido por Whlwend no Dental Institute, Zurich University que usa o princípio da dispersão dos cristais de leucita foi comercializado em 1991 sob o nome de IPS Empress Ceramic (Ivoclar-Vivadent, Leichtenstein). A Empress contém cristais de leucita que são produzidos por meio de cristalização controlada em um vidro especial contendo agentes nucleantes. As coroas são formadas usando o processo da cera perdida e da pressão a quente. Como somente uma tonalidade pode ser incluída na prensa, posteriormente, porcelanas de cobertura precisam ser artesanalmente criadas.

O sistema Empress também pode ser usado para a produção de inlays. A resistência da porcelana (dentina) é similar ao casquete de porcelana aluminizada com 50% de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , com resistência de 180 MPa. A coroa Empress tem estética comparável à coroa de porcelana pura e, frequentemente, é superior à porcelana aluminizada ou a coroa In-Ceram, em situações clínicas onde há uma boa cor de segundo plano nas paredes axiais do preparo. Quando alguma camuflagem do preparo é necessária, os casquetes de porcelana alumínica são mais simples e mais baratos para uso.

- IPS Empress 2:

A segunda geração do sistema IPS Empress oferece a possibilidade de elaboração de pontes de cerâmica pura. A nova estrutura da cerâmica de di-silicato de lítio e a cerâmica de estratificação de apatita permitem, segundo os fabricantes, a confecção de pontes cerâmicas com propriedades semelhantes a dos dentes naturais.<sup>43</sup> Maiores detalhes da cerâmica IPS Empress 2 são apresentados no item 2.2.3.5 desse capítulo.

### 3.2.3.5 Cerâmica vítrea (vidro ceramizado)

As cerâmicas vítreas comerciais são, geralmente, baseadas em vidros contendo sílica e podem ser divididas em 3 grupos: silicatos, aluminosilicatos e fluorsilicatos.

As cerâmicas vítreas (sólidos monocristalinos) são obtidas por desvitrificação controlada do vidro. Os vidros são liquefeitos, moldados e convertidos, por tratamento térmico, em uma cerâmica predominantemente cristalina. A base da cristalização controlada encontra-se em uma nucleação interna eficiente, que permite o desenvolvimento de grãos finos orientados aleatoriamente.

A vantagem da cerâmica vítrea sobre a cerâmica convencional está no processo de formação plástica em alta velocidade, que foi desenvolvido na indústria do vidro para criar formas complexas, essencialmente livres de heterogeneidade interna, sendo que, suas propriedades dependem da composição e microestrutura. A composição química do material controla a capacidade para formar um vidro e o seu grau de praticabilidade. Para obter nucleação interna, agentes de nucleação adequados são liquefeitos no vidro. A composição do material também determina diretamente o grupo da potencial fase cristalina, e esta por sua vez governa as características físicas e químicas gerais como dureza, densidade, resistência a ácidos. Secundariamente, mas igualmente importante, é a microestrutura, que é a chave da maioria das propriedades mecânicas e óticas.

Em relação à composição, as cerâmicas vítreas são divididas em cerâmica vítrea de fluorsilicato e de silicato. A base da cerâmica vítrea de fluorsilicato são os cristais de fluor mica, internamente nucleados no vidro. Há mais de 20 anos uma cerâmica vítrea (Macor) começou a ser utilizada na indústria, tendo encontrado ampla aplicação em áreas diversas. Em Odontologia, Mac Culloch<sup>44</sup> foi o primeiro a descrever um método para a confecção de dentes artificiais, *veneers* e coroas em cerâmica vítrea, em 1968. Seu esforço pioneiro recebeu pouco reconhecimento. Somente, após alguns anos, uma cerâmica vítrea baseada no trabalho de Adair e Grossman<sup>45</sup> começou a ser comercializada com a marca DICOR (Dentsply International Inc., York). Esta cerâmica vítrea contém cristais de tetrasilicato de flúormica ( $K_2Mg_5SiO_2F_4$ ) que, devido a sua flexibilidade e forma laminar, adicionam fortalecimento e resistência à propagação de fraturas. Porém, como registrado por Mac Culloch, as modificações de tonalidade somente podem ser obtidas com corantes de superfície que tendem a sofrer erosão



com o tempo. A característica única deste material inclui a semelhança aos dentes naturais em dureza e aparência. Esta cerâmica pode ser fundida com precisão usando a técnica da cera perdida e moldes para revestimentos convencionalmente usados em laboratórios dentais. A alta resistência e baixa condutividade térmica provêm vantagens sobre o sistema de cerâmica convencional.

A cerâmica vítrea de silicato é composta primariamente de cristais de silicatos alcalinos e alcalinos terrosos cujas propriedades dominam aquelas do vidro cerâmico. Entre os mais importantes estão os silicatos de lítio, os metasilicatos ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ), os disilicatos ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), o metasilicato de magnésio, o metasilicato de cálcio, entre outros. A composição das cerâmicas de silicato de lítio apresenta dois grupos, ambos importantes comercialmente. O primeiro grupo, nucleado com  $\text{P}_2\text{O}_5$ , desenvolve elevada expansão na cerâmica vítrea, que se assemelha à expansão térmica de várias superligas a base de níquel. O segundo grupo, fotosensivelmente nucleado por prata coloidal, produz uma variedade de materiais quimicamente trabalhados.

A cerâmica vítrea de di-silicato de lítio que sofre nucleação com o  $\text{P}_2\text{O}_5$  é caracterizada pela alta resistência (140-210 MPa), boa tenacidade à fratura (3MPa.  $\text{m}^{1/2}$ ) e moderado coeficiente de expansão térmica ( $80\text{-}130 \times 10^{-7}/^\circ\text{C}$ ).

A composição típica compreende: 70-85 %  $\text{SiO}_2$ , 10-15%  $\text{Li}_2\text{O}$ , 10%  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , 1-5%  $\text{P}_2\text{O}_5$  (% em peso), assim como, uma menor quantidade de modificadores incluindo  $\text{K}_2\text{O}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{CaO}$  e  $\text{ZnO}$ . As fases do vidro que são separadas durante o tratamento térmico e o lítio ortofosfato ( $\text{Li}_3\text{PO}_4$ ) precipitam formando a primeira fase cristalina e o silicato de lítio e/ ou di-silicato de lítio formam a fase final, após o tratamento térmico. A subestrutura da porcelana IPS Empress 2, citada anteriormente, é formada por uma cerâmica vítrea a base de di-silicato de lítio.<sup>44-45</sup>

### 3.2.4. Porcelanas usadas neste trabalho

Após esta breve introdução sobre as porcelanas odontológicas é necessário considerar as porcelanas empregadas nesse trabalho, ou seja, as porcelanas: Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2. Essas porcelanas representam diferentes sistemas cerâmicos, anteriormente especificados nesse capítulo. A porcelana Omega 900 é uma porcelana feldspática de baixo ponto de fusão empregada na fabricação de restaurações metalocerâmicas, compostas por subestrutura metálica revestida por

porcelana. A porcelana Vitadur Alpha (cerâmica alumínica) e a porcelana IPS Empress 2 (cerâmica vítrea a base de di-silicato de lítio) são empregadas na fabricação de restaurações denominadas “metal free” com subestrutura e cobertura cerâmica.

Porém, como a essência de nosso estudo foi direcionada à avaliação do desgaste que ocorre na superfície das cerâmicas odontológicas e do desgaste ocasionado ao esmalte dentário, quando em situação de contato de deslizamento, os corpos-de-prova das porcelanas estudadas foram confeccionados com as porcelanas de cobertura (vener) de cada sistema. Como as porcelanas de cobertura dos sistemas “metal free”: Vitadur Alpha e IPS Empress 2 apresentam composição semelhante à porcelana Omega 900, foram aqui consideradas como porcelanas feldspáticas.

As porcelanas feldspáticas pertencem ao sistema ternário de fases:  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Após a sinterização e esfriamento lento, até atingir a temperatura ambiente, essas porcelanas apresentam microestrutura heterogênea consistindo em, pelo menos, uma fase cristalina, dispersa em uma matriz vítrea contínua. Durante a sinterização ocorrem diversos fenômenos que podem ser visualizados através de um diagrama de fases<sup>46</sup>, como mostrado na figura 1.

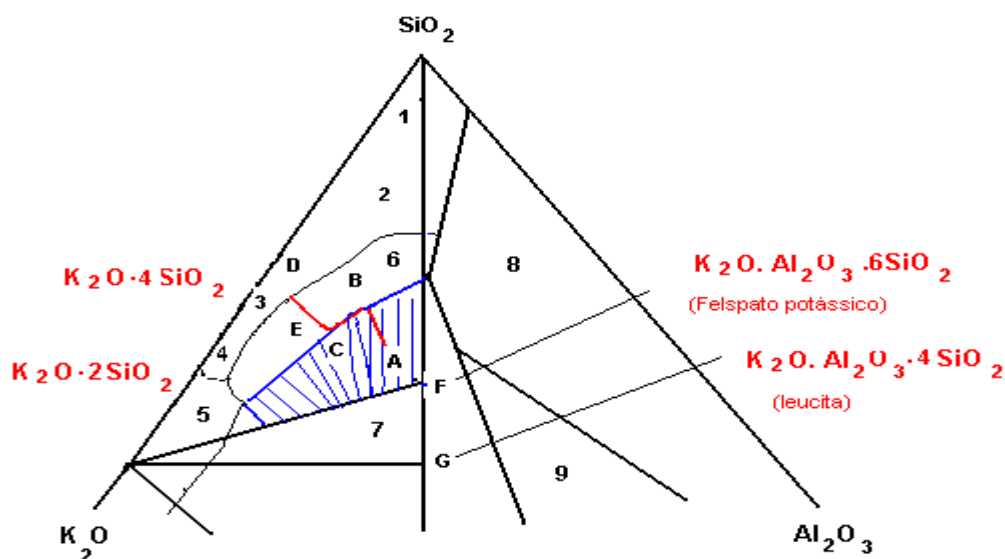


Figura 1: Trajetória de cristalização linha (ABCDE) para a composição 15% $Al_2O_3$ -18% $K_2O$ - 67% $SiO_2$  (ponto A) no diagrama ternário de fases  $K_2O-Al_2O_3-SiO_2$ . Os campos primários de fases são os seguintes: 1- cristobalita, 2- tridmita, 3- quartzo, 4-  $K_2O \cdot 4SiO_2$ ; 5-  $K_2O \cdot 2SiO_2$ ; 6- feldspato potássico; 7- leucita, 8 -mulita; 9 -corundum. As formulações situadas na área sombreada são precipitados de leucita e feldspato potássico e sofrerão completa reabsorção de leucita, em taxas de esfriamento muito lentas.<sup>47</sup>

Como as fases cristalinas são de composição fixa a trajetória de cristalização é bastante simples, assim, numa composição típica de 15%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - 18%K<sub>2</sub>O - 67%SiO<sub>2</sub>, correspondendo ao ponto *A* da figura 1, a cerâmica se situa no campo primário de fase da leucita e no triângulo sílica-tetrasilicato potássico-feldspato potássico (SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O.4SiO<sub>2</sub>-K<sub>2</sub>O.Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.6SiO<sub>2</sub>). Durante o esfriamento da fase líquida, inicia a cristalização da leucita (1400°C). A composição de seus líquidos complementares se movem ao longo da leucita(linha *AB*). Quando a fronteira do campo leucita-feldspato potássico é alcançada, no ponto *B* (~1080°C) surgem precipitados de feldspato potássico e a composição do líquido desvia deste limite de campo, na direção da seta (linha *BC*) e a leucita previamente formada é agora incorporada (absorvida). A absorção da leucita ocorre longe do ponto *C* (~1020°C).

Com a posterior precipitação do feldspato potássico, a composição do líquido caminha para a extensão da linha reta *FA* e através do campo do feldspato potássico (linha *CD*). No ponto *D* (~760°C) ocorrem precipitações de quartzo. Aqui, uma 2ª fase sólida aparece novamente e a fase líquida se move ao longo do limite do campo e na direção da seta (linha *DE*). O final da cristalização ocorre no ponto invariante *E* (710°C) onde o feldspato potássico precipita.

Devido à alta viscosidade do líquido, nesse sistema, é muito difícil atingir o equilíbrio. O líquido geralmente torna-se um vidro e a leucita pode não ser dissolvida se o esfriamento for rápido. As estruturas observadas são grupos de leucita metastáveis, de feldspato potássico e vidro que ocorrem como consequência da falha em alcançar o equilíbrio. De acordo com as leis do equilíbrio de fases heterogêneas, todas as formulações situadas na área sombreada do sistema ternário são precipitados de leucita - como 1ª fase cristalina e feldspato potássico - como 2ª fase cristalina, que sofrerão completa reabsorção da leucita sob esfriamento bastante lento da fase fusionada.

A subestrutura observada em muitos cristais de leucita tetragonal é típica de transformações martensíticas e certamente corresponde a mudança de fase de leucita tetragonal para cúbica que ocorre num intervalo de temperatura de 400-500°C durante o esfriamento das amostras. Esta transformação ocorre abaixo da temperatura de transição do vidro da matriz vítrea feldspática (550-700°C) que depende da taxa de esfriamento.<sup>46,47</sup>

Conforme observado na figura 1, as porcelanas sinterizadas apresentam microestrutura heterogênea, composta por fase amorfa e fases cristalinas. Portanto, para melhor compreensão dos dados obtidos nos ensaios realizados nesse estudo e dos efeitos desencadeados pela irradiação nas superfícies das porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2, tornou-se necessário avaliar, isoladamente, os efeitos de irradiação nos sólidos amorfos e nos sólidos cristalinos, especificado posteriormente, no capítulo 4.

## Capítulo 4

# SUPERFÍCIES e PROPRIEDADES TRIBOLÓGICAS

### 4.1 Métodos de modificação de superfícies

Nas últimas décadas houve um grande crescimento no número de técnicas associadas à modificação de superfícies, ou seja, métodos que mudam as propriedades da superfície, bem como, da região próxima à superfície de materiais, sem afetar as propriedades de seu interior. A principal razão para este crescimento é que as forças destrutivas em muitas aplicações tecnológicas concentram-se no exterior do componente, requerendo propriedades superficiais que sejam intencionalmente diferentes do interior da peça. Junto à racionalidade no uso de materiais, há também a preocupação com o uso de técnicas que não causem impacto ambiental. Por isso, são cada vez mais usados plasmas, feixes de íons ou elétrons, laser e deposição química e física de vapor, sendo progressivamente abandonadas técnicas como a galvanoplastia, zincagem, pastas metálicas, nitretação e cementação convencionais que possuam substâncias nocivas ao ambiente ou baixa eficácia comparada às técnicas modernas. De um modo geral essas técnicas podem ser divididas em dois grandes grupos, conforme a seguir detalhado.

#### 4.1.1 Revestimentos de superfícies

Nesses métodos, um material diferente é depositado para criar uma nova superfície. Existem várias técnicas como, por exemplo, deposição química de vapor (CVD) e deposição física de vapor (PVD). Estes são dois processos básicos que podem ser nomeados de diversas maneiras conforme sejam modificados detalhes de produção dos mesmos. No processo de CVD, um componente volátil é termicamente decomposto (pirólise) ou reage quimicamente com outros gases ou vapores na superfície ou em sua vizinhança para formar um filme nessa superfície aquecida. Nenhuma corrente elétrica ou campos são requeridos no processo. As reações neste

processo ocorrem, geralmente, entre 150 e 2200°C, numa faixa de pressão entre 60Pa e pressão atmosférica de 760 torr. A fonte do material para deposição pode estar inicialmente em estado sólido ou líquido sendo, então, convertida na fase vapor pelo aquecimento.<sup>48</sup>

O PVD é usado para obtenção de filmes por condensação de vapores em alto vácuo ( $10^{-8}$  a  $10^{-1}$  torr) na superfície de um substrato. Esse processo pode ser realizado com a utilização de 2 tipos de evaporação: a evaporação térmica e a evaporação induzida por bombardeio. No processo de evaporação térmica os metais, ligas ou compostos são termicamente evaporados e depositados no substrato, em temperatura que pode variar de 200 a 1600°C. No processo de evaporação induzida por bombardeio de partículas energéticas, estas são originadas em plasma, reativo ou não, ou em feixes de íons e de elétrons. Tanto os íons energéticos no plasma, quanto os elétrons, chocam-se com a superfície do metal a ser depositado, arrancando átomos que irão formar o filme na superfície de um substrato.

#### **4.1.2 Tratamentos de superfícies**

Nesta categoria incluem-se os processos mecânicos como o jateamento com partículas duras, que endurece a superfície via trabalho a frio, o tratamento térmico com laser ou feixe de íons e elétrons, que endurece a superfície através de solidificação rápida, os tratamentos com difusão como a cementação, nitretação e boretação que modificam a composição da superfície; os tratamentos químicos, tais como ataque e oxidação, que removem ou mudam a composição dos materiais com reação química e a implantação iônica, onde a composição da superfície é modificada pela implantação de íons de alta energia em camadas próximas a superfície<sup>49,50</sup>.

##### **4.1.2.1 Implantação iônica**

A implantação iônica é uma técnica que, em princípio, permite introduzir qualquer elemento químico em uma dada matriz, para mudar suas propriedades (mecânicas, elétricas ou magnéticas). As principais vantagens dessa técnica são a alta controlabilidade e reprodutibilidade de parâmetros como a concentração absoluta de

átomos implantados e a uniformidade de distribuição desses através da superfície da amostra. O processo é realizado fora do equilíbrio e, portanto, não é regido pelas leis da Termodinâmica de Equilíbrio. Uma consequência disso é que a solubilidade sólida da impureza implantada na matriz pode ser excedida. Assim, a implantação fornece um meio de produção de ligas metaestáveis em regiões próximas à superfície de concentração graduada, sem introduzir uma interface abrupta com relação à matriz, como acontece no caso de um filme depositado.<sup>51</sup>

#### **4.1.2.2 Implantação iônica por nitretação em plasma**

Entre os tratamentos de superfície estão também os tratamentos termoquímicos, onde se encontra a nitretação em plasma, cujo precursor foi introduzido por volta de 1908, sendo inicialmente denominado Método Machlet, mas foi consagrado na literatura com a denominação de Nitretação Gasosa. A nitretação gasosa consiste, simplesmente, em colocar a peça a ser tratada numa atmosfera gasosa, geralmente amônia, em temperatura da ordem de 500°C.

Ao longo de mais de três décadas as várias limitações do método foram exaustivamente investigadas até que, por volta de 1930, os métodos de nitretação em plasma passaram a ser usados. A nitretação em plasma realiza-se através da descarga elétrica em um gás. Os íons positivos são acelerados contra a superfície a ser tratada, formando ali uma camada protetora, constituída dos mais diversos tipos de precipitados. Os fundamentos da nitretação em plasma estão relacionados aos processos de descarga gasosa; o fenômeno da pulverização e a melhoria das propriedades mecânicas e tribológicas resultante dessa modificação superficial<sup>52</sup>. Uma discussão aprofundada do método pode ser vista em SILVA (2000).

## 4.2 Processos Tribológicos

### 4.2.1 Fricção

O movimento controlado de um corpo em relação a outro é comumente observado em diversas situações. Os processos tribológicos, físicos ou químicos, envolvidos são complexos em razão dos vários parâmetros existentes, tais como, natureza dos materiais, condições de contato e ambientais. Esta complexidade resulta principalmente do envolvimento simultâneo de mecanismos de fricção, desgaste e deformação em micro e macroescalas, bem como, efeitos químicos.

Os macromecanismos estão relacionados à distribuição de tensões durante o contato, o que resulta em deformação plástica e/ou elástica e, por conseqüência, no desgaste superficial. A fricção e o desgaste que se observa são considerados como tendo início em nível micro, sendo que a integração de todos os micromecanismos resulta nos macromecanismos.

Os mecanismos microtribológicos consideram as tensões e deformações entre rugosidades, a geração e propagação de trincas e a conseqüente perda do material. Os mecanismos básicos de nucleação e propagação de trincas até a perda do material são: tensão e fratura, sendo que os resíduos de material perdido contribuem para um maior desgaste. Os efeitos químicos envolvem transferência de material em micro e macroescala.<sup>53</sup>

#### 4.2.1.1 Mecanismos básicos de fricção

Fricção é a resistência tangencial ao movimento que ocorre quando corpos em contato se movem relativamente um ao outro. O coeficiente de fricção,  $\mu$ , é definido como:

$$\mu = \frac{F}{F_N} \quad (1)$$



Onde,  $F$ , é a força friccional e,  $F_N$ , a força normal.

O fenômeno de fricção pode ser explicado a partir de 3 mecanismos básicos: deformação, adesão e micro-cortes (plugging).

A fricção por deformação das rugosidades é responsável pelo coeficiente de fricção estático, podendo contribuir para a estabilização da fricção se novas rugosidades são continuamente geradas durante a evolução do desgaste. A fricção por adesão ocorre devido a eventos de microsoldagem que ocorrem quando as rugosidades são forçadas umas contra as outras durante o contato. Quando um dos sólidos se move tangencialmente as microjunções podem se romper. Durante o movimento recíproco microjunções são formadas e rompidas continuamente. A fricção devido ao microcorte ocorre quando uma superfície dúctil se move relativamente a uma superfície dura ou quando uma partícula residual dura está localizada entre ambas. O efeito resultante é semelhante ao de um arado com deslocamento de material e conseqüente formação de sulcos.

Baseado no conhecimento disponível sobre os mecanismos de fricção parece que microcorte e adesão são os eventos mais importantes ou, dependendo das condições de contato, um deles domina o comportamento friccional.<sup>53,54</sup>

#### **4.2.1.2 Estágios do comportamento friccional**

Os estágios cronológicos do deslocamento durante o contato entre superfícies influenciam o comportamento friccional. Essencialmente o contato inicia-se com um período de crescimento, seguido de uma estabilização, terminando em ruptura ou destruição. O período de estabilidade representa a maior parte da duração do contato entre as superfícies.

O contato durante o deslocamento se dá através de vários estágios com diferentes mecanismos friccionalis no período de crescimento antes de se atingir o período de estabilização. Estes estágios são especificados para os materiais sendo testados, para o arranjo experimental e para as condições de ambiente empregadas, entretanto, podem ser considerados, de modo genérico, como ilustrado na figura 2.

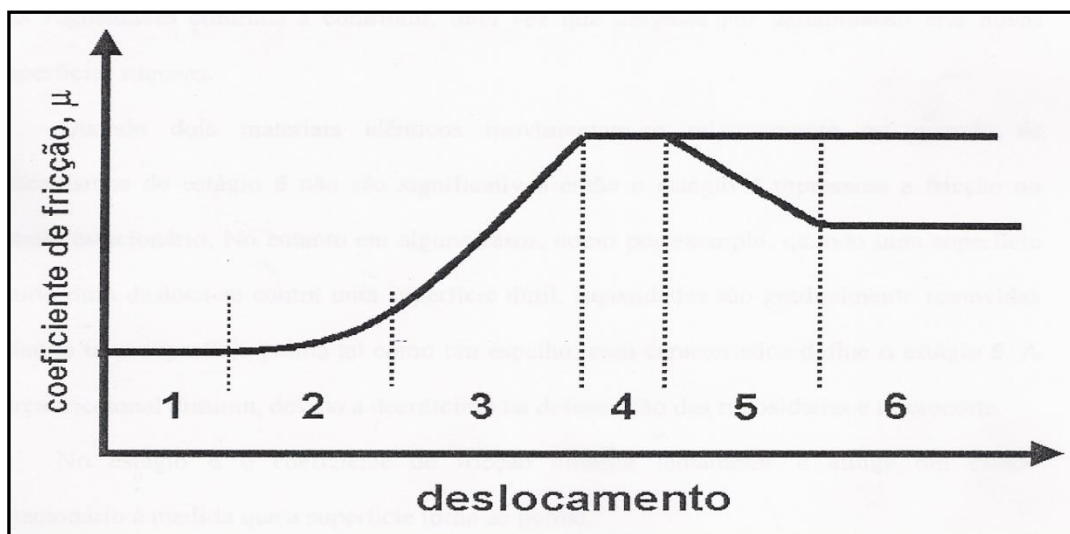


Figura 2 – Estágios cronológicos do coeficiente de fricção.<sup>55</sup>

No primeiro estágio do movimento ( número 1 da figura 2) a força friccional é, em grande parte, resultante do micro corte das rugosidades superficiais. Devido a presença de contaminantes superficiais, a adesão não exerce uma função significativa, mas, ocorre deformação e esta afeta o coeficiente de atrito estático. A superfície é facilmente polida, conseqüentemente, o coeficiente de fricção no estágio inicial é independente da natureza dos materiais, das condições superficiais e ambientais.

O processo de polimento (estágio1) remove contaminantes superficiais. Como conseqüência, no estágio 2 ocorre um lento crescimento do coeficiente de fricção devido ao aumento de adesão. No estágio 3, o coeficiente de fricção aumenta devido a um rápido crescimento no número de partículas residuais entre as superfícies, tendo como conseqüência, altas taxas de desgaste. A deformação das rugosidades continua e a adesão aumenta. Se partículas são retidas entre metais com dureza equivalentes elas podem penetrar em ambas as superfícies, prevenindo deslizamento entre as partículas e a superfície resultando em desgaste por microcorte. No estágio 4, o número de partículas retidas entre as superfícies é constante. A contribuição da adesão também permanece e a deformação das rugosidades continua a contribuir, uma vez que, o desgaste por delaminação, cria novas superfícies rugosas.

Quando dois materiais idênticos movimentam-se relativamente ou quando os mecanismos do estágio 5 não são significativos, então, o estágio 4 representa a fricção no estado estacionário. No entanto, em alguns casos, como por exemplo, quando uma

superfície muito dura desloca-se contra uma superfície dúctil, rugosidades são gradualmente removidas criando uma superfície polida tal como um espelho; esta característica define o estágio **5**. A força friccional diminui, devido ao decréscimo na deformação das rugosidades e microcorte.

No estágio **6**, o coeficiente de fricção diminui lentamente e atinge um estado estacionário à medida que a superfície torna-se polida. Entretanto, nas porcelanas, normalmente, os estágios 5 e 6 não são constatados.<sup>55,56</sup>

## **4.2.2 DESGASTE**

O atrito e o desgaste são fenômenos de grande interesse prático. Por isso, o homem tem buscado, através dos séculos, compreender e controlar seus mecanismos. O grande interesse científico, teórico e econômico pelo fenômeno de desgaste tem atraído a atenção de pesquisadores e técnicos oriundos de várias áreas do conhecimento, porém, qualquer discussão envolvendo a correlação entre o desgaste dos materiais e sua composição, estrutura e propriedades, deve considerar o fato de que o atrito e o desgaste não são propriedades intrínsecas do material, mas, do sistema tribológico imposto.

A tribologia, termo de origem grega, cunhado em 1866 (tribus–fricção, logos–ciência), é um ramo da ciência que estuda o comportamento de adesão, fricção, desgaste e de lubrificação de materiais em contato no estado sólido.

O tribo-sistema pode ser caracterizado pelo deslizamento relativo de duas superfícies em contato, podendo existir, entre elas, a presença de um complexo abrasivo, de contaminantes, de lubrificantes ou simplesmente de partículas oriundas do processo. Este tribo-sistema é afetado por uma grande variedade de parâmetros (condições operacionais, características do projeto e do material). A maioria desses parâmetros são difíceis de serem controlados, medidos e identificados, o que torna o fenômeno bastante complexo.

A interação entre esses diversos parâmetros leva a situações de extrema complexidade. Essas situações são, na realidade, características particulares do sistema tribológico. É opinião generalizada entre os tribologistas que a possibilidade de

postulação de uma teoria unificada, descrevendo o desgaste é virtualmente impossível.<sup>57,58</sup>

A definição do tribo-sistema deixa claro que o processo de desgaste é um fenômeno interfacial complexo, envolvendo micro-eventos em uma fina camada superficial. O resultado é uma degradação lenta e gradual da superfície ativa.

A complexidade do fenômeno e a impossibilidade de generalização das leis, segundo critérios estabelecidos cientificamente, faz com que o processo de desgaste seja subdividido em diversas categorias.

Dentre essas categorias, o desgaste abrasivo aparece como o mais importante; em parte por ser o mais destrutivo deles e, também, por ser o mais encontrado na prática. Este mecanismo é responsável por 50% dos casos de falha por desgaste. Segue-lhe em importância o desgaste adesivo e o desgaste erosivo.

O desgaste abrasivo é definido, segundo a OECD (Organization for Economic Cooperation and Development) como sendo a perda de matéria devido ao movimento relativo de duas superfícies e decorrentes da ação de:

- i. Asperidades duras em uma superfície,
- ii. Partículas abrasivas livres entre as duas superfícies ou,
- iii. Partículas abrasivas engastadas em uma das superfícies.

A definição de abrasão mostra que se trata de um processo interfacial complexo. A interface apresenta-se como geradora e reatora de fenômenos irreversíveis e evolutivos de difícil caracterização. Além disso, devido as importantes diferenças nos diversos tipos de abrasão, existe uma grande dificuldade na sua classificação e terminologia. Para alguns autores, a classificação baseia-se no aspecto da superfície após a abrasão, para outros, baseia-se na natureza dos materiais envolvidos. Ainda há os que a vinculem ao modo de trabalho e ao desempenho dos materiais durante a operação.

Uma classificação bastante difundida é a proposta por Avery<sup>59</sup>, que se baseia na configuração mecânica atuante. Segundo essa classificação, os processos abrasivos podem ser divididos em duas categorias:

- Abrasão a dois corpos e
- Abrasão a três corpos

A abrasão a dois corpos se produz quando partículas abrasivas fixas ou asperidades duras são animadas de movimento em relação à superfície de estudo. A abrasão a três corpos, por sua vez, representa a interposição de partes abrasivas livres entre duas superfícies animadas de movimento relativo.<sup>59</sup>

Na área odontológica, a atenção é direcionada ao fenômeno de desgaste que ocorre nos dentes naturais, ou aquele sofrido por materiais odontológicos. Uma vez que, os materiais restauradores pretendem “substituir a estrutura dentária perdida” é inevitável o estudo do processo de desgaste que ocorre nos dentes naturais, associado ao processo de desgaste dos materiais restauradores. O desgaste do tecido dental duro é um processo natural e inevitável. Entretanto, quando oposto à cerâmica ele pode estar sujeito a um desgaste acelerado, sendo que o padrão pode variar de acordo com o sistema cerâmico empregado e suas características de superfície. A resistência ao desgaste oclusal e a falta de desgaste apreciável na estrutura dos dentes opostos são, particularmente, dois fatores importantes na determinação do sucesso clínico de novos materiais restauradores.<sup>60,61</sup>

Entretanto, ainda hoje existe uma discordância quanto aos termos e seus significados empregados por tribologistas e aqueles usados por biólogos orais, patologistas ou epidemiologistas para descrever o desgaste dentário, uma vez que os tribologistas estudam o fundamento do mecanismo do desgaste, enquanto os biólogos usam o termo principalmente para descrever a manifestação clínica do desgaste.<sup>62</sup>

É inegável que o desgaste ocorrido nos dentes naturais ou nos materiais dentários representa uma importante linha de pesquisa em Odontologia, porém, durante a revisão da literatura disponível, foi constatada a falta de padronização entre essas pesquisas. A dificuldade de padronização é consequência da ampla variedade de instrumentos de medida e de métodos de testes de desgaste empregados, o que dificulta a comparação dos resultados obtidos nesses estudos. Alguns pesquisadores defendem que o comportamento complexo do desgaste in vivo não pode ser prognosticado por testes físicos e mecânicos e que avaliações de desgaste quantitativo in vivo são essenciais para averiguar a atuação clínica de novos materiais restauradores. Entretanto, embora os testes nas condições reais de utilização sejam obviamente os que melhor caracterizem o processo de desgaste, essa metodologia apresenta uma série de desvantagens como, alto custo, dificuldade em isolar o efeito

de uma variável, modificação do sistema tribológico ao longo do teste, falta de conhecimento das condições de operação, entre outras. Porém, se durante a realização de testes in vitro, for adotado um método que simule adequadamente a situação in vivo, pode ser estabelecida uma correlação entre o comportamento em laboratório e o encontrado na prática, desde que as condições operacionais permaneçam relativamente estáveis. Assim, o emprego da simulação clínica em laboratório é ainda o mais viável.

Apesar das divergências entre a realização de testes de desgaste in vivo ou in vitro, os pesquisadores concordam que o desgaste ocorre através de vários mecanismos incluindo abrasão, corrosão, adesão e fadiga e que, quando esses mecanismos são combinados, um desgaste severo pode ocorrer.<sup>63-66</sup>

Em nosso trabalho os parâmetros adotados para quantificação do desgaste serão: avaliação da variação dos valores de coeficiente de fricção, da variação de massa ocorrida nos corpos-de-prova cerâmicos e no esmalte dental e o trilho de desgaste formado na superfície dos corpos-de-prova cerâmicos.

## Capítulo 5

### AVALIAÇÃO DOS EFEITOS DE IRRADIAÇÃO EM MATERIAIS

#### 5.1. Efeitos de irradiação em materiais amorfos

A matriz vítrea (amorfa) das porcelanas odontológicas é composta, basicamente, por dióxido de silício,  $\text{SiO}_2$ , nomeado, "formador de rede". A unidade estrutural básica da maioria das formas da sílica e dos silicatos é um arranjo tetraédrico de 4 átomos de oxigênio ao redor de 1 átomo de silício e pequenas variações na orientação de uma rede de silício tetraédrico, com outra respectiva, resultam no desenvolvimento de nova simetria produzindo os diferentes polimorfos da sílica. As variedades amorfas do material são resultantes de uma orientação totalmente aleatória dessas unidades.

Além da sílica, a matriz vítrea das cerâmicas odontológicas é também formada pelos chamados "modificadores de rede" ( $\text{CaO}$ ,  $\text{BaO}$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{K}_2\text{O}$ ). Estes compostos não formam vidro, por si só, somente modificam a rede de silicato e a adição desses elementos, principalmente de íons de metais alcalinos, pode romper as ligações químicas entre a sílica tetraédrica. Esses íons são associados aos átomos de  $\text{O}_2$  nas extremidades dos grupamentos tetraédricos e interrompem as ligações O-Si danificando a continuidade da rede, levando à despolimerização e resultando em alterações nas propriedades do material.<sup>67</sup>

Quanto ao tipo de ligações químicas desenvolvidas, a diferença de eletronegatividade entre o silício (1,7) e o oxigênio (3,5) é indicativa de formação de ligações iônicas, por outro lado, o oxigênio sendo um não metal e o silício um semi-metal há uma tendência de formação de ligações covalentes ocorrendo, assim, grande probabilidade de formação de ligações iônicas e/ou covalentes.<sup>68</sup>

A avaliação das modificações induzidas por irradiação nos materiais amorfos é baseada no fato de que a energia transferida do feixe de íons ao subsistema atômico ou eletrônico é resultado de colisões elásticas ou inelásticas que desencadeiam complexos processos físico-químicos que podem alterar uma propriedade particular do vidro. As colisões nucleares (elásticas) entre o íon e os átomos do alvo podem conferir

energia suficiente a esses átomos para se deslocarem e, assim, produzir dano por radiação. Íons pesados implantados em keV de energia, normalmente, conferem consideravelmente maior energia para atingir a rede de átomos durante colisões nucleares. Como resultado o átomo recuado da rede (projétil secundário) pode deslocar muitos outros átomos da rede ocasionando o chamado, deslocamento em cascata, originado de uma única colisão primária entre o projétil implantado e o átomo do alvo. Por outro lado, íons mais leves, como o  $N^+$ , ocasionam menor densidade de energia depositada e conseqüentemente a densidade de deslocamento dos átomos é menor e descontínua ao longo da trajetória do íon.

As colisões eletrônicas (inelásticas) descrevem a interação de íons rápidos com a camada de elétrons dos átomos da amostra. Pequenas quantidades de energia são normalmente transferidas durante cada colisão (colisões inelásticas), mas, a grande densidade de elétrons e a alta freqüência de tais colisões, asseguram uma perda contínua de energia durante a desaceleração do íon incidente. Os efeitos dos processos eletrônicos nos materiais isolantes podem proporcionar a principal contribuição ao dano de radiação produzido.

Portanto, a ação do bombardeamento de íons causa alterações nos subsistemas eletrônico e atômico de um material. Tal ação forma, na região próxima à superfície, um material de estado instável consistindo de átomos deslocados, vacâncias, novos compostos, estados amorfos e fragmentos de estruturas removidas da fase principal.<sup>69</sup>

Uma maneira de obter informações das modificações estruturais em escala atômica é a utilização do método da dinâmica molecular (MD) para simulação numérica de uma cascata. Durante os eventos em cascata, como já citado, numerosos átomos são deslocados de sua posição inicial, assim, ocorrem modificações da estrutura do vidro como, por exemplo, quebra de ligações e transição de oxigênio formador de ponte para não formador de ponte.<sup>70</sup> Porém, na prática, o cálculo do número e distribuição de átomos deslocados baseado somente no modelo colisional simples raramente dá uma representação precisa do nível de dano de radiação que é observado resultar do bombardeamento de íons. Vários processos podem operar durante o bombardeamento de íons e isto pode resultar em um nível de dano que está significativamente acima ou abaixo daquele predito pela teoria da cascata linear.

Processos cooperativos de dano chamados “thermal spikes” podem ser invocados para explicar tais efeitos. Basicamente, quando a densidade de energia depositada dentro do volume de uma cascata é alta (vários eV/átomo) e com íons



pesados estes efeitos assumem importância. O volume da cascata pode ser visto de duas maneiras: i. como “thermal spike” no qual a energia média fornecida a rede de átomos excede substancialmente o calor de fusão ou, ii. como “displacement spike” no qual quase uma rede completa de átomos deslocados é criada. Porém, para íons leves o nível isolado de dano parece ser adequadamente descrito pela teoria da cascata linear. De fato, para íons leves, o dano inicial aumenta quase linearmente com a dose do íon, como esperado. Entretanto, a relação é nitidamente não linear para doses maiores, onde o dano de muitas cascatas individuais se sobrepõe. Esta região pode ser indicativa de algum tipo de colapso da rede em uma densidade crítica de defeitos.<sup>71</sup>

Técnicas espectroscópicas têm contribuído significativamente para uma melhor compreensão da alteração estrutural ocorrida em vidros irradiados. Sua contribuição primária é a caracterização da estrutura local, particularmente o número de coordenação, sendo que, durante o desenvolvimento de uma cascata é possível separar 2 estágios relacionados às alterações no número de coordenação de átomos do vidro irradiado, o primeiro corresponde aos eventos de colisão (despolimerização), enquanto o segundo estágio corresponde ao relaxamento da estrutura (repolimerização).<sup>72</sup>

Em vidros irradiados com partículas  $\alpha$  é observada uma redução no número de oxigênios não formadores de ponte. Um ânion (O) não formador de ponte é aquele que está ligado tetraédricamente a somente um cátion (Si), enquanto um ânion ligado tetraédricamente a 2 cátions (Si) é denotado como ânion formador de ponte. Os ânions não formadores de ponte interrompem a continuidade da rede tetraédrica, assim, em vidros irradiados, podemos observar uma redução na quebra de ligações entre o silício e o oxigênio.<sup>73</sup>

As pesquisas citadas mostram os danos estruturais ocorridos nos materiais como consequência do processo de irradiação. Nos sólidos amorfos os danos ocorrem, basicamente, pela quebra de ligações O-Si da rede, ocasionada pelo “sputtering” de átomos de oxigênio próximos à camada superficial, produzindo um grande número de vacâncias de oxigênio ou pelo “sputtering” de átomos de metais alcalinos produzindo, assim, oxigênios não formadores de ponte, resultando em uma descontinuidade da rede. Essas alterações podem ser parcialmente revertidas pelo abrandamento dos defeitos como, por exemplo, pela combinação de 2 defeitos, onde 3 átomos

coordenados de Si combinam-se com um átomo de oxigênio não formador de ponte, resultando novamente na ligação  $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$ , porém, nem todos os defeitos são revertidos, o que assegura uma modificação nas propriedades do material.<sup>74</sup> Como consequência das alterações estruturais ocasionadas nos materiais amorfos irradiados, pode ser observada a ocorrência de alterações volumétricas nos mesmos. No vidro, em uma densidade de energia depositada em torno de  $E_n=10^{20}-10^{21}\text{keV/cm}^3$ , e na sílica fundida, em maior densidade de energia depositada ( $E_n=10^{23}\text{keV/cm}^3$ ), os resultados apontam uma alteração estrutural, manifestada por uma mudança de um estado compactado para um estado de menor densidade, expandido, conduzindo a tensão compressiva da superfície. Esse acontecimento está relacionado à alteração estrutural de um anel de 6 membros do tetraedro de sílica para uma configuração de 3 membros, ou seja, alteração no número de coordenação dos átomos de Si, ocasionando alteração volumétrica.<sup>75,76</sup> A tensão impingida ao material varia proporcionalmente com a deposição de energia, assim, na sílica fundida a tensão é decorrente da deposição de energia por processos colisionais ( $E_n$ ), enquanto no vidro comum (SLG) a tensão decorre da deposição de energia, principalmente, em processos eletrônicos ( $E_e$ ).

## 5.2 Efeitos de irradiação em materiais cristalinos

Após o processo de implantação de íons, um grande número de pesquisas<sup>77-79</sup> cita um aumento na dureza superficial de materiais como metais, aços inoxidáveis, ligas à base de titânio e, também, em cerâmicos, entretanto, isto se verifica, normalmente, em materiais que mantêm sua estrutura cristalina, após a irradiação.

A microestrutura do material implantado depende do dano deixado após os processos dinâmicos de recuperação extinguirem a maioria dos defeitos produzidos na colisão em cascata e após o rearranjo dos defeitos remanescentes, em configurações metaestáveis, tais como, discordâncias em espiral, falhas de empilhamento, lacunas tridimensionais. Em baixas fluências ou em temperaturas onde a recuperação é inibida, os defeitos se acumulam. Se a recuperação é suficientemente suprimida (impedida), uma alta concentração de defeitos pode ser alcançada onde a ordem de longo alcance da rede do cristal é destruída e um estado amorfo é produzido<sup>80</sup>.

Durante a década passada houve um crescente interesse no processo de transformação de um cristal em amorfo ( $c\rightarrow a$ ) e apesar da natureza exata do processo

de amorfização ainda não estar bem definida, é sabido que, nos cerâmicos, a amorfização induzida por irradiação pode ocorrer homogênea ou heterogeneamente, tornando-se mais difícil com o aumento da temperatura e ocorrendo somente abaixo de uma temperatura crítica ( $T_c$ ).<sup>81,82</sup>

A maioria das cerâmicas irradiadas com íons, incluindo irradiação com partículas  $\alpha$ , sofre amorfização heterogênea que é associada com vários possíveis mecanismos: i. impacto direto (em cascata) - amorfização em uma colisão individual em cascata; ii. acúmulo local de concentração elevada de defeitos devido a sobreposição de colisões em cascata; iii. processos de nucleação e crescimento (sugeridos para Si, SiC e quartzo); iv. combinação destes processos<sup>83</sup>.

O comportamento de amorfização para várias cerâmicas é mostrado na figura 3, que especifica a relação entre o deslocamento por átomo, dpa, a dose e a fração amorfa formada em materiais cristalinos, em diferentes temperaturas.

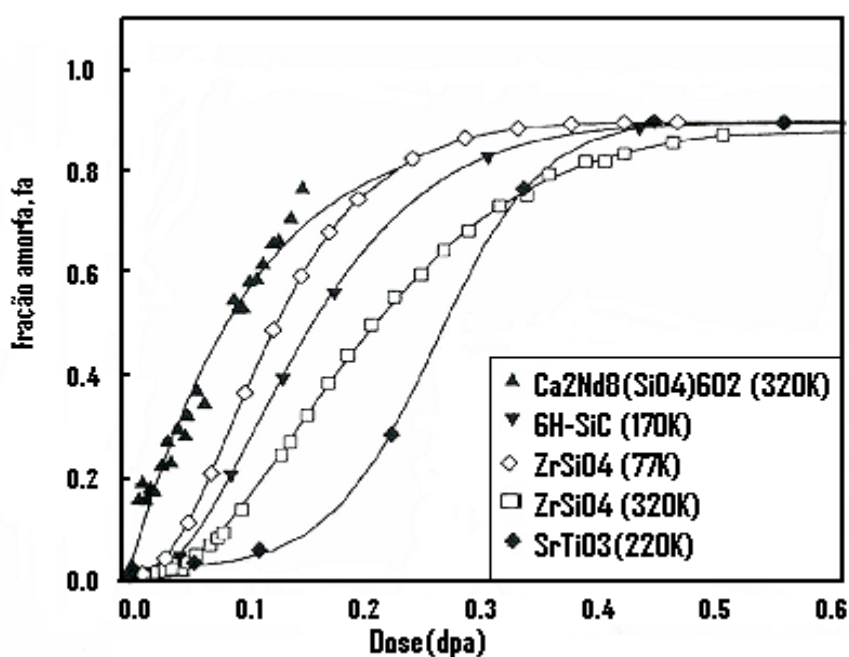


Figura 3: Fração amorfa como função da dose em dpa. Resultados obtidos para  $\text{Ca}_2\text{Nd}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ , SiC,  $\text{ZrSiO}_4$  e  $\text{SrTiO}_3$ , onde pode ser observado que a completa amorfização dos materiais cristalinos testados ocorreu para dpa de 0,6.<sup>83</sup>

Portanto, conforme o observado, tanto os materiais amorfos quanto os cristalinos, sofrem alterações microestruturais decorrentes do próprio processo de irradiação. Essas alterações, ocasionadas por processos diversos, induzem modificações em determinadas propriedades dos materiais.

## Capítulo 6

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 6.1. Confeção dos corpos-de-prova

Os materiais utilizados neste trabalho consistiram em amostras de esmalte dental humano e nas seguintes porcelanas empregadas em procedimentos restauradores:

⇒ Vitadur Alpha (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH e Co. – Germany): cerâmica alumínica.

⇒ IPS Empress 2 (Ivoclar A G Aktiengesellschaft – Liechtenstein): cerâmica vítrea a base de di-silicato de lítio.

⇒ Omega 900 (Vita Zahnfabrik H. Rauter GmbH e Co. – Germany): cerâmica feldspática de baixo ponto de fusão.

Para a confecção dos corpos-de-prova das três porcelanas foi utilizada uma matriz de polietileno, em formato de disco, com 13 mm de diâmetro e 2,5 mm de espessura. Esta matriz foi moldada com polivinilsiloxano (Express, 3M/ESPE, MN – USA), originando um molde que deu forma e dimensões padronizadas aos discos.

As porcelanas odontológicas são fornecidas na forma de pó cerâmico. A esse pó cerâmico, adicionou-se água destilada, formando uma massa de consistência pastosa, que foi vertida sobre o molde. O excesso de água destilada foi removido pelo método vibratório de condensação.

Após a compactação, os discos cerâmicos crus obtidos, foram removidos do molde, posicionados sobre lã de vidro e levados a um forno específico para cocção de porcelanas odontológicas (Phoenix Ceramco, Inc, Burlington NJ 08016). Este procedimento foi aplicado aos três materiais cerâmicos e o processamento destes materiais, consistiu das etapas enumeradas na tabela 1.

Tabela 1 - Características do processo de cocção dos discos das três porcelanas empregadas nesse trabalho.

<b>Cerâmicas</b>	<b>Vitadur Alpha</b>	<b>Empress 2</b>	<b>Omega 900</b>
Temperatura inicial	600° C	600° C	600°C
Tempo de secagem	6 minutos	6 minutos	6 minutos
Temperatura máxima	930°C	870°C	900°C
Tempo de permanência	1 minuto	1 minuto	1 minuto
Aumento da temperatura	50°C / minuto	50°C / minuto	50°C / minuto
Tempo de resfriamento	6 minutos	6 minutos	6 minutos

O processamento das porcelanas, com as características descritas na tabela 1, foi utilizado para a obtenção dos discos das porcelanas selecionadas, após o que, aguardou-se o tempo necessário para que atingissem a temperatura ambiente <sup>86</sup>.

Foram confeccionados 34 corpos-de-prova para cada sistema, totalizando, portanto, 102 corpos-de-prova. Além destes, 14 corpos-de-prova adicionais de cerâmica Omega 900 foram confeccionados para uso em estudo-piloto.

As porcelanas Vitadur Alpha, IPS Empress 2 e Omega 900 foram selecionadas para este trabalho por corresponderem a diferentes tipos de sistemas cerâmicos empregados atualmente em procedimentos restauradores.

A porcelana Omega 900 pertence ao sistema metalocerâmico, ou seja, é empregada na confecção de próteses com subestrutura metálica. É uma porcelana feldspática modificada que apresenta baixo ponto de fusão e, segundo seu fabricante, causa menor desgaste ao esmalte dentário do que as porcelanas feldspáticas convencionais.

As porcelanas Vitadur Alpha e IPS Empress 2 pertencem a sistemas cerâmicos que não utilizam subestrutura metálica, sendo que a primeira é empregada como cobertura para próteses com casquete alumínico, já há algum tempo. A segunda é uma cerâmica mais recente, cuja formulação inicial foi modificada sendo, atualmente, empregada na confecção de próteses parciais fixas (PPF) de até 03 elementos. Entretanto, como a essência deste trabalho foi relacionada à avaliação do desgaste ocorrido na superfície das porcelanas odontológicas e do desgaste ocasionado ao esmalte dental, quando em situação de contato de deslizamento, foram empregadas às cerâmicas de recobrimento dos sistemas citados, ou seja, porcelanas incisais, nas

cores S1 (IPS Empress 2), EN2 (Vitadur Alpha) e E1 (Omega 900) cuja composição é próxima à das porcelanas feldspáticas.

As amostras de esmalte dentário humano foram obtidas de 30 dentes recentemente extraídos (3º molares superiores). Esses dentes foram seccionados, próximo à junção cimento-esmalte, com discos diamantados (Intensive Dental, nº 273 d – Swiss Dental). Após o seccionamento, a porção coronária foi desgastada com broca carbide cilíndrica de alta rotação (SS White nº1157) seguida por brocas de baixa rotação de mesmo formato, para isolar a cúspide palatina destes dentes obtendo-se, assim, blocos com formato cilíndrico de, aproximadamente, 3 mm de altura e 5 mm de diâmetro, que foram armazenadas em água destilada.<sup>87</sup>

Os blocos de esmalte dental (pinos), juntamente com os corpos-de-prova das porcelanas (discos), foram empregados nos ensaios de desgaste. Os corpos-de-prova de porcelana foram, também, submetidos a testes de nanoindentação, para avaliação da dureza superficial e do módulo de elasticidade.

### **6.1.2 Acabamento superficial dos discos de porcelana**

Foram realizados estudos de três tipos de acabamento e polimento superficial, para cada porcelana, em face de problemas para obtenção de uma melhor qualidade de superfície, simultânea, para os três tipos de porcelanas usadas.<sup>88-90</sup>

Cada disco de porcelana obtido foi submetido a um acabamento com ponta diamantada cilíndrica com granulação média e fina (Komet, nº 837104018 e 848104018, respectivamente) para alisamento inicial de superfície. A seguir, foram realizados três tipos de acabamento e polimento superficial para cada disco cerâmico, como especificado abaixo.

i. Auto-glaseamento da superfície dos discos cerâmicos através da sua recondução ao forno, na temperatura indicada para cada sistema. Este procedimento é normalmente empregado em laboratório e é obtido da seguinte forma: após a sinterização e acabamento superficial, os discos cerâmicos retornam ao forno, cuja temperatura é elevada até atingir a temperatura utilizada na última sinterização e, assim, mantida por

até 5 minutos. Dessa forma, antes de sofrerem esfriamento, os grãos de vidro escoam na superfície dos discos cerâmicos, constituindo uma capa vítrea, dita *glase*.

ii. Auto-glaseamento da superfície dos discos, como descrito acima, seguido de acabamento com kit odontológico para polimento (EVE – RA 103 – Germany) na intenção de simular o processo realizado clinicamente (a restauração cerâmica é submetida a desgastes para ajuste oclusal intra-oralmente, após ter sido cimentada em boca).

iii. Pré-polimento seqüencial da superfície dos discos cerâmicos com lixas de granulação 400, 600 e 1000 em uma politriz (DP9 Struers, em 300 rpm). O polimento final foi realizado com discos de feltro e pasta diamantada (Christensen – Roder), JP9 (grão de 06 a 12  $\mu\text{m}$ ) e JP1 (grão inferior a 2  $\mu\text{m}$ ). Os corpos-de-prova foram tratados durante 5 minutos em cada uma dessas 5 etapas. Como este tipo de polimento é amplamente empregado em metalografia, neste trabalho foi denominado: *polimento metalográfico*.

## **6.2 Implantação iônica**

### **6.2.1 Processo de implantação**

As implantações foram realizadas no implantador de íons de 500kV - HVEE500 (High Voltage Engineering Europa 500) do Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Um esquema deste implantador de íons é mostrado na figura 4.

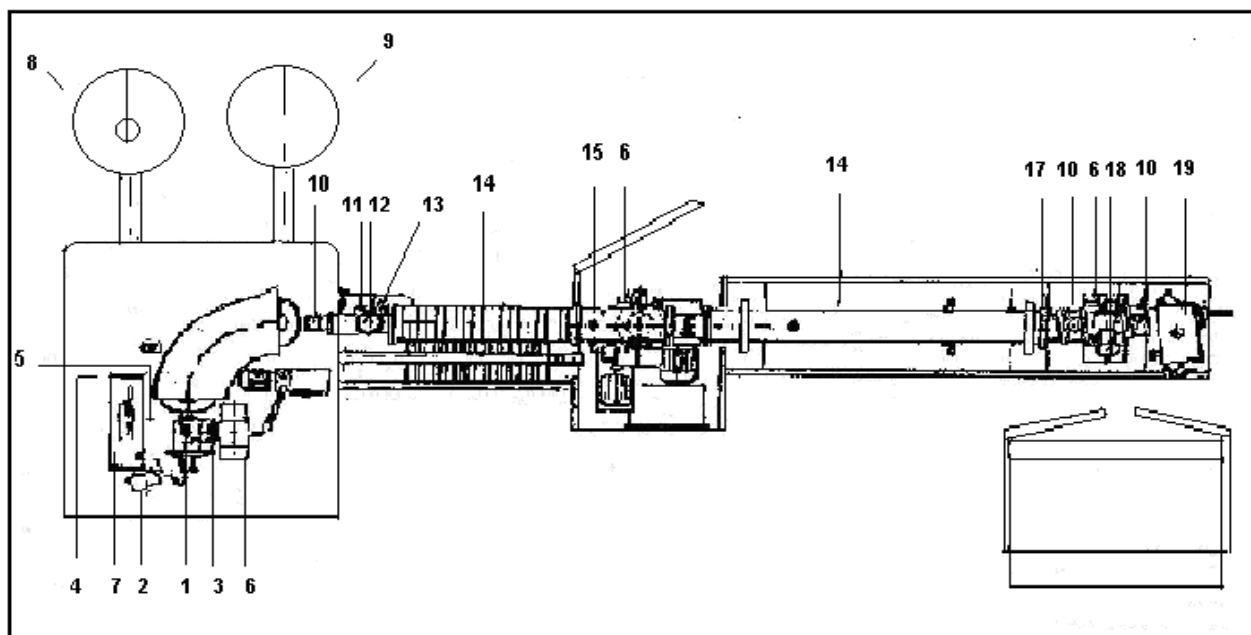


Figura 4 - Apresentação esquemática do implantador de íons do IF – UFRGS

- |                                |  |
|--------------------------------|--|
| 1. Fonte de íons               | 12. Monitor do perfil de feixe           |
| 2. Ventilador da fonte de íons | 13. Fendas ajustáveis                    |
| 3. Câmara de lentes            | 14. Turbo acelerador                     |
| 4. Analisador magnético        | 15. Lentes triplas                       |
| 5. Fenda termo-mecânica        | 16. Varredura de feixe                   |
| 6. Bomba turbo-molecular       | 17. Armadilha para íons<br>neutralizados |
| 7. Garrafa de gás              | 18. Monitor de perfil de feixe           |
| 8. Motor gerador               | 19. Câmara de alvos                      |
| 9. Fonte de alta voltagem      |  |
| 10. Válvula de barreira        |  |
| 11. Visor                      |  |

O processo pode ser resumido esquematicamente nas seguintes etapas: geração de íons, pré-aceleração, seleção de isótopos desejados e aceleração dos isótopos. A geração de íons consiste, essencialmente, em vaporizar uma amostra contendo os isótopos a serem implantados e sua posterior ionização que, geralmente, é feita bombardeando-se a região de vapor com elétrons. Numa segunda etapa, esses íons gerados são pré-acelerados eletrostaticamente e a seleção do isótopo é feita, por exemplo, por meio da relação carga/massa dos íons em um separador magnético. Por último, o feixe de íons é acelerado até sua energia final, tipicamente no intervalo de poucos keV até centenas de keV. A seção transversal do feixe é controlada por meio



de lentes e defletores eletrostáticos ou magnéticos, possibilitando dirigir o feixe para o alvo que tipicamente se encontra numa câmara de alto vácuo ( $p \leq 10^{-6}$  Torr).

A tensão de aceleração máxima de 500kV pode ser variada de 0 a 470 kV no tubo principal e de 10 a 40 kV na seção de extração da fonte. O foco final do feixe é feito por um conjunto de lentes eletrostáticas.

## 6.2.2 Interação de íons com a matéria

Quando a partícula avança em seu caminho através do alvo, ela é freada e, conseqüentemente, sua energia decresce. A quantidade de energia perdida por unidade de comprimento, denominada *poder de freamento*, depende da identidade do projétil, da velocidade deste e da composição do alvo. O experimento conceitualmente mais simples para determinar o poder de freamento de certo tipo de íon, em um dado material é o de medir a perda de energia,  $\Delta E$ , que ocorre quando um feixe de íons monoenergético atravessa um alvo de espessura,  $\Delta x$ , e composição conhecida. De uma forma geral, o poder de freamento é definido como:

$$\lim_{\Delta x \rightarrow 0} \frac{\Delta E}{\Delta x} \equiv \frac{dE}{dx} (E) \quad (5)$$

Os dois processos dominantes de perda de energia são as interações do íon que se move com os elétrons livres ou ligados do alvo (inelásticas) e com os núcleos blindados ou não do alvo (elásticas).

A perda elástica origina-se das colisões do projétil com átomos do alvo como um todo, e é também chamada poder de freamento nuclear. A perda de energia inelástica origina-se da resistência que o projétil encontra em suas interações com o sistema de elétrons do material (tanto elétrons de valência quanto de condução) e, por isso, é também chamada de poder de freamento eletrônico. Essa imagem negligencia o fato de que muitos elétrons são ligados aos núcleos atômicos, assim, levando em conta as energias de ionização e de excitação, o processo é inelástico. Contudo, numa boa aproximação para a maioria dos casos, podemos considerar os dois tipos de perda de forma descorrelacionada, escrevendo:

$$\frac{dE}{dx} = \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{inelástica}} + \left( \frac{dE}{dx} \right)_{\text{elástica}} \quad (6)$$

A figura 5 mostra, esquematicamente, como essas duas contribuições dependem da energia do projétil.

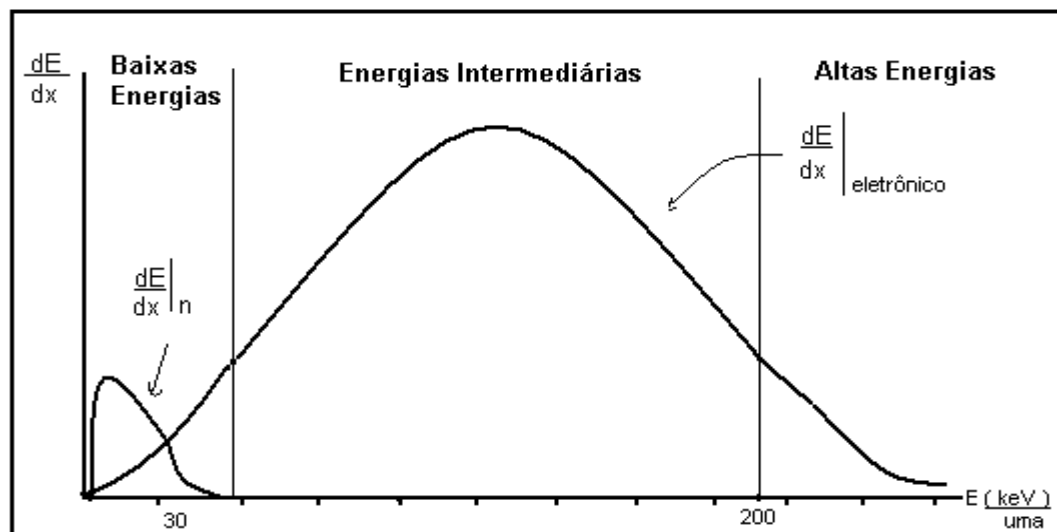


Figura 5 - Perda de energia nuclear e Eletrônica como função da Energia do Projétil

### 6.2.3 Perfil de concentração resultante

O perfil de concentração em função da profundidade dos íons implantados, em geral, é bem descrito pelas teorias correntes. Para baixas fluências,  $\phi$ , (número de íons implantados por unidade de área) e íons pesados, o perfil de concentração tipicamente gaussiano, caracterizado por um alcance projetado ( $R_p$ ) e um desvio padrão ( $\Delta R_p$ ), é ilustrado na figura 6.

$$c(x) = \frac{\phi}{\sqrt{2\pi \Delta R_p}} \cdot \exp \left[ - \frac{(x - R_p)^2}{2 \Delta R_p} \right] \quad (7)$$

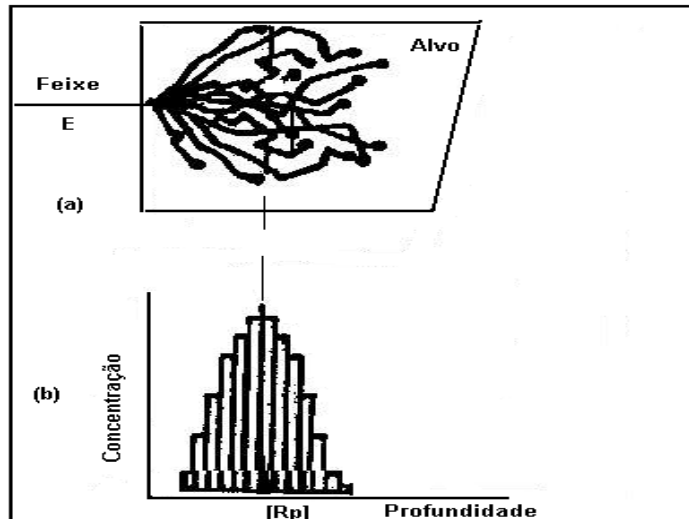


Figura 6 - Implantação de íons: (a) trajetória de um íon que penetra um meio material; (b) perfil de concentração resultante.

Se a fluência é dada em unidades de íons/cm<sup>2</sup> e  $\Delta Rp$  em Å, a concentração máxima é igual a  $4 \times 10^7 \phi / \Delta Rp$ , em unidades de íons / cm<sup>3</sup>.

#### 6.2.4 Danos causados por implantação

Quando um íon é freado e entra em repouso em um cristal, ele sofre um determinado número de colisões com os átomos da rede da matriz. Um íon leve deposita energia a uma taxa média de 10 – 100 eV/Å e um íon pesado próximo do fim de sua trajetória pode perder vários keV/Å. Isso pode destruir a ordem cristalina em regiões inteiras da matriz.

O átomo alvo deslocado pode deslocar outros átomos criando, dessa forma, uma série de colisões atômicas. Esse efeito leva a uma distribuição de vacâncias e intersticiais que, por sua vez, pode gerar defeitos estendidos, tais como discordâncias, aglomerados de impurezas e inclusões.

Em metais e semi-condutores, a maior parte dos danos pode ser recuperada através de recozimento, porém, em cerâmicas a eventual recuperação é bem menor.

### 6.2.5. Implantação dos corpos-de-prova de porcelana

Neste trabalho, o processo de implantação de íons foi realizado em 54 corpos-de-prova de porcelana. Ensaios foram realizados para determinar a influência da implantação de íons nitrogênio e argônio nos valores do coeficiente de fricção e no processo de desgaste ocorrido nas porcelanas irradiadas e no esmalte dental, bem como, nos valores de dureza superficial e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas.

O processo de implantação foi realizado segundo os parâmetros identificados na tabela 2.

Tabela 2 – Parâmetros operacionais das implantações de íons argônio e nitrogênio nos corpos-de-prova de porcelana

	Implantação (Ar <sup>++</sup> )	Implantação (N <sup>+</sup> )
Energia (keV)	900	500
Dose (#/cm <sup>2</sup> )	2x10 <sup>16</sup>	2x10 <sup>16</sup>
Contagem	25,600	12,790
Escala (µC/cont.)	1,0	3
Corrente (µA/cm <sup>2</sup> )	0,2	0,5
Temperatura (°C)	Ambiente	Ambiente
Vácuo (mbar)	4x10 <sup>-6</sup>	8x10 <sup>-7</sup>
Alcance projetado de (nm)	1000	1000

A escolha da irradiação com íons nitrogênio nas porcelanas odontológicas está relacionada com pesquisas onde um aumento na resistência ao desgaste foi constatado em diversos materiais após a implantação deste elemento, além disso, o nitrogênio também é usado na técnica de implantação iônica por imersão em plasma que é mais prática que a implantação iônica por feixe de íons, uma vez que pode ser empregada em superfícies morfologicamente acidentadas, como é o caso das restaurações cerâmicas onde se busca obter a réplica anatômica do dente restaurado.<sup>94</sup> O íon argônio foi selecionado para implantação nas cerâmicas por ser um gás inerte, geralmente empregado para determinar o dano ocasionado pelo processo de irradiação.<sup>95</sup>

### 6.2.6 Densidade de energia depositada pelos íons

A análise computacional TRIM (simulação Monte Carlo para Transporte de Íons na Matéria)<sup>84</sup> forneceu os dados para o cálculo da densidade de energia depositada nos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas. Esta informação é muito importante na avaliação do dano induzido por irradiação e a conseqüente amorfização. Portanto, levando em conta o poder de freamento nuclear,  $S_n$ , e o poder de freamento eletrônico dos íons incidentes no alvo (porcelana), teremos:

$$S_t = S_n + S_e \text{ (eV/A)} \quad (2)$$

Utilizando a fluência dos íons,  $\phi$ , (átomos/cm<sup>2</sup>), obteremos:

$$\phi \cdot S_t = \text{densidade de energia depositada (eV/A}^3) \quad (3)$$

Para obter o cálculo do número de deslocamento por átomo no alvo, dpa, para uma determinada dose, é necessário conhecer a energia crítica de deslocamento,  $E_d$ . Para o cálculo do dpa foi utilizado o principal componente das porcelanas empregadas neste estudo, isto é, SiO<sub>2</sub>, cujo valor é  $E_d = 45\text{eV}$  e usando a relação entre o número de átomos deslocados,  $N_d$ , para uma energia,  $E$ ,<sup>85</sup> proporcionada por:

$$N_d = \frac{E}{2 \cdot E_d} \quad (4)$$

Onde,  $E$ , é a energia do feixe (500keV para os íons nitrogênio e 900keV para íons argônio) e  $E_d$  é a energia crítica de deslocamento do SiO<sub>2</sub>.

### 6.2.7 Cálculo da densidade de energia depositada durante a irradiação

A densidade de energia depositada nas porcelanas dentais calculadas para os íons nitrogênio e argônio, com fluência de  $2 \times 10^{16}$  íons/cm<sup>2</sup> foram, respectivamente, 133eV/Å<sup>3</sup> e 200eV/Å<sup>3</sup>.

O número de átomos deslocados,  $N_t$ , do SiO<sub>2</sub> produzido pelos íons argônio e nitrogênio foram  $N_{tN} = 12 \times 10^{19}$  ats/cm<sup>3</sup> e  $N_{tAr} = 2 \times 10^{20}$  ats/cm<sup>3</sup>.

Considerando que a densidade atômica do SiO<sub>2</sub> é  $2,3 \times 10^{22}$  mol/cm<sup>3</sup> e que cada molécula é formada por 3 átomos, a densidade total será;  $7 \times 10^{22}$  ats/cm<sup>3</sup>.

Como neste estudo o alcance de implantação,  $R_p$ , para os íons nitrogênio e argônio foi próximo de 1000nm( $10^{-4}$ cm) então em 1000nm de SiO<sub>2</sub> teremos  $7 \times 10^{18}$  átomos. Assim, o número total de átomos deslocados, dpa, será:

$$\text{dpa N} = \frac{12 \times 10^{19}}{7 \times 10^{18}} = 17$$

$$\text{dpa Ar} = \frac{2 \times 10^{20}}{7 \times 10^{18}} = 30$$

Portanto, um átomo de nitrogênio deslocará 17 átomos da rede do SiO<sub>2</sub> e um átomo de argônio deslocará 30 átomos de SiO<sub>2</sub>.

### 6.3. Ensaio de desgaste realizado em tribômetro (tipo pino-sobre-disco)

Os corpos-de-prova de porcelana foram selecionados para ensaio pino-sobre-disco (PSD) conforme a norma ASTM G (ASTM 90)<sup>96</sup>, utilizando um tribômetro TE 79 (Plint e Partners, 1999)<sup>97</sup>, conforme figura 7.

A denominação genérica teste “pino-sobre-disco” é usada para ensaios onde um disco, que contém a amostra a ser submetida ao ensaio, gira abaixo de um pino com formatos diversos. Entretanto, a literatura vem consagrando o uso de esferas no lugar do pino, embora a denominação “pino-sobre-disco” seja mantida. Neste tipo de ensaio, o disco e o pino constituem um par tribológico.

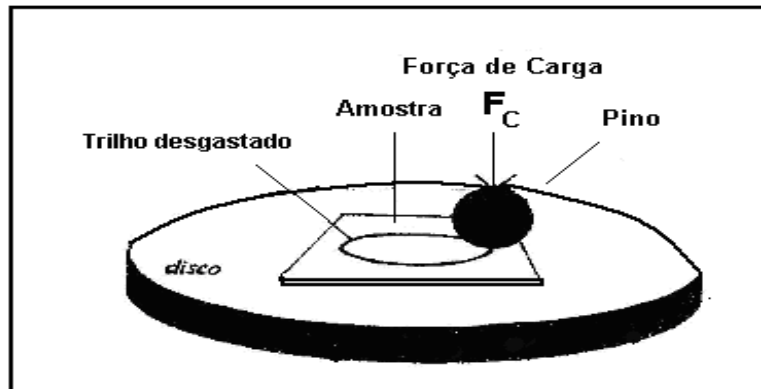


Figura 7 – Representação esquemática do ensaio de pino-sobre-disco.

Os pares tribológicos empregados neste estudo foram formados pelos discos das porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e Empress 2 ensaiados contra pinos de esmalte dental humano e contra esfera de alumina.

Os ensaios pino-sobre-disco permitem a leitura de várias informações como coeficiente de fricção e taxa de desgaste. Algumas dessas informações dependem da configuração do aparato experimental disponível. No presente estudo foi avaliado a variação do coeficiente de fricção,  $\mu$ , e a massa perdida pelos materiais, como indicativo do desgaste sofrido. Devido às limitações do aparato, os ensaios de desgaste foram realizados ao ar, sem interposição de soluções aquosas, semelhantes à saliva humana.

O coeficiente de fricção, ( $\mu$ ), entre dois materiais é definido como a relação entre a carga aplicada,  $F_c$ , (também denominada força normal,  $F_N$ ) e a força de atrito,  $F_a$ , entre o disco e o pino, como mostrado na equação (1) do capítulo 3.

Os dados gerados a partir do aparato experimental usado são: temperatura, umidade relativa do ar e força de atrito. Como a carga aplicada é constante, o coeficiente de fricção pode ser facilmente calculado. Todos os dados são gerados em

função do tempo de ensaio. Os dados referentes à temperatura e umidade relativa do ar não foram considerados como variáveis, pois todos os ensaios foram realizados a uma temperatura média de 23°C e umidade relativa média de 50%.<sup>98</sup>

Neste trabalho, os ensaios de desgaste realizados no Laboratório de Espectroscopia Mössbauer, do Instituto de Física da UFRGS, foram executados em duas etapas. Na primeira etapa, os ensaios tinham como objetivo verificar a influência dos três diferentes tipos de acabamentos superficiais (especificados no item 5.1.2 desse capítulo) e foram executados em pares tribológicos formados pelos corpos-de-prova das três porcelanas virgens e pelo esmalte dental.

Na etapa seguinte, os ensaios foram realizados para analisar as diferenças no desgaste ocorrido entre os pares tribológicos formados por corpos-de-prova de porcelanas virgens e porcelanas irradiadas e pinos e esmalte dental e esfera de alumina.

### 6.3.1 Corpos-de-prova cerâmicos virgens empregados na análise dos tipos de polimentos superficiais

Tabela 3 - Corpos-de-prova de porcelanas virgens empregados para avaliar a influência do acabamento de superfície no processo de desgaste. Onde, OG =Omega 900 Glaseada, VG = Vitadur Alpha glaseada e EG = Empress 2 glaseada; OP = Omega polida com kit, VP = Vitadur polida com kit e EP = Empress polida com kit; OPM = Omega com polimento metalográfico, VPm = Vitadur com polimento metalográfico e EPm = Empress com polimento metalográfico.

<b>Corpos-de-prova porcelana (discos)</b>	<b>Tipos de acabamento</b>	<b>Pinos</b>
OG1 / OG2 / OG3 VG1 / VG2 / VG3 EG1 / EG2 / EG3	Glaseamento(G)	Esmalte dentário
OP1 / OP2 / OP3 VP1 / VP2 / VP3 EP1 / EP2 / EP3	Polimento (P)	Esmalte dentário
OPm1 / OPm2 / OPm3 VPm1 / VPm2 / VPm3 EPm1 / EPm2 / .EPm3	Polimento Metalográfico (Pm)	Esmalte dentário



O termo *glaseada*, (*G*), foi empregado para os discos de porcelana cuja superfície foi submetida ao autoglaseamento em forno cerâmico e o termo *polida*, (*P*), foi empregado para os discos que foram submetidos ao autoglaseamento e polimento seqüencial com kit odontológico, também, foi realizado um acabamento de superfície empregado em metalografia, aqui denominado *polimento metalográfico*, (*Pm*).

Para a execução dos ensaios de desgaste, os discos das três porcelanas virgens e os pinos de esmalte dental foram devidamente posicionados na máquina de ensaio. Cada disco de porcelana foi posicionado no centro do porta-amostras metálico e, fixado com Relyx ARC (3M, USA), cimento resinoso empregado para cimentação de prótese fixas. Após a fixação do disco, o porta-amostras foi posicionado na porção inferior da máquina de ensaio. Da mesma forma, cada corpo-de-prova de esmalte dentário foi fixado, com cimento Relyx ARC, na extremidade de um pino metálico de formato cilíndrico, que foi encaixado na parte superior da máquina de ensaio.

Os parâmetros utilizados nesta 1º grupo foram:

- carga aplicada - 10 N,
- tempo de duração do ensaio - 600s
- velocidade de deslizamento - 120 rpm (2 mm/s)
- raio da trilha - 2 mm
- deslocamento total - 16m

No início do ensaio de desgaste ocorreu o contato entre as superfícies dos corpos-de-prova que assim permaneceram até ter sido completado o tempo total definido para o ensaio. A amplitude de um movimento rotacional do disco cerâmico contra o pino correspondeu a, aproximadamente, 12,56 mm e a distância total de deslizamento girou em torno de 16m.

Para obtenção do ciclo mastigatório total, correspondente a 16m de deslocamento total, foi considerado que durante a mastigação, ocorre um contato oclusal de deslizamento entre os dentes de, aproximadamente, 0,5mm de comprimento<sup>99</sup> e supondo este contato como um ciclo foi atingido, no final do ensaio, um total de 30.000 ciclos.

### 6.3.2 Corpos-de-prova de porcelanas virgens e implantadas

Conforme especificado no item 6.2.5 desse capítulo, a profundidade de implantação dos íons de nitrogênio e argônio nos corpos-de-prova das porcelanas foi de  $\approx 1000\text{nm}$ . Se, durante os ensaios, a profundidade da trilha de desgaste formada na superfície dos corpos-de-prova ultrapassasse essa região, ocorreria uma sobreposição de dados fornecidos por um material composto por uma região irradiada, uma região implantada e pela região de material virgem, o que dificultaria a análise dos resultados obtidos. Assim, para adequar os parâmetros operacionais dos ensaios de desgaste, limitando o desgaste somente a região implantada das amostras, foi realizado um estudo-piloto em corpos-de-prova de porcelana virgem em diferentes velocidades (120, 250, 300rpm) e tempos (600 e 5400s) de ensaio.

Neste estudo-piloto o microscópio de força atômica (MFA)<sup>100</sup> foi utilizado para avaliar a profundidade das trilhas de desgaste formadas em diferentes velocidades e tempos de ensaios de desgaste. Após analisados os dados obtidos, foi constatado que, em um tempo de ensaio correspondente a 600 s e em uma velocidade de 250 rpm, a profundidade da trilha formada nos corpos-de-prova das porcelanas ensaiadas foi de, aproximadamente, 1000nm. Para esta avaliação foi empregado um microscópio de força atômica do Laboratório de Magnetismo do Instituto de Física da UFRGS.

Assim, de acordo com os dados obtidos no estudo-piloto os ensaios de desgaste com corpos-de-prova de porcelanas virgens e irradiadas foram realizados com os seguintes parâmetros:

- carga aplicada - 10 N
- tempo de duração do ensaio - 600s
- velocidade constante de deslizamento - 250 rpm (4,2mm/s)
- raio da trilha - 2 mm
- deslocamento total - 283 m (565.200 ciclos).

Nessa etapa, os ensaios de desgaste foram realizados em 54 corpos-de-prova de porcelana, 18 para cada porcelana. Os pares tribológicos consistiram de discos de porcelana virgens e irradiadas e pinos de esmalte dental e esfera de alumina. O posicionamento dos corpos-de-prova na máquina de ensaio foi realizado da mesma

forma citada nos ensaios de desgaste para avaliação dos diferentes acabamentos superficiais.

Na tabela 4 estão relacionados os corpos-de-prova de porcelanas virgens e irradiadas e os pinos de esmalte dental e esfera de alumina, empregados.

Tabela 4: Ensaios de desgaste em corpos-de-prova de porcelanas virgens e irradiadas, ensaiadas contra esmalte dental e esfera de alumina.

<b>Discos Cerâmicos:</b> Omega 900 (O) / Vitadur Alpha (V) / Empress 2 (E)	<b>Pino</b>	<b>Condição de Superfície</b>
O4A / O5A / O6A V4A / V5A / V6A E4A / E5A / E6A	Esfera de alumina	Virgem
O4E / O5E / O6E V4E / V5E / V6E E4E / E5E / E6E	Esmalte dentário	Virgem
O7A / O8A / O9A V7A / V8A / V9A E7A / E8A / E9A O7E / O8E / O8E V7E / V8E / V9E E7E / E8E / E9E	Esfera de alumina /  Esmalte dental	Irradiadas com Nitrogênio
O10A / O11A / O12A V10A / V11A / V12A	Esfera de alumina /	Irradiadas

Onde O4A, O5A e O6A = Omega virgem ensaiada contra alumina; V4A, V5A e V6A = Vitadur virgem ensaiada contra alumina e E4A, E5A e E6A = Empress virgem ensaiada contra alumina.

O4E, O5E e O5E = Omega virgem ensaiada contra esmalte dental; V4E, V5E e V6E = Vitadur virgem ensaiada contra esmalte dental e E4E, E5E e E6E = Empress virgem ensaiada contra esmalte dental e assim por diante.

### **6.3.3 Métodos empregados na análise do desgaste**

O desgaste sofrido pelos corpos-de-prova de porcelanas virgens e irradiadas e pelo esmalte dentário foi inicialmente quantificado através de pesagem. Os corpos-de-prova foram submetidos a pesagens individuais, em balança de precisão. As pesagens de cada corpo-de-prova foram executadas antes e após os ensaios, dessa forma, obtiveram-se dados para o cálculo da perda de massa sofrida pelos mesmos. A profundidade das trilhas de desgaste ocorridas na superfície dos corpos-de-prova das porcelanas virgens e irradiadas foi quantificada através da equação citada no item 5.3.3.2 desse capítulo.

Os resultados dos coeficientes de fricção gerados entre os pares tribológicos durante os ensaios, também foram empregados na avaliação do desgaste ocorrido nos corpos-de-prova.

#### **6.3.3.1 Perda de massa ocorrida nos corpos-de-prova**

Antecedendo a pesagem, os corpos-de-prova das porcelanas e os pinos de esmalte foram, separadamente, imersos em álcool etílico (99,99%) em um copo de Becker e colocados em um aparelho ultra-som (Thornton) por 30 minutos, para realização da limpeza dos mesmos. Após esse período, foram pinçados do álcool etílico, secos a uma temperatura de 300 °C - por 1 minuto para os discos de porcelana e por 10 segundos para os pinos de esmalte dentário.

Cada par tribológico, porcelana x esmalte, devidamente identificado, foi colocado em porta-amostras. Os discos de porcelana utilizados contra esfera de alumina também foram submetidos a este processo.

Após a limpeza, secagem e estocagem dos corpos-de-prova foi feita a pré-pesagem individual dos mesmos em uma balança de precisão de 4 dígitos (Oertling, R41, London). A pesagem, em balança de precisão de 6 dígitos, Sartorius 240S (Mitutoyo) foi a seguir realizada, sendo que, para cada corpo-de-prova, foram executadas 3 leituras na balança, que originaram a média do peso obtido.

Assim que o ensaio de desgaste foi concluído, os corpos-de-prova foram novamente limpos, secos, estocados e feita uma nova pesagem dos mesmos, repetindo o processo de três leituras na balança de precisão.

A perda de massa foi calculada através da diferença entre as duas pesagens, antes e depois do ensaio de desgaste.

### 6.3.3.2 Cálculo da profundidade da trilha de desgaste

Com base nos resultados de profundidade da trilha de desgaste, obtidos por Microscopia de Força Atômica (MFA), foi calculada a profundidade da trilha formada em cada corpo-de-prova de porcelana virgem e implantado após os ensaios de desgaste, da seguinte forma:

$$H = \frac{V_i}{M_i \pi (r_2^2 - r_1^2)} \Delta m \quad (8)$$

Onde:  $V_i$  é o volume inicial do corpo-de-prova,  $M_i$  a massa inicial,  $r_1$  e  $r_2$  correspondem, respectivamente, a borda externa e a borda interna da trilha formada na superfície do disco de porcelana e  $\Delta m$  a quantidade de massa perdida pelo corpo-de-prova. O volume inicial, aproximado, considerado para os corpos-de-prova das porcelanas foi de  $0,237 \text{ cm}^3$ .

## 6.4 Microscopia eletrônica de varredura

O Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV), cuja invenção ocorreu no início de 1960 é, atualmente, uma ferramenta diária de trabalho, sendo que, a maioria dos MEV, pode cobrir uma escala de magnificação de 20x até mais de 30.000x e as amostras analisadas nesse microscópio devem estar limpas de substância voláteis, porque serão inseridas em um vácuo de mais de 1.3 MPa ( $10^{-5}$  torr). Uma amostra de um material

não condutor deverá ser recoberta com carbono ou ouro, para que uma carga de elétrons não se desenvolva na superfície defletindo os elétrons que chegam.

As imagens obtidas com MEV não correspondem exatamente àquelas vistas em microscópio ótico. O MEV produz imagens porque a polaridade através da superfície da amostra varia levemente, regiões de feixe positivo aparecem escuras e regiões de feixe negativo (ou carga negativa acumulada) aparecem mais claras. Ao contrário, o microscópio ótico produz uma imagem por contraste de intensidade de luz.

As unidades de MEV são normalmente equipadas com análise de energia dispersiva de raios-x (EDX) para identificar elementos atômicos em regiões determinadas da superfície da amostra.

A composição superficial dos corpos-de-prova das porcelanas empregadas neste estudo foi determinada através de microanálise com EDX. Esta técnica permite a análise qualitativa dos elementos que constituem um determinado material. Além disso, os sistemas computacionais mais modernos permitem a análise quantitativa, com precisão de 1-10%, de elementos com massas atômicas acima de 5 ( $Z > 5$ ), numa profundidade da amostra inferior a  $500\text{nm}^{101}$ .

No presente estudo, foi utilizado um microscópio JEOL, modelo JSM 5800, do Centro de Microscopia Eletrônica (CME) da UFRGS. Este aparelho tem as seguintes características:

Voltagem de aceleração: de 3 a 30 kV

Resolução para imagem de ponto: 0,45 nm

Faixa de magnificação: 18 x a 300.000 x

Estágio goniométrico de 5 eixos eucêntrico em todas as posições (  $X = 125\text{ mm}$ ,  $Y = 100\text{ mm}$ ,  $Z = 43\text{ mm}$ , inclinação de amostras de  $-10^\circ$  a  $+90^\circ$  e rotação de  $360^\circ$  ) .

Análise de raios-x : sistema de energia dispersiva com capacidade de detecção de elementos entre B e U.

Anteriormente à observação, os discos cerâmicos e os pinos de esmalte dentário foram imersos em álcool etílico 99,9% e mantidos por 30 minutos em ultra-som (Thornton) para limpeza; após esse tempo foram removidos com pinça, secos e guardados em porta amostras, ficando assim livres de qualquer contato manual.

Após a metalização dos corpos-de-prova, as imagens foram obtidas no microscópio de varredura, antes da realização dos ensaios de desgaste e, após a realização dos mesmos.

Os corpos-de-prova das porcelanas virgens, submetidas aos três diferentes tipos de acabamento superficial, foram observados por MEV, para avaliar a qualidade superficial alcançada. Após a realização dos ensaios de desgaste, os corpos-de-prova das porcelanas virgens e irradiadas, bem como, os respectivos pinos de esmalte dentário também foram analisados por MEV. Isto possibilitou a obtenção de imagens das trilhas de desgaste formadas na superfície dos mesmos, permitindo uma comparação entre as superfícies das amostras virgens e das amostras irradiadas.

## **6.5 Ensaio nanomecânicos**

A dureza é a propriedade mecânica que fornece uma medida da resistência à deformação plástica de um material. As técnicas convencionais de medida de dureza consistem, em geral, na penetração de uma ponta de diamante ou aço, com diversas formas geométricas em um material mais macio, sob uma carga conhecida e na mensuração das dimensões da região deformada. Porém, quando são medidas as propriedades mecânicas de filmes, revestimentos e materiais submetidos a tratamentos superficiais, muitas vezes esses testes convencionais não podem ser aplicados, pois, as cargas a serem utilizadas devem ser tão pequenas que as dimensões das deformações não podem ser determinadas por meios óticos.

Nos últimos anos ocorreram grandes avanços no desenvolvimento de técnicas para estudar as propriedades mecânicas de materiais na escala submicrométrica. Técnicas estas que permitem medir continuamente, com o transcorrer do tempo, a força aplicada a uma ponta penetradora e a profundidade de penetração dessa ponta na superfície da amostra a ser medida.

Dentre as técnicas desenvolvidas para caracterizar as propriedades mecânicas se destacam: o teste de nanodureza (nanoindentation) e o teste de nanorisco (nanoscratch test), as quais devido à simplicidade, importância e versatilidade começam a ser largamente utilizadas para a determinação das propriedades

mecânicas de revestimentos, filmes, multicamadas e materiais com superfícies modificadas.

O ensaio de penetração em escala nanométrica, ou nanoindentação, é uma técnica que consiste em fazer penetrar na amostra uma ponta de diamante, controlando simultaneamente a carga aplicada e a profundidade de penetração. De forma semelhante a dos ensaios mecânicos convencionais, a nanoindentação fornece as propriedades mecânicas mediante medidas de força, deslocamento e tempo. Os dados de carga-deslocamento obtidos são bem similares aos dos ensaios de compressão, assim como, apresentam o mesmo tipo de informação que estes fornecem. A maior diferença reside na geometria de contato entre o sistema de carga e a amostra. O comportamento no ensaio de nanoindentação é intrinsecamente diferente porque a área de contato varia continuamente quando o penetrador é introduzido ou retirado da amostra.

O penetrador mais freqüentemente utilizado nos ensaios de nanoindentação é a ponta de diamante do tipo Berkovich que possui a geometria de uma pirâmide regular de base triangular, onde cada lado faz um ângulo de  $65,3^\circ$  com a normal à base, de tal forma que tem a mesma relação profundidade-área apresentada pelo tipo Vickers. O penetrador Berkovich é preferido em relação ao Vickers pela dificuldade de se conseguir na fabricação fazer com que os quatro lados da ponta Vickers terminem num único ponto.

As duas propriedades mecânicas mais freqüentemente medidas utilizando a técnica de nanoindentação são o *módulo de elasticidade (E)* e a *dureza (H)*. No método utilizado, essas grandezas são obtidas a partir de um ciclo completo de aplicação e alívio de cargas (carregamento e descarregamento).

A figura 8 mostra uma representação esquemática de uma seção em dois momentos de uma indentação e identifica os parâmetros utilizados na análise.<sup>102-105</sup>



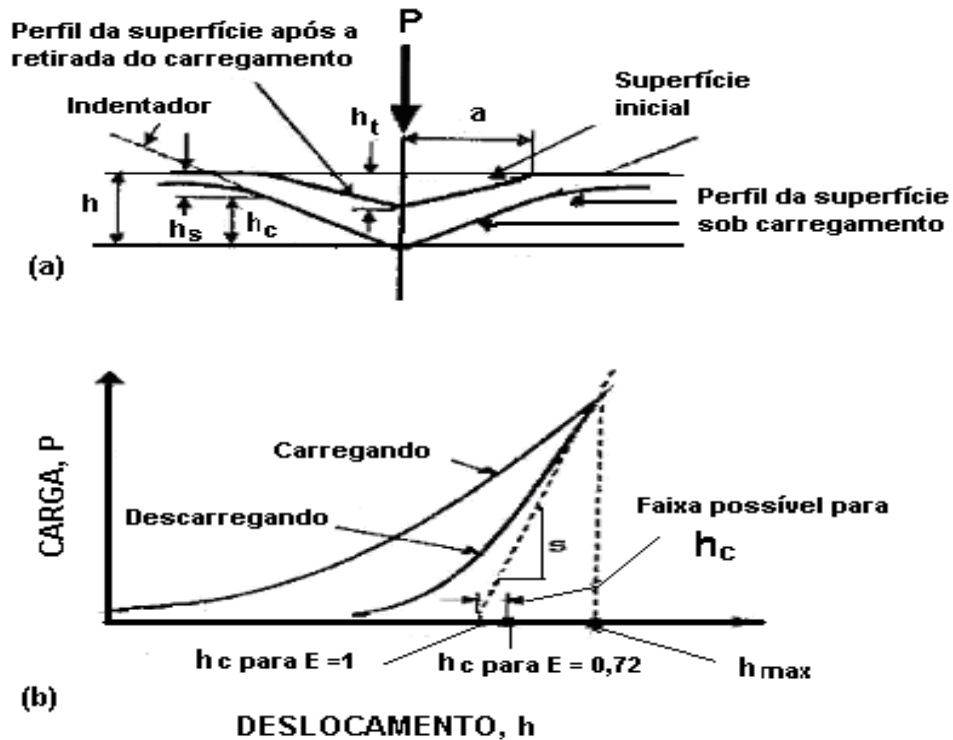


Figura 8 - Representação esquemática (a) de uma seção da nanoindentação e (b) da carga aplicada versus profundidade de penetração do indentador.<sup>102</sup>

O módulo de elasticidade,  $E$ , é calculado a partir da inclinação da curva de descarregamento por:

$$\frac{dP}{dh} = \frac{2(A \cdot E)^{1/2}}{(\pi)^{1/2}} \quad (9)$$

onde,  $P$  é a carga,  $h$  é a profundidade de penetração e  $A$  é a área de contato projetada para a carga máxima obtida a partir da determinação da profundidade de contato  $h_c$  obtida por:

$$h_c = h_{Max} - h_s \quad (10)$$

onde,  $h_{max}$  é a profundidade de contato e  $h_s$  o deslocamento da superfície no perímetro de contato.

A dureza, medida da pressão média que o material suporta sob a carga máxima, é obtida pela expressão:

$$H = \frac{P_{\max}}{A} \quad (11)$$

Neste trabalho os ensaios de nanoindentação foram realizados em equipamento modelo Nanoindenter XP, instalado no Laboratório de Propriedades Nanomecânicas do Departamento de Física da UFPR utilizando cargas de 0,010 a 400 mN e com resolução típica de 1nm. Uma representação esquemática deste equipamento é mostrada na figura 9.

Para estes testes foram utilizados 18 corpos-de-prova, 2 virgens, 2 irradiados com nitrogênio e 2 irradiados com argônio, para cada material cerâmico estudado. Cada corpo-de-prova devidamente limpo, seco, como já descrito nos ensaios de desgaste, foi identificado e acondicionado, separadamente.

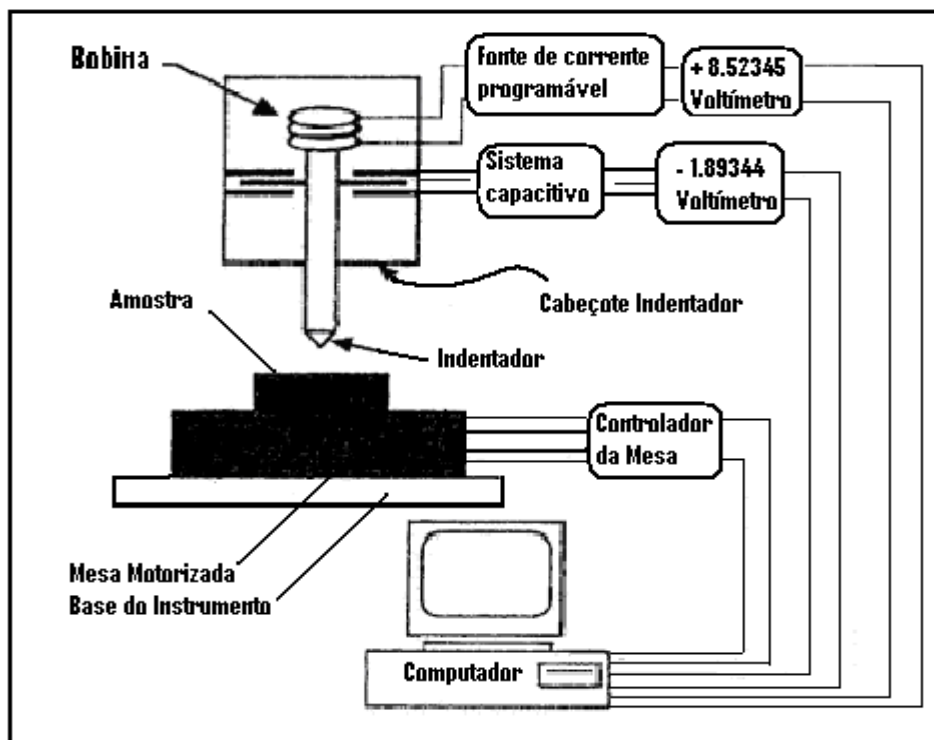


Figura 9 - Representação esquemática do sistema de medida de nanodureza.<sup>102</sup>

## Capítulo 7

### RESULTADOS

#### 7.1 Ensaios de desgaste

##### 7.1.1 Efeitos do acabamento de superfície

Nesse item são mostrados os resultados do efeito dos três tipos de acabamento superficial (glaseamento, polimento com kit odontológico e polimento metalográfico), executados nas porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2, nos coeficientes de fricção, medidos durante os ensaios de desgaste. Este estudo foi necessário porque os polimentos usados em odontologia não apresentaram resultados confiáveis.

Os pares tribológicos, submetidos aos ensaios de desgaste, foram formados por três corpos-de-prova (discos) de cada porcelana, e por pinos de esmalte dental. As figuras 10 a 13 mostram o comportamento desses pares durante os ensaios, sendo que os resultados obtidos serão posteriormente discutidos.

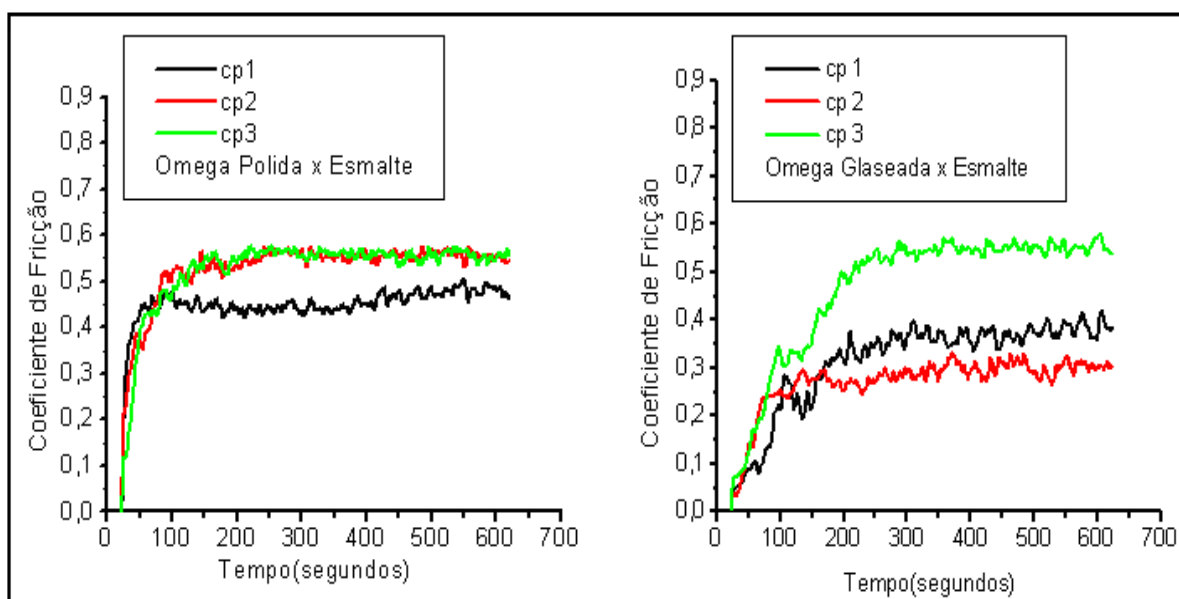


Figura 10 – (A) Omega 900 com superfície polida ensaiada contra pino esmalte dentário. (B) Omega 900 com superfície glaseada ensaiada contra pino esmalte dentário.

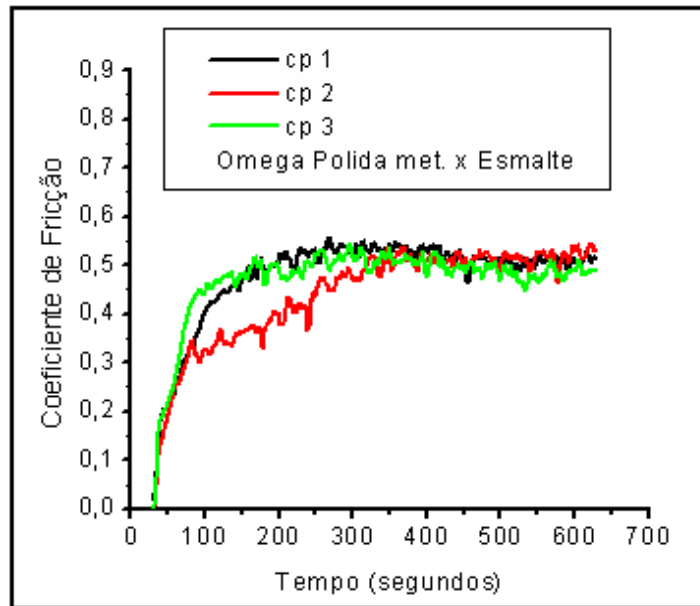


Figura 11 – Omega com polimento metalográfico ensaiada contra pino esmalte dentário. A estabilização das curvas dos três corpos-de-prova ocorreu a partir de 300s de ensaio, obtendo-se os mesmos valores.

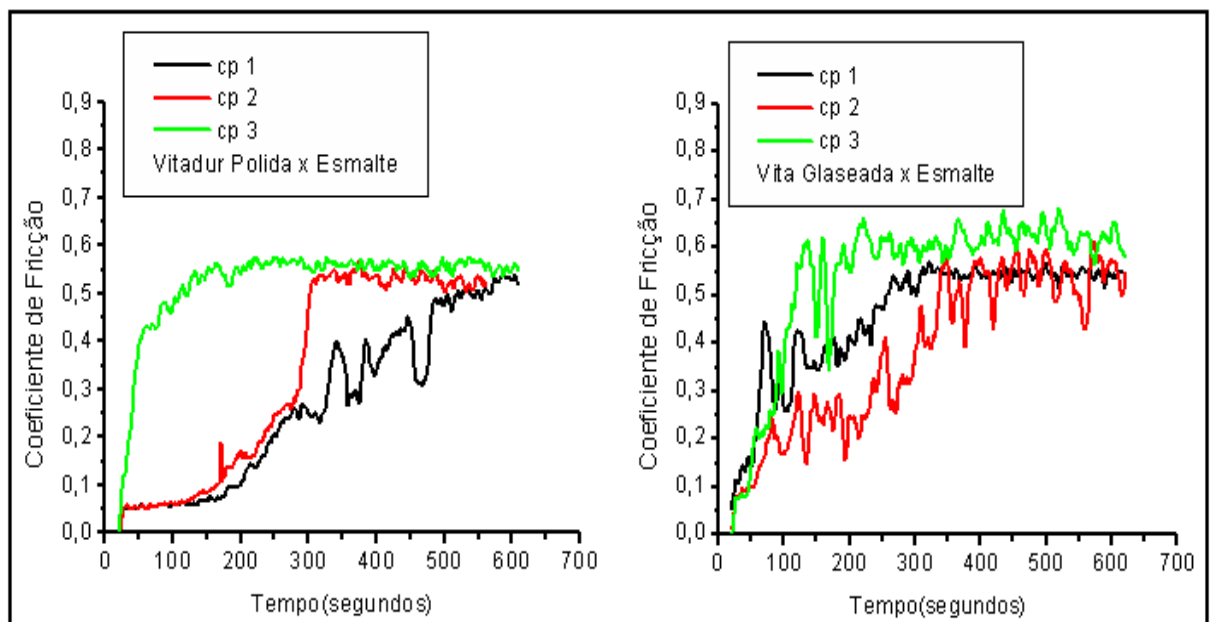


Figura 12 – (A) Vitadur Alpha com superfície polida contra pino esmalte dentário. (B) Vitadur Alpha com superfície glaseada contra pino esmalte dentário. Observa-se que os corpos-de-prova da porcelana glaseada apresentaram resultados bastante variáveis.

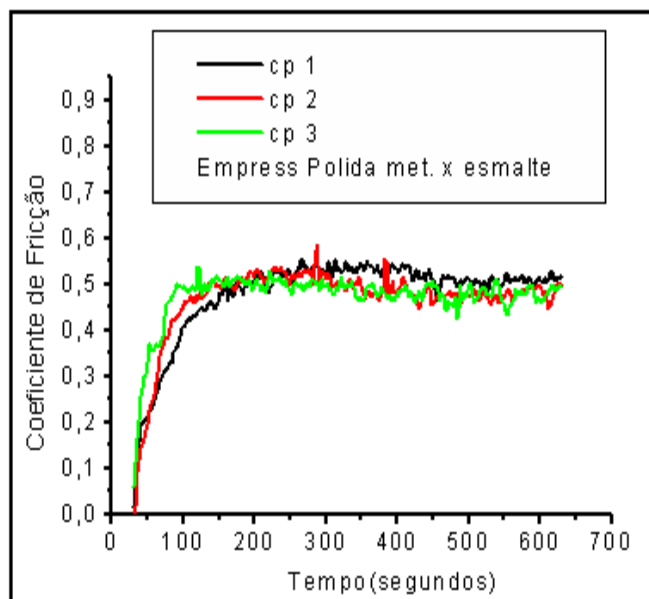


Figura 13 – Empress 2 com polimento metalográfico sobre pino esmalte dentário. Os três corpos-de-prova estabilizaram em torno de 200 s de ensaio.

### 7.1.2 Resultados de fricção entre porcelanas virgens e esmalte

Tabela 5 - Coeficiente de fricção dos corpos-de-prova cerâmicos com 3 diferentes tipos de acabamento superficial contra esmalte dental, em ensaios de desgaste de 600s. Onde, Cp 1, Cp 2 e Cp 3 – correspondem aos 3 corpos-de-prova de cada porcelana utilizados em cada ensaio.

Porcelanas	Acabamento Superficial					
	Glaseamento		Polimento		Polimento metalográfico	
	$\mu$	(média)	$\mu$	(média)	$\mu$	(média)
<b>Omega 900</b>						
Cp1	0,33		0,46		0,47	
Cp2	0,40	0,43 ( $\pm 0,14$ )	0,55	0,52 ( $\pm 0,05$ )	0,52	0,50 ( $\pm 0,02$ )
Cp3	0,55		0,54		0,51	
<b>Vitadur Alpha</b>						
Cp1	0,59		0,55		0,47	
Cp2	0,44	0,50 ( $\pm 0,07$ )	0,36	0,43 ( $\pm 0,09$ )	0,50	0,49 ( $\pm 0,02$ )
Cp3	0,48		0,39		0,52	
<b>IPS Empress 2</b>						
Cp1	0,58		0,34		0,50	
Cp2	0,53	0,52 ( $\pm 0,07$ )	0,30	0,35 ( $\pm 0,05$ )	0,52	0,51 ( $\pm 0,01$ )
Cp3	0,44		0,40		0,50	

Os dados apresentados na tabela 5 são os valores individuais do coeficiente de fricção de cada corpo-de-prova, com 3 diferentes acabamentos superficiais e as médias respectivas de cada situação.

Ao compararmos os valores de coeficiente de fricção atingidos em cada situação, constatamos uma menor variação e menor dispersão de resultados entre os corpos-de-prova das três porcelanas testadas, quando submetidas ao polimento metalográfico.

Levando em conta as variações do coeficiente de fricção apresentadas pelos corpos-de-prova submetidos aos demais tipos de polimentos superficiais, a análise foi complementada pela avaliação das imagens dessas superfícies, obtidas em microscópio eletrônico de varredura.

Na análise das imagens obtidas por MEV, conforme item 7.3.2 desse capítulo, também foi possível constatar uma tendência para obtenção de melhor acabamento de superfície, isto é, superfície mais regular nas três porcelanas: Omega 900, Empress 2 e Vitadur Alpha, quando empregado o processo de polimento metalográfico, reforçando os dados obtidos no coeficiente de fricção dos três tipos de acabamentos, apesar da pequena amostragem.

### **7.1.3 Efeitos de irradiação nas porcelanas**

Nesta etapa são apresentados os resultados observados no processo de desgaste, como consequência dos efeitos da irradiação realizada nas porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2.

Conforme os resultados mostrados no item 6.1.2, essas porcelanas quando submetidas ao acabamento superficial do tipo polimento metalográfico apresentaram a menor variação e menor dispersão de resultados. Por essa razão, o acabamento superficial metalográfico foi adotado para os corpos-de-prova das porcelanas empregados nestes ensaios.

Neste estudo, além do pino de esmalte dental utilizado nos ensaios do item 6.1.1, outro material – esfera de alumina - foi acrescentado, formando dois diferentes pares

tribológicos: cerâmica x esmalte dental e cerâmica x esfera de alumina.

A alumina foi empregada para simular uma situação de desgaste entre duas superfícies cerâmicas, ou seja, numa situação clínica onde uma prótese cerâmica cimentada em um arco dentário apresentaria, durante a função oclusal, contato de deslizamento com uma prótese cimentada no arco dentário oposto. Além desse motivo, a esfera de alumina serve também como parâmetro comparativo com outros estudos de desgaste realizados com esfera de alumina ensaiada com o esmalte dental, hidroxiapatita e outros materiais.<sup>106,107</sup>

#### 7.1.4 Resultados de fricção das porcelanas virgens e irradiadas

As figuras 14 a 16 mostram resultados da média de coeficiente de fricção, obtida para os três corpos-de-prova de cada porcelana virgem e irradiada, ensaiados contra esmalte dental e alumina, obtidos durante os ensaios de desgaste com 600s de duração. Como explicado anteriormente, este tempo de ensaio foi determinado para restringir o processo de desgaste somente à região correspondente ao alcance projetado de implantação, ou seja, 1000nm.

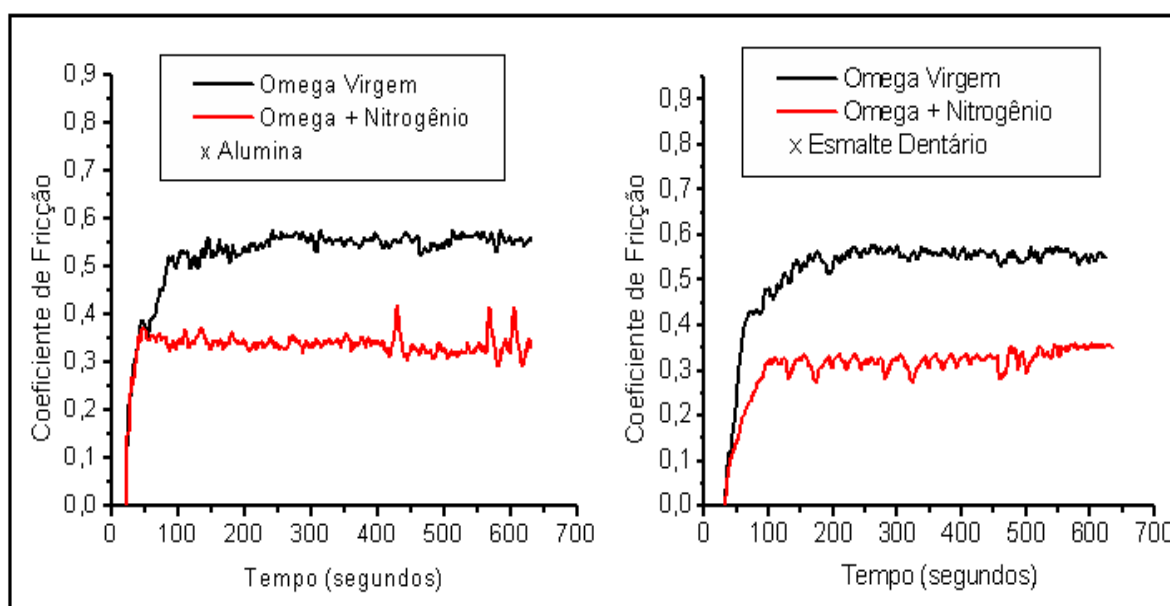


Figura 14 (A) Omega 900 virgem e irradiada com nitrogênio contra alumina. (B) Omega 900 virgem e irradiada com nitrogênio ensaiada contra esmalte dental.

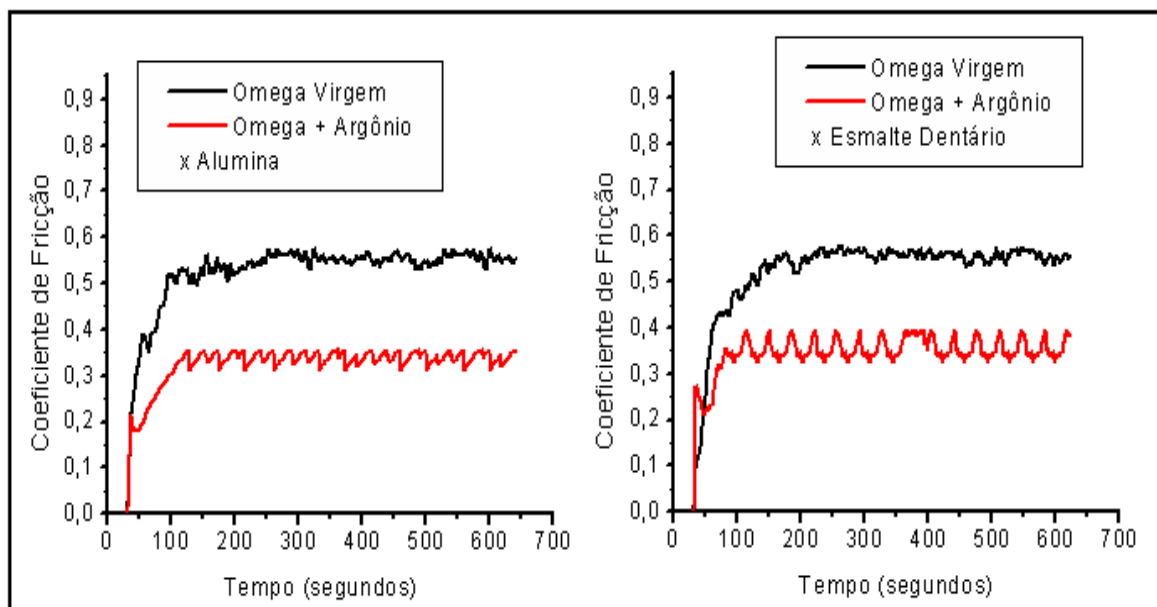


Figura 15 – (A) Omega 900 virgem e irradiada com argônio contra alumina. (B) Omega 900 virgem e irradiada com argônio ensaiada contra esmalte dental.

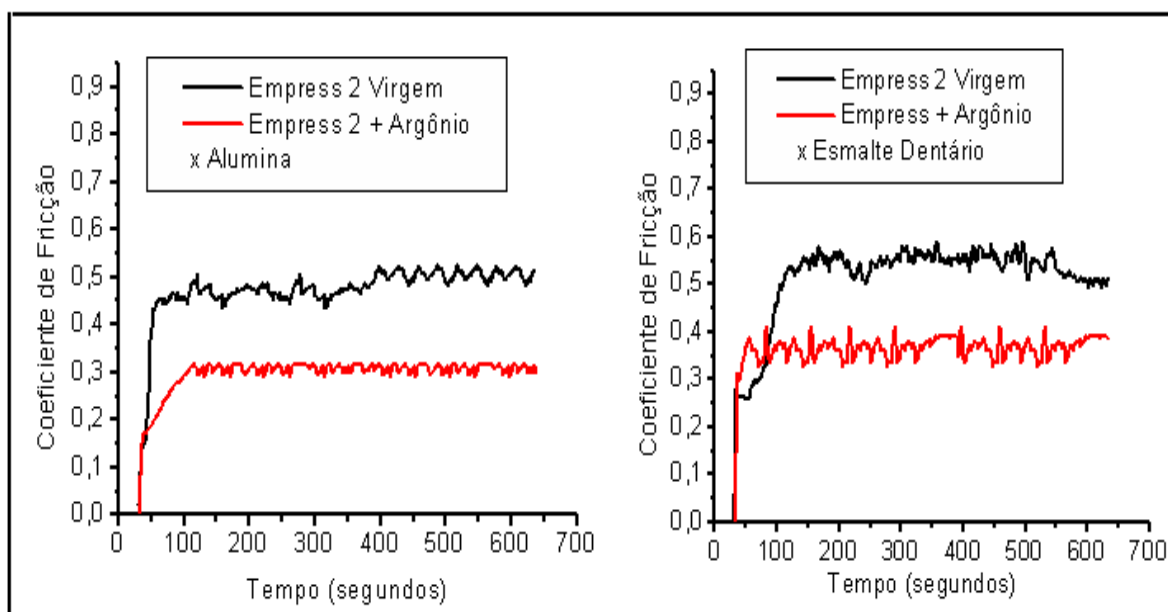


Figura 16 – (A) Porcelana Empress 2 virgem e irradiada com argônio contra alumina. (B) Porcelana Empress 2 virgem e irradiada com argônio contra esmalte dental.

Nestas figuras pode-se observar um grande efeito de redução dos valores dos coeficientes de fricção, após a irradiação das porcelanas.



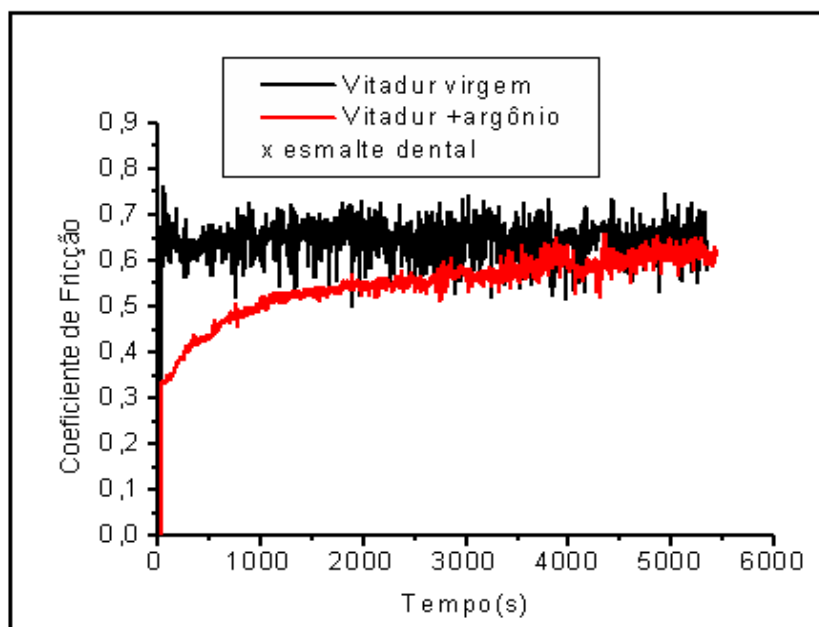


Figura 17 - Cerâmica Vitadur Alpha virgem e irradiada com nitrogênio contra esmalte dental com 5400s de ensaio.

A figura 17 foi obtida durante um ensaio de desgaste com 5400s de duração sendo aqui apresentada para demonstrar a performance do par tribológico porcelana contra esmalte dental, em um processo de desgaste com longo período de duração. Nessa figura é possível observar que a região irradiada do corpo-de-prova de porcelana, em torno de 1000nm, corresponde ao início do ensaio com 600s de duração. Contudo, a profundidade da trilha de desgaste formada nos corpos-de-prova ensaiados em 5400s, ultrapassa a região irradiada, dessa forma os resultados obtidos de coeficiente de fricção cobrem, na realidade, as regiões de dano de irradiação, a região implantada e a região virgem do corpo-de-prova, onde ambas as curvas tendem ao mesmo valor, como esperado.

As tabelas 6 e 7 mostram os resultados da média de coeficiente de fricção, perda de massa e profundidade da trilha, calculada para os três corpos-de-prova de cada porcelana virgem e irradiada, ensaiados contra esmalte dental e esfera de alumina. Também são mostrados os resultados da perda de massa média dos corpos-de-prova de esmalte dentário.

Tabela 6 - Resultados das médias calculadas de coeficiente de fricção, perda de massa e profundidade da trilha de desgaste ocorrida nas porcelanas, em situação virgem e irradiada e a perda de massa ocasionada ao esmalte dental.

	<b>Par Tribológico: CERÂMICA x ESMALTE DENTAL</b>								
	<b>Omega</b>	<b>Omega</b>		<b>Vitadura<math>\alpha</math></b>	<b>Vitadur <math>\alpha</math></b>		<b>Empress</b>	<b>Empress 2</b>	
	<b>Virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>	<b>virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>	<b>Virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>
Coeficiente de Fricção	0,53	0,33	0,36	0,51	0,35	0,33	0,54	0,38	0,37
Perda de massa do Esmalte (mg)	314	186	192	328	194	201	352	204	214
Perda de massa Porcelana (mg)	262	170	175	233	151	156	216	143	138
Profundidade da Trilha da porcelana ( $\mu\text{m}$ )	1.04	0.75	0.77	0.98	0.69	0.70	0.97	0.70	0.67

Tabela 7 - Resultados das médias calculadas entre os corpos-de-prova de cada porcelana ensaiados contra esfera de alumina nas condições virgem e irradiada.

	<b>Par tribológico: CERÂMICA x ALUMINA</b>								
	<b>Omega</b>	<b>Omega</b>		<b>Vitadur</b>	<b>Vitadur</b>		<b>Empress</b>	<b>Empress</b>	
	<b>Virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>	<b>virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>	<b>Virgem</b>	<b>N</b>	<b>Ar</b>
Coeficiente de Fricção	0,50	0,37	0,36	0,48	0,34	0,35	0,47	0,37	0,38
Perda de massa – porcelana (mg)	715	550	558	614	473	464	602	463	469
Profundidade da trilha da porcelana ( $\mu\text{m}$ )	1.50	1.15	1.17	1.26	0.98	0.99	1.20	0.94	0.96

Os resultados apresentados nas tabelas 6 e 7 apontaram que as porcelanas virgens, quando ensaiadas contra esmalte dental, apresentaram, entre si, valores de coeficiente de fricção muito próximos, assim como, quando ensaiadas contra alumina. Durante a análise comparativa desses dados, foi observada a tendência a um coeficiente de fricção levemente mais elevado nos pares porcelanas virgens x esmalte dental. A razão disso foi a formação de maior quantidade de debris provenientes do esmalte dental, localizados na interface disco/pino. Entretanto, a análise isolada dos corpos-de-prova das porcelanas virgens mostrou a ocorrência de maior desgaste na superfície desses corpos-de-prova quando ensaiados contra alumina, do que quando ensaiados contra esmalte dental, devido à elevada resistência da alumina.

As porcelanas irradiadas ensaiadas contra esmalte dental, conforme tabela VI, mostraram os seguintes resultados:

- As reduções no coeficiente de fricção das porcelanas irradiadas, Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2 foram em torno de  $32(\pm 3)$  %.
- A quantidade de esmalte perdido nos ensaios de desgaste realizados contra as três porcelanas irradiadas com íons de nitrogênio e argônio diminuiu cerca de  $40(\pm 2)$  %.
- A redução na perda de massa sofrida pelas três porcelanas irradiadas foi de  $34(\pm 2)$  % e, por consequência, a profundidade da trilha de desgaste diminuiu cerca de  $29(\pm 2)$  %.

As porcelanas irradiadas ensaiadas contra esfera de alumina, conforme tabela VII, apresentaram os seguintes resultados:

- A redução do coeficiente de fricção das três porcelanas irradiadas foi em torno de  $28(\pm 2)$  %.
- A perda de massa ocorrida nos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas foi semelhante para as três porcelanas, em torno de  $22(\pm 1)$  %.
- A diminuição da profundidade da trilha foi, também, cerca de  $20(\pm 1)$  % para as três porcelanas irradiadas com nitrogênio e com argônio.

As diferenças ocorridas entre os pares, porcelana irradiada x esmalte e porcelana irradiada x alumina, poderiam ser explicadas pelo fato da alumina ter resistência ao desgaste bem mais elevada que as demais cerâmicas ensaiadas, dessa forma, seria esperado que esta ocasionasse um maior desgaste nos discos de porcelana durante os

ensaios realizados, porém, os resultados não apontaram diferenças significativas no processo de desgaste.

## 7.2 Ensaios nanomecânicos

As propriedades nanomecânicas dos corpos-de-prova das porcelanas virgens e irradiadas foram avaliadas através do ensaio de nanoindentação, que permite obter o módulo de elasticidade e o perfil de dureza, em escala nanométrica.

As medidas de dureza e elasticidade foram realizadas a partir de eventos sucessivos de carga e descarga relativos ao acréscimo de carga a que foram submetidas às superfícies dos corpos-de-prova e que, neste estudo foram de 2; 5; 10, 20 e 40g. Desse procedimento, resultaram curvas como as apresentadas na figura 18. A partir dessa curva e do método de Oliver-Pahr, obteve-se a profundidade máxima de penetração para cada carga, o módulo de elasticidade e a nanodureza do material.

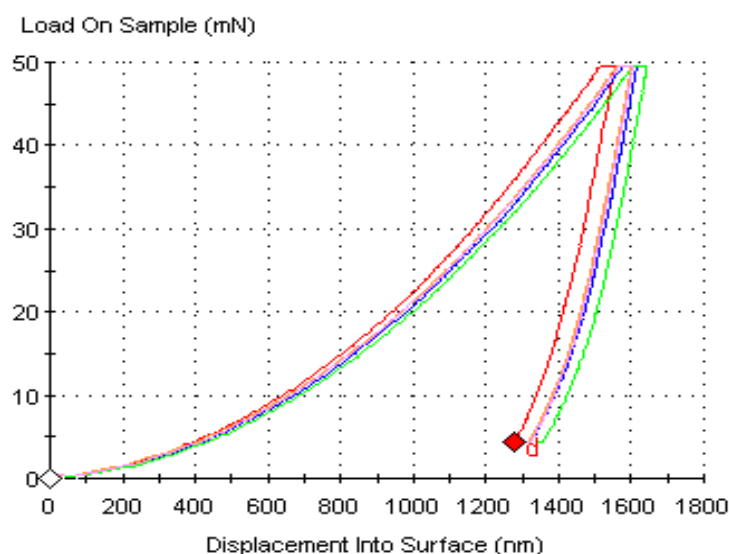


Figura 18 - Curvas de carga e descarga para nanoindentação de cerâmica Vitadur Alpha irradiada com argônio, com 5g de carga.

As figuras a seguir, mostram os resultados dos ensaios de dureza e módulo de elasticidade, realizados com carga de 5 g, nos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas com íons de nitrogênio e argônio, em profundidades de, aproximadamente, 1000nm.

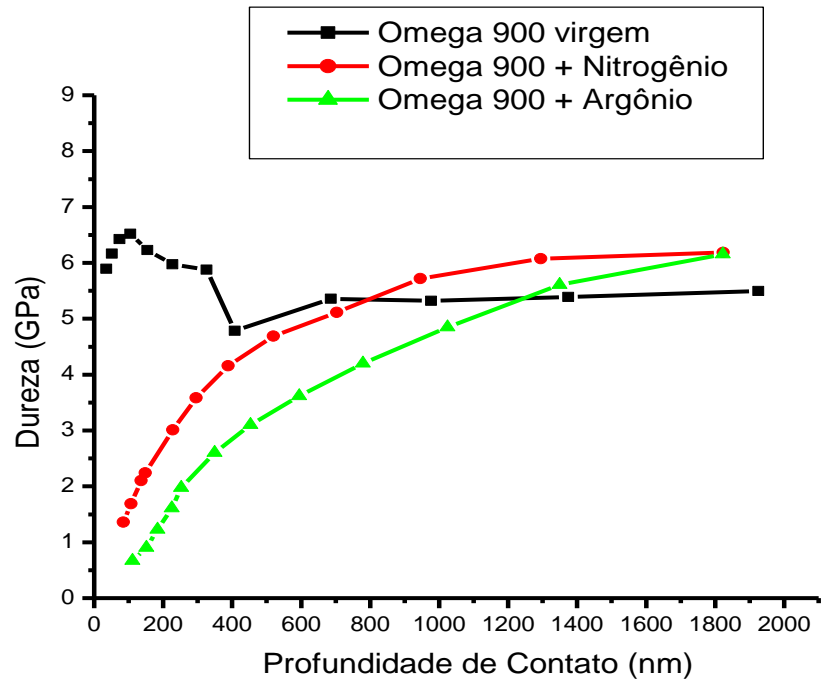


Figura 19 – Dureza da porcelana Omega 900 virgem e irradiada com íons nitrogênio e argônio.

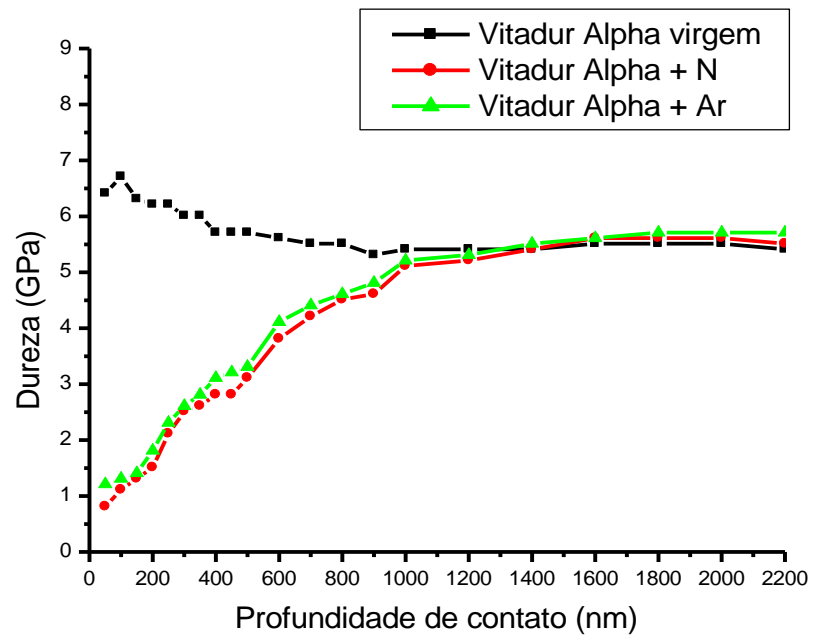


Figura 20 – Dureza da porcelana Vitadur Alpha virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

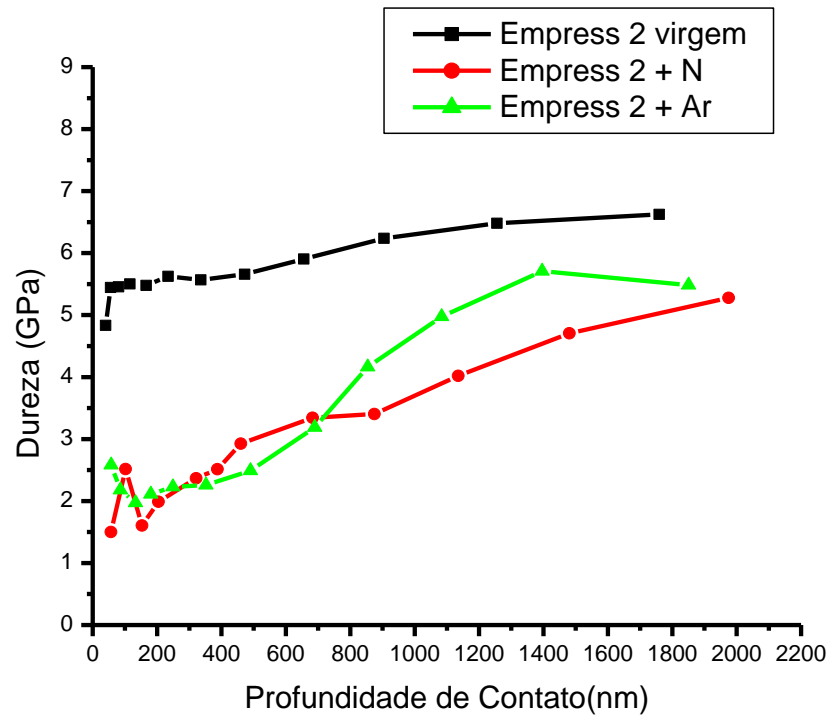


Figura 21 – Dureza da porcelana Empress 2 virgem e irradiada com íons nitrogênio e argônio.

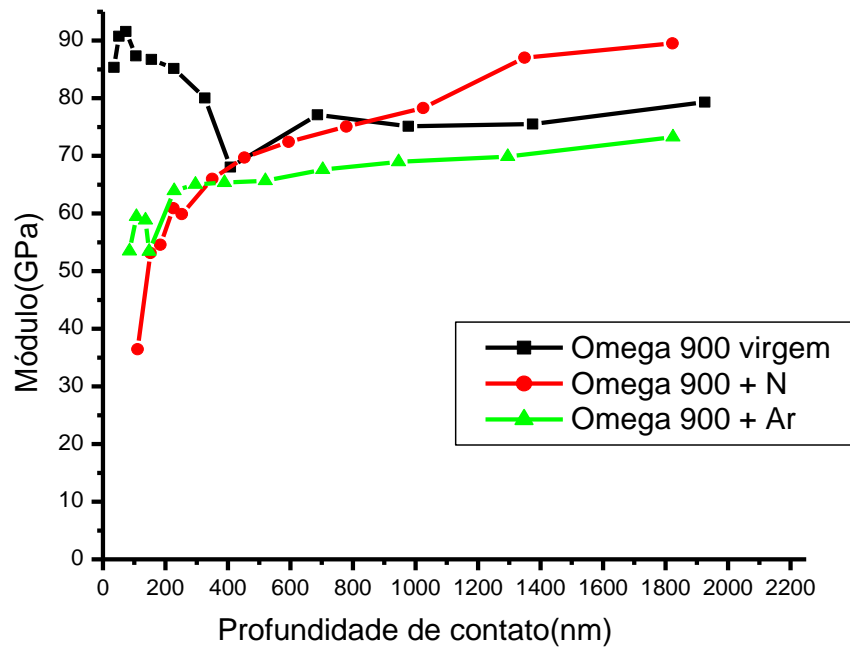


Figura 22 – Módulo de elasticidade da porcelana Omega 900 virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

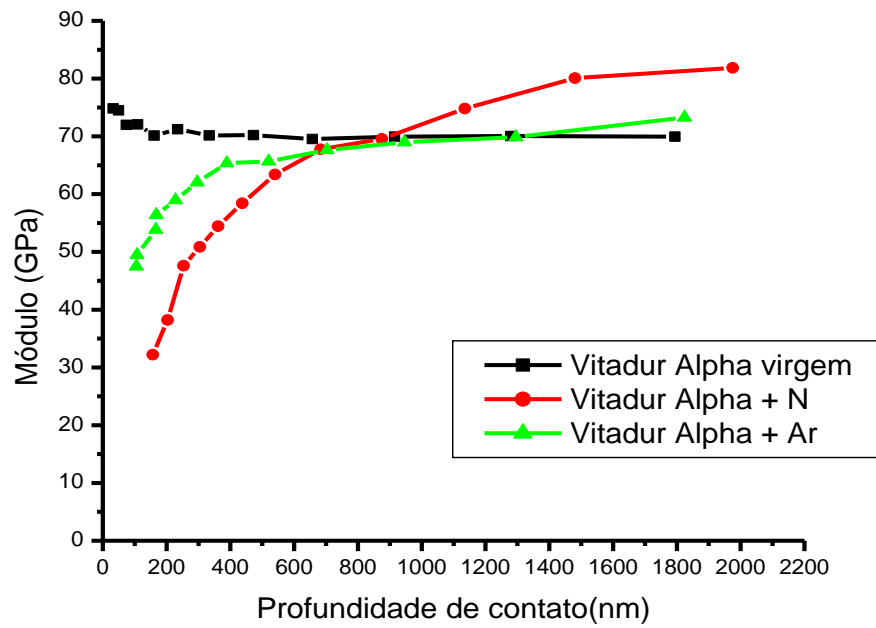


Figura 23 – Módulo de elasticidade da porcelana Vitadur Alpha 2 virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

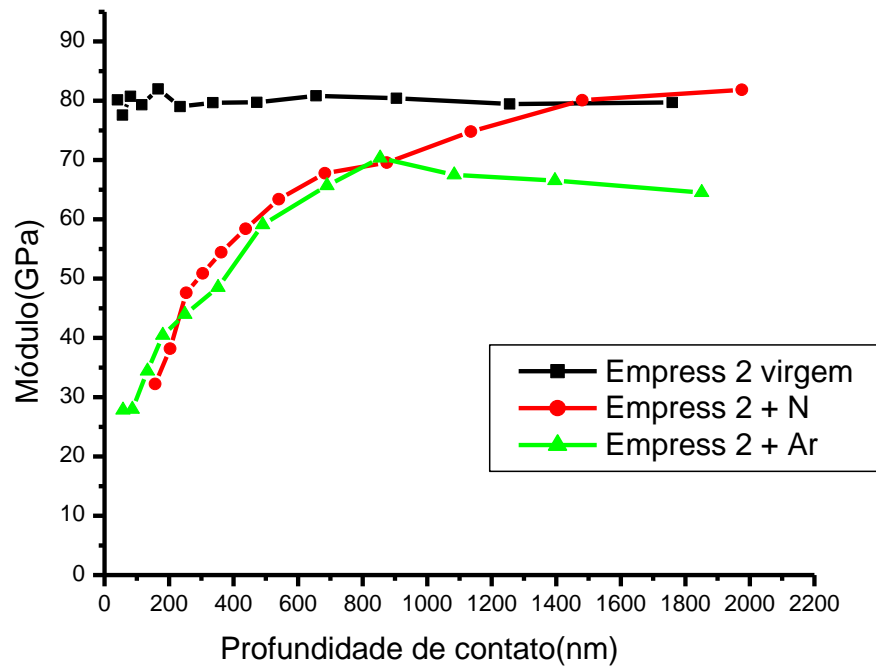


Figura 24 – Módulo de elasticidade da porcelana Empress 2 virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

### 7.2.1. Dureza e módulo de elasticidade dos discos de porcelana

Tabela 8 - Resultados de dureza e módulo de elasticidade de porcelanas, virgens e irradiadas com íons N e Ar, obtidos nos ensaios nanomecânicos, medidos em uma profundidade de 300nm.

<b>Porcelanas</b>	<b>Dureza (H) (GPa)</b>	<b>Módulo de Elasticidade (E) (GPa)</b>
Omega virgem	<b>5,9</b>	<b>81</b>
Omega + N	3,4	63
Omega + Ar	2,6	65
Vitadur virgem	<b>5,9</b>	<b>74</b>
Vitadur + N	2,5	60
Vitadur + Ar	3,4	54
Empress virgem	<b>5,6</b>	<b>79</b>
Empress 2 + N	2,4	51
Empress 2+ Ar	2,3	48

Como pode ser observado na tabela 8, os resultados de dureza e de módulo de elasticidade das porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e Empress 2 mostraram tendência à redução em seus valores, após o processo de irradiação com íons de nitrogênio e argônio.

De acordo com o mencionado anteriormente, (capítulo 5) a profundidade de 300nm foi escolhida para a mensuração dos valores de dureza e módulo de elasticidade dos corpos-de-prova das porcelanas. Este procedimento foi realizado para minimizar as contribuições da superfície do substrato não irradiado do material. Os resultados obtidos mostraram que as três porcelanas irradiadas apresentaram reduções na dureza em torno de 43 a 57%.

Quanto ao módulo de elasticidade, as porcelanas irradiadas apresentaram reduções em torno de 25 a 37%.



## 7.3 Microscopia eletrônica de varredura

### 7.3.1 Microanálise em EDX

A composição aproximada das porcelanas virgens e irradiada, empregadas nesse estudo, foi analisada por EDX (Energy Dispersive X- Ray), no microscópio eletrônico de varredura. As medidas foram realizadas na superfície dos corpos-de-prova, numa profundidade inferior a 500nm. As tabelas 9,10 e 11 apresentam os resultados obtidos.

#### Omega 900:

Tabela 9 - Composição aproximada da porcelana Omega 900 virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

Sem implantação	Implantada com N	Implantada com Ar
O 19,0%	C 7,7%	C 9,0%
Na 5,9%	O 20,3%	O 19,3%
Al 6,7%	Na 4,0%	Na 3,4%
Si 44,2%	Al 5,0%	Al 5,3%
K 11,3%	Si 41,5%	Si 42,7%
Ca 5,0%	K 9,0%	K 10,0%
Ba 7,8%	Ca 2,2%	Ca 2,8%
	Ba 6,0%	Ba 3,7%
	N 0,5%	Ar 0,8%

#### Vitadur Alpha:

Tabela 10 - Composição aproximada da porcelana Vitadur Alpha virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

Sem Implantação	Implantada com N	Implantada com Ar
O 26,6%	C 5,7%	C 6,4%
Na 4,6%	O 29,0%	O 28,8%
Al 7,5%	Na 1,1%	Na 1,5%
Si 47,23%	Al 4,3%	Al 7,2%
K 12,9%	Si 45,8%	Si 43,2%
Ca 1,2%	K 7,9%	K 10,6%
	N 0,5%	Ca 1,8%
	Ca 1,1%	Ar 0,6%

## Empress 2

Tabela 11 - Composição aproximada da porcelana Empress 2 virgem e irradiada com nitrogênio e argônio.

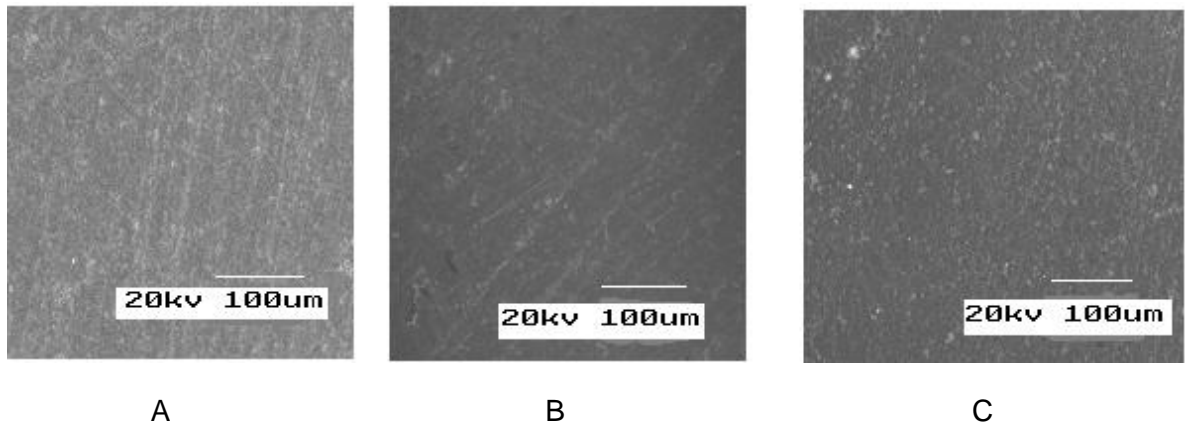
Sem Implantação	Implantada com N	Implantada com Ar
	C 6,9%	C 18,0%
O 20,0%	O 24,0%	O 30,0%
Na 5,1%	Na 2,3%	Na 1,3%
Al 6,8%	Al 8,1%	Al 7,7%
Si 40,0%	Si 37,7%	Si 32,4%
K 14,3%	K 10,4%	K 9,1%
Ca 3,8%	Ca 2,5%	Ca 0,8%
Ba 10,0%	Ba 5,2%	Ba 0,6%
	N 0,4%	Ar 0,3%

Os dados obtidos por EDX mostraram que as porcelanas não irradiadas (virgens), apresentaram pequenas variações (%peso) entre seus principais constituintes, ou seja, silício, alumínio, potássio e oxigênio. Nas porcelanas irradiadas, além do nitrogênio e argônio, foi constatada a presença de carbono, decorrente do próprio processo de implantação, uma vez que este elemento está presente no acelerador de íons, na pressão usada nesse trabalho.

Quando irradiadas com íons de nitrogênio e argônio, as porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e Empress 2, mostraram redução dos elementos sódio, potássio, cálcio e bário e um leve aumento na quantidade de oxigênio.

### 7.3.2 Caracterização microscópica das superfícies polidas

Os discos cerâmicos utilizados para avaliar a influência do acabamento superficial no processo de desgaste, observados no MEV, são ilustrados pelas imagens dos três tipos de acabamento obtidos para a porcelana Omega 900, sendo que, imagens semelhantes foram obtidas para as porcelanas Vitadur Alpha e IPS Empress 2.



Figuras 25 - (A) Omega glaseada, (B) Omega polida com kit odontológico e (C) Omega com polimento metalográfico (aumento 400x).

A avaliação das micrografias das três porcelanas estudadas, com diferentes tipos de acabamentos, possibilitou a constatação de algumas diferenças, como a ausência de uma completa lisura de superfície, podendo ser visualizados alguns riscos provenientes do próprio processo de polimento e alguns poros, característicos de materiais cerâmicos. Porém, como as porcelanas com polimento metalográfico apresentaram superfícies com características semelhantes e com maior lisura aparente, para os três tipos de porcelanas estudadas, optou-se por realizar os demais ensaios dos corpos-de-prova destas porcelanas com este tipo de acabamento superficial.

### 7.3.3 Caracterização microscópica do desgaste

As imagens das superfícies das porcelanas, após a realização dos ensaios de desgaste, foram obtidas para visualização da trilha de desgaste. As imagens a seguir são mostradas com o intuito de demonstrar as diferenças ocorridas no processo de desgaste entre as porcelanas ensaiadas com os diferentes pinos empregados no ensaio (esmalte dental e esfera de alumina) e entre as porcelanas virgens e implantadas. As figuras abaixo mostram essas situações nos corpos-de-prova da porcelana Vitadur Alpha.

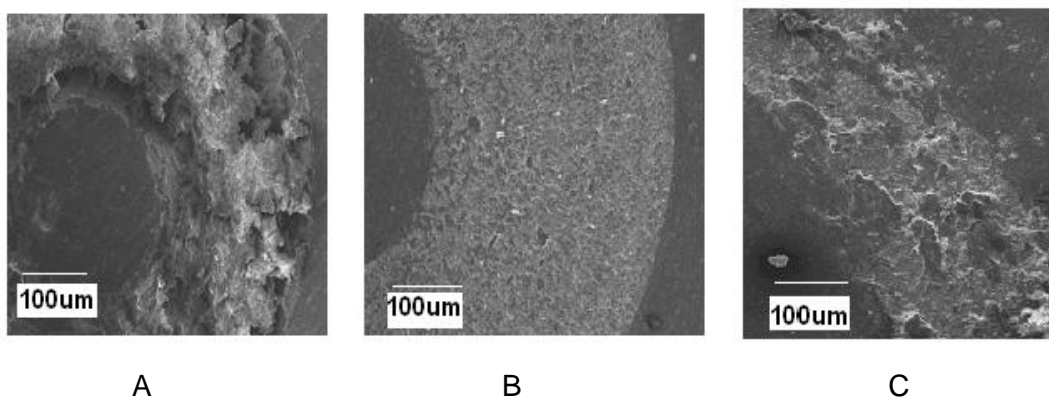


Figura 26 (A) – Porcelana Vitadur Allpha virgem ensaiada contra esfera de alumina, (B) Vitadur Alpha virgem ensaiada contra esmalte dental e (C) Vitadur Alpha irradiada com nitrogênio ensaiada contra alumina (aumento400x).

Nas trilhas formadas nos discos de porcelana virgens pôde ser constatada uma maior largura contra esmalte dentário do que contra esfera de alumina. Isto ocorreu, possivelmente, em função da geometria do pino de esmalte dentário, que se assemelha a uma pirâmide invertida e à medida que a extremidade da “pirâmide” foi sendo desgastada, foi aumentando à área de contato do esmalte na cerâmica aumentando, assim, a largura da trilha. Isto não foi observado na esfera de alumina, já que esse material tem uma elevada resistência ao desgaste, de modo que, após a execução dos ensaios, foi observada uma região muito pequena de desgaste na esfera de alumina.

Com relação à profundidade da trilha de desgaste formada na superfície de cada corpo-de-prova das três porcelanas, calculada através da equação (5), mostrada no item 6.3.3.2 do capítulo 6, variações acentuadas foram verificadas entre as porcelanas virgens e irradiadas.

As micrografias com um aumento maior de 1000x permitiram visualizar maiores detalhes da trilha, possibilitando identificar o micromecanismo de remoção de material como sendo frágil, caracterizando-se, principalmente, por formação de trincas que conduziram a efeitos de lascamento do material, sendo também possível observar poros superficiais nestas imagens.

Do ponto de vista clínico um resultado que deve ser enfatizado foi a obtenção de menor desgaste ocorrida no esmalte dental quando ensaiado contra porcelanas

implantadas. As imagens a seguir, obtidas em MEV, permitiram a visualização desse fato.

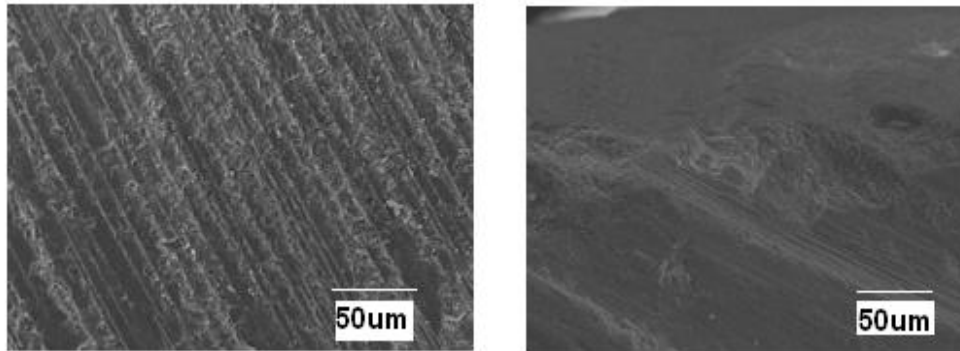


Figura 27 – (A) Esmalte dental ensaiado contra Omega 900 virgem. Nesta imagem é evidenciado o acentuado desgaste do esmalte dental, manifestado na forma de sulcamento superficial. (B) Esmalte dental ensaiado contra Omega 900 irradiada com nitrogênio (400x),

## Capítulo 8

### DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

Na dentição humana, durante os movimentos mastigatórios, os dentes inferiores movem-se em contato com os dentes antagonistas superiores e, com o passar do tempo, um desgaste fisiológico ocorrerá nestas estruturas, que será influenciado por fatores como conteúdo abrasivo da dieta e movimentos parafuncionais, entre outros. Quando há perda de estrutura dentária, o processo de desgaste torna-se exacerbado, pois a área de distribuição das forças decorrentes dos processos funcionais estará reduzida acarretando uma sobrecarga que poderá levar ao colapso do sistema mastigatório. Uma conduta adotada para minimizar os fatores causais é a reposição do tecido dental ausente empregando materiais ditos restauradores. Esta intrincada relação aponta a necessidade de conhecermos e compreendermos a atuação dos materiais, quando em função. Por este motivo foi observada, na literatura especializada na literatura especializada, uma gama de estudos relacionados às propriedades e aos mecanismos de ação dos materiais restauradores odontológicos.

Os fatores envolvidos no processo de desgaste dentário ocasionado ou, exacerbado por materiais cerâmicos, tem sido discutidos extensivamente, sendo que diferentes sistemas cerâmicos apresentam comportamentos dispares em relação ao desgaste por eles ocasionado. É bastante discutido se a obtenção da melhor superfície advém de um tratamento final do tipo glaseamento ou de glaseamento seguido por polimento da restauração cerâmica. Esta questão tomou novas proporções pelo crescente aumento no uso de restaurações cerâmicas sem subestrutura metálica e, em função disso, uma variedade de kits comerciais foram desenvolvidos com a finalidade de melhorar o acabamento intraoral das superfícies cerâmicas.

Pelas razões expostas, este trabalho foi inicialmente direcionado à avaliação da influência de diferentes tipos de acabamentos superficiais no processo de desgaste de porcelanas odontológicas. A análise comparativa foi baseada nas variações ocorridas no coeficiente de fricção entre os pares tribológicos esmalte dentário x porcelana e nas imagens obtidas por MEV para os três tipos de acabamentos superficiais realizados

nas porcelanas Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2.

Ao analisarmos o desgaste dos discos de porcelana com diferentes acabamentos superficiais contra pinos de esmalte dental é conveniente lembrarmos que em ensaios de desgaste onde as superfícies testadas não são separadas por um filme viscoso (lubrificante), a fricção e o desgaste têm sua origem no fenômeno de contato que ocorre entre as rugosidades dos corpos deslizantes. A energia que é transformada como consequência do contato friccional pode ser estocada no tribosistema ou dissipada de diferentes maneiras. A energia mecânica do deslizamento entre os pares tribológicos pode ser convertida em calor, vibração, deformação do material ou criação de novas superfícies (por fratura).

Nas figuras obtidas nos ensaios de desgaste pino-sobre-disco, realizados nesse trabalho, constatamos um estágio inicial com rápida elevação do coeficiente de fricção que, após atingir um determinado patamar, estabilizou-se. Neste 1º estágio de movimento a força friccional foi resultante, em grande parte, do micro-corte das rugosidades superficiais, indicando que nos pares tribológicos porcelana x esmalte o número de partículas retidas entre as superfícies tornou-se logo constante, conduzindo a uma estabilização das curvas de coeficiente de fricção. Dessa forma, podemos dizer que a variação do tempo para início da estabilização das curvas do coeficiente de fricção está relacionada às propriedades dos materiais que formam o par tribológico e dentre elas, às diferenças superficiais ocasionadas pelos três diferentes tipos de acabamentos a que foram submetidas estas porcelanas.

A partir dessas considerações, observamos menor variação do coeficiente de fricção dos corpos-de-prova das porcelanas submetidos ao acabamento superficial do tipo polimento metalográfico. Na análise das imagens das superfícies dessas porcelanas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, também constatamos uma tendência à obtenção de melhor acabamento das mesmas, isto é, superfície mais regular e homogênea, quando empregado o polimento do tipo metalográfico. As variações constatadas nos resultados obtidos neste trabalho confirmam a influência do tipo de acabamento superficial no processo de desgaste ocorrido nas superfícies das porcelanas.

## 8.1. Análise dos efeitos de irradiação nas porcelanas odontológicas

### 8.1.1 Efeitos na matriz vítrea

Nesse trabalho, foram estudadas as alterações ocorridas na composição das porcelanas irradiadas. Os resultados obtidos em trabalhos anteriores correlacionam a alteração estrutural da matriz vítrea das cerâmicas, à migração do sódio (denominado modificador de rede) para a superfície da amostra e posterior depleção do mesmo, por apresentar baixa energia de ligação<sup>73,74</sup>. Em nosso trabalho, após a irradiação de íons de nitrogênio e argônio, além do sódio, foram observadas reduções em outros modificadores de rede, como, potássio e cálcio, e também do oxigênio.

Os modificadores são adicionados à rede com o intuito de quebrar algumas ligações Si-O para alterar determinadas propriedades como, diminuição da viscosidade e da temperatura de amolecimento do vidro. Portanto, podemos afirmar que a alteração na composição da matriz vítrea das porcelanas odontológicas, resultantes do processo de irradiação, envolvendo os elementos citados, influenciou as propriedades apresentadas por essas porcelanas.

Com relação à densidade de energia depositada, nos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas nesse estudo, os valores calculados foram de  $200\text{eV}/\text{Å}^3$  e  $133\text{eV}/\text{Å}^3$  com íons argônio e nitrogênio respectivamente. Nesta densidade de energia depositada, podemos afirmar, com base em trabalhos anteriores, que as alterações estruturais envolvendo o tetraedro  $\text{SiO}_4$ , acarretaram modificação no volume da matriz vítrea, uma vez que ela passa de um estado compactado para um estado de maior expansão (maior volume). Esta expansão ocasiona uma tensão compressiva residual superficial, assim, estes materiais precisariam desenvolver tensões de tração negativa antes que qualquer tensão de tração pudesse se desenvolver ocorrendo, então, um aumento na resistência. Em consequência disso, os corpos-de-prova das porcelanas irradiadas, empregadas nos ensaios de desgaste, apresentaram desgaste bastante reduzido. Isto está relacionado ao fato que, na região irradiada expandida, ocorre um aumento das distâncias interatômicas, contribuindo para a redução de dureza e módulo de elasticidade, principalmente junto à superfície.

Isto posto, foi avaliada a influência da irradiação no coeficiente de fricção e nas



propriedades de dureza e módulo de elasticidade apresentadas pelas porcelanas odontológicas.

Na avaliação das figuras 14 a 16 pode-se observar que a irradiação ocasionou uma acentuada redução dos coeficientes de fricção ( $\mu$ ). As porcelanas virgens apresentaram valores de  $\mu$ , em torno de 0,5-0,6 e este valor caiu para 0,3-0,4 nas porcelanas irradiadas.

A redução da dureza ocorrida nas porcelanas irradiadas foi em torno de 57%, com exceção das porcelanas Omega 900 irradiada com nitrogênio e Vitadur Alpha irradiada com argônio, que mostraram redução de 43%. O módulo de elasticidade das porcelanas irradiadas sofreu uma redução de 37%. Nas porcelanas Omega 900 irradiada com nitrogênio e Vitadur Alpha irradiada com argônio, a redução foi de 25%. Esses resultados são compatíveis com os obtidos em pesquisas anteriores.<sup>75,76,108</sup> Isto mostra que a densidade de energia depositada nas amostras das porcelanas estudadas foi suficiente para provocar danos de irradiação, ou seja, alterações estruturais na rede formada por sílica tetraédrica.

A relação entre as alterações nas propriedades superficiais das porcelanas e a redução no desgaste sofrido pelo esmalte dental e pela própria porcelana irradiada pode ser relacionada aos seguintes fatores:

A dureza é uma propriedade usada para se prever a resistência de um material e sua capacidade de abrasionar estruturas dentais opostas. A dureza das porcelanas irradiadas reduziu acentuadamente, havendo uma aproximação com o valor da do esmalte dental ( $3.3 \pm 0.4 \text{ GPa}$ )<sup>15</sup>. Esta proximidade de valores entre os dois materiais que compõem o par tribológico, foi responsável pela alteração no processo de desgaste entre esses materiais.

A redução do desgaste ocorrido nas porcelanas irradiadas também pode ser explicada pelo fato da dureza ser uma propriedade relacionada à resistência, ao limite de proporcionalidade e a ductilidade de um material. Assim, a redução no módulo de elasticidade das porcelanas irradiadas ( $\approx 57 \text{ GPa}$ ) ficou mais próximo do módulo de elasticidade do esmalte ( $\approx 46 \text{ GPa}$ ). A redução do módulo de elasticidade ocorrido nas porcelanas irradiadas implica na diminuição da rigidez desse material, possibilitando uma maior deformação elástica, quando submetido a uma dada tensão, resultando em maior resistência à fratura.

A partir daí, conclui-se que as reduções ocorridas nos valores da dureza e do módulo de elasticidade das porcelanas irradiadas influenciaram as alterações percebidas nos resultados de desgaste obtidos nesse trabalho.

Como pôde ser observado, até o momento, não foi levada em conta a influência dos processos químicos decorrentes da irradiação de íons nas modificações constatadas nas propriedades das porcelanas odontológicas. Conforme o discutido anteriormente, a interação entre os íons incidentes e o substrato (vidros) causa efeitos diretamente associados a dano por irradiação, tais como: tensões mecânicas, modificações na composição e na densidade e conseqüentemente nas propriedades mecânicas e óticas. Além disso, é possível ocorrer formação de novos compostos (interações químicas). Se a irradiação for com íons metálicos, dependendo de sua reatividade com o substrato, podem ser formados metais coloidais ou compostos. Em nosso estudo, a irradiação foi com íons de argônio e de nitrogênio. O argônio, gás nobre, apresenta interações limitadas com outros átomos devido ao arranjo bastante estável de seus 8 elétrons da camada de valência e, também, não possui resíduo de carga resultante de um número desbalanceado de prótons e elétrons. O nitrogênio quando implantado em vidros pré-implantados com íons metálicos (titânio, cobre, prata), pode sofrer uma forte interação química com os metais previamente implantados no substrato.<sup>109</sup> Entretanto, quando a irradiação de íons de nitrogênio é realizada numa cerâmica (vidro), observa-se uma inerente baixa reatividade química do nitrogênio com o substrato.<sup>110</sup>

Na avaliação das alterações apresentadas nas propriedades das porcelanas, após a irradiação dos dois tipos de íons, confirmou-se uma semelhança nos resultados obtidos. Assim, essas alterações foram relacionadas às modificações ocorridas em decorrência do processo de irradiação.

Também deve ser salientado que, com base em experimentos anteriores, a porção correspondente à região implantada das porcelanas estudadas, ou seja, a região onde os íons de nitrogênio e argônio implantados atingiram o repouso, não foi considerada, uma vez que esse estudo foi direcionado somente aos efeitos ocasionados pela irradiação dos materiais cerâmicos.

### 8.1.2. Efeitos na fase cristalina

Como nesse estudo, a irradiação com íons nitrogênio e argônio foi realizada a temperatura ambiente, não ocorreu recuperação dos defeitos ocasionados na fase cristalina das porcelanas; isto assegurou a ocorrência do processo de amorfização. Além disso, a dose de íons necessária para a completa amorfização de um cristal, ou seja, a dose crítica de amorfização, ( $D_c$ ), de acordo com resultados obtidos em pesquisas anteriores, com óxidos cerâmicos se situa, em torno de, 0.6dpa.<sup>111,112</sup> No presente estudo, a irradiação foi cerca de 30 vezes mais elevada, situando-se em torno de 30dpa para o íon argônio e de 17dpa para o íon nitrogênio. Dessa forma, é viável considerar que a transformação de cristal para um estado amorfo resultou em um “amaciamento” do material, ocasionando, redução na dureza dos corpos-de-prova das porcelanas irradiadas. Já, a tenacidade de fratura e a resistência flexural mostraram tendência a um aumento, atribuído ao estado de tensão compressiva residual.<sup>73,108</sup>

Essas afirmações baseiam-se no fato de que, durante os ensaios de desgaste realizados em sólidos frágeis, a maior parte do material é removida como resultado da formação de trincas laterais<sup>3,12,20</sup>. Como, as cerâmicas que sofrem amorfização por irradiação mostram menor desgaste, em testes de laboratório, que sua correlativa cristalina, conclui-se que, a porção amorfizada do material reduz a incidência de trincas laterais e aumenta a tenacidade de fratura.<sup>80,112</sup>

Como pôde ser confirmado através dos dados obtidos nesse e em outros estudos, a discussão dos resultados verificados nas porcelanas odontológicas torna-se mais complexa uma vez que é preciso considerar os efeitos de radiação na matriz vítrea e nas fases cristalinas que a constituem. Entretanto, correlacionando os dados até então obtidos, é possível afirmar que as modificações ocorridas na matriz vítrea das porcelanas odontológicas, submetidas à irradiação estão, basicamente, vinculadas a alterações estruturais do tetraedro  $\text{SiO}_4$ . As modificações ocasionadas na(s) fase(s) cristalina(s) estão vinculadas, principalmente, à amorfização dessa(s) fase(s). Assim sendo, poderíamos relacionar a redução do módulo de elasticidade e, principalmente, da dureza obtida em nosso trabalho a esses 2 processos, ou seja:

- i. processo de alteração estrutural ocorrido na matriz vítrea e,
- ii. amorfização da fase cristalina das porcelanas odontológicas estudadas.

Ainda não é possível conhecer com exatidão todos os fenômenos envolvidos no processo de modificação estrutural das cerâmicas irradiadas. Reconhece-se também que o método de implantação de íons é de difícil emprego rotineiro, devido a várias situações limitantes como, por exemplo, o custo elevado e a dificuldade em realizar o processo de implantação em superfícies morfológicamente acidentadas como as restaurações odontológicas. No entanto, a contribuição deste trabalho na busca por melhores propriedades nos materiais restauradores, através do uso de técnicas de tratamento de superfícies por irradiação iônica, apresenta resultados altamente promissores. As alterações nas propriedades de superfície das porcelanas odontológicas, IPS Empress 2, Vitadur Alpha e Omega 900 irradiadas com íons de nitrogênio e argônio resultaram em redução da dureza, do módulo de elasticidade e aumento na resistência ao desgaste. A importância clínica desse estudo se manifestou na forma de acentuada redução na perda de esmalte dental ocasionada pelo material cerâmico e na tendência ao aumento da tenacidade de fratura ocorrido na própria cerâmica.

Estes resultados foram alcançados tanto na irradiação com íons de nitrogênio como de íons argônio, demonstrando que, independente, do tipo de íon empregado, os resultados foram semelhantes. Isto abre possibilidades de obtermos modificações superficiais em restaurações cerâmicas por tratamento de superfície, anteriormente a cimentação das mesmas, empregando uma técnica mais prática e acessível como a implantação por imersão em plasma, realizada através da descarga elétrica em um gás. Os íons positivos são acelerados contra a superfície a ser tratada. Se a tensão for de dezenas de kV ocorrerá implantação dos íons na superfície do material. Esta técnica permite que, após a confecção de uma restauração cerâmica, seja realizado o tratamento de sua superfície, mantendo suas características morfológicas e sem afetar o resultado estético pretendido.

Com o objetivo de melhor entendermos os processos de modificação estrutural das porcelanas irradiadas, é necessário realizar estudos adicionais, através de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) e/ou raios-x a ângulos rasantes. Estes estudos devem trazer informações mais completas sobre os eventuais processos físicos e químicos e sobre a microestrutura presente na região das cerâmicas irradiadas pelos íons, que proporcionaram propriedades benéficas para seu uso odontológico.

## Capítulo 9

### CONCLUSÕES

Neste trabalho, inicialmente, foram realizados ensaios para avaliar a influência de três diferentes acabamentos superficiais no processo de desgaste ocorrido em porcelanas odontológicas e, também, para definir qual acabamento proporcionou uma superfície mais regular nessas porcelanas. Após a definição do tipo de acabamento superficial (polimento metalográfico) foram preparados dois grupos: um grupo controle, formado por discos de porcelanas virgens e um grupo formado por discos de porcelanas submetidos à irradiação com íons de nitrogênio e de argônio. Os resultados obtidos levaram as seguintes conclusões:

Em relação aos métodos de acabamento superficial das porcelanas, foi constatada a obtenção de superfície mais regular quando empregado o acabamento do tipo polimento metalográfico. Nesse processo de acabamento, rotineiramente empregado em pesquisas de laboratório de sistemas metálicos, os corpos-de-prova são submetidos a várias etapas, concluindo-se o polimento com feltro e pasta diamantada com granulação em torno de  $1\mu\text{m}$ . Esse tipo de polimento, aplicado às porcelanas utilizadas em nosso trabalho, assegurou a obtenção de superfície mais homogênea.

Nossos resultados mostram que o polimento superficial é um fator muito importante na análise do coeficiente de fricção e do desgaste. Dos três métodos usados, dois são procedimentos padronizados de acabamento superficial em odontologia (glaseamento e polimento com kit odontológico), o terceiro método (polimento metalográfico) não tem sido usado em porcelanas e parece ser difícil sua aplicação em restaurações dentárias. No entanto, os resultados obtidos em nosso trabalho, mostram que o acabamento superficial é importante e que outros métodos de acabamento superficial devem ser considerados, já que afetam sobremodo as propriedades tribológicas. Nesse sentido, nossa contribuição parece ser importante.

Na avaliação dos efeitos de irradiação ocasionados na composição das

porcelanas odontológicas (Omega 900, Vitadur Alpha e IPS Empress 2), através de EDX, observou-se que essas porcelanas apresentaram reduções dos elementos Na, K e Ca. Portanto, o aumento ocorrido na polimerização da matriz vítrea não foi correlacionado somente à depleção de átomos de Na, como citado em outras pesquisas. Em nosso trabalho esse fato foi relacionado à redução dos modificadores de rede que constituem a matriz vítrea das porcelanas, com conseqüente aumento nas ligações primárias entre os tetraedros de  $\text{SiO}_4$ .

A redução do desgaste constatado nas porcelanas odontológicas irradiadas com íons de nitrogênio e de argônio foi relacionada às alterações estruturais, ocasionadas pelo processo de irradiação, ocorridas na matriz vítrea e a amorfização ocorrida na fase cristalina que compõem as porcelanas odontológicas estudadas. Além disso, a análise dos resultados obtidos apontou a relação da redução de desgaste ocorrido nas porcelanas irradiadas com o aumento da tenacidade de fratura dessas porcelanas.

Em nosso trabalho, as reduções dos valores de coeficiente de fricção, dureza e módulo de elasticidade, verificadas nas porcelanas irradiadas foram vinculadas às alterações estruturais decorrentes do processo de irradiação.

Dessa forma, a diminuição na quantidade de esmalte dental perdido, constatada após os ensaios de desgaste contra porcelanas irradiadas, foi correlacionada à redução do coeficiente de fricção, da dureza e do módulo de elasticidade ocorridos nessas porcelanas.

Os resultados alcançados em nosso trabalho foram congruentes. Assim, todas as medidas executadas com as diferentes técnicas empregadas neste trabalho, ou seja, técnicas para obtenção de coeficiente de fricção, de cálculo de perda de massa, de profundidade de trilha, de obtenção dos resultados de nanodureza e módulo de elasticidade, de microscopia de força atômica e de microscopia eletrônica de varredura confirmaram as modificações das porcelanas no sentido esperado: redução do desgaste do esmalte dental.

Finalizando, é importante ressaltar que este trabalho mostrou o efeito da irradiação de íons de nitrogênio e argônio obtido nas porcelanas odontológicas. Este fato é considerado importante porque os resultados apontam melhorias em seu

desempenho clínico. Entretanto, estudos adicionais, como análises por difratometria de raios-x a ângulo rasante e por microscopia eletrônica de transmissão são necessários para complementar a avaliação das alterações microestruturais ocorridas nas porcelanas odontológicas.

## Referências Bibliográficas

- [1] NUTALL, E.B. Factors influencing success of porcelain jacket restorations. **J Prosthet Dent.** v.11, n.4, p.743-48 (1961).
- [2] Mc LEAN, J.W. et al. A new metal-ceramic crown. **J Prosthet Dent.** v.40, n.3, p.273-89 (1978).
- [3] SCHAERER PETER; SATO TOMOHIKO and WOHLWEND, A. A comparison of the marginal fit of three cast ceramic crown systems. **J Prosthet Dent.** v.59, n.5, p.534-42 (1988).
- [2] ANDERSSON, M., ODÉN, A. A new all-ceramic crown. **Acta Odontol Scand.** v.51, p. 59-64 (1993).
- [4] SEGHI, R.R., DENRY, I.L., ROSENSTIEL, S.F. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J Prosthet Dent.** v.74, n.2, p.145-50 (1995).
- [5] HEFFERNAM, M.J. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: Core materials. **J Prosthet Dent.** v.88, n.1, p. 4-9 (2002).
- [6] MONASKY, G.E., TAYLOR, D.F. Studies on the wear of porcelain, enamel and gold. **J Prosthet Dent.** v.25, n.3, p. 299-306 (1971).
- [7] BROWN, M.H., SORENSEN, S.E. Aluminous porcelain and its role in fixed prosthodontics. **J Prosthet Dent.** v.42, n.5, p.507-514 (1979).
- [8] CAMPBELL, S.D. A comparative study of metal ceramic and all-ceramic esthetic materials: Modulus of rupture. **J Prosthet Dent.** v. 62, n. 4, p. 476-79 (1989).
- [9] SCHWEIGER, M. et al. Microstructure and properties of a composite system for dental applications composed of glass-ceramics in the SiO<sub>2</sub>-Li<sub>2</sub>O- ZrO<sub>2</sub>- P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> system and ZrO<sub>2</sub>- ceramics (TZP). **J. Mater. Science.** v 34, p.4563-4572 (1999).
- [10] BLATZ, M.B., SADAN, A., KERN, M. Resin-ceramic bonding: a review of the literature. **J Prosthet Dent.** v.59, p. 268-274 (2003).
- [11] SMYD, E.S. The role of torque, torsion, and bending in prosthodontic failures. **J Prosthet Dent.** v.11, n.1, p.95-111 (1961).
- [12] MILLER, G.R., POWERS, J.M., LUDEMA, K.C. Frictional behavior and surface failure of dental feldspathic porcelain. **Wear.** v.31, p.307- 316 (1975).
- [13] EKFELDT, A., ÖILO, G. Wear of prosthodontic materials – an in vivo study. **J Oral Rehab.** v. 17, p.117-29 (1990).



- [14] SOBRINHO, L.C., CATTELL, M.J., KNOWLES, J.C. Fracture strength of all-ceramic crowns. **J. Mater. Science: Materials in Medicine**. v.9, p.555-59 (1998).
- [15] AI-HIYASAT, A., SAUNDERS, W.P. and SMITHS, G.M. Three-body wear associated with three ceramics and enamel. **J Prosthet Dent**. v.82, n.4, p.476-81 (1999).
- [16] KELLY, J.R. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. **J Prosthet Dent**. v.81, n.6, p.652-61 (1999).
- [17] ZHAO, H., HU, X., BUSH, M.B. Cracking of porcelain coatings bonded to metal substrates of different modulus and hardness. **J Mater Res**. v.16, n.5, p. 1471-77 (2001).
- [18] BATES, J.F., STAFFORD, G.D., HARRISON, A. Masticatory function - a review of the literature. **Journal of Oral Rehabilitation**. v.2, p.349-361 (1975).
- [19] De LONG, R., DOUGLAS, W.H. Development of an artificial oral environment for the testing of dental restoratives: Bi-axial force and movement control. **J Dent Res**. v.62, n.1, p.32-36 (1983).
- [20] RICE, R.W. Micromechanics of microstructural aspects of ceramic wear. **Mater Res Soc Symp Proc**. v.53, p.940-59 (1984).
- [21] LING, E., FINNIE, I. Subsurface fracture and the wear of brittle solids. In: The role of subsurface zones in the wear of material. **Key Engineering Materials**. v.33, p.49-76 (1989).
- [22] BUTTLER, J.W. **Ion implantation**. In: Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology, 3 ed., v.13, New York: John Wiley & Sons (1990).
- [23] LEITÃO, E., BARBOSA, M.A., DE GROOT, K. In vitro testing of surface-modified biomaterials. **J Mater Science: Materials in Medicine**. v.9, p.543-48 (1998).
- [24] KAPCZINSKI, M.P. **Estudo Comparativo da Resistência Superficial do Titânio puro e do Titânio nitretado em Plasma**. São Paulo, 2000. 88 p. Tese (Doutorado em Prótese Dental) – Curso de Odontologia da Universidade de São Paulo.
- [25] SILVA, S.L.R. da **Nitretação, Oxidação e Oxinitretação de Titânio e da Liga Ti-6Al-4V Através da Imersão em Plasma**. Porto Alegre, 2001. 131p. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.

- [26] PADILHA, A. **Materiais de engenharia – microestrutura e propriedades**. 1ed., Hemus, São Paulo, p.77-102 (1997).
- [27] VAN VLACK, L. **Princípios de ciência e tecnologia dos materiais**. Campus, Rio de Janeiro, p.299-343 (1984).
- [28] HLAVÁČ, J. **The technology of glass and ceramics – An introduction**. Elsevier, New York, p.244-319 (1983).
- [29] RICHERSON, D.W. **Modern ceramic engineering**. 2<sup>a</sup>ed, Marcel Dekker Inc, New York, p.1-162 (1992).
- [30] KIRCHNER, H.P. **Strengthening of ceramics – treatments, tests and design applications**. Marcel Dekker Inc., New York, p.13-19 (1979).
- [31] BUCKLEY, D.H., MIYOSHI, K. Tribological properties of structural ceramics. **Treatise on materials science and technology**. v.29, p.293-365 (1989).
- [32] LAWN, B.R. Indentation of ceramics with spheres; A century after Hertz. **J Am Ceram Soc**. v.81, n.8, p.1977-94 (1998).
- [33] Mc GEHEE, W.H. **Odontologia Operatoria**. Hispano-Americana, México, p.570-73 (1948).
- [34] BARTELS, J.C. Porcelain as an esthetic restorative material. **Dent Clin of N A**. p.831-852 (1961-1963).
- [35] ROSENBLUM, M.A., SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **J Am Dent Assoc**. v.128, p.297-307 (1997).
- [36] DICKSON, A.J. et al. A comparative study of the strength of aluminous porcelain and all-ceramic crowns. **J Prosthet Dent**. v.61, n.3, p.297-304 (1989).
- [37] ANUSAVICE, K.J. **Materiais Dentários**. 10<sup>a</sup>ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, p.345-66 (1998).
- [38] PHILLIPS, R.W. **Materiais Dentários de Skinner**. 8<sup>a</sup>ed., Guanabara Koogan, Rio de Janeiro, p.367-400 (1986).
- [39] EBRAHIMI, M.E., CHEVALIER, J., FANTOZZI, G. Slow crack-growth behavior of alumina ceramics. **J Mater Res**. v.15, n.1, p.142-47 (2000).
- [40] ZHANG, F., HEYDECKE, G., RAZZOOG, M.E. Double-layer porcelain veneers: Effect of layering on resulting veneer color. **J Prosthet Dent**. v.84, n.4, p. 425-431 (2000).
- [41] WAGNER, W.C., CHU, T.M. Biaxial flexural strength and indentation fracture of three new dental core ceramics. **J Prosthet Dent**. v.76, n.2, p.140-44 (1996).

- [42] Mc LEAN, J.W. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. **J Prosthet Dent.** v.85, n.1, p.61-66 (2001).
- [43] FRADEANI, M. Six-year follow-up with Empress veneers. **Int J Period & Rest Dent.** v.18, n.3, p.217-25 (1998).
- [44] BEALL, G.H. Design and properties of glass-ceramics. **Annu Rev Mater Sci.** v.22, p.91-119 (1992).
- [45] BUCKLEY, D.H., MIYOSHI, K. Tribological properties of structural ceramics. **Treatise on materials science and technology.**, v.29, p.293-365 (1989).
- [46] LEVIN, E.M., ROBBINS, C.R., Mc MURDIE, H.F. **Phase Diagrams for Ceramists.** v.1. Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, p.156-58 (1964).
- [47] BARREIRO, M.M., RIESGO, O., VICENTE, E.E. Phase identification in dental porcelains for ceramo-metallic restorations. **Dent Mater.** v.5, p.51-57 (1989).
- [48] RIE, K. et al. Plasma surface treatment and PACDV on Ti alloys for surgical implants. **Surf Coat Technol.** v.74-75, n.1-3, p.973-980 (1995).
- [49] SANTOS, C.A. dos. **Composição Superficial e Propriedades Mecânicas e Tribológicas de Aços Carbono Implantados com Nitrogênio.** Porto Alegre, 1984, 177p. Tese (Doutorado em Física) – Instituto de Física da Universidade Federal do Rio Grande do Sul.
- [50] HUBLER, G.K. Do D applications of implantation-modified materials. **Metastable Materials Formation by Ion Implantation.** v.51, p.341-54 (1982).
- [51] HIGHAM, P.A. Ion implantation as a tool for improving the properties of orthopaedic alloys. **Mat Res Soc Symp Proc.** v.55, p.253-61 (1986).
- [52] HULLET, D. M. et al. Ion nitriding and ion implantation: a comparison. **Met Progress,** v.128, p.18-21 (1985).
- [53] BLAU, P.J. The significance and use of the friction coefficient. **Tribology International.** v.34, p.585-91 (2001).
- [54] BUCKLEY, D.H., MIYOSHI, K. Friction and wear of ceramics. **Wear.** v.100, p.333-53 (1984).
- [55] HOLMBERG, K., MATTHEWS, A. **Coating Tribology: properties, techniques and applications.** Elsevier, Amsterdam: 442pp (1994).
- [56] SARKAR, A.D. **Friction and wear.** Academic Press Inc., London, p.132-154 (1980).
- [57] HEBDA, M., WACHAL, A. **Tribology.** WNY Warsaw. v.13, p.142-67 (1980).

- [58] ERDEMIR, A. et al. Sliding friction and wear of ceramics with and without soft metallic films. **MRS Bulletin**. p.49-53 (1991).
- [59] MELLO, B.J. de. **Materiais resistentes ao desgaste** .In : Apostila do Curso da Universidade de São Carlos, 95 pp., nov. (1991).
- [60] EKFELODT, A., OILO, G. Occlusal contact wear of prosthetic materials. **Acta Odontol Scand**. v.46, p.142-67 (1988).
- [61] KOCZOROWSKI, R., WLOCH, S. Evaluation of wear of selected prosthetic materials in contact with enamel and dentin. **J Prosthet Dent**. v.81, n.4, p.453-59 (1999).
- [62] MAIR, L.H. Wear in dentistry – current terminology. **J Dent Res**. v.20, p.140-44 (1992).
- [63] TEAFORD, M.F., TYLEND, C.A. A new approach to the study of tooth wear. **J Dent Res**. v.70, n.3, p.204-207 (1991).
- [64] THIEMANN, F.W. Correlation between in vitro and in vivo wear of posterior restorative materials. **Dent Mater**. v.3, p.280-86 (1987).
- [65] METZLER, K.T., et al. In vitro investigation of the wear of human enamel by dental porcelain. **J Prosthet Dent**. v.81, n.3, p.356-63 (1999).
- [66] RAINFORTH, W.M. Microstructural evolution at the worn surface: a comparison of metals and ceramics. **Wear**. v.245, p.162-77 (2000).
- [67] BERTONCELLO, R., et al. XPS study of chemical interactions in ion-implanted silica glasses. **Mat Res Soc Symp Proc**. v.268, p.325-30 (1992).
- [68] RUSSEL, J.B. **Química geral**. 2 ed. São Paulo: Makron Books (1994).
- [69] KABYSHEV, A.V. et al. Properties of oxide and nitride ceramics after ion-heat modification. **Nucl Instr and Meth in Phys Res**. v.B 166-167, p.92-97 (2000).
- [70] OSSI, P.M. Microscopic modeling of irradiation-induced metastability in ceramic thin films. **Nucl Instr and Meth in Phys Res**. v.B 191, p.1-9 (2002).
- [71] WILLIAMS, J.S. Materials modification with ion beams. **Rep Prog Phys**. v.49, p.491-587 (1986).
- [72] HAWTHORNE, F.C. Structure of glasses of geological interest: Applying spectroscopic techniques. **MRS Bulletin**. p.53-59 (1992).
- [73] ABBAS, A. et al. Evolution of nuclear glass structure under  $\alpha$ -irradiation. **Nucl Instr and Meth in Phys Res**. v. B 166-167, p.445-450 (2000).
- [74] DESHKOVSKAYA, A. Ion beam-stimulated processes in glasses. **Nucl Instr and Meth in Phys Res**. v.B 166-167, p. 511-516 (2000).

- [75] ARNOLD, G.W. et al. Implantation-induced structural changes and hydration in silicate glasses. **Nucl Instr and Meth In Phys Res.** v.B 166-167, p.440-444 (2000).
- [76] BERTONCELLO, R. et al. Chemical aspects in copper-implanted fused silica and soda-lime glasses. **J. Appl. Phys.** v.77, p.1294-1300 (1995).
- [77] JIANQIANG, Z. et al. Comparison of wear resistance of ion implanted surgical Ti-6Al-4V with other alloys. **Mater Res Soc Symp Proc.** v.55, p.229-236 (1984).
- [78] KUNERT, M. et al. Hardness – depth profile of a carbon-implanted Ti-6Al-4V alloy and its relation to composition and microstructure. **J Mater Res.** v. 16, n. 8, p.2321-35 (2001).
- [79] TOMBRELLO, T.A. MeV ion implantation in electronic materials. **Mat Res Soc Symp Proc.** v.268, p.273-79 (1992).
- [80] Mc HARGUE, C.J. The mechanical properties of ion implanted ceramics- A review. In: **Defect and Difusion Forum.** v.57-58, p 359-380 (1988).
- [81] WANG, L.M., WEBER, W.J. Transmission electron microscopy study of ion-beam-induced amorphization of  $\text{Ca}_2\text{La}_8(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . **Philosophical Magazine.** v.79, p.237-253 (1999).
- [82] WANG, L.M., EWING, R.C. Ion-beam-induced amorphization of complex ceramic materials-minerals. **MRS Bulletin.** p.38-44 (1992).
- [83] WEBER, W.J. Models and mechanisms of irradiation-induced amorphization in ceramics. **Nucl Instr and Meth in Phys Res.** v.B 166-167, p.98-106 (2000).
- [84] WEBER, W.J. Radiation-induced defects and amorphization in zircon. **J Mater Res.** v.5, p.2687-2697 (1990).
- [85] MATTHEWS, F.D., GREER, K.W., ARMSTRONG, D.L. The effect of nitrogen ion implantation on the abrasive wear resistance of Ti-6Al-4V/UHMWPE couple. **Mater Res Soc Symp Proc.** v.55, p.243-252 (1986).
- [86] SEGHI, R.R., ROSENSTIEL, S.F., BAUER, P. Abrasion of human enamel by different dental ceramics in vitro. **J Dent Res.** v.70, p.221-225 (1991).
- [87] AL-HIYASAT, A.S. et al. Investigation of human enamel wear against four dental ceramics and gold. **J of Dentistry.** v. 26, p.487-95 (1997).
- [88] KLAUSNER, L.H., et al. Polished versus autoglassed porcelain surfaces. **J Prosthet Dent.** v.47, n.2, p.157-62 (1982).
- [89] WARD, M.T., TATE, W.H., POWERS, J.M. Surface roughness of opalescent porcelains after polishing. **Operative Dentistry,** v.20, p.106-110 (1995).

- [90] MAGNE, P., PINTADO, M.R., De LONG, R. Wear of enamel and veneering ceramics after laboratory and chairside finishing procedures. **J Prosthet Dent.** v.82, n.6, p.669-79 (1999).
- [91] MATSUMURA, H., KATO, H., ATSUTA, M. Shear bond strength to feldspathic porcelain of two luting cements in combination with three surface treatments. **J Prosthet Dent.** v 78, n 5, p.511-17 (1997).
- [92] MATTESON, S. Principles of ion mixing. **Metastable Materials Formation by Ion Implantation.** v.50, p. 3-16 (1982).
- [93] LEE, S.M. Film Deposition Techniques. In: **Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology**, 3ed., New York: John Wiley & Sons (1990).
- [94] FEUGEAS, J., SANCHEZ, G., GRIGIONI, G., GONZALEZ C.O. Titanium surface hardening by pulsed nitrogen ion implantation. **Mat Res Soc Symp Proc**, v. 26, p.389-94 (1992).
- [95]BERTONCELLO, R., et al. XPS study of chemical interactions in ion-implanted silica glasses. **Mat Res Soc Symp Proc.** v.268, p.325-30 (1992).
- [96] ASTM-G99. Standard test method for wear testing with a pin-on-disk apparatus. In: **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, v.14, p.387-391 (1990).
- [97] PLINT & PARTNERS. **TE79 multi-axis tribometer**, Berkshire (1999).
- [98] ASM HANDBOOK. Friction, lubrication and wear technology. In: **Annual Book of ASTM Standards**, Philadelphia, v 18, 492pp. (1991).
- [99] EKFELODT, A., ÖILO, G. Wear of prosthodontic materials – an in vivo study. **J Oral Rehab.** v. 17, p.117-29 (1990).
- [100] PRICA, M., KENDALL, K. Atomic force microscopy study of ceramic powder compacts during drying. **J Am Ceram Soc.** v.81, n.3, p.541-48 (1998).
- [101] LAWES, G., JAMES, A.M. **Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis.** London: John Wiley & Sons, 107pp. (1997).
- [102] BROTZEN, F., PHARR, G.E. LEPIENSKI, C.M. Propriedades nanomecânicas de superfícies, filmes finos e revestimentos. **13º CBECIMAT – VI SEMEL**, Curitiba, 76pp, 7 a 9 de dezembro de 1998.
- [103] BRADBY, J.E. et al. Mechanical deformation in silicon by micro-indentation. **J Mater Res.** v.16, n.5, p.1500-07 (2001).
- [104] COOK, R.F., PHARR, G.M. Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **J Am Ceram Soc.** v.73, n.4, p.787-817 (1990).

- [105] CHAUDHUKI, M.M. A note on a common mistake in the analysis of nanoindentation data. **J Mater Res**.v.16, n.2, p.336-39 (2001).
- [106] SAIKO, V., KERÄNEN, J. Wear simulation of alumina-on-alumina prosthetic hip joints using a multidirectional motion pin-on-disk device. **J Am Soc.** v.85, n.11, p.2785-91 (2002).
- [107] KALIN, M., HOCKEY, B., JAHANMIR, S. Wear of hidroxyapatite sliding against glass-infiltrated alumina. **J Mater Res.** v.18, n. 1, p.27-36 (2003).
- [108] CÁCERES, D. et al. Nanoindentation on neutron irradiated MgO crystals. **Nucl Instr and Meth in Phys Res.** v.B191, p.178-180 (2002).
- [109] MAZZOLDI, P. et al. Peculiarities and application perspectives of metal-ion implants in glasses. **Nucl Instr and Meth In Phys.** v.B 91, p.478-492 (1994).
- [110] HOSONO, H. Simple Criterion on Colloid Formation in SiO<sub>2</sub> Glasses by Ion Implantation. **Jpn J Appl Phys.** v. 32, p.3892-94 (1993).
- [111] WANG, L.M., WEBER, W.J. Transmission electron microscopy study of ion-beam-induced amorphization of Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. **Philosophical Magazine.** v.79, p.237-253 (1999).
- [112] WEBER, W.J., Wang, L.M. Effect of temperature and recoil-energy spectra on irradiation-induced amorphization in Ca<sub>2</sub>La<sub>8</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2</sub>. **Nucl Instr and Meth in Phys Res.** v. B 91, p.63-66 (1994).