

Efeitos do acondicionamento de uma porcelana dentária em meio de saliva artificial na resistência mecânica e previsão do tempo de vida

(Effects of artificial saliva storage on flexural strength and lifetime prediction of a dental porcelain)

H. N. Yoshimura¹, M. M. Pinto², C. C. Gonzaga², P. F. Cesar²

¹Instituto de Pesquisas Tecnológicas do Estado de S. Paulo - IPT, Av. Prof. Almeida Prado, 532, S. Paulo, SP 05508-901

²Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo, Av. Prof. Lineu Prestes, 2227, S. Paulo, SP 05508-900
hnyoshim@ipt.br

Resumo

Verificou-se o efeito do acondicionamento em saliva artificial na resistência à flexão e no tempo de vida de uma porcelana feldspática dentária. Os espécimes na forma de disco foram preparados por sinterização, usinagem e polimento e ensaiados pelo método da fadiga dinâmica para determinação dos parâmetros de crescimento de trinca subcrítico (SCG), com taxas de tensão de 0,01 a 100 MPa/s em meio de saliva artificial a 37 °C. Antes do ensaio de flexão biaxial, parte dos espécimes foi imersa em saliva artificial a 37 °C por 10 dias e outra parte foi mantida ao ar. O acondicionamento em saliva causou aumento de ~11% na resistência à flexão biaxial; aumento de 20% no módulo de Weibull; aumento de 20% no coeficiente de susceptibilidade ao fenômeno de SCG; aumento de 50% na resistência à flexão prevista no tempo de fratura de 1 ano; manutenção da tenacidade à fratura; e diminuição de 5% da dureza superficial. Os resultados indicaram que, ao menos no caso investigado, a exposição da porcelana à saliva não degrada as propriedades mecânicas e pode até aumentar a resistência à flexão e à propagação lenta de trincas.

Palavras-chave: porcelana, restauração dentária, fratura, crescimento de trinca subcrítico, tempo de vida.

Abstract

The effects of artificial saliva storage on flexural strength and lifetime prediction of a dental feldspathic porcelain were investigated. The disk-shaped specimens were sintered, machined and polished and then subjected to a dynamic fatigue test in order to determine the slow crack growth (SCG) parameters, by means of biaxial flexure tests at stress rates of 0.01 to 100 MPa/s. The specimens remained immersed in artificial saliva at 37 °C during the whole test. Before the biaxial flexure strength test, some specimens were stored in artificial saliva at 37 °C for 10 days while others were stored in air at ambient temperature. The specimens stored in artificial saliva presented an ~11% increase in biaxial flexure strength; a 20% increase in Weibull modulus; a 20% increase in SCG susceptibility coefficient; a 50% increase in the predicted flexural strength for a lifetime of 1 year, a 5% decrease in superficial hardness. Similar fracture toughness values were determined for groups stored in air and in artificial saliva. The results indicated that, at least in the present study, storage of a dental porcelain in artificial saliva did not decrease the mechanical properties investigated and can even increase the flexural strength value and the resistance to slow crack growth phenomenon.

Keywords: porcelain, dental restoration, fracture, slow crack growth, lifetime prediction.

INTRODUÇÃO

As porcelanas dentárias são largamente empregadas para a produção de próteses dentárias com elevada qualidade estética, pois apresentam translucidez à luz visível, possibilitando que mimetizem as características visuais do dente natural. Além disso, apresentam excelente biocompatibilidade, baixa condutividade térmica e boa estabilidade de cor [1, 2]. São utilizadas como restaurações monolíticas (*inlays*, *onlays* e *veneers*) e como material de recobrimento sobre infra-estrutura metálica ou cerâmica (coroas e próteses parciais fixas). As próteses de porcelana, entretanto, apresentam altas taxas de insucesso por fratura, devido ao comportamento frágil destes materiais [3, 4].

A baixa tenacidade à fratura (~0,6 a 1,3 MPa.m^{1/2}) e baixa

resistência à flexão (~40 a 120 MPa) [5-10] das porcelanas dentárias impedem que esses materiais possam ser aplicados em condições de elevada sollicitação mecânica. Além disso, apresentam susceptibilidade ao fenômeno de crescimento de trinca subcrítico (*subcritical* ou *slow crack growth*, SCG), que degrada a resistência mecânica com o tempo de uso [10-14]. No fenômeno de SCG, os defeitos presentes na superfície de um corpo cerâmico crescem lentamente, de forma estável, quando este é submetido a um nível de tensão abaixo da tensão de fratura do material. Isto ocorre devido a um processo de corrosão sob tensão na ponta da trinca (defeito), onde as moléculas de água presente no ambiente reagem com o material, levando à ruptura das ligações dos óxidos metálicos e ao crescimento da trinca [15]. Os vidros à base de silicatos apresentam alta susceptibilidade

à degradação da resistência pelo fenômeno de *SCG* [16]. A ocorrência deste fenômeno é facilmente constatada em produtos de vidro na vida cotidiana, como a propagação lenta de uma ou mais trincas observada em vidros laminados de pára-brisa de automóveis, após sofrerem dano por impacto de partículas duras.

Alguns parâmetros que afetam o fenômeno de *SCG* são: tensão aplicada, composição do material, umidade relativa, temperatura, tempo e pH do meio. Além da água, outros agentes, como moléculas polares (metanol e amônia), também podem ativar o processo de *SCG* [17]. O ambiente oral apresenta vários fatores que propiciam a ocorrência do crescimento de trinca subcrítico: água presente na saliva e proveniente do agente cimentante e dos túbulos dentinários; desenvolvimento de tensões devido à mastigação e à diferença entre os coeficientes de expansão térmica dos componentes da restauração; e variação de temperaturas e de pH [10, 18].

Em um corpo tensionado elasticamente, os defeitos presentes no material concentram a tensão, o que resulta em um campo de tensão ao redor dos defeitos com níveis de tensão maiores do que a tensão aplicada externamente. Em termos da análise pela mecânica da fratura, a intensidade do campo de tensão pode ser quantificada pelo termo K_I , fator de intensidade de tensão no modo de carregamento I ou de abertura, cuja magnitude na vizinhança da ponta de uma trinca é dada por:

$$K_I = Y\sigma_a \sqrt{c} \quad (A)$$

onde, σ_a é a tensão aplicada, c é o tamanho da trinca e Y é uma constante geométrica que depende das condições de carregamento e da forma da trinca. A fratura frágil (“rápida” [15]) ocorre quando K_I alcança o valor crítico, K_{Ic} , também chamado de tenacidade à fratura, em uma dada combinação de tensão de fratura (σ_f) e tamanho do defeito (c), segundo:

$$K_{Ic} = Y\sigma_f \sqrt{c} \quad (B)$$

Quando um material cerâmico é submetido a um nível de K_I abaixo do valor crítico ($K_I < K_{Ic}$), observa-se que a velocidade de propagação estável (subcrítica) da trinca é fortemente dependente de K_I , ou seja, da tensão aplicada. A Fig. 1 apresenta um gráfico esquemático da velocidade de propagação da trinca, v , em um material cerâmico em função do fator de intensidade de tensão, K_I , mostrando os diferentes estágios do fenômeno de *SCG*. O valor de K_{I0} , limite de fadiga, representa o fator de intensidade de tensão abaixo do qual não ocorre o crescimento da trinca. Acima deste limite, na região I, a velocidade da trinca apresenta forte dependência de K_I e do meio (corrosão sob tensão). Já na região II, a velocidade independe de K_I e é controlada pelo transporte do agente corrosivo (moléculas de água) para a ponta da trinca, enquanto na Região III, em valores de K_I próximos ao de K_{Ic} , a velocidade da trinca passa a independe do meio e aumenta fortemente com K_I , sendo

esta região associada à fratura rápida [19, 20]. Em termos de aplicação, o limite de fadiga, K_{I0} , e o comportamento da Região I são os estágios de *SCG* mais importantes, pois os componentes de engenharia, assim como as restaurações dentárias, passam a maior parte de sua vida útil (*lifetime*) nestas regiões [21, 22].

A velocidade de propagação da trinca, v , na região I tem sido descrito com uma equação de potência em função do fator de intensidade de tensão, K_I , na forma:

$$v = \frac{dc}{dt} = A \left(\frac{K_I}{K_{Ic}} \right)^n \quad (C)$$

onde, A e n são os parâmetros do fenômeno de crescimento de trinca subcrítico, *SCG* (A é o parâmetro escalar e n é o coeficiente de susceptibilidade ao *SCG*, que é a inclinação da curva v - K , Fig. 1). Como $K_I/K_{Ic} \leq 1$ na Eq. C, quanto maior o valor de n , menor é a susceptibilidade ao fenômeno de *SCG*. Altos valores de n (>100) indicam significativa resistência contra o *SCG* e baixos valores (por exemplo, 5 a 30) indicam alta susceptibilidade a este fenômeno [23].

As curvas v - K podem ser determinadas diretamente medindo-se o crescimento de uma macrotrinca artificialmente introduzida no espécime em função de K_I , empregando, por exemplo, o ensaio de torção dupla [15]. Os métodos diretos, entretanto, geralmente são complexos, empregam espécimes de grandes dimensões e utilizam trincas longas (por exemplo, 12 mm de comprimento de trinca inicial em uma placa de 2 x 20 x 40 mm³ [24]), o que pode não corresponder ao comportamento das trincas curtas presentes nas pequenas restaurações dentárias, principalmente se o

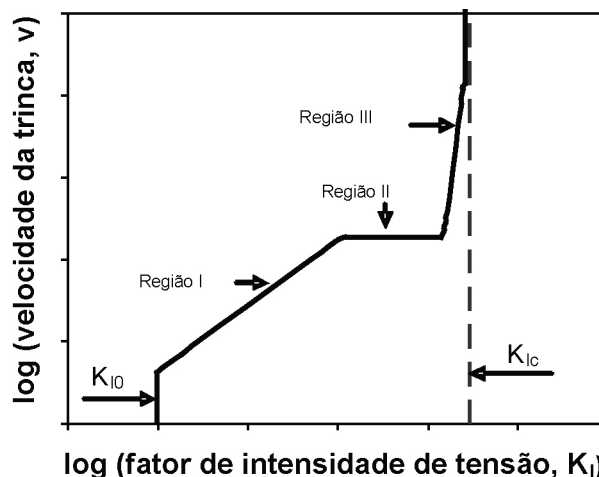


Figura 1: Curva esquemática da velocidade de propagação da trinca, v , em função do fator de intensidade de tensão, K_I , mostrando o limite de fadiga, K_{I0} , as três regiões do fenômeno de crescimento de trinca subcrítico, *SCG*, e o fator de intensidade de tensão crítico, K_{Ic} , de um material com comportamento frágil. [Figure 1: Schematic curve for crack propagation velocity, v , as a function of stress intensity factor, K_I , showing threshold stress intensity factor, K_{I0} , the three regions of slow crack growth, *SCG*, and the critical stress intensity factor, K_{Ic} , of a brittle material.]

material apresentar o comportamento de curva R (aumento da tenacidade com o aumento do comprimento da trinca) [25]. Os dois principais métodos indiretos utilizados para a determinação dos parâmetros de SCG são os ensaios de fadiga dinâmica, onde a resistência à flexão é determinada em diferentes taxas de carregamento, e fadiga estática, onde o tempo de ruptura é medido para diferentes níveis de tensão aplicada, sendo também denominado de teste estático para determinação do tempo de vida [10, 26]. Nestes métodos, empregam-se os ensaios de flexão convencionais, uniaxial (em três ou quatro pontos) ou biaxial, e a fratura dos espécimes ocorre a partir das trincas curtas “naturais” presentes no material [21]. Os ensaios de flexão biaxial têm a vantagem de não apresentar interferência dos defeitos de borda do espécime, pois a fratura propaga-se a partir da região central da face tracionada [10, 12].

A importância da determinação dos parâmetros de SCG das cerâmicas de restauração dentária em meio úmido, como na cavidade oral, é a possibilidade de se realizar análises de previsão do tempo de vida da restauração, o que possibilita inferir sobre o desempenho mecânico dos diferentes materiais após longos tempos de uso [27]. Além disso, no desenvolvimento de novas cerâmicas dentárias, é necessário considerar o comportamento do material frente ao fenômeno de SCG e não somente as propriedades relacionadas à fratura rápida (resistência mecânica e tenacidade à fratura, K_{Ic}). O coeficiente de susceptibilidade ao SCG, n , de algumas porcelanas dentárias tem sido avaliado pelo método da fadiga dinâmica em meio de água a 37 °C, tendo sido observado valores de n variando entre 15 e 29 [18].

Já os efeitos do meio de condicionamento em condições sem aplicação de tensão nas propriedades mecânicas e nas características da superfície das porcelanas dentárias têm sido pouco investigados. Em um estudo [28], foi investigado o efeito do condicionamento de uma porcelana dentária (LFC, Duceram) em água a 80 °C por tempos de 24 h e 8 semanas, tendo como referência um grupo acondicionado ao ar, onde não foram observadas variações significativas da resistência à flexão e do módulo de Weibull com o condicionamento do material em água, antes da realização do ensaio, mas observaram aumento da tenacidade à fratura, K_{Ic} , após longo tempo de condicionamento (8 semanas). Em outro estudo [29], foi verificada a influência do condicionamento de uma porcelana feldspática contendo leucita (Ultropaline Dentina A3, Jen Dental) em saliva artificial a 37 °C por 10 dias em pHs de 3,5, 7,0 e 10,0, onde se observou que o condicionamento em meios ácido e neutro não afetou a resistência à flexão, em comparação com o grupo de controle acondicionado ao ar, mas o condicionamento em meio básico causou a diminuição de ~11% na resistência. Já em um estudo envolvendo uma vitrocerâmica reforçada com leucita (Empress, Ivoclar Vivadent) [30], foi investigado o efeito do seu condicionamento em saliva artificial por 1 mês à temperatura ambiente, não tendo sido observada diferença na resistência à flexão em comparação com o grupo acondicionado ao ar, mas foi observada pequena diminuição da resistência nos grupos desta vitrocerâmica temperados

quimicamente por troca iônica, após acondicionamento em saliva artificial.

Aparentemente, não há relatos na literatura sobre o efeito do meio de condicionamento no comportamento de crescimento lento e estável da trinca. Neste trabalho verificou-se o efeito do condicionamento em saliva artificial a 37 °C por 10 dias na resistência à flexão e no tempo de vida de uma porcelana feldspática dentária por meio da análise do fenômeno de SCG pelo método de fadiga dinâmica.

MATERIAL E MÉTODOS

Utilizou-se um pó de porcelana dentária (Veneer Material 7-VM7, cor dentina-A2, Vita Zahnfabrik) para confecção dos espécimes sinterizados. A porcelana VM7 é descrita pelo fabricante como sendo totalmente vítrea e indicada para utilização como material de cobertura de infra-estruturas de alumina infiltrada com vidro e para restaurações totalmente cerâmicas (sem infra-estrutura). O pó foi caracterizado por meio de análise química (espectroscopia por fluorescência de raios X - XRF 1500, Shimadzu) e análise por difração de raios X (Rint 2000, Rigaku).

A rota de preparação dos espécimes envolveu: i) confecção dos espécimes verdes na forma de disco: foram preparados por meio da técnica de condensação [31], utilizando um molde metálico de 15 mm de diâmetro e 3 mm de profundidade; ii) cocção: os espécimes foram sinterizados a 910 °C sob vácuo em um forno de porcelana dentária (Keramat I, Knebel), seguindo o ciclo de sinterização recomendado pelo produtor do pó; iii) usinagem: as superfícies planas dos espécimes sinterizados foram usinadas com seqüência de três rebolos diamantados em uma retificadora plana (MSG-600, Mitutoyo), seguindo as recomendações da norma ASTM C 1161-2002 (Flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature), até a espessura de ~1,3 mm; iv) polimento: uma das faces planas foi polida em uma politriz semi-automática (Ecomet 3, Buehler) com suspensões de diamante de 15, 6 e 1 μ m. As dimensões finais dos espécimes foram cerca de 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura. Parte dos espécimes polidos foi imersa em saliva artificial (Tabela I) e mantida a 37 °C por dez dias enquanto a outra parte foi mantida no ambiente do laboratório (umidade relativa 60% e temperatura 22 °C).

Os espécimes acondicionados ao ar e em saliva artificial foram então submetidos ao ensaio de fadiga dinâmica utilizando um dispositivo de flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas, com diâmetro do pistão de 1,7 mm e esferas de aço de 1,6 mm de diâmetro separados 120 graus em um círculo de 8 mm. Os espécimes foram ensaiados imersos em saliva artificial a 37 °C, com o dispositivo de ensaio colocado dentro de um recipiente com sistema de aquecimento para manter constante a temperatura da saliva. Os ensaios foram realizados em uma máquina de ensaios mecânicos (Syntech 5G, MTS) com taxas de tensão variando entre 10^{-2} a 10^{+2} MPa/s, com o auxílio de um programa de controle de carregamento (TestWorks 4 Advanced Rate Control Option, MTS). Em cada taxa foram ensaiados pelo

Tabela I - Composição da saliva artificial [32].
[Table I - Composition of artificial saliva [32].]

KH ₂ PO ₄ (25 mM)	Na ₂ HPO ₄ (24 mM)	KHCO ₃ (150 mM)	NaCl (1,0 mM)	MgCl ₂ (0,15 mM)	CaCl ₂ (1,5 mM)	Ac. Cítrico (0,002 mM)
100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	100 mL	6 mL

menos dez espécimes. O valor de resistência à flexão biaxial, σ_f , foi calculado por:

$$\sigma_f = \frac{3F(1+\nu)}{4\pi t^2} \left[1 + 2 \ln \frac{a}{b} + \frac{(1-\nu)}{(1+\nu)} \left\{ 1 - \frac{b^2}{2a^2} \right\} \frac{a^2}{R^2} \right] \quad (D)$$

onde F é a carga de fratura, t é a espessura do espécime, a é o diâmetro do círculo suporte, b é o diâmetro do punção de carregamento, ν é o coeficiente de Poisson e R é o raio do espécime. Os parâmetros de fadiga dinâmica (n e σ_{f0}) e seus respectivos desvios-padrão foram calculados conforme as equações propostas na norma ASTM C 1368-2000 “Standard test method for determination of slow crack growth parameters of advanced ceramics by constant stress-rate flexural testing at ambient temperature”, que foram baseadas na seguinte equação:

$$\log \sigma_f = \frac{1}{n+1} \log \dot{\sigma} + \log \sigma_{f0} \quad (E)$$

onde $\dot{\sigma}$ é a taxa de tensão, n é o coeficiente de susceptibilidade ao crescimento subcrítico de trinca e σ_{f0} é o parâmetro escalar (definido na taxa de 1 MPa/s).

A resistência “inerte” (*inert strength*), resistência na ausência de crescimento subcrítico de trinca, foi determinada com a face polida do espécime (face solicitada em tração) recoberta com uma gota de óleo de silicone (R/C Pilot) e realizando-se o ensaio de flexão biaxial ao ar a uma alta taxa de tensão (100 MPa/s) [33]. O óleo de silicone apresenta baixa solubilidade de água e impede que a umidade do ambiente interaja com os defeitos superficiais do espécime. A resistência inerte foi determinada apenas para o conjunto de espécimes que foi acondicionado no ar.

Dez espécimes polidos e mantidos seco e dez fragmentos dos espécimes acondicionados em saliva e rompidos no ensaio de flexão biaxial na taxa de 1 MPa/s foram submetidos ao ensaio de dureza Vickers com carga de 4,9 N por 20 s em um microdurômetro (MVK-H-3, Mitutoyo). Além da medição do tamanho das diagonais da impressão Vickers para o cálculo da dureza, também foi realizada a medição do comprimento das trincas radiais geradas nos cantos da impressão para o cálculo da tenacidade à fratura, K_{Ic} , pelo método da fratura por indentação (*indentation fracture*, IF), por meio da seguinte equação [34]:

$$K_{Ic} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (F)$$

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

A análise microestrutural da superfície polida e da superfície de fratura dos espécimes rompidos no ensaio de flexão foi realizada com microscópio óptico (DMRXE, Leica), microscópio eletrônico de varredura (JSM 6300, Jeol), e espectrômetro por dispersão de energia, EDS (Noram). A fração volumétrica e o tamanho médio dos poros foram determinados com o uso de um programa de análise de imagens (QWin, Leica). Já o módulo de elasticidade, E, e o coeficiente de Poisson, ν , foram determinados pelo método do pulso-eco ultrassônico [35]. Os resultados de resistência à flexão foram analisados pela estatística de Weibull de dois parâmetros (módulo de Weibull, m, e resistência característica, σ_0), segundo a equação [36]:

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

onde P_f é a probabilidade de fratura. Foi empregado o método da regressão linear para a determinação dos parâmetros de Weibull.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A análise por difração de raios X mostrou uma larga banda amorfa revelando a natureza não cristalina da porcelana (Fig. 2). Os resultados da análise química (Tabela II) mostraram que a porcelana VM7 é basicamente um vidro de alumino-silicato potássico. A análise microestrutural revelou a presença de significativa fração de poros (2,0% em volume), com formato esférico e diâmetro médio de 5,8 μ m (Fig. 3).

A Fig. 4 apresenta os resultados do ensaio de fadiga

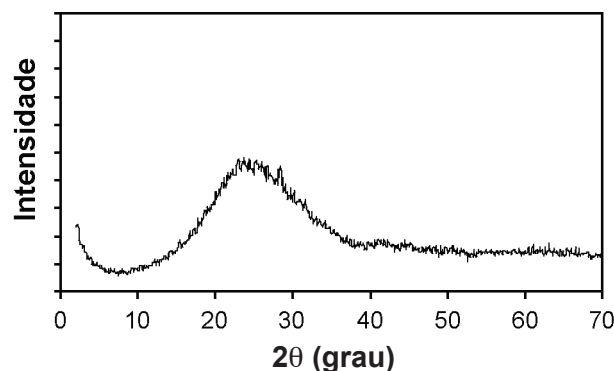


Figura 2: Padrão de difração de raios X da porcelana VM7.
[Figure 2: X-ray diffraction pattern for porcelain VM7.]

Tabela II - Resultados da análise química do pó da porcelana VM7 (% em mol).

[Table II - Chemical analysis results of VM7 porcelain powder (mol %).]

SiO ₂	Al ₂ O ₃	K ₂ O	Na ₂ O	CaO	ZrO ₂	Y ₂ O ₃
74,8	10,3	7,5	3,5	3,3	0,4	0,1

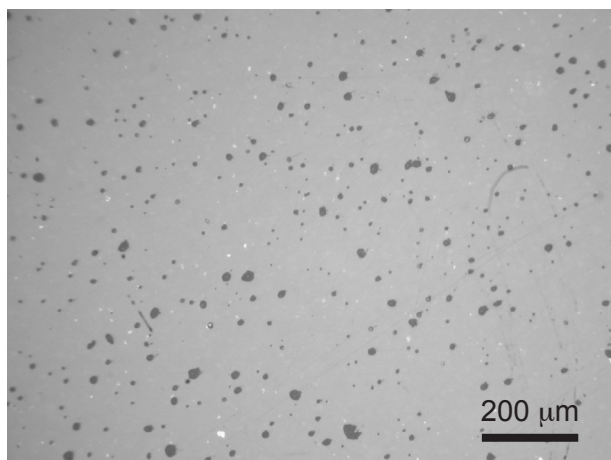


Figura 3: Micrografia óptica de superfície polida da porcelana VM7.

[Figure 3: Optical micrograph of polished surface for porcelain VM7.]

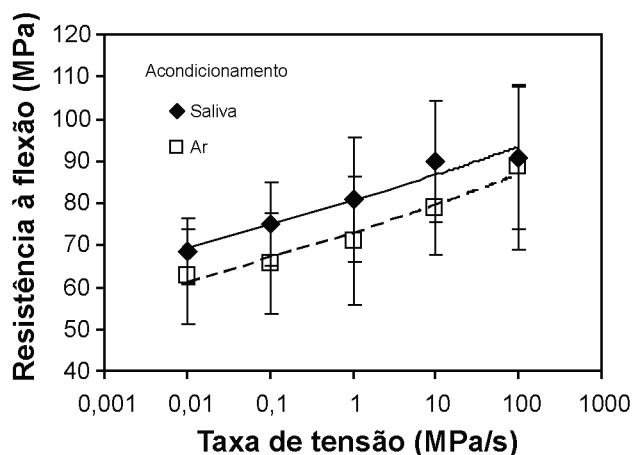


Figura 4: Resistência à flexão biaxial em função da taxa de tensão da porcelana VM7 após 10 dias de acondicionamento ao ar (60% RH, 22 °C) ou em saliva artificial (37 °C). Os ensaios de flexão de ambos os grupos foram realizados com os espécimes imersos em saliva artificial a 37 °C.

[Figure 4: Biaxial flexure strength as a function of stress rate for VM7 porcelain after 10 days storage in air (60% RH, 22 °C) or in artificial saliva (37 °C). For both groups, the specimens were immersed in artificial saliva at 37 °C during the flexural tests.]

dinâmica em saliva artificial a 37 °C dos dois grupos investigados. Tanto o grupo acondicionado em saliva artificial a 37 °C como o grupo de controle (acondicionado ao ar – 60% RH, 22 °C) apresentou diminuição da resistência à flexão

biaxial com a diminuição da taxa de tensão, como esperado, indicando a ocorrência do fenômeno de crescimento de trinca subcrítico, SCG. A análise fractográfica confirmou a ocorrência deste fenômeno e mostrou que a origem das fraturas dos espécimes de ambos os grupos foi um defeito superficial na forma de trinca semi-elíptica, posicionada na região central da superfície do disco tensionada em tração (Fig. 5a). O tamanho do defeito iniciador da fratura foi maior nos espécimes ensaiados nas menores taxas de tensão (Fig. 5b), mostrando a ocorrência do crescimento estável da trinca antecedendo a fratura rápida. A diminuição da taxa de tensão, portanto, resultou em um maior período no qual a porcelana ficou sob tensão, o que possibilitou o maior crescimento lento e estável dos defeitos na região de K_I subcrítico, até alcançar a condição crítica, K_{Ic} , para propagação instável (rápida) da fratura (Fig. 1).

As diferenças entre os valores médios de resistência à flexão em cada taxa de tensão entre os dois grupos não foram estatisticamente significante, pois os valores de tensão

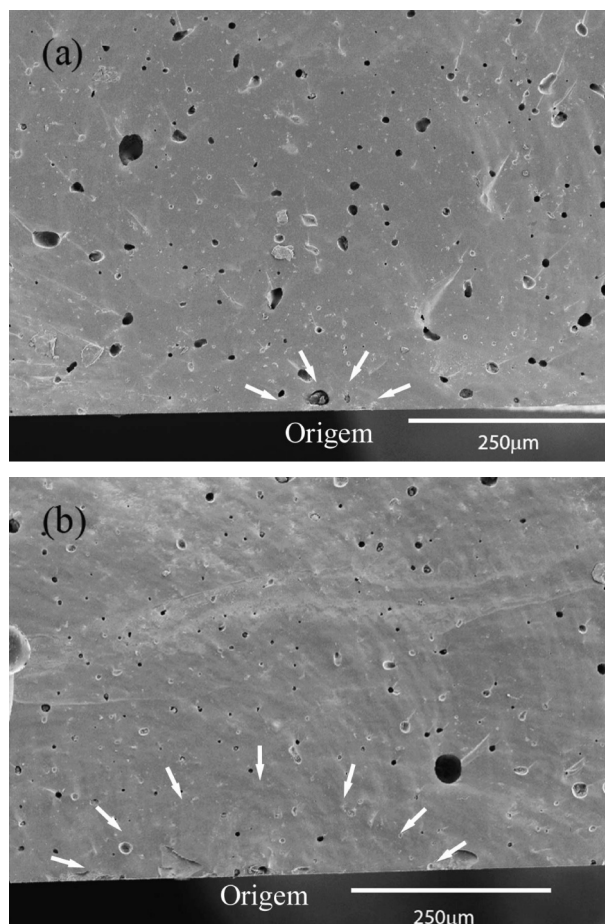


Figura 5: Micrografias de MEV das superfícies de fratura de espécimes rompidos no ensaio de flexão (grupo acondicionado em saliva) nas taxas de 100 MPa/s (a) e 0,01 MPa/s (b). As setas indicam o perfil do defeito superficial semi-elíptico que originou a fratura rápida.

[Figure 5: SEM micrographs of fracture surfaces of the specimens tested in biaxial flexure test (group stored in artificial saliva) at stress rates of 100 MPa/s (a) and 0.01 MPa/s (b). Arrows indicate the semi-elliptical critical defect that initiated fast fracture.]

de ruptura medidos apresentaram grandes variações nos dois grupos, tendo sido observados valores de coeficiente de variação entre 9 e 22% nos valores de resistência à flexão biaxial nas diferentes taxas de tensão e condição de acondicionamento (Fig. 4). Todos os valores médios de resistência à flexão biaxial medidos no grupo acondicionado previamente em saliva por 10 dias, entretanto, foram maiores do que os do grupo acondicionado em ar, quando comparados em uma mesma taxa de tensão. O menor aumento de 2% foi observado na taxa de 100 MPa/s, enquanto o maior aumento de 15% foi observado na taxa de 0,1 MPa/s, sendo que o aumento médio considerando todas as taxas de tensão foi de 11%.

Os parâmetros de crescimento de trinca subcrítico, *SCG*, determinados por meio do ensaio de fadiga dinâmica (Fig. 4) estão apresentados na Tabela III. O valor médio do coeficiente de susceptibilidade ao *SCG*, n , do grupo acondicionado em saliva artificial a 37 °C foi 19% superior ao do grupo acondicionado em ar a 22 °C. Entretanto, os desvios-padrão de n foram elevados, não tendo sido observada diferença estatisticamente significativa entre os valores de n . A elevada incerteza do valor médio de n decorre das grandes variações dos valores de tensão de ruptura medidos (Fig. 4). Já o valor do parâmetro escalar, σ_{f0} , foi significativamente maior (13%) no grupo acondicionado em saliva (Tabela III), indicando um desempenho superior frente ao fenômeno de *SCG*.

Tabela III - Parâmetros do crescimento de trinca subcrítico (*SCG*): n – coeficiente de susceptibilidade ao *SCG* e σ_{f0} – parâmetro escalar (média \pm desvio-padrão).

[Table III - Slow crack growth (*SCG*) parameters: n – *SCG* susceptibility coefficient and σ_{f0} – scaling parameter (mean \pm standard deviation).]

Meio de acondicionamento	n	σ_{f0} (MPa)
Ar	26,3 \pm 6,5	70,55 \pm 0,03
Saliva	31,2 \pm 7,1	79,60 \pm 0,02

Os valores de n determinados neste trabalho (26 e 31, Tabela III) foram próximos dos valores mais elevados na faixa de valores de n que têm sido reportados na literatura para as porcelanas dentárias. Os valores do expoente de crescimento da trinca, n , determinados pelo ensaio de fadiga dinâmica em água a 37°C reportados em literatura são: 15, 17 e 28 para porcelanas feldspáticas (Ceramco [18], Vitablocks Mark II [37] e Jelenko [38], respectivamente); 26 para porcelana reforçada com leucita (Optec) [11]; 28 para porcelana ProCad [13]; e 29 para porcelana aluminizada (Vitadur-N) [18]. Estes valores relativamente baixos de n indicam que as porcelanas dentárias em meio úmido, como o ambiente oral, apresentam alta susceptibilidade de degradação da resistência mecânica por meio de corrosão sob tensão da ponta da trinca.

O valor da resistência inerte (σ_f) da porcelana VM7 medido no grupo acondicionado ao ar foi de 123 \pm 22 MPa. Este valor é a resistência inicial da porcelana na ausência

de *SCG*. Na Fig. 6 são mostrados os valores de resistência à flexão biaxial (medidos em saliva a 37 °C) normalizados pela resistência inerte (σ_f/σ_i). O forte efeito da saliva na degradação da resistência mecânica desta porcelana pode ser constatado pela significativa redução da resistência à flexão biaxial dos espécimes ensaiados em meio de saliva em comparação com o valor da resistência inerte (σ_f/σ_i , Fig. 6). A menor redução de resistência de 26% foi observada nos espécimes acondicionados em saliva na taxa de 100 MPa/s, enquanto a maior redução de 49%, isto é, cerca da metade da resistência inicial (inerte) da porcelana, foi observada nos espécimes acondicionados em ar na taxa de 0,01 MPa/s.

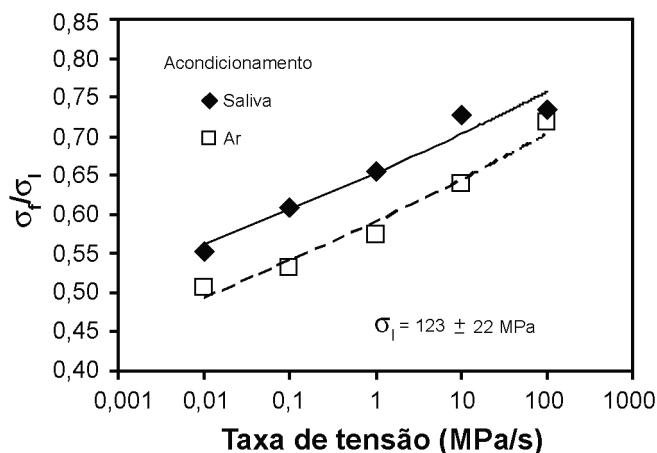


Figura 6: Resistência à flexão biaxial (medida em saliva a 37 °C) normalizada pela resistência inerte, σ_f/σ_i , em função da taxa de tensão dos dois grupos avaliados.

[Figure 6: Biaxial flexure strength (determined in artificial saliva at 37 °C) normalized by the inert strength, σ_f/σ_i , as a function of stress rate for both groups.]

Os maiores valores dos parâmetros de *SCG* (n , coeficiente de susceptibilidade ao *SCG*, e σ_{f0} , parâmetro escalar, Tabela III) determinados no grupo acondicionado em saliva artificial indicam um melhor desempenho mecânico em longos tempos de aplicação, como é esperado em restaurações dentárias, em relação ao grupo acondicionado ao ar. A Fig. 7 apresenta as curvas de previsão de tempo de vida dos dois grupos, que foram determinadas com base no tempo de fratura dos espécimes ensaiados nas diferentes taxas de tensão. A Tabela IV apresenta os valores previstos de resistência à flexão da porcelana VM7 em tempos para fratura de 1 dia, 1 ano e 10 anos para as duas condições investigadas. Observa-se que quanto maior o tempo para a fratura, maior é a diferença entre os valores de resistência à flexão (Fig. 7), sendo que no tempo para fratura de 1 ano, a resistência prevista do grupo acondicionado em saliva é 50% superior à do grupo acondicionado ao ar (Tabela IV).

O gráfico de Weibull dos resultados de tensão de ruptura dos espécimes acondicionados em ar e ensaiados em saliva artificial a 37 °C na taxa de 1 MPa/s é apresentado na Fig. 8. Os parâmetros de Weibull determinados foram: resistência característica, σ_0 , de 77,3 MPa e módulo de Weibull, m , de 4,8. Este baixo valor de m foi coerente com os altos valores

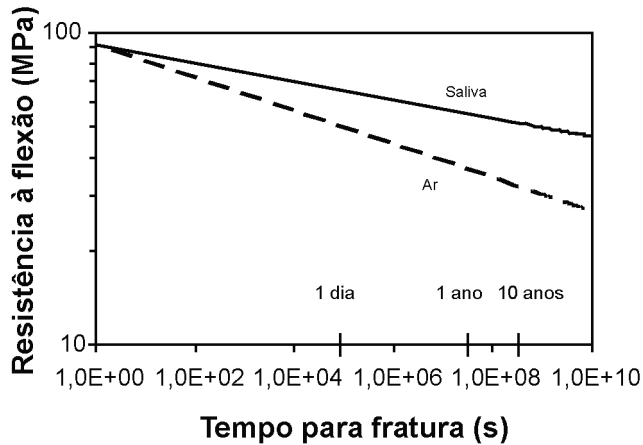


Figura 7: Curvas de tempo de vida da porcelana VM7 dos grupos acondicionados ao ar e em saliva artificial.

[Figure 7: Lifetime curves for VM7 porcelain for groups stored in air and in artificial saliva.]

Tabela IV - Resistência à flexão (MPa) prevista em tempos de fratura de 1 dia, 1 ano e 10 anos nas duas condições investigadas.

[Table IV - Predicted flexural strength (MPa) for lifetimes of 1 day, 1 year and 10 years for the investigated conditions.]

Meio de acondicionamento	1 dia	1 ano	10 anos
Ar	50,1	36,5	32,3
Saliva	64,9	54,6	51,0

de coeficiente de variação observados nos resultados do ensaio de fadiga dinâmica (Fig. 4) e indicou que a porcelana apresentou larga distribuição de tamanhos de defeitos que causaram a fratura e limitaram a resistência mecânica.

Com o intuito de se comparar os resultados do ensaio de fadiga dinâmica pela análise de Weibull, todos os valores de tensão de ruptura nas diferentes taxas de tensão (0,01 a 100 MPa/s), para uma dada condição de acondicionamento, foram considerados como um único grupo de análise. A Fig. 9 apresenta o gráfico de Weibull da resistência à flexão biaxial dos dois grupos de acondicionamento, ar e saliva. O módulo de Weibull, m , do grupo acondicionado em ar foi de 5,1, valor próximo ao determinado em espécimes deste grupo ensaiados apenas na taxa de 1 MPa/s ($m = 4,8$, Fig. 8). Este resultado indica que o módulo de Weibull da resistência, que está relacionado com a distribuição dos tamanhos de defeitos críticos, não foi influenciado pela variação da taxa de tensão e está em acordo com a análise fractográfica, que identificou o mesmo tipo de origem da fratura (trinca semi-elíptica superficial) nas diferentes taxas de tensão, mas com diferentes tamanhos críticos (Fig. 5). Este resultado confirma a hipótese de que o módulo de Weibull não varia com a taxa de tensão no ensaio de fadiga dinâmica, como geralmente é assumida para a construção dos diagramas resistência-probabilidade-tempo (*strength-probability-time, SPT*) [16,21]. Comparando-se as distribuições dos dois

grupos de acondicionamento (Fig. 9), observou-se que o acondicionamento em saliva artificial a 37 °C causou, em comparação com o acondicionamento em ar a 22 °C, aumento de 20% no módulo de Weibull (de 5,1 para 6,1) e aumento de 11% na resistência característica (de 78,8 para 87,4 MPa), confirmando o melhor desempenho do grupo acondicionado em saliva frente ao SCG. As curvas de Weibull indicaram que os aumentos nos valores dos parâmetros de Weibull (m e σ_0) decorrentes do acondicionamento em saliva estão associados principalmente ao aumento dos valores de tensão de fratura dos espécimes mais fracos da distribuição do grupo acondicionado em ar. Assim, embora o grupo acondicionado em saliva não tenha apresentado nenhum valor de resistência à flexão estatisticamente superior ao do grupo acondicionado em ar, quando comparados em uma dada taxa de tensão (Fig. 4), os resultados superiores frente ao fenômeno de SCG (Tabela III) indicam que o acondicionamento por dez dias em saliva artificial a 37 °C causou um fortalecimento da porcelana VM7 contra este fenômeno.

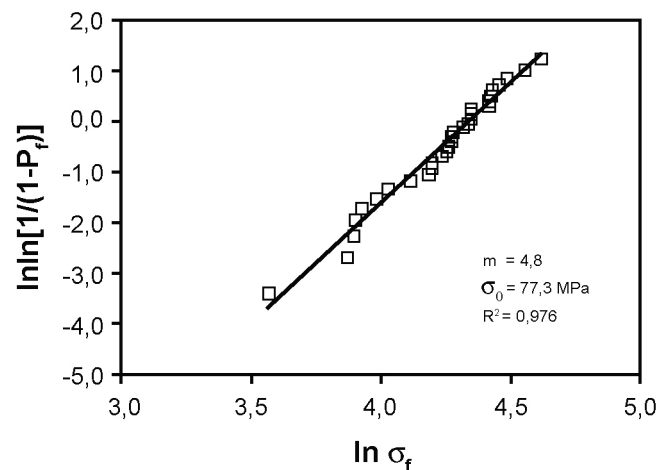


Figura 8: Gráfico de Weibull dos resultados da tensão de fratura, σ_f , dos espécimes acondicionados ao ar e ensaiados na taxa de 1 MPa/s em saliva artificial a 37 °C. P_f é a probabilidade de fratura.

[Figure 8: Weibull plots showing failure stress results, σ_f , for specimens stored in air and tested at 1 MPa/s immersed in artificial saliva at 37 °C. P_f is fracture probability.]

Com o intuito de verificar se o acondicionamento em saliva causou alguma alteração nas características da superfície da porcelana, foi realizada a análise por indentação Vickers das superfícies de espécimes acondicionados em saliva e em ar, cujos resultados estão apresentados na Tabela V. Não foram observadas diferenças significativas entre os resultados de dureza Vickers, HV, e tenacidade à fratura, K_{Ic} , dos dois grupos de acondicionamento. O valor médio da dureza Vickers, entretanto, foi 5% menor no grupo acondicionado em saliva, o que pode ser uma indicação de ocorrência de mudança estrutural na superfície da porcelana, como sugerido por Scherrer e colaboradores [28], que observaram em uma porcelana dentária (LFC, Duceram) diminuição na dureza superficial de 14% após 24 h e de 28% após 8 semanas de acondicionamento em água a 80 °C.

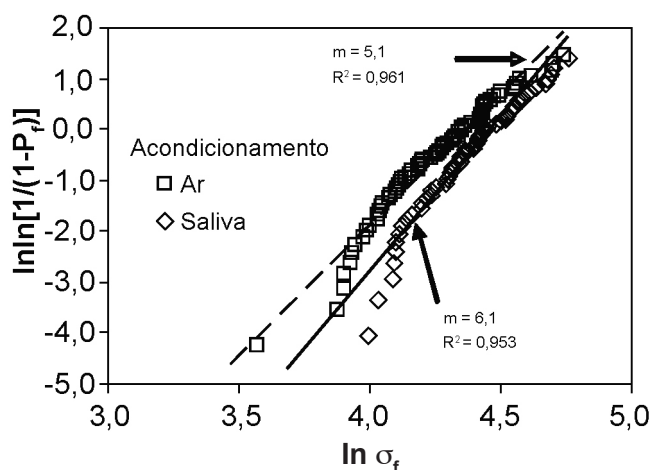


Figura 9: Gráfico de Weibull dos resultados de tensão de fratura, σ_f , dos grupos acondicionados ao ar e em saliva, considerando todos os espécimes ensaiados em cada grupo (nas taxas de 0,01 a 100 MPa/s).

[Figure 9: Weibull plots showing failure stress results, σ_f , for specimens stored in air and in artificial saliva, considering all specimens tested in each group (at stress rates of 0.01 to 100 MPa/s).]

Tabela V - Resultados de dureza Vickers, HV, e de tenacidade à fratura, K_{Ic} (média \pm desvio-padrão).

[Table V - Results for Vickers hardness, HV, and fracture toughness, K_{Ic} (mean \pm standard deviation).]

Meio de acondicionamento	HV (GPa)	K_{Ic} (MPa.m ^{1/2})
Ar	6,5 \pm 0,7	0,81 \pm 0,04
Saliva	6,2 \pm 0,6	0,80 \pm 0,10

Os vidros de silicatos em meios aquosos podem sofrer um processo de corrosão envolvendo os seguintes mecanismos: hidratação, hidrólise (reação das ligações metal-oxigênio com a água formando grupos de hidroxilas), troca iônica (entre cátions modificadores de rede e íons H⁺ e H₃O⁺ da solução aquosa) e formação de uma camada de gel amorfo na superfície (devido à precipitação de um produto de corrosão, à lixiviação seletiva controlada por processo difusional ou à recondensação da sílica) [39]. O processo de corrosão das superfícies da trinca ou de defeitos superficiais pode causar o arredondamento da ponta da trinca, o que diminui a sua severidade quanto à concentração da tensão e resulta em uma maior resistência à propagação da trinca [40, 41]. A formação de uma camada de íons resultante da troca iônica na ponta da trinca também tem sido indicada como um possível mecanismo que retarda a propagação da trinca [42]. A análise por MEV e EDS da superfície polida dos espécimes acondicionados em saliva, entretanto, não mostrou qualquer alteração microestrutural em relação à superfície dos espécimes acondicionados em ar. A análise

da superfície de fratura (seção transversal do espécime) também não mostrou qualquer evidência de ocorrência de alteração na região próxima à superfície exposta à saliva (Fig. 5). Possivelmente, uma análise com uma técnica de maior resolução analítica da superfície do que o MEV é necessário para se verificar os efeitos estruturais da interação entre a porcelana e a saliva artificial.

Em termos práticos, o grupo acondicionado ao ar não tem significado clínico, uma vez que as restaurações de porcelana ficam continuamente expostas à saliva na cavidade bucal. Em geral, entretanto, as propriedades mecânicas das porcelanas dentárias são avaliadas sem a realização de um acondicionamento prévio em meio úmido antes da realização dos ensaios. Uma exceção é o trabalho [43], no qual foi empregado um acondicionamento em água deionizada a 37 °C por 7 dias antecedendo o ensaio de flexão em uma porcelana dentária submetida ou não a diferentes tratamentos de têmpera térmica e química, mas não foi apresentada justificativa para a realização deste procedimento e nem avaliado o efeito deste acondicionamento. Os resultados do presente trabalho sugerem que a resistência mecânica e os parâmetros de SCG determinados em porcelanas dentárias em condição sem acondicionamento prévio em meio úmido são mais conservativos do que quando previamente acondicionadas neste meio, o que implica em uma previsão do tempo de vida menor e incorre a favor da segurança de aplicação da porcelana.

CONCLUSÕES

O acondicionamento em saliva artificial a 37 °C por 10 dias antecedendo os ensaios, em relação ao acondicionamento ao ar, causou na porcelana dentária investigada (VM7, Vita Zahnfabrik), que foi caracterizada como vidro de aluminossilicato potássico: aumento de ~11% na resistência à flexão biaxial; aumento de 20% no módulo de Weibull; aumento de 20% no coeficiente de susceptibilidade ao fenômeno de crescimento da trinca subcrítico (SCG); aumento de 50% na resistência à flexão prevista no tempo de fratura de 1 ano; manutenção da tenacidade à fratura; e diminuição de 5% da dureza superficial.

O desempenho superior frente ao fenômeno de SCG indicou que o acondicionamento em saliva causou um fortalecimento da porcelana contra este fenômeno. Já a análise de Weibull indicou que o acondicionamento em saliva fortaleceu principalmente os espécimes mais fracos da distribuição.

Os resultados indicaram que, ao menos no caso investigado, a exposição da porcelana à saliva não degrada as propriedades mecânicas e pode até aumentar a resistência à flexão e à propagação lenta da trinca.

AGRADECIMENTOS

À FAPESP, ao CNPq e à CAPES pelo financiamento para a realização desta pesquisa.

REFERÊNCIAS

- [1] M.-S. Cho, Y.-K. Lee, B.-S. Lim, Y.-J. Lim, J. Prosthet. Dent. **95** (2006) 437.
- [2] G. Sinmazişik, M. L. Öveçoğlu, Dent. Mater. **22** (2006) 735.
- [3] M. Hayashi, Y. Tsuchitani, Y. Kawamura, M. Miura, F. Takeshige, S. Ebisu, Oper. Dent. **25** (2000) 473.
- [4] R. J. Smales, S. Etemadi, J. Prosthet. Dent. **91** (2004) 548.
- [5] M. J. Cattell, R. L. Clarke, E. J. Lynch, J. Dent. **25**, 5 (1997) 409.
- [6] P. F. Cesar, “Tenacidade à Fratura e Microestrutura de Porcelanas Odontológicas”, Tese de Doutorado, Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo, S. Paulo (2002).
- [7] J. B. Quinn, V. Sundar, I. K. Lloyd, Dent. Mater. **19** (2003) 603.
- [8] H. N. Yoshimura, P. F. Cesar, W. G. Miranda Jr., C. C. Gonzaga, C. Y. Okada, H. Goldenstein, J. Am. Ceram. Soc. **88**, 6 (2005) 1680.
- [9] P. F. Cesar, H. N. Yoshimura, W. G. Miranda Jr., C. L. Miazaki, L. M. Muta, J. Biomed. Mater. Res. Part B: Appl. Biomater. **78B** (2006) 265.
- [10] C. C. Gonzaga, “Crescimento de Trinca Subcrítico em Cerâmicas Odontológicas: Efeito do Material (Microestrutura) e do Método de Ensaio”, Tese de Doutorado, Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo, S. Paulo (2007).
- [11] M. L. Myers, J. W. Ergle, C. W. Fairhurst, R. D. Ringle, Int. J. Prosthodont. **7**, 3 (1994) 253.
- [12] M. M. Pinto, “Influência do pH de Armazenamento no Crescimento Subcrítico de Trincas de Porcelanas Odontológicas com Diferentes Microestruturas”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo, S. Paulo (2006).
- [13] E. C. Teixeira, J. R. Piascik, B. R. Stoner, J. Y. Thompson, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **18**, 6 (2007) 1219.
- [14] V. Rosa, “Efeito da Troca Iônica nos Parâmetros de Weibull, de Crescimento Subcrítico de Trincas e no Comportamento de Curva R de uma Porcelana Odontológica”, Dissertação de Mestrado, Faculdade de Odontologia da Universidade de S. Paulo, S. Paulo (2007).
- [15] M. W. Barsoum, Fundamentals of Ceramics, McGraw Hill, Singapura (1997).
- [16] J. B. Wachtman, Mechanical Properties of Ceramics, John Wiley & Sons, New York, EUA (1996).
- [17] T. A. Michalske, S. W. Freiman, J. Am. Ceram. Soc. **66**, 4 (1983) 284.
- [18] R. Morena, G. M. Breaudreau, P. E. Lockwood, A. L. Evans, C. W. Fairhurst, J. Dent. Res. **65**, 7 (1986) 993.
- [19] S. M. Wiederhorn, J. Am. Ceram. Soc. **55** (1972) 81.
- [20] C. Olagnon, J. Chevalier, V. Pauchard, J. Eur. Ceram. Soc. **26**, 15 (2006) 3051.
- [21] D. J. Green, An Introduction to the Mechanical Properties of Ceramics, Cambridge University Press, Cambridge, EUA (1998).
- [22] H. N. Yoshimura, P. F. Cesar, F. N. Soki, C. C. Gonzaga, J. Mater. Sci.: Mater. Med. **19**, 5 (2008) 1945.
- [23] G. D. Quinn, Fractography of Ceramics and Glasses, National Institute of Standards and Technology, Washington, EUA (2007).
- [24] A. H. De Aza, J. Chevalier, G. Fantozzi, M. Schehl, R. Torrecillas, Biomaterials **23** (2002) 937.
- [25] T. Fett, D. Munz, *in* Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 9, Ed. R. C. Bradt *et al.*, Plenum Press, New York, EUA (1992) 219.
- [26] F. Sudreau, C. Olagnon, G. Fantozzi, Ceram. Int. **20** (1994) 125.
- [27] S. R. Choi, N. Nemeth, J. P. Gyekenyesi, J. Mater. Sci. **40** (2005) 1647.
- [28] S. S. Scherrer, I. L. Denry, H. W. A. Wiskott, U. C. Belser, Dent. Mater. **17** (2001) 367.
- [29] M. M. Pinto, P. F. Cesar, H. N. Yoshimura. Anais do XVII CBECIMAT, Ed. IPEN, S. Paulo (2006) p. 953.
- [30] H. Fischer, H. R. Maier, R. Marx, Dent. Mater. **16** (2000) 120.
- [31] Y. Zhang, J. A. Griggs, A. W. Benham, J. Prosthet. Dent. **91** (2004) 128.
- [32] J. M. T. Cate, P. P. E. Duijsters, Caries Res. **16** (1982) 201.
- [33] V. M. Sglavo, D. J. Green, Acta Metall. Mater. **43**, 3 (1995) 965.
- [34] G. R. Anstis, P. Chantikul, B. R. Lawn, D. B. Marshall, J. Am. Ceram. Soc. **64** (1981) 533.
- [35] H. N. Yoshimura, A. L. Molisani, N. E. Narita, P. F. Cesar, H. Goldenstein, Mater. Res. **10**, 2 (2007) 127.
- [36] S. Guedes, C. Fredericci, H. N. Yoshimura, Rev. Eletr. Mater. Proc. **3**, 1 (2008) 1.
- [37] U. Lohbauer, A. Petschelt, P. Greil, J. Biomed. Mater. Res. - Appl. Biomater. **63** (2002) 780.
- [38] C. W. Fairhurst, P. E. Lockwood, R. D. Ringle, S. W. Twigg, Dent. Mater. **9** (1993) 269.
- [39] J. Sterpenich, G. Libourel, J. Non-Cryst. Solids **352** (2006) 5446.
- [40] T. A. Michalske, *in* Fracture Mechanics of Ceramics, vol. 5, Ed. R. C. Bradt *et al.*, Plenum Press, New York, EUA (1983) 277.
- [41] W. B. Hilling, Int. J. Fracture **139** (2006) 197.
- [42] E. Gehrker, C. Ullner, M. Hähner, J. Mater. Sci. **26**, 20 (1991) 5445.
- [43] K. J. Anusavice, C. Shen, B. Vermost, B. Chow, Dent. Mater. **8** (1992) 149.

(Rec. 22/07/2008, Rev. 12/08/2008, Ac. 12/09/2008)