

**MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

**YURI RESENDE FONSECA**

**MODELAGEM NÃO PARAMÉTRICA DAS PROPRIEDADES DA ZIRCÔNIA**

**Rio de Janeiro  
2019**

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**YURI RESENDE FONSECA**

**MODELAGEM NÃO PARAMÉTRICA DAS PROPRIEDADES DA  
ZIRCÔNIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências em Ciência dos Materiais.

Orientador: Dr. Carlos Nelson Elias

Coorientador: Dr. Claudinei dos Santos

**Rio de Janeiro  
2019**

c2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ                      CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do(s) autor(es) e do(s) orientador(es).

Fonseca, Yuri Resende

Modelagem não paramétrica das propriedades da zircônia /  
Yuri Resende Fonseca; orientado por Carlos Nelson Elias – Rio de  
Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2019.

86f. : il.

Tese (Doutorado) – Instituto Militar de Engenharia – Rio de  
Janeiro, 2019.

1. Curso de Ciência dos Materiais – teses e dissertações. 2.  
Modelagem não paramétrica. 3. Zircônia. I. Elias, Carlos Nelson.  
II. Instituto Militar de Engenharia.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

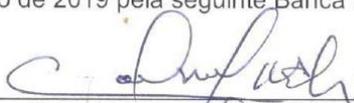
**YURI RESENDE FONSECA**

**MODELAGEM NÃO PARAMÉTRICA DAS PROPRIEDADES DA  
ZIRCÔNIA**

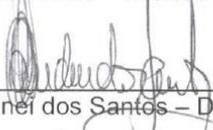
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciências dos Materiais.

Orientadores: Prof. Carlos Nelson Elias – D.C.  
Prof Claudinei dos Santos – D.C.

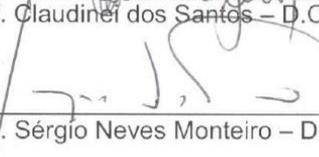
Aprovada em 18 de janeiro de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



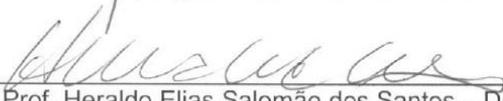
Prof. Carlos Nelson Elias – D.C. do IME – Presidente



Prof. Claudinei dos Santos – D.C. da UERJ



Prof. Sérgio Neves Monteiro – D.C. do IME



Prof. Heraldo Elias Salomão dos Santos – D.C. da UVA



Prof. Marcelo Garbossa Francisco – D.C. da UVA



Prof. Alexandre Fernandes Habibe – D.C. da UERJ

Rio de Janeiro

2019

Este trabalho é dedicado aos meus pais, exemplos de carinho, amor e dedicação.

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço primeiramente ao Instituto Militar de Engenharia, pelas oportunidades que tive graças a essa instituição e a incrível experiência de ter trabalho com meu orientador, Professor Carlos Nelson Elias.

Agradeço também aos colegas de curso pelos momentos compartilhados, a minha família e amigos próximos pelo suporte nesses anos de estudo e principalmente ao grande amigo Heraldo, que sem nossas conversas e pesquisa em conjunto esse trabalho jamais seria possível.

*“O sucesso é ir de fracasso em fracasso sem perder entusiasmo.”*

**Winston Churchill**

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....</b>	<b>9</b>
<b>LISTA DE TABELAS .....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE EQUAÇÕES .....</b>	<b>15</b>
<b>1      INTRODUÇÃO .....</b>	<b>19</b>
<b>2      OBJETIVOS .....</b>	<b>21</b>
<b>3      REVISÃO DE LITERATURA .....</b>	<b>22</b>
3.1    Estrutura cristalina e tenacificação .....	22
3.2    Sinterização .....	24
3.3    Propriedades Ópticas.....	30
<b>4      MODELAGEM.....</b>	<b>35</b>
4.1    Árvores de Regressão.....	35
4.2    Árvores Suaves .....	37
4.3 <i>Gradient Boosting</i> .....	39
4.4    Algoritmo .....	41
<b>5      MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>43</b>
5.1    Materiais .....	43
5.2    Compactação e Sinterização .....	43
5.3    Flexão em 4 pontos .....	44
5.4    Ensaio de densidade .....	45
5.5    Difração de Raios-X.....	46
5.6    Ensaio de transmitância.....	46
<b>6      RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>48</b>
6.1    Difração de Raios X – DRX.....	48
6.1.1    Zircônia 3Y SBE.....	48
6.1.2    Zircônia Zpex.....	50
6.1.3    Zpex 4.....	52
6.1.4    Zircônia Smile.....	54
6.2    Flexão em 4 pontos .....	56
6.2.1    Zircônia 3Y SBE.....	57
6.2.2    Zirconia Zpex.....	59
6.2.3    Zircônia Zpex 4.....	62
6.2.4    Zircônia Smile.....	64
6.2.5    Comparação entre os tipos de zircônia.....	66
6.3    Transmitância .....	70
6.3.1    Análise qualitativa.....	70
6.3.2    Análise quantitativa.....	73

<b>7</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>83</b>
	<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>85</b>

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 3-1: Estruturas alotrópicas da zircônia (SANTOS, 2017). .....	22
Figura 3-2: Mecanismo de tenacificação induzido por tensão (SANTOS, 2017).....	23
Figura 3-3: Mecanismo de tenacificação por microtrincas (SANTOS, 2017).....	23
Figura 3-4: Ilustração do processo de sinterização em quatro etapas (GERMAN, 2014).....	25
Figura 3-5: Relação entre tamanho de grão e densificação final para Alumina (SUZUKI et al., 1998).....	27
Figura 3-6: Distribuição do tamanho de grão e densificação final (GERMAN, 2014).....	28
Figura 3-7: Distribuição do tamanho dos poros e densificação final (GERMAN, 2014) .....	29
Figura 3-8: Comparação entre prótese de zircônia e prótese metalocerâmica.....	30
Figura 3-9: Mecanismo de absorção de luz para materiais não metálicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2011) .....	31
Figura 3-10: Influência do tamanho médio dos poros para diversos índices de refração (KRELL; KLIMKE; HUTZLER, 2009). .....	32
Figura 3-11: Influência do tamanho do poro na transmissão <i>in-line</i> (KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011). .....	32
Figura 3-12: Principais mecanismos da causa de opacidade na zircônia (ZHANG, 2014).....	33
Figura 3-13: Translucidez e opacidade para zircônia nanoestruturada em função do tamanho de grão e espessura da prótese (ZHANG, 2014) .....	34
Figura 3-14: Transmissão total em função do comprimento de onda da luz incidente (faixa visível) para tamanho de grão de 80 nm (ZHANG, 2014) .....	34
Figura 4-1: Exemplo de Árvore de Regressão. ....	36
Figura 4-2: Exemplo de funções logísticas. ....	38

Figura 4-3: Algoritmo 1.....	42
Figura 4-4: Algoritmo 2.....	42
Figura 6-1: Difratoograma para zircônia 3Y SBE em pó.....	48
Figura 6-2: Difratoograma para zircônia 3Y SBE pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.....	49
Figura 6-3: Difratoograma para zircônia 3Y SBE sinterizada em 1500 graus Celsius.....	49
Figura 6-4: Difratoograma para zircônia 3Y SBE após fratura.....	50
Figura 6-5: Difratoograma para zircônia Zpex em pó.....	51
Figura 6-6: Difratoograma para zircônia Zpex pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.....	51
Figura 6-7: Difratoograma para zircônia Zpex sinterizada em 1500 graus Celsius.....	52
Figura 6-8: Difratoograma para zircônia Zpex após fratura.....	52
Figura 6-9: Difratoograma para zircônia Zpex4 pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.....	53
Figura 6-10: Difratoograma para zircônia Zpex4 sinterizada em 1500 graus Celsius.....	53
Figura 6-11: Difratoograma para zircônia Zpex4 após fratura.....	54
Figura 6-12: Difratoograma para zircônia Smile em pó.....	55
Figura 6-13: Difratoograma para zircônia Smile pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.....	55
Figura 6-14: Difratoograma para zircônia Smile sinterizada em 1500 graus Celsius.....	56
Figura 6-15: Difratoograma para zircônia Smile após fratura.....	56
Figura 6-16: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.....	57
Figura 6-17: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.....	58

Figura 6-18: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	58
Figura 6-19: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	59
Figura 6-20: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	60
Figura 6-21: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	60
Figura 6-22: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	61
Figura 6-23: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	61
Figura 6-24: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex4 sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	62
Figura 6-25: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex 4 sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	63
Figura 6-26: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex 4 sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	63

Figura 6-27: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex4 sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	63
Figura 6-28: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	65
Figura 6-29: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	65
Figura 6-30: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	65
Figura 6-31: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura .....	66
Figura 6-32: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1450 graus Celsius. ....	67
Figura 6-33: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1500 graus Celsius. ....	68
Figura 6-34: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1530 graus Celsius. ....	68
Figura 6-35: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1560 graus Celsius. ....	69
Figura 6-36: Variação da transmitância da zircônia 3Y SBE com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.....	71
Figura 6-37: Variação da transmitância da zircônia Zpex com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.....	72

Figura 6-38: Variação da transmitância da zircônia Zpex 4 com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.....	72
Figura 6-39: Variação da transmitância da zircônia Smile com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.....	73
Figura 6-40: Dados de transmitância observados para $\lambda$ fixo em função da Temperatura de sinterização, tipo de zircônia e espessura .....	74
Figura 6-41: Dispersão da densidade obtida para os corpos de prova utilizados no ensaio de transmitância. As cores representam os diferentes grupos de zircônia. ....	75
Figura 6-42: RMSE em função do número de árvores utilizadas. ....	77
Figura 6-43: Resultados ajustados pelo modelo (marcações em asterisco) e observações do experimento (linhas).....	77
Figura 6-44: Valores de transmitância previstos condicionados a densidade média das amostras. ....	78
Figura 6-45: Influência da densidade na transmitância para os diversos grupos.....	79
Figura 6-46: Efeito parcial da temperatura de sinterização para cada um dos tipos de zircônia e com diferentes valores de densidade aparente. ....	80
Figura 6-47: Efeito parcial da espessura da amostra na transmitância com sinterização em 1500 graus Celsius. ....	81
Figura 6-48: Efeito parcial da espessura da amostra na transmitância com sinterização em 1540 graus Celsius. ....	81

## LISTA DE TABELAS

Tabela 5-1: Composição química informada pelo fornecedor com proporções em peso.....	43
Tabela 5-2: Corpos de prova produzidos.....	44
Tabela 5-3: Corpos de prova para flexão em 4 pontos e temperaturas de sinterização em graus Celsius. ....	44
Tabela 6-1: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia 3YSBE.....	59
Tabela 6-2: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Zpex .....	62
Tabela 6-3: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Zpex 4.....	64
Tabela 6-4: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Smile .....	66

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 3-1 .....	25
Equação 3-2 .....	25
Equação 3-3 .....	26
Equação 3-4 .....	26
Equação 3-5 .....	26
Equação 3-6 .....	26
Equação 3-7 .....	27
Equação 3-8 .....	29
Equação 3-9 .....	29
Equação 3-10.....	33
Equação 4-1 .....	35
Equação 4-2 .....	36
Equação 4-3 .....	36
Equação 4-4 .....	37
Equação 4-5 .....	37
Equação 4-6 .....	37
Equação 4-7 .....	38
Equação 4-8 .....	38
Equação 4-9 .....	38
Equação 4-10.....	39

Equação 4-11.....	39
Equação 4-12.....	39
Equação 4-13.....	40
Equação 4-14.....	40
Equação 4-15.....	40
Equação 4-16.....	40
Equação 4-17.....	40
Equação 4-18.....	40
Equação 4-19.....	41
Equação 4-20.....	41
Equação 4-21.....	41
Equação 4-22.....	41
Equação 4-23.....	41
Equação 5-1 .....	45
Equação 5-2 .....	45

## RESUMO

No presente trabalho, quatro tipos de zircônia denominadas comercialmente de 3Y-SBE, Zpex, Zpex 4 e Smile foram utilizadas para analisar a influência da temperatura de sinterização, composição química e densidade aparente na resistência à flexão em 4 pontos e na transmitância. As temperaturas de sinterização utilizadas foram de 1450, 1500, 1530 e 1560 graus Celsius. Os ensaios de transmitância foram realizados com amostras com espessuras de 1,0; 1,3; 1,6 e 2,0 mm. Para avaliar a influência das variáveis citadas foi proposto um modelo de aprendizado estatístico baseado em *Gradient Boosting*. Os resultados mostraram que as temperaturas mais adequadas de sinterização são diferentes entre os tipos de zircônia. A zircônia 3Y-SBE apresentou a maior resistência à flexão e as zircônias Zpex e Zpex 4 não apresentaram diferença estatisticamente significativa para a probabilidade de falha em 63,2%. Para menores temperaturas de sinterização, o aumento da temperatura induz o aumento da transmitância de todos os tipos de zircônia. No entanto, para maiores temperaturas de sinterização, o aumento da temperatura induz o decréscimo da transmitância. A transmitância das zircônias apresenta correlação inversa com a densidade aparente, sendo a zircônia Smile a mais sensível. A transmitância reduz linearmente com a espessura para as zircônias do tipo 3Y-SBE, Zpex e Zpex 4. A zircônia Smile apresenta menor variação na transmitância com as espessuras de 1,2 até 1,8 mm devido à isotropia óptica da fase cúbica.

**Palavras-chave:** Zircônia. Transmitância. Propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

In the following work, four types of zirconia named 3Y-SBE, Zpex, Zpex 4 and Smile were studied to understand the simultaneous impact of sintering temperature, chemical composition and appearance density in flexural strength and transmission. The sintering temperatures were 1450, 1500, 1530 and 1560 degree Celsius. Samples with width 1.0, 1.3, 1.6 and 2.0 mm were used during the transmission tests. In order to evaluate the influence of the variables mentioned, we proposed a statistical learning model based on Gradient Boosting. The results showed that the best sintering temperatures were different among the different types of zirconia. The 3Y-SBE presented the highest flexural strength. Moreover, the difference of the fail probability of 63.2% between Zpex and Zpex 4 is not statistically significant. For lower sintering temperature, the raise of the temperature leads to an increase in transmission. However, for higher temperature sintering, the raise of the temperature leads to a decrease in transmission. In addition, the transmission of all types of zirconia presented an inverse relationship with the appearance density, with zirconia Smile being the most sensitive. Furthermore, we found that the transmission decreases approximately linearly with the sample width for 3Y-SBE, Zpex and Zpex 4. The zirconia Smile presented the lowest transmission decrease when the width was changed from 1.2 up to 1.8 mm due to the optical isotropy of the cubic phase.

**Keywords:** Zirconia. Transmission. Mechanical properties.

## 1 INTRODUÇÃO

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um material cerâmico de caráter primordialmente iônico e amplamente utilizado por diferentes segmentos industriais, desde componentes eletrônicos, ferramentas de corte e médica/odontológica.

Por combinar propriedades mecânicas e biocompatibilidade adequada, a zircônia é empregada em diversas aplicações odontológicas como por exemplo na substituição de ligas metálicas para confecção de próteses metalocerâmicas (DENRY; KELLY, 2008). A zircônia possui qualidade estética, biocompatibilidade e propriedades mecânicas superiores as das ligas metálicas comumente utilizadas (HISBERGUES; VENDEVILLE, 2009). O advento do uso de tecnologias CAD/CAM no setor odontológico no movimento denominado indústria 4.0, tem contribuído para uma maior utilização da zircônia. Suas características mecânicas, durabilidade, biocompatibilidade e estéticas, além de uma maior facilidade de processamento customizado e automatizado para produção de próteses odontológicas, geram pressões industriais e acadêmicas para o aprimoramento contínuo desse material para se tornar aplicável em uma linha cada vez maior de produtos (MIYAZAKI et al., 2009).

Uma característica mecânica da zircônia que merece destaque é a sua capacidade de, após processamento adequado, apresentar tenacidade significativamente superior a maioria dos materiais cerâmicos. Tal característica, decorrente dos mecanismos de tenacificação por transformação de fase, permite que o material seja utilizado em uma gama de serviços antes inviável para materiais cerâmicos e de uso quase que exclusivo dos metais, como por exemplo na confecção de próteses odontológicas (DENRY; KELLY, 2008).

O processo de tenacificação da zircônia é majoritariamente controlado pela adição de outros óxidos metálicos, cuja função é estabilizar na temperatura ambiente determinadas fases de interesse, como por exemplo a fase tetragonal. Comumente, a ítria ( $Y_2O_3$ ) é utilizado para esse propósito. A tenacificação propriamente dita, ocorre quando na ponta de uma trinca submetida a tensão, induz-se a transformação da fase tetragonal metaestabilizada em fase monoclinica. Essa transformação é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 5%, que gera esforços de compressão na ponta da trinca e paralisa/dificulta o processo de propagação, fornecendo a característica de tenacidade desejada para o material (GARVIE; HANNINK. PASCOE, 1975).

Especificamente na área odontológica, esforços são feitos no sentido de melhorar as características estéticas dos materiais sem comprometer suas propriedades mecânicas. No entanto, o equilíbrio entre maiores propriedades mecânicas e maior translucidez para garantir a estética, impõe desafios e restrições no desenvolvimento de novas zircônias para odontologia. Dentre os desenvolvimentos atuais, pode-se ser citar a estabilização da fase cúbica pela adição de um maior percentual de ítria, que inevitavelmente induz a alguma perda das propriedades mecânicas. Nesse sentido, encontra-se hoje zircônias comerciais para odontologia com percentuais de ítria variando de 3 até 5%, influenciando na tenacificação do material.

Outros fatores capazes de influenciar a translucidez e as propriedades mecânicas da zircônia estão ligados à temperatura final de sinterização e seu impacto direto no tamanho dos grãos. A densidade de contornos de grão influencia no espalhamento óptico, opacidade, e desempenho mecânico do material.

As propriedades mecânicas e de translucidez da zircônia são influenciadas por diversos parâmetros, como por exemplo densidade de corpo verde, temperatura de sinterização e composição química. Além disso, não se observa linearidade no comportamento das propriedades com a variação em cada um desses parâmetros. Em função da complexidade das possíveis interações desses parâmetros, torna-se difícil a previsão do comportamento da zircônia com novas composições químicas ou novas curvas de sinterização. Como consequência, o desenvolvimento de novas zircônias que combinem altas propriedades mecânicas e translucidez é um desafio complexo.

No presente trabalho foram empregadas técnicas da área de *statistical/machine learning* para propor modelos estatísticos não paramétricos que aproximam as interações desses parâmetros e fatores de produção. A saber, composição química, temperatura de sinterização, translucidez e resistência a flexão.

O trabalho foi organizado da seguinte forma: no capítulo 2 são apresentados os objetivos do trabalho, no capítulo 3 é apresentada a revisão bibliográfica e os trabalhos relacionados ao tema dessa tese, no capítulo 4 estão apresentados os Materiais e Métodos, no capítulo 5 está apresentada uma revisão e exposição matemática formal do método utilizado, na Seção 6 os Resultados e as Conclusões estão descritas no capítulo 7.

## 2 OBJETIVOS

O trabalho proposto pode ser dividido em três objetivos.

- Avaliar a variação da resistência a flexão em função da temperatura final de sinterização e diferentes composições químicas.
- Relacionar a translucidez do material com a temperatura de sinterização, composição da zircônia e espessura do material para os quatro tipos de zircônia através de uma modelagem não paramétrica.
- Estimar o efeito parcial da variação de temperatura de sinterização e densidade na translucidez da zircônia.

### 3 REVISÃO DE LITERATURA

#### 3.1 ESTRUTURA CRISTALINA E TENACIFICAÇÃO

A zircônia é um material cerâmico amplamente utilizado devido as suas excelentes propriedades mecânicas. Desde a segunda metade do século XX, suas propriedades vêm sendo investigadas, em particular devido aos seus mecanismos de tenacificação. (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975), ao chamar a zircônia de *ceramic steel* em seu artigo seminal, ressalta a importância teórica e prática do mecanismo de tenacificação do material.

Como pode ser visto na Figura 3-1, a zircônia possui três fases plimórficas, monoclinica, tetragonal e cúbica (em ordem crescente de temperatura). A característica de tenacidade superior ao que normalmente é observado em materiais cerâmicos, vem da transformação que ocorre da fase tetragonal para fase monoclinica, sendo essa última é a mais estável na temperatura ambiente. Ao adicionar determinado percentual de óxido dopante, como por exemplo óxido de cério, óxido de ítrio ou óxido de magnésio, é possível induzir uma metaestabilidade na fase tetragonal na temperatura ambiente, obtendo-se a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) (DENRY; KELLY, 2008; SANTOS, 2017).

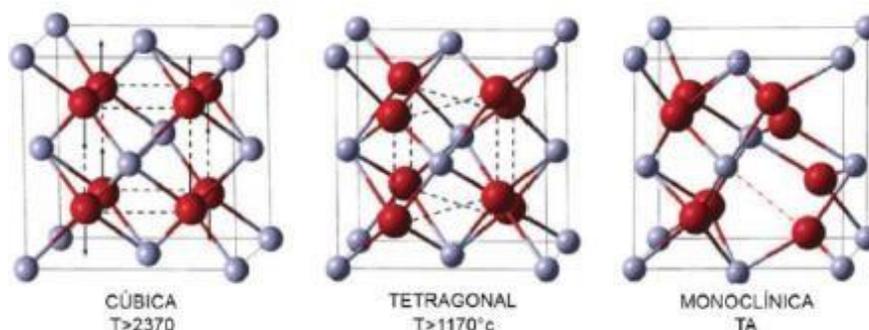


Figura 3-1: Estruturas alotrópicas da zircônia (SANTOS, 2017).

Para o caso da zircônia tenacificada com ítria, percentuais na faixa de 2 a 5% em mol de Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> são suficientes para atingir alto teor de fase tetragonal na temperatura ambiente. Nesse situação, ao atingir o valor crítico para propagação de trinca na extremidade de um defeito, a zircônia tetragonal meta-estabilizada se transforma em fase monoclinica, e essa transformação é acompanhada de um aumento de volume da ordem de 4,5% (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). As forças compressivas geradas no local por essa expansão volumétrica são

responsáveis pelo principal mecanismo de tenacificação observadas no material (DENRY; KELLY, 2008; SANTOS, 2017).

Na Figura 3-2 é possível ver uma ilustração do mecanismo de tenacificação induzido por tensão, onde uma trinca causa a transformação local da fase tetragonal em monoclinica e o esforço compressivo gerado pela expansão volumétrica impede a trinca de continuar sua propagação.

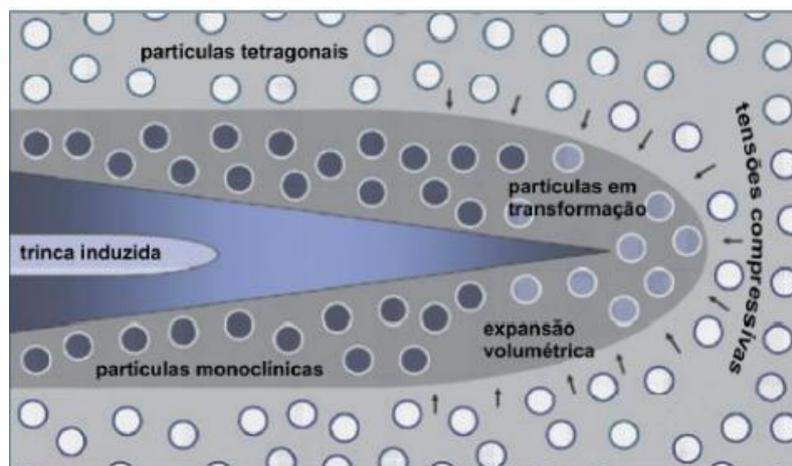


Figura 3-2: Mecanismo de tenacificação induzido por tensão (SANTOS, 2017).

Um outro mecanismo de tenacificação ocorre por conta da formação de microtrincas que surgem após expansão volumétrica local na transformação da fase tetragonal para monoclinica. Nesse caso, a tensão gerada pela expansão volumétrica supera o valor suportado pelo regime elástico do material e microtrincas são geradas no entorno da região transformada. Essas microtrincas servem como defletores e ramificadores de trincas que estão propagando no material (SANTOS, 2017). Uma ilustração desse efeito pode ser visto na Figura 3-3.

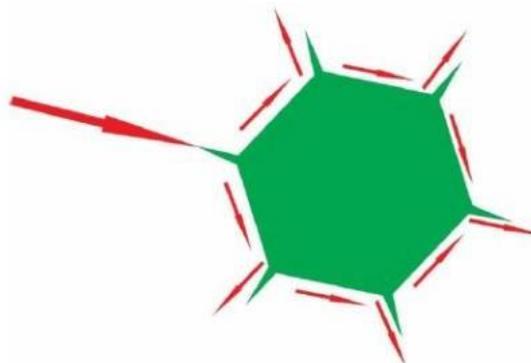


Figura 3-3: Mecanismo de tenacificação por microtrincas (SANTOS, 2017).

Como último mecanismo de tenacificação podemos citar a ausência de restrições impostas pelos grãos vizinhos na superfície que permitem a transformação espontânea no processo de envelhecimento da zircônia TZP e geram tensões compressivas superficiais. Embora diversos

artigos apontem para perda de propriedade mecânica e falha do material (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007), outros apontam para um ganho de propriedade mecânica advindo dessa tensão compressiva gerada na superfície. (SANTOS, 2012) observou aumento da resistência a fratura após degradação, fenômeno similar ao observado por (KOHORST et al., 2012) para Alumina tenacificada com zircônia (ATZ).

Percentuais maiores dos elementos estabilizadores também podem ser adicionados para obter a fase cúbica totalmente estabilizadas na temperatura ambiente, nesse caso a zircônia é classificada como zircônia totalmente estabilizada (TSZ) e não usufrui dos benefícios dos mecanismos de tenacificação observados na zircônia PSZ (DENRY; KELLY, 2008; SANTOS, 2017).

### 3.2 SINTERIZAÇÃO

O propósito dessa seção é rever alguns conceitos básicos de sinterização e de que forma os parâmetros de sinterização afetam a microestrutura dos materiais cerâmico, principalmente no que diz respeito a densificação, tamanho de grão e resistência mecânica.

A sinterização é um processo no qual partículas em contato se tornam um objeto sólido. Durante um processo de sinterização completo, é possível observar as seguintes características de evolução microestrutural: Criação e aumento dos pescoços, diminuição do número de grãos, crescimento do tamanho de grão, grãos convergem para geometria poligonal, redução da energia de superfície e decrescimento da população de poros (GERMAN, 2014). Usualmente, essas características são observadas em quatro etapas fundamentais:

- Formação de contato: Nesse caso a força de ligação principal são forças atômicas dos átomos das partículas em contato;
- Crescimento do pescoço: Por difusão os contatos crescem sem interação com os contatos no entorno;
- Arredondamento dos poros: Estágio intermediário onde os pescoços continuam a crescer e interagem entre si, criando uma rede tubular de vazios;
- Fechamento dos poros: Estágio terminal onde a maior parte dos vazios são eliminados resultando em um número pequeno de poros esféricos isolados.

A Figura 3-4 demonstra esquematicamente cada uma das quatro etapas descritas anteriormente.

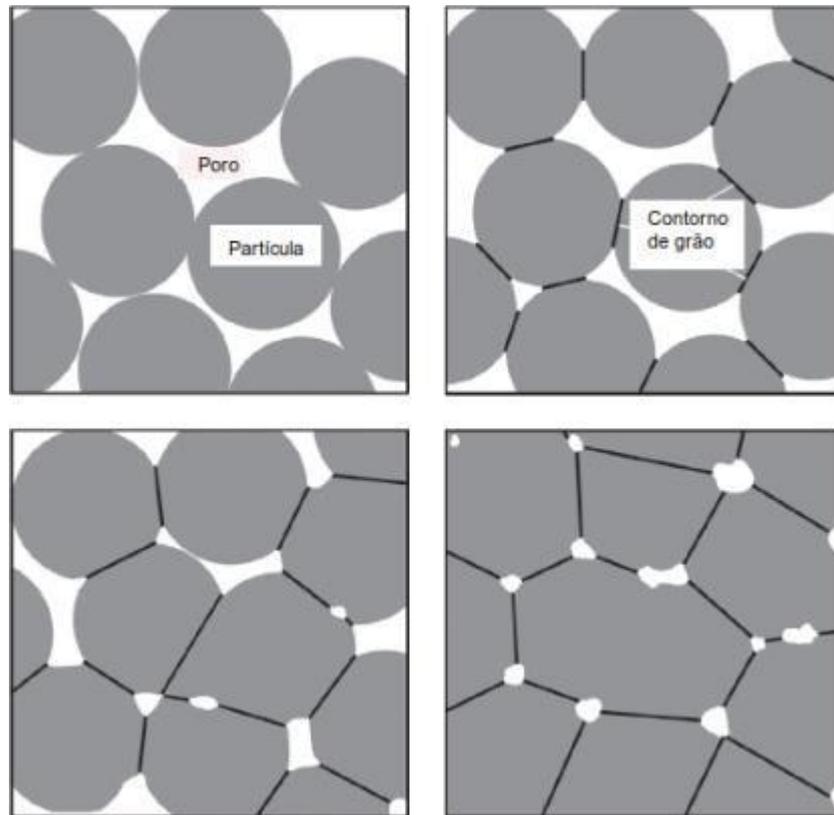


Figura 3-4: Ilustração do processo de sinterização em quatro etapas (GERMAN, 2014).

O interessante do esquema de evolução da microestrutura apresentado na Figura 3-4, é que ele vale inclusive para materiais nanoestruturados, respeitando o fator de escala correspondente, conforme apresentado em Fang e Wang (2010), permitindo que as conclusões observadas na literatura tradicional sejam inferidas para zircônia nanoestruturada. Observando a geometria do pescoço e fração de porosidade, é possível determinar empiricamente em qual dos estágios de sinterização determinado material se encontra. Seguindo German (2014) sabe-se que ao comparar o tamanho do pescoço ( $X$ ), com o diâmetro das partículas ( $D$ ), considera-se que quando:

$$\frac{X}{D} \leq \frac{1}{3} \quad \text{Equação 3-1}$$

então ainda estamos na primeira etapa da sinterização. No momento em que:

$$\frac{1}{3} \leq \frac{X}{D} \leq \frac{1}{2} \quad \text{Equação 3-2}$$

então considera-se que estamos no estágio intermediário de sinterização. O que ocorre nessa etapa é que os poros deixam de ser uma rede conectada que permeia todo o material e

passam a se tornar poros esféricos. Durante a etapa intermediária, à medida que os pescoços crescem, o diâmetro dos poros vai diminuindo e seu comprimento vai aumentando, assim que seu comprimento ( $L$ ) atinge a desigualdade:

$$L \geq \pi D \quad \text{Equação 3-3}$$

então considera-se que os poros já estão conectados em uma rede esférica, caracterizando a mudança para etapa final de sinterização. Usando a fração de porosidade na etapa intermediária como sendo (SLAUGHTER et al., 1997):

$$\epsilon = 1,025 \times \left(\frac{L}{D}\right)^2 \quad \text{Equação 3-4}$$

e fazendo o valor crítico de transição, chega-se na fração de porosidade de 10%. Ou seja, empiricamente aceita-se que foi atingido o estágio final de sinterização caso a densificação tenha atingido ao menos 90%. Nesse ponto sabe-se então que a microestrutura deve ser formada por grãos poligonais, equiaxiais e com diminuição gradativa da porosidade e aumento do tamanho de grão. Considera-se também que todos os poros se encontram isolados em 95% de densificação, enquanto metade dos poros já estão isolados em 92% de densificação (GERMAN, 2014).

Em termos macroestruturais, uma aproximação razoável para identificação da relação entre crescimento do pescoço e diâmetro das partículas é através da relação descrita em Exner et al., (1975):

$$\frac{\delta L}{L_0} = \frac{1}{3,6} \times \left(\frac{X}{D}\right)^2 \quad \text{Equação 3-5}$$

A relação acima é válida para etapa inicial e intermediária de sinterização. Para etapa final utiliza-se a relação também descrita em Exner et al., (1975):

$$\frac{\delta L}{L_0} = 1 - \times \left(\frac{f_G}{f}\right)^{\frac{1}{3}} \quad \text{Equação 3-6}$$

Onde  $f$  e  $f_G$  são as densidades finais e de corpo verde respectivamente. Com a equação anterior, é possível então determinar a partir de uma medida linear após sinterização, o percentual de porosidade do material conhecendo-se a porosidade do corpo verde.

Uma vez que existe uma relação entre tamanho de grão, densificação final e propriedades mecânicas, é importante entender o processo de crescimento de grão nas etapas finais de densificação durante a sinterização. A medida que os vazios diminuem, aumenta-se a área de contato entre os grãos do material e no sentido de reduzir a energia de contorno de grão, estes

começam a crescer. Quanto maior a presença de vazios, menor a força motriz para crescimento do grão, e a difusão ocorre primordialmente no sentido de crescimento de pescoço e diminuição da área de superfície. Quando os vazios diminuem, parte da difusão se concentra em reduzir a energia dos contornos, fazendo com que os grãos cresçam de forma acelerada na última etapa da sinterização (GERMAN, 2014).

A Figura 3-5 mostra a evolução exponencial do tamanho de grão para etapas de densificação acima de 95%.

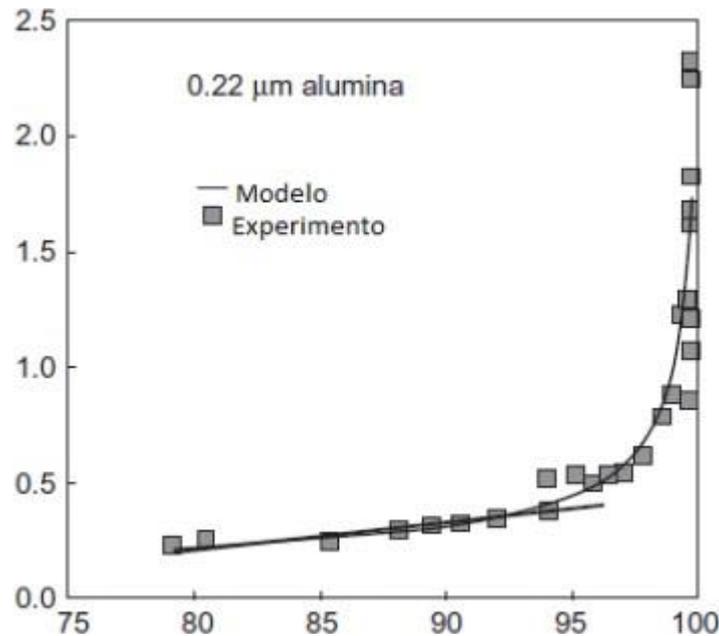


Figura 3-5: Relação entre tamanho de grão e densificação final para Alumina (SUZUKI et al., 1998).

Em termos de geometria, os grãos assumem formato poligonal, equiaxial e a distribuição de seus tamanhos segue uma curva de Weibull, caracterizada pela seguinte distribuição acumulada:

$$F(G) = 1 - \exp\left\{-\beta \left(\frac{G}{G_M}\right)^2\right\} \quad \text{Equação 3-7}$$

Onde  $G$  é a mediana do tamanho de grão (constante de normalização) e  $\beta$  é parâmetro de forma da distribuição. Portanto, a média, mediana e moda da distribuição do tamanho de grão são diferentes. A Figura 3-6 demonstra a distribuição empírica do tamanho de grão após sinterização para diversos tipos de materiais.

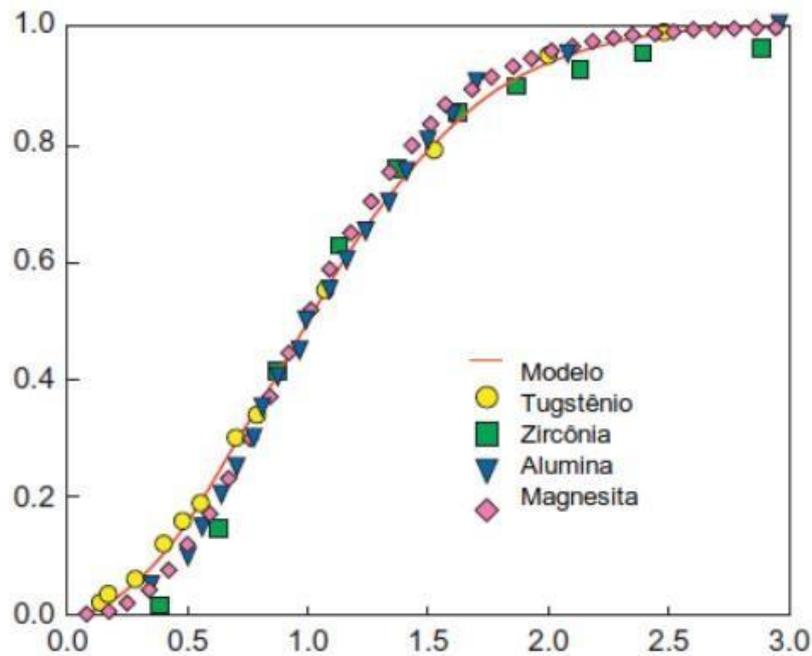


Figura 3-6: Distribuição do tamanho de grão e densificação final (GERMAN, 2014).

De maneira similar ao tamanho de grão, os poros também se adequam a uma distribuição de Weibull. Na Figura 3-7 pode-se observar a distribuição acumulada do tamanho de poros após sinterização de zircônia na temperatura de 1200 graus Celsius.

De acordo com German (2014), duas características microestruturais influenciam significativamente o formato e tamanho dos poros. Caso o número de coordenação dos poros seja alto, ou seja, os poros estão em contatos com muitos grãos, e o número de coordenação das partículas é baixo, então durante a sinterização haverá uma tendência de crescimento de grão e aumento do tamanho dos poros. Caso o número de coordenação dos poros seja baixo, e o número de coordenação das partículas seja alto, então a tendência de densificação é maior, levando a uma diminuição do tamanho dos poros.

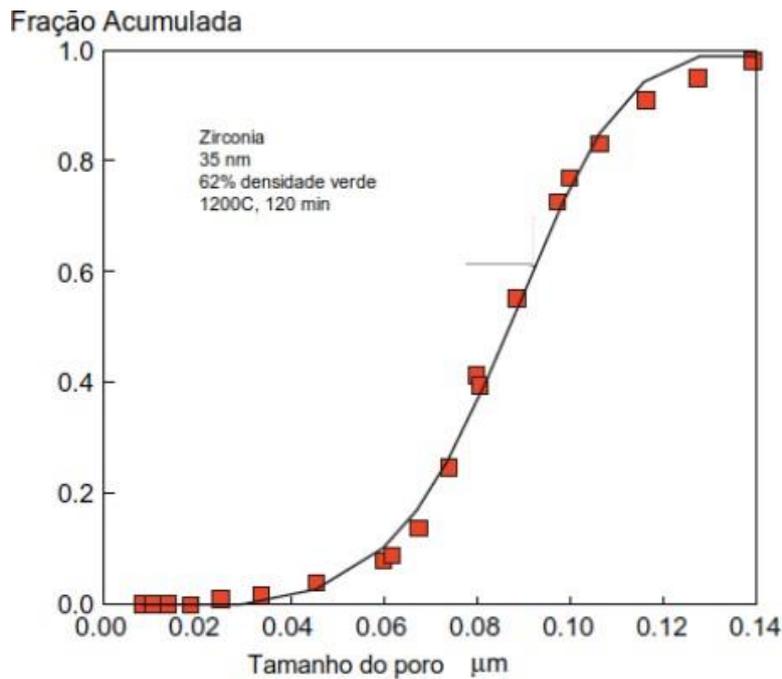


Figura 3-7: Distribuição do tamanho dos poros e densificação final (GERMAN, 2014).

Em termos de cinética de reação, é importante notar que o processo de sinterização é termicamente ativado uma vez que é governado por processos de difusão durante cada uma de suas etapas. De uma maneira geral, três mecanismos de difusão dominam o processo de sinterização, sendo eles difusão de superfície, difusão volumétrica e difusão no contorno de grão. Naturalmente, por ser um processo termoativado, podemos relacionar uma medida de difusão arbitrária com a equação de Arrhenius através da seguinte fórmula:

$$Y^n = \frac{C}{T} \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad \text{Equação 3-8}$$

onde  $C$  é uma constante geométrica,  $n$  é um expoente apropriado relacionado com o tempo,  $T$  a temperatura,  $Q$  a energia de ativação e  $R$  a constante dos gases. Como o segundo termo domina a equação, podemos tomar o logaritmo de ambos os lados e escrever:

$$\ln Y = \ln A - \left(\frac{Q}{nR}\right) \times \frac{1}{T} \quad \text{Equação 3-9}$$

onde  $A$  é uma constante dada por  $C/nT$ . Dessa forma é possível mensurar qualquer medida de interesse geométrico, como retração, tamanho do pescoço ou densificação sendo uma reta quando plotada em relação ao inverso da temperatura de sinterização.

Outros fatores que afetam a cinética de sinterização são o tempo, taxa de aquecimento, tamanho de partículas e densidade do corpo verde.

### 3.3 PROPRIEDADES ÓPTICAS

Se tratando especificamente da indústria odontológica, diversas características fazem com que a zircônia seja um material amplamente utilizado para confecção de próteses dentárias. Dentre esses aspectos podemos citar as propriedades mecânicas advindas da tenacificação, biocompatibilidade do material e propriedades estéticas (DENRY; KELLY, 2008). Em relação as propriedades estéticas, destacam-se suas propriedades ópticas, que apesar de ser significativamente melhores do que a das próteses metalocerâmicas (veja uma comparação na Figura 3-8), ainda assim se distanciam do dente natural.

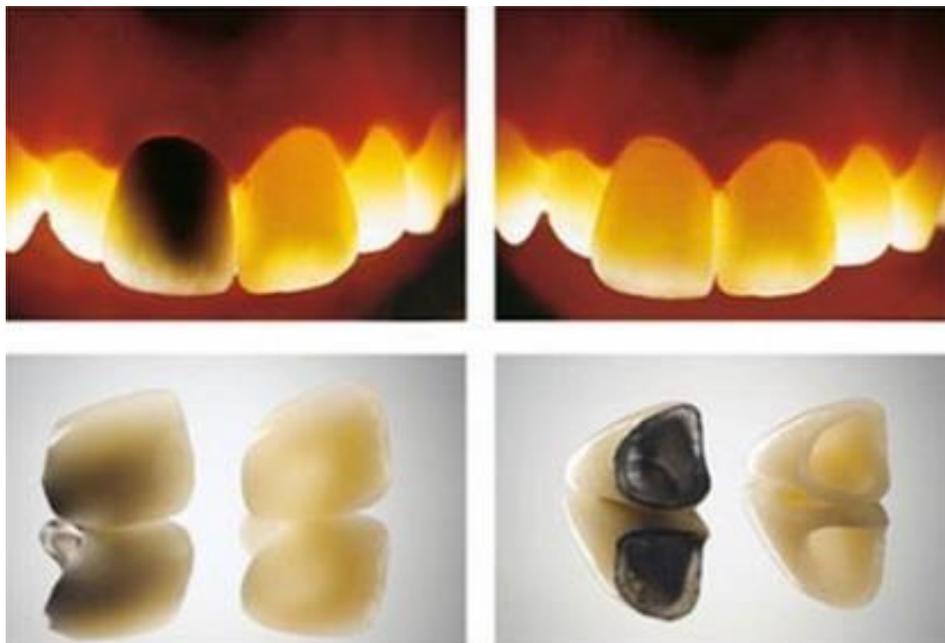


Figura 3-8: Comparação entre prótese de zircônia e prótese metalocerâmica.

Sua aparência opaca, faz com que a prótese tenha que ser reduzida, afim de existir espaço suficiente para um recobrimento com outro tipo de material, como por exemplo cerâmicas feldspáticas, que são responsáveis pela aparência natural do dente (MIYA-ZAKI et al., 2009). Como o material de recobrimento em geral não possuem as propriedades mecânicas desejadas e incluem etapas extras no processo de manufatura, esforços são empenhados no sentido de melhorar a translucidez da zircônia, evitando assim a necessidade do uso de materiais complementares e aprimorando o processo produtivo nos laboratórios de prótese.

Para entender as propriedades ópticas da zircônia, primeiramente é importante verificar o processo pelo qual ocorre absorção de luz. Absorção ocorre quando um fóton transmite seu momentum e energia para a banda de valência de um elétron. Esse é excitado, atravessa o gap

da banda de valência e entra na banda de condução. Para que esse processo ocorra, a energia cedida deve ser superior ao gap da banda de valência. Esse processo está ilustrado na Figura 3-9. Para a zircônia, esse valor está entre 5,2 e 6 eV. No entanto, a luz visível possui uma energia máxima de 3,1 eV. Conclui-se portanto, que o processo de opacidade da zircônia está atrelado ao fenômeno de espalhamento da luz e não de absorção (ZHANG, 2014).

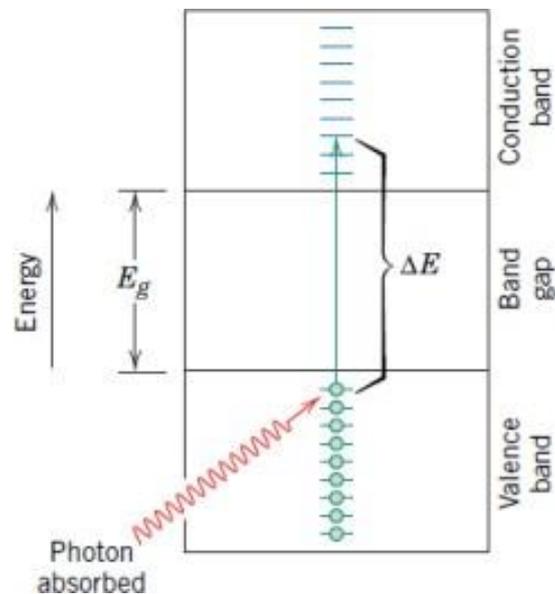


Figura 3-9: Mecanismo de absorção de luz para materiais não metálicos (CALLISTER; RETHWISCH, 2011).

Zhang (2014) cita os principais mecanismos pelos quais ocorre espalhamento de luz na zircônia, dando seu caráter de opacidade. Primeiramente sabe-se que a adição de aditivos como alumina durante a sinterização, que possui índice de refração diferente da zircônia (2,21 e 1,76 respectivamente), colabora significativamente para a perda de translucidez. A presença de vacâncias de oxigênio e descontinuidades da rede cristalina introduzida por impurezas também afetam a translucidez de materiais cerâmicos (KRELL; KLIMKE; HUTZLER, 2009).

Além desses efeitos, Zhang (2014) aponta que poros entre 200 e 400 nm podem reduzir a translucidez do material mesmo que sua presença seja da ordem de 0,05%. Hulst (1957) afirma que mesmo uma fração muito pequena de porosidade (0,01%) com tamanhos de poros na faixa de 100 nm são suficientes para reduzir a translucidez de materiais cerâmicos em até 50%. A Figura 3-10 demonstra a influência do tamanho do poro para proporção de 0,01% para diferentes índices de refração.

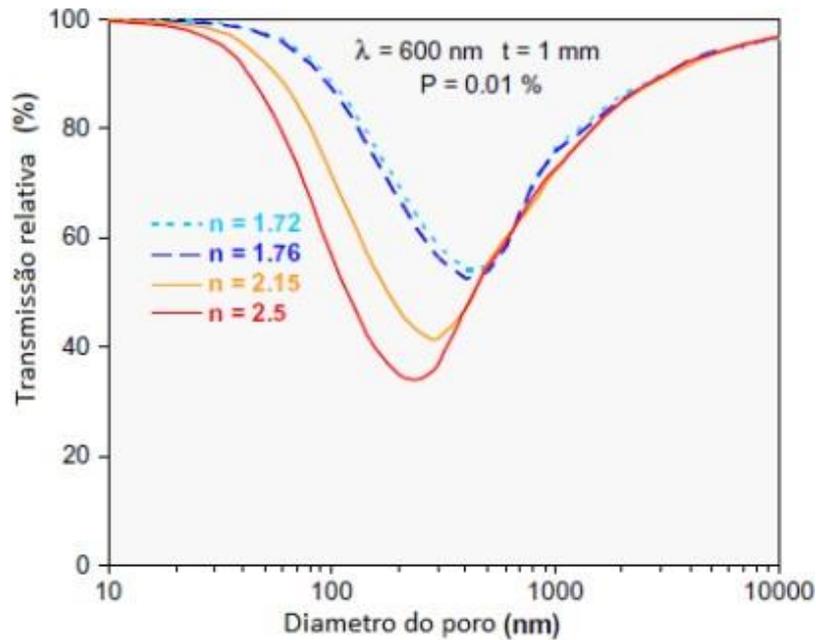


Figura 3-10: Influência do tamanho médio dos poros para diversos índices de refração (KRELL; KLIMKE; HUTZLER, 2009).

Na Figura 3-11} mostrada em Klimke et al. (2011), é possível verificar a influência do tamanho médio dos poros para diferentes graus de porosidade na zircônia.

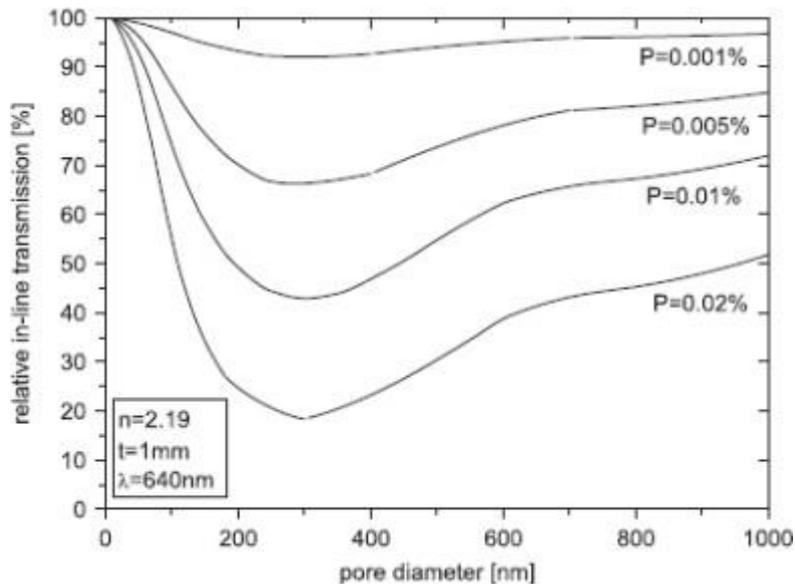


Figura 3-11: Influência do tamanho do poro na transmissão *in-line* (KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011).

Como outro fator que influencia a translucidez, temos a característica anisotrópica do índice de refração da zircônia. Para diferentes orientações cristalográficas, a zircônia tetragonal apresenta índices de refração distintos, portanto, ao passar de um grão adjacente para o outro, observa-se espalhamento nos contornos de grão (ZHANG, 2014; ALANIZ et al., 2009). Os principais fenômenos estão ilustrados na Figura 3-12.

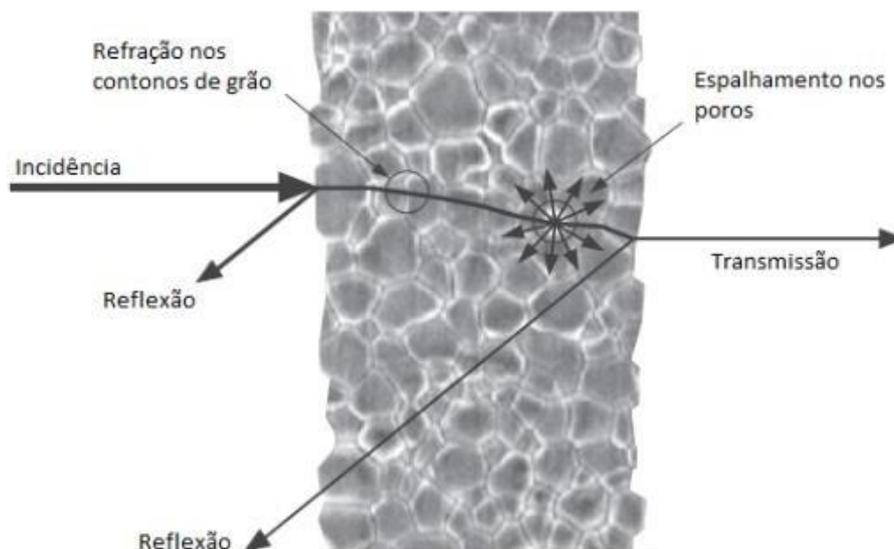


Figura 3-12: Principais mecanismos da causa de opacidade na zircônia (ZHANG, 2014).

Tradicionalmente, espera-se que com aumento do tamanho de grão, aumenta-se a translucidez da zircônia, uma vez que essa estratégia diminuiria a superfície total de contornos de grão e menos refração ocorreria devido a anisotropia da fase tetragonal (SANTOS, 2017). Curiosamente, caso o fenômeno de espalhamento esteja ocorrendo em uma partícula substancialmente menor que o comprimento de onda da luz incidente, é possível observar uma relação inversa entre transmitância e tamanho de grão (KRELL; KLIMKE; HUTZLER, 2009). Esse fenômeno é modelado empiricamente para equação de Rayleigh e é perfeitamente ajustado para alumina (APETZ; BRUGGEN, 2003). Vale ressaltar que para o modelo de Rayleigh ser corretamente aplicado, é necessário respeitar que:

$$\frac{2\pi r}{\lambda} < 1 \quad \text{Equação 3-10}$$

onde  $\lambda$  é o comprimento de onda da luz incidente e  $r$  é o raio médio das partículas espalhadas randomicamente responsáveis pelo espalhamento. No nosso caso, os contornos de grão são aproximados por formas esféricas.

Tal hipótese faz com que a equação de Rayleigh seja válida apenas para zircônia nanoestruturada, com tamanhos de grão de até 80 nm (ZHANG, 2014), portanto o modelo não é válido para zircônias convencionais 3Y-TZP que normalmente possuem tamanho de grão em torno de 600 nm (KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011; SANTOS, 2017).

Zhang (2014), aplicou o modelo de Rayleigh para zircônia 3Y-TZP possibilitando gerar uma linha simulada que relaciona translucidez, tamanho de grão e espessura da prótese. Essa relação está apresentada na Figura 3-13. Além disso, foi possível verificar que os dados

reais se distanciam ligeiramente das simulações conforme pode ser visto na Figura 3-14, sugerindo que, ao contrário da alumina, o modelo de Rayleigh pode não ser o mais adequado para zircônia tetragonal nanoestruturada.

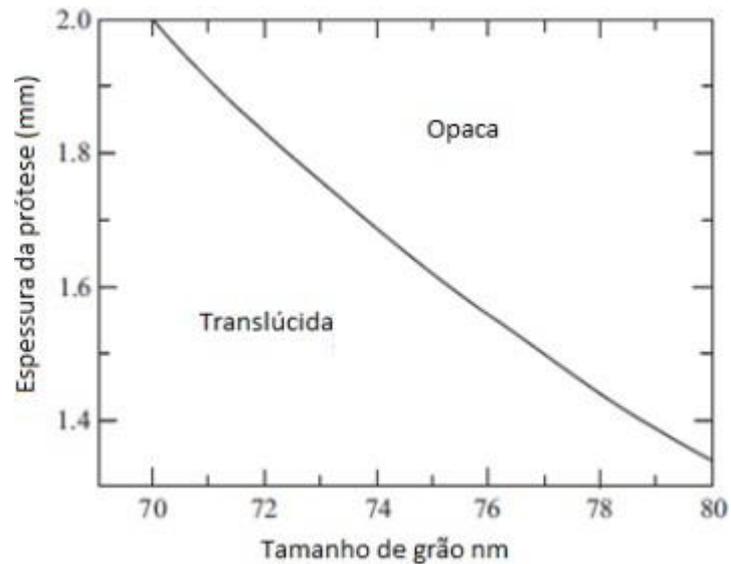


Figura 3-13: Translucidez e opacidade para zircônia nanoestruturada em função do tamanho de grão e espessura da prótese (ZHANG, 2014).

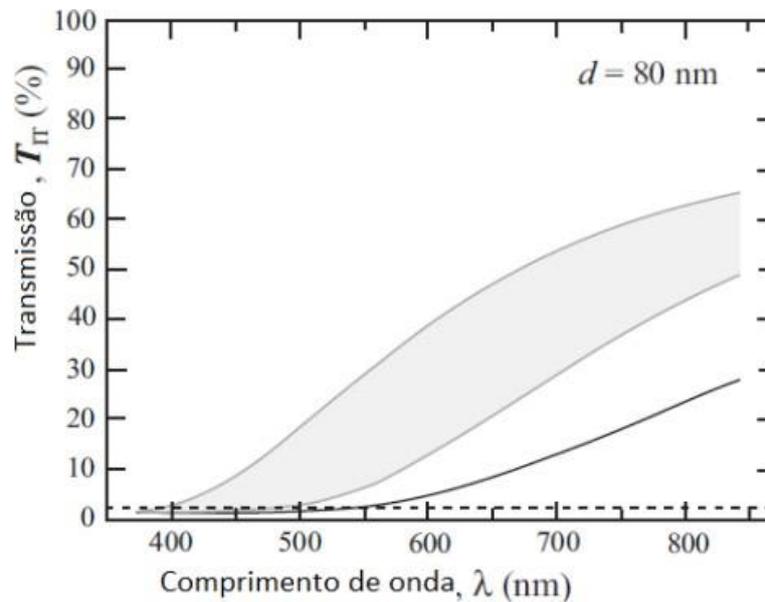


Figura 3-14: Transmissão total em função do comprimento de onda da luz incidente (faixa visível) para tamanho de grão de 80 nm (ZHANG, 2014).

## 4 MODELAGEM

Na área de aprendizado estatístico, métodos em árvore vem sendo usados de maneira bem sucedida para estimar funções altamente não lineares e para modelos de previsão. Dentre as possíveis aplicações destacam-se trabalhos na área de genoma humano, biologia, epidemiologia, engenharias, economia dentre outros (FRIEDMAN; HASTIE; TIBSHIRANI, 2001).

Recentemente na área de Ciência dos Materiais, alguns trabalhos utilizaram modelos em árvore para tentar modelar o impacto da topografia de superfície na interação entre material e célula. Motivado pelo grande sucesso desses modelos nas mais diversas áreas, iremos utilizar algumas técnicas no contexto de regressão para interpretar as principais variáveis que afetam a translucidez da zircônia.

Nesse capítulo vamos explorar o desenvolvimento teórico de modelos em árvore aplicados na ciência de dados em geral. O capítulo está organizada da seguinte forma: primeiramente vamos apresentar o modelo de árvores de classificação e regressão (CART) desenvolvido nos anos 80. Posteriormente será desenvolvida a metodologia de *Gradient Boosting* (FRIEDMAN, 2001), e por fim mostrado como o modelo BooST (FONSECA et al., 2018) baseado em *Gradient Boosting* pode ser usado para aproximação de efeitos parciais, que é um dos objetivos desse trabalho.

### 4.1 ÁRVORES DE REGRESSÃO

Uma árvore de regressão é um modelo não paramétrico que aproxima uma função não linear usando um particionamento sequencial do espaço de variáveis explicativas. Uma representação visual de um modelo CART em um problema de regressão está apresentado na Figura 4-1.

Mais formalmente, seja  $x = \{x_1, \dots, x_m\}'$  um conjunto de  $m$  variáveis explicativas para a resposta  $y$ . A relação entre  $y$  e  $x$  é um mapeamento da função desconhecida  $f$  tal que:

$$y \approx f(x) + \varepsilon \quad \text{Equação 4-1}$$

onde  $\varepsilon$  é um erro com média zero, ortogonal a  $x$ . Seguindo a notação de (ROSA; VEIGA; MEDEIROS, 2008), um modelo de regressão com  $T$  nós terminais, é um particionamento recursivo que aproxima  $f$  por uma função não linear  $H(\cdot, \psi)$ , onde  $\psi$  é um vetor de parâmetros que caracteriza cada uma das sub-regiões.

Em um modelo de árvore de regressão convencional,  $H(\cdot, \psi)$  é uma função constantes por partes, com  $T$  regiões ortonormais. Cada sub-região representa um nó terminal, que são definidas por  $T_j(\theta_j), j=1, \dots, T$ . O parâmetro  $\theta_j$  caracteriza cada região de tal forma que:

$$f(x) = \sum_{j=1}^T \beta_j I_j(x; \theta_j) \quad \text{Equação 4-2}$$

onde  $I_j(x; \theta_j)$  é a função indicadora tal que:

$$I_j(x; \theta_j) = \begin{cases} 1 & \text{se } x \in k_j(\theta_j) \\ 0 & \text{caso contrário} \end{cases} \quad \text{Equação 4-3}$$

Na Figura 4-1, está exposto um exemplo utilizando a base de dados *mtcars* disponível no software R, onde estamos usando as variáveis explicativas *hp* e *wt* para prever a variável *mpg*. As variáveis representam potência, peso e consumo de combustível para diferentes motores. Intuitivamente podemos esperar que quanto maior a potência e peso do motor, maior será seu consumo de combustível. O que de fato é previsto pelo modelo.

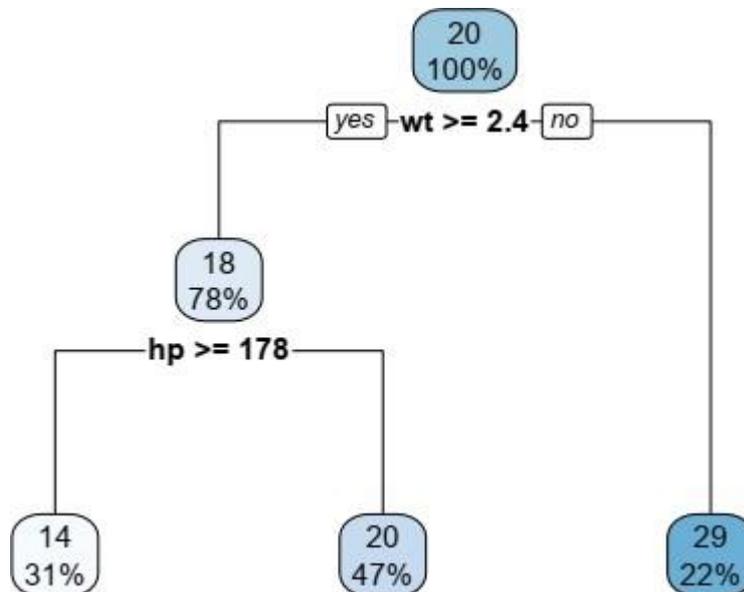


Figura 4-1: Exemplo de Árvore de Regressão.

Para ajustar um modelo CART, é necessário minimizar a seguinte função de risco empírico:

$$\min \sum_{t=1}^T \sum_{i \in R_t} (y_i - \hat{y}_t)^2 \quad \text{Equação 4-4}$$

o que normalmente é um problema impossível de ser resolvido. Portanto, algoritmos *greedy* são comumente utilizados (FRIEDMAN; HASTIE; TIBSHIRANI, 2001).

Embora uma árvore com um grande número de partições seja um bom previsor para amostras, ao generalizar o resultado podemos sofrer com o problema de *overfitting*. Para obter árvores com menos variância nos erros de previsão, costuma-se usar o procedimento denominado “poda da árvore” ou *prunning*.

Mais formalmente, a Equação 4-4 é modificada para incorporar um fator de penalização por complexidade. Teremos então que:

$$\min \sum_{t=1}^T \sum_{i \in R_t} (y_i - \hat{y}_t)^2 + \alpha T \quad \text{Equação 4-5}$$

onde  $T$  é o número de nós terminais e  $\alpha$  é o parâmetro de penalização.

## 4.2 ÁRVORES SUAVES

Para introduzir suavidade nas árvores de regressão, Rosa, Veiga e Medeiros propuseram substituir a função indicadora nos nós das árvores por funções logísticas da seguinte forma:

$$H(x; \gamma, c, s) = \frac{1}{1 + e^{-\gamma(x_s - c)}} \quad \text{Equação 4-6}$$

onde  $\gamma$  representa a suavidade da transição,  $c$  representa o parâmetro de centralização tal como na árvore convencional e  $s \in \{1, \dots, m\}$  representa o índice da variável explicativa utilizada para avaliar a função logística.

Na Figura 4-2, podemos ver o gráfico da função logística para diversos tipos de suavidade. Quanto maior o valor do parâmetro  $\gamma$ , mais a função logística se aproxima da função indicadora.

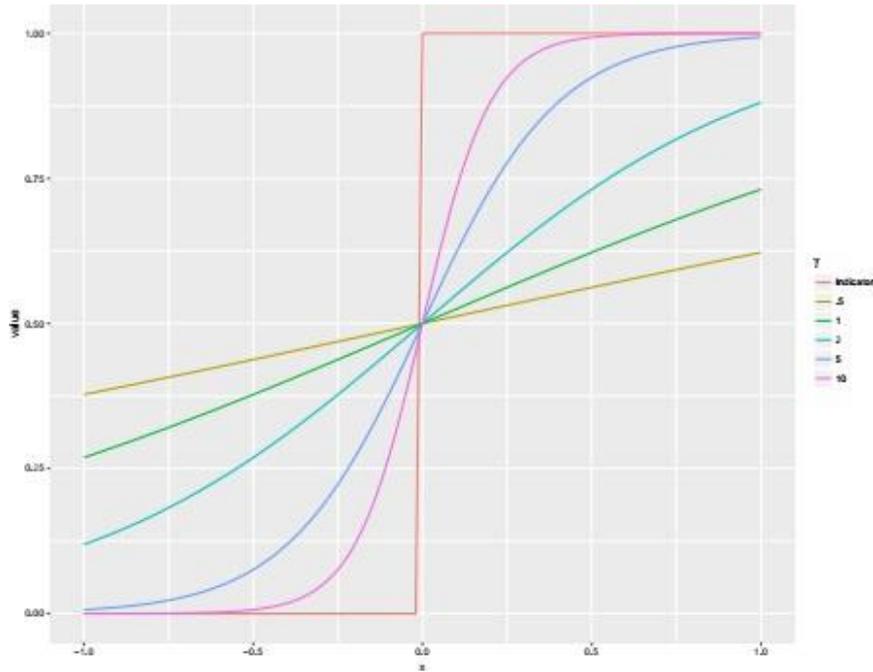


Figura 4-2: Exemplo de funções logísticas.

Para o caso de uma árvore de regressão formada apenas por função logística, teremos que o valor de previsão será dado por:

$$f(x, \{\theta\}_1^T) = \sum_{j=1}^T \beta_j H_j(x; \theta_j) \quad \text{Equação 4-7}$$

onde  $H(\cdot)$  é um produtório de funções logísticas definidas anteriormente. É interessante notar que  $\sum_{j=0}^{K-1} H_j(x_j; \theta_j) = 1$ . Portanto, diferentemente de uma árvore convencional onde cada observação pertence a um único nó terminal, no caso das árvores suaves temos uma interpretação probabilística, onde uma observação pertence a mais de um nó terminal com pesos distintos.

Seguindo Fonseca et al. (2018), podemos calcular a derivada de uma analítica de uma árvore suave em relação a uma variável  $x_i$  específica. Primeiro veja que a derivada de uma função logística é dada por:

$$\frac{\partial L(x_i; s, c, \gamma)}{\partial x_{s,i}} = \gamma L(x_i; s, c, \gamma) [1 - L(x_i; s, c, \gamma)] \quad \text{Equação 4-8}$$

$$\frac{\partial L(x_i; s, c, \gamma)}{\partial x_{r,i}} = 0, \quad r \neq s \quad \text{Equação 4-9}$$

Aplicando a regra da cadeia iterativamente em (4.7), teremos que:

$$\frac{\partial y_i}{\partial x_{i,s}} = \sum_{k=0}^{K-1} \beta_k \frac{\delta H(x_i; \theta_k)}{\delta x_{s,i}} \quad \text{Equação 4-10}$$

onde  $\frac{\delta H(x_i; \theta_k)}{\delta x_{s,i}}$  é a derivada do produto de funções logísticas com respeito a  $x_{s,i}$ .

### 4.3 GRADIENT BOOSTING

*Gradient Boosting* é um método da literatura de aprendizado estatístico amplamente utilizado para estimação não paramétrica de funções não lineares. A ideia do método é baseada na aproximação da função desconhecida por uma combinação linear de funções mais simples, denominadas *base learners*. A construção de cada *base learner* é feita sequencialmente, onde normalmente árvores de regressão são utilizadas (FRIEDMAN, 2001; FRIEDMAN; HASTIE; TIBSHIRANI, 2001).

Para definir o modelo formalmente, vamos seguir Zhang e Yu et al. (2005). Seja  $F = \{F: R^p \rightarrow R\}$  o conjunto de funções tomando valores nos reais. O objetivo é encontrar  $F^*$  tal que:

$$F^* = \arg \min \zeta(F)$$

onde  $\zeta$  é uma função convexa no termo  $F$ .

Nesse trabalho temos o objetivo de relacionar variáveis observáveis com uma variável dependente. Portanto, encontrar  $F^*$  define um problema de regressão. Podemos então proceder como em Friedman (2001), definindo a seguinte forma para  $\zeta(F)$ :

$$\zeta(F) = E_{y,x}[L(y, F(x))] \quad \text{Equação 4-11}$$

onde  $E_{y,x}$  é a esperança sob a distribuição conjunta de  $(y,x)$  e  $L$  é uma função de perda convexa no segundo no termo, no nosso caso o mínimos quadrados.

Podemos reescrever o problema da seguinte forma:

$$F^* = \arg \min E_{y,x}[L(y, F(x))] \quad \text{Equação 4-12}$$

Além disso, como temos dados finitos, a função Risco definida em (4.11) precisa ser substituída pelo risco empírico  $R_F$  dado por:

$$R_F(y, x) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N L(F(x_i), y_i) \quad \text{Equação 4-13}$$

onde a função  $F$  é restrita a uma expansão aditiva da forma:

$$F(x; \{\rho_m; \theta_m\}_{m=1}^M) = \sum_{m=1}^M \rho_m h(x; \theta_m) \quad \text{Equação 4-14}$$

onde cada função  $h$  é um *base learner* conforme comentado no início da seção. Em nosso caso, cada *base learner* será uma árvore suave conforme descrito em (4.7), e  $\theta$  é um conjunto finito de parâmetros que caracteriza cada uma das árvores suaves. Em termos de funções, cada *base learner* pode ser visto como uma direção que minimiza (4.12) em um espaço funcional, portanto, o método de *gradient boosting* pode ser considerado como um gradiente descendente funcional (MASON et al., 2000).

Para encontrar explicitamente a função  $F$  que minimiza (4.13), será seguido o mesmo algoritmo proposto em Friedman (2001). O algoritmo Gradiente Descendente é baseado na ideia de *steepest-descent*, onde a cada iteração tomamos uma descida em na direção de decréscimo da função de perda  $\zeta$ .

Assumindo que o modelo foi calculado até a iteração  $m-1$ , o gradiente na  $m$ -ésima iteração é calculado como

$$u_m(x) = \left. \frac{\delta E_{x,y}[L(y, F(x))]}{\delta F(x)} \right|_{F=F_{m-1}} \quad \text{Equação 4-15}$$

assumindo as condições de regularidade necessárias (FRIEDMAN, 2001) teremos que

$$u_m(x) = \left. \frac{\delta R_F(y, x)}{\delta F(x)} \right|_{F=F_{m-1}} \quad \text{Equação 4-16}$$

onde

$$F_{m-1}(x) = \sum_{i=0}^{m-1} \rho_i h_i(x) \quad \text{Equação 4-17}$$

De posse do gradiente, podemos seguir um procedimento em duas etapas para estimar o gradiente e o tamanho do passo na direção do *base learner*. Primeiro calculamos

$$\theta_m = \arg \min \sum_{i=1}^N (-u_m(x_i) - h(x_i; \theta))^2 \quad \text{Equação 4-18}$$

e depois calculamos o tamanho do passo na direção  $-u_m$  resolvendo:

$$\rho_m = \arg \min \sum_{i=1}^N L(y_i, F_{m-1}(x_i) + \rho h(x_i; \theta_m)) \quad \text{Equação 4-19}$$

Finalmente, o modelo e previsão no  $m$ -ésimo passo são dados por:

$$F_m(x) = F_{m-1}(x) + \rho_m h(x, \theta_m) \quad \text{Equação 4-20}$$

e a previsão final do modelo (após  $M$  iterações) será dado por:

$$\hat{y} = F_M(x_i) = f_0 + \sum_{m=1}^M \rho_m h(x_i, \theta_m) \quad \text{Equação 4-21}$$

onde  $M$  é o total de *base learners* e  $f_0$  é uma estimativa inicial (podendo ser zero ou a média incondicional dos dados). Outra característica do modelo é a adição do fator de *shrinkage* denominado  $\nu$  em (4.20). Nesse caso, a equação de atualização do modelo e previsão são dadas por:

$$F_m(x) = F_{m-1}(x) + \nu \rho_m h(x, \theta_m) \quad \text{Equação 4-22}$$

$$\hat{y} = F_M(x_i) = f_0 + \sum_{m=1}^M \nu \rho_m h(x_i, \theta_m) \quad \text{Equação 4-23}$$

Vale ressaltar que o parâmetro  $\nu$  não é utilizado na estimação em (4.18) e (4.19). No entanto, resultados teóricos e empíricos ressaltam a importância desse parâmetro para convergência empírica e teórica do algoritmo (ZHANG; YU et al., 2005).

#### 4.4 ALGORITMO

Nessa seção estão apresentados os algoritmos utilizados para a modelagem. No Algoritmo 1 (Figura 4-3) está exposto o método utilizado para crescer cada uma das árvores suaves utilizadas como *base learner*.

No Algoritmo 2 (Figura 4-4) está o pseudocódigo para o método geral de *gradient boosting* com árvores suaves denominado BooST (FONSECA et al., 2018).

---

**Algorithm 1:** Árvore com transição suave

---

**Data:**  $\{x_i\}_{i=1}^N, \{y_i\}_{i=1}^N$   
**input :**  $\eta = 0, J =, T =,$  and  $K =$  number of regions (terminal nodes)  
**output:**  $\{\beta_k\}_{k \in T}, \{\theta_k\}_{k \in T}, \{\hat{y}_i\}_{i=1}^N$   
**while**  $\eta < K$  **do**  
  **if**  $\eta = 0$  **then**  
    Encontre o índice da melhor variável para *split*,  $s_0$ , e valor do *split*  $c_0$ ;  
    Compute  $L(x_i, s_0; \gamma_0, c_0)$ ;  
    Compute  $H_{JK}(x_i; \theta_k)$ , até  $k = 1, 2$ ;  
    Compute  $\beta_k$ , até  $k = 1, 2$ ;  
    Defina  $J = \{0\}$  e  $T = \{1, 2\}$ ;  
  **else**  
    Encontre o melhor nó para o *split*,  $j \in T$ , o índice da melhor variável para o *split*,  $s_j$ , o parâmetro de suavidade,  $\gamma_j$ , e valor do *split*  $c_j$  (parâmetro de localização da transição);  
    Compute  $L(x_i, s_j; \gamma_j, c_j), H_{JK}(x_i; \theta_k)$ , até  $k = 2j + 1, 2j + 2$ ;  
    Compute  $\beta_k$ , , até  $k = 2j + 1, 2j + 2$ ;  
    Atualize  $J$  e  $T$ ;  
  **end**  
  Atualize  $\eta = \eta + 1$ ;  
**end**

---

Figura 4-3: Algoritmo 1.

---

**Algorithm 2:** BooST

---

inicialização  $\phi_{i0} = \bar{y} := \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N y_i$ ;  
**for**  $m=1, \dots, M$  **do**  
  Defina  $u_{im} = y_i - \phi_{im-1}$ ;  
  Ajuste uma árvore suave em  $u_{im}$ ,  $\hat{u}_{im} = \sum_{k \in T_m} \hat{\beta}_{km} H_{J_m k}(x_i; \hat{\theta}_{km})$ ;  
  Defina  $\rho_m = \arg \min_{\rho} \sum_{i=1}^N [u_{im} - \rho \hat{u}_{im}]^2$ ;  
  Atualize  $\phi_{im} = \phi_{im-1} + \nu \rho_m \hat{u}_{im}$ ;  
**end**

---

Figura 4-4: Algoritmo 2.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

### 5.1 MATERIAIS

Como matéria prima para produção dos corpos de prova foram utilizados os pós de zircônias TZ-3YSBE, Zpex, Zpex4 e Zpex Smile fornecidos pela empresa TOSOH – Japão.

Na Tabela 5-1 pode-se verificar a composição informada pelo fornecedor para cada um dos materiais.

Tabela 5-1: Composição química informada pelo fornecedor com proporções em peso.

TIPO	Zr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
3YSBE	94,72	0,05	5,2	<0,02	<0,01
Zpex	94,72	0,05	5,2	<0,02	<0,01
Zpex4	92,962	0,048	6,96	<0,02	<0,01
Smile	90,62	0,05	9,3	<0,02	<0,01

### 5.2 COMPACTAÇÃO E SINTERIZAÇÃO

Após o recebimento da matéria prima, os corpos de prova foram compactados e pré-sinterizados na empresa ProtMat Materiais Avançados em Juiz de Fora – MG. As taxas de aquecimento e resfriamento utilizadas nas etapas de pré-sinterização foram realizadas considerando as especificações da TOSOH – Japão.

Os corpos de prova sinterizados foram preparados após pré-sinterização em 1000 graus Celsius com lixa 1200 e imersos em ultrassom com álcool isopropílico. A secagem foi realizada em estufa a 60 graus Celsius. Posteriormente, os corpos de prova foram sinterizados de acordo com a especificação da Tabela 5-3. Não foi realizado polimento dos corpos de prova após sinterização.

Após o preparo dos corpos de prova, as sinterizações foram realizadas nas instalações do Instituto Militar de Engenharia, Laboratório de Ensaios Mecânicos utilizando o equipamento NBC 1700C Nobody Materials Science and Technology Co – China. Todos os corpos de prova foram sinterizados com a mesma taxa de aquecimento de 10 graus Celsius por minuto e patamar

de sinterização final de 120 minutos. As temperaturas de sinterização final foram 1450, 1500, 1530 e 1560 graus Celsius.

Afim de investigar o impacto nas propriedades ópticas e mecânicas, diferentes temperaturas de sinterização final foram utilizadas. Mostra-se na Tabela 5-2 as quantidades de corpos de prova preparados para cada tipo de zircônia e para cada tipo de ensaio.

Tabela 5-2: Corpos de prova produzidos.

TIPO	Flexão	Transmitância	DRX
3YSBE	80	16	3
Zpex	80	16	3
Zpex4	80	16	3
Smile	80	16	3

### 5.3 FLEXÃO EM 4 PONTOS

Para os ensaios de flexão foi utilizada a norma ASTM C 1161-08, as dimensões de cada corpo de prova foram de 25 x 2 x 2,5mm. Os ensaios foram realizados no Laboratório de ensaios mecânicos do Instituto Militar de Engenharia utilizando o equipamento EMIC DL-10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA). A taxa de carregamento utilizada foi de 0,2 mm/min e célula de carga de 1.000 N.

Tabela 5-3: Corpos de prova para flexão em 4 pontos e temperaturas de sinterização em graus Celsius.

TIPO	1450	1500	1530	1560
3YSBE	20	20	20	20
Zpex	20	20	20	20
Zpex4	20	20	20	20
Smile	20	20	20	20

Como é conhecido pela literatura de ensaios mecânicos, os materiais cerâmicos possuem pontos extremos em ensaios mecânicos convencionais devido a sua baixa capacidade de deformação elástica e grande sensibilidade à presença de defeitos.

Como consequência desse comportamento, a tentativa de modelar a resistência à flexão utilizando tratamentos estatísticos convencionais para cálculo de média e variância, levam a resultados distorcidos, uma vez que a distribuição gaussiana é bem comportada, com caudas leves e incapaz de gerar observações extremas condizentes com o processo de falha em materiais cerâmicos.

Como solução para esse problema, normalmente utiliza-se a distribuição de Weibull para modelar a probabilidade de falha de determinado material. Formalmente, define-se uma variável aleatória  $X$  em um espaço de probabilidade  $(\omega, F, P)$  com a seguinte função de probabilidade acumulada  $F$ :

$$F(x) = 1 - \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)^k \quad \text{Equação 5-1}$$

e função densidade de probabilidade dada por

$$f(x) = F'(x) = \frac{k}{\lambda} \left(\frac{x}{\lambda}\right)^{k-1} \exp\left(-\frac{x}{\lambda}\right)^k \quad \text{Equação 5-2}$$

onde o parâmetro  $\lambda$ , normalmente denominado escala, corresponde ao valor de  $X$  em que a probabilidade de fratura é de aproximadamente 63%, e o parâmetro  $k$ , normalmente denominado forma, é responsável pela “aparência” da função densidade de probabilidade. Note que a função densidade de probabilidade é igual a zero para valores negativos de  $x$ , dessa forma, a variável aleatória  $X$  só assume valores positivos.

Para o caso de materiais cerâmicos, espera-se  $k > 1$ , de tal forma que a parte polinomial da função seja predominante. Quanto maior  $k$ , mais concentrada a função densidade de probabilidade acumulada fica em torno de  $\lambda$ .

Com os resultados coletados, foram ajustadas em curvas de Weibull para cálculo da média, mediana, e intervalos de confiança para construção de um modelo para cálculo da probabilidade de fratura (QUINN, 2010). Além disso, foram calculadas densidades não paramétricas para o histograma das tensões de fratura observadas de forma a ilustrar a qualidade do ajuste das curvas de Weibull.

Os parâmetros para ajuste da curva de Weibull foram calculados por máxima verossimilhança, sendo aplicado um método de otimização quasi-Newton. A estimação da densidade não paramétrica foi feita utilizando o kernel Epachnikov. Ambos os ajustes foram feitos com o software R.

#### 5.4 ENSAIO DE DENSIDADE

Os ensaios de densidade foram realizados para controlar a densidade de cada corpo de prova utilizado nos ensaios de transmitância. Dessa forma, cada corpo de prova para cada tipo de zircônia, espessura e temperatura de sinterização teve sua densidade medida.

A densidade de massa aparente foi determinada pelo princípio de Arquimedes, através de dez medições para cada grupo de corpos de prova realizadas em uma balança analítica Gehaka modelo AG200 (Ind. e Com. Eletro-Eletronica Gehaka Ltda., Brasil) com precisão de 10<sup>-4</sup> g. A massa foi medida com o corpo de prova totalmente imerso em um béquer contendo água purificada e em seguida medida com o corpo de prova repousando sobre o fundo do recipiente.

## 5.5 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os ensaios de raios-X foram realizados para determinar qualitativamente e quantitativamente a proporção das diferentes fases cristalinas presentes em cada tipo de zircônia. Foram realizados ensaios nas condições de pó, pré sinterização em 1050 graus Celsius, sinterização final e na região submetida a esforços de tração após a realização do ensaio de flexão. Os corpos de prova sinterizados foram preparados seguindo o procedimento descrito na seção Compactação e sinterização.

Para realizar os ensaios de DRX foi utilizado o difratômetro PANalytical XPert PRO com detector X'Celerator do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas CBPF. Para identificação das fases foi utilizado o software HighScore plus e o banco de dados PDF2-2004 do ICDD. Para quantificação de fases foi utilizado o método quantitativo de Rietveld e informações encontradas nas fichas *Crystallographic Information File*.

## 5.6 ENSAIO DE TRANSMITÂNCIA

Foram realizados ensaios de transmitância para os diferentes tipos de zircônia, quatro diferentes temperaturas de sinterização e quatro diferentes espessuras. Foram realizados os ensaios com espessuras de 1 mm, 1,3 mm, 1,6 mm, 2 mm e nas temperaturas de 1450, 1500, 1530 e 1560 graus Celsius. Os corpos de prova sinterizados foram preparados seguindo o procedimento descrito na seção Compactação e sinterização.

Para obtenção do percentual de transmitância, o experimento foi realizado num espectrofotômetro que opera na faixa de comprimento de onda da luz visível (CM-3700d,

Konica Minolta) disponibilizado pela Faculdade de Odontologia - USP. A fonte de luz do equipamento é uma lâmpada de arco de xenônio, e os dados gerados foram computados na faixa de comprimento de onda de 360 a 740 nm, em intervalos de 10 nm.

O ensaio de transmitância foi realizado em cada amostra utilizando-se um cartão padrão para ensaios com dois fundos diferentes, preto e branco (AG-5330, BYK Gardner, USA). O posicionamento do corpo de prova centralizado com o feixe incidente foi possível preparando-se portas-amostra com fundos colados de parte do cartão padrão preto ou branco. Os resultados obtidos no ensaio foram os valores de transmitância a cada 10 nm, entre 370 e 740 nm.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X – DRX

Nas subseções seguintes estão apresentados os difratogramas e análise quantitativa de fases através do método de Rietveld para os diferentes tipos de zircônia.

#### 6.1.1 ZIRCÔNIA 3Y SBE

Na Figura 6-1 podemos ver que antes do processo de sinterização, a fase tetragonal responsável pela tenacificação da zircônia está presente em um percentual inferior a 70%.

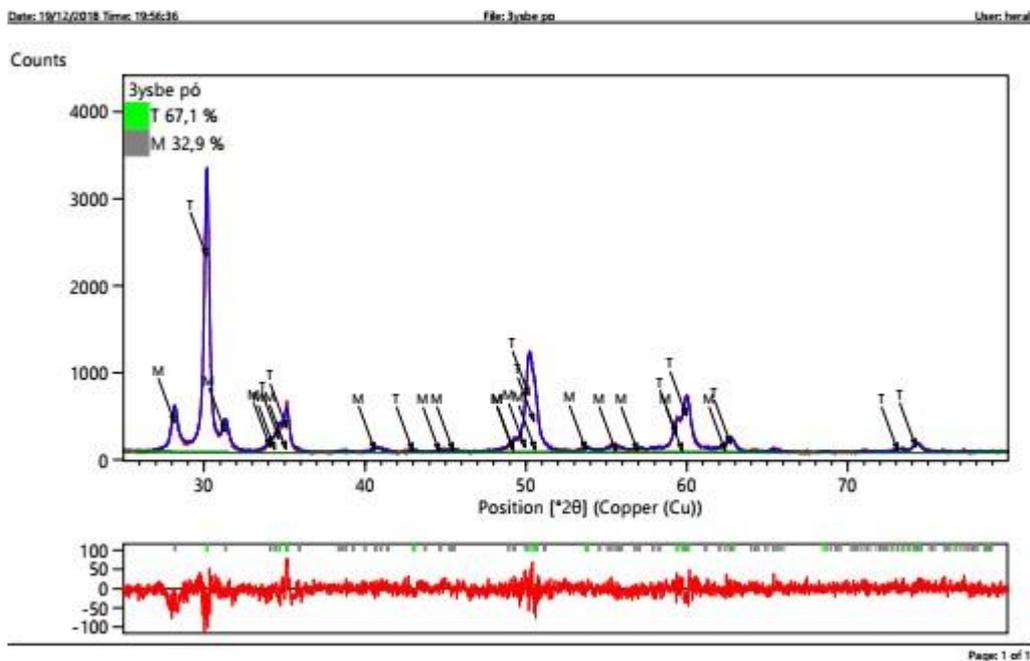


Figura 6-1: Difratograma para zircônia 3Y SBE em pó.

Durante o período de pré-sinterização, já é possível atingir um percentual de fase tetragonal em torno de 90% (Figura 6-2). No entanto, espera-se baixas propriedades mecânicas para a zircônia 3Y SBE devido ao baixo nível de densificação atingido.

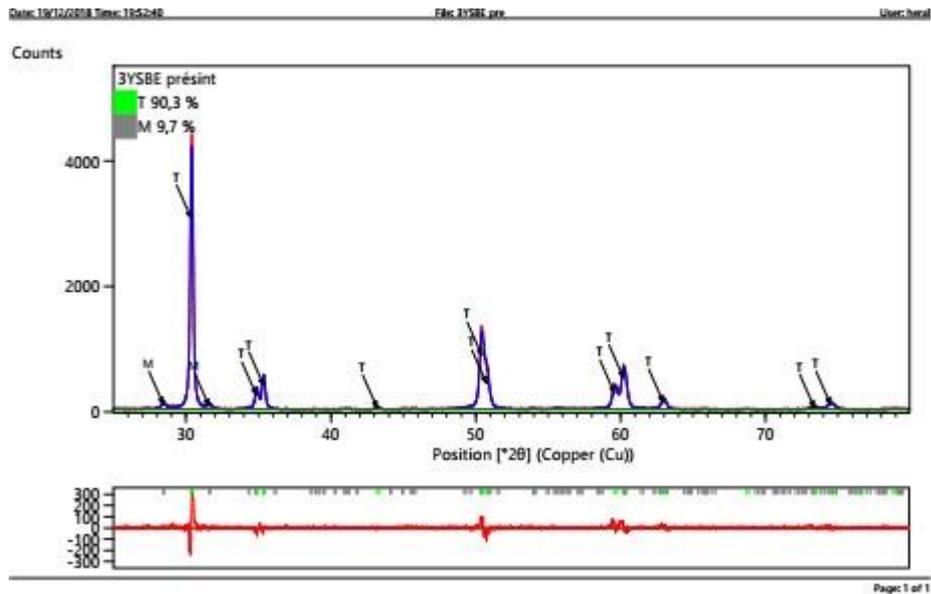


Figura 6-2: Difratoograma para zircônia 3Y SBE pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.

Na Figura 6-3 podemos ver a metaestabilização completa da fase tetragonal após a sinterização final. Além disso, após atingir a densificação completa, espera-se para esse tipo de zircônia a maior resistência mecânica possível devido aos mecanismos de tenacificação apresentados no Capítulo 3.

Na Figura 6-4 vemos que o DRX na região submetida aos esforços de tração aponta uma transformação de fase tetragonal em fase monoclinica superior a 10%. Tal transformação é justamente a ação dos mecanismos de tenacificação responsáveis pelo aumento da resistência mecânica da zircônia tetragonal.

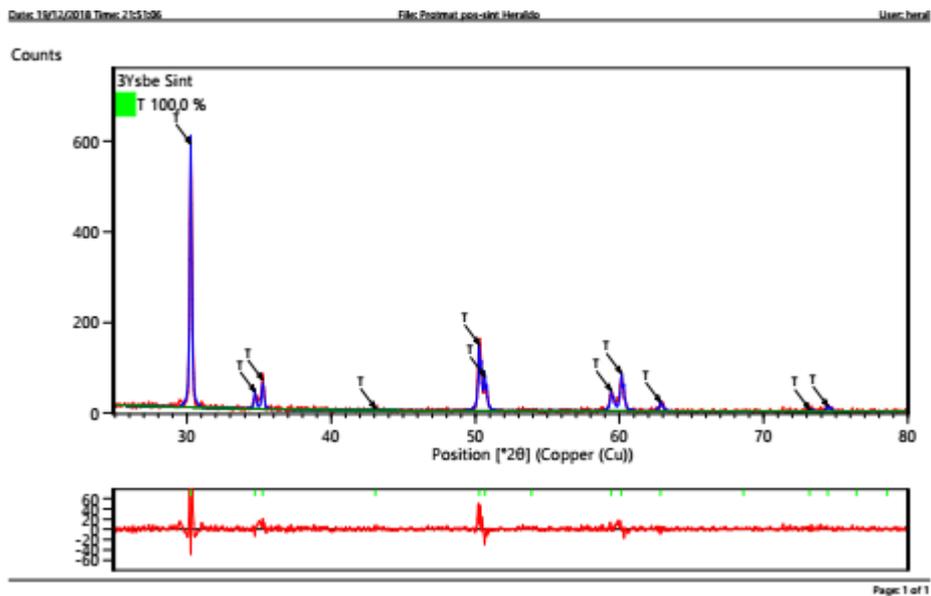


Figura 6-3: Difratoograma para zircônia 3Y SBE sinterizada em 1500 graus Celsius.

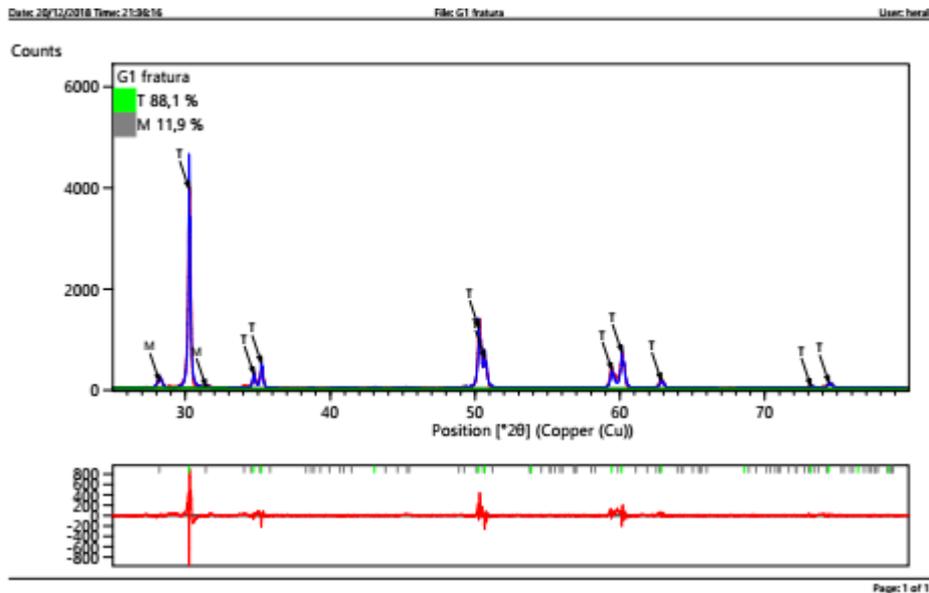


Figura 6-4: Difratoograma para zircônia 3Y SBE após fratura.

### 6.1.2 ZIRCÔNIA ZPEX

Na Figura 6-5, verifica-se que a zircônia Zpex possui um percentual de fase tetragonal similar a zircônia convencional (3Y SBE) quando ambas estão na forma de pó antes de serem sinterizadas.

Após a pré sinterização e sinterização final, a zircônia Zpex possui 100% de fase tetragonal metaestabilizada na temperatura ambiente. Apesar das mesmas fases cristalinas, a diferença na microestrutura da zircônia Zpex (grãos menores) e a diferença na composição química, geram diferentes propriedades ópticas e mecânicas. Esse aspecto será discutido em maior profundidade nas seções posteriores.

Apesar dos resultados de DRX indicarem um mesmo percentual de fase tetragonal para a zircônia 3Y SBE e zircônia Zpex após sinterização, a composição dos dois tipos de zircônia são distintos, e menos alumina é encontrada na zircônia Zpex. Como a alumina é conhecida por ser um dopante que acelera o processo de sinterização da zircônia, para compensar o menor percentual desse material, as partículas da zircônia Zpex são menores, levando a uma microestrutura nanocristalina que permite que o material seja sinterizado a temperaturas mais baixas.

Como consequência, a fase tetragonal encontra-se mais estável na zircônia Zpex do que na zircônia 3Y SBE devido a microestrutura do tamanho de grão, dificultando o processo de

transformação espontânea que leva a tenacificação do material. Tal fato pode ser observado comparando as Figura 6-4 e Figura 6-8, onde o percentual de transformação de fase tetragonal em monoclínica na zircônia Zpex foi inferior ao observado na zircônia 3Y SBE.

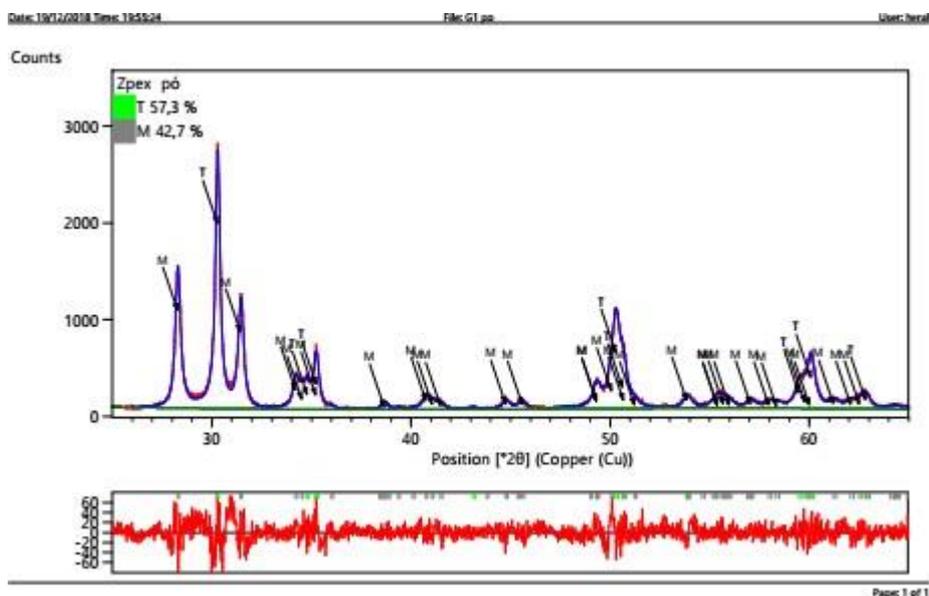


Figura 6-5: Difratoograma para zircônia Zpex em pó.

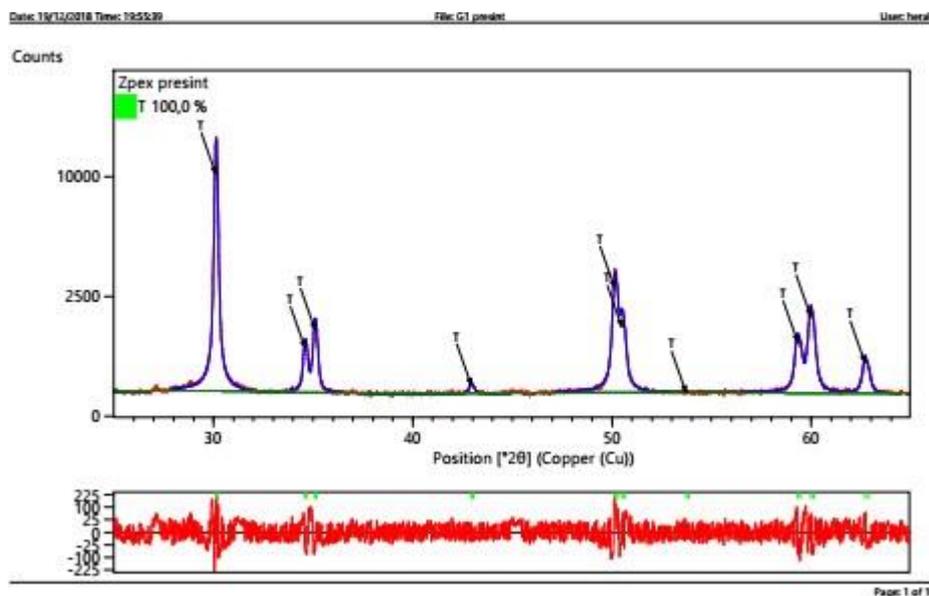


Figura 6-6: Difratoograma para zircônia Zpex pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.

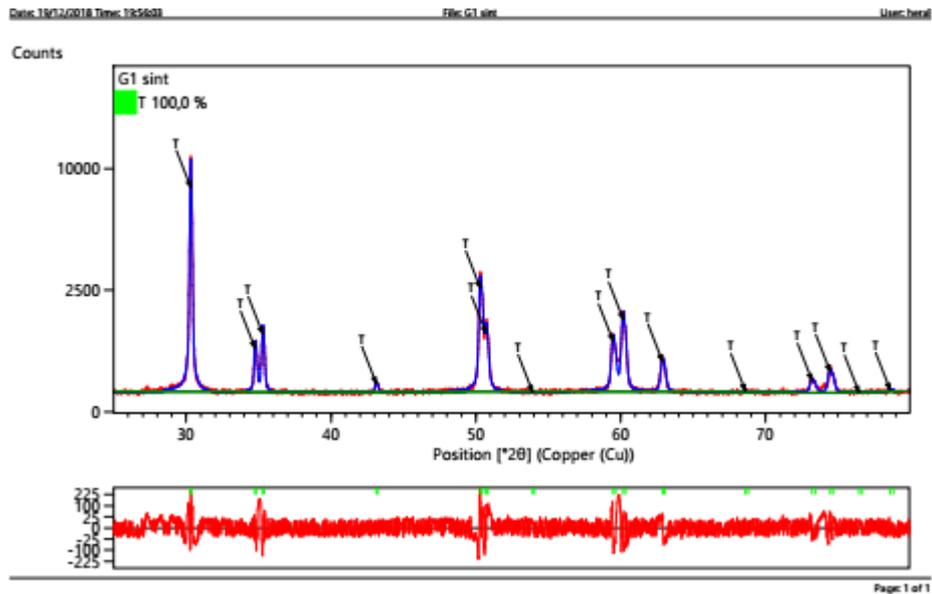


Figura 6-7: Difratoograma para zircônia Zpex sinterizada em 1500 graus Celsius.

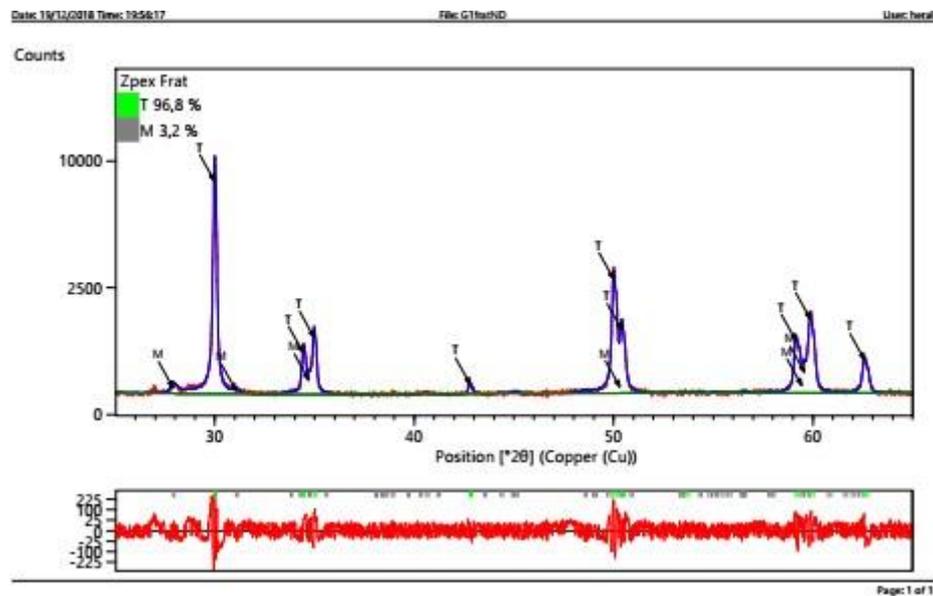


Figura 6-8: Difratoograma para zircônia Zpex após fratura.

### 6.1.3 ZPEX 4

Para a zircônia Zpex4, vemos na Figura 6-9 que toda fase monoclinica já foi transformada em tetragonal ou cúbica após a pré-sinterização. Após sinterização final, verifica-se na Figura 6-10 um percentual de fase cúbica da ordem de 35%. Esse fato esperado, é decorrente do maior percentual de ítria, que estabiliza completamente uma certa quantidade de fase cúbica na temperatura ambiente. Após fratura, verifica-se o aparecimento de fase monoclinica na ordem

de 2,3% (Figura 6-11). Esse percentual, embora inferior ao da Zpex, demonstra que o material possui mecanismos de tenacificação ativos mesmo com a estabilização completa de zircônia cúbica na temperatura ambiente.

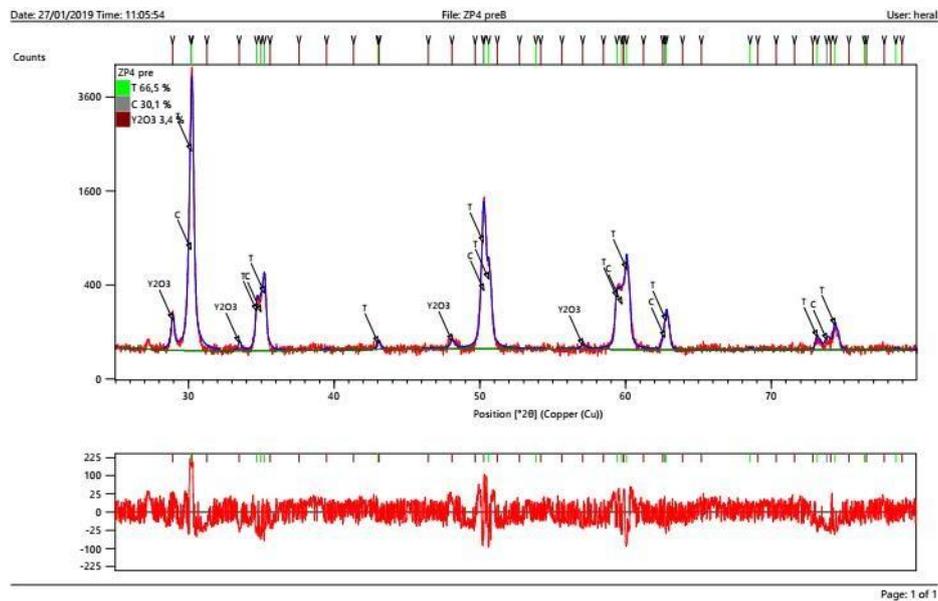


Figura 6-9: Difratograma para zircônia Zpex4 pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.

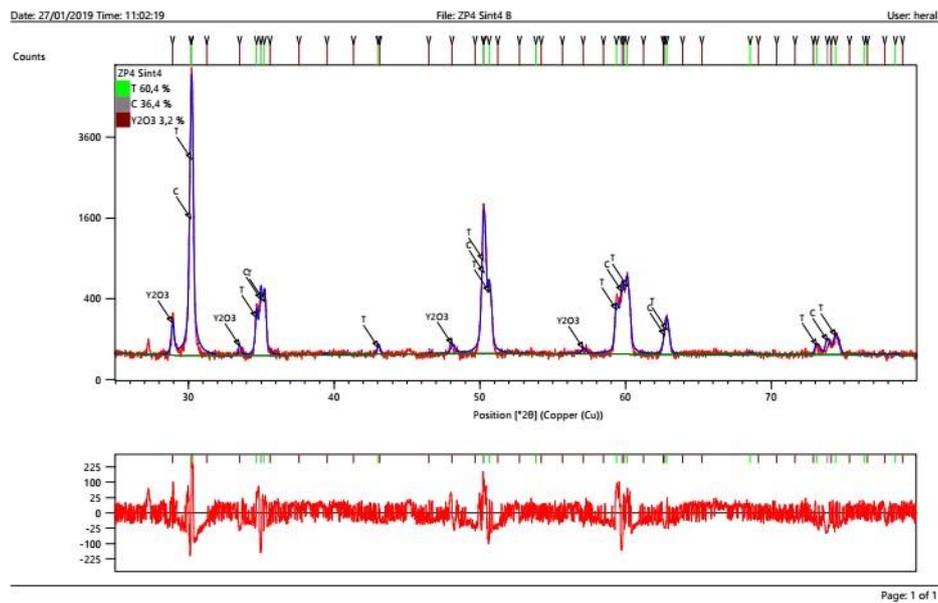


Figura 6-10: Difratograma para zircônia Zpex4 sinterizada em 1500 graus Celsius.

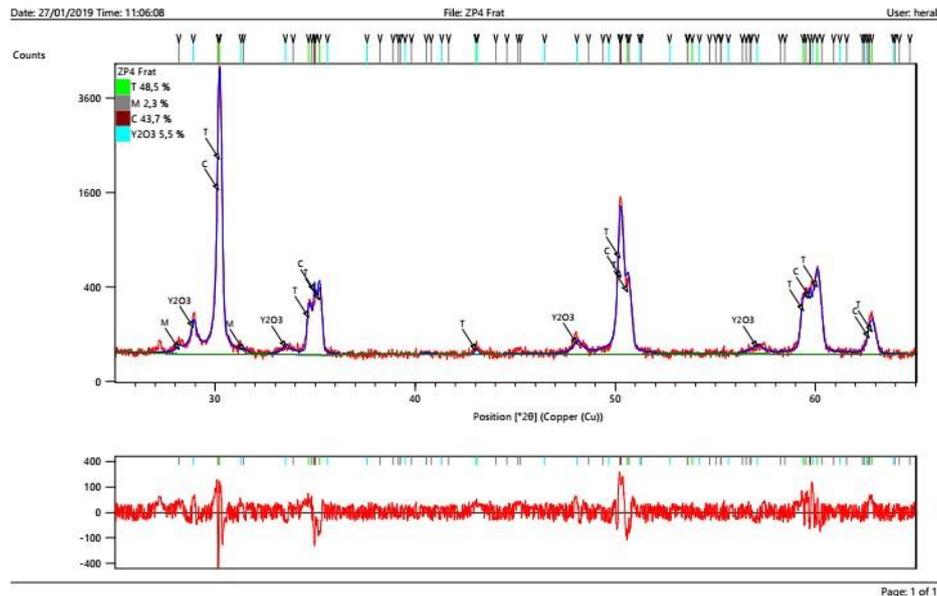


Figura 6-11: Difratoograma para zircônia Zpex4 após fratura.

#### 6.1.4 ZIRCÔNIA SMILE

Para a zircônia Smile, temos a maior quantidade de ítria para estabilização da fase cúbica. Espera-se uma menor presença de fase tetragonal e uma menor presença dos mecanismos de tenacificação.

Na Figura 6-12 é possível verificar que a maior parte do material já se encontra em fase cúbica mesmo sem o processo de sinterização ter ocorrido.

Após a sinterização final verificou-se um aumento da fase tetragonal em relação a pré-sinterização (Figura 6-13). Após a sinterização completa, temos a maior presença de fase cúbica, superior a 60% do material (Figura 6-15).

Como o ensaio de difração de raios-x fica restrito a uma superfície do material, conjecturamos que a diferença dos percentuais de fase tetragonal entre a zircônia Smile pré-sinterizada e sinterizada é foi causado por uma possível não uniformidade da distribuição dos percentuais de ítria e consequentemente não uniformidade das fases tetragonais e cúbicas na superfície do material. Dessa forma, seria possível observar uma diferença estatística dessas composições de fase em diferentes regiões da superfície. No entanto, não temos como precisar uma ordem de grandeza dessa variação.

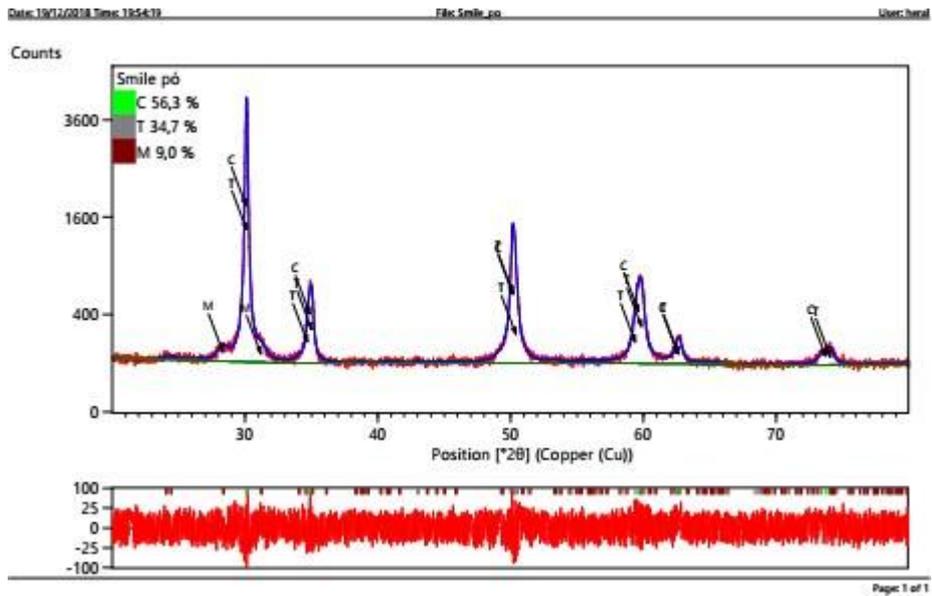


Figura 6-12: Difratoograma para zircônia Smile em pó.

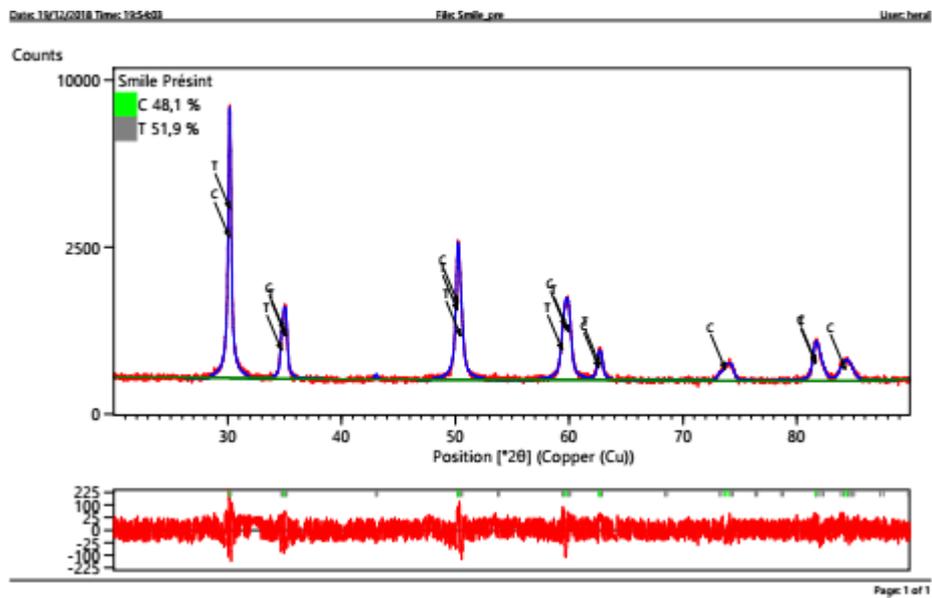


Figura 6-13: Difratoograma para zircônia Smile pré-sinterizada em 1050 graus Celsius.

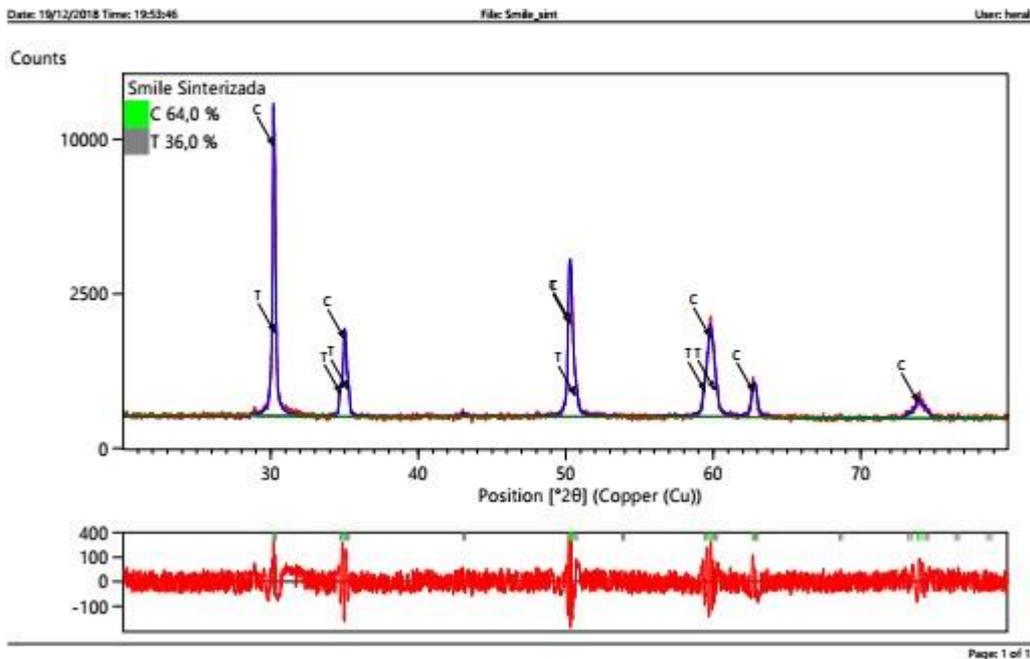


Figura 6-14: Difratoograma para zircônia Smile sinterizada em 1500 graus Celsius.

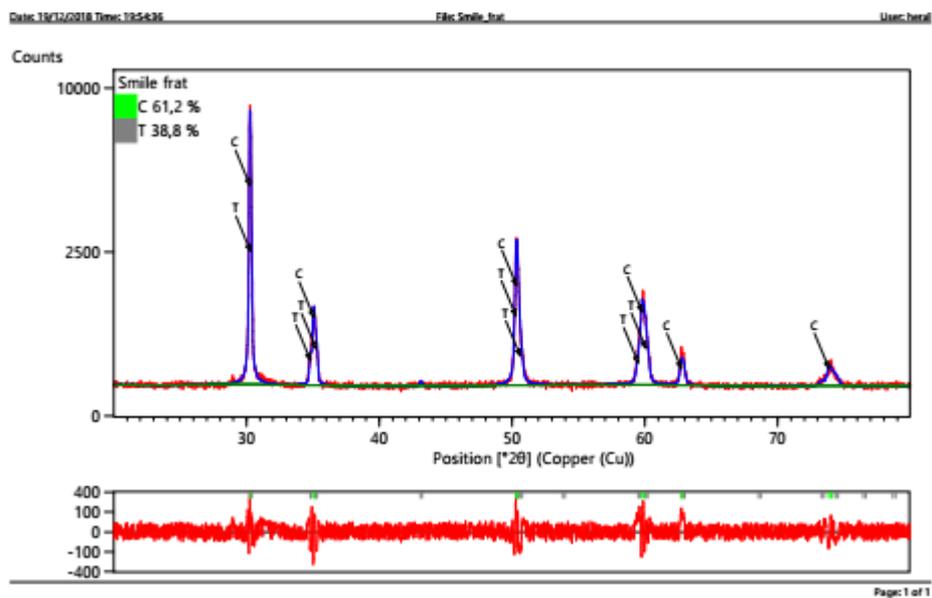


Figura 6-15: Difratoograma para zircônia Smile após fratura.

## 6.2 FLEXÃO EM 4 PONTOS

Nessa seção estão apresentados os resultados de resistência a flexão para cada um dos diferentes tipos de zircônia e em diferentes temperaturas de sinterização. As subseções estão organizadas pelo tipo de zircônia utilizada para elaboração dos corpos de prova.

## 6.2.1 ZIRCÔNIA 3Y SBE

Mostra-se nas Figuras Nas Figura 6-16 até Figura 6-19 e na Tabela 6-1 os resultados de flexão para diferentes temperaturas de sinterização. Nas Figuras Figura 6-16 a Figura 6-19 estão apresentados em ordem crescente de temperatura de sinterização os histogramas dos ensaios de flexão para a zircônia 3Y SBE.

Conforme discutido no Capítulo 3, a zircônia 3Y SBE apresenta a maior quantidade de mecanismos de tenacificação devido a presença de 100% de fase tetragonal metaestabilizada e tamanho de grão superior a zircônia Zpex e portanto, maior a resistência a flexão. De fato, os ensaios de DRX apresentado na seção anterior, mostram percentuais superiores de zircônia monoclinica na região submetida aos esforços de tração, indicando uma maior transformação de fase durante o esforço mecânico.

No entanto, diferentes valores para a resistência a flexão foram encontrados ao variar a temperatura de sinterização. Essa variação é independentemente do percentual de fase tetragonal do material. Essa diferença pode ser quantificada pelos diferentes valores de média e parâmetro de escala da distribuição de Weibull ajustada em cada uma das temperaturas. Portanto, verificou-se que a temperatura final de sinterização afeta de maneira significativa a propriedade mecânica do material, afetando a densificação final e possivelmente o tamanho de grão dos diferentes corpos de prova conforme mostrado na Figura 3-6.

Na Figura 6-16, verifica-se que o resultado médio da resistência a flexão possivelmente insuficiente para algumas aplicações dentárias para o qual o material é indicado, como por exemplo na confecção de próteses do tipo barra protocolo para arcada inferior. A principal suspeita para o resultado encontrado, é a baixa densificação do material com a temperatura de sinterização em de 1450 graus Celsius.

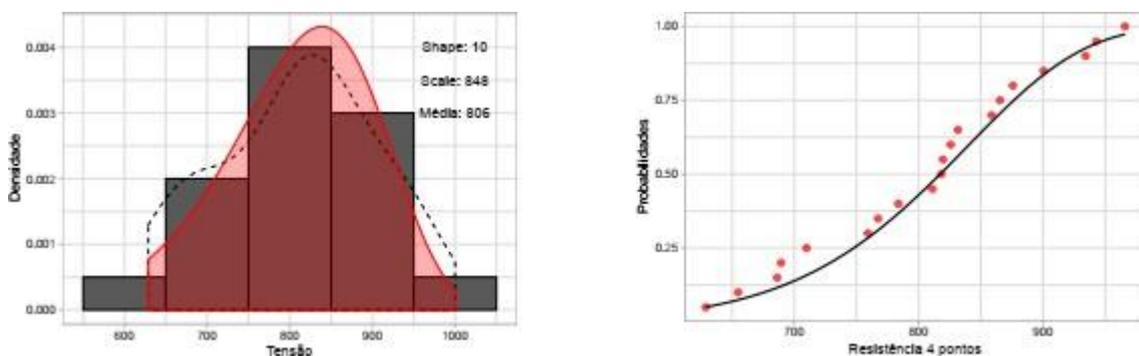


Figura 6-16: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Um aumento substancial da resistência a flexão média é observado com a temperatura de sinterização em 1500 graus Celsius. Na Figura 6-17 verifica-se um aumento no valor médio de aproximadamente 20%. Nesse trabalho, essa temperatura de sinterização foi considerada a ideal quando o objetivo final é obter melhores propriedades mecânicas para a zircônia 3Y SBE.

Nessa temperatura de sinterização, o material encontra-se totalmente densificado, além disso o tempo de sinterização e temperatura final não é o suficiente para aumentar significativamente o tamanho de grão do material, que levaria a perda de propriedade mecânica. Tal resultado está de acordo com demais trabalhos da literatura, como Jiang et al. (2011) e Santos (2017).

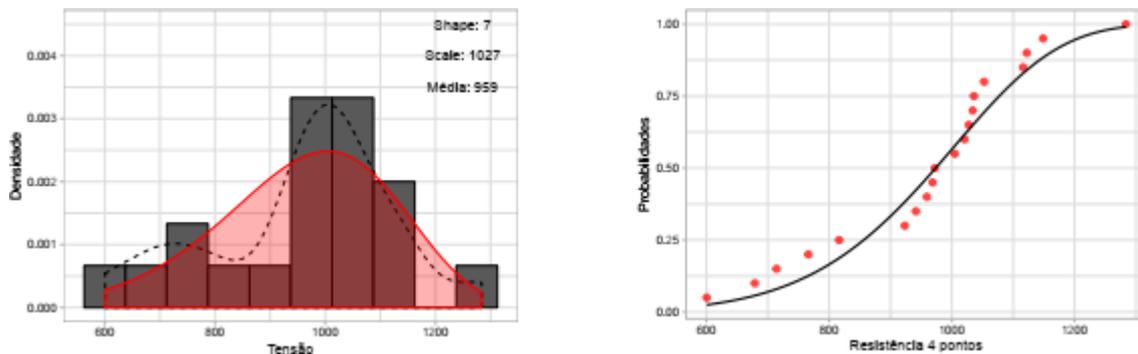


Figura 6-17: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Para a temperatura de sinterização em 1530 e 1560 graus Celsius, ocorreu redução gradual de propriedade mecânicas. Embora exista a possibilidade de aumento da densificação do material, o efeito do aumento do tamanho de grão do material prejudica a resistência a flexão. Este resultado pode ser explicado pelo modelo clássico baseado na equação de Hall-Petch.

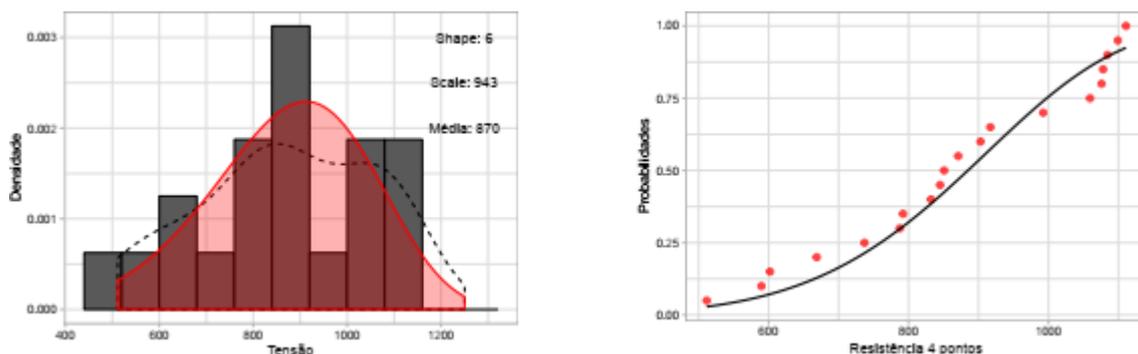


Figura 6-18: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

A redução da resistência mecânica foi significativa na temperatura de 1560 graus Celsius. Esse resultado era esperado, uma vez que o crescimento de grão é um processo difusivo e o crescimento do tamanho de grão reduz a resistência mecânica do material. Esse resultado

corroborar o de Santos (2012), que observou a influência do aumento do tamanho de grão com a temperatura final de sinterização da zircônia.

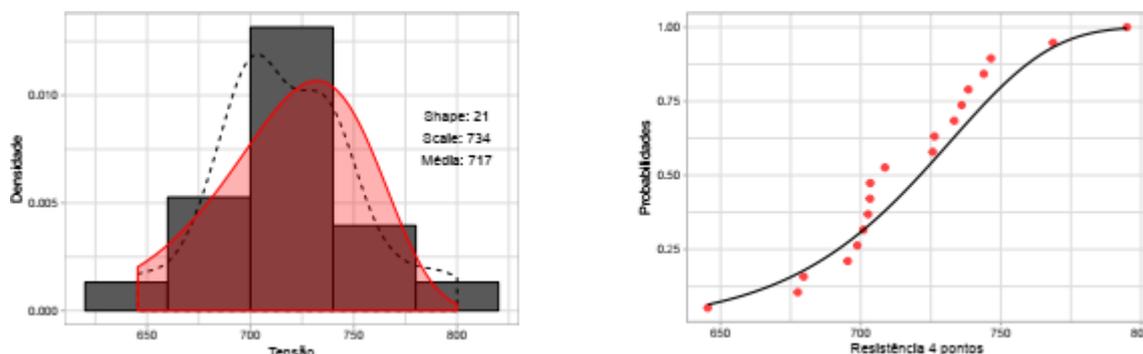


Figura 6-19: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras 3Y SBE sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Na Tabela 6-1 mostra-se os resultados de resistência a flexão em 4 pontos para a zircônia 3Y SBE. Nessa tabela, é mostrado o valor médio de resistência a flexão e o parâmetro de escala, valor para o qual a probabilidade de fratura é de 63%. Estão apresentados também o desvio padrão e intervalo de confiança de 95% para o parâmetro de escala ajustado.

Como não existe diferença estatística entre o parâmetro de escala para os corpos de prova sinterizados em 1500 ou 1530 graus Celsius, temos que a temperatura ótima de sinterização encontra-se nesse intervalo com alta probabilidade.

Tabela 6-1: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia 3YSBE.

	Média	Escala	sd	Limite sup	Limite inf	Forma
1450	806,48	848,04	20,23	887,68	808,40	10
1500	959,46	1027,16	35,27	1096,28	958,04	7
1530	870,35	942,60	38,35	1017,76	867,43	6
1560	701,09	726,53	10,83	747,76	705,30	21

## 6.2.2 ZIRCONIA ZPEX

Os resultados de DRX mostraram uma menor capacidade de tenacificação da zircônia Zpex em relação a zircônia 3Y-SBE, com isto era esperado uma queda de resistência à flexão devido a adição de um maior percentual de ítria. Nas Figura 6-20 a Figura 6-23 são apresentados em ordem crescente de temperatura de sinterização os histogramas e as curvas de Weibull. Os resultados corroboram os encontrados em Santos (2012).

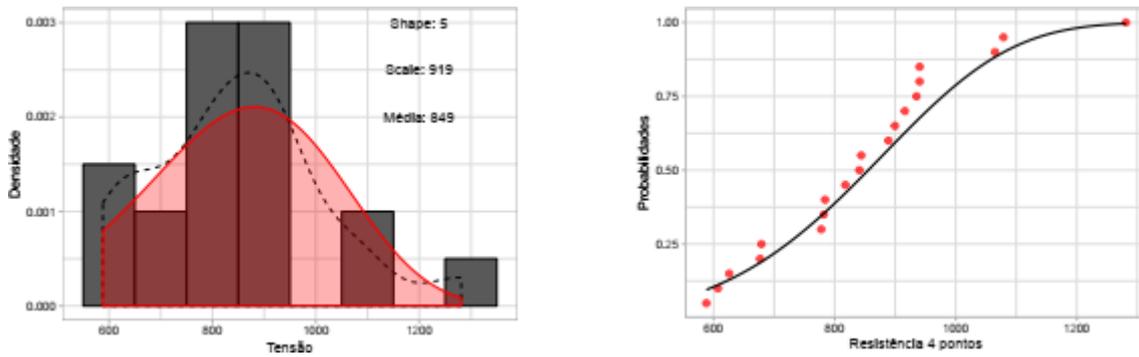


Figura 6-20: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

As amostras sinterizadas em 1450 graus Celsius apresentaram a maior resistência mecânica entre as 4 temperaturas testadas. Este resultado é esperado visto que a nanoestrutura da zircônia Zpex favorece a sinterização a baixas temperaturas, mais do que compensando a redução do percentual de alumina. No entanto, devido ao fato da distribuição da resistência mecânica ser oriunda de uma distribuição de caudas pesadas e não uma gaussiana, é possível que poucas observações e a maior distribuição de valores em relação à média tenham influenciado neste resultado, foram ensaiados 20 corpos de prova. De fato, o histograma da Figura 6-20 mostram dois blocos distantes da média que podem justificar um possível viés no resultado final.

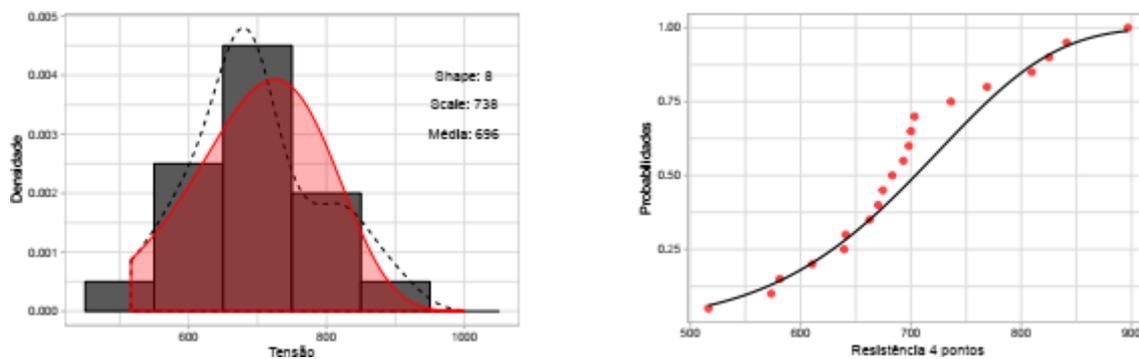


Figura 6-21: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Com o aumento da temperatura de sinterização, verificou-se uma queda significativa de valor médio de resistência mecânica conforme pode ser visto na Figura 6-21. No entanto, ao continuar aumentando a temperatura de sinterização e passando para 1530 graus Celsius, verifica-se novamente um aumento de resistência mecânica. Esse resultado, está de acordo com o observado em Santos (2012).

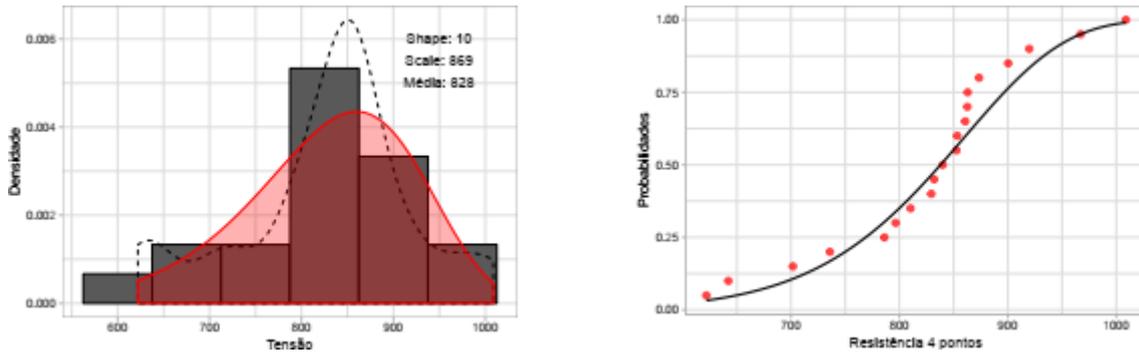


Figura 6-22: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Ao aumentar ainda mais a temperatura e sinterizar a 1560 graus Celsius, verifica-se um início de perda de propriedade mecânica conforme pode ser observado na Figura 6-23. Assim como na zircônia 3Y SBE, espera-se que após atingir a densificação final, o processo difusivo é acelerado em altas temperaturas, levando a um aumento ainda maior do tamanho de grão comprometendo a resistência mecânica do material.

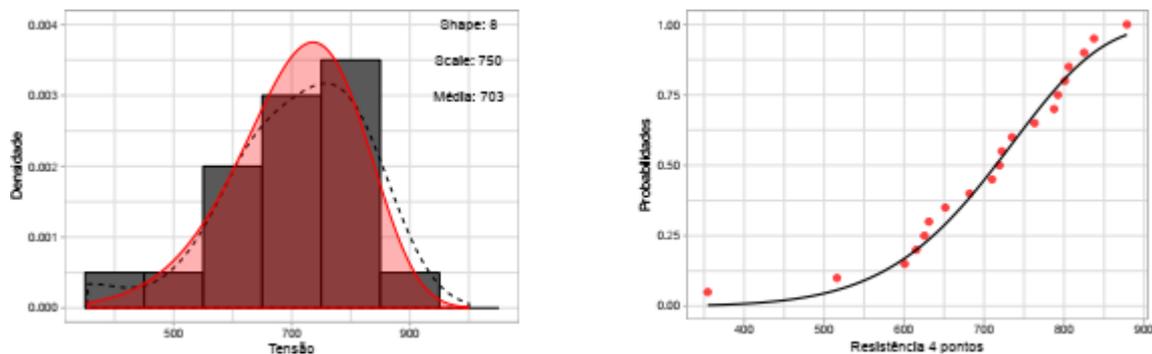


Figura 6-23: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Na Tabela 6-2 é possível verificar o parâmetro de escala da distribuição de Weibull ajustada em cada uma das temperaturas de sinterização e os intervalos de confiança. Uma atenção especial deve ser dada a temperatura de 1450 graus Celsius.

Conforme mencionado anteriormente, claramente algumas observações de alta resistência a flexão podem ser consideradas raras. De fato, o desvio padrão para o parâmetro de escala na temperatura de 1450 graus Celsius é aproximadamente o dobro do desvio padrão dos parâmetros calculados nas demais temperaturas de sinterização. No entanto, mesmo com o maior desvio padrão, o intervalo de confiança calculado ainda sugere uma melhor propriedade mecânica para temperatura de 1450 graus Celsius em relação a 1500 graus Celsius. Lembrando que o intervalo é calculado com 95% de confiança.

Tabela 6-2: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Zpex.

	Média	Escala	sd	Limite sup	Limite inf	Forma
1450	848,52	918,54	42,25	1001,35	835,73	5
1500	696,28	737,86	22,41	781,79	693,92	8
1530	827,92	868,50	20,03	907,76	829,24	10
1560	702,69	749,89	23,12	795,21	704,57	8

### 6.2.3 ZIRCÔNIA ZPEX 4

Uma grande promessa para aplicações odontológicas utilizando zircônia é a Zpex 4. O material possui um maior percentual de ítria, e conforme informado pelo fabricante, possui translucidez mais próxima da zircônia cúbica e propriedades mecânicas similares a zircônia de translucidez aumentada (Zpex). Antecipando o que está por vir, os resultados encontrados apresentados nessa seção e na seção seguinte corroboram essa afirmação.

Nas Figura 6-16 a Figura 6-19 podemos ver em ordem crescente de temperatura de sinterização os histogramas dos ensaios de flexão e curvas de Weibull ajustadas.

Na Figura 6-16 encontramos o valor médio para os ensaios de 606 MPa, a baixa resistência mecânica indica uma densificação possivelmente incompleta para a temperatura de 1450 graus Celsius.

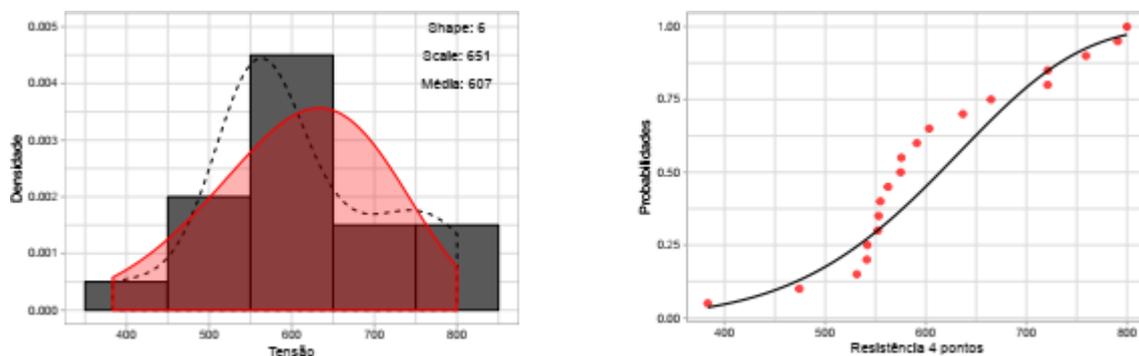


Figura 6-24: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex4 sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Para a temperatura de sinterização de 1500 graus Celsius, verifica-se o maior valor médio para resistência à flexão. O valor médio encontrado para resistência a flexão é superior ao observado para algumas temperaturas da zircônia Zpex. Tal resultado sugere que de fato as propriedades mecânicas da Zpex e Zpex 4 podem ser bem parecidas.

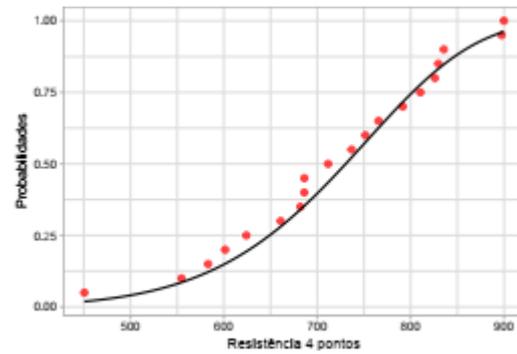
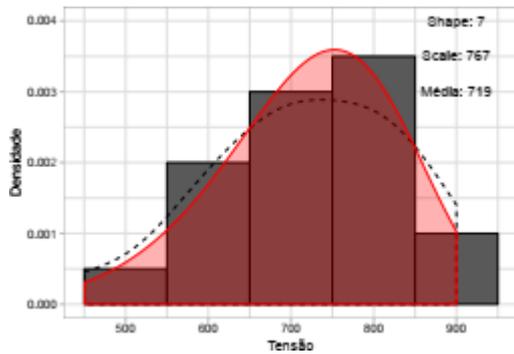


Figura 6-25: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex 4 sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Ao aumentar a temperatura de sinterização para 1530 e 1560 graus Celsius, verifica-se uma diminuição da resistência a flexão. Conjecturamos que isso foi causado por um possível aumento do tamanho de grão, sugerindo a temperatura final de sinterização próximo ao observado para zircônia 3Y SBE.

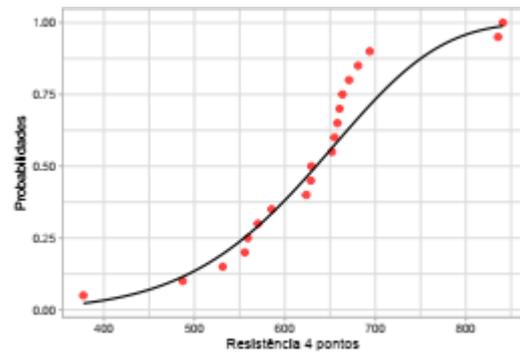
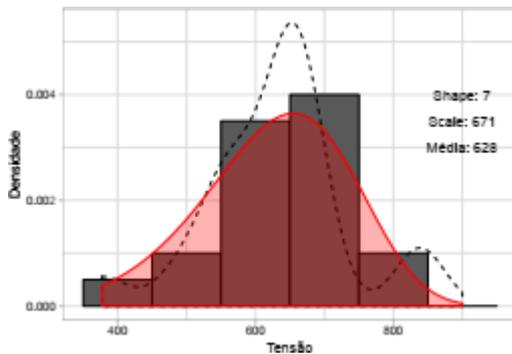


Figura 6-26: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex 4 sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Conforme pode ser visto nas Figura 6-26 e Figura 6-27, mostram para média e parâmetro de escala ajustados valores similares tanto para sinterização em 1530 e 1560 graus Celsius.

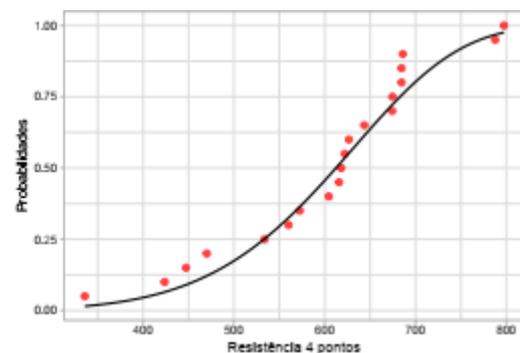
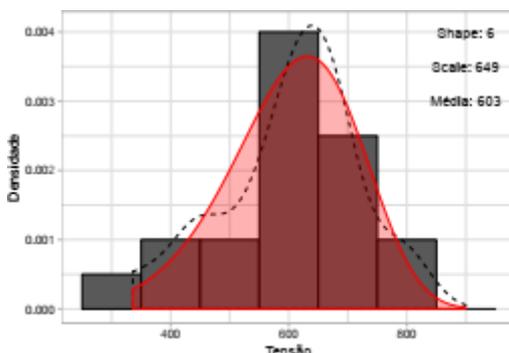


Figura 6-27: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Zpex4 sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Na Tabela 6-3, podemos ver os ajustes das curvas de Weibull. O desvio padrão para o parâmetro de escala é similar em todas as temperaturas ensaiadas. Ao levarmos em conta o intervalo de confiança, as temperaturas de sinterização de 1530 e 1560 são similares em termos de propriedades mecânicas finais e não apresentam diferença estatisticamente significativa. De fato, a melhor relação entre densificação final e tamanho de grão foi atingida com 1500 graus Celsius, temperatura que obteve o melhor desempenho em termos de resistência a flexão.

Tabela 6-3: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Zpex 4.

	Média	Escala	sd	Limite sup	Limite inf	Forma
1450	606,68	651,31	24,78	699,88	602,75	6
1500	719,30	767,44	24,34	815,14	719,74	7
1530	627,99	671,00	24,18	718,39	623,60	7
1560	603,18	648,72	24,00	695,76	601,68	6

#### 6.2.4 ZIRCÔNIA SMILE

Para a zircônia denominada comercialmente de Smile devido a presença de fase cúbica que aumenta a transmitância e estética do material, temos o maior percentual de ítria, gerando a estabilização de fase cúbica conforme demonstrado nos ensaios de DRX. Como consequência, espera-se uma maior translucidez e redução dos mecanismos de tenacificação, comprometendo as propriedades mecânicas do material. Os resultados estão organizados em ordem crescente de temperatura de sinterização e apresentados nas Figura 6-28 a Figura 6-31.

De maneira similar a zircônia 3Y SBE e Zpex4, a temperatura de 1450 graus Celsius possui a menor média dos resultados de flexão provavelmente devido a densificação incompleta do material.

Conforme pode ser visto na Figura 6-29, verificou-se aumento expressivo da resistência a flexão para sinterização em 1500 graus Celsius, com média de 571 MPa. Esse valor é inferior aos números observados para zircônia tetragonal, e inferiores também aos números observados para zircônia Zpex4.

Ao sinterizar o material em 1530 e 1560 graus Celsius, verificou-se primeiramente uma diminuição da resistência a flexão estatisticamente significativa (através de teste ANOVA) e posteriormente um aumento da resistência a flexão, atingindo resultados próximos ao encontrados ao sinterizar em 1500 graus Celsius. Como consequência, algum critério subjetivo

ou outros ensaios não realizados podem ser necessários para estabelecer se a temperatura ótima de sinterização deve estar em 1500 graus Celsius ou em 1560 graus Celsius.

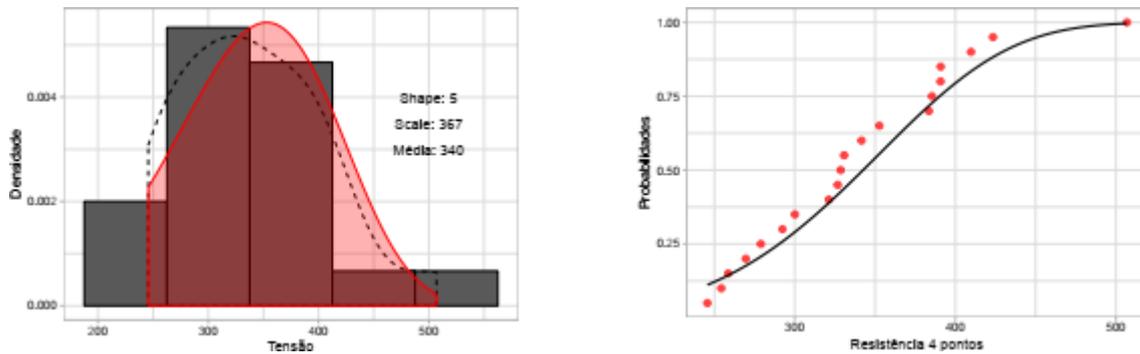


Figura 6-28: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1450 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

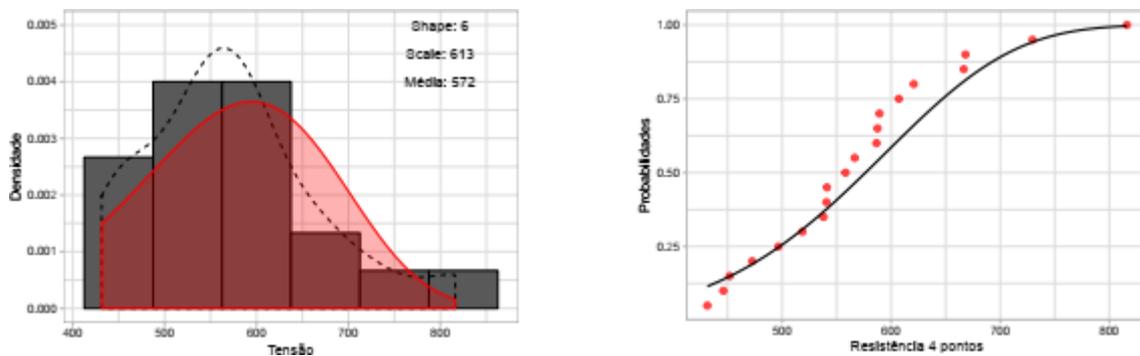


Figura 6-29: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1500 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

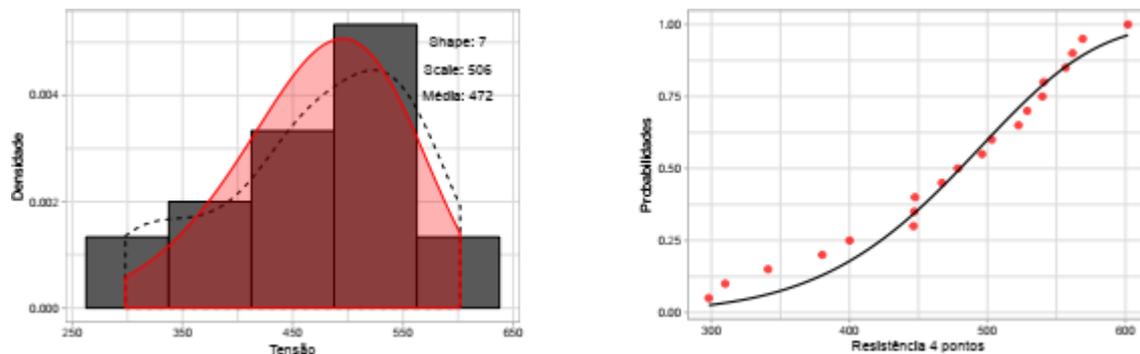


Figura 6-30: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1530 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Devido a esse comportamento não monotônico e ausência concavidade estrita na relação entre propriedade mecânica e temperatura de sinterização, optou-se por sugerir o resultado construído com o melhor ajuste da curva de Weibull. Dessa forma, é possível ver graficamente que a Figura 6-31 apresenta um ajuste uniformemente superior ao observado na Figura 6-29. O resultado foi confirmado com um teste estatístico de *Goodness of fit*. Por esse motivo, esse

trabalho recomenda a sinterização da zircônia cúbica (Smile) em 1560 graus Celsius. Vale ressaltar no entanto, que poucos fornos comerciais são capazes de atingir essa temperatura, o que dificultaria essa faixa de trabalho na prática.

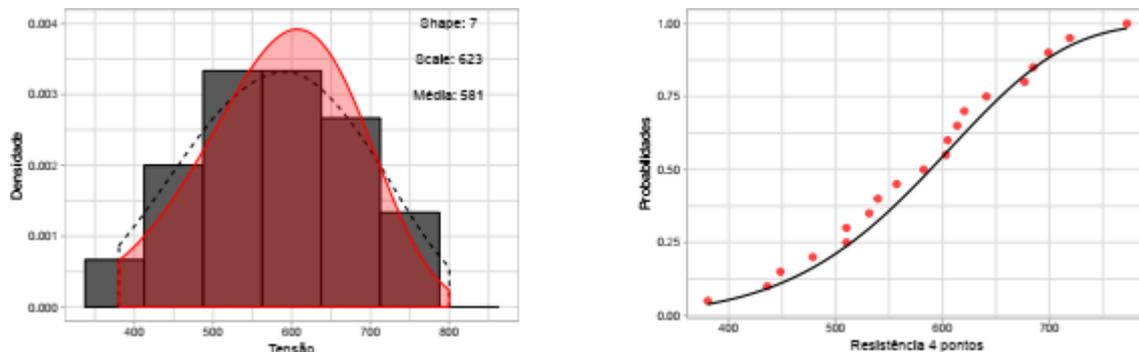


Figura 6-31: Distribuição dos valores da resistência à flexão das amostras Smile sinterizada a 1560 graus Celsius e curva distribuição de Weibull indicando a probabilidade de fratura.

Conforme pode ser observado na Figura 6-4, em termos de intervalo de confiança para as curvas ajustadas, verifica-se que de fato não existe diferença estatística entre a sinterização em 1500 e 1560 graus Celsius. Através do teste ANOVA, verificou-se que ambas são estatisticamente superiores a sinterização em 1530 graus.

Tabela 6-4: Valores de resistência média, escala, desvio padrão e intervalo de confiança de 95% (limite inferior e limite superior) para as amostras de zircônia Smile.

	Média	Escala	sd	Limite sup	Limite inf	Forma
1450	339,60	367,00	16,38	399,12	334,89	5
1500	571,68	612,83	24,32	660,49	565,17	6
1530	471,83	506,47	17,21	540,21	472,73	7
1560	580,54	622,61	22,44	666,59	578,63	7

## 6.2.5 COMPARAÇÃO ENTRE OS TIPOS DE ZIRCÔNIA

Nas Figura 6-32 a Figura 6-35 são apresentadas as comparações entre os diferentes tipos de zircônia em cada uma das temperaturas de sinterização. Em cada gráfico, o eixo das abscissas indica o valor do parâmetro de escala de cada curva de Weibull ajustada, que representa a probabilidade de falha em 63%. A área preenchida representa o intervalo de confiança calculado para cada um dos parâmetros de escala estimados. No eixo das ordenadas podemos ver a densidade de probabilidade para a resistência mecânica cuja probabilidade de falha é de 63%.

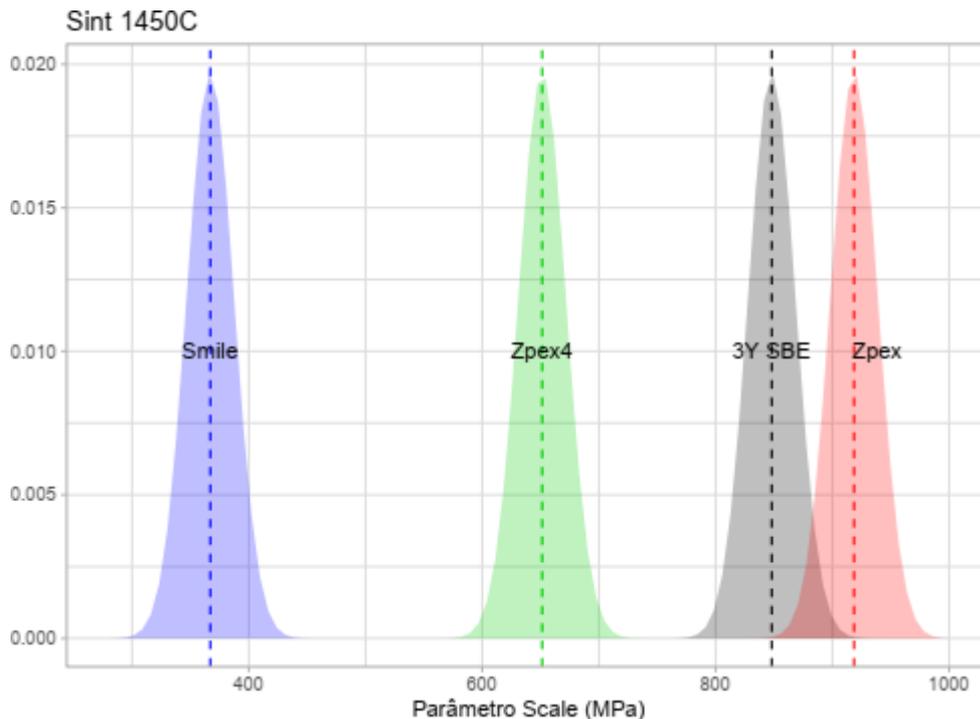


Figura 6-32: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1450 graus Celsius.

Para a sinterização em 1450 graus Celsius apresentada na Figura 6-32, vale ressaltar o resultado não esperado para zircônia Zpex. Conforme foi observado no histograma Figura 6-20, ao menos dois ensaios apresentaram pontos extremos que podem ter superestimado o cálculo do parâmetro de escala da distribuição de Weibull para esse material. De qualquer forma, existe uma grande região de interseção entre a probabilidade de falha em 63% da zircônia 3Y SBE e a probabilidade de falha em 63% da zircônia Zpex.

Na Figura 6-33 vemos a comparação entre os diferentes tipos quando a temperatura final de sinterização é de 1500 graus Celsius. É interessante notar a igualdade estatística entre os parâmetros de escala da zircônia Zpex e Zpex4, de fato, esse último, se propõe a aumentar as propriedades ópticas da zircônia Zpex sem comprometer as propriedades mecânicas no material, o que parece estar ocorrendo para essa temperatura de sinterização ao menos em relação a propriedade mecânica.

Para sinterização em 1530 graus Celsius, temos um ponto ótimo de sinterização para zircônia Zpex e subótimo para a zircônia 3Y SBE. Verifica-se uma grande interseção entre os resultados obtidos para o parâmetro de escala, não sendo estatisticamente diferente entre esses dois tipos de zircônia. Mesmo ao compararmos a zircônia Zpex sinterizada em 1530, com a zircônia 3Y SBE sinterizada em 1500 graus Celsius, é possível observar uma região de interseção probabilística entre as estimativas do parâmetro de escala.

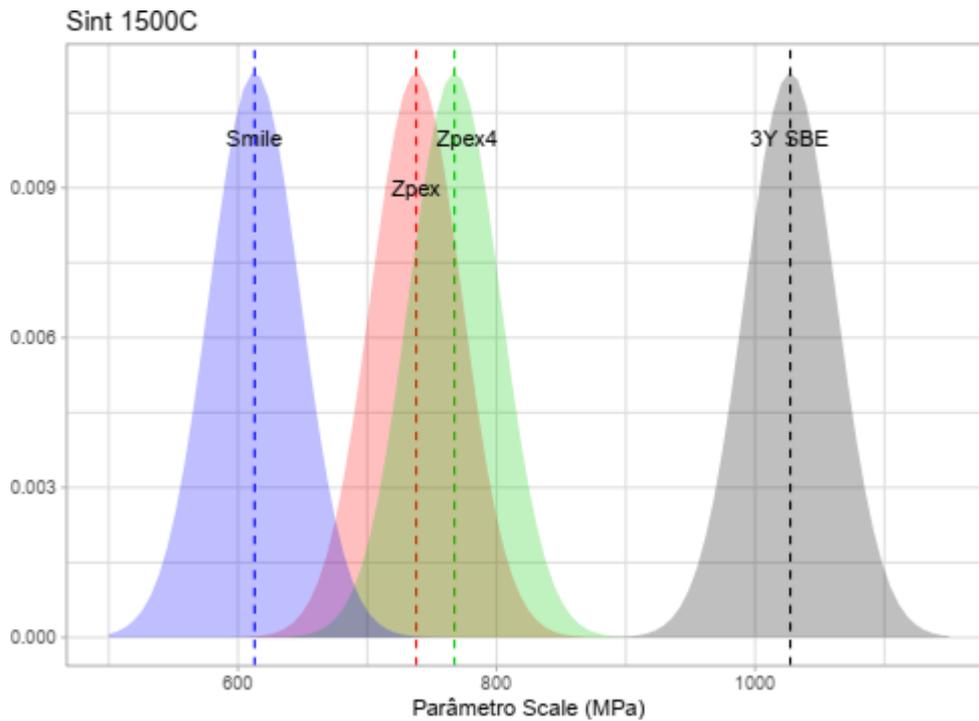


Figura 6-33: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1500 graus Celsius.

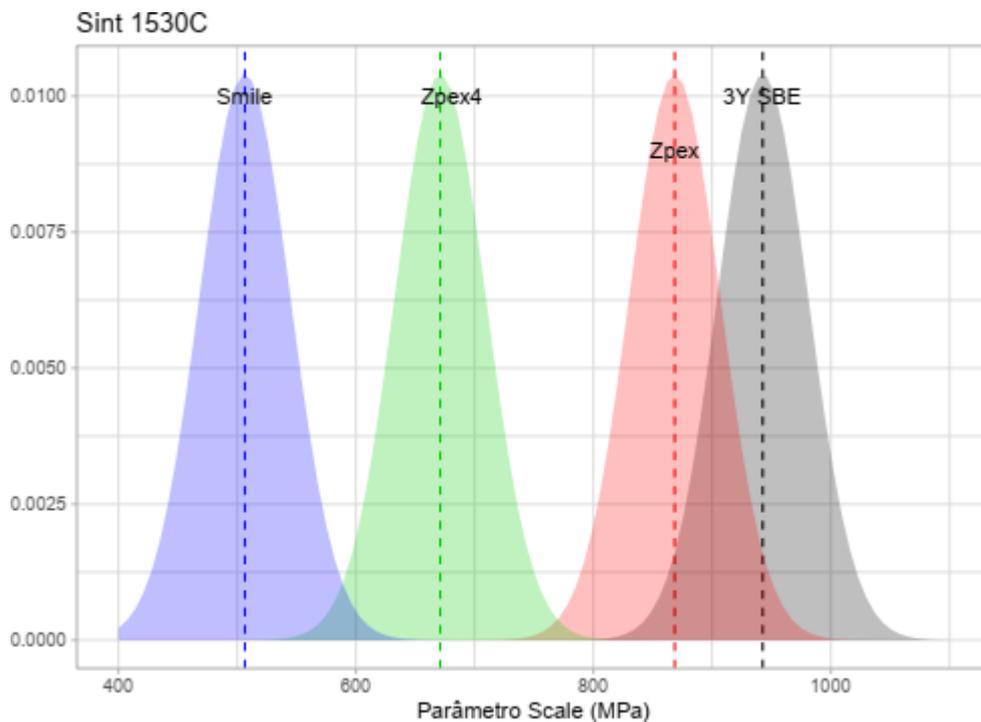


Figura 6-34: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1530 graus Celsius.

Na Figura 6-35 podemos ver os efeitos indesejados da sinterização em uma temperatura excessivamente elevada.

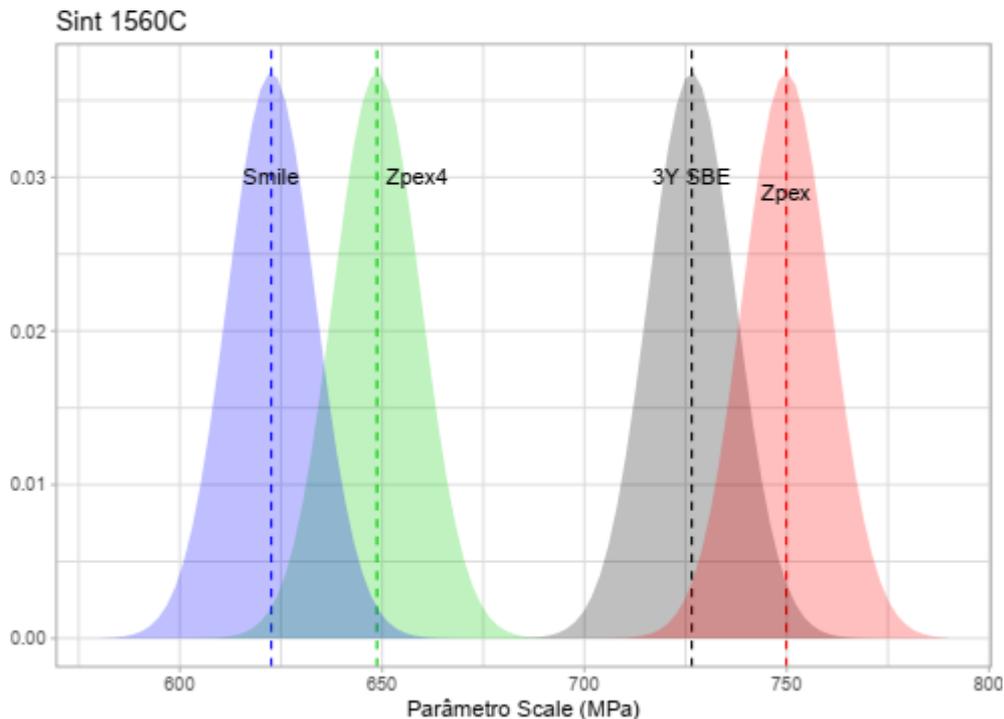


Figura 6-35: Estimativa do parâmetro de escala e intervalo de confiança para os diferentes tipos de zircônia sinterizados a 1560 graus Celsius.

O primeiro ponto que merece atenção é a menor sensibilidade da zircônia cúbica em relação a temperaturas de sinterização muito altas. Isso é uma característica positiva pois uma temperatura mais alta ajuda a atingir a densificação máxima e pode vir a aumentar a transmitância do material devido ao aumento do tamanho de grão. Além disso, a zircônia Smile aproximou das propriedades mecânicas da zircônia Zpex4.

Como segundo ponto, verifica-se uma maior sensibilidade a temperatura de sinterização para a zircônia 3Y SBE. Uma vez que a energia de ativação necessária para difusão no contorno de grão é menor para a zircônia 3Y SBE do que nas demais zircônias. No entanto, a adição de alumina que se faz necessária para uma obter uma temperatura de sinterização razoável junto com partículas substancialmente maiores que as demais zircônias, leva a uma perda de propriedade mecânica mais expressiva que as demais zircônias quando aumenta-se excessivamente a temperatura de sinterização.

No caso da temperatura de 1560 graus Celsius, o crescimento do tamanho de grão e possível aparecimento de defeitos no contorno foi tão expressivo a ponto da zircônia Zpex apresentar maior resistência mecânica mesmo tendo sendo propensa a apresentar os mecanismos de tenacificação devido a microestrutura nanométrica.

## 6.3 TRANSMITÂNCIA

Nessa seção foram analisados os resultados do ensaio de transmitância e aplicada a modelagem detalhada no Capítulo 4. Essa seção foi estruturada da seguinte forma: primeiro foi analisado qualitativamente o ensaio de transmitância na subseção Análise qualitativa. Posteriormente, no início da subseção análise quantitativa, foi observado os dados empíricos e reforçada a motivação da aplicação do método de aprendizado estatístico proposto. Por último foram apresentados os resultados encontrados após aplicação do método.

### 6.3.1 ANÁLISE QUALITATIVA

Conforme detalhado em Materiais e Métodos, o ensaio de transmitância foi realizado em amostras de diferentes espessuras e em diferentes temperaturas de sinterização para cada um dos grupos de zircônia (3Y SBE, Zpex, Zpex4, Smile).

Naturalmente a variável espessura impacta a translucidez do material, uma vez que quanto maior a espessura, maior a interação com fatores responsáveis pelo espalhamento na onda eletromagnética incidente. Espera-se também que a temperatura de sinterização influencie a translucidez da zircônia pois está diretamente ligada ao crescimento de grão e densificação do material cerâmico, que afeta o nível de porosidade. Além dos fatores citados, a diferença de composição química entre os grupos altera o tipo de fase metaestabilizada na temperatura ambiente, impactando também na translucidez.

Na Figura 6-36 é possível verificar a transmitância para os corpos de prova do grupo 3Y SBE, que junto com a Zpex, possui o maior percentual de fase tetragonal metaestabilizada. No eixo das abscissas vemos diferentes comprimentos da onda eletromagnética incidente, variando de 380 740 nm e cada um dos perfis representa uma temperatura de sinterização distinta. Vale ressaltar que a luz visível está entre 400 e 750 nm. Em cada perfil, a intensidade da cor das linhas representa a espessura da amostra, e a escala está representada à direita do gráfico.

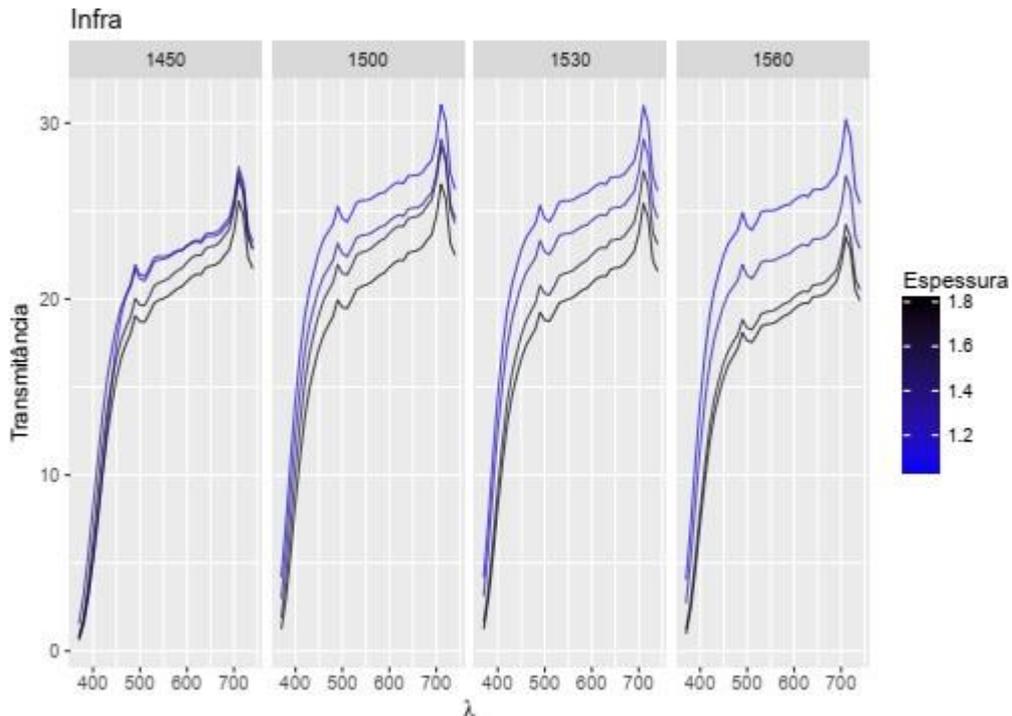


Figura 6-36: Variação da transmitância da zircônia 3Y SBE com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.

Conforme esperado, verifica-se um aumento da transmitância com diminuição da espessura da amostra. Não é evidente um benefício direto do aumento da temperatura de sinterização e o impacto das variáveis analisadas independe do comprimento de onda da luz incidente. Em outras palavras, se a transmitância é maior para uma determinada espessura, composição e temperatura de sinterização para um comprimento de onda específico, então essa transmitância é maior para todos os outros comprimentos de onda (as linhas em cada perfil não se cruzam).

Na Figura 6-37 temos a mesma disposição do gráfico anterior para o grupo Zpex. É possível observar para todas as temperaturas e todas espessuras um aumento significativo na translucidez da zircônia, resultado proveniente da diminuição de alumina da composição.

Apesar das amostras de zircônia do grupo Zpex possuírem uma microestrutura nanométrica e com isso possuir maior densidade de contorno de grão, as interações da luz com os contornos foi compensada pela ausência de anisotropia gerada pela alumina no material. Esse resultado está de acordo com o observado anteriormente por Zhang et al. (2014) e Santos (2017).

Na Figura 6-38 está apresentado o resultado para o terceiro grupo de zircônia analisado no presente trabalho (Zpex 4). Neste grupo, a quantidade de ítria na composição é superior a zircônia Zpex. Como consequência, temos a estabilização da fase cúbica na temperatura ambiente. Apesar da diminuição da resistência mecânica, espera-se o aumento da translucidez

do material devido a isotropia óptica dessa fase. No entanto, em um primeiro momento não é possível observar benefícios diretos na translucidez do material.

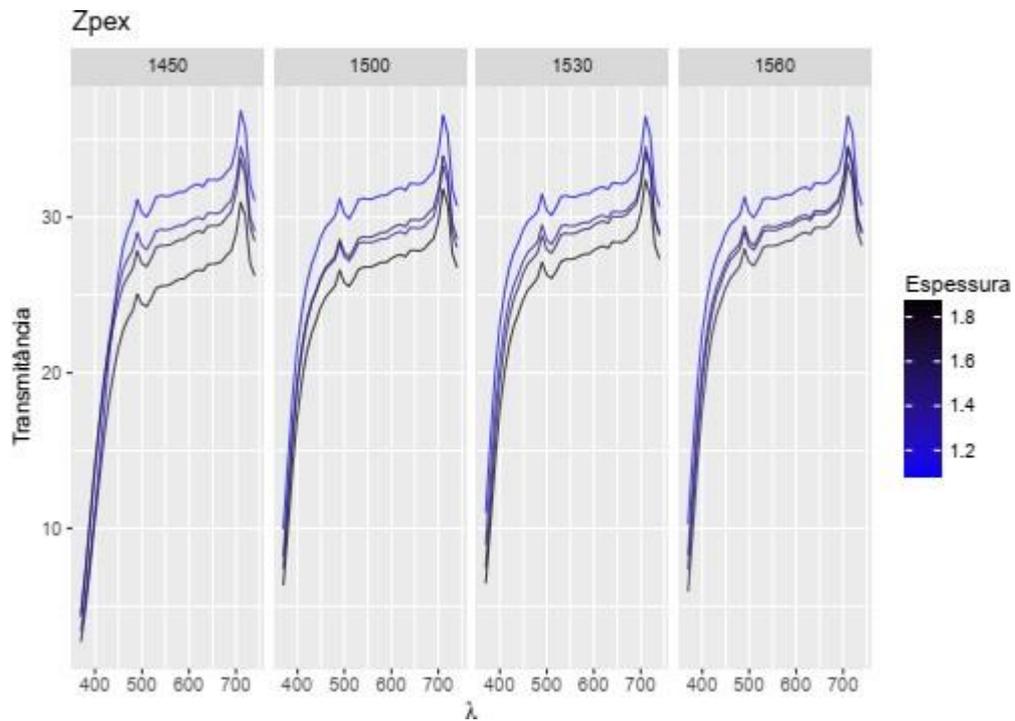


Figura 6-37: Variação da transmitância da zircônia Zpex com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.

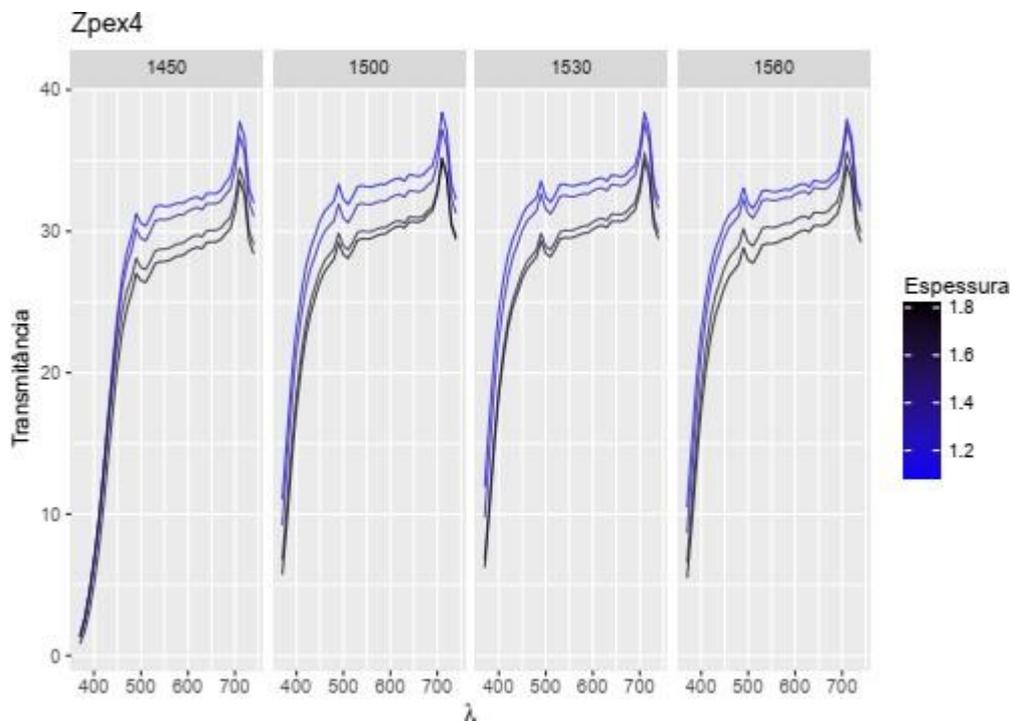


Figura 6-38: Variação da transmitância da zircônia Zpex 4 com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.

Como último grupo analisado qualitativamente, temos a zircônia Smile. Os resultados são apresentados na Figura 6-39. Como esperado, essa zircônia apresenta os maiores valores de translucidez devido a presença de fase cúbica em maior proporção. No entanto, curiosamente para algumas temperaturas a variação da espessura não obteve o mesmo padrão de comportamento que as zircônias anteriores.

Em alguns casos, um aumento da espessura estaria levando a um aumento de transmitância em algumas amostras, o que seria uma anomalia. Tal resultado, sugere a necessidade de controlar a modelagem da transmitância por outras variáveis que não só a temperatura de sinterização, composição e espessura da amostra. Portanto, o controle da densidade do material será incluído na análise quantitativa.

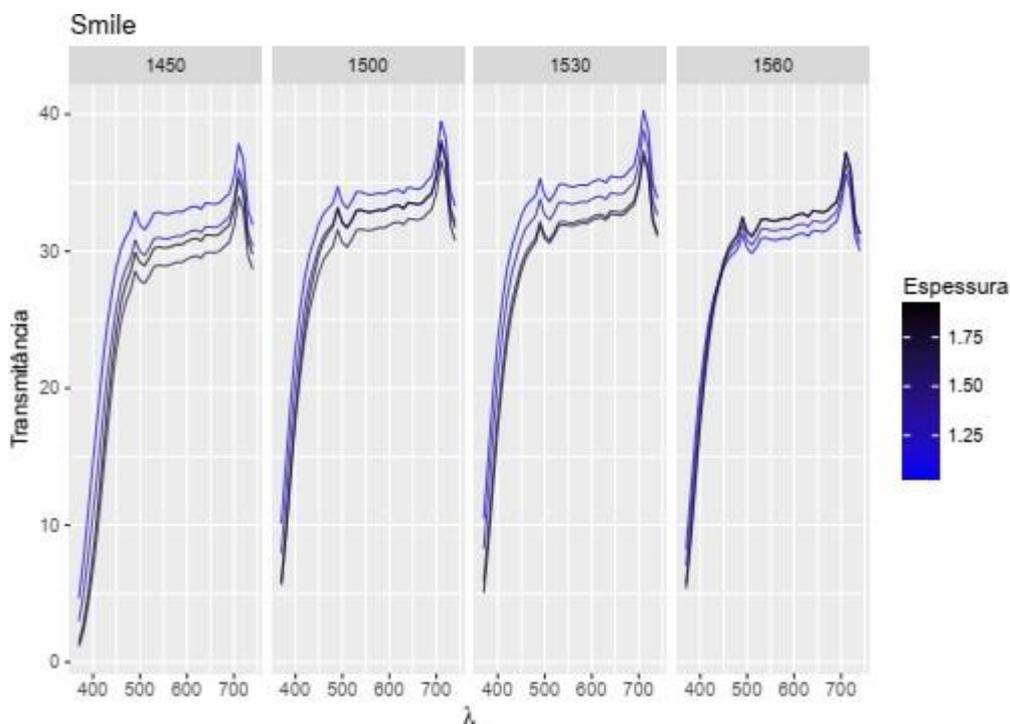


Figura 6-39: Variação da transmitância da zircônia Smile com o comprimento da onda eletromagnética, espessura e temperatura de sinterização.

### 6.3.2 ANÁLISE QUANTITATIVA

Mostra-se na Figura 6-40 os dados de transmitância observado para cada uma das amostras em função da temperatura e em função da espessura. No eixo das abscissas estão as espessuras e as cores de cada linha, que representam a temperatura de sinterização, cuja legenda se encontra ao lado direito de cada perfil. Os perfis indicam os tipos de zircônia. Os valores são

para o comprimento de onda de 710 nm. Uma análise preliminar não permite identificar de imediato a influência da temperatura de sinterização na transmitância. Além disso, para algumas composições de zircônia, como por exemplo a Smile, a transmitância parece primeiro diminuir em função da espessura e depois aumentar novamente. Tal fato evidencia a importância de uma modelagem correta de todos os fatores considerados fundamentais para opacidade da zircônia.

Conforme sugerido por outros pesquisadores (KRELL; KLIMKE; HUTZLER, 2009; KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011), a porosidade afeta significativamente a transmissão direta *in-line* de materiais cerâmicos e também a transmitância. Zhang (2014), cita a porosidade como um dos principais mecanismos da causa de opacidade na zircônia. Como a quantidade de vazios é inversamente proporcional a densidade do material cerâmico, a densidade aparente foi utilizada para levar em consideração a influência da porosidade na transmitância da zircônia.

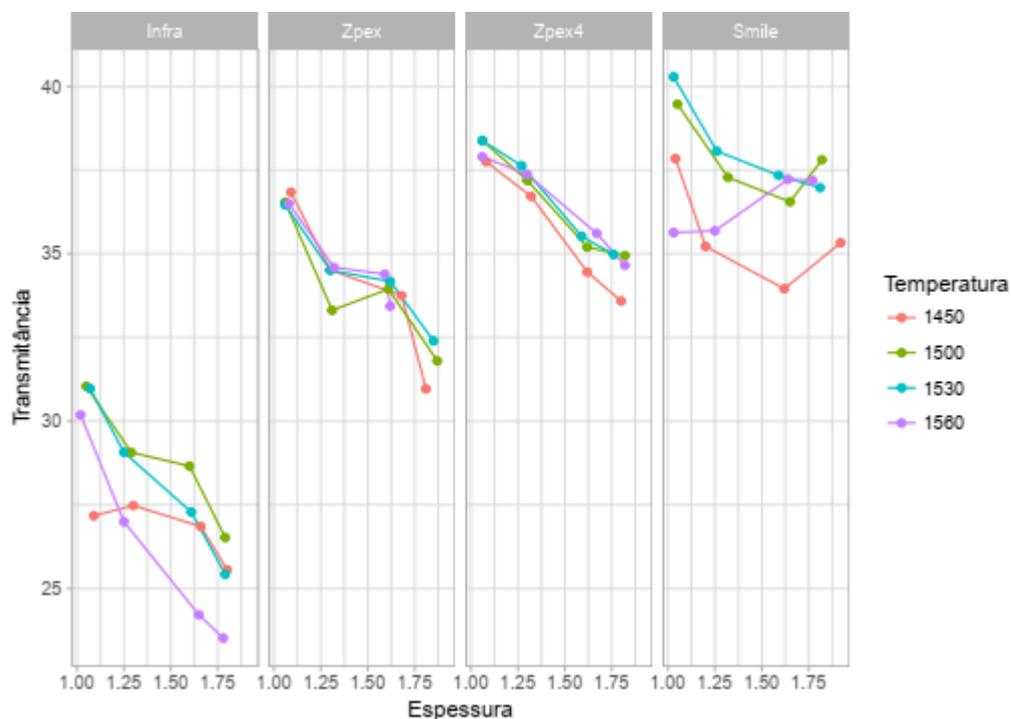


Figura 6-40: Dados de transmitância observados para  $\lambda$  fixo em função da Temperatura de sinterização, tipo de zircônia e espessura.

A análise da influência dos vários parâmetros e do processamento da zircônia na sua transmitância apresenta dificuldades devido a interação entre as diversas variáveis. A tentativa de empregar modelos paramétricos que isolam efeitos podem gerar viés de variáveis omitidas devido a simplificações no modelo. Ademais, a influência não linear de cada uma das variáveis explicativas exigiria modelos físicos demasiadamente complexos para representar a dependência conjunta de todas as variáveis estudadas.

Por exemplo, sabe-se que a temperatura final de sinterização influencia a eliminação de vazios e o crescimento do tamanho de grão, ambos de maneira não linear. Além disso, o tamanho de grão do material e quantidade dos vazios afetam de maneira não linear a transmitância da zircônia. A tarefa de propor um modelo paramétrico, representado por uma equação única e que seja capaz de relacionar diretamente todas essas variáveis é demasiadamente complexo.

Outra variável importante e que deve ser levada em consideração, é a densidade da zircônia. Variações na densidade do corpo verde geram materiais com diferentes densidades mesmo que sinterizados em uma mesma temperatura (GERMAN, 2014).

Na Figura 6-41, pode-se observar a dispersão da densidade aparente das amostras utilizadas, evidenciando a importância desse controle.

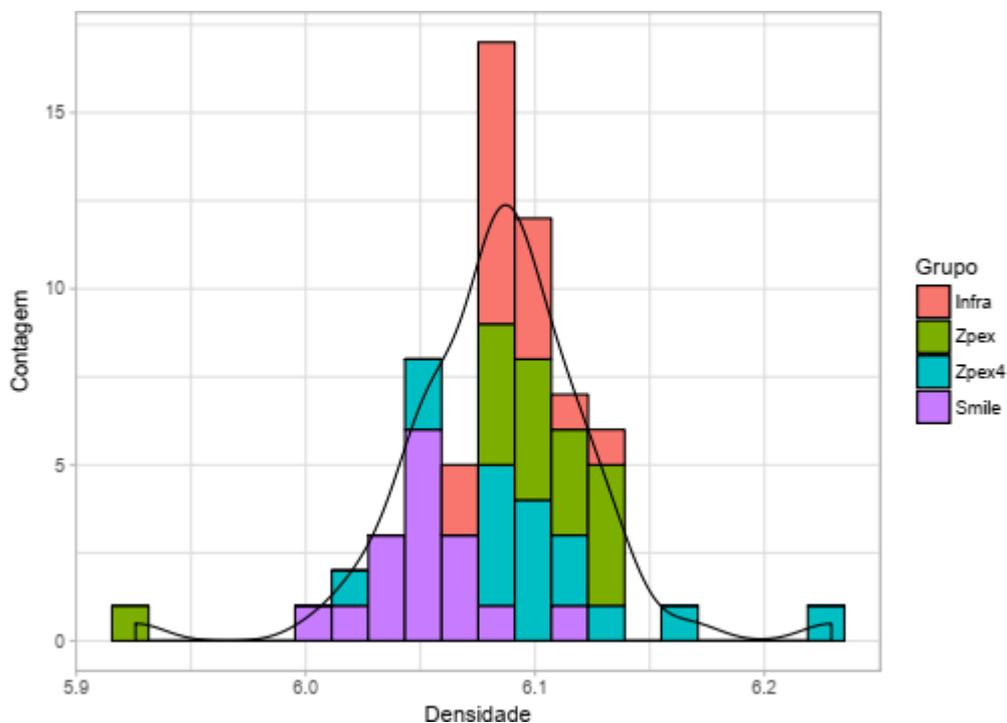


Figura 6-41: Dispersão da densidade obtida para os corpos de prova utilizados no ensaio de transmitância. As cores representam os diferentes grupos de zircônia.

Parte da variação da densidade está naturalmente relacionada com a temperatura de sinterização em cada um dos grupos. No entanto, mesmo amostras do mesmo tipo de zircônia e sinterizadas na mesma temperatura apresentam variação de densidade. Dessa forma, qualquer tentativa de analisar a influência da espessura das amostras ou temperatura de sinterização na transmitância sem considerar a variável densidade poderá levar a conclusões equivocadas.

Tal efeito está evidente na observação de dados coletados na Figura 6-40. Verifica-se para o grupo Smile por exemplo, um aumento de translucidez com um aumento da espessura para mais de uma temperatura de sinterização. Naturalmente esse fenômeno seria fisicamente impossível. Portanto, entender as relações entre as variáveis que levaram a essa medição é fundamental. Nesse sentido, modelos da área de aprendizado estatístico podem ser aplicados para uma interpretação correta da relação entre as variáveis.

Para a análise quantitativa, a variável modelada  $Y$  foi escolhida como o percentual de transmitância de cada uma das amostras ensaiadas. O conjunto de variáveis explicativas foram a espessura da amostra, a composição do grupo de zircônia sendo especificado o percentual de ítria e alumina em mols, a densidade da amostra e a temperatura de sinterização.

Em linhas gerais, o modelo BooST será utilizado para “aprender” a previsão condicional da transmitância condicional a composição, densidade, espessura e temperatura de sinterização da zircônia. Ou seja, o algoritmo é consistente em minimizar a perda condicional  $E_{X,Y}[L(Y,(F(x))|X=x)$  onde  $L$  foi escolhido como a perda quadrática e  $E_{X,Y}$  é a esperança condicional tomada sobre a distribuição conjunta de  $X, Y$ . Essa modelagem pode ser interpretada como a seguinte questão: dada as características de composição, densidade, espessura e temperatura de sinterização, qual seria a transmitância mais provável para a amostra?

O modelo foi ajustado utilizando a metodologia proposta por Fonseca et al., (2018) e brevemente descrita no Capítulo 4. Cada árvore suave (*base learner*) possui 4 nós terminais e foram utilizadas 250 árvores para estimar o modelo. O erro quadrático médio (RMSE) da amostra pode ser visto na Figura 6-42. Na figura, o eixo das abscissas representa o número de árvores e o eixo das ordenadas representa o erro quadrático médio a medida em que aumenta-se o número de árvores no modelo.

A Figura 6-43 mostra a qualidade de ajuste do modelo para os dados da amostra onde as linhas ligam as observações empíricas e as marcações em asterisco são as previsões do modelo.

É possível verificar que as previsões próximas dos valores observados no ensaio de transmitância, replicando inclusive a convexidade observada para as amostras do grupo Smile.

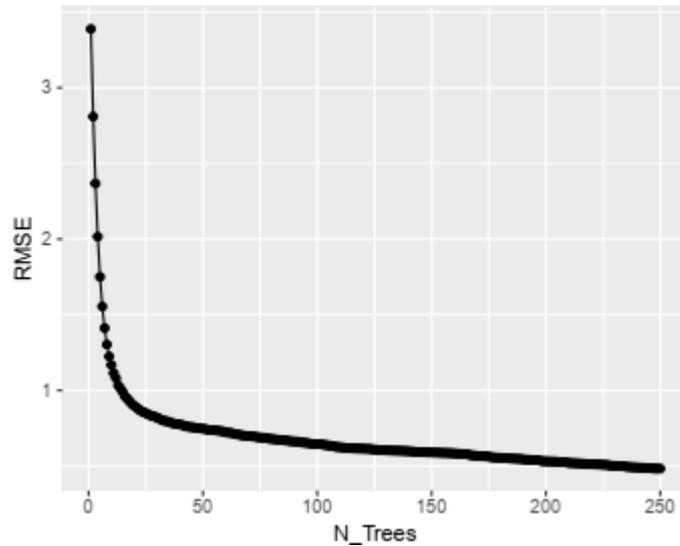


Figura 6-42: RMSE em função do número de árvores utilizadas.

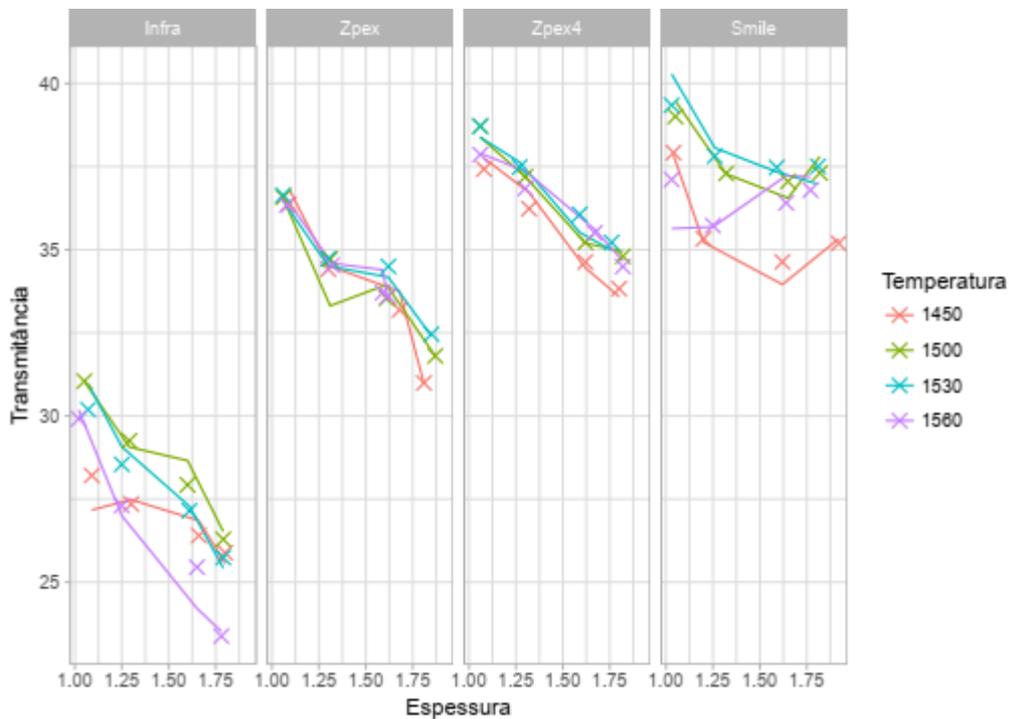


Figura 6-43: Resultados ajustados pelo modelo (marcações em asterisco) e observações do experimento (linhas).

De posse do modelo ajustado, é possível verificar a influência da temperatura de sinterização e espessura para cada composição condicionando o valor da densidade das amostras. Ao condicionar a densidade a um valor específico e fixo para todas as amostras e grupos, significa que estamos isolando o efeito de variações da densidade, permitindo analisar a influência das demais variáveis na transmitância. A Figura 6-44, mostra os valores previstos de transmitância condicionado a densidade média das amostras utilizadas.

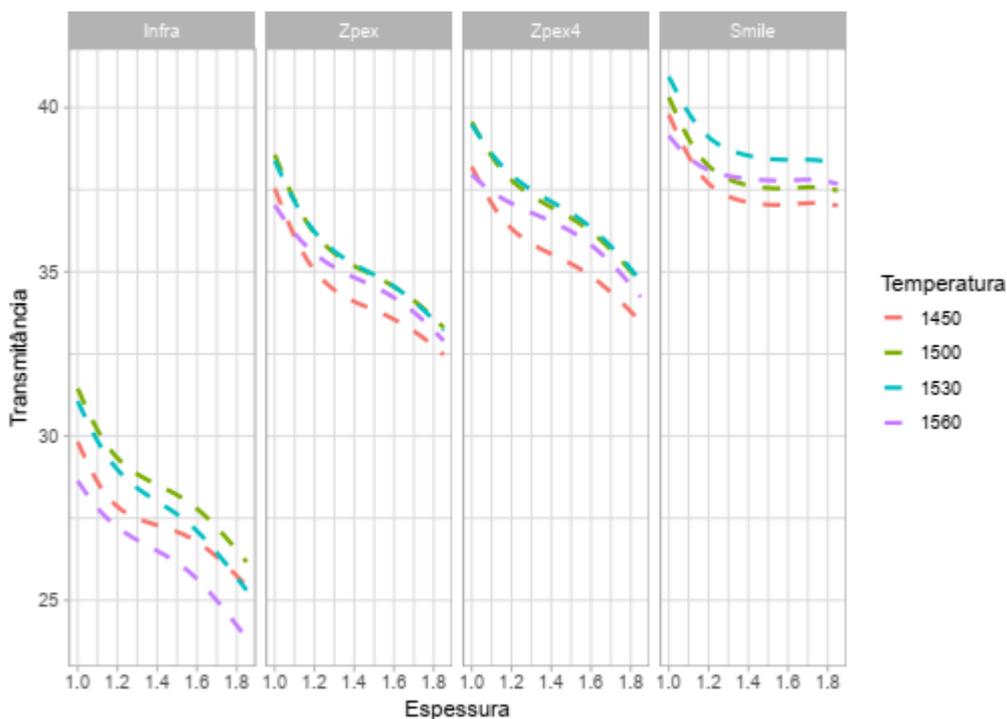


Figura 6-44: Valores de transmitância previstos condicionados a densidade média das amostras.

É importante observar que na Figura 6-44 a convexidade da transmitância em função da temperatura foi removida. Isso mostra que de fato o resultado contra intuitivo observado inicialmente era devido a dispersão da densidade de corpo verde do grupo Smile.

Também é possível verificar que para os grupos 3Y SBE, Zpex e Zpex4, o efeito da espessura na transmitância da amostra é aproximadamente linear. Para a zircônia do grupo Smile, o efeito linear não é percebido, pois a fase cúbica, presente em maior quantidade, é isotrópica em relação a transmitância da onda eletromagnética (ZHANG, 2014).

Na Figura 6-45, foi feita uma análise de quais seriam as transmitâncias caso cada uma das zircônias tivessem baixa densidade (linhas pontilhadas) ou alta densidade (linhas contínuas). Para realizar esse exercício, condicionou-se primeiramente a previsão da transmitância em 2,5 desvios padrões abaixo da média (baixa densidade) e posteriormente condicionou-se a previsão da transmitância em 2,5 desvios padrões acima da média (alta densidade).

É interessante notar como o modelo é capaz de identificar a influência distinta da densidade nos diferentes grupos de zircônia. O modelo sugere que a microestrutura da zircônia, influenciada pelas fases estabilizadas na temperatura ambiente, precisa ser levado em consideração para modelar o impacto da porosidade no espalhamento da luz incidente. Espera-se também, que a zircônia Smile tenha sua propriedade estética mais sensível a densidade do corpo verde que os demais grupos.

Para a zircônia Smile, a temperatura de sinterização elevada, aliada a alta densidade, gera uma zircônia de translucidez bastante elevada. Para os demais grupos, a densidade também afeta a translucidez, mas de maneira menos evidente. Além disso, é possível verificar que para a zircônia Smile há uma menor influência da espessura do material. Tal fato pode ser explicado pela presença de fase cúbica em grande quantidade, diminuindo consideravelmente a anisotropia sofrida pela luz nos contornos de grão (ZHANG, 2014).

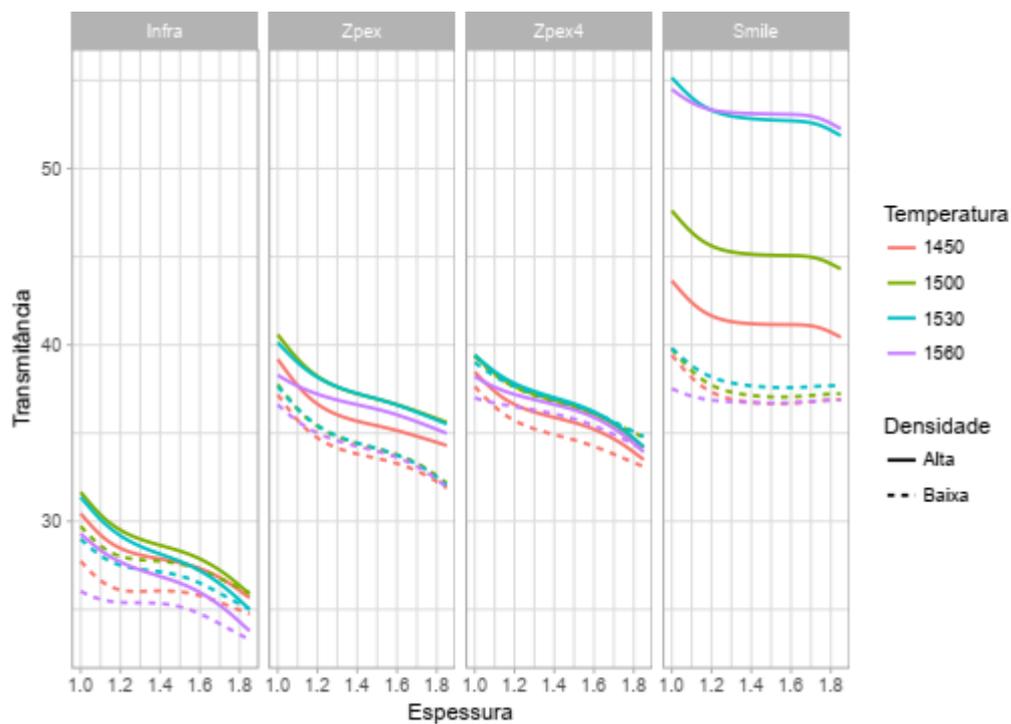


Figura 6-45: Influência da densidade na transmitância para os diversos grupos.

Na Figura 6-46 é apresentado o efeito parcial da variação de temperatura na transmitância da zircônia. Para cada grupo, 3 curvas foram estimadas, relativas a zircônia com baixa, média e alta densidade. O objetivo de analisar as três curvas é verificar quantitativamente como a densidade afeta o efeito parcial da temperatura da sinterização em cada um dos grupos.

Como primeiro ponto de discussão, verifica-se que para todos os grupos de zircônia, o efeito parcial começa positivo, isto é, a medida que a temperatura aumenta, a translucidez também aumenta. A partir de um certo ponto, o aumento da temperatura prejudica a translucidez do material. O primeiro resultado, corrobora outros trabalhos da literatura (SANTOS, 2012; KOHORST et al., 2012; EBEID et al., 2014; JIANG et al., 2011; STAWARCZYK et al., 2013).

Para a segunda constatação, onde ocorre diminuição da translucidez em função da temperatura de sinterização, também pode-se observar resultados similares na literatura (KIM et al., 2013; KOO et al., 2004; TEKELI; ERDOGAN, 2002; HAYASHI et al., 1991). Para esse

segundo efeito, a hipótese para o decréscimo da transmitância em função do aumento de temperatura de sinterização pode ser associado ao aparecimento de microtrincas que surgem com o crescimento do contorno de grão em altas temperaturas (KIM et al., 2013; TEKELI; ERDOGAN, 2002).

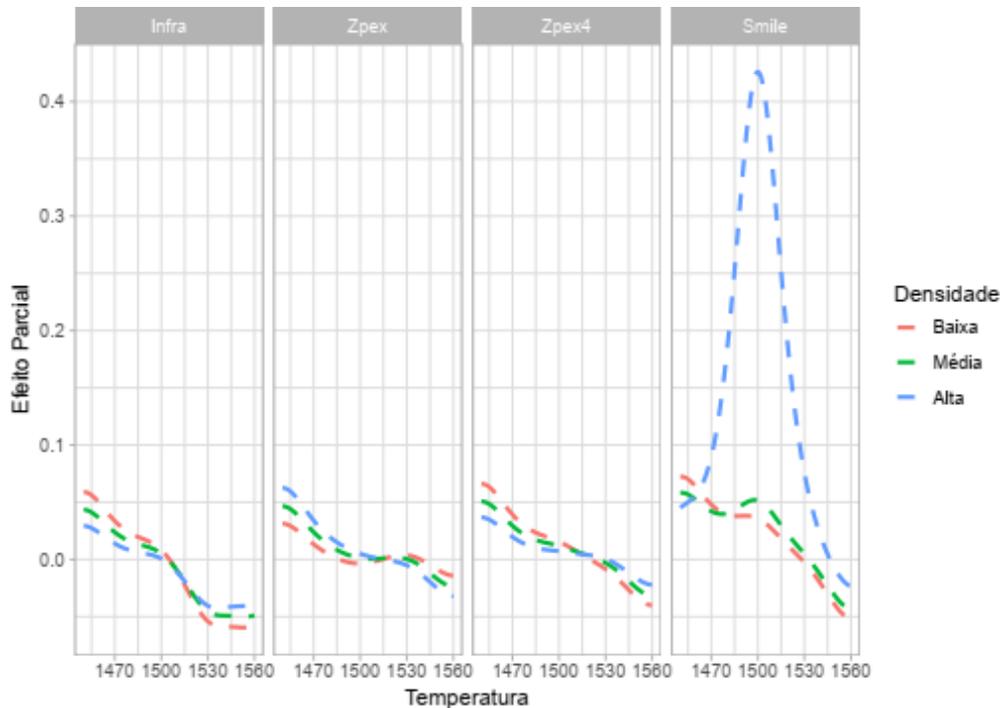


Figura 6-46: Efeito parcial da temperatura de sinterização para cada um dos tipos de zircônia e com diferentes valores de densidade aparente.

Com base nos resultados obtidos pelo modelo utilizado, constata-se que em temperaturas inferiores a de densificação máxima da zircônia, o benefício da diminuição de contorno de grão e redução da porosidade naturalmente diminuem os mecanismos de espalhamento, levando a um efeito parcial positivo da temperatura de sinterização. Após certa temperatura de sinterização, o crescimento de grão induz o processo de nucleação de microtrincas no contorno, levando à redução da transmitância do material e portanto ao efeito parcial negativo.

É possível verificar também uma maior sensibilidade da zircônia Smile com elevada densidade a temperatura de sinterização. Para esse grupo, caso a zircônia tenha atingido o máximo de densificação prevista, temperaturas em torno de 1550 °C levam a maior transmitância possível, além do efeito parcial ser o mais elevado. Caso a zircônia Smile não tenha atingido o máximo de densificação, a sensibilidade em relação a temperatura de sinterização é similar aos demais grupos.

Nas Figura 6-47 e Figura 6-48, é possível analisar o efeito parcial da espessura da amostra na transmitância do material. Na Figura 6-47, os dados foram condicionados a uma temperatura

de sinterização inferior à da Figura 6-48. O fato das figuras apresentarem resultados similares, permite afirmar que a temperatura final de sinterização não altera de forma significativa a forma com que a espessura da amostra afeta a transmitância.

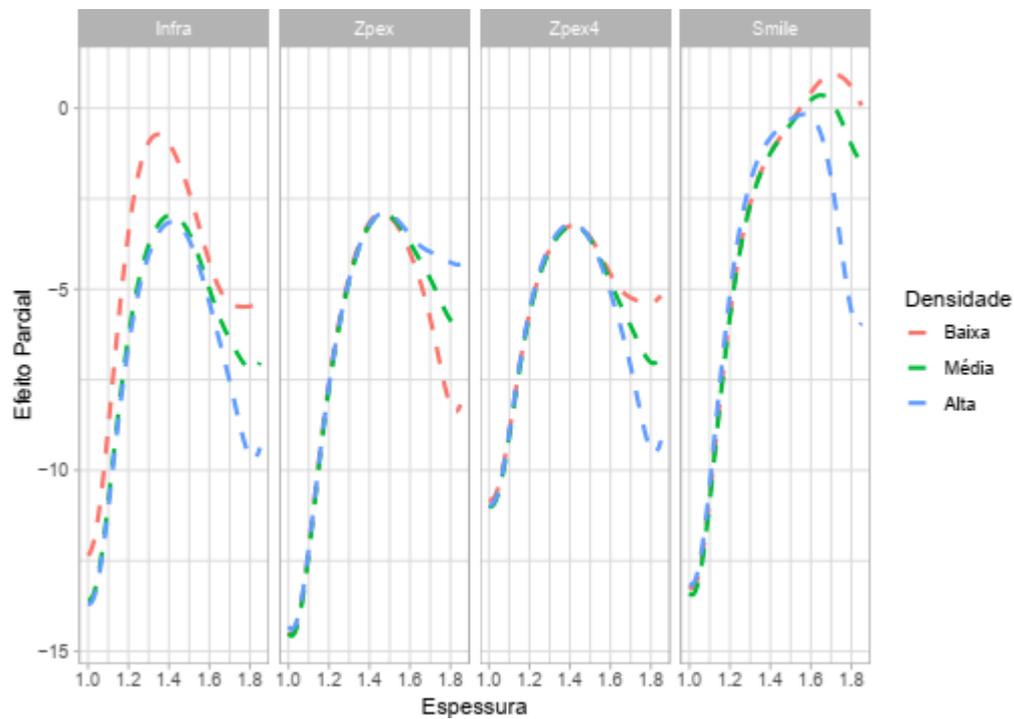


Figura 6-47: Efeito parcial da espessura da amostra na transmitância com sinterização em 1500 graus Celsius.

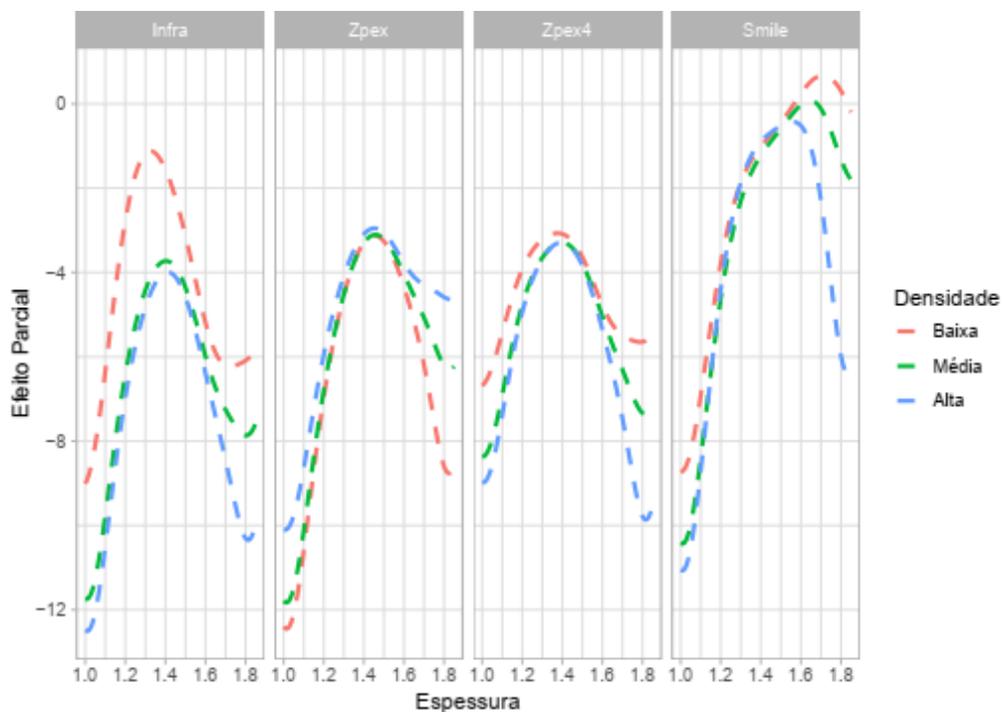


Figura 6-48: Efeito parcial da espessura da amostra na transmitância com sinterização em 1540 graus Celsius.

Além disso, dada a temperatura de sinterização (Figura 6-47 ou Figura 6-48) e dado o tipo de zircônia, a densidade também não influencia de forma significativa a maneira como a espessura afeta a transmitância, uma vez que a forma entre as diferentes cores em cada um dos perfis é similar.

Observando os efeitos parciais, verifica-se que inicialmente o aumento da espessura diminui a transmitância de todos os grupos de forma similar, no entanto, para a zircônia Smile, a partir de um certo ponto o aumento da espessura é praticamente insignificante para a transmitância (efeito parcial muito próximo de zero), voltando a aumentar o valor absoluto do efeito parcial para amostras de maior espessura (acima de 1,6 mm).

## 7 CONCLUSÕES

No presente trabalho verificou-se que tanto as diferentes composições de zircônia quanto as diferentes temperaturas de sinterização levam a propriedades mecânicas e de translucidez distintas. Em termos de propriedades mecânicas, a zircônia 3Y SBE apresentou a maior sensibilidade em relação ao aumento de temperatura de sinterização devido a menor energia necessária para crescimento do tamanho médio de grão.

A zircônia Zpex4, mesmo apresentando fase cúbica estabilizada na temperatura ambiente, foi capaz de atingir propriedades mecânicas estatisticamente iguais a da zircônia Zpex.

A zircônia Smile apresenta as propriedades mecânicas substancialmente inferiores as demais zircônias. No entanto, aparentam ser menos sensíveis a temperatura de sinterização elevada possivelmente devido a uma maior energia de ativação necessária para difusão no contorno.

O modelo estatístico proposto foi fundamental para identificar as dependências não lineares entre as variáveis temperatura de sinterização, composição, densidade e espessura das amostras na transmitância dos materiais. Além disso, a aproximação dos efeitos parciais permitiu analisar a sensibilidade de cada tipo de zircônia em relação a temperatura de sinterização, espessura e densidade.

Em relação as propriedades ópticas, verificou-se um decréscimo linear da transmitância em função da espessura das amostras para a zircônia 3Y SBE, Zpex e Zpex 4. A zircônia Smile não possui dependência linear na transmitância, fato explicado pela isotropia óptica dos contornos de fase cúbica.

Uma vez que todas as zircônias apresentaram resultados de transmitância sensível a densificação final, espera-se que a alta densificação do corpo verde e um processo de sinterização adequado impacte significativamente a transmitância. A zircônia Smile apresentou a maior sensibilidade em relação a essa densificação, o que sugere a importância da utilização de prensagem isostática para esse tipo de zircônia.

O efeito do aumento da temperatura de sinterização no aumento da transmitância foi positivo até determinado nível (variando entre os diferentes tipos de zircônia). No entanto, esse benefício é interrompido. Conjecturou-se nesse trabalho que isso é ocasionado pelo aumento excessivo do tamanho médio de grão, levam a formação de possíveis defeitos na interface entre

contornos de grão causando espalhamento da luz incidente e diminuindo a transmitância. Esse fenômeno nos mostra que existe um ponto ideal de sinterização para aumento das propriedades de transmitância dos diferentes tipos de zircônia. Dentre as diferentes zircônias, a Smile é a que possuiu a maior temperatura de sinterização para a maior transmitância.

## REFERÊNCIAS

- ALANIZ, J. et al. **Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia**. *Optical Materials*, Elsevier, v. 32, n. 1, p. 62-68, 2009.
- APETZ, R.; BRUGGEN, M. P. V. **Transparent alumina: a light-scattering model**. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 86, n. 3, p. 480-486, 2003.
- CALLISTER, W. D.; RETHWISCH, D. G. **Materials science and engineering**. [S.l.]: John Wiley & Sons NY, 2011. v. 5.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. **Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants**. *Annu. Rev. Mater. Res., Annual Reviews*, v. 37, p. 1-32, 2007.
- DENRY, I.; KELLY, J. R. **State of the art of zirconia for dental applications**. *Dental materials*, Elsevier, v. 24, n. 3, p. 299-307, 2008.
- EBEID, K. et al. **Effect of changes in sintering parameters on monolithic translucent zirconia**. *Dental materials*, Elsevier, v. 30, n. 12, p. e419-e424, 2014.
- FONSECA, Y. et al. **Boost: Boosting smooth trees for partial effect estimation in nonlinear regressions**. arXiv preprint arXiv: 1808.03698, 2018.
- FRIEDMAN, J. H. **Greedy function approximation: a gradient boosting machine**. *Annals of statistics*, JSTOR, p. 1189-1232, 2001.
- FRIEDMAN, J.; HASTIE, T.; TIBSHIRANI, R. **The elements of statistical learning**. [S.l.]: Springer series in statistics New York, 2001. v. 1.
- GARVIE, R.; HANNINK, R.; PASCOE, R. **Ceramic steel?** *Nature*, Nature Publishing Group, v. 258, n. 5537, p. 703, 1975.
- GERMAN, R. **Sintering: from empirical observations to scientific principles**. [S.l.]: Butterworth-Heinemann, 2014.
- HAYASHI, K. et al. **Transmission optical properties of polycrystalline alumina with submicron grains**. *Materials Transactions, JIM, The Japan Institute of Metals*, v. 32, n. 11, p. 1024-1029, 1991.
- HISBERGUES, M.; VENDEVILLE, S.; VENDEVILLE, P. **Zirconia: Established fact and perspectives for a biomaterial in dental implantology**. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, Wiley Online Library, v. 88, n. 2, p.519-529, 2009.
- HULST, H. C.; HULST, H. C. van de. **Light scattering by small particles**. [S.l.]: Courier Corporation, 1957.

- JIANG, L. et al. **Effects of sintering temperature and particle size on the translucency of zirconium dioxide dental ceramic.** Journal of Materials Science: Materials in Medicine, Springer, v. 22, n. 11, p. 2429-2435, 2011.
- KIM, M.-J. et al. **Effects of the sintering conditions of dental zirconia ceramics on the grain size and translucency.** The journal of advanced prosthodontics, v. 5, n. 2, p.161-166, 2013.
- KLIMKE, J.; TRUNEC, M.; KRELL, A. **Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence.** Journal of the American Ceramic Society, Wiley Online Library, v. 94, n. 6, p. 1850-1858, 2011.
- KOHORST, P. et al. **Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications.** Acta Biomaterialia, Elsevier, v. 8, n. 3, p. 1213-1220, 2012.
- KOO, J. et al. **Effect of grain size on transmittance and mechanical strength of sintered alumina.** Materials Science and Engineering: A, Elsevier, v. 374, n. 1-2, p. 191-195, 2004.
- KRELL, A.; KLIMKE, J.; HUTZLER, T. **Transparent compact ceramics: inherent physical issues.** Optical Materials, Elsevier, v. 31, n. 8, p. 1144-1150, 2009.
- MASON, L. et al. **Boosting algorithms as gradient descent.** In: Advances in neural information processing systems. [S.l.: s.n.], 2000. p. 512-518.
- MIYAZAKI, T. et al. **A review of dental cad/cam: current status and future perspectives from 20 years of experience.** Dental materials journal, The Japanese Society for Dental Materials and Devices, v. 28, n. 1, p. 44-56, 2009.
- ROSA, J. C. D.; VEIGA, A.; MEDEIROS, M. C. **Tree-structured smooth transition regression models.** Computational Statistics & Data Analysis, Elsevier, v. 52, n. 5, p.2469-2488, 2008.
- SANTOS, H. **Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida a degradação hidrotérmica.** 2012.
- SANTOS, H. **Propriedades Ópticas e Mecânicas da Zircônia (Y-TZP) de Translucidez Melhorada Com e Sem a Adição de Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.** Tese (Doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, 2017.
- STAWARCZYK, B. et al. **The effect of zirconia sintering temperature on flexural strength, grain size, and contrast ratio.** Clinical oral investigations, Springer, v. 17, n. 1,p. 269-274, 2013.
- TEKELI, S.; ERDOGAN, M. **A quantitative assessment of cavities in 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia specimens containing various grain size.** Ceramics international, Elsevier, v. 28, n. 7, p. 785-789, 2002.
- ZHANG, T.; YU, B. et al. **Boosting with early stopping: Convergence and consistency.** The Annals of Statistics, Institute of Mathematical Statistics, v. 33, n. 4, p. 1538-1579, 2005.
- ZHANG, Y. **Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent.** Dental materials, Elsevier, v. 30, n. 10, p. 1195-1203, 2014.