UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

ERNESTO BYRON BENALCÁZAR JALKH

**Desenvolvimento e processamento de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para
próteses CAD/CAM: Caracterização óptica e microestrutural**

BAURU

2017

ERNESTO BYRON BENALCÁZAR JALKH

**Desenvolvimento e processamento de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para
próteses CAD/CAM: Caracterização óptica e microestrutural**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia de Bauru da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências no Programa de Ciências Odontológicas Aplicadas na área de concentração em Reabilitação Oral.

Orientador: Prof. Dr. Estevam A. Bonfante

Co-orientador: Prof. Dr. Paulo F. Cesar

Versão corrigida

BAURU

2017

B43d

Benalcázar Jalkh, Ernesto Byron

Desenvolvimento e processamento de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para próteses CAD/CAM: Caracterização óptica e microestrutural. / Ernesto Byron Benalcázar Jalkh.- Bauru, 2017.

78 p. : il. ; 31cm.

Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Odontologia de Bauru. Universidade de São Paulo.

Orientador Estevam Augusto Bonfante; Co-orientador Paulo Francisco Cesar

Nota: A versão original desta dissertação encontra-se disponível no Serviço de Biblioteca e Documentação da Faculdade de Odontologia de Bauru – FOB/USP.

Autorizo, exclusivamente para fins acadêmicos e científicos, a reprodução total ou parcial desta dissertação, por processos fotocopiadores e outros meios eletrônicos.

Assinatura:

Data:

Dedicatória

A mis padres, por el amor y el apoyo incondicional que siempre me ofrecieron, por la educación basada en el amor, en el respeto y en el ejemplo, por invitarme a soñar y a crecer, haciendo que cada obstáculo fuese más fácil de superar, jamás podré agradecer o retribuir lo suficiente todo lo que son para mí, los amo!.

A mis hermanas Andrea y Soraya, mis princesas, en las buenas y en las malas estaremos juntos, así como crecimos, tomados de la mano para ayudarnos, para apoyarnos y seguir creciendo, las he extrañado con mi vida, todo el esfuerzo también es para ustedes.

A mi abuelita Hildegard su alegría me acompaña aún en la distancia! No sabe como quiero abrazarla todos los días!. A mis abuelitos Antonio, René y Bachita, que desde el cielo me sonríen, gracias por sus enseñanzas y su cariño, me han acompañado y me acompañarán todo el camino.

Agradecimentos

Agradeço a Deus pela vida abençoada que me proporciona, por me permitir alcançar este objetivo e me ilusionar com tantos outros.

A mis padres, Byron y Renata y a mis hermanas Andrea y Soraya, gracias por acompañarme en cada paso, ustedes han estado conmigo sin importar la distancia. Infinitas gracias por ser mi esencia, mi soporte, mi hogar, sin importar donde esté.

Ao meu orientador Professor Estevam Bonfante, por ter me recebido como seu aluno, como seu amigo. Muito obrigado por ter confiado em mim durante todo esse tempo, por me apoiar em cada passo, por corrigir o meu português e me ajudar com tanta dedicação e entrega, sem dúvida você é um exemplo do que significa ser Professor, estou honrado de ser seu aluno e tenha certeza que a minha casa será sempre a sua. Não tem palavras suficientes para agradecer tudo o que você me ajuda a crescer no dia a dia. Espero podamos continuar trabalhando, aprendendo e encarando todo tipo de desafios científicos. Gracias por todo querido Profesor!

Ao Professor Paulo Francisco Cesar, meu co-orientador, pelo apoio incondicional e pela abertura para concretizar esse projeto, por disponibilizar a sua equipe de trabalho e por me fazer sentir parte do Departamento de Biomateriais da FOUSP.

À Mestre Kelli Monteiro, querida amiga muito obrigado pela sua guia e ajuda no desenvolvimento do projeto, pelas risadas e extensas conversas sobre Harry Potter e todos os temas nerds que a gente gosta. Admiro a sua dedicação e a sua vocação de pesquisadora, mil vezes obrigado por tudo!.

Ao Mestre e Doutorando Erick de Lima, muito obrigado pela sua ajuda, por me receber de braços abertos no departamento e compartilhar seu conhecimento e a sua experiência, admiro a sua dedicação e tenha certeza que tem uma casa no Equador para visitar sempre.

Ao Professor Luis Génova, muito obrigado pela sua disponibilidade, pela sua guia, ajuda e apoio incondicional, o seu conhecimento e a sua capacidade tem sido indispensáveis durante todo o decorrer da pesquisa, espero possamos continuar trabalhando em inovação e encarando desafios ainda maiores.

Ao Fredner, técnico do Laboratório do CCTM no IPEN, obrigado pela ajuda em cada etapa da síntese do compósito, finalmente “deu certo!”.

Ao Professor Gerson Bonfante, muito obrigado pela paciência e carinho na revisão do documento, e sobre tudo muito obrigado pela sua ajuda e amabilidade sempre.

À Professora Ana Flávia Borges, muito obrigado pelas considerações oportunas no exame de qualificação, a ajuda na análise de DRX e a disponibilidade para ajudar sempre, admiro muito a sua paixão pela área de materiais dentários.

Ao Professor Paulo Noronha, pela sua ajuda com a análise de DRX e da microestrutura no MEV, muito obrigado pela sua ajuda e disponibilidade, espero poder continuar aprendendo muito com o senhor.

A todos os Professores do Departamento de Prótese e Periodontia da Faculdade de Odontologia de Bauru, pela sua abertura para compartilhar conhecimento e pelo tempo valioso que dedicaram para a nossa formação durante o mestrado.

A la SENESCYT (Secretaria Nacional de Educación Superior, Ciencia, Tecnología e Innovación del Ecuador), por la beca y el soporte necesario para mi manutención durante este período en el Brasil.

À minha irmãzinha científica, Camila, muito obrigado pela linda amizade e pelo apoio incondicional, adorei trabalhar e compartilhar com você, vamos continuar trabalhando que ainda teremos muito que conseguir e comemorar.

A mi hermano Rodrigo, casi ocho años de amistad y casi tres de ellos conviviendo en el Brasil, admiro tu alegría y tu espíritu de lucha y superación, sé que sin importar a dónde nos lleve la vida siempre tendré y tendrás un hermano en quien confiar.

A mi enamorada, Daniela, gracias por el apoyo constante, la paciencia y el cariño.

Aos meus amigos no Brasil e no Equador, Miguel, José Luis, Camila, Laura, Adolfo e as minhas colegas de turma, Camila, Samira, Lea, Cris, Jess, Cindy, Dyna e Ana, obrigado pelo carinho e companhia durante todo o caminho.

Aos Doutorandos e Doutores da Reabilitação, Henrique, Bruna, Oscar, Ilana, Andrea, Verena, Gustavo, Thereza, Patrick, Jana, Fernanda, Vinicius e Denise, obrigado pelas observações, dicas e comentários acertados que me ajudaram a crescer durante o programa.

A todas as pessoas que de uma ou outra forma contribuíram no desenvolvimento deste trabalho, me orgulho das parcerias e boas amizades que tive a sorte de encontrar no Brasil.

Muito Obrigado!

“La buena vida es una vida inspirada por el amor
y guiada por el conocimiento“

Bertrand Russell

RESUMO

Desenvolvimento e processamento de compósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ para próteses

CAD/CAM: Caracterização óptica e microestrutural

As restaurações monolíticas de Y-TZP (Zircônia Tetragonal Policristalina estabilizada por Ítria) se apresentam como uma alternativa interessante devido a suas elevadas propriedades mecânicas, porém existe a preocupação quanto a Degradação em Baixa Temperatura (DBT). Os compósitos ZTA (Alumina reforçada por Zircônia) tem o potencial de atender a esta demanda, apesar do desafio estético uma vez que a passagem de luz pode ser limitada pela combinação de duas fases cristalinas. O presente trabalho teve como objetivo inovar na criação de um compósito ZTA sintetizado com Y-TZP translúcida, na procura de um material com alta resistência mecânica em relação à alumina, resistente à DBT quando comparada à Y-TZP e com propriedades ópticas melhoradas em relação ao ZTA sintetizado com Y-TZP convencional. Sessenta corpos de prova (discos de 12 mm de diâmetro por 1 mm de espessura) foram confeccionados e divididos em quatro grupos: zircônia convencional (3YSB-E), zircônia translúcida (Zpex), compósito ZTA ($\text{Al}_2\text{O}_3\text{-70\%v ZrO}_2\text{-30\%v}$) sintetizado com 3YSB-E (ZTA-3YSB-E) e outro com zircônia translúcida Zpex (ZTA-Zpex). Os corpos de prova foram obtidos mediante prensagem uniaxial e isostática dos pós cerâmicos. Após sinterização, o polimento das duas faces foi realizado com discos e suspensões diamantadas de até 1 μm . A caracterização óptica foi realizada mediante testes de refletância sobre fundo branco e preto para determinar a razão de contraste (RC) e o parâmetro de translucidez (PT) mediante a diferença de cor (ΔE). Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foram realizadas para estudo da microestrutura do material. Análise de variância ANOVA e teste de Tukey com nível global de significância de 5% foram utilizados na análises dos dados de propriedades ópticas. A RC mostrou opacidade significativamente menor para o grupo Zpex (0.77; $p=0.0001$), o grupo 3YSB-E mostrou valores intermediários (0.84; $p=0.0001$), sendo que os dois compósitos ZTA apresentaram valores maiores de opacidade (ZTA-3YSB-E = 0.99 e ZTA-Zpex = 1) sem diferença significativa entre eles ($p=0.7433$). Para o PT os compósitos ZTA mostraram um ΔE baixo (ZTA-Zpex = 0.22 e ZTA-3YSB-E = 0.43), sem diferença significativa entre os grupos ($p=0.5$). O grupo 3YSB-E apresentou valores intermediários e significativamente diferentes em relação aos outros grupos ($\Delta E = 7.11$ $p<0.0001$). Já o grupo Zpex apresentou a menor capacidade de mascaramento com $\Delta E = 10.19$ ($p<0.0001$). A DRX mostrou similaridade das fases cristalinas dos grupos 3YSB-E e ZPEX evidenciando que as mesmas foram preservadas na mistura nos

compósitos, sem mostrar alterações da estrutura cristalina. A análise no MEV em até 1.500x de aumento evidenciou pouca alteração morfológica entre as zircônias e entre os ZTAs. As propriedades ópticas do ZTA Zpex não foram estatisticamente diferentes do compósito sintetizado com 3YSB-E, sendo que as Y-TZPs apresentaram menor opacidade. As Y-TZPs mostraram estrutura cristalina regular sem a formação de aglomerados e os compósitos ZTAs apresentaram uma mistura uniforme, mantendo as características da estrutura cristalina tanto da Y-TZP quanto da Al_2O_3 , sem formação de aglomerados nem segregação dos grãos dos compósitos. Novos estudos são necessários para avaliar a resistência a DBT e as propriedades mecânicas destes materiais experimentais.

Palavras chave: Zircônia, Alumina, Propriedades Ópticas, Difração de Raios X.

ABSTRACT

Development and processing of Al_2O_3 - ZrO_2 composites for CAD/CAM prostheses: Optical and microstructural characterization

Monolithic Yttria stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystals (Y-TZP) prostheses are considered an interesting treatment alternative due to their high mechanical properties. Nevertheless there is concern about the Low Temperature Degradation (LTD) process. Zirconia-Toughened Alumina (ZTA) composites seem to be capable of meeting this demand, while facing the challenge of being aesthetically suitable, since the passage of light can be limited by the combination of two polycrystalline phases. The present work aimed to innovate in the synthesis of a ZTA composite with a translucent Y-TZP for dental applications, in the search for a material with high mechanical resistance when compared to alumina, resistant to LTD when compared to Y –TZP, and with improved optical properties over ZTA synthesized with conventional Y-TZP. Sixty disc shaped specimens with 12 mm diameter and 1 mm thick, were prepared and divided in four groups: a conventional zirconia (3YSB-E), a translucent zirconia (Zpex), a ZTA composite (Al_2O_3 -70%v ZrO_2 -30%) synthesized with 3YSB-E (ZTA-3YSB-E), and a ZTA composite synthesized with translucent zirconia (ZTA-Zpex). The specimens were obtained by uniaxial and isostatic pressing of the ceramic powders. After sintering, polishing of both sides was performed with diamond disks and suspensions up to 1 μm . The optical characterization was performed by means of reflectance on a white and a black background to determine the contrast ratio (CR) and the translucency parameter (TP) of the experimental groups. XRD and SEM analyses were performed to study the crystalline structure. Analysis of variance ANOVA and Tukey test with a global significance level of 0.05% were used to analyze the data. CR showed significantly lower opacity for Zpex group (0.77, $p = 0.0001$), 3YSB-E showed intermediate values of opacity (0.84, $p = 0.0001$), and both ZTA composites presented higher opacity (ZTA-3YSB-E = 0.99 and ZTA-Zpex = 1) with no statistically significant difference between them ($p = 0.7433$). The TP showed a low ΔE for ZTA composites (ZTA-Zpex = 0.22 and ZTA-3YSB-E = 0.43), with no statistically difference between the groups ($p = 0.5$). The 3YSB-E group presented intermediate and significantly different values of TP relative to the other groups ($\Delta E = 7.11$ $p < 0.0001$). The Zpex group presented the lowest masking ability with $\Delta E = 10.19$, also significantly different from the other groups ($p < 0.0001$). The XRD showed similarity of the crystalline phases of 3YSB-E and ZPEX, structure that were preserved in the blends in ZTA composites, without showing changes in the crystalline structure of the materials. SEM analysis (up to 1.500 x)

showed low morphologic alteration between Y-TZP and ZTA composites. Optical properties of ZTA-Zpex showed no statistical difference when compared with ZTA-3YSB-E, whereas Y-TZP groups showed less opacity than other groups. The experimental Y-TZPs showed a regular crystalline structure without the formation of agglomerates, and the ZTA composites presented a uniform mixture of the phases, maintaining the characteristics of the polycrystalline structure of both Y-TZPs and Al_2O_3 , without the formation of agglomerates or segregation of the grains in the composites. Future tests evaluating the resistance to LTD and mechanical properties of these experimental materials are warranted.

Keywords: Zirconium, Aluminum Oxide, Optical properties, X-ray diffraction.

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Características do pó granulado de Zircônia convencional (3Y-SBE, Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) e translúcida (Zpex, Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) segundo o fabricante. _____ 46

Tabela 2 - Composição dos ZTAs (Al_2O_3 -70%v ZrO_2 -30%) com o mesmo pó de alumina Baikalo Regular CR10 (Baikowski SAS, Annecy – France), tendo como variável o tipo de zircônia apresentado na tabela 1 (Zircônia translúcida, Zpex, ou Zircônia convencional TZ-3YSB-E, ambas da Tosoh Corporation). _____ 46

Tabela 3 - Comparação da Razão de Contraste e Desvio Padrão de cada material. Letras diferentes denotam diferenças estatisticamente significantes entre os grupos. _____ 53

Tabela 4 - Comparação do Parâmetro de translucidez (ΔE) e Desvio Padrão de cada material. Letras diferentes denotam diferenças estatisticamente significantes entre os grupos. _____ 54

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

GRÁFICOS

- Gráfico 1** – Resultados da Razão de Contraste: valores maiores correspondem a maior opacidade em quando valores menores denotam maior translucidez. _____ 53
- Gráfico 2** - Resultados de Parâmetro de translucidez por Parâmetro de diferença de cor (ΔE). Valores maiores denotam menor capacidade de mascaramento do material. _____ 54

FIGURAS

- Figura 1.** Desenho esquemático da tenacificação por transformação da zircônia _____ 26
- Figura 2.** A) Prensagem uniaxial em matriz de carbeto de tungstênio. B) Remoção dos discos da matriz na forma de corpos verdes. _____ 46
- Figura 3.** Prensagem isostática: A) Prensa isostática a frio National Forge. B) Pastilhas seladas em dupla embalagem hermética. _____ 47
- Figura 4.** Secagem da mistura dos compósitos em Rotaevaporador _____ 48
- Figura 5.** Espectrofotômetro CM 3700d Konica Minolta. A) Vista frontal do equipamento. B) Vista lateral do equipamento _____ 49
- Figura 6.** Padrões de DRX dos grupos 3YSB-E e ZPEX _____ 55
- Figura 7.** Padrão de DRX do grupo ZTA 3YSB-E _____ 56
- Figura 8.** Padrões de DRX dos grupos ZTA 3YSB-E (gráfico vermelho) e ZTA ZPEX (gráfico preto). _____ 56
- Figura 9.** Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos quatro grupos experimentais em aumento 3000x. _____ 57

SUMÁRIO

PÁGINA

1. INTRODUÇÃO	19
2. REVISÃO DA LITERATURA	25
2.1. Zircônia	25
2.1.1. Propriedades principais	25
2.1.2. Degradação em baixa temperatura (DBT)	26
2.1.3. Efeito da DBT na Zircônia estabilizada por ítrio	27
2.1.4. Envelhecimento experimental da Y-TZP	30
2.1.5. Zircônia translúcida	30
2.2. Compósitos cerâmicos ZTA	32
2.3. Compactação de pós para conformação de blocos CAD/CAM	35
2.4. Propriedades ópticas dos materiais cerâmicos	35
3. PROPOSIÇÃO	41
4. MATERIAL E MÉTODO	45
5. RESULTADOS	53
6. DISCUSSÃO	61
7. CONCLUSÕES	67
8. REFERÊNCIAS	71

1 Introdução

1 INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos tem sido utilizados na odontologia por apresentarem excelentes resultados no mimetismo das estruturas dentais, sendo que pesquisas tem sido desenvolvidas para aprimorar a sua estabilidade e a sua baixa tenacidade a fratura. (1, 2) Esta última propriedade fez com que as cerâmicas vítreas fossem primariamente utilizadas como material de estratificação sobre infraestruturas metálicas que, por sua vez, proveem a resistência necessária às restaurações protéticas. Com o desenvolvimento da engenharia de materiais aliado a um aumento na demanda social por tratamentos cada vez mais estéticos, novos materiais cerâmicos começaram a ser utilizados na confecção de coroas unitárias e próteses fixas totalmente cerâmicas, porém comumente com limitações na indicação quando comparadas aos tratamentos convencionais com metal. (3)

O uso de materiais policristalinos, como a zircônia tetragonal estabilizada por ítrio (Y-TZP), foi introduzido como uma alternativa para tratamentos estéticos em virtude das suas propriedades mecânicas, apresentando uma tenacidade a fratura superior em relação às cerâmicas convencionais. A zircônia é considerada um material único por se apresentar naturalmente em três estruturas alotrópicas cristalinas: monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), sendo a fase monoclinica estável até os 1.170 °C, temperatura na qual sofre a transformação para a fase tetragonal que é estável até os 2.370 °C, quando se transforma para a fase cúbica.

A transformação de fase t-m durante o resfriamento pós-sinterização da zircônia representa um ponto crítico na produção do material, pois durante esta mudança de fase ocorre um aumento de volume que incrementa o estresse interno, resultando na formação de trincas e microtrincas dentro do material. (4) Assim, para manter a integridade da zircônia tetragonal, realiza-se a estabilização parcial da fase t na temperatura ambiente mediante a adição de óxidos (óxido de ítrio, cério ou magnésio), evitando a transformação para a fase m durante o resfriamento e com a vantagem de preservar as características de resistência da zircônia tetragonal. (5)

A principal vantagem da cerâmica policristalina a base de zircônia, quando comparada com as cerâmicas vítreas é a sua alta tenacidade a fratura que resulta da transformação de fase t-m mediada por estresse. (6) Em virtude da metaestabilidade da zircônia, a propagação das trincas neste material leva a uma transformação da fase tetragonal para a monoclinica nas adjacências da extremidade da trinca, fenômeno acompanhado por uma expansão volumétrica

que induz a formação de estresse compressivo, produzindo um aumento da resistência do material à propagação de trincas. Tal comportamento, conhecido como R-curva, permite o seu uso em áreas que demandam maiores esforços como ocorre no uso de próteses fixas de 3 ou mais elementos. (7)

Apesar das vantagens anteriormente citadas, duas revisões sistemáticas recentes apontaram o lascamento da cerâmica de revestimento como a principal causa de falha das próteses parciais fixas (8) e unitárias (9) a base de zircônia, levando a taxas de sobrevivência significativamente inferiores quando comparadas às metalocerâmicas, consideradas o padrão ouro na literatura. Em ambas as revisões sistemáticas os autores publicaram notas de “corrigendum” onde a taxa de sobrevida de coroas unitárias a base de zircônia não foi significativamente diferente daquela encontrada para coroas metalocerâmicas, após o recálculo dos dados para a meta-análise. (10) Em contraste, para as próteses parciais fixas, demonstrou-se que todos os sistemas cerâmicos apresentaram taxas de sobrevida significativamente inferiores aos da metalocerâmica. (11)

Além das preocupações relacionadas à estabilidade da porcelana de cobertura em infraestruturas de Y-TZP, este material pode sofrer uma transformação lenta da fase tetragonal para a monoclinica em baixas temperaturas, em ambiente úmido ou na presença de estresse, fenômeno conhecido por degradação em baixa temperatura (DBT ou Low Temperature Degradation - LTD) que é acompanhado da formação de microtrincas com consequente perda da resistência mecânica. (12)

Aparentemente a transformação pode ser mediada quimicamente pelo ingresso de partículas de água na superfície, onde o oxigênio se localiza nas lacunas do material produzindo um aumento no estresse interno com uma consequente reação em cadeia de nucleação e crescimento, que pode levar à formação de microtrincas e aumento da rugosidade do material, com a consequente perda das propriedades mecânicas da zircônia. (4) Como implicações clínicas, foi reportado que o aumento da rugosidade do material, oriundo da DBT, tem sido relacionado a um aumento no desgaste do esmalte antagonista em restaurações monolíticas as quais dispensam o recobrimento com cerâmicas vítreas. (13) Adicionalmente, nos casos em que a Y-TZP é utilizada como material de infraestrutura, mostrou-se um aumento do estresse residual na cerâmica de cobertura, devido à transformação de fase t – m produzida na interface Y-TZP – cerâmica de cobertura (14), fator que pode influenciar negativamente na sobrevida das restaurações estratificadas de zircônia.

Tal fato se torna de especial preocupação quando se considera as várias condições de uso da zircônia, que inclui a confecção de coroas e próteses parciais fixas monolíticas (15) ou

mesmo próteses completas sobre implantes (16) próteses fixas adesivas onde a face lingual não recebe cobertura com porcelana, pilares protéticos (17) e mesmo em implantes dentários. (18) Nestas situações o material permanece em contínuo contato com a umidade e em temperatura corpórea estando sujeito à transformação de fases. Mesmo nas condições onde o material recebe recobrimento com porcelana, encontrou-se que a interface zircônia-porcelana sofre transformação de fase em virtude da umidade do aglomerado pó e líquido e a evaporação deste último que ocorre durante a queima da porcelana. (19)

Na área biomédica, o impacto da degradação em baixas temperaturas da zircônia despertou uma alerta a partir de fatos ocorridos em 2001, quando centenas de falhas de próteses de quadril foram reportadas em um curto período após a sua instalação. (4) Os eventos preocupantes na França levaram ao estabelecimento de uma normativa ISO:13356-2008 requerer que o conteúdo de fase monoclinica, em implantes de Y-TZP para aplicações biomédicas, após serem submetidas a envelhecimento em autoclave a 134 °C e 2 bar de pressão por 5 horas, não deveria exceder 25% da sua microestrutura. (20, 21) Porém, estudos recentes tem mostrado níveis importantes de fase monoclinica (20,73%) em zircônias odontológicas apenas armazenadas em água destilada a 37°C por 365 dias. (22) Levando em consideração que a mais recente revisão sistemática sobre LTD indica uma degradação das propriedades mecânicas da zircônia quando a alteração de fase t-m atinge 50%, ressalta-se a importância de inovação de cerâmicas policristalinas que apresentem maior estabilidade hidrotérmica. (20)

Ainda que o impacto clínico da transformação de fase da Y-TZP para uso odontológico seja alvo de discussão, uma vez que varia de acordo com a microestrutura da Y-TZP, existe a necessidade de obtenção de um material mais estável. Tal demanda se tornou realidade na ortopedia, onde a falha de uma prótese de quadril pode levar a cenários de morbidade de locomoção e a custos financeiros e biológicos altos oriundos da reposição. (4) Desta forma, com o objetivo de melhorar a estabilidade do material em temperatura ambiente, tem sido proposta a adição de partículas de zircônia em uma matriz cerâmica de alumina, procedimento que melhora a estabilidade da fase tetragonal em baixas temperaturas. A presença de 2 fases torna este material um compósito, denominado “Zirconia toughened alumina“ (ZTA) ou alumina reforçada por zircônia.

O ZTA é um material composto por uma matriz cerâmica de alumina que apresenta uma fase secundária de zircônia tetragonal metaestável combinando as propriedades vantajosas dos dois materiais. Pesquisas na área da ortopedia revelaram um aumento na resistência e na tenacidade a fratura do compósito ZTA com pouca redução na dureza e no módulo de

elasticidade em comparação com a alumina monolítica. (23) Além disso, a matriz de alumina contribui na estabilidade da fase tetragonal da zircônia diminuindo o fenômeno de DBT característico desse material.

Na odontologia reabilitadora, existe a necessidade de materiais que atendam a demanda de preparos minimamente invasivos permitindo que sua resistência seja alta o suficiente para preservar ao máximo os tecidos dentários durante os preparos. Apesar de os compósitos de ZTA parecerem capazes de atender esta demanda, existe o grande desafio de que eles possam esteticamente ser agradáveis uma vez que a passagem de luz é altamente limitada pela combinação de duas fases cristalinas no material, em especial quando se considera a baixa translucidez da alumina. Sendo assim, o presente projeto tem por objetivo inovar na criação de um compósito de ZTA sintetizado com uma Y-TZP translúcida para a área da odontologia que aproveite as melhores características tanto da alumina quanto da zircônia oferecendo um material com alta resistência mecânica em relação à alumina, resistente à DBT quando comparada à Y-TZP e com propriedades ópticas melhoradas em relação ao ZTA sintetizado com Y-TZP convencional. Tal compósito poderia viabilizar o uso de um material mais estável que a Y-TZP em áreas de alta demanda funcional, como a região posterior, e eventualmente em preparos minimamente invasivos que preservam a estrutura dentária.

Além de propor um método para síntese do compósito de ZTA mais translúcido que o ZTA convencional, o presente trabalho propõe a caracterização óptica e da microestrutura das seguintes cerâmicas experimentais: Zircônia experimental convencional (3YSB-E), Zircônia experimental translúcida (Zpex), Compósito ZTA experimental convencional (Sintetizado com 3YSB-E) e Compósito ZTA experimental translúcido (Sintetizado com Zpex).

2 Revisão de Literatura

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 ZIRCÔNIA

2.1.1 Propriedades principais

A zircônia se apresenta naturalmente em três formas alotrópicas cristalinas: monoclinica (m) estável até os 1.170 °C, tetragonal (t) até os 2.370 °C e cúbica (c) que se forma a partir dos 2.370 °C. (4) A fase monoclinica, estável na temperatura ambiente, apresenta baixas propriedades mecânicas quando comparada às fases tetragonal e cúbica. Por essa razão, há a necessidade de estabilizar a fase tetragonal ou cúbica da zircônia na temperatura ambiente por meio da adição de óxidos (magnésio, cério e ítrio) que minimizam a transformação da fase tetragonal para a monoclinica durante o resfriamento, sendo o ítrio o elemento mais utilizado na estabilização parcial da zircônia tetragonal utilizada em odontologia (Y-TZP). (24)

Há mais de uma década, a Y-TZP foi introduzida na odontologia como uma alternativa em tratamentos mais estéticos quando comparada às próteses metalocerâmicas, oferecendo maior tenacidade quando comparada às cerâmicas vítreas. (2) A propriedade mais interessante da Y-TZP reside no polimorfismo de suas fases e corresponde à sua capacidade de sofrer uma transformação de fase mediada pelo estresse, como mecanismo de resistência à propagação de trincas no material, fenômeno denominado “tenacificação por transformação de fase”, que lhe confere características mecânicas superiores a outros sistemas cerâmicos. (6, 25)

A tenacificação por transformação de fase mediada por estresse, envolve a transformação dos cristais de zircônia tetragonal metaestável nas adjacências da ponta da trinca para a fase monoclinica, acompanhada por uma expansão volumétrica que induz a formação de estresse compressivo ao redor de 4% (Figura 1), aumentando assim a sua tenacidade a fratura (resistência à propagação de trincas), comportamento conhecido como R-curva. (4) Desta forma, a alta tenacidade a fratura (5–10 MPa√m) e a sua resistência à flexão maior do que 1.000 MPa permitiram que o material fosse considerado como um excelente candidato para uso na área biomédica. (23)

O uso mais relevante da zircônia estabilizada por ítrio (Y-TZP) na área das ciências médicas ocorreu na ortopedia, por ser considerado um material bioinerte, de elevadas propriedades mecânicas. A Y-TZP obteve um alto nível de aceitação para a confecção de próteses de quadril e de cabeça de fêmur, tendo sido implantadas aproximadamente 300.000 peças até o ano 1999. (24)

Figura 1) Desenho esquemático da microestrutura da Y-TZP mostrando em branco os cristais de zircônia tetragonal, em verde os cristais de zircônia monoclinica ao redor da trinca, e em azul na extremidade da trinca, os cristais se transformando para limitar a propagação do defeito dentro do material, fenômeno conhecido como tenacificação por transformação de fase (cortesia Adolfo C.O. Lopes).

Na odontologia, a ênfase no uso da Y-TZP ocorreu em virtude das suas altas propriedades mecânicas e potencial substituição ao metal como infraestruturas de próteses fixas convencionais e sobre implantes em especial na área posterior. Entretanto, a necessidade de recobrimento com porcelana estratificada ou prensada para obtenção de estética se mostrou como um fator de risco para fraturas que comumente se confinam ao material de recobrimento. (26) Como estas fraturas mostraram um grande impacto nos resultados de estudos clínicos, esforços importantes têm sido empregados para resolução de tais problemas. (27) Contudo, mesmo após 15 anos da sua introdução, uma recente revisão sistemática apontou que a taxa estimada de sobrevida em cinco anos para as próteses parciais fixas com infraestrutura de Y-TZP foi inferior à taxa encontrada para a metalocerâmica (90.1% e 94.4% respectivamente), considerada o padrão ouro na literatura. (8, 11)

2.1.2 Degradação em baixa temperatura (DBT).

Apesar de suas características vantajosas, vários estudos demonstraram que a Y-TZP apresenta uma característica que pode ser deletéria, que é a degradação das suas características mecânicas no ambiente úmido e em baixas temperaturas por causa de uma transformação contínua da fase tetragonal metaestável na fase monoclinica. (12) Este

processo é acompanhado do aparecimento de microtrincas pelo acúmulo de estresse no material e pode levar à perda da resistência da zircônia, fenômeno denominado como degradação em baixas temperaturas (DBT ou Low Temperature Degradation - LTD). (5)

Segundo Chevalier et al. (2007), a transformação de fase t – m da zircônia é de natureza martensítica, sendo ela definida como uma mudança na estrutura cristalina com resultado atômico, sem difusão e que apresenta um movimento simultâneo de átomos em distâncias inferiores ao diâmetro atômico, resultando em uma mudança volumétrica das áreas transformadas. O processo envolvido na transformação de fase t – m foi descrito por Lange (1982), e apresenta uma quantidade considerável de energia total livre acompanhada de forças de cisalhamento que acabam por comprometer a integridade da microestrutura do material.

Segundo Schubert e Frey (2005), o mecanismo pelo qual se produz a degradação das zircônias em baixas temperaturas está relacionado ao estresse interno pela difusão de água dentro do material, posteriormente o oxigênio das moléculas de água se localiza nas lacunas livres da zircônia e o hidrogênio se localiza nos espaços intersticiais. Segundo os autores, o ingresso de moléculas de água produz uma contração dos grãos do material levando à formação de tensões nos grãos da superfície e desestabilizando a fase tetragonal. (28)

Chevalier (2007) afirmou que a transformação de fase de um grão de Y-TZP da superfície transforma progressivamente os grãos vizinhos, processo determinado pelo estresse devido ao ingresso de água e as tensões oriundas das transformações dos grãos superficiais. Além disso, a tração gerada durante a transformação produz microtrincas nas lacunas das partículas do material, facilitando a difusão de moléculas de água e finalmente o processo de envelhecimento da zircônia em baixas temperaturas.

Aparentemente, a transformação de fase se propaga mediante um processo de nucleação e crescimento. O processo de nucleação corresponderia a transformação dos grãos da superfície, e o crescimento à propagação do efeito aos grãos vizinhos. O processo de nucleação se produz nos grãos de zircônia tetragonal mais instáveis ao redor dos pontos de transformação inicial, tais grãos podem apresentar menor quantidade de Y_2O_3 como estabilizante, um tamanho maior das partículas, ou alto nível de estresse interno, geralmente produzido pela mesma transformação dos grãos superficiais. (29)

2.1.3 Efeito da DBT na Zircônia estabilizada por ítrio.

O impacto da DBT ainda é controverso, uma vez que pode ser deletério mas também pode ser benéfico. (18, 30, 31) Tal controvérsia se explica em função das diferenças na

composição, microestrutura e processamento das diferentes zircônias, assim, a sua densidade, tamanho de grãos, quantidade e distribuição de óxidos estabilizadores, distribuição das fases e estresse residual, seriam variáveis importantes na transformação t – m da zircônia. (4, 32, 33)

Estudos sobre os efeitos da DBT na Y-TZP mostraram que a fase monoclinica começa a aparecer após o envelhecimento acelerado a 100 °C. Ainda, quando o conteúdo da fase monoclinica alcança 54% da sua microestrutura, a resistência mecânica do material foi comprometida. (34)

Siarampi (2014) estudou o efeito do envelhecimento da Y-TZP e a resistência a flexão do material relacionada ao risco de fratura em próteses dentais. Um leve incremento da resistência à flexão do material foi registrado após as primeiras cinco horas do processo de envelhecimento acelerado, sendo que após dez horas notou-se uma diminuição severa das características de resistência a fratura da Y-TZP. O fenômeno de aumento da resistência a flexão de 4 até 5% durante as 5 primeiras horas, seguido de uma diminuição do 15% da resistência nas 5 horas seguintes, é explicado pelo mecanismo de nucleação e crescimento previamente descrito. Assim, no início ocorre a transformação apenas dos grãos superficiais do material e o aumento do conteúdo de fase m incrementa levemente a resistência do material. Entretanto, uma vez que o processo de crescimento transforma os grãos internos de fase t a m o aumento do estresse interno é inevitável, produzindo a perda das propriedades mecânicas do Y-TZP. (21)

O envelhecimento acelerado da zircônia pelo processo de LTD associado ao reporte de um alto número de fraturas de próteses de cabeça de fêmur em curto período de tempo no ano de 2001 limitaram o uso das zircônias para esta finalidade devido ao alto custo de reposição e as severas complicações pela fratura das próteses. Esses eventos estimularam a realização de pesquisas sobre a DBT da zircônia e a possibilidade de melhorar a estabilidade hidrotérmica do material mediante a inclusão de outra fase policristalina. (4)

Na odontologia a Y-TZP foi inicialmente indicada como material de infra-estrutura de próteses dentárias em função de sua opacidade, havendo a necessidade de recobrimento com porcelana estratificada ou prensada para obtenção de estética. Entretanto, as fraturas da porcelana de revestimento, especialmente em próteses mais extensas, se mostraram como um fator de risco para a sobrevida de reabilitações feitas com este material. (11, 26) Por essa razão, e com o desenvolvimento de zircônias com propriedades ópticas melhoradas, tem sido proposta a indicação da Y-TZP para a confecção de próteses monolíticas que eliminam a necessidade da porcelana de cobertura, porém permanece a preocupação com a sua estabilidade e o fenômeno de DBT. (35)

Estudos sobre a metaestabilidade da Y-TZP mostraram a sua suscetibilidade à transformação de fase t - m durante procedimentos rotineiros como o desgaste para ajustes e polimentos. (36) O estudo de Pereira et al. (2016) mostrou a presença de um incremento significativo de fase monoclinica em zircônias monolíticas (Zirlux, Ivoclar, Vivadent), porém sem apresentar comprometimento da rugosidade superficial nem das propriedades mecânicas do material. Ressaltaram na discussão do artigo a cautela recomendada na interpretação dos resultados obtidos, desde que vários fatores relacionados com a microestrutura e processamento da Y-TZP determinam a resposta do material à DBT.

A metaestabilidade da Y-TZP também pode ser comprometida por outros procedimentos rotineiros como: o jateamento com partículas de óxido de alumínio (50 µm), apresentando um leve incremento da fase monoclinica (4%) (37), o procedimento de queima da porcelana de revestimento (de 4 - 13% segundo a técnica utilizada) (19, 38) e outras condições que comprometem a microestrutura do material podendo torná-lo suscetível a DBT. (39) Neste contexto, as consequências do processo de envelhecimento são múltiplas e envolvem a degradação superficial do material com perda de grãos, microtrincas e possível degradação da resistência. (2)

A indicação da Y-TZP na odontologia para a confecção de infraestruturas e em especial para o uso monolítico em próteses fixas extensas sobre dentes e implantes, pinos intraradiculares, como intermediários protéticos e inclusive para confecção de implantes osseointegráveis, reforça a preocupação sobre a estabilidade do material na presença da umidade em temperatura corpórea associada aos estresses de cargas funcionais e parafuncionais. (20)

Mesmo quando a Y-TZP é utilizada como material de infraestrutura e recoberta com porcelana, encontrou-se que a interface sofre transformação de fase devido à umidade do aglomerado pó e líquido e a evaporação deste último durante a queima da porcelana. (19)

Assim, os resultados obtidos nas pesquisas sobre a Y-TZP oferecem a oportunidade de aprimorar a estabilidade hidrotérmica do material, sendo que na área da ortopedia surge como alternativa a combinação de fases policristalinas que permite aproveitar os benefícios da estrutura única da zircônia, com a estrutura policristalina da alumina para a criação de compósitos de alumina reforçadas por zircônia (zirconia-toughened alumina – ZTA) e zircônia reforçada por alumina (alumina-toughened zirconia – ATZ) (1, 23, 40) que serão discutidas mais adiante no texto.

2.1.4 Envelhecimento experimental da zircônia.

Para determinar as características mecânicas assim como a estabilidade e resistência ao longo prazo das zircônias, diferentes processos de envelhecimento acelerado tem sido descritos na literatura.

O relacionamento entre os protocolos de envelhecimento experimental e a DBT in vivo é realizado mediante a análise da quantidade de fase monoclinica, a temperatura e o tempo de exposição do material ao meio ambiente. Com o conhecimento experimental desses valores de ativação, pode-se transportar os resultados laboratoriais aos parâmetros in vivo mediante o modelo de Mehl-Ayrami-Johnson, segundo o qual a exposição da Y-TZP por uma hora a 134 °C e sob 2 bars de vapor de água é equivalente a 3 – 4 anos de exposição in vivo. (41)

Ressalta-se que a teoria apresentada por Mehl-Ayrami-Johnson não deve ser considerada uma normativa para compósitos que contem zircônia na sua estrutura, porém, pode ser considerada como uma ferramenta importante para a análise do comportamento de cada material em particular analisando a composição da cerâmica e a sua microestrutura. (41)

O protocolo de envelhecimento acelerado em autoclave apresentado por Chevalier e colaboradores (2009), que consiste na exposição dos corpos de Y-TZP a 134 °C com 2 bar de pressão durante 5 horas, (5) era até pouco tempo o de maior aceitação na literatura, tendo sido empregado por vários autores na metodologia de pesquisas sobre Y-TZP e compósitos cerâmicos que apresentam zircônia na sua composição. (42, 43) Porém, recentemente uma revisão sistemática da literatura de Pereira et al. (2015), que incluiu cinco meta análises dos subgrupos de variáveis, mostrou que um protocolo diferente de envelhecimento acelerado em autoclave promoveu DBT, afetando prejudicialmente as propriedades mecânicas da Y-TZP. Reforçou-se que o efeito da DBT depende de vários parâmetros metodológicos, assim, o tempo de envelhecimento maior ou igual a 20 horas, uma pressão maior ou igual do que 2 bar e uma temperatura de 134 °C seriam considerados os parâmetros ideais para promover os efeitos da DBT, sendo que os seus efeitos deletérios seriam encontrados quando a fase monoclinica supera 50% do conteúdo da microestrutura do material. (20)

2.1.5 Zircônia translúcida

As exigências dos pacientes e profissionais por tratamentos cada vez mais estéticos e menos invasivos tem levado os cientistas a pesquisar a possibilidade de melhorar as

características estéticas da zircônia para possível uso monolítico. A opacidade da zircônia dificulta a obtenção de resultados estéticos nos tratamentos protéticos anteriores, nos quais torna-se necessário o desgaste aumentado de tecido dentário sadio para obter os resultados esperados em uma restauração estética. (44)

A naturalidade das restaurações protéticas reside na forma em que as estruturas refletem ou permitem a passagem da luz. A translucidez do esmalte e as características do desenvolvimento da dentina produzem propriedades ópticas únicas pela interação da luz com as diferentes estruturas dentais, resultando em um fenômeno complexo e difícil de simular com materiais opacos. (45)

Após mais de uma década de pesquisa e uso de zircônias na área odontológica os resultados obtidos na tentativa de fabricar uma Y-TZP translúcida ainda são limitados. Segundo Zhang (2014) nem todas as zircônia “translúcidas” atualmente disponíveis no mercado alcançam as características desejadas para tratamentos estéticos na forma monolítica. Para este autor, a opacidade da zircônia se deve ao fenômeno de difração da luz (reflexão e refração) no interior do material, relacionado com múltiplos fatores, dentre os quais se destacam a presença de porosidades, impurezas, defeitos e a difração da luz nos limites dos grãos da zircônia tetragonal.

O controle dos fatores anteriormente enumerados durante o processo de confecção da zircônia permite a obtenção de um material com translucidez aprimorada pela diminuição do espalhamento da luz e, conseqüentemente, com adequada estética e excelentes propriedades mecânicas. Os parâmetros preconizados como ideais por Zhang (2014) (46) para a fabricação de zircônia translúcida consistem em manter o tamanho dos grãos do material pequenos, idealmente menores do que 100 nm, e exercer um controle rigoroso sobre o processo de produção para evitar a formação de defeitos ou pelo menos diminuí-los ao mínimo.

Um estudo mais recente (47) comparou três possíveis abordagens para conseguir uma Y-TZP translúcida de alta resistência para ser utilizada na confecção de próteses monolíticas. A primeira abordagem sugeriu uma redução no conteúdo de partículas de alumina no pó de 3Y-TZP abaixo do 0.25wt.%. Esta abordagem mostrou um incremento significativo na translucidez do material, porém com uma repercussão negativa na sua estabilidade hidrotérmica. A segunda abordagem proposta pelos autores foi a introdução de 50% de partículas de zircônia na fase cúbica e um aumento do conteúdo de ítrio (5mol%), resultando nos melhores achados de translucidez e resistência a DBT, porém com o comprometimento das propriedades mecânicas do material. Finalmente, a terceira abordagem apresentada por Zhang et al. (2016) consistiu na introdução de 0.2mol% La_2O_3 (óxido de lantânio) como

dopante da 3Y-TZP, procedimento que resultou na melhora da translucidez e resistência hidrotérmica do material. Mesmo que a translucidez atingida foi menor à conseguida pela segunda abordagem, a dopagem com La_2O_3 permitiu a manutenção das propriedades mecânicas da 3Y-TZP, apresentando-se como uma alternativa viável para conseguir zircônias mais translúcidas. (47)

2.2 Compósitos Cerâmicos ZTA

Com o objetivo de melhorar a estabilidade da zircônia tetragonal em baixas temperaturas, tem sido proposta a adição de partículas de zircônia em uma matriz cerâmica de alumina, processo que combina as fases cristalinas das duas cerâmicas resultando em um compósito denominado “Zirconia-toughened alumina” (ZTA) ou alumina reforçada por zircônia. (48)

O ZTA é um material composto por uma matriz cerâmica de alumina que apresenta uma fase secundária de zircônia tetragonal metaestável combinando as propriedades vantajosas dos dois materiais. Em 1976, Claussen descreveu pela primeira vez que a adição de zircônia não estabilizada à alumina aumentou a tenacidade à fratura da alumina devido à interação entre a ponta da trinca e a segunda fase. (40)

Pesquisas na área da ortopedia revelaram um aumento na resistência e na tenacidade a fratura do material com pouca redução na dureza e no módulo de elasticidade em comparação com a alumina monolítica. Além disso, a matriz de alumina contribuiu na estabilidade da fase tetragonal da zircônia diminuindo o fenômeno de DBT característico desse material. (49, 50)

A adição da zircônia dentro de uma matriz de alumina permite ainda que os grãos de zircônia sejam isolados dentro da matriz e desta forma o processo de DBT é limitado ao se evitar o processo de crescimento após a transformação dos grãos da superfície.. Assim, os compósitos cerâmicos ZTA apresentam uma alta resistência ao envelhecimento quando comparados à Y-TZP. (23, 52)

Em relação à quantidade de zircônia dispersa na matriz de alumina vários estudos tem mostrado que quanto maior a quantidade de zircônia melhores seriam suas propriedades mecânicas de resistência e tenacidade a fratura. Porém, também mostraram que quanto maior a proporção de zircônia, maior o risco de aparecerem os efeitos da DBT. (53, 54)

A porcentagem de zircônia – alumina no compósito tem sido estudada com grande ênfase nos últimos anos na área da ortopedia. Casellas (1999) estudou três compósitos ZTA em diferentes porcentagens, avaliando a tenacidade a fratura após um processo de envelhecimento em autoclave. Os compósitos estudados apresentaram zircônia nas

porcentagens de 5, 15 e 30%. No compósito com 5% de Y-TZP o fenômeno de R-curva, determinado pela tenacificação do material quando submetido a estresse, não foi encontrado como propriedade característica da zircônia, provavelmente pelo baixo conteúdo de material dentro da matriz de alumina. Os compósitos com 15 e 30% de Y-TZP apresentaram um incremento significativo da resistência após o processo de envelhecimento, com um comportamento R- curva adequado para a sua aplicação em áreas de necessidade de alta resistência mecânica. (55)

Pecharromán et al. (2003) explicaram que ao se produzir a transformação de fase da zircônia pelo processo de nucleação e crescimento, a fracção máxima de zircônia para limitar a propagação da transformação de fase no compósito ZTA está relacionada com um limiar de percolação, que corresponde à relação entre os grãos da zircônia dentro da matriz de alumina. A proporção determinada em 16 - 17 vol.% de Y-TZP é amplamente utilizada e discutida na literatura. (50, 56)

Este conteúdo crítico foi relacionado ao limiar de percolação além do qual se produz um caminho de grãos de zircônia tetragonal que favorece a transformação de fase durante o processo de nucleação e crescimento da DBT. (36, 57) Adicionalmente ao descrito por Pecharromán et al. (2003), outros estudos mostraram resultados promissores em relação a resistência a DBT dos compósitos ZTA sintetizados, mostrando valores de Y-TZP superiores ao limiar de percolação. (43, 52)

Tang et al. (2012) avaliaram a tenacidade a fratura, resistência à flexão biaxial e resistência a DBT de compósitos ZTA sintetizados com 5 até 30% de Y-TZP. O estudo mostrou que a resistência à fratura e a resistência à flexão biaxial aumentaram com o conteúdo de 3Y-TZP na composição do compósito sem apresentar aumento da fase monoclinica nem detrimento das propriedades mecânicas após envelhecimento hidrotérmico em autoclave. (52)

Pezzotti et al (2010) compararam os efeitos in vitro da degradação hidrotérmica nos compósitos ZTA (80 vol.% Al_2O_3 , 17 vol.% ZrO_2 e 3 vol.% aluminato de estrôncio) e na zircônia monolítica 3Y-TZP, encontrando uma maior resistência do compósito ZTA à DBT. Após uma exposição prolongada de 100 horas de degradação hidrotérmica a quantidade de transformação de fase encontrada na superfície dos corpos de prova do compósito foi a metade da encontrada nos corpos de prova da Y-TZP. Durante a etapa inicial de envelhecimento acelerado, encontraram menor quantidade de transformação de fase na Y-TZP monolítica. Porém, ressalta-se que, mesmo que a degradação tenha ocorrido primeiro no compósito ZTA, esta foi contida nas camadas superficiais do material sem afetar a sua

rugosidade superficial. Além disso, ainda que a estabilidade do compósito ZTA tenha sido superior em relação à Y-TZP, os autores concluíram que algum grau de envelhecimento pode ser encontrado nos compósitos ZTA em função de características micro estruturais próprias do material. (58)

Um estudo mais recente encontrou que uma média de 10 a 24% de zircônia (1Y-TZP) favorece as propriedades mecânicas de resistência, tenacidade a fratura e a estabilidade do compósito ZTA em baixas temperaturas quando comparado à Y-TZP. (59) Segundo Sommer et al. (2012) as propriedades mecânicas dos compósitos ZTA dependem em grande parte da quantidade de estabilizadores empregados na confecção dos compósitos. A sua pesquisa mostrou características mecânicas promissoras no compósito ZTA com 17% de 1.5 mol% Y-TZP, destacando a importância na quantidade e distribuição do óxido de ítrio na microestrutura do material. Assim a adição de 1 mol% de Y_2O_3 resultou em uma transformação t-m acelerada prejudicial para as propriedades mecânicas do compósito. Por outro lado, a adição de 2 mol% de Y_2O_3 somada à estabilização dada pela matriz de alumina, derivou em uma sobre-estabilização da fase tetragonal que, segundo os autores, limitou o processo de DBT e a tenacificação por transformação de fase como mecanismo para autolimitar a propagação de trincas. Sommer et al. (2012) concluíram que o compósito ZTA com 17% e 1.5 mol% Y-TZP apresentou as melhores propriedades de resistência, tenacidade a fratura e estabilidade térmica para ser utilizado na área biomédica.

O estudo realizado por Fabbri et al. (2014) avaliou a resistência a DBT de um compósito ZTA em concentração de 60% Alumina – 40% Y-TZP. Os resultados obtidos na pesquisa mostraram que a mesma quantidade de fase monoclinica, produto da DBT, foi alcançada muito mais tarde no compósito ZTA do que na zircônia Y-TZP. Apesar de existir algum grau de transformação a estabilidade hidrotérmica aumentada do compósito ZTA resultou em um tempo de 65 anos necessários para atingir 25% vol. de fase monoclinica na microestrutura do material. (43)

O desenvolvimento dos compósitos de alumina – zircônia tem se tornado uma tendência na ortopedia, com resultados de resistência, tenacidade à fratura e estabilidade hidrotérmica jamais encontrados em outros sistemas cerâmicos. (57, 60, 61) Na Odontologia Reabilitadora, há um grande desejo de que as cerâmicas policristalinas tenham maior estabilidade e que sejam viáveis esteticamente, sendo que os compósitos ZTA apresentam uma oportunidade de inovação na área. Para que tal objetivo seja alcançado, há necessidade de padronização de um protocolo de compactação dos pós por meio de prensagens que será descrito a seguir.

2.3 Compactação de pós para conformação de blocos CAD/CAM

A prensagem dos pós cerâmicos consiste na aplicação de pressão sobre um material pulverizado dentro de uma matriz e é realizada com o objetivo fundamental de gerar um bloco com dimensões e resistência mecânica suficientes para a sua manipulação. A compactação aproxima as partículas do pó, resultando em uma alta densificação após a sinterização. (62)

Os métodos mais comuns consistem na prensagem uniaxial, na qual a compactação dos pós cerâmicos é realizada em uma matriz rígida por aplicação de carga mediante punções em um eixo único. O segundo método consiste na prensagem isostática, na qual a compactação é realizada em um molde flexível sendo a pressão aplicada em todas as direções (wet-bag) ou radialmente (dry-bag) mediante um fluido pressurizado. (62)

A prensagem influencia na microestrutura e nas propriedades dos materiais cerâmicos, uma vez que as propriedades dos blocos produzidos são sensíveis ao nível de pressão de compactação aplicada, à temperatura de pré-sinterização e às características do pó. (63)

Existem evidências na literatura mostrando que defeitos originados durante a prensagem são frequentemente a origem da fratura de infraestruturas de Y-TZP. (64) Defeitos de processamento típicos estão relacionados às regiões porosas e aos defeitos gerados durante a compactação do pó ou durante a sinterização. Outros defeitos dos blocos também são identificados como origem das fraturas em peças de Y-TZP como os aglomerados, microtrincas, ranhuras e defeitos produzidos durante usinagem nos sistemas CAD-CAM. (65)

2.4 Propriedades ópticas dos materiais cerâmicos

O principal objetivo das restaurações estéticas consiste em simular a forma em que a luz interage com os tecidos dentários com a finalidade de simular naturalmente a restauração protética na cavidade oral. As cerâmicas tem sido consideradas o material de escolha em tratamentos estéticos, destacando-se a importância do tamanho, forma, textura superficial, translucidez e cor das peças protéticas. (66) Kelly et al. (1996) consideraram a translucidez como um dos principais fatores para conseguir sucesso nos tratamentos estéticos e como um fator chave na escolha do material restaurador. (67)

A translucidez das cerâmicas odontológicas depende da forma em que a luz interage com o material, assim, a quantidade de luz que é absorvida, refletida ou transmitida depende da quantidade de fase cristalina, da matriz, da natureza química e do tamanho de partículas em relação ao comprimento de onda da luz incidente. (66)

As propriedades ópticas de transmitância e refletância da luz representam um papel fundamental na odontologia estética, desta forma, a alta translucidez do esmalte dentário faz com que as características ópticas do material restaurador sejam um fator fundamental entre o sucesso e a falha. A medida que a transmissão de luz através da estrutura de um material aumenta este será mais translucido. Por outro lado, quando a difração da luz aumenta no interior do material pelos fenômenos de refração e reflexão da luz, o material se apresentará mais opaco. (68)

A translucidez das restaurações cerâmicas influi significativamente na qualidade estética final da peça, e tem sido mostrado que pode ser afetada por ciclos de queima, estruturas cristalinas e pela espessura da restauração (69), além da presença de porosidades, impurezas, defeitos e a difração da luz nos limites dos grãos da zircônia tetragonal. (46)

Partículas de tamanho semelhante ao comprimento de onda da luz têm o maior efeito de dispersão, aumentando a opacidade do material. (70) Tanto a natureza química das partículas quanto o índice de refração das partículas da matriz afetam a quantidade de dispersão. Os materiais compostos de partículas pequenas de aproximadamente 0,1 μm . de diâmetro resultam em menor opacidade apesar do número aumentado de partículas. (66)

Segundo Heffernan et al. (2002), as partículas grandes (ao redor de 10 μm) de diâmetro, causam reflexão, refração e a absorção da luz incidida, gerando maior opacidade. No entanto, os materiais de partículas grandes têm um número reduzido de partículas por unidade de volume e, conseqüentemente, menor dispersão e opacidade. (66)

A translucidez das cerâmicas odontológicas é analisada com frequência na literatura mediante dois parâmetros, a razão de contraste (RC) e o parâmetro de translucidez (PT). A RC é a propriedade que mensura a transparência ou opacidade do material medida pela razão entre a refletância do espécime sobre o fundo preto (Y_b) e a refletância do mesmo espécime sobre um fundo branco (Y_w), na qual 0 corresponde à máxima transparência e 1 corresponde a uma maior opacidade. (71) A RC é determinada pela equação:

$$RC = Y_b / Y_w \quad \text{Equação 1}$$

O parâmetro de translucidez (PT), determina a capacidade de mascaramento do material, que é obtido por meio da medição do parâmetro de diferença de cor (ΔE). O sistema CIELab* utilizado na medição de cor, estabelecido entre 1976 e 1978 pela Commission Internationale de l'Éclairage (CIE), permite expressar a cor de forma numérica por três coordenadas que

permitem calcular as diferenças entre elas: valor L^* correspondente ao grau de luminosidade do objeto, relacionado à escala de cinza, na qual valores superiores referem a cores mais claras com extremo no branco e valores mais baixos remetem a cores mais escuras com extremo no preto. Os parâmetros a^* e b^* indicam $+a^*$ vermelho, $-a^*$ verde, $+b^*$ amarelo e $-b^*$ azul. (68) O ΔE é obtido por meio da medição dos parâmetros L^* , a^* e b^* do material sobre os fundos branco e preto e é determinado pela fórmula:

$$\Delta E = \left[(L_p^* - L_b^*)^2 + (a_p^* - a_b^*)^2 + (b_p^* - b_b^*)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde os subscritos p^* (preto) e b^* (branco) indicam cor do fundo sobre o qual o espécime é colocado no momento da mensuração no espectrofotômetro. Quanto menores os valores de ΔE , maior a capacidade de mascaramento do material. (71)

3 Proposição

3 PROPOSIÇÃO

3.1 Inovar na síntese de compósitos de ZTA (Al_2O_3 70% - Y-TZP 30%) com potencial aplicação em Prótese Dental.

Adicionalmente, espera-se:

- Obtenção de compósitos ZTA com propriedades ópticas melhores quando a Al é agregada a 30%vol de Y-TZP translúcida ao invés de 30%vol de Y-TZP convencional.
- Obtenção de Y-TZPs com superfícies densas e regulares e de compósitos ZTAs com as fases dispersas e homogêneas.

Material e Métodos

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Produção dos corpos de prova

A composição dos compósitos ZTA foi de 30% de Y-TZP e 70% de alumina. As Y-TZP convencional e translúcida sem adição de Al_2O_3 foram fabricadas e utilizadas como controles para a comparação das propriedades ópticas e de microestrutura em relação aos compósitos ZTA convencional e translúcido. A inclusão de ambos os grupos de Y-TZP foi realizada para permitir a comparação do impacto da inclusão de Al_2O_3 na estrutura do ZTA. As tabelas 1 e 2 apresentam as características de composição que foram utilizadas na confecção dos corpos de prova assim como os valores de densidade teórica, calculados com base na densidade da alumina (3.986gr/cm^3) e da zircônia (6.10gr/cm^3).

Material	Tamanho de partícula (μm)	Características do pó (% em massa)					
		Y_2O_3	HfO_2	Al_2O_3	Na_2O	SiO_2	FeO_2O_3
3YSB-E	0.09	5.2 ± 0.5	< 5.0	0.1 – 0.4	≤ 0.06	≤ 0.02	≤ 0.01
Zpex	0.04	5.2 ± 0.2	< 5.0	≤ 0.1	≤ 0.04	≤ 0.02	≤ 0.01

Tabela 1 – Características do pó granulado de Zircônia convencional (3YSB-E, Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) e translúcida (Zpex, Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) segundo o fabricante.

Amostra	% em massa Al_2O_3	% em massa ZrO_2
Al_2O_3 -70%v ZrO_2 -30%	64.8	35.2

Tabela 2 – Composição dos ZTAs (Al_2O_3 -70%v ZrO_2 -30%) que possuíam o mesmo pó de alumina Baikalo Regular CR10 (Baikowski SAS, Annecy – France), tendo como variável o tipo de zircônia apresentado na tabela 1 (Zircônia translúcida, Zpex, ou Zircônia convencional TZ-3YSB-E, ambas da Tosoh Corporation).

4.2 Síntese

A sequência de processamento dos grupos Y-TZP convencional e translúcido (Zircônia convencional 3YSB-E e Zircônia translúcida Zpex, respectivamente) consistiu no cálculo volumétrico da quantidade de pó necessária para obtenção de discos de 1,8 mm de espessura na matriz de carbetto de tungstênio com diâmetro aproximado de 15 mm (3YSB-E = 0,920 gr e Zpex = 0,920 gr) para compensar a contração pós sinterização estimada em 20% do material. Posteriormente foi realizada a prensagem uniaxial do pó em matriz de carbetto de tungstênio a 1.148 Kgf de pressão por 30 segundos para preparação de corpos verdes na forma de disco com dimensões de 15 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura (Figura 2).

Figura 2. A) Prensagem uniaxial em matriz de carbetto de tungstênio. B) Remoção dos discos da matriz na forma de corpos verdes.

Os espécimes foram submetidos à uma segunda prensagem realizada em prensa isostática a frio (National Forge, Pensilvânia, USA) (Figura 3), processo para o qual as pastilhas foram seladas em dupla embalagem hermética mediante seladora a vácuo e posteriormente imersas em um vaso de pressão com fluido pressurizado em temperatura ambiente.

Figura 3. Prensagem isostática: A) Prensa isostática a frio National Forge. B) Pastilhas seladas em dupla embalagem hermética.

Procedeu-se à sinterização das pastilhas a 1.500 °C por 1 hora em forno Zyrcomat (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) com taxa de aquecimento e resfriamento de 4 °C por minuto. Finalmente procedeu-se à etapa de polimento das duas superfícies planas, retificadas em politriz semi-automática (Automet 2000, Buehler, Illinois, USA) com discos diamantados Dia-Grid (American Allied, California, USA) de granulação 220, 120, 90, 40, 25, 9, 6 e 1 µm com suspensões diamantadas (American Allied, California, USA) para obtenção de discos de prova de 12 mm de diâmetro por 1 mm de espessura final.

Para a síntese dos grupos ZTA convencional e translúcido (ZTA convencional confeccionado com 3YSB-E e ZTA confeccionado com Zpex, respectivamente), foram preparadas suspensões contendo os pós de alumina e zircônia em álcool etílico. Procedeu-se a mistura e homogeneização da suspensão em moinho de atrito por 4 horas utilizando recipiente e esferas de alumina de alta pureza. Realizou-se a secagem da suspensão em Rotaevaporador (801, Fisaton, São Paulo, Brasil) (Figura 4) e à granulação manual do pó com peneira de 100 mesh. A partir da obtenção do pó o procedimento foi similar aos grupos de Y-TZP. Realizou-se o cálculo volumétrico da quantidade de pó necessária para conseguir discos de 1,8 mm de espessura na matriz de carbetto de tungstênio com diâmetro aproximado de 15 mm (0,950 gr).

Figura 4. Secagem da mistura dos compósitos em Rotaevaporador

Realizou-se a prensagem uniaxial e a prensagem isostática seguindo os parâmetros anteriormente descritos. A sinterização das pastilhas foi realizada a 1.600 °C por 1 hora em forno Zyrcomat (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha) com taxa de aquecimento e resfriamento de 4 °C por minuto. Finalmente o polimento das duas superfícies planas retificadas foi realizado seguindo as mesmas especificações descritas para os grupos de Y-TZP.

Foram confeccionados 15 corpos de prova em formato de discos com 12 mm de diâmetro e 1 mm de espessura para cada grupo. Os quinze discos foram utilizados para a análise das propriedades ópticas e três discos de cada grupo foram submetidos a Difração de Raios X (DRX) para análise da microestrutura e a microscopia eletrônica de varredura (MEV) para avaliação da topografia.

4.3 Ensaios para caracterização

4.3.1 Propriedades ópticas.

Os ensaios para a avaliação das propriedades ópticas dos materiais confeccionados foram realizados no espectrofotômetro CM 3700d (Konica Minolta, Tóquio, Japão) (Figura 5) que opera na faixa de comprimento de onda de luz visível (400 a 700 nm). Foram analisados 15 espécimes de cada grupo no espectrofotômetro e obtidos valores de refletância sobre fundo branco (Yw) e sobre fundo preto (Yb). A partir da obtenção desses dados se torna possível obter valores de razão de contraste (RC) e do parâmetro de translucidez (PT).

Figura 5. Espectrofotômetro CM 3700d Konica Minolta. A) Vista frontal do equipamento. B) Vista lateral do equipamento (Cortesia do Prof. Dr. Paulo F. César e Dr. Erick de Lima).

A razão de contraste (RC) é a propriedade que mensura a transparência ou opacidade do material medida pela razão entre a refletância do espécime sobre o fundo preto (Y_b) e a refletância do mesmo espécime sobre um fundo branco (Y_w), que é dada por:

$$RC = Y_b / Y_w \quad \text{Equação 1}$$

O parâmetro de translucidez (PT), que determina a capacidade de mascaramento do material, foi obtido por meio da medição do parâmetro de diferença de cor (ΔE), que foi obtido por meio da medição dos parâmetros L^* , a^* e b^* do material sobre os fundos branco e preto.

O valor do ΔE foi determinado pela seguinte fórmula:

$$\Delta E = \left[(L_p^* - L_b^*)^2 + (a_p^* - a_b^*)^2 + (b_p^* - b_b^*)^2 \right]^{1/2} \quad \text{Equação 2}$$

Onde os subscritos p^* (preto) e b^* (branco) indicam cor do fundo sobre o qual o espécime foi colocado no momento da medição no espectrofotômetro.

4.3.2 Difração de Raios X (DRX).

A DRX realizada em equipamento Miniflex (Rigaku, Tóquio, Japão) foi levada a cabo para determinar as fases cristalinas dos grupos 3YSB-E e Zpex, e identificar a sua influência nos compósitos cristalinos com Al_2O_3 . A varredura foi realizada na geometria de Bragg θ - 2θ , equipada com um monocromador de grafite e radiação de $\text{Cu K}\alpha$ ($\lambda = 1,5406\text{\AA}$), operando com tensão de 40 kV e uma corrente de emissão de 40 mA. Os dados foram obtidos em tempos de passo de 1,0 s e passos de $0,020^\circ$ (2θ) de 10 a 80° .

4.3.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise no MEV foi realizada para obtenção de imagens no Microscópio LS15 (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha). A distancia de trabalho (WD) utilizada variou de 8, 11, 12 até 12.5 mm com aumentos de até 3000 x.

4.4 Análise dos dados

Para análise das propriedades ópticas, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey foram utilizados para valores obtidos por meio das análises realizadas com nível global de significância de 5% no software de estatística Minitab 17 (Minitab Inc. Pensilvânia, USA).

5 Resultados

5 RESULTADOS

5.1 Razão de Contraste:

A tabela 3 resume os resultados obtidos para cada material em relação a razão de contraste segundo a análise de variância (ANOVA). A razão de contraste que mensura a transparência ou opacidade do material mostrou valores de opacidade significativamente menores para o grupo Zpex (0.77) em relação aos outros grupos ($p=0.0001$), o grupo 3YSB-E mostrou valores intermediários de opacidade (0.84; $p=0.0001$), sendo que os dois grupos de compósitos ZTA, tanto o 3YSB-E quanto o ZTA Zpex apresentaram valores maiores de opacidade (0.99 e 1, respectivamente) sem diferença estatisticamente significativa entre os grupos segundo o teste de Tukey ($p=0.74$).

MATERIAL	Razão de Contraste	Desvio Padrão
ZPEX	0.77 ^A	0.050
3YSB-E	0.84 ^B	0.046
ZTA 3YSB-E	0.99 ^C	0.001
ZTA Zpex	1.00 ^C	0.006

Tabela 3: Comparação da Razão de Contraste e Desvio Padrão de cada material. Letras diferentes denotam diferenças estatisticamente significantes entre os grupos.

Gráfico 1. Resultados da Razão de Contraste: valores maiores correspondem a maior opacidade enquanto valores menores denotam maior translucidez.

5.2 Parâmetro de Translucidez:

Os valores de ΔE , desvio padrão e grupamento de cada material se encontram resumidos na tabela 4. Em relação à capacidade de mascaramento do material, os dois compósitos ZTA mostraram um ΔE menor, ou seja uma alta capacidade de mascaramento (ZTA Zpex = 0.22 e ZTA 3YSB-E = 0.43), sem diferença estatisticamente significativa entre os grupos ($p=0.5$). O grupo 3YSB-E apresentou valores intermediários e significativamente diferentes em relação aos outros grupos ($\Delta E = 7.11$ $p<0.0001$). Já o grupo Zpex apresentou a menor capacidade de mascaramento com um ΔE de 10.19, também significativamente diferente dos outros grupos ($p<0.0001$).

MATERIAL	ΔE	DP
ZTA Zpex	0.22 ^A	0.09
ZTA 3YSB-E	0.43 ^A	0.63
3YSB-E	7.11 ^B	0.25
ZPEX	10.19 ^C	0.43

Tabela 4: Comparação do Parâmetro de translucidez (ΔE) e Desvio Padrão de cada material.

Letras diferentes denotam diferenças estatisticamente significantes entre os grupos.

Gráfico 2. Resultados de Parâmetro de translucidez por Parâmetro de diferença de cor (ΔE).

Valores maiores denotam menor capacidade de mascaramento do material.

5.3 Caracterização microestrutural: DRX

A análise de DRX mostrou que os grupos 3YSB-E e ZPEX apresentaram os mesmos padrões de difração, mostrando similaridade das suas fases cristalinas (Figura 6). A Figura 7 mostra a mistura de Al_2O_3 e ZrO_2 (ZTA 3YSB-E), na qual os picos identificados a partir da ZrO_2 foram preservados no compósito. O grupo ZTA ZPEX não mostrou mudanças estruturais ou segregações em comparação com o ZTA 3YSB-E (Figura 8).

Figura 6. Padrões de DRX obtidos a partir dos grupos 3YSB-E e ZPEX. Ambos os gráficos mostram a similaridade das fases cristalinas.

Figura 7. Padrões de difração de raios X obtidos a partir do grupo ZTA 3YSB-E. O gráfico mostra a mistura de Al₂O₃ (*) e ZrO₂ (#).

Figura 8. Padrões de DRX obtidos a partir do grupo ZTA 3YSB-E (gráfico vermelho) e ZTA ZPEX (gráfico preto). Observa-se picos similares para ambos os compósitos.

5.4 Caracterização por Microscopia Eletrônica de Varredura

A caracterização foi realizada sem ataque térmico e em baixa magnificação (3000x). Nota-se nos grupos das zircônias experimentais uma superfície densa enquanto que nos compósitos ZTA se observa a predominância dos grãos de alumina e os grãos de zircônia dispersos na matriz. Em virtude da densidade das amostras, pouca alteração morfológica é visível.

Figura 9. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) dos quatro grupos experimentais em aumento 3000x.

6 Discussão

6 DISCUSSÃO

Durante muitos anos a metalocerâmica foi a única alternativa da odontologia na realização de próteses unitárias e parciais fixas. Atualmente, a busca de tratamentos cada vez mais estéticos tem levado ao desenvolvimento de materiais que possam substituir as restaurações com infraestrutura metálica, destacando-se a zircônia como o material mais utilizado com essa finalidade. (72)

A tenacificação por transformação de fases, determinada pelo polimorfismo da zircônia (4), resulta em propriedades mecânicas ideais para um substituto do metal. O estresse compressivo gerado ao redor da extremidade da trinca confere à zircônia estabilizada uma tenacidade a fratura (comportamento R-curva) superior a todos os sistemas cerâmicos restauradores. Entretanto, devido a sua opacidade, ela é comumente utilizada como material de infraestrutura, ainda que existam evidências quanto à taxa de fratura da porcelana de cobertura ser maior quando comparada às próteses fixas metalocerâmicas. (8, 11) Abordagens como modificações da infraestrutura (73), aumento do tempo de resfriamento do glaze (74) e a eliminação de cargas incidentes nas cristas marginais (75) tem sido pesquisadas com o intuito de aumentar a sobrevivência dessas próteses. Entretanto, tais abordagens não são completamente compreendidas e isoladamente não parecem ser capazes de sanar a frequente fratura da porcelana de revestimento sobre a zircônia.

As fraturas da porcelana nas próteses fixas de Y-TZP, por serem o principal fator que leva ao decréscimo de sua taxa de sobrevida (9), tem motivado a comunidade odontológica ao uso da Y-TZP em sua forma monolítica, a partir do desenvolvimento de zircônias mais translúcidas. Estudos clínicos a curto prazo tem mostrado o desempenho deste tipo de restaurações protéticas, evidenciando uma taxa alta de sobrevida em cinco anos para coroas unitárias (98.5%) (76), entretanto há uma preocupação com a estabilidade do material quando ele é submetido a estresse mecânico, umidade e baixas temperaturas. (23)

A degradação em baixas temperaturas da zircônia corresponde à transformação contínua da fase tetragonal para a fase monoclinica com o progressivo comprometimento da integridade microestrutural do material. (60) Embora na odontologia o impacto clínico da transformação de fases seja contrastante, é possível que o seu efeito benéfico ou prejudicial demore para se manifestar uma vez que o processo de DBT é naturalmente lento, porém pode ser acelerado por procedimentos como desgastes ou ajustes (77) e jateamentos com Al_2O_3 .

(37) Além de complexo, o processo de DBT não pode ser generalizado entre as zircônias estabilizadas uma vez que varia de acordo com a microestrutura e o seu processamento, características de densidade, tamanho de grãos, quantidade e distribuição de óxidos estabilizadores, distribuição das fases e estresse residual. (4, 20) Desta forma, espera-se que o uso da zircônia em sua forma monolítica ou estratificada com porcelana, confira segurança de que não haverá transformação de fase e eventual degradação das propriedades mecânicas e da topografia do material.

Este trabalho procurou sintetizar compósitos policristalinos experimentais que inovam por apresentarem o potencial de serem mais estáveis à DBT quando comparados à Y-TZP, e com propriedades mecânicas melhoradas em relação à Alumina (78). Tanto a caracterização mecânica dos materiais sintetizados neste trabalho, bem como o efeito da DBT em propriedades mecânicas como a resistência a flexão biaxial e tenacidade à fratura ainda serão realizados. Dados da literatura reportaram de forma positiva a estabilidade de compósitos ZTA quando submetidos a protocolos de envelhecimento acelerado. (52)

A caracterização das propriedades ópticas dos materiais experimentais mostrou uma razão de contraste maior para as Y-TZP, destacando-se a maior translucidez da zircônia Zpex devido ao tamanho reduzido dos grãos na sua composição ($0,04\ \mu\text{m}$ comparado a $0,09\ \mu\text{m}$ do 3Y-SBE). Ambos os compósitos ZTA apresentaram menor translucidez e maior capacidade de mascaramento quando comparados às Y-TZP. A respeito das propriedades ópticas, esperava-se que a incorporação de 30% de Y-TZP translúcido (Zpex) ao invés do convencional (3YSB-E) reduziria a opacidade do compósito em virtude da redução do tamanho dos grãos da zircônia. Entretanto isto não ocorreu e provavelmente o motivo se dá pela quantidade insuficiente de material translúcido agregado a uma maioria de Al_2O_3 que apresenta alta opacidade, que predominou na caracterização óptica. Além disso, a combinação de duas fases policristalinas parece ter resultado em um grande espalhamento de luz, o que teria aumentado ainda mais a opacidade do compósito.

A composição de 70% Al_2O_3 – 30% ZrO_2 utilizada no presente estudo, foi adotada uma vez que a literatura mostra que a degradação da zircônia ocorre pelo mecanismo de nucleação e crescimento, sendo que o estudo de Pecharromán et al. (2003) mostrou que a porcentagem de zircônia para evitar a degradação dos compósitos ZTA deveria ser no máximo de 16vol%, valor estabelecido pelos autores como “limiar de percolação” ou “percolation threshold”. (56) Porém outros estudos mostraram excelentes resultados quanto a resistência à DBT dos compósitos ZTA sintetizados com 5 até 30 ou 40% de Y-TZP (43, 52),

ressaltando-se o aumento das propriedades mecânicas do compósito com o aumento da porcentagem de zircônia na composição.

De qualquer forma, os resultados obtidos para as propriedades ópticas de ambos os compósitos ZTA experimentais, não inviabilizam o uso dos mesmos como material de infraestrutura em prótese fixa, porém deverão requerer espessura apropriada para acomodar a porcelana de revestimento de maneira estética. Nesse contexto, a estabilidade hidrotérmica dos compósitos ZTA apresentariam uma vantagem significativa sobre as infraestruturas de Y-TZP, uma vez que tem sido sugerido na literatura que as mudanças micro-estruturais da superfície da Y-TZP (79) podem aumentar o estresse residual na cerâmica de cobertura, favorecendo o lascamento da porcelana e reduzindo a longevidade clínica das próteses. (14)

Sendo que o impacto clínico da transformação de fase na Y-TZP por DBT é controverso na literatura, uma recente revisão sistemática apresentou dados interessantes sobre o envelhecimento da zircônia em baixas temperaturas, (20) ressaltando que mesmo que as suas propriedades mecânicas aparentemente não sejam afetadas pela transformação de fase t-m, as tensões geradas dentro do material e nas interfaces com as cerâmicas de cobertura poderiam ser afetadas pela inclusão de tensões que aumentariam a susceptibilidade ao lascamento da cerâmica vítrea. (14)

Caso estudos futuros encontrem propriedades mecânicas e de estabilidade hidrotérmica interessantes para estes compósitos ZTA, a recomendação para seu uso como material de infraestrutura pode se tornar realidade, oferecendo uma alternativa mais estável do que a Y-TZP em tratamentos reabilitadores extensos totalmente cerâmicos.

A respeito dos padrões de DRX dos compósitos ZTA encontrados no presente estudo, destaca-se que a similaridade das fases cristalinas observados nos grupos 3YSB-E e ZPEX foi mantida. Da mesma forma, a estrutura cristalina da alumina nos compósitos ZTAs foram similares aos padrões reportados na literatura para o óxido de alumina. (80) Os resultados encontrados na DRX dos compósitos mostram não haver formação de fases secundárias, sem evidências de mudanças estruturais ou segregações na microestrutura dos compósitos.

As imagens obtidas mediante microscopia de varredura dos compósitos ZTA evidenciam a predominância dos grãos de alumina e os grãos de zircônia dispersos na matriz. Em virtude da densidade das amostras, pouca alteração morfológica é visível, sendo que para a análise mais detalhada da microestrutura dos compósitos seria ideal a realização de um tratamento térmico prévio e o uso de um MEV-FEG (Field Emission Gun) que permite maiores aumentos.

Como limitação deste estudo, parece ter faltado um grupo de alumina policristalina para comparação com os compósitos ZTA. Devido ao fato de os compósitos apresentarem maior concentração de alumina (70%), a inclusão de um grupo de apenas Alumina policristalina sinterizada permitiria uma comparação direta com as propriedades ópticas (e posteriormente mecânicas) em relação aos compósitos ZTA.

O projeto de inovação além de interessante e desafiador, abre caminho para uma série de pesquisas que permitirão esclarecer dúvidas especialmente sobre a estabilidade hidrotérmica do material, caracterização mecânica bem como a sua aplicabilidade como substituto do metal com cobertura de cerâmica vítrea, oferecendo melhores propriedades estéticas do que o metal e melhor estabilidade quando comparada às infraestruturas de Y-TZP.

7 Conclusões

7 CONCLUSÕES

Foi possível sintetizar compósitos ZTAs experimentais, sendo que:

- As propriedades ópticas do compósito ZTA sintetizado com Zpex não foram estatisticamente diferentes do compósito ZTA sintetizado com Y-TZP convencional.
- As Y-TZPs experimentais apresentaram uma estrutura cristalina regular sem a formação de aglomerados e os compósitos ZTAs apresentaram uma mistura uniforme das fases, mantendo as características da estrutura cristalina tanto da Y-TZP quanto da Al_2O_3 sem formação de aglomerados nem segregação dos grãos dos compósitos.

Referências

8 REFERÊNCIAS.

1. De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*. 2002;23(3):937-45.
2. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2008;24(3):299-307.
3. Christensen GJ. Porcelain-fused-to-metal vs. nonmetal crowns. *Journal of the American Dental Association*. 1999;130(3):409-11.
4. Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res*. 2007;37:1-32.
5. Chevalier J, Gremillard L, Virkar AV, Clarke DR. The tetragonal - monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society*. 2009;92(9):1901-20.
6. Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? 1975.
7. Kelly JR, Denry I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2008;24(3):289-98.
8. Pjetursson BE, Sailer I, Makarov NA, Zwahlen M, Thoma DS. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(6):624-39.
9. Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs). *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(6):603-23.
10. Sailer I, Makarov NA, Thoma DS, Zwahlen M, Pjetursson BE. Corrigendum to "All-ceramic or metal-ceramic tooth- supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic review of the survival and complication rates. Part I: Single crowns (SCs)" [*Dental Materials* 31 (6) (2015) 603-623]. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016;32(12):e389-e90.
11. Pjetursson BE, Sailer I, Makarov NA, Zwahlen M, Thoma DS. Corrigendum to "All-ceramic or metal-ceramic tooth-supported fixed dental prostheses (FDPs)? A systematic

-
- review of the survival and complication rates. Part II: Multiple-unit FDPs" [Dental Materials 31 (6) (2015) 624-639]. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials. 2017;33(1):e48-e51.
12. Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. Solid State Ionics. 1981;3:489-93.
13. Passos SP, Torrealba Y, Major P, Linke B, Flores-Mir C, Nychka JA. In vitro wear behavior of zirconia opposing enamel: a systematic review. Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists. 2014;23(8):593-601.
14. Fukushima KA, Sadoun MJ, Cesar PF, Mainjot AK. Residual stress profiles in veneering ceramic on Y-TZP, alumina and ZTA frameworks: measurement by hole-drilling. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials. 2014;30(2):105-11.
15. Silva NR, Bonfante EA, Zavanelli RA, Thompson VP, Ferencz JL, Coelho PG. Reliability of metalloceramic and zirconia-based ceramic crowns. Journal of dental research. 2010;89(10):1051-6.
16. Altarawneh S, Limmer B, Reside GJ, Cooper L. Dual jaw treatment of edentulism using implant-supported monolithic zirconia fixed prostheses. Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry [et al]. 2015;27(2):63-70.
17. Zembic A, Sailer I, Jung RE, Hammerle CH. Randomized-controlled clinical trial of customized zirconia and titanium implant abutments for single-tooth implants in canine and posterior regions: 3-year results. Clinical oral implants research. 2009;20(8):802-8.
18. Sanon C, Chevalier J, Douillard T, Kohal RJ, Coelho PG, Hjerpe J, et al. Low temperature degradation and reliability of one-piece ceramic oral implants with a porous surface. Dental Materials. 2013;29(4):389-97.
19. Tholey MJ, Berthold C, Swain MV, Thiel N. XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP and veneering porcelain: role of application methods. Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials. 2010;26(6):545-52.
20. Pereira GK, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZ, et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. Journal of the mechanical behavior of biomedical materials. 2015;55:151-63.
21. Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, Kantiranis N, Voyiatzis GA, Zorba T, et al. Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-

-
- TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dental materials* : official publication of the Academy of Dental Materials. 2014;30(12):e306-16.
22. Pereira GK, Muller C, Wandscher VF, Rippe MP, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Comparison of different low-temperature aging protocols: its effects on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2016;60:324-30.
23. Chevalier J, Gremillard L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *Journal of the European Ceramic Society*. 2009;29(7):1245-55.
24. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1-25.
25. Gupta TK, Bechtold JH, Kuznicki RC, Cadoff LH, Rossing BR. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. *Journal of Materials Science*. 1977;12(12):2421-6.
26. Konstantinidis IK, Jacoby S, Radel M, Boning K. Prospective evaluation of zirconia based tooth- and implant-supported fixed dental prostheses: 3-year results. *Journal of dentistry*. 2015;43(1):87-93.
27. Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta biomaterialia*. 2009;5(5):1668-77.
28. Schubert H, Frey F. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations. *Journal of the European Ceramic Society*. 2005;25(9):1597-602.
29. Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low - Temperature Aging of Y - TZP Ceramics. *Journal of the American Ceramic Society*. 1999;82(8):2150-4.
30. Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2014;112(6):1377-84.
31. Guilardi LF, Pereira GK, Gundel A, Rippe MP, Valandro LF. Surface micro-morphology, phase transformation, and mechanical reliability of ground and aged monolithic zirconia ceramic. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2017;65:849-56.
32. Kim H-T, Han J-S, Yang J-H, Lee J-B, Kim S-H. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *The journal of advanced prosthodontics*. 2009;1(3):113-7.

-
33. Hallmann L, Mehl A, Ulmer P, Reusser E, Stadler J, Zenobi R, et al. The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials*. 2012;100(2):447-56.
 34. Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *J Adv Prosthodont*. 2009;1(3):113-7.
 35. Zhang F, Vanmeensel K, Batuk M, Hadermann J, Inokoshi M, Van Meerbeek B, et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. *Acta biomaterialia*. 2015;16:215-22.
 36. Pereira GK, Silvestri T, Camargo R, Rippe MP, Amaral M, Kleverlaan CJ, et al. Mechanical behavior of a Y-TZP ceramic for monolithic restorations: effect of grinding and low-temperature aging. *Materials science & engineering C, Materials for biological applications*. 2016;63:70-7.
 37. Zhang Y, Lawn BR, Rekow ED, Thompson VP. Effect of sandblasting on the long-term performance of dental ceramics. *Journal of biomedical materials research Part B, Applied biomaterials*. 2004;71(2):381-6.
 38. Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. SEM observations of porcelain Y-TZP interface. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2009;25(7):857-62.
 39. Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006;27(10):2186-92.
 40. Gracis S, Thompson VP, Ferencz JL, Silva NR, Bonfante EA. A new classification system for all-ceramic and ceramic-like restorative materials. *The International journal of prosthodontics*. 2015;28(3):227-35.
 41. Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M, Pezzotti G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials*. 2009;30(29):5279-82.
 42. Flinn BD, deGroot DA, Mancl LA, Raigrodski AJ. Accelerated aging characteristics of three yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline dental materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2012;108(4):223-30.

-
43. Fabbri P, Piconi C, Burresi E, Magnani G, Mazzanti F, Mingazzini C. Lifetime estimation of a zirconia-alumina composite for biomedical applications. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2014;30(2):138-42.
 44. Sravanthi Y, Ramani YV, Rathod AM, Ram SM, Turakhia H. The comparative evaluation of the translucency of crowns fabricated with three different all-ceramic materials: an in vitro study. *Journal of clinical and diagnostic research : JCDR*. 2015;9(2):ZC30-4.
 45. Magne P, Magne M, Belser U. The esthetic width in fixed prosthodontics. *Journal of prosthodontics : official journal of the American College of Prosthodontists*. 1999;8(2):106-18.
 46. Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2014;30(10):1195-203.
 47. Zhang F, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Naert I, Van Meerbeek B, et al. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016;32(12):e327-e37.
 48. Wang J, Stevens R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. *Journal of Materials Science*. 1989;24(10):3421-40.
 49. Deville S, Chevalier J, Fantozzi G, Bartolome JF, Requena J, Moya JS, et al., editors. Development of advanced zirconia-toughened alumina nanocomposites for orthopaedic applications. *Key Engineering Materials*; 2004: Trans Tech Publ.
 50. Kurtz SM, Kocagoz S, Arnholt C, Huet R, Ueno M, Walter WL. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2014;31:107-16.
 51. Jiang L, Liao Y, Wang C, Lu J, Zhang J. Low temperature degradation of alumina-toughened zirconia in artificial saliva. *Journal of Wuhan University of Technology-Mater Sci Ed*. 2013;28(4):844-8.
 52. Tang D, Lim H-B, Lee K-J, Lee C-H, Cho W-S. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. *Ceramics International*. 2012;38(3):2429-36.
 53. Lange FF. Transformation toughening. *Journal of Materials Science*. 1982;17(1):247-54.

-
54. Karihaloo BL. Contribution of $t \rightarrow m$ Phase Transformation to the Toughening of ZTA. *Journal of the American Ceramic Society*. 1991;74(7):1703-6.
 55. Casellas D, Rafols I, Llanes L, Anglada M. Fracture toughness of zirconia–alumina composites. *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*. 1999;17(1):11-20.
 56. Pecharromán C, Bartolomé JF, Requena J, Moya JS, Deville S, Chevalier J, et al. Percolative Mechanism of Aging in Zirconia - Containing Ceramics for Medical Applications. *Advanced Materials*. 2003;15(6):507-11.
 57. Chevalier J, Taddei P, Gremillard L, Deville S, Fantozzi G, Bartolome JF, et al. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2011;4(3):303-14.
 58. Pezzotti G, Saito T, Padeletti G, Cossari P, Yamamoto K. Nano-scale topography of bearing surface in advanced alumina/zirconia hip joint before and after severe exposure in water vapor environment. *Journal of orthopaedic research : official publication of the Orthopaedic Research Society*. 2010;28(6):762-6.
 59. Sommer F, Landfried R, Kern F, Gadow R. Mechanical properties of zirconia toughened alumina with 10–24vol.% 1.5 mol% Y-TZP reinforcement. *Journal of the European Ceramic Society*. 2012;32(15):3905-10.
 60. Chevalier J, De Aza AH, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Extending the lifetime of ceramic orthopaedic implants. *Advanced Materials*. 2000;12(21):1619-21.
 61. Chevalier J, Deville S, Fantozzi G, Bartolome JF, Pecharroman C, Moya JS, et al. Nanostructured ceramic oxides with a slow crack growth resistance close to covalent materials. *Nano letters*. 2005;5(7):1297-301.
 62. Albaro JLA. A operação de prensagem: Considerações técnicas e sua aplicação industrial: Parte II: A compactação. *Cerâmica Industrial*. 2000;5(6):14-20.
 63. Sasahara R, Yoshimura HN, Fredericci C, Calasans A, Cesar PF, Molisani AL, editors. Development of Y-TZP pre-sintered blocks for CAD-CAM machining of dental prostheses. *Materials Science Forum*; 2008: Trans Tech Publ.
 64. Borba M, Cesar PF, Griggs JA, Della Bona A. Adaptation of all-ceramic fixed partial dentures. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(11):1119-26.

-
65. Scherrer SS, Cattani-Lorente M, Yoon S, Karvonen L, Pokrant S, Rothbrust F, et al. Post-hot isostatic pressing: a healing treatment for process related defects and laboratory grinding damage of dental zirconia? *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2013;29(9):e180-90.
 66. Heffernan MJ, Aquilino SA, Diaz-Arnold AM, Haselton DR, Stanford CM, Vargas MA. Relative translucency of six all-ceramic systems. Part I: core materials. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2002;88(1):4-9.
 67. Kelly JR, Nishimura I, Campbell SD. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *The Journal of prosthetic dentistry*. 1996;75(1):18-32.
 68. Vichi A, Louca C, Corciolani G, Ferrari M. Color related to ceramic and zirconia restorations: a review. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(1):97-108.
 69. Ozturk O, Uludag B, Usumez A, Sahin V, Celik G. The effect of ceramic thickness and number of firings on the color of two all-ceramic systems. *The Journal of prosthetic dentistry*. 2008;100(2):99-106.
 70. Tuncel I, Eroglu E, Sari T, Usumez A. The effect of coloring liquids on the translucency of zirconia framework. *J Adv Prosthodont*. 2013;5(4):448-51.
 71. Sulaiman TA, Abdulmajeed AA, Donovan TE, Ritter AV, Vallittu PK, Narhi TO, et al. Optical properties and light irradiance of monolithic zirconia at variable thicknesses. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(10):1180-7.
 72. Denry I, Kelly JR. Emerging ceramic-based materials for dentistry. *Journal of dental research*. 2014;93(12):1235-42.
 73. Silva NR, Bonfante EA, Rafferty BT, Zavanelli RA, Rekow ED, Thompson VP, et al. Modified Y-TZP core design improves all-ceramic crown reliability. *Journal of dental research*. 2011;90(1):104-8.
 74. Paula VG, Lorenzoni FC, Bonfante EA, Silva NR, Thompson VP, Bonfante G. Slow cooling protocol improves fatigue life of zirconia crowns. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2015;31(2):77-87.
 75. Fardin VP, de Paula VG, Bonfante EA, Coelho PG, Bonfante G. Lifetime prediction of zirconia and metal ceramic crowns loaded on marginal ridges. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2016;32(12):1543-54.

76. Bomicke W, Rammelsberg P, Stober T, Schmitter M. Short-Term Prospective Clinical Evaluation of Monolithic and Partially Veneered Zirconia Single Crowns. *Journal of esthetic and restorative dentistry : official publication of the American Academy of Esthetic Dentistry* [et al]. 2016.
77. Pereira GK, Fraga S, Montagner AF, Soares FZ, Kleverlaan CJ, Valandro LF. The effect of grinding on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analyses. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2016;63:417-42.
78. Tuan WH, Chen RZ, Wang TC, Cheng CH, Kuo PS. Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites. *Journal of the European Ceramic Society*. 2002;22(16):2827-33.
79. Tholey MJ, Swain MV, Thiel N. Thermal gradients and residual stresses in veneered Y-TZP frameworks. *Dental materials : official publication of the Academy of Dental Materials*. 2011;27(11):1102-10.
80. Cava S, Tebcherani SM, Souza IA, Pianaro SA, Paskocimas CA, Longo E, et al. Structural characterization of phase transition of Al₂O₃ nanopowders obtained by polymeric precursor method. *Materials Chemistry and Physics*. 2007;103(2):394-9.