

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

LUCAS FRACASSI LINO

**Compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃: caracterização
microestrutural, óptica e de sobrevida**

BAURU

2020

LUCAS FRACASSI LINO

**Compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃: caracterização
microestrutural, óptica e de sobrevida**

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

BAURU

2020

Lino, Lucas Fracassi

Compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃:
caracterização microestrutural, óptica e de sobrevida./ Lucas
Fracassi Lino. – Bauru, 2020.

62p. : il. ; 31cm.

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

Orientador: Prof. Dr. Estevam A. Bonfante

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

Assinatura:

Data:

FOLHA DE APROVAÇÃO

DEDICATÓRIA

À *Acácio de Oliveira Lino* (in memorian) e *Aldo Fracassi* (in memorian), meus avôs, e à *Antônio Sérgio de Oliveira Lino*, meu querido pai, por estes serem parceiros de profissão e eternas referências de vida.

AGRADECIMENTOS

À Deus, por ter me concedido uma vida iluminada e por sempre ter me abençoado.

Aos meus pais, Antônio Sérgio de Oliveira Lino e Diva Maria Fracassi de Oliveira Lino, por terem me dado exemplo de caráter para eu me tornar a pessoa que sou hoje e ao meu irmão João Pedro Fracassi de Oliveira Lino, meu maior amigo nessa vida. Vocês que sempre deram amor e carinho incondicional, bem como todo o apoio necessário para que eu chegasse aonde cheguei. Agradeço todos os dias por ter vocês ao meu lado.

Ao meu querido orientador Estevam Augusto Bonfante, por sempre ter sido uma pessoa e orientador excelentes. Por ter sido um orientador paciente e que sempre esteve disposto a me corrigir para eu me tornar uma pessoa e um profissional melhor. Sou e sempre serei muito grato por tudo que o senhor fez de bom para mim desde o início da minha iniciação científica. O senhor é uma pessoa que vou lembrar sempre com muito carinho.

À toda equipe da CRANIUM LAB, em especial à Karina Bergamo Cardoso, por ter sido a minha parceira nessa caminhada do mestrado; Edmara Tatiely Pedroso Bergamo, por estar sempre disposta e feliz em ajudar; Everardo Napoleão Santana de Araújo Júnior, pelo seu jeito comprometido e ao mesmo tempo alegre de ser, que contagiava todos ao seu redor; Abbas Zahoui, por ter me ensinado muito sobre implantodontia nas oportunidades que eu o acompanhei em suas excelentes cirurgias; Ernesto Byron Benalcázar Jalkh e Adolfo Coelho de Oliveira Lopes, pelos momentos de aprendizado e produção científica e por terem sido os meus irmão mais velhos no meio científico.

Aos meus grandes amigos Matheus Tunussi da Silva, Lucas Fernando Falco Pereira, Gabriel Amantini Neto e Vitor Pereira de Queiroz por terem estado comigo em momentos inesquecíveis nesses anos de mestrado e por terem tirado de mim risadas intermináveis.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do estado de São Paulo (FAPESP) pelo apoio financeiro de bolsa de mestrado processo número 2018/19094-9 e por ter acreditado no presente trabalho.

Ao Professor Luis Génova, pela sua disponibilidade, e pelo seu conhecimento e capacidade, que tem sido indispensável durante todo o decorrer da pesquisa.

Ao Tiago Moreira Bastos Campos por ter esclarecido conceitos importantes para a execução do trabalho, e por ajudar na obtenção das imagens de MEV.

A todos os Professores do Departamento de Prótese e Periodontia 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 todos os alunos da minha turma de Mestrado, em especial Guilherme Hideki de Lima Toyoshima, e Isadora Prado Cano, que tem compartilhado comigo uma grande jornada para refinarmos os nossos conhecimentos de Prótese Dentária desde a nossa especialização no HRAC.

Ao Professor Paulo Francisco Cesar, pelo apoio e pela abertura para concretizar esse projeto, por disponibilizar a sua excelente equipe de trabalho, em especial a aluna Kelli Monteiro, pelo compartilhamento do seu conhecimento vasto em pesquisa científica e pela ajuda na obtenção dos dados de DRX.

“Descobrir consiste em olhar para o que todo mundo está
vendo e pensar uma coisa diferente”.

(Roger Von Oech)

RESUMO

O presente trabalho consistiu no desenvolvimento de um método de síntese e processamento de um compósito policristalino de zircônia reforçada por alumina, (ATZ 80/20 - alumina-toughened zirconia) com 80% de zircônia (ZrO_2) e 20% de alumina (Al_2O_3), assim como a caracterização da sua microestrutura, propriedades ópticas e mecânicas, tendo como grupo controle uma zirconia odontológica de primeira geração (3Y-TZP). Noventa corpos de prova em formato de discos (14 x 1.2 mm) foram sintetizados por prensagem uniaxial e isostática e divididos em dois grupos: 1) ATZ e 2) 3Y-TZP (n=45). As amostras foram sinterizadas e polidas. A análise microestrutural foi realizada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a avaliação das fases cristalinas foi realizada por difração de Raios X (DRX). As propriedades ópticas foram analisadas por testes de refletância para determinar a razão de contraste (RC) e o parâmetro de translucidez (PT). As propriedades mecânicas foram avaliadas mediante o teste de microdureza de Vickers e o teste de resistência à flexão biaxial seguindo a normativa ISO 6872:2015, para determinar o módulo de Weibull, resistência característica e a probabilidade de sobrevivência do compósito ATZ 80/20. Os dados foram avaliados por análise de variância e teste de Tukey para os resultados de propriedades ópticas e microdureza, e estatística de Weibull para os resultados de resistência a flexão biaxial para determinar o módulo de Weibull, resistência característica e a probabilidade de sobrevivência. As imagens de MEV mostraram a homogeneidade da microestrutura dos materiais e o gráfico de DRX evidenciou picos típicos de alumina e zircônia para ambas as cerâmicas. Os resultados dos testes de propriedades ópticas evidenciaram uma RC superior para o ATZ (0,99) quando comparado ao 3Y-TZP (0,85) e um PT significativamente inferior para o ATZ (0,210) em comparação com o 3Y-TZP (7,12). Nas propriedades mecânicas, o compósito ATZ mostrou dureza superior em comparação ao grupo controle (1606 e 1405 HV, respectivamente). O módulo de Weibull foi significativamente maior para 3Y-TZP ($m = 9,51$) em comparação ao ATZ ($m = 5,47$). A resistência característica da 3Y-TZP (1215 MPa) foi significativamente maior do que a dos espécimes de ATZ (717 MPa), bem como a confiabilidade para 500 MPa e 800 MPa, sem diferença significativa na confiabilidade em 300 MPa. A análise fractográfica qualitativa revelou que o início da fratura aconteceu na área de tração com propagação em direção à área de compressão. Os testes realizados apontaram o sucesso na síntese do ATZ com 80% de zircônia e 20% de alumina com capacidade de mascaramento satisfatória, microestrutura densa e com partículas de alumina

dispersas homogeneamente na matriz de zircônia. As propriedades mecânicas satisfazem o requerimento da normativa ISO 6872:2015 para seu uso como infraestrutura parcial ou totalmente coberta para prótese de três elementos, envolvendo restauração em molar.

Palavras-chave: Zircônio, Alumina, Confiabilidade

ABSTRACT

The present work consists of the development of a method of synthesis and processing of a polycrystalline composite of alumina-toughened zirconia (ATZ) with 80% zirconia (ZrO_2) and 20% alumina (Al_2O_3), as well as the characterization of its microstructure, optical and mechanical properties, with a first generation dental zirconia (3Y-TZP) as a control group. Ninety disc-shaped specimens (14 x 1.2 mm) were synthesized by uniaxial and isostatic pressing and divided into two groups: 1) ATZ and 2) 3Y-TZP (n = 45). The specimens were sintered and polished. The microstructural analysis was performed by scanning electron microscopy (SEM) and the evaluation of the crystalline phases was performed by X-ray diffraction (XRD). The optical properties were analyzed by reflectance tests to determine a contrast ratio (CR) and the translucency parameter (TP). The mechanical properties were evaluated using the Vickers microhardness test and the biaxial flexural strength test following the ISO 6872: 2015 standard, to determine the Weibull modulus, characteristic strength, and survival probability of the ATZ 80/20 composite. Data were obtained by analysis of variance and Tukey's test for the results of optical properties and microhardness, Weibull statistics for the results of biaxial flexural strength to determine the Weibull modulus, characteristic strength and survival probability. The SEM images showed the homogeneity of the microstructure of the materials and the XRD graph shows typical peaks of alumina and zirconia for both ceramics. The results of the optical properties tests show a superior CR for ATZ (0.99) when compared to 3Y-TZP (0.85) and a lower TP for ATZ (0.210) compared to 3Y-TZP (7, 12). In mechanical properties, the ATZ composite showed higher hardness compared to the control group (1606 and 1405 HV, respectively). The Weibull modulus was higher for 3Y-TZP (m = 9.51) compared to ATZ (m = 5.47). The characteristic strength of 3Y-TZP (1215 MPa) was greater than that of the ATZ specimens (717 MPa), as well as the reliability for 500 MPa and 800 MPa, without significant difference in reliability at 300 MPa. A qualitative fractographic analysis revealed that the beginning of the fracture occurred in the traction area with propagation towards the compression area. The tests carried out showed the success in the synthesis of ATZ with 80% zirconia and 20% alumina with satisfactory masking ability, dense microstructure and with alumina particles dispersed homogeneously in the zirconia matrix. The mechanical properties satisfy the requirement of ISO 6872: 2015 for its use as a partial or fully covered infrastructure for prosthesis of three elements, involving molar restoration.

Key Words: Zirconium, Aluminum Oxide, Reliability

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Disco de ATZ 80/20 após sinterização e polimento, com as dimensões finais seguindo a normativa ISSO 6872:2015. 34
- Figura 2.** Difractogramas do ATZ 80/20 submetido a diferentes protocolos de sinterização. Na figura “A”, a linha inferior representa a temperatura de 1550°C por 1 hora e a linha superior representa a temperatura de 1600°C por 1 hora. Na figura “B”, a linha inferior representa a temperatura de 1500°C por 2 horas e a linha superior representa 1550°C por 2 horas..... 39
- Figura 3.** Dados de resistência à flexão do ATZ 80/20 submetido a diferentes protocolos de sinterização. A linhas horizontais de cada grupo denotam a mediana e 1° e 3° quartis..... 40
- Figura 4.** Microscopia eletrônica de varredura na magnificação de 15x para 3Y-TZP (A) e ATZ (C) e 45x para a 3Y-TZP (B) e ATZ (D). 41
- Figura 5.** Difractograma do grupo de ATZ 80/20 e do grupo de 3Y-TZP. 41
- Figura 6.** Gráfico de contornos mostrando a relação entre módulo de Weibull (m) e resistência característica (MPa). A ausência de intersecção entre os contornos indica que são estatisticamente diferentes..... 43
- Figura 7.** Imagem de estereomicroscópio de luz polarizada de um espécime fraturado mostra as áreas de compressão e de tensão, em como sua porção inferior, onde o asterisco demarca a área sugerida de início da fratura oriunda de um defeito estrutural..... 44
-
-

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Valores médios de Razão de contraste (RC) e parâmetro de translucidez (PT) com 95% de intervalo de confiança. Diferentes letras indicam diferença estatística entre materiais em diferentes condições. 42
- Tabela 2.** Média dos Valores de Módulo de Weibull (m), resistência característica (MPa) e Microdureza (HV) com 95% de intervalo de confiança. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística entre diferentes materiais. 42
- Tabela 3.** Confiabilidade calculada (%) com o correspondente intervalo de confiança de 95% de estresse definido de 300, 500 e 800 MPa. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística entre materiais sob os mesmos estresses. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística entre estresses em um mesmo material..... 43
-
-

LISTA DE ABREVIATURA E SIGLAS

DBT	Degradação em baixas temperaturas
ISO	Organização internacional de normatização
Y-TZP	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria
ATZ	Zircônia reforçada por alumina
DRX	Difração de raios X
ZTA	Alumina reforçada por zircônia
PPF	Prótese parcial fixa
CAD/CAM	Projeto assistido por computador fabricação assistida por computador
RC	Razão de contraste
PT	Parâmetro de translucidez

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	21
2.1	As Três Gerações de Zircônia	21
2.2	Zircônia de primeira geração e sua aplicação na área da saúde	22
2.3	Degradação em Baixas Temperaturas (DBT)	24
2.4	Compósitos cerâmicos ATZ.....	25
3	PROPOSIÇÃO.....	29
4	MATERIAIS E MÉTODOS	33
4.1	Síntese e Processamento do compósito policristalino ATZ 80/20	33
4.2	Caracterização Microestrutural e de Conteúdo Cristalino	34
4.3	Microdureza.....	35
4.4	Resistência à flexão biaxial	35
4.5	Análise Fractográfica	36
4.6	Forma e Análise dos Resultados.....	36
5	RESULTADOS	39
6	DISCUSSÃO	47
7	CONCLUSÕES.....	53
	REFERÊNCIAS.....	57

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas policristalinas utilizadas em odontologia abrangem a zircônia, alumina e as suas ligas ou compósitos. Esta família de cerâmica é considerada uma opção mais estética como infraestruturas de próteses fixas, em comparação com o metal. Possuem 100% de conteúdo cristalino e são consideradas ideais como infraestrutura por possuírem ótima resistência mecânica. Dentre as citadas, a zircônia estabilizada é a mais utilizada e considerada a mais promissora para o uso em odontologia, por causa da sua alta resistência e tenacidade à fratura. (GRACIS et al., 2016; KELLY; BENETTI, 2011)

A zircônia é um material que naturalmente se apresenta em três fases cristalinas, sendo elas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Com uma tenacidade a fratura de 6–8MPa·m^{1/2} e uma resistência flexural de 800–1000 MPa a fase tetragonal apresenta características mecânicas que a viabilizam para o uso clínico (DENRY; KELLY, 2008). Porém, é necessária sua estabilização em temperatura ambiente mediante a adição de óxidos metálicos (cério, ítrio, magnésio) sendo o óxido de ítrio o dopante mais utilizado na área odontológica. (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009; DENRY; KELLY, 2008)

Nesta fase a zircônia apresenta alta tenacidade à fratura, uma vez que o estímulo mecânico proporciona uma transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica nos grãos ao redor da extremidade da trinca, com um aumento volumétrico de aproximadamente 4%. Esse aumento gera um estresse de compressão da trinca que limita a sua propagação e aumenta a tenacidade a fratura do material, efeito denominado comportamento R-curva. Esse comportamento é o principal responsável por a zircônia ser considerada a cerâmica odontológica que apresenta as maiores propriedades mecânicas (BELO et al., 2013; GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). É importante mencionar que a estabilização na fase tetragonal é considerada uma “metaestabilidade”, o que significa que ainda há energia remanescente para transformar a zircônia de tetragonal para monoclinica (KELLY; BENETTI, 2011).

Se por um lado a transformação de fase é benéfica para a resistência à propagação de fratura, por outro pode ser considerada um problema, uma vez que na presença de umidade, baixas temperaturas ou estresse, a zircônia sofre uma transformação lenta da fase tetragonal para a fase monoclinica, diminuindo suas capacidades mecânicas. A esse fenômeno se dá o nome de degradação em baixas temperaturas (DBT) o qual impulsiona a formação de micro-

trincas e aumento da rugosidade superficial, por causa do estresse que o oxigênio da água promove nas lacunas do material, nas quais mais água penetra, perpetuando o ciclo de transformação (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007; KOBAYASHI; KUWAJIMA; MASAKI, 1981).

Tal problema teve repercussão mundial em 2001, quando centenas de próteses de quadril, falharam por causa de um processo acelerado de DBT, gerando cenários de alta morbidade e gerando preocupações a respeito da estabilidade hidrotérmica do material (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007). Essas falhas impulsionaram a mudança de paradigma para confecção da zircônia, a fim de evitar eventos dramáticos como esse. Portanto foi estabelecida a normativa ISO 13356-2008, que determinava que o conteúdo de fase monoclinica não deveria exceder 25% da sua microestrutura em implantes de Y-TZP para aplicações biomédicas e após serem submetidas a envelhecimento em autoclave a 134°C e 2 bar de pressão por 5 horas (PEREIRA et al., 2016; SIARAMPI et al., 2014).

As destacadas propriedades mecânicas da Y-TZP e sua alta opacidade tem feito com que seja indicada inicialmente como material para infraestruturas, sendo revestida por cerâmicas vítreas para atingir resultados estéticos satisfatórios. Porém o principal viés clínico das próteses a base de zircônia relatado na literatura é a fratura da cerâmica de revestimento, considerado multifatorial e relacionado com o desenvolvimento de estresse residual na porcelana de cobertura durante o processamento de peças protéticas (SWAIN, 2009) assim como ao processo de DBT na interface zircônia – porcelana, devido à umidade do aglomerado pó e líquido, e a evaporação deste último durante o processo de sinterização (THOLEY et al., 2010). Um estudo de coorte retrospectivo que investigou a incidência de complicações clínicas em restaurações totalmente de cerâmicas com zircônia detectou, como sendo o modo de falha mais comum dentre os documentados, a fratura da porcelana de revestimento em dentes posteriores (MIURA et al., 2018).

Uma abordagem proposta para evitar a fratura da porcelana de revestimento foi a síntese de zircônias translúcidas e sua indicação na forma monolítica, sendo utilizada para a elaboração de coroas e próteses parciais fixas monolíticas, sobre dente e implante e próteses fixas adesiva (ALTARAWNEH et al., 2015; SANON et al., 2013; SILVA et al., 2017; ZEMBIC et al., 2009). Porém existe uma preocupação a respeito dos efeitos deletérios do fenômeno de DBT em peças monolíticas de zircônia expostas à baixas temperaturas em ambiente úmido e submetidos a cargas cíclicas. Nesta perspectiva, o desenvolvimento de estudos que busquem

soluções para controlar a degradação em baixas temperaturas do material para aumentar a vida útil do mesmo são pertinentes.

Uma alternativa para controle da DBT da zircônia tem sido a inclusão de alumina na composição do material, formando um compósito policristalino de zircônia reforçada por alumina (alumina-toughened zircônia, ATZ). Com o objetivo de promover um material com maior resistência mecânica que a alumina e maior resistência à DBT que a zircônia (CHEVALIER, 2006).

Estudos in-vitro tem evidenciado menor grau de transformação de fase para compósitos ATZ em comparação com a 3Y-TZP (SCHNEIDER et al., 2008; ZHANG et al., 2017; ZHAO et al., 2013), sendo que o compósito ATZ apresentou menor crescimento dos grãos na avaliação por microscopia eletrônica de varredura (KAWAI et al., 2011). A análise por DRX de cerâmicas ATZ, ZTA (zirconia-toughened alumina) e 3Y-TZP demonstrou que, após envelhecimento em autoclave a 134°C sob pressão de 2 bar, os compósitos ZTA e ATZ apresentaram menor transformação da fase (7 e 11%, respectivamente), quando comparadas a Y-TZP (18%) (ARAGÓN-DUARTE et al., 2017).

A ATZ vem sendo utilizada na odontologia como pilares de implantes dentários e também como implantes propriamente ditos por causa de suas excelentes capacidades mecânicas e de biocompatibilidade. Como pilar, o ATZ resultou em uma taxa de sobrevida de mais de 95% e como implante mostrou ter superior resistência à fratura e excelente durabilidade mecânica para a DTB em comparação com a 3Y-TZP (BENZAID et al., 2008; KOMASA et al., 2019; SUN et al., 2020; YAMASHITA et al., 2009).

Diante do exposto, este trabalho tem como objetivo desenvolver um método de síntese de um compósito ATZ com 80% de zircônia e 20% de alumina e fazer sua caracterização microestrutural, óptica e mecânica, tendo como controle uma 3Y-TZP experimental de primeira geração.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 As Três Gerações de Zircônia

A zircônia é uma cerâmica policristalina que estreou na odontologia como um material com altíssima resistência mecânica, porém com estética não favorável em vista de sua alta opacidade. Com o passar do tempo e com o intuito de obter uma zircônia com melhor estética, novos tipos de zircônia foram criados, seja por alteração na temperatura de sinterização ou por acréscimo de estabilizantes (ZHANG; LAWN, 2018). Essas tentativas promoveram a criação de mais 2 tipos de zircônia, contabilizando 3 gerações de zircônia, que serão abordadas a seguir.

A primeira geração de zircônia apresentava 0.25 Wt% de alumina para auxílio de sinterização e exibia resistência de 1 GPa. Essas zircônias possuíam alta opacidade e, em vista dessa característica, foram principalmente indicadas como infra estruturas para PPFs na região posterior e anterior. Essa opacidade pode ser explicada pela birrefringência das fases não-cúbicas, culminando em espalhamento de luz nos limites dos grãos e poros (ZHANG; LAWN, 2018).

Esse tipo de zircônia apresenta taxas de falha por lascamento da porcelana de revestimento maiores em relação a dados de falhas documentados para infraestruturas de metais (CHRISTENSEN, 2009; PANG et al., 2015; SAX; HÄMMERLE; SAILER, 2011). A 3Y-TZP foi utilizada como alternativa aos implantes e abutments de titânio, devido à maior estética dessa cerâmica, além de maior resistência ao desgaste e à corrosão, melhor biocompatibilidade e integração ao tecido mole, e menor afinidade à placa bacteriana e peri implantite. Porém, estudos clínicos têm indicado que taxas de fraturas precoces de implantes de zircônia têm sido maiores que as de titânio, indicando que melhorias nas propriedades mecânicas necessitariam ser realizadas (CIONCA; HASHIM; MOMBELLI, 2017; PIERALLI et al., 2017).

A segunda geração de zircônias veio com a tentativa de promover o uso monolítico da zircônia com translucidez aceitável além de apresentar resistência de 0.9 GPa. Para tal, a concentração de aditivo de alumina foi drasticamente reduzida e a temperatura de sinterização foi aumentada, diminuindo a porosidade do material e levando à um ligeiro aumento de translucidez (TONG et al., 2016). Essa segunda geração teve sua indicação restrita para a área

posterior em vista de não possuir estética adequada para a região anterior (ZHANG; LAWN, 2018).

Com o objetivo de aumentar ainda mais a translucidez da zircônia monolítica, a terceira geração trouxe um aumento do conteúdo de ítrio para produzir zircônias parcialmente estabilizadas, 4 mol% (4Y-PSZ) ou 5 mol% (5Y-PSZ), com aumento de fase cúbica não birrefringente. Essa mudança promoveu notável aumento na translucidez do material, porém as custas de diminuição de propriedades mecânicas (0.5 GPa) em comparação com as demais gerações (ZHANG et al., 2016; ZHANG; LAWN, 2018). Esses materiais foram amplamente indicados para a região anterior, entretanto um estudo recente revelou taxa de falha maior que 2% em 5 anos na região anterior (SULAIMAN et al., 2016).

2.2 Zircônia de primeira geração e sua aplicação na área da saúde

A zircônia é uma cerâmica policristalina que se apresenta em 3 formas alotrópicas dependendo da temperatura, sendo elas: monoclinica, a qual é estável em temperatura ambiente até 1170°C, quando a fase tetragonal se manifesta e se mantém até 2,370°C, quando a fase cúbica se instaura até seu ponto de fusão (DENRY; KELLY, 2008; GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975).

Como a fase tetragonal é a fase com melhores propriedades mecânicas, óxidos como os de ítrio e magnésio são utilizados como estabilizadores para tornar possível a metaestabilidade da zircônia em temperatura ambiente. Desta forma, com a adição de um estabilizante, a zircônia passa para a fase tetragonal na etapa de sinterização e quando é resfriada para temperaturas compatíveis com a fase monoclinica, se mantém em fase tetragonal (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017). No início, o óxido estabilizador utilizado era o óxido de magnésio porém o óxido de ítrio passou a ser o mais comumente utilizado por causa da estabilidade conferida para a zircônia em função da diminuição da “superlotação de oxigênio” ao redor dos cátions de zirconium, que foi possível pela formação de lacunas de oxigênio e por apresentar maior resistência na fase tetragonal (FABRIS; PAXTON; FINNIS, 2002; GARVIE et al., 1984; PICONI; MACCAURO, 1999).

A metaestabilidade torna possível a ocorrência de um fenômeno chamado comportamento R-curva, segundo o qual, em uma fratura em zircônia, os grãos das

extremidades da fratura passam por uma transformação da fase tetragonal para a monoclínica, o que representa um aumento volumétrico de 4% dos grãos, iniciando um efeito oclusivo da fratura, dificultando a sua propagação, ou seja, a zircônia pode ser utilizada como uma cerâmica resistente apenas se não se apresentar totalmente estável. (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017; DENRY; KELLY, 2008). A zircônia foi considerada um material promissor para a área biomédica também por causa do comportamento R-curva, juntamente com a sua resistência a flexão maior que 1000 MPa (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009).

Por causa de suas propriedades mecânicas a zircônia começou a ser utilizada como prótese de quadril e prótese de joelho, em dimensões nas quais as próteses de alumina não possuíam resistência mecânica adequada, tendo carga compressiva final cerca de 2 a 2,5 vezes menor do que a zircônia (PICONI; MACCAURO, 1999). A zircônia possui grande importância na indústria odontológica, uma vez que apresenta melhor estética e resistência à corrosão em comparação com as ligas metálicas para as aplicações dentárias, como para pilares e infraestruturas de implantes, coroas e próteses parciais fixas, sendo a cerâmica que apresenta as melhores propriedades mecânicas (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017; DENRY; KELLY, 2008). Juntamente com as próteses de quadril e sua aplicação na odontologia a zircônia pode expandir seu uso na biomedicina como prótese de coluna cervical ou como folhas ultrafinas para invólucro de neuro estimulador implantável (LE COADOU et al., 2015).

Na odontologia o uso da zircônia torna possível a confecção de próteses parciais fixas (PPFs) extensas e pilares com resistência mecânica adequada, além de implantes (GAHLERT et al., 2012; MANICONE; ROSSI IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007). Em se tratando de implantes dentários, a zircônia tem se mostrado um material promissor, pelo fato de apresentar ótima biocompatibilidade e ter cor semelhante ao dente natural, propriedades mecânicas excelentes, além de ter se mostrado como um material com menor adesão de bactérias em relação ao titânio (NASCIMENTO et al., 2014; SCARANO et al., 2004; SUN et al., 2020). O fato da 3Y-TZP poder ser facilmente fresada pelo processo de CAD/CAM tornou o seu uso na odontologia mais recorrente (RITZBERGER et al., 2010). A usinagem pode ser feita em blocos pré-sinterizados ou em blocos densos de zircônia, sendo que os blocos pré-sinterizados de zircônia são mais resistentes que os corpos verdes, porém muito mais fáceis de se usinar em comparação com blocos densos de zircônia.

Uma revisão sistemática recente avaliou as taxas de complicação e sobrevida de próteses implantossuportadas de zircônia monolítica ou zircônia juntamente com a cerâmica de

revestimento e metalocerâmicas. Essa revisão mostrou que em um período de 5 anos a taxa de lascamento e fratura de cerâmica foi imensamente maior para a 3Y-TZP (50%), em comparação com as próteses metalocerâmicas (11,6%), o que desencoraja a utilização desse material para a reabilitação com implantes (SAILER et al., 2018).

2.3 Degradação em Baixas Temperaturas (DBT)

Por mais que o comportamento R-curva seja benéfico em se tratando de propriedades mecânicas, a transformação de fase pode ser entendida como algo deletério uma vez que não se controla a transformação da fase tetragonal para monoclinica na presença de umidade. Esse fenômeno é denominado degradação em baixas temperaturas (DBT) e culmina na diminuição das propriedades mecânicas da zircônia, uma vez que a fase monoclinica possui propriedades mecânicas inferiores em relação à fase tetragonal, além de aumentar a rugosidade superficial (COTTOM; MAYO, 1996; KELLY; DENRY, 2008; KOBAYASHI; KUWAJIMA; MASAKI, 1981; VATALI et al., 2014).

O processo de DBT começa na superfície da 3Y-TZP com transformação da fase tetragonal para a monoclinica, promovendo uma elevação dessa superfície, acompanhada de grandes tensões, que progressivamente promovem a formação de micro fraturas em vista do aumento volumétrico, se propagando pela zircônia em uma taxa constante, para mais transformação de fase. Vale ressaltar que a evolução da profundidade de transformação e o envelhecimento, seguem uma variação linear em uma taxa dependente da temperatura (CHEVALIER et al., 2011; KEUPER et al., 2013; LE COADOU et al., 2015). Dessa forma a transformação de fase vai se expandindo pela superfície e penetrando no material pelo processo de nucleação e crescimento (CALES; DROUIN, 1999; CHEVALIER, 2006; CHEVALIER et al., 2009).

O processo de nucleação compreende a transformação de fase dos grãos superficiais e o seu crescimento, bem como a reprodução desse fenômeno em grãos adjacentes, sendo esses os grãos mais instáveis. A instabilidade desses grãos pode ser compreendida pelo fato deles apresentarem menor quantidade de Y_2O_3 e um tamanho maior de partículas, ou ainda pelo alto nível de estresse interno, normalmente produzido pela transformação de fase inicial que ocorreu na superfície da zircônia (CALES; DROUIN, 1999).

No período de 1999 e 2001 mais de 600.000 próteses de quadril de zircônia foram instaladas, porém o uso zircônia para esse fim foi quase descontinuado, tanto na Europa quanto nos Estados Unidos, em vista de um grande número de falhas (CHEVALIER, 2006). Essas falhas ocorreram parcialmente por causa da DBT que ocorreu nessas próteses (CHEVALIER et al., 2009). Após esse incidente, o objetivo da comunidade científica foi obter uma zircônia com metaestabilidade para continuar com o efeito de tenacificação por fratura, porém com menor sensibilidade à DBT (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017).

2.4 Compósitos cerâmicos ATZ

A zircônia reforçada por alumina (ATZ) é um material promissor, uma vez que geralmente possui uma maior resistência à DBT em relação à zircônia, além de promover melhor resistência ao desgaste (SCHNEIDER et al., 2008). A alumina pode ser entendida como um estabilizador mecânico pelo fato de ajudar a manter os grãos de zircônia meta estáveis. Isso se dá pelo fato da alumina aumentar a rigidez da matriz, impedindo a expansão de volume dos grãos na fase tetragonal, dessa forma a adição de alumina auxiliaria no controle da DBT (GUTKNECHT et al., 2007).

Schneider e colaboradores (2008) mostraram que o ATZ com 20% de alumina obteve DBT significativamente menor em relação à zircônia do estudo de Chevalier, o que motiva estudos para desenvolvimento de tal compósito. Para tal, os espécimes foram envelhecidos em vapor de água com diferentes temperaturas, de 70 até 134°C. A fração de fase monoclinica foi determinada usando Difração de raios X e Refinamento Rietveld e, adicionalmente, interferometria óptica foi utilizada para calcular a fração de fase monoclinica (SCHNEIDER et al., 2008).

Zhao e colaboradores (2013) compararam o comportamento de envelhecimento da ATZ em saliva artificial em relação a zircônia estabilizada por ítria. Os espécimes foram envelhecidos em água destilada e saliva artificial à 134°C e as seguintes caracterizações foram realizadas: quantidade de fase monoclinica da zircônia por análise de DRX; resistência do espécime por teste de flexão biaxial; a superfície foi analisada com microscópio de força atômica. Houve menor conteúdo de fase monoclinica para a ATZ, refletindo em maior resistência ao envelhecimento em comparação com a zircônia convencional (ZHAO et al., 2013). Zhang e colaboradores (2017) investigaram uma ATZ com 20% de alumina e 80% de

zircônia utilizando matriz de 0,4mol% La_2O_3 e 2Y-TZP comparando com zircônia convencional e compósito de ATZ sem adição de La_2O_3 com relação a caracterização e propagação de trincas. Foi realizada a caracterização de densidade, microestrutura, conteúdo de fase cristalina, comportamento de transformação induzido, dureza de Vickers, resistência flexural e estabilidade hidrotérmica e para análise de propagação de trincas foi utilizado o método de torção dupla, bem como teste de carga constante e relaxamento. Observaram que a ATZ com adição de La_2O_3 obteve melhor estabilidade hidrotérmica e resistência à fratura em comparação à ATZ sem La_2O_3 e à zircônia tradicional (ZHANG et al., 2017).

O ATZ é utilizado como abutment e apresenta taxa de sobrevida de mais de 95% em 5 anos. Nesse estudo, 213 pacientes receberam 611 implantes de hexágono externo e 328 restaurações implantossuportadas usando abutment de ATZ. A taxa cumulativa de complicação para próteses unitárias foi de 19.7% e para próteses múltiplas sem e com pânticos foi de 3.9% e 3.8%, respectivamente. Esses dados sugerem que abutments de ATZ tem o potencial de exibir excelente sobrevida em longo termo para o uso clínico de restaurações fixas (KIM et al., 2013).

3 PROPOSIÇÃO

3 PROPOSIÇÃO

Desenvolver um método de síntese de compósitos $Zr_2O-Al_2O_3$ (ATZ) em proporção 80% zircônia– 20% alumina com potencial inovador em relação a um controle experimental de 3Y-TZP de primeira geração.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese e Processamento do compósito policristalino ATZ 80/20

Para o processamento dos espécimes, um pó comercial de ATZ (alumina- toughened zirconia) 80% ZrO_2 e 20% Al_2O_3 (Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) foi adquirido. O pó foi pesado (1,5g) e homogeneamente distribuído em uma matriz de carbeto de tungstênio. O conjunto foi submetido a prensagem uniaxial a uma pressão de 1.148 Kgf por 30 segundos para preparação de corpos de prova de 18 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura em estado não sinterizado. Em seguida, os espécimes foram duplamente embalados a vácuo em plástico e submetidos a prensagem isostática em prensa isostática a frio (National Forge, Pensilvânia, USA).

Primeiramente, um estudo piloto foi conduzido para determinar a faixa de temperatura ideal para sinterização dos espécimes de ATZ 80/20. Para tanto, os discos foram aleatoriamente divididos em 4 grupos: (i) 1500°C por 2 horas, (ii) 1550°C por 1 hora, (iii) 1550°C por 2 horas e (iv) 1600°C por 1 hora. O protocolo de sinterização consistiu de uma taxa de aquecimento e resfriamento de 4°C por minuto em um forno Zyrcomat (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha). O protocolo de sinterização escolhido foi o de 1600°C por 1 hora por ter apresentado os maiores valores de resistência flexural neste estudo piloto, conforme será apresentado. Já para a 3Y-TZP o protocolo utilizado foi o de 1550 por 1 hora, conforme a recomendação do fabricante. Após a sinterização, ambos os lados dos espécimes foram polidos utilizando uma politriz semi-automática (Automet 2000, Buehler, Illinois, EUA) com discos diamantados sequenciais com granulação de 240, 125, 75, 55, 35, 15 e 5 μm (ALLIED High Tech Products, Califórnia, EUA) e suspensões diamantadas de 6, 3 e 1 μm . Os espécimes foram polidos até a espessura final de 1,2 mm (Figura 1).

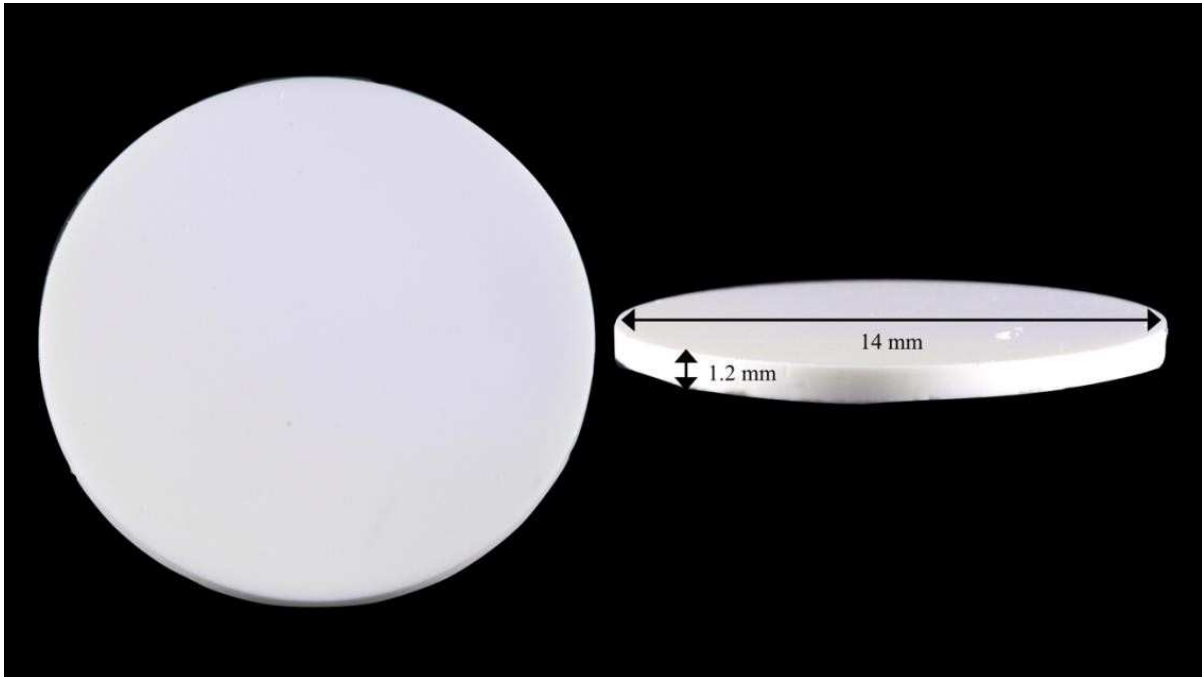


Figura1. Disco de ATZ 80/20 após sinterização e polimento, com as dimensões finais seguindo a normativa ISSO 6872:2015.

4.2 Caracterização Microestrutural e de Conteúdo Cristalino

Espécimes representativos do compósito ATZ foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV, LS15 microscope, Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha) para visualização da microestrutura.

A difração de raios X (DRX) (Philips PW1830/1840, Philips, Amsterdam, Holanda) foi realizada para determinar as fases cristalinas do ATZ. 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 45 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 20 a 80° . Com base nos dados obtidos, foi realizada a análise de Rietveld para quantificar as fases cristalinas (X'PertHighScore, PANalytical, Holanda).

4.3 Microdureza

A dureza da superfície foi medida baseada no valor médio de três marcações Vickers realizadas no centro de 10 espécimes polidos com carga de 98N em um tempo de 15 segundos. Os valores foram imediatamente obtidos por software, considerando a equação de indentação de Vickers:

$$HV = \frac{F}{A_{ind}} \quad \text{Equação 1}$$

Onde F é a força aplicada em Kgf e A_{ind} é a área superficial (mm^2) da indentação resultante. O valor médio foi calculado por 3 medidas diferentes.

4.4 Resistência à flexão biaxial

Trinta espécimes de cada grupo foram submetidos ao teste de resistência à flexão biaxial. Este teste foi realizado no equipamento de ensaios mecânicos ElectroPulsTM E3000 Linear-Torsion system (Instron, Norwood, MA, EUA), utilizando um suporte para flexão biaxial do tipo pistão sobre três esferas, seguindo a normativa ISO 6872:2015. O pistão que aplicou a carga apresenta configuração esférica com um diâmetro de 1,4 mm.

O ensaio foi realizado com uma taxa de carregamento de 0,5 milímetros por minuto e a resistência flexural foi determinada pela fórmula apresentada na normativa ASTM F 394-78: $S = -0.2387 P(X - Y)/d^2$ onde, S é a resistência à flexão biaxial, P é a carga no momento da fratura, d é a espessura do corpo de prova e X e Y foram determinados pelas seguintes equações:

$$X = (1 + \nu) \ln (BC)^2 + [(1-\nu)^2] (BC)^2 \quad \text{Equação 2}$$

$$Y = (1 + \nu)[1 + \ln(AC)^2] + (1 - \nu)(AC)^2 \quad \text{Equação 3}$$

Onde ν é o coeficiente de Poisson, A é o raio do círculo formado entre as esferas de apoio (4 mm), B é o raio da ponta do pistão (1,4mm) e C é o raio do espécime (6mm). Devido ao reduzido número de amostras por grupo e objetivo único de comparação os protocolos de sinterização, os resultados do estudo piloto foram apenas descritivos em função da mediana e 1° e 3° quartis.

4.5 Análise Fractográfica

A análise fractográfica qualitativa dos espécimes foi efetuada no microscópio Axio Zoom v16 Stereo Zoom Microscope (Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha) com o intuito de detectar a origem da fratura e a direção de propagação.

4.6 Forma e Análise dos Resultados

Para análise das propriedades ópticas e microdureza, análise de variância (ANOVA) e teste de Tukey foram utilizados com nível global de significância de 5% no software de estatística Minitab 17 (Minitab Inc. Pensilvânia, USA).

Para análise dos resultados obtidos mediante o teste de resistência a flexão biaxial a distribuição de Weibull (nível de significância de 5%) foi determinada com base na resistência flexural e a probabilidade de sobrevivência calculada e plotada em função de diferentes valores de carga (Synthesis 9, Weibull ++ , Reliasoft, Tucson, AZ, USA) como se segue:

$$P_s = \exp \left\{ - \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right\} \quad \text{Equação 4}$$

Onde σ e m são constantes. A probabilidade de sobrevivência será estimada a partir de:

$$P_s = i/(n+1) \quad \text{Equação 5}$$

Onde i é constituído do ranqueamento da resistência e n do número de espécimes (BURROW et al., 2004). Adicionalmente, previsões foram calculadas (nível de significância de 5%) para estimar a probabilidade de sobrevivência em função da resistência a flexão biaxial, na qual a maioria dos grupos sobreviveria. O módulo de Weibull (m) e resistência característica η ($\eta = 63.2\%$ dos espécimes falhariam até o " η " calculado) estão apresentados para cada grupo para o conhecimento das eventuais diferenças estatísticas entre eles.

5 RESULTADOS

5 RESULTADOS

Os difractogramas do ATZ 80/20 submetido a diferentes protocolos de sinterização estão apresentados na Figura 2. Os espectros de DRX demonstraram uma consistência no padrão de cristalização, independente da temperatura (1550°C vs. 1600°C) e tempo de sinterização (1 vs 2 h). O refinamento de Rietveld corroborou com uma uniformidade nos picos cristalinos com uma porcentagem maior de conteúdo de ZrO_2 (\square 80%), onde aproximadamente 63% era composto de fase tetragonal, 1% monoclinica e 16% cúbica, e 20% do conteúdo era composto de Al_2O_3 .

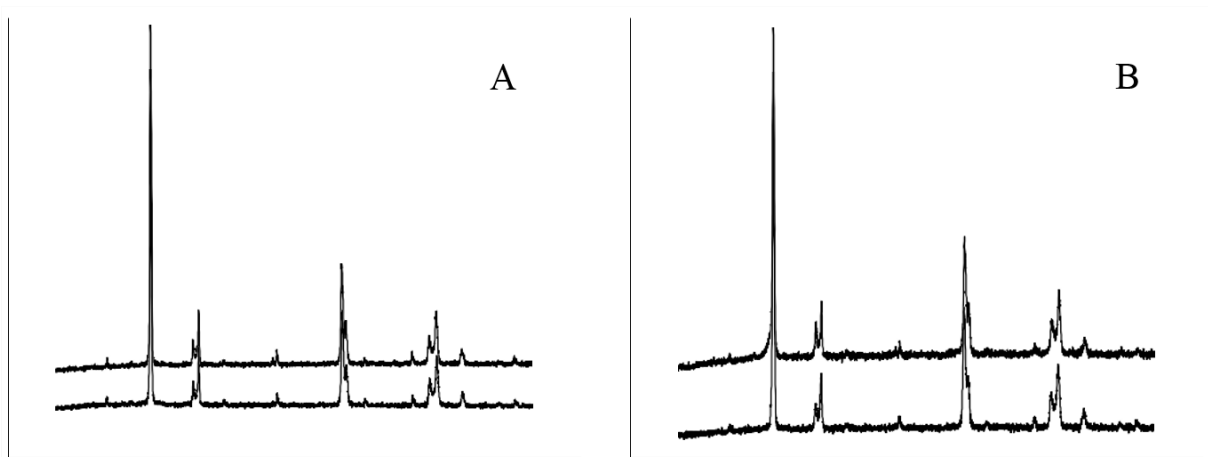


Figura 2. Difractogramas do ATZ 80/20 submetido a diferentes protocolos de sinterização. Na figura “A”, a linha inferior representa a temperatura de 1550°C por 1 hora e a linha superior representa a temperatura de 1600°C por 1 hora. Na figura “B”, a linha inferior representa a temperatura de 1500°C por 2 horas e a linha superior representa 1550°C por 2 horas.

O estudo piloto de resistência à flexão biaxial (figura 3) com intuito de investigar o protocolo de sinterização indicou maior resistência para espécimes sinterizados a 1600°C por 1 hora (1016, 942-1055 MPa), seguido de 1550°C por 2 horas (1011, 956-1029 MPa), 1500°C por 2 horas (830, 738-941 MPa) e 1550°C por 1 hora (726, 675-862 MPa). Portanto, os demais espécimes que foram utilizados para o estudo das propriedades ópticas e mecânicas foram processados seguindo o patamar de sinterização de 1600°C por 1 hora.

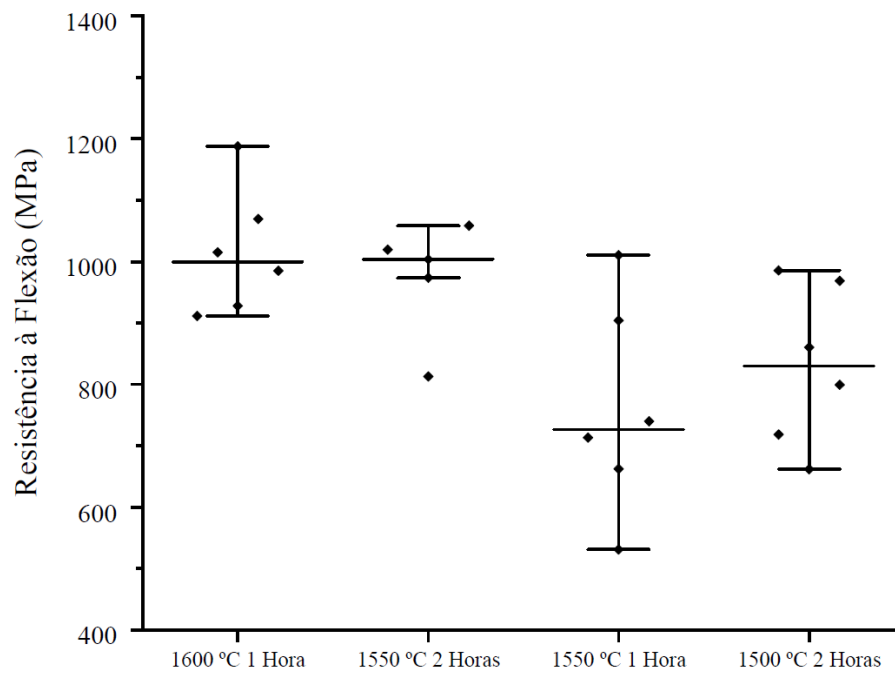


Figura 3. Dados de resistência à flexão do ATZ 80/20 submetido a diferentes protocolos de sinterização. As linhas horizontais de cada grupo denotam a mediana e 1º e 3º quartis.

As imagens de MEV (Figura 4) evidenciaram a homogeneidade da microestrutura dos materiais. No ATZ os grãos de Y-TZP tiveram suas dimensões reduzidas em comparação com os grãos de zircônia do grupo de 3Y-TZP. Uma superfície densa e sem poros foi revelada tanto para os espécimes de ATZ quanto para os de 3Y-TZP, mostrando que todo o processo de síntese de ATZ resultou em um ATZ com densidade satisfatória.

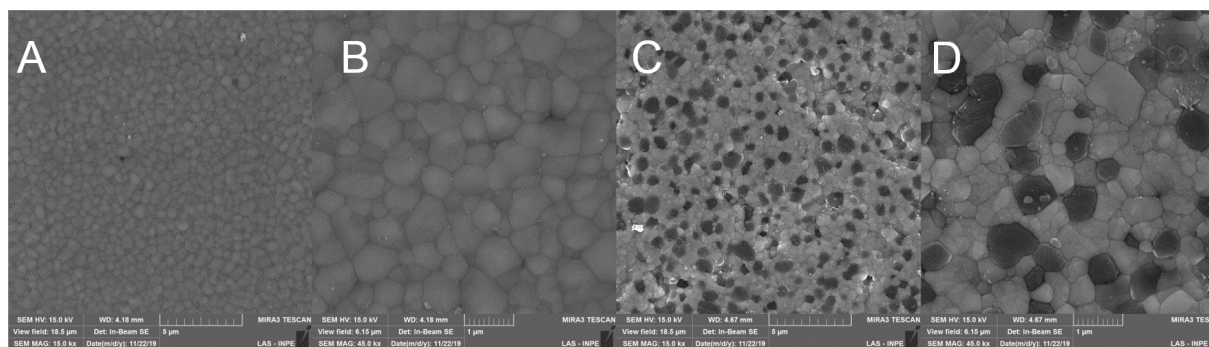


Figura 4. Microscopia eletrônica de varredura na magnificação de 15x para 3Y-TZP (A) e ATZ (C) e 45x para a 3Y-TZP (B) e ATZ (D).

O difractograma do DRX mostrou, para o ATZ, uma consistência na matriz de alumina e zircônia, com picos típicos para ambas as cerâmicas, evidenciando o sucesso na confecção do ATZ, o mesmo ocorreu para o 3Y-TZP, com uma matriz cristalina consistente e típica de zircônia. (figura 5)

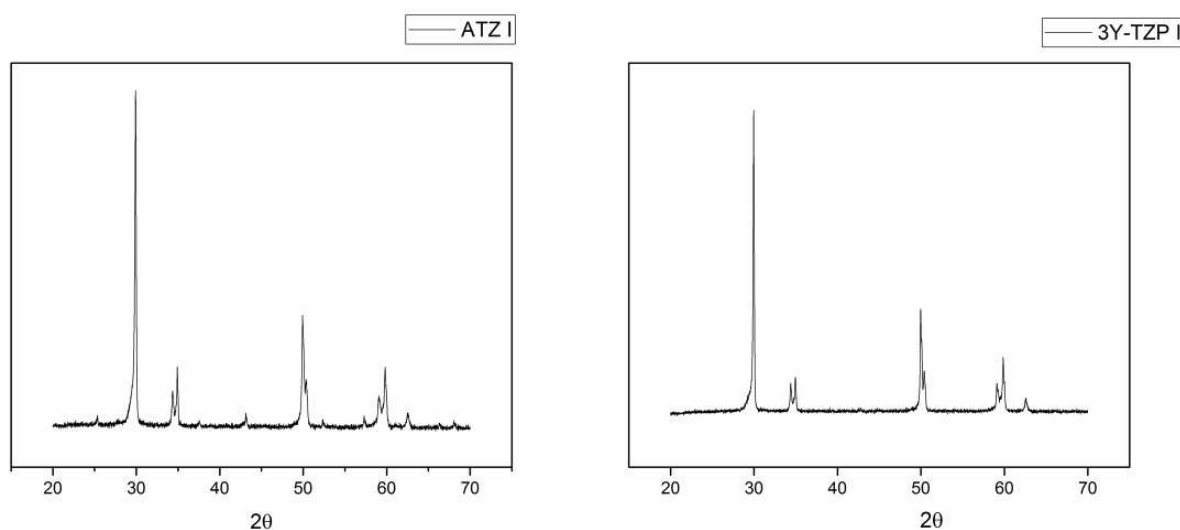


Figura 5. Difractograma do grupo de ATZ 80/20 e do grupo de 3Y-TZP.

Em relação as propriedades ópticas (tabela 1), o valor da razão de contraste do ATZ foi de 0,99, enquanto o valor do grupo de 3Y-TZP foi de 0,85. Esses dados mostram que os espécimes de ATZ apresentaram maior opacidade em relação aos espécimes de 3Y-TZP. Já os valores de parâmetro de translucidez, 0,210 para o ATZ e 7,12 para 3Y-TZP, indicam que a capacidade de mascaramento do ATZ é maior do que a da 3Y-TZP.

Tabela 1. Valores médios de Razão de contraste (RC) e parâmetro de translucidez (PT) com 95% de intervalo de confiança. Diferentes letras indicam diferença estatística entre materiais em diferentes condições.

	Razão de Contraste (RC)	Parâmetro de translucidez
ATZ 80/20	0.99 (0.002) A	0.210 (0.081) A
3Y-TZP	0.85 (0.003) B	7.12 (0.096) B

Encontrou-se valor maior de microdureza Vickers para o ATZ (1606 HV) em relação à 3Y-TZP (1405 HV) (Tabela 2). Mediante análise dos resultados do teste de resistência a flexão biaxial observou-se que a resistência característica e módulo de Weibull do grupo controle (1215 MPa e $m = 9,51$) foram significativamente superiores quando comparados ao compósito ATZ (717 MPa e $m = 5,47$), como observado na figura 6 pela ausência de sobreposição nos gráficos de contorno. O cálculo de confiabilidade (Tabela 3) nas cargas de 300 e 800 MPa mostraram que a confiabilidade da 3Y-TZP (300: 100%; 500: 100%; 800: 98%) foi maior que a do grupo de ATZ (300: 99%; 500: 87%; 800: 16%).

Tabela 2. Média dos Valores de Módulo de Weibull (m), resistência característica (MPa) e Microdureza (HV) com 95% de intervalo de confiança. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística entre diferentes materiais.

	Microdureza	Módulo de Weibull	Resistência Característica
ATZ 80/20	1606 (1591-1621) A	5.47 (4.22-7.09) A	717 (677-759) A
3Y-TZP	1405 (1420 -1390) B	9.51 (7.47-12.11) B	1215 (1175-1256) B

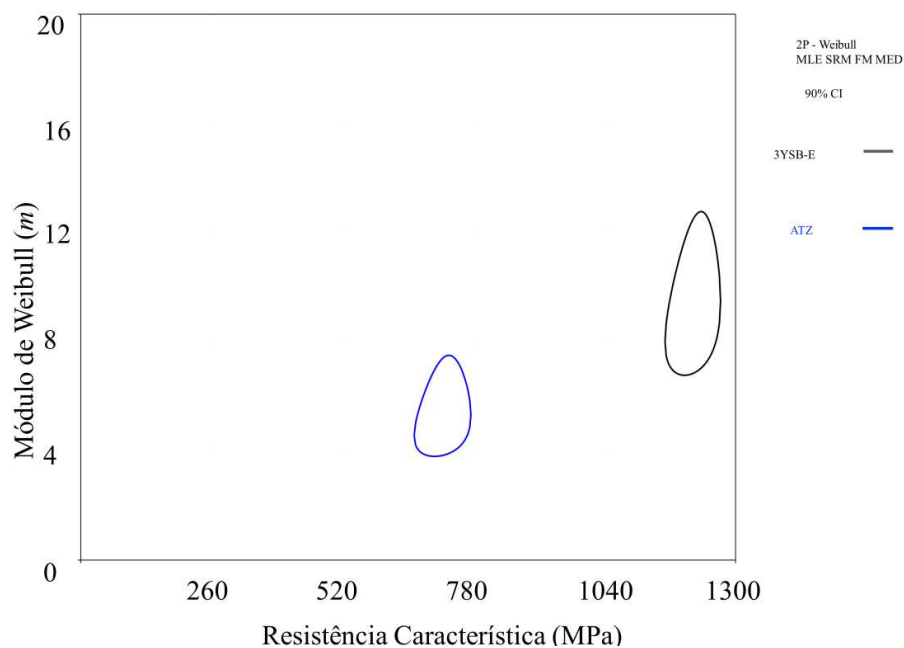


Figura 6. Gráfico de contornos mostrando a relação entre módulo de Weibull (m) e resistência característica (MPa). A ausência de intersecção entre os contornos indica que são estatisticamente diferentes.

Tabela 3. Confiabilidade calculada (%) com o correspondente intervalo de confiança de 95% de estresse definido de 300, 500 e 800 MPa. Letras minúsculas diferentes indicam diferença estatística entre materiais sob os mesmos estresses. Letras maiúsculas diferentes indicam diferença estatística entre estresses em um mesmo material.

		ATZ	3Y-TZP
300 MPa	Limite Superior	100	100
	Confiabilidade	99 a A	100 a A
500 MPa	Limite inferior	97	100
	Limite Superior	93	100
500 MPa	Confiabilidade	87 a B	100 b A
	Limite inferior	76	100
800 MPa	Limite Superior	26	99
	Confiabilidade	16 a C	98 a B
	Limite inferior	8	95

A análise fractográfica qualitativa revelou que o início da fratura aconteceu na área de tração com propagação desta em direção à área de compressão (Figura 8).

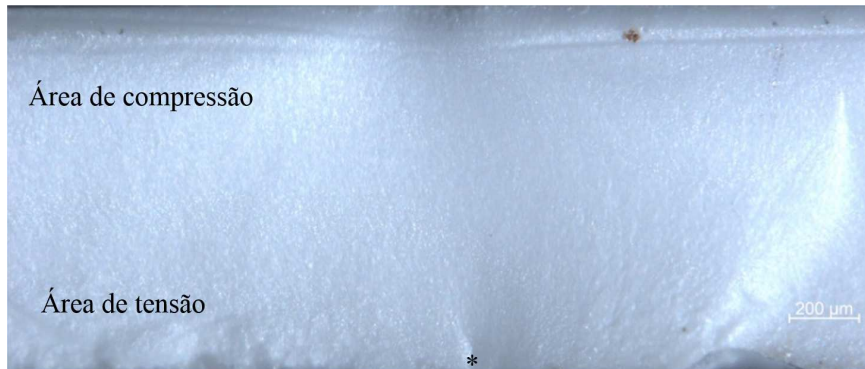


Figura 7. Imagem de estereomicroscópio de luz polarizada de um espécime fraturado mostra as áreas de compressão e de tensão, em como sua porção inferior, onde o asterisco demarca a área sugerida de início da fratura oriunda de um defeito estrutural.

6 DISCUSSÃO

6 DISCUSSÃO

A Zircônia tetragonal estabilizada por ítrio utilizada como infraestrutura de prótese parcial fixa (PPF) é um material com alta resistência e estética, porém em longo prazo possui maiores índices de lascamento e delaminação da cerâmica de revestimento em comparação com o metal (LARSSON; VULT VON STEYERN, 2013; PANG et al., 2015).

O estresse residual presente na cerâmica durante o processo de manufatura é um importante indicador para a antecipação de falhas por fratura, na cerâmica de revestimento. Um agente facilitador dessa falha é a tensão residual originada da transformação da fase tetragonal para a monoclinica, que ocorre na Y-TZP, em sua interface com a cerâmica de revestimento (FUKUSHIMA et al., 2014).

Como infraestrutura, a zircônia ainda sofre a transformação de fase, fenômeno que também ocorre quando ela é utilizada como cerâmica monolítica. Recentemente um trabalho in vivo propôs analisar a transformação de fase da Y-TZP em ambiente bucal (BORGES et al., 2019). Os espécimes permaneceram em ambiente oral por 100 dias, e após esse período encontrou-se transformação de fase da tetragonal para a monoclinica, e de 4 grupos de Y-TZP 2 não sofreram queda de resistência flexural e os outros 2 obtiveram um aumento de resistência flexural. Entretanto, todos os grupos apresentaram um aumento significativo da rugosidade superficial em apenas 100 dias, causado pela transformação de fases em função da DBT, o que pode facilitar o acúmulo de biofilme levando a potenciais doenças peri-implantares ou à cárie. Desta forma, sendo a DBT um processo gradativo que se intensifica com o tempo, torna-se importante a inovação por meio de uso de materiais mais estáveis, como os compósitos ATZ.

Torna-se uma necessidade produzir materiais estáveis e uma possível rota foi reproduzida no presente trabalho, onde se buscou a junção das características benéficas da zircônia como alta tenacidade a fratura, porém com a resistência à DBT da alumina (CHEVALIER, 2006; SEQUEIRA et al., 2017).

A análise de DRX confirmou a presença de picos típicos de alumina e zircônia com menos de 1% de fase monoclinica. A microestrutura observada nas imagens de MEV evidenciam a presença de uma superfície com partículas de alumina bem distribuídas na matriz de zircônia e com pouca presença de porosidades ou defeitos intrínsecos ao processamento

cerâmico, mostrando que foi obtido com êxito um ATZ com microestrutura e estrutura cristalina adequadas. Adicionalmente, a análise das imagens de MEV revelaram grãos de zircônia com dimensões maiores no grupo de 3Y-TZP em comparação com os grãos de zircônia do grupo de ATZ. A diferença pode ser explicada pela presença dos grãos de alumina, que restringiram o crescimento dos grãos de 3Y-TZP (Sequeira, S. 2017). O fato do grupo do ATZ obter menor tamanho de grãos de zircônia é benéfico, uma vez que o tamanho dos grãos de zircônia influencia na quantidade de transformação de fase (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007). Tal aspecto foi demonstrado em um trabalho laboratorial com quatro grupos de Y-TZP com tamanhos de grãos diferentes (0.350 μm , 0.372 μm , 0.428 μm , e 0,574 μm). Os materiais foram submetidos a envelhecimento em autoclave e DRX foi realizada para avaliar a transformação de fase. A análise de DRX mostrou que o aumento das dimensões dos grãos de Y-TZP resultou em maior transformação de fase quando comparada a grãos menores (LUCAS et al., 2015).

A respeito das propriedades ópticas, o compósito ATZ apresentou maior opacidade (maior RC) e maior capacidade de mascaramento (menor PT) comparado ao grupo controle. Esses dados são promissores uma vez que um trabalho anteriormente realizado pelo grupo mostrou grande queda da RC e aumento do PT da 3Y-TZP após envelhecimento (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020). Assim, considerando que o compósito ATZ é potencialmente mais estável a degradação quando comparado com zircônias odontológicas de primeira e segunda geração, espera-se a manutenção da capacidade de mascaramento do compósito em longo prazo, porém, mais estudos com foco no envelhecimento do ATZ precisam ser realizados para a confirmação dessas proposições. As propriedades ópticas obtidas para o ATZ o torna bem indicado para mascaramento de um substrato escuro como pilares de titânio em próteses sobre implantes ou mesmo em dente escurecidos tratados endodônticamente.

Em se tratando de propriedades mecânicas a microdureza de Vickers foi maior para o compósito ATZ (1606 HV) em relação à 3Y-TZP (1405 HV), o que pode ser explicado pela maior quantidade de alumina no compósito ATZ (SEQUEIRA et al., 2017). o ATZ resultou em resistência flexural inferior ao 3Y-TZP, sendo o mesmo observado para os parâmetros probabilidade de sobrevivência, diferindo nos níveis de carga de 500 e 800 MPa, módulo de Weibull e resistência característica, o que já era esperado, em decorrência da menor quantidade de zircônia presente no ATZ e portanto, sua menor capacidade de tenacificação por transformação de fases (SEQUEIRA et al., 2017).

Estudos com NanoZR, nanocompósito cerâmico de ATZ estabilizado com cério, têm evidenciado sua superior resistência à fratura e excelente estabilidade a DBT em comparação com a 3Y-TZP (BENZAID et al., 2008; YAMASHITA et al., 2009). Somado ao fato de ter excelente biocompatibilidade, como a 3Y-TZP, existe a iniciativa de confeccionar implantes de NanoZr com o objetivo de melhorar a estética em comparação aos implantes de titânio (KOMASA et al., 2019; SUN et al., 2020). Os relatos de sucesso na utilização da ATZ, juntamente com os dados obtidos neste trabalho, encorajam mais pesquisas visando a utilização de ATZ na odontologia.

O próximo passo da equipe de pesquisa para o ATZ é a análise dos mesmos parâmetros, porém após o envelhecimento, o que mostrará o potencial de resistência à DBT do ATZ 80% zircônia e 20% alumina, da mesma forma que apresentados para compósitos ZTA pela equipe (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020; LOPES et al., 2019).

7 CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

Os testes realizados apontam o sucesso na síntese do material ATZ com 80% de zircônia e 20% de alumina com propriedades mecânicas e ópticas satisfatórias, microestrutura densa, com as partículas de alumina dispersas homogeneamente na matriz de zircônia e com pouca presença de poros. O seu uso se torna recomendado como infraestrutura parcial ou totalmente coberta para prótese de três elementos, envolvendo restauração em molar, de acordo com a ISO 6872.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

- ALTARAWNEH, S. et al. Dual jaw treatment of edentulism using implant-supported monolithic zirconia fixed prostheses. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, v. 27, n. 2, p. 63–70, 2015.
- ARAGÓN-DUARTE, M. C. et al. Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. **Ceramics International**, v. 43, n. 5, p. 3931–3939, 2017.
- BELO, Y. D. et al. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria: comportamento mecânico, adesão e longevidade clínica (Yttria-stabilized tetragonal zirconia: mechanical behavior, adhesion and clinical longevity). **Cerâmica**, v. 59, p. 633–639, 2013.
- BENALCÁZAR JALKH, E. B. et al. Aging resistance of an experimental zirconia-toughened alumina composite for large span dental prostheses: Optical and mechanical characterization. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 104, n. January, 2020.
- BENZAID, R. et al. Fracture toughness, strength and slow crack growth in a ceria stabilized zirconia-alumina nanocomposite for medical applications. **Biomaterials**, v. 29, n. 27, p. 3636–3641, 2008.
- BORGES, M. A. P. et al. Oral degradation of Y-TZP ceramics. **Ceramics International**, v. 45, n. 8, p. 9955–9961, 2019.
- BURROW, M. F. et al. Analysis of tensile bond strengths using Weibull statistics. **Biomaterials**, v. 25, n. 20, p. 5031–5035, 2004.
- CALES, B.; DROUIN, J. M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. v. 54, p. 2150–2154, 1999.
- CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535–543, 2006.
- CHEVALIER, J. et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.
- CHEVALIER, J. et al. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 7, p. 2986–2993, 2011.
-

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

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Zirconia as a biomaterial. **Comprehensive Biomaterials II**, v. 1, n. November 2016, p. 122–144, 2017.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. **Annual Review of Materials Research**, v. 37, p. 1–32, 2007.

CHRISTENSEN, G. J. Porcelain-fused-to-metal versus zirconia-based ceramic restorations, 2009. **Journal of the American Dental Association**, v. 140, n. 8, p. 1036–1039, 2009.

CIONCA, N.; HASHIM, D.; MOMBELLI, A. Zirconia dental implants: where are we now, and where are we heading? **Periodontology 2000**, v. 73, n. 1, p. 241–258, 2017.

COTTOM, B. A.; MAYO, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline $ZrO_2-3mol\% Y_2O_3$ determined by vickers indentation. **Scripta Materialia**, v. 34, n. 5, p. 809–814, 1996.

DENRY, I.; KELLY, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 299–307, 2008.

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

FUKUSHIMA, K. A. et al. Residual stress profiles in veneering ceramic on Y-TZP, alumina and ZTA frameworks: Measurement by hole-drilling. **Dental Materials**, v. 30, n. 2, p. 105–111, 2014.

GAHLERT, M. et al. Failure analysis of fractured dental zirconia implants. **Clinical Oral Implants Research**, v. 23, n. 3, p. 287–293, 2012.

GARVIE, R. C. et al. Biocompatibility of magnesia-partially stabilized zirconia (Mg-PSZ) ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 19, n. 10, p. 3224–3228, 1984.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975.

GRACIS, S. et al. A New Classification System for All-Ceramic and Ceramic-like Restorative Materials. **The International Journal of Prosthodontics**, v. 28, n. 3, p. 227–235, 2016.

- GUTKNECHT, D. et al. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 27, n. 2–3, p. 1547–1552, 2007.
- KAWAI, Y. et al. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. **Dental Materials Journal**, v. 30, n. 3, p. 286–292, 2011.
- KELLY, J. R.; BENETTI, P. Ceramic materials in dentistry: Historical evolution and current practice. **Australian Dental Journal**, v. 56, n. SUPPL. 1, p. 84–96, 2011.
- KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 289–298, 2008.
- KEUPER, M. et al. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. **Acta Biomaterialia**, v. 9, n. 1, p. 4826–4835, 2013.
- KIM, S. S. et al. Clinical use of alumina-toughened zirconia abutments for implant-supported restoration: Prospective cohort study of survival analysis. **Clinical Oral Implants Research**, v. 24, n. 5, p. 517–522, 2013.
- KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. **Solid State Ionics**, v. 3–4, n. C, p. 489–493, 1981.
- KOMASA, S. et al. Osseointegration of alkali-modified NANOZR implants: An in vivo study. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, n. 4, 2019.
- LARSSON, C.; VULT VON STEYERN, P. Implant-supported full-arch zirconia-based mandibular fixed dental prostheses. Eight-year results from a clinical pilot study. **Acta Odontologica Scandinavica**, v. 71, n. 5, p. 1118–1122, 2013.
- LE COADOU, C. et al. Assessment of ultrathin yttria-stabilized zirconia foils for biomedical applications. **Journal of Materials Science**, v. 50, n. 18, p. 6197–6207, 2015.
- LOPES, A. C. O. et al. Nanomechanical and microstructural characterization of a zirconia-toughened alumina composite after aging. **Ceramics International**, v. 45, n. 7, p. 8840–8846, 2019.
- LUCAS, T. J. et al. Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia. **Dental Materials**, v. 31, n. 12, p. 1487–1492, 2015.
-
-

MANICONE, P. F.; ROSSI IOMMETTI, P.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 11, p. 819–826, 2007.

MIURA, S. et al. Clinical evaluation of zirconia-based all-ceramic single crowns: an up to 12-year retrospective cohort study. **Clinical Oral Investigations**, v. 22, n. 2, p. 697–706, 2018.

NASCIMENTO, C. DO et al. Bacterial adhesion on the titanium and zirconia abutment surfaces. **Clinical Oral Implants Research**, v. 25, n. 3, p. 337–343, 2014.

PANG, Z. et al. A fractographic study of clinically retrieved zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. **Dental Materials**, v. 31, n. 10, p. 1198–1206, 2015.

PEREIRA, G. K. R. et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 55, p. 151–163, 2016.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999.

PIERALLI, S. et al. Clinical Outcomes of Zirconia Dental Implants: A Systematic Review. **Journal of Dental Research**, v. 96, n. 1, p. 38–46, 2017.

RITZBERGER, C. et al. Properties and clinical application of three types of dental glass-ceramics and ceramics for CAD-CAM technologies. **Materials**, v. 3, n. 6, p. 3700–3713, 2010.

SAILER, I. et al. A systematic review of the survival and complication rates of zirconia-ceramic and metal-ceramic multiple-unit fixed dental prostheses. **Clinical Oral Implants Research**, v. 29, n. March, p. 184–198, 2018.

SANON, C. et al. Low temperature degradation and reliability of one-piece ceramic oral implants with a porous surface. **Dental Materials**, v. 29, n. 4, p. 389–397, 2013.

SAX, C.; HÄMMERLE, C. H. F.; SAILER, I. 10-Year Clinical Outcomes of Fixed Dental Prostheses With Zirconia Frameworks. **International journal of computerized dentistry**, v. 14, n. 3, p. 183–202, 2011.

SCARANO, A. et al. Bacterial Adhesion on Commercially Pure Titanium and Zirconium Oxide Disks: An In Vivo Human Study. **Journal of Periodontology**, v. 75, n. 2, p. 292–296, 2004.

SCHNEIDER, J. et al. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, n. 11, p. 3613–3618, 2008.

SEQUEIRA, S. et al. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants. **Ceramics International**, v. 43, n. 1, p. 693–703, 2017.

SIARAMPI, E. 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**, v. 30, n. 12, p. e306–e316, 2014.

SILVA, LUCAS HIAN; LIMA, ERICK DE; MIRANDA, RANULFO, BENEDITO DE PAULA; FAVERO, STÉPHANIE SOARES; LOHBAUER, ULRICH; CESAR, P. F. Critical review Dental Materials/Dentistry Dental ceramics: a review of new materials and processing methods. **Braz. oral Rest**, v. 31, p. 133–146, 2017.

SULAIMAN, T. A. et al. Fracture rate of monolithic zirconia restorations up to 5 years: A dental laboratory survey. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 116, n. 3, p. 436–439, 2016.

SUN, L. et al. The effects of syndecan on osteoblastic cell adhesion onto nano-zirconia surface. **International Journal of Nanomedicine**, v. 15, p. 5061–5072, 2020.

SWAIN, M. V. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. **Acta Biomaterialia**, v. 5, n. 5, p. 1668–1677, 2009.

THOLEY, M. J. et al. XRD2 micro-diffraction analysis of the interface between Y-TZP and veneering porcelain: Role of application methods. **Dental Materials**, v. 26, n. 6, p. 545–552, 2010.

TONG, H. et al. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High-Translucency, High-Strength and High-Surface Area. **Ceramics International**, v. 42, n. 1, p. 1077–1085, 2016.

VATALI, A. et al. Effect of heat treatment and in vitro aging on the microstructure and mechanical properties of cold isostatic-pressed zirconia ceramics for dental restorations. **Dental Materials**, v. 30, n. 10, p. e272–e282, 2014.

YAMASHITA, D. et al. Effect of surface roughness on initial responses of osteoblast-like cells on two types of zirconia. **Dental Materials Journal**, v. 28, n. 4, p. 461–470, 2009.

ZEMBIC, A. et al. 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**, v. 20, n. 8, p. 802–808, 2009.

ZHANG, F. et al. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. **Dental Materials**, v. 32, n. 12, p. e327–e337, 2016.

ZHANG, F. et al. Slow crack growth and hydrothermal aging stability of an alumina-toughened zirconia composite made from La₂O₃-doped 2Y-TZP. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 37, n. 4, p. 1865–1871, 2017.

ZHANG, Y.; LAWN, B. R. Novel Zirconia Materials in Dentistry. **Journal of Dental Research**, v. 97, n. 2, p. 140–147, 2018.

ZHAO, Y. et al. Low temperature degradation of alumina-toughened zirconia in artificial saliva. **Journal Wuhan University of Technology, Materials Science Edition**, v. 28, n. 4, p. 844–848, 2013.