

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
FACULDADE DE ODONTOLOGIA DE BAURU

KARINA BERGAMO CARDOSO

**Efeito do envelhecimento nas propriedades ópticas e mecânicas de
compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃**

BAURU

2021

KARINA BERGAMO CARDOSO

**Efeito do envelhecimento nas propriedades ópticas e mecânicas de
compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃**

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

2021

Cardoso, Karina Bergamo

Efeito do envelhecimento nas propriedades ópticas e mecânicas de compósitos experimentais 80%ZrO₂-20%Al₂O₃/ Karina Bergamo Cardoso. – Bauru, 2021.

82p. : 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

Aos **professores e orientadores**, que me inspiraram e motivaram a chegar até aqui. Às figuras importantes e inspiradoras que germinaram em mim a constante busca pelo conhecimento. Minha eterna gratidão aos que foram referência e inspiração ao longo da minha trajetória pessoal e profissional. Eu não conseguiria enumerá-los aqui, mas guardo com carinho todas as memórias inspiradoras de cada um deles. Graças á influência dessas importantes figuras, hoje tenho o privilégio e responsabilidade de atuar dentro das duas áreas que são os grandes pilares da sociedade: saúde e educação.

Aos meus pais, **Paulo César e Marlene**, pelo amor incondicional, por serem minha maior fonte de motivação e por nunca medirem esforços para me apoiar nos meus sonhos.

Á minha **família**, pelo amor, compreensão e apoio incondicional em todos os momentos.

Ao meu noivo **Rafael**, pela compreensão, companheirismo e incentivo fundamental durante todas as etapas para chegar até aqui.

AGRADECIMENTOS

A **Deus**, por me guiar e amparar em todos os momentos da minha vida.

Aos meus pais **Paulo César** e **Marlene**, por serem exemplo de caráter, determinação, sabedoria e honestidade. Por tudo o que fizeram para que eu chegasse até aqui, me apoiando em todos os meus sonhos e abdicando inúmeras vezes dos seus sonhos e projetos pessoais. Jamais conseguirei agradecer e retribuir por tudo. Essa vitória também é de vocês!

Aos meus irmãos **Thiago** e **Diego**, por serem os meus grandes companheiros da vida e por tudo que fazem por mim. Obrigada por sempre poder contar com o apoio e amor de vocês.

Ao **Rafael**, meu noivo, por permanecer companheiro em todos os momentos difíceis dessa jornada, que foram muitos, por apoiar incondicionalmente todos os meus sonhos e compreender a importância de todos os meus passos. Sem o seu apoio, amor e compreensão seria impossível finalizar esta etapa.

Aos meus avós **Alexandre** e **Catarina**, *in memoriam*, e **José Vicente** e **Auta**, que com pouco ou quase nenhum estudo, muitas dificuldades e mãos calejadas do trabalho, abriram os caminhos e me apoiaram para que eu chegasse até aqui.

A **Faculdade de Odontologia de Bauru**, Universidade de São Paulo, representada pelo Professor Dr. Carlos Ferreira do Santos, diretor desta faculdade, pela oportunidade concedida.

Ao **Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico-CNPq**, projeto número 134253/2018-3, que me concedeu a bolsa e apoio durante o período de mestrado.

Ao Departamento de Prótese e Periodontia da Faculdade de Odontologia de Bauru representados pela prof. Dra. **Ana Lúcia Pompéia Fraga de Almeida**, **fazendo-se membro junto aos professores doutores: José Henrique Hubo, Pedro Cesar Garcia de Oliveira, Karin Hermana Neppelenbroek, Accácio Lins do Valle, Luiz Fernando Pegoraro, Lucimar Falavinha Vieira, Paulo César Rodrigues**

Conti, Pedro César Garcia de Oliveira, Renato de Freitas, Simone Soares e Vinícius Carvalho Porto. Muito obrigada por confiarem em mim, pela amizade e por compartilharem seus conhecimentos.

Aos professores Drs. **Pegoraro, José Rubo, Accácio e Ana** que tive o privilégio de conviver e aprender durante as clínicas da pós-graduação. Obrigada pela confiança, paciência e pelos valiosos ensinamentos durante esses anos.

Agradecimento especial ao Prof. Dr. **Luis Fernando Pegoraro**, pelo exemplo de pessoa e profissional, que tive a oportunidade de conhecer e conviver. Sempre com ensinamentos preciosos para a clínica e para vida.

À funcionária da clínica de pós-graduação **Hebe**, pelo carinho, apoio e a alegria que ilumina os corredores da clínica de pós.

Aos funcionários do departamento de prótese e Periodontia, **Cleide, Débora, Valquíria e Marcelo**, por toda a ajuda, cordialidade e carinho durante esses anos.

Aos amigos contemporâneos de pós-graduação, pela amizade, os bons momentos compartilhados e pelo aprendizado dividido durante esses anos. Em especial aos doutorandos; **Patrick, Verena, Oscar, Ilana, Andréa, Camila Machado, Henrique, Rodrigo, Bruna, Ernesto, Adolfo, Helena, Nicole e Luiza** que pude conviver de forma mais próxima e aprender diariamente.

Agradecimento especial aos doutorandos e amigos queridos, **Verena, Ilana e Ernesto**, por todo conhecimento carinhosamente dividido, pela ajuda que generosamente ofereceram em momentos cruciais da minha jornada acadêmica, pela amizade e por todo apoio que pude sempre contar.

Aos colegas de mestrado, que se tornaram grandes amigos; **Ana Clara, Carolina, Dyane, Guilherme, Isabel, Isadora, Jefferson, Lucas José, Lucas Lino, Mariana e Pedro** pelos já saudosos momentos que passamos juntos, alegrias e dificuldades compartilhadas e por todas as experiências vividas durante esses anos. Foi uma grande alegria dividir essa fase especial com todos vocês. Em especial ao meu colega de pesquisa e jornada científica, **Lucas Lino** que além de um grande amigo foi um grande companheiro nos desafios deste trabalho.

A toda equipe da CRANIUM LAB, **Edmara Tatiely Pedroso Bergamo; Everardo Napoleão Santana de Araújo Júnior; Abbas Zahoui; Ernesto Byron Benalcázar Jalkh e Adolfo Coelho de Oliveira Lopes**, pelos momentos alegres compartilhados no laboratório, pelo conhecimento que generosamente compartilharam comigo, pela importante ajuda, direta ou indireta, com este trabalho e por terem sido os meus irmãos mais velhos no meio científico. Foi uma grande alegria e honra integrar essa equipe.

Ao técnico de laboratório **Reivanildo** pela ajuda com os testes de resistência à flexão biaxial e toda a ajuda prestada e carinho durante esses anos.

Ao Dr. **Tiago Moreira Bastos Campos** pela valiosa contribuição para execução deste trabalho, pelas orientações e ensinamentos de engenharia e física, áreas que fogem do nosso conhecimento, pela grande ajuda na obtenção dos dados de DRX e imagens de MEV.

À **Kelli Monteiro** doutoranda do Departamento de Biomateriais e Biologia Oral da FOUSP, por toda ajuda na obtenção dos dados de Espectrofotometria e pelos ensinamentos e alegres momentos divididos no laboratório de Biomateriais.

Ao Professor Dr. **Luis Genova**, pela sua valiosa contribuição e tempo despendido para a conclusão deste trabalho, pelo seu grande conhecimento que sempre foi gentilmente dividido e que foi indispensável durante todo o decorrer da pesquisa. Pela disponibilidade e sempre gentil acolhimento no seu laboratório.

Ao Professor Dr. **Paulo Francisco Cesar**, pelo apoio com o desenvolvimento deste trabalho e por ter disponibilizado o seu laboratório para desenvolvimento de algumas etapas deste trabalho.

À **Edmara Tatiely Pedroso Bergamo**, pós doc. do laboratório, pela amizade, pelo conhecimento carinhosamente dividido e por todo o apoio que pude sempre contar. Sua competência, seriedade e maturidade acadêmica são admiráveis, me sinto privilegiada de ter convivido e aprendido tanto na nossa convivência. Obrigada pela sua amizade, pela paciência e generosidade com que dividiu o seu conhecimento e que ajudou com as minhas limitações e pelo seu acolhedor carinho comigo. Jamais conseguirei agradecer ou retribuir por tudo.

Ao meu orientador professor Dr. **Estevam Augusto Bonfante**, que me orientou nessa jornada de forma verdadeira e segura, por ser um exemplo de competência, caráter, humildade, pela imensa generosidade com que divide o seu precioso tempo e compartilha seus conhecimentos. Meu profundo respeito e admiração pelo profissional e ser humano grandioso que pude trabalhar e conviver durante esses anos. Serei para sempre grata pela oportunidade de trabalhar e integrar a sua equipe, por todas as oportunidades que me foram confiadas e pela confiança depositada em mim. Obrigado pelo seu tempo, seus conselhos, pela paciência com meus erros, pela sua imensa generosidade, seu carinho e apoio que tive desde o primeiro dia na FOB. Minha eterna gratidão por tudo!

A todos os pacientes que atendi ou acompanhei durante essa jornada. A essas pessoas que confiaram a sua saúde a mim e que não fazem idéia do quanto me ensinaram e contribuíram com a minha formação acadêmica e pessoal.

A todos que de alguma forma, contribuíram para a conclusão deste trabalho.

“Há uma força motriz mais poderosa
que o vapor, a eletricidade e a
energia atômica: a vontade.”

Albert Einstein

RESUMO

O presente estudo teve como objetivo o desenvolvimento de um método de processamento de um compósito policristalino de zircônia reforçada por alumina na proporção 80%ZrO₂ e 20%Al₂O₃ (ATZ), e caracterizar sua microestrutura, conteúdo cristalino, propriedades ópticas e mecânicas antes e após envelhecimento hidrotérmico. Foram obtidas 90 amostras em formato de discos (14x1.0 mm) por prensagem uniaxial e isostática de um pó cerâmico (TZ-3YS20AB, Tosoh Corporation). As amostras foram sinterizadas a 1600°C por 1 hora e polidas com discos e suspensões diamantadas até 1 µm. Metade das amostras foi submetida a envelhecimento hidrotérmico em autoclave (20 h, 134°C e 2,2 bar). A microestrutura foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o conteúdo cristalino por difração de Raios X (DRX). As propriedades ópticas foram determinadas pelo cálculo da razão de contraste (RC) e do parâmetro de translucidez (PT) usando dados obtido por testes de refletância. Para determinar as propriedades mecânicas, as amostras foram submetidas aos testes de microdureza Vickers e resistência à flexão biaxial (ISO 6872:2015). Teste t pareado foi conduzido para análise dos dados de propriedades ópticas, RC e PT, e microdureza. Distribuição de Weibull foi utilizada para análise dos dados de resistência à flexão biaxial para determinar o módulo de Weibull, estresse característico e confiabilidade. Os espectros de DRX revelaram um conteúdo cristalino típico de sistemas à base de alumina pura, α-alumina, e zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (3Y-TZP), predominantemente fase tetragonal; sendo que, o envelhecimento hidrotérmico desencadeou uma transformação de fase de tetragonal para monoclinica de 12,3%. Ainda, o sistema policristalino ATZ apresentou tensões compressivas residuais após envelhecimento (-488 ± 40 MPa). Os parâmetros utilizados para avaliação das propriedades ópticas do ATZ indicaram uma alta opacidade e capacidade de mascaramento, RC (0,99 ± 0,002) e PT (0,21 ± 0,081); entretanto, o envelhecimento hidrotérmico acarretou um aumento da translucidez, RC (0,96 ± 0,023) e PT (1,413 ± 0,956). A microdureza Vickers do ATZ foi de aproximadamente 1600 HV, independente da condição de armazenamento. O estresse característico obtido para o compósito ATZ foi 757 MPa, sendo que o envelhecimento hidrotérmico gerou tensões residuais compressivas e, conseqüentemente, um aumento significativo no estresse característico, 962 MPa (aumento de ~200 MPa). Baseado na distribuição das falhas, o compósito ATZ

demonstrou uma alta confiabilidade para missões estimadas em 100, 300 e 500 MPa, acima de 94%, independente da condição de armazenamento. Tal fato corrobora com a indicação do compósito ATZ para infraestruturas de coroas até próteses parciais fixas posteriores de 3 elementos (ISO 6872:2015). A análise fractográfica qualitativa revelou que o início da fratura aconteceu na área submetida a tensão de tração e se propagou em direção à área submetida à tensão de compressão. O método proposto para o processamento do compósito ATZ, na proporção 80%ZrO₂ e 20%Al₂O₃, originou um sistema policristalino com microestrutura densa e distribuição homogênea dos grãos de alumina na matriz de zircônia. As propriedades físico-mecânicas do compósito ATZ suportam sua indicação como um material alternativo à zircônia para infraestrutura em próteses odontológicas.

Palavras-chave: Compósitos; Zircônia; Alumina; Microestrutura; Propriedades mecânicas; Propriedades ópticas.

ABSTRACT

The present study aimed to develop a method for the synthesis and processing of an experimental polycrystalline composite of alumina-toughened zirconia (ATZ 80/20), comprised by 80% of ZrO_2 and 20% of Al_2O_3 ; and to characterize its microstructural, mechanical and optical properties, to be compared with a first generation dental zirconia (3Y-TZP) after hydrothermal aging in an autoclave. 45 disc-shaped specimens (14 x 1.2 mm) of each material (n = 45) were obtained by uniaxial and isostatic pressing. ATZ and 3Y-TZP samples were sintered at 1600°C and 1500°C respectively, and polished with diamond discs and suspensions up to 1µm. Half of the samples were subjected to artificial aging in an autoclave (20h, 134°C and 2.2 bar). 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 determined by calculating the contrast ratio (CR) and the translucency parameter (TP) using reflectance data. The mechanical properties were analyzed through Vickers microhardness and biaxial flexural strength test following the ISO 6872:2015. The results of optical properties and microhardness was analyzed by analysis of variance and Tukey test. Weibull statistics was used on the biaxial flexural strength data to determine the Weibull modulus, characteristic strength and probability of survival of the synthesized materials. The SEM and DRX analyzes revealed a typical crystalline content for ATZ and 3Y-TZP, with a dense and homogeneous polycrystalline matrix for both materials. Laboratory aging triggered a similar monoclinic transformation for the two materials. However, ATZ presented higher residual compressive stress than 3Y-TZP. While a higher characteristic stress was observed for 3Y-TZP in the immediately tested groups, ATZ presented a significant increase in strength after aging (~ 215 MPa), which led to absence of statistical differences after aging. Both ceramics evidenced high probability of survival when subjected to compressive stress (up to 500 MPa). The results of the optical properties indicated a higher CR (0.96) and a lower TP (1.413) for ATZ when compared to 3Y-TZP (CR of 0.79 and TP of 10.00), indicating a greater masking capacity. After aging, a significant increase in translucency was observed for both materials, where 3-YTZP presented a higher alteration. The qualitative fractographic analysis revealed that the beginning of the fracture occurred in the tensile side of the discs with propagation

towards the compression side. The synthesis of the ATZ composite was successful and the material presented a high masking ability, and a dense microstructure with alumina particles homogeneously dispersed in the zirconia matrix. The physical-mechanical properties of the experimental ATZ composite support its applicability in the dental field. The data demonstrates that the experimental ATZ composite is more resistant to hydrothermal degradation than first generation zirconias and presents favorable characteristics to be used as an alternative material to 3-YTZP infrastructures. However, additional innovations are needed to further improve its immediate properties and stability.

Key Words: Composites; Zirconia; Alumina; Microstructure; Mechanical properties; Optical properties

LISTA DE FIGURAS

- Figura 1.** Representação do processo de tenacificação da Y-TZP frente a passagem da trinca 26
- Figura 2.** Imagem ilustrativa representando o disco ATZ 80/20 após sinterização e polimento, com as dimensões finais seguindo a normativa ISO 6872:2015..... 44
- Figura 3.** Espectros de DRX de ATZ 80/20 imediato e envelhecido..... 53
- Figura 4.** Espectros de DRX da amostra envelhecida para diferentes ângulos de incidência (Ψ) variando de 0,000 a 0,400, onde a varredura foi realizada no 2θ variando de 90 a 100° 54
- Figura 5.** Microscopia eletrônica de varredura(MEV) do ATZ, imediato e envelhecido, em magnificação de 20.000x (A-B) e 50.000x (A.1-B.1). As setas mostram o aumento volumétrico do grão causado pela transformação de fase..... 55
- Figura 6.** (A) curvas de Weibull de probabilidade de fratura, mostrando a probabilidade de falha em função da testresse característica (Mpa). (B) Gráfico de contorno mostrando a relação entre o módulo de Weibull (m) e a estresse característica (Mpa). A não sobreposição entre contornos indica diferença estatisticamente significativa 57
- Figura 7.** Imagens de Estereomicroscópio de luz polarizada de uma amostra representativa fraturada em 4 pedaços, mostrando uma visão geral (A) e imagens em maiores ampliações (B,C,E). As evidências fractográficas mostram a área sugerida origem da fratura (asterisco) e a direção de propagação, do lado de tração para o lado de compressão. Adicionalmente, hackle (h), curvas de compressão (c) de compressão são identificadas na imagem 59
-
-

LISTA DE TABELAS

- Tabela 1.** Os valores médios de razão de contraste (RC) e parâmetro de translucidez (PT) com respectivos valores de intervalo de confiança (IC) de 95%. Diferentes letras indicam diferenças estatísticas entre materiais em diferentes condições 56
- Tabela 2.** Dureza Vickers (HV), Módulo de Weibull (m) e resistência característica (MPa) com intervalos de confiança de 95% correspondentes..... 56
- Tabela 3.** Confiabilidade calculada (%) com o correspondente intervalo de confiança de 95% de estresse definido de 100, 300 e 500 Mpa 58
-
-

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
IC	Intervalo de confiança
CET	Coeficiente de expansão térmica
MEV	Microscopia eletrônica de varredura

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	17
2	REVISÃO DE LITERATURA.....	25
2.1	Propriedades principais da Zircônia.....	25
2.2	Degradação em Baixas Temperaturas (DBT).....	28
2.3	Envelhecimento laboratorial da Zircônia.....	30
2.4	Compósitos cerâmicos.....	32
3	PROPOSIÇÃO.....	39
4	MATERIAIS E MÉTODOS.....	43
4.1	Síntese e processamento do compósito ATZ 80/20.....	43
4.2	Envelhecimento Acelerado.....	44
4.3	Caracterização Microestrutural e de Conteúdo Cristalino.....	45
4.4	Microdureza Vickers.....	46
4.5	Resistência à flexão biaxial.....	46
4.6	Análise Fractográfica.....	47
4.7	Propriedades Ópticas.....	47
4.8	Análise Estatística.....	48
5	RESULTADOS.....	53
6	DISCUSSÃO.....	63
7	CONCLUSÕES.....	71
	REFERÊNCIAS.....	75

1 INTRODUÇÃO

1 INTRODUÇÃO

Dentre os sistemas totalmente cerâmicos empregados na odontologia, as cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) são utilizadas como infraestruturas de próteses fixas ou utilizada em restaurações monolíticas, devido à sua excelente biocompatibilidade e propriedades mecânicas, como alta tenacidade à fratura e alta resistência mecânica quando comparadas as cerâmicas odontológicas com alto conteúdo vítreo, como dissilicato de lítio (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b) (MANICONE; ROSSI IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007).

A zircônia ocorre naturalmente em três fases cristalinas alotrópicas: monoclinica, estável da temperatura ambiente até $1.170^{\circ}C$, tetragonal estável entre $1.170^{\circ}C$ até $2.370^{\circ}C$ e cúbica, estável desde $2.370^{\circ}C$ até o ponto de fusão, $2.710^{\circ}C$ (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b) (HISBERGUES; VENDEVILLE; VENDEVILLE, 2009). A fase tetragonal é a mais frequentemente utilizada na odontologia pelas suas características mecânicas favoráveis. Entretanto, é necessária a sua estabilização em temperatura ambiente mediante a adição de óxidos metálicos, sendo o óxido de ítrio o dopante mais utilizado na área odontológica (CHEVALIER et al., 2009b).

A adição de 2-3mol% de ítria à zircônia (zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria, 3Y-TZP), possibilita a estabilização da fase tetragonal em temperatura ambiente (DENRY; KELLY, 2008b). No entanto, essa estabilização na fase tetragonal é considerada uma metaestabilidade, o que significa que o material possui energia remanescente que pode levar a transformação para a fase monoclinica, mais estável na temperatura ambiente (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007a). A transformação de fase de tetragonal para monoclinica (t-m) é martensítica, portanto, acompanhada por uma expansão volumétrica de aproximadamente 5% (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). Logo, a 3Y-TZP, metaestabilizada na conformação tetragonal, submetida a estresses mecânicos apresenta transformação de fase t-m, o que gera um aumento volumétrico dos mesmo e, conseqüentemente, gera tensões compressivas nos grãos circundantes. A presença de tensões compressivas em áreas que apresentam defeitos é muito

favorável visto que podem dissipar a energia para propagação de trincas, ocasionando um selamento da região defeituosa e, conseqüentemente, um aumento significativo na tenacidade à fratura; comportamento denominado como curva de resistência (comportamento R-Curva). Este fenômeno é conhecido como tenacificação por transformação de fase (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975) (CHEVALIER, 2006), sendo o responsável pelas destacadas propriedades mecânicas do material e pela sua aplicação em áreas de alta demanda mecânica (DENRY; KELLY, 2008a).

Sistemas à base de 3Y-TZP tem uma ampla indicação na área de reabilitação protética, podendo ser usados para confecção de coroas totais e próteses parciais fixas (PPF) relativamente extensas na região anterior e posterior, próteses do tipo protocolo sobre implantes e intermediários protéticos, com altos índices de sobrevida em médio e longo prazo, acima de 90% após 5 e 10 anos (MIURA et al., 2018) (SAILER et al., 2016) (SAILER et al., 2015b) (PJETURSSON et al., 2018) (SAILER et al., 2018a)) (PIERALLI et al., 2018a). No entanto, a principal complicação reportada para reabilitações à base de 3Y-TZP é a fratura na cerâmica de cobertura, de 11 a 50% após 5 anos, especialmente para próteses implantossuportadas devido a ausência de ligamento periodontal e sua inerente capacidade de absorção de impacto (MIURA et al., 2018) (SAILER et al., 2016) (SAILER et al., 2015b) (PJETURSSON et al., 2018) (SAILER et al., 2018a)) (PIERALLI et al., 2018a). Tal complicação tem sido amplamente estudada e considerada de origem multifatorial, onde diversas alternativas tem sido propostas para melhorar a performance de reabilitações à base de 3Y-TZP, incluindo o uso de vitrocerâmicas para revestimento, infraestruturas com desenhos anatômicos, a seleção de materiais com coeficiente de expansão térmica (CET) semelhantes e adoção de protocolos de resfriamento lento para diminuir o estresse residual nessa interface; assim como, tratamentos de superfície têm sido desenvolvidos a fim de melhorar a resistência de união da infraestrutura com a cerâmica de revestimento, porém a taxa de falha ainda é significativa (GUESS et al., 2011) (CHOI et al., 2012).

Ademais, tem-se reportado que o processo de transformação de fase tetragonal para monoclinica da 3Y-TZP, acima citado por aumentar a tenacidade à fratura do sistema, também pode ocorrer na presença de umidade e baixas temperaturas, fenômeno conhecido como degradação em baixas temperaturas (DBT) (KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981). Teorias baseadas na interação entre a superfície

da 3Y-TZP e a água tem sido propostas para explicar o mecanismo pelo qual a degradação desse tipo de material ocorre, porém ainda não há um consenso na literatura (YOSHIMURA et al., 1987) (GUO, 2004) (CHEVALIER et al., 2009a). A DBT em sistemas à base de 3Y-TZP é caracterizada por uma transformação espontânea e progressiva da fase tetragonal para a fase monoclinica, o que pode afetar suas propriedades ópticas e mecânicas (MIRAGAYA et al., 2017). Esse fenômeno é tempo-dependente e inicia da superfície para o interior no material por um processo conhecido como nucleação e crescimento, o que acarreta um aumento na rugosidade superficial e formação de microtrincas, sendo que essas micro lacunas no material favorece a penetração progressiva de água na matriz e perpetua o ciclo de degradação (KELLY; BENETTI, 2011) (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b) (KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981). A susceptibilidade à degradação é dependente da microestrutura do material, de fatores como tamanho do grão, quantidade, distribuição e tipo do estabilizador, além da presença de tensões residuais (LAWSON, 1995). Esses fatores são interdependentes e influenciados pelos protocolos de processamento e sinterização da cerâmica (HALLMANN et al., 2012).

Dado o fato de que o principal viés clínico das próteses à base de 3Y-TZP, acima mencionado, é a fratura da cerâmica de cobertura, problema considerado multifatorial e relacionado principalmente com o desenvolvimento de estresses residuais na interface devido à diferença de coeficiente de expansão térmica (CET) dos materiais durante o processamento das peças protéticas, o processo de DBT pode agravar tal condição pois a presença de umidade e posterior aquecimento durante o processo de sinterização pode desencadear a transformação t-m e, conseqüentemente, aumentar a presença estresses residuais nessa interface (GUESS et al., 2011) (HALLMANN et al., 2014). Ainda, dados de um estudo clínico controlado e randomizado com avaliação em longo prazo (10 anos) de PPFs à base de 3Y-TZP apontam preocupações quanto ao impacto clínico da metaestabilidade da zircônia em infraestruturas, visto que um aumento do número de infraestruturas fraturadas foi reportado, aproximadamente 5%, em relação as metalocerâmicas, 0% (SAILER et al., 2018b).

Na área biomédica, um problema repercutiu mundialmente no início do século XXI, quando centenas de próteses de cabeça do fêmur à base de 3Y-TZP falharam devido a um processo acelerado de DBT, gerando cenários de alta morbidade e

grande preocupação a respeito da estabilidade hidrotérmica do material (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017). Tais falhas impulsionaram uma grande revolução dos paradigmas de produção de sistemas em 3Y-TZP para evitar eventos dramáticos como esse. Foi-se estabelecida a normativa ISO 13356-2008, que determina que o conteúdo de fase monoclinica não deve exceder 25% da microestrutura desses sistemas para aplicações biomédicas após serem submetidos a envelhecimento em autoclave a 134°C e 2,2 bar de pressão por 5 horas, o que equivaleria a aproximadamente 4 anos *in vivo* (PEREIRA et al., 2015b) (SIARAMPI et al., 2014) (SIARAMPI et al., 2014). Estudos realizados com próteses explantadas de cabeça de fêmur em 3Y-TZP, demonstraram uma alta taxa de transformação de fase t-m, acima de 35% após aproximadamente 10 anos em função, o que gera grande preocupação, embora os estudos sugiram que outros mecanismos estejam também envolvidos no processo de degradação (NOGIWA-VALDEZ; RAINFORTH; STEWART, 2014).

Uma alternativa proposta para o controle da DBT da 3Y-TZP foi a inclusão de alumina na composição do sistema, formando um compósito policristalino com uma matriz de 3Y-TZP reforçada por alumina (*alumina-toughened zirconia*, ATZ). ATZ tem demonstrado uma maior resistência mecânica que a alumina pura e maior resistência à DTB que a 3Y-TZP, portanto, esse tipo de material já há algum tempo vem sendo apontado como uma excelente alternativa para a utilização na área biomédica, incluindo próteses de quadril, infraestruturas de próteses odontológicas, implantes e pilares dentais (CHEVALIER, 2006) (FABBRI et al., 2014).

Os compósitos cerâmicos policristalinos ATZ tem mostrado índices de degradação em baixa temperatura significativamente menores em relação à 3Y-TZP convencional, com propriedades mecânicas semelhantes ou levemente inferiores às da matriz pura (SCHNEIDER et al., 2008) (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009) (ZHAO et al., 2013). Compósitos ATZ em diferentes proporções de alumina exibiram valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura bastante promissores, mesmo após protocolo de envelhecimento hidrotérmico, assim como, têm demonstrado maior resistência à DBT quando comparados com 3Y-TZP (SEQUEIRA et al., 2017) (ZHAO et al., 2013). Ademais, estudos *in vitro* apontam que após envelhecimento hidrotérmico, a 3Y-TZP apresentou uma diminuição do módulo de elasticidade e dureza, havendo forte correlação desse fato com o aumento de fase monoclinica, que apresenta propriedades mecânicas inferiores em relação a fase tetragonal (CATTANI-

LORENTE et al., 2011). A maior estabilidade à degradação de sistemas ATZ tem sido relacionada com o conteúdo de alumina, que atuaria como uma barreira física à transformação de fase t-m dos grãos de 3Y-TZP (TANG et al., 2012).

Além disso, sistemas cerâmicos policristalinos apresentam maior opacidade quando comparados com sistemas vitrocerâmicos devido a ausência de conteúdo vítreo e a sua natureza óptica birrefringente (índices de refração distintos para as diferentes direções cristalográficas, o que os torna atrativos como materiais para infraestrutura) (SAILER et al., 2015b). A adição de uma segunda fase cristalina também tem mostrado um efeito deletério nas propriedades ópticas dos sistemas policristalinos (KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011). Além disso, a transformação de fase lenta e progressiva associada com os efeitos da DBT em sistemas à base de 3Y-TZP tem levado a um aumento da translucidez em reconstruções protéticas que podem afetar o sucesso clínicos das mesmas (KIM; KIM, 2019). Portanto, a maior estabilidade dos compósitos pode ser vantajosa para manutenção das propriedades ópticas das reabilitações em longo prazo.

Considerando os resultados discrepantes apresentados na literatura, o comportamento frente a degradação hidrotérmica dos sistemas policristalinos utilizados na odontologia ainda requer esclarecimentos. Assim, a síntese, o processamento e a caracterização de compósitos policristalinos, como o ATZ, que visam minimizar os efeitos da DBT nas propriedades dos materiais odontológicos necessitam de investigação aprofundada para determinar a viabilidade da sua aplicação clínica na área odontológica. Diante disso, o presente estudo teve como objetivo desenvolver um método de processamento de um compósito policristalino composto por 80% de 3Y-TZP e 20% de alumina pura, e caracterizar a sua microestrutura, propriedades mecânicas e ópticas antes e após envelhecimento hidrotérmico. As hipóteses nulas postuladas foram: (i) o protocolo de envelhecimento não afetaria as propriedades ópticas compósito ATZ e (ii) o protocolo de envelhecimento não afetaria a resistência à flexão do compósito ATZ.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Zircônia

Desde que Garvie et al (1975) publicaram que a zircônia apresentava resistência suficiente para substituir o metal, pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando adequar as características desse material à sua aplicação clínica (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975) (NILNER, 2001). Por apresentar um ótimo desempenho mecânico e biocompatibilidade (PICONI; MACCAURO, 1999), a zircônia foi introduzida na odontologia como uma alternativa às próteses metalocerâmicas para tratamentos mais estéticos (DENRY; KELLY, 2008a). O uso de sistemas cerâmicos à base de zircônia tornou-se bastante difundido na odontologia em decorrência dos valores elevados de resistência à flexão (900-1.300 MPa) e tenacidade à fratura (6-9 MPa m^{1/2}) (GUESS et al., 2011).

A zircônia é um material polimórfico que ocorre em três arranjos cristalográficos distintos, dependentes da temperatura: monoclinica (m, 1.170°C até a temperatura ambiente), tetragonal (t, de 1.170°C a 2.370°C) e cúbica (c, 2.370°C a 2.680°C)(CHEVALIER, 2006)(GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975). A fase monoclinica, estável na temperatura ambiente, apresenta baixas propriedades mecânicas quando comparada a fase tetragonal. Com isso, há a necessidade de estabilizar a fase tetragonal da zircônia na temperatura ambiente por meio da adição de óxidos metálicos estabilizadores, como o óxido de magnésio, cério e ítrio. Dentre estes, o óxido de ítrio é o composto mais utilizado em odontologia, gerando sistemas cerâmicos à base de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria a 2-3mol%, 3Y-TZP (DENRY; KELLY, 2008a).

Contudo, a fase tetragonal da 3Y-TZP permanece metaestável em temperatura ambiente, significando que existe energia armazenada no material capaz de retorná-lo ao estado monoclinico (mais estável em temperatura ambiente), em uma transformação martensítica, quando o mesmo for submetido a tensões de tração (CHEVALIER et al., 2009a). Nesse evento, a transformação de fase t-m, é acompanhada por um aumento volumétrico de aproximadamente 5%, o qual induz

tensões compressivas e dificulta a propagação da trincas, conhecido como tenacificação por transformação de fase (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975) (Figura 1). Tal comportamento é conhecido como curva de resistência (R-curva) (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b), e confere a 3Y-TZP propriedades mecânicas excelentes, que juntamente com a sua excelente biocompatibilidade, permitiram que o material fosse considerado como um excelente candidato para uso na área biomédica (CHEVALIER et al., 2009a). A tenacidade à fratura ($6-9 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e a resistência à flexão (900-1300 MPa) dos sistemas à base de 3Y-TZP são as maiores já evidenciadas por um sistema cerâmico odontológico (GUESS et al., 2011)(TANG et al., 2012)(SEQUEIRA et al., 2017).

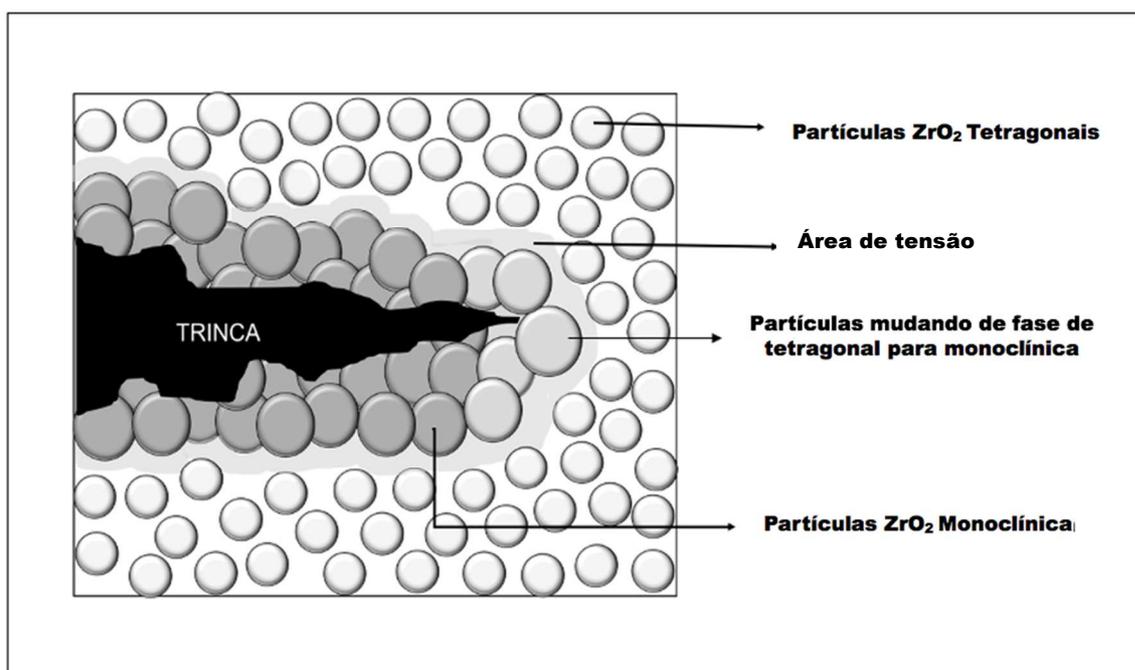


Figura 1. Representação do processo de tenacificação da Y-TZP frente a passagem da trinca. (BULTER, 1985).

Inicialmente, a 3Y-TZP teve uma importância relevante na área biomédica com a sua indicação para confecção de próteses de quadril e de fêmur devido às suas propriedades físico-mecânicas e biológicas favoráveis (DENRY; KELLY, 2008a). Tais sistemas obtiveram um alto nível de aceitação, tendo sido implantadas aproximadamente 300,000 próteses de quadril até o ano de 1999 (PICONI; MACCAURO, 1999). Entretanto um evento catastrófico repercutiu mundialmente no início do século XXI, quando centenas de próteses de quadril à base de 3Y-TZP falharam devido a um processo acelerado de degradação em baixa temperatura e

umidade (DBT), gerando cenários de alta morbidade e grande preocupação quanto a estabilidade hidrotérmica desses materiais em longo prazo (PICONI; MACCAURO, 1999). Tal fenômeno impulsionou uma grande revolução na área de biomateriais para busca de melhorias e alternativas aos sistemas à base de 3Y-TZP (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b).

Na indústria odontológica, a utilização de sistemas à base de 3Y-TZP ocorreu não somente devido às suas excelentes propriedades mecânicas e biocompatibilidade, mas também por apresentar melhor estética e resistência à corrosão em comparação com as ligas metálicas, tendo grande potencial para fabricação de infraestruturas de próteses fixas convencionais e sobre implantes (CHEVALIER; GREMILLARD, 2017; DENRY; KELLY, 2008b). Contudo, o grande problema reportado em estudos clínicos com acompanhamento de médio e longo prazo para próteses fixas com infraestrutura de zircônia, é a fratura da cerâmica de cobertura, a qual necessita ser aplicada para mimetização das características ópticas da estrutura dental natural (QUINN; QUINN; SUNDAR, 2010) (PIERALLI et al., 2018b)(SAILER et al., 2018a). Coroas totais fabricadas com sistemas à base de 3Y-TZP têm apresentado índices de sobrevida bastante promissores (94%, após 5 anos) (PIERALLI et al., 2018a), entretanto, dados representativos de próteses parciais fixas (PPFs) demonstraram que a taxa de sobrevida é significativamente menor quando comparadas com metalocerâmicas (aproximadamente 10% de diferença após 10 anos em função)(SAILER et al., 2018c). Nessa conformidade, a principal complicação clínica reportada para reabilitações à base de 3Y-TZP é a fratura na cerâmica de cobertura (de 11 a 18% após 5 e 10 anos, respectivamente), além de descimentação (5 a 20% após 5 a 10 anos, respectivamente)(GUESS et al., 2011) (MIURA et al., 2018). Tal cenário é ainda mais crítico para próteses implantossuportadas visto que o índice de fratura na porcelana tem sido estimado em aproximadamente 22% a 50% após 5 anos em função (PIERALLI et al., 2018a).

Com isso, esforços consideráveis têm sido empregados no campo da ciência de materiais para a compreensão e resolução de tais complicações (SILVA et al., 2011)(GUESS et al., 2013) (PAULA et al., 2015). Várias alternativas têm sido propostas, dentre elas o uso de cerâmicas de cobertura com melhores propriedades mecânicas, o planejamento de infraestruturas com desenhos anatômicos, a seleção de materiais com coeficiente de expansão térmica (CET) semelhantes e adoção de

protocolos de resfriamento lento para diminuir o estresse residual nessa interface; assim como, tratamentos de superfície têm sido desenvolvidos a fim de melhorar a união da infraestrutura com a cerâmica de revestimento, porém a taxa de falha ainda é significativa (GUESS et al., 2011)(CHOI et al., 2012)

2.2 Degradação em baixa temperatura (DBT)

Além das complicações técnicas frequentemente reportadas para reabilitações à base de 3Y-TZP, especialmente para as reabilitações extensas, o material é suscetível a uma transformação espontânea e progressiva da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica quando submetidas a condições de umidade e temperaturas relativamente baixas (GARVIE; HANNINK; PASCOE, 1975)(KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981). De fato, a metaestabilidade da 3Y-TZP, previamente citada por aumentar a tenacidade à fratura do material, também pode desencadear a transformação t-m na presença de umidade em temperaturas relativamente baixas, fenômeno conhecido como degradação em baixa temperatura (DBT)(KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981). Tal fenômeno tem como características a transformação de fase t-m, sendo que esse processo é tempo-dependente e começa na superfície para então prosseguir para o interior da zircônia por um processo conhecido como nucleação e crescimento, o qual pode acarretar o destacamento dos grãos, aumento da rugosidade de superfície e aparecimento de micro trincas que são um caminho para penetração de água no interior do material e perpetuação da DBT, alterando as propriedades físico-mecânicas de reabilitações à base de 3Y-TZP (COTTOM; MAYO, 1996) (KELLY; DENRY, 2008)(KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981)(VATALI et al., 2014).

Teorias fundamentadas na interação entre moléculas de água e grãos de zircônia aumentando a tensão no material têm sido propostas para explicar o mecanismo pelo qual a DBT ocorre, porém ainda não há um consenso na literatura (CHEVALIER et al., 2009a)(YOSHIMURA et al., 1987)(GUO, 2004). Um dos modelos mais aceitos para explicar a DBT foi proposto por Chevalier et al (2007), sugerindo que a molécula de água penetra na rede da zircônia exposta a umidade e desencadeia

contração da rede cristalina e formação de tensões de tração na superfície dos grãos e, conseqüentemente, a transformação de fase t-m. Um grão de 3Y-TZP da superfície transforma progressivamente os grãos vizinhos, o qual é um processo determinado por tensões de tração oriundas do ingresso de água e da alteração volumétrica dos grãos superficiais transformados. Com isso, a tensão de tração gerada durante a transformação produz microtrincas no material, facilitando a difusão de moléculas de água e, finalmente, a progressão do processo de degradação da zircônia em baixas temperaturas (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b). Como mencionado acima, a transformação de fase t-m se propaga mediante um processo de nucleação e crescimento, o que corresponde a transformação dos grãos da superfície e a propagação do efeito nos grãos vizinhos (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007a). O processo de nucleação se produz nos grãos de zircônia tetragonal mais instáveis, os quais podem apresentar menor quantidade de Y_2O_3 como estabilizante, um tamanho maior das partículas, ou alto nível de tensão interna, geralmente produzido pela mesma transformação dos grãos superficiais (J. CHEVALIER, B. CALES, 1999). É provável que o aumento da tensão interna associado com a penetração de água na infraestrutura seja ponto de gatilho para o início de transformação. Eventos em cascata ocorrem com a transformação propagando primeiro dentro do grão e depois invadindo a superfície pelo mecanismo de nucleação e crescimento à medida que a transformação prossegue, sendo que a velocidade de transformação também aumenta progressivamente devido à maior facilidade de penetração da água (LUCAS et al., 2015).

Estudos avaliando a estabilidade hidrotérmica de sistemas à base de 3Y-TZP após procedimentos de envelhecimento laboratorial acelerado tem mostrado uma ampla porcentagem de transformação de fase t-m (10 a 73%, gradualmente, até 128 horas a 134°C e 2,2 bars) que, de forma progressiva, tem sido associada com uma diminuição significativa de mais de 65% na resistência à flexão desse material (antes: 1.740 Mpa/ depois: 1.169 MPa) (KIM et al., 2009)(PEREIRA et al., 2016). Essa grande variação na susceptibilidade à transformação de fase entre os diferentes sistemas 3Y-TZP é dependente de vários parâmetros, incluindo composição, microestrutura, tamanho do grão, métodos de fabricação e processamento, tensão residual e protocolo de envelhecimento (BORCHERS et al., 2010)(PEREIRA et al., 2015a)(PEREIRA et al., 2016)(KIM; KIM, 2019)(CAMPOSILVAN et al., 2018)

(BENALCAZAR JALKH et al., 2020). Esses fatores são interdependentes e influenciados pelos protocolos de sinterização da cerâmica, a qual deve ser otimizada para aumentar a densificação, evitar o crescimento dos grãos e a formação de fase cúbica (HALLMANN et al., 2012). Dentre tais parâmetros, a densidade pode ser considerada o mais importante, principalmente pelo fato de que porosidades abertas facilitam a entrada de água (LAWSON, 1995). No que se refere ao tamanho de grãos, tem sido constatado que tamanhos menores reduzem a velocidade da DBT (até 1 μm), mas por outro lado, em tamanho muito reduzido (abaixo de 0,1 μm) podem diminuir a tenacidade à fratura pois não há transformação de fase t-m (J. CHEVALIER, B. CALES, 1999)(CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b)(LUGHI; SERGO, 2010). Etapas de usinagem e polimento da superfície da cerâmica também devem ser rigorosamente controladas para evitar tensões residuais na superfície exposta à degradação. Recomenda-se polimento lento, evitando a formação de riscos que podem atuar como áreas de concentração de tensão quando o material é submetido a estresses físico-mecânicos (CHEVALIER; GREMILLARD; DEVILLE, 2007b).

No âmbito das principais complicações clínicas, especificamente, a DBT tem sido elencada como um dos fatores que levam ao maior índice de fratura na cerâmica de cobertura em próteses com infraestrutura de 3Y-TZP, visto que a umidade da suspensão da cerâmica de cobertura aplicada sobre a infraestrutura, somada ao aquecimento gerado durante o processo de sinterização, desencadearam a transformação t-m e, conseqüentemente, aumentaram a presença de tensão residual nessa interface (CHEVALIER et al., 2009a)(YOSHIMURA et al., 1987)(GUO, 2004). Por fim, dados de um estudo clínico randomizado controlado com acompanhamento de 10 anos de PPFs à base de 3Y-TZP apontam preocupações quanto ao impacto clínico da metaestabilidade da zircônia em infraestruturas, visto que um aumento do número de infraestruturas fraturadas foi reportado (5%) em relação as metalocerâmicas (0%) (SAILER et al., 2018c).

2.3 Envelhecimento Laboratorial da Zircônia

Diferentes processos de envelhecimento laboratorial acelerado têm sido reportados na literatura para determinar as características físico-mecânicas e a

estabilidade em longo prazo da 3Y-TZP (BORCHERS et al., 2010)(BORCHERS et al., 2010)(KOCJAN et al., 2020)(DE ARAÚJO-JÚNIOR et al., 2020). A relação 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 ambiente, bem como o conhecimento dos valores de energia de ativação para a transformação t-m. Com base nesses dados, pode-se transportar os resultados laboratoriais aos parâmetros *in vivo*. (CHEVALIER et al., 2009b).

Ademais, foi estabelecida a normativa ISO 13356:2008, que determina que o conteúdo de fase monoclinica não deve exceder 25% da microestrutura de sistemas de 3Y-TZP para aplicações biomédicas após serem submetidos a protocolos de envelhecimento em autoclave 134°C sob pressão de 2,2 bar por um tempo de 5 horas. Entretanto, Pereira et al. (2015) em uma revisão sistemática da literatura, sugeriram que um protocolo mais agressivo com tempo de envelhecimento maior ou igual a 20 horas, uma pressão de 2,2 bar e temperatura de 134°C, seriam considerados os parâmetros ideais para promover os efeitos da DBT, sendo que os seus efeitos deletérios nas propriedades mecânicas seriam encontrados quando a fase monoclinica superasse 50% do conteúdo da microestrutura do material. (PEREIRA et al., 2015b). Assim, tais parâmetros têm sido altamente considerados na área de biomateriais para avaliação e comparação das propriedades de sistemas cerâmicos policristalinos antes e após envelhecimento hidrotérmico, e equivaleriam a aproximadamente 40-80 anos em função de acordo com as estimativas acima citadas.

Outra metodologia empregada para induzir a transformação de fase tetragonal para monoclinica através de envelhecimento laboratorial acelerado, é o reator hidrotérmico. A principal diferença entre a autoclave e o reator hidrotérmico está no comportamento sinusoidal da temperatura e pressão que a primeira percorre no início e no final de cada ciclo, mantendo-se constante a 134°C e 2,2 bar por apenas 10 min. Em contrapartida, o reator hidrotérmico eleva rapidamente a temperatura e a pressão para os parâmetros desejados logo no início do ciclo e os mantém estável ao longo do período de envelhecimento laboratorial (PEREIRA et al., 2015b)(DE ARAÚJO-JÚNIOR et al., 2020).

Em um estudo recente, foi relato que alguns sistemas Y-TZP, exibem transformação tetragonal para monoclinica (t-m) depois de apenas 60-100

dias no ambiente oral, com aumento na rugosidade da superfície, mudanças na resistência à flexão que podem afetar adversamente a longevidade das próteses (MIRAGAYA et al., 2017)(BORCHERS et al., 2010). Portanto, a DBT é um fenômeno de relevância clínica com alto potencial deletério para reabilitações protéticas.

2.4 Compósitos Cerâmicos

Composições variadas de sistemas policristalinos à base de 3Y-TZP, alumina e compósitos cerâmicos em diferentes proporções têm sido desenvolvidos com o objetivo de melhorar a estabilidade da zircônia tetragonal em baixas temperaturas, como a adição de partículas de alumina em uma matriz de zircônia, processo que combina as fases cristalinas das duas cerâmicas resultando em um compósito denominado zircônia reforçada por alumina (*alumina-toughened zirconia*, ATZ) ou alumina reforçada por zircônia (*zirconia-toughened alumina*, ZTA) (J. WANG, 1989) (BEGAND; OBERBACH; GLIEN, 2006).

A adição de alumina na concentração de até 0,05% em massa na 3Y-TZP tem se mostrado uma alternativa eficaz para melhorar a resistência à DBT (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009). Essa incorporação de alumina à sistemas 3Y-TZP como aditivo, ou seja, sem formação de uma segunda fase cristalina, tem se mostrado alto potencial para evitar a degradação da cerâmica em ambiente úmido. Justifica-se esta eficiência com base no fato de que a transformação t-m inicia-se nos contornos de grão e que a criação de vacâncias de oxigênio nesta região tem efeito positivo na estabilização da fase tetragonal. Neste caso, os íons Al^{3+} , segregados para os contornos de grão, podem produzir vacâncias de oxigênio nos contornos de grão devido à menor valência em relação ao Zr^{4+} (ZHANG et al., 2015) (SCHNEIDER et al., 2008).

No entanto, a combinação de uma segunda fase cristalina em uma matriz policristalina, alumina em uma matriz de 3Y-TZP ou vice versa, visando aproveitar as propriedades vantajosas de ambos os materiais, também tem sido proposta na literatura, como sistemas ATZ e ZTA (BEGAND; OBERBACH; GLIEN, 2006). Apesar de sistemas cerâmicos à base de alumina se destacarem pelo elevado módulo de

elasticidade (~400 GPa) e, conseqüentemente, alta resistência ao desgaste, a sua baixa resistência à flexão (400-600 MPa) e tenacidade à fratura (~4 MPa.m^{1/2}) limitam sua gama de aplicações (MUNRO, 1997)(WAGNER; CHU, 1996). Assim, os compósitos policristalinos ZTA e ATZ tem sido descrito como materiais promissores por possuir alta resistência à flexão e tenacidade à fratura em relação a alumina pura, bem como uma maior resistência à DBT e maior resistência ao desgaste em relação à 3Y-TZP pura (SCHNEIDER et al., 2008).

Compósitos ZTA na proporção de 15%, 20% e 30% de 3Y-TZP têm sido desenvolvidos pelo presente grupo, onde valores de resistência à flexão maiores que 800 MPa foram obtidos, o que indica uma melhora bastante promissora em relação à alumina pura (300-600 MPa), assemelhando-se a sistemas de 3Y-TZP puros (900-1.300 Mpa). Ainda, mesmo após um protocolo de envelhecimento hidrotérmico agressivo (134°C, a 2,2 bar, por 20 horas), as propriedades mecânicas dos sistemas ZTA mantiveram-se inalteradas, maiores que 881 MPa (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(LOPES et al., 2020) (BENALCAZAR JALKH et al., 2020). Assim como, os compósitos ZTA em diferentes proporções demonstraram uma alta resistência a DBT, com aproximadamente 2,5% de transformação t-m após envelhecimento laboratorial acelerado (LOPES et al., 2019a)(BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(LOPES et al., 2020) (BENALCAZAR JALKH et al., 2020).

Suportando os dados apresentados pelo grupo, achados da literatura demonstraram que compósitos ZTA (10, 20 e 30% 3Y-TZP) apresentam maior resistência à flexão (620, 980 e 1.000 MPa, respectivamente), assim como, tenacidade à fratura (6, 7 e 9 MPa.m^{1/2}, respectivamente) quando comparados com alumina pura (500 MPa, 5 MPa.m^{1/2}, respectivamente) e, se assemelham a valores reportados para 3Y-TZP (900-1.300 MPa e 6-9 MPa m^{1/2}, respectivamente) (CASELLAS et al., 1999)(PEZZOTTI et al., 2010)(TANG et al., 2012). Além disso, tais compósitos evidenciaram maior resistência à DBT (0-15% após 115 horas) em relação a 3Y-TZP (73% após 128 horas), também não apresentando declínio em suas propriedades mecânicas após protocolo de envelhecimento laboratorial acelerado (KIM et al., 2009) (PEREIRA et al., 2015b).

Estudos laboratoriais avaliando compósitos ATZ (10, 15 e 20% alumina) também exibiram valores de resistência à flexão (1.250, 1.300 e 1.400 MPa,

respectivamente) e tenacidade à fratura (4,8, 4,8 e 5 MPa.m^{1/2}, respectivamente) bastante promissoras, mesmo após protocolo de envelhecimento hidrotérmico (1.200, 1.250 e 1.300 MPa/ 4,8, 4,8 e 5 MPa.m^{1/2}, respectivamente, após 96 horas a 134°C e 2,2 bar); assim como, têm demonstrado maior resistência à DBT (37-48% fase monoclinica) quando comparados com 3Y-TZP (KOHORST et al., 2012)(SEQUEIRA et al., 2017)(ZHAO et al., 2013). Como mencionado acima, a síntese de compósitos tem por fundamento combinar as características favoráveis de ambos os materiais, e de acordo com a concentração de cada fase, têm demonstrado maior estabilidade hidrotérmica e manutenção da propriedade de tenacificação por transformação de fase (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009)(TANG et al., 2012)(DEVILLE et al., 2005). Estudos anteriores demonstraram que a presença de partículas de alumina uniformemente dispersas limita a interconectividade de grãos de 3Y-TZP, assim como seu maior módulo de elasticidade restringe os grãos de como estabilizador mecânico na matriz cerâmica, impedindo uma extensa transformação t-m e diminuindo o fenômeno de DBT(PAPAGEORGIOU-KYRANA; FASOULA; KONTONASAKI, 2020). Bem como, a diferença no CET dos materiais e a presença de tensões residuais compressivas geradas durante o processamento é, também, um importante mecanismo de tenacificação por deflexão de trincas (CHEVALIER; GREMILLARD, 2009)(TANG et al., 2012)(DEVILLE et al., 2005). Apesar de uma menor susceptibilidade a DBT, inovações adicionais na síntese e processamento ainda são necessárias para restringir a transformação de fase t-m ainda verificadas em compósitos, principalmente em sistemas ATZ.

Ademais, materiais com conteúdo altamente cristalino ainda apresentam maior opacidade quando comparados com cerâmicas vítreas devido à sua natureza óptica birrefringente (índices de refração distintos para as diferentes direções cristalográficas) (ZHANG, 2014). A adição de uma segunda fase cristalina também tem mostrado um efeito deletério nas propriedades ópticas dos sistemas policristalinos (KLIMKE; TRUNEC; KRELL, 2011). Compósitos ZTA em diferentes proporções tem demonstrado uma maior opacidade e capacidade de mascaramento (razão de contraste - RC: aproximadamente 1,0 e parâmetro de translucidez - PT: menor que 1.70) em relação a 3Y-TZP (RC: maior que 0.85 e PT: menor que 7.13) (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020b) (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(LOPES et al., 2020). Além disso, a DBT e a transformação de fase lenta e progressiva associada

tem levado a um aumento da translucidez em reconstruções protéticas à base de 3Y-TZP, o que podem afetar o sucesso clínicos das mesmas. (KIM; KIM, 2019). Dados de compósitos ZTA não demonstraram alterações nos parâmetros das propriedades ópticas após envelhecimento (RC: maior que 0.99 e PT: menor que 1.68), enquanto as propriedades ópticas da 3Y-TZP foram significativamente afetadas pelo envelhecimento acelerado em autoclave (CR: menor que 0.98 e TP: maior que 9.70) (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020b) (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(LOPES et al., 2020).

A alta opacidade de compósitos policristalinos muito provavelmente faz com que os mesmos sejam mais atrativos para uso como infraestrutura de próteses cerâmicas em situações de maior comprometimento estético (FERRARI; VICHI; ZARONE, 2015), o que não suprime o efeito de alterações na translucidez em consequência do processo de DBT em longo prazo. Portanto, a maior estabilidade dos compósitos pode ser vantajosa para manutenção das propriedades ópticas das reabilitações protéticas, bem como as propriedades ópticas de compósitos ATZ ainda requerem investigação.

3 PROPOSIÇÃO

3 PROPOSIÇÃO

Desenvolver um método de processamento de um compósito policristalino de zircônia reforçada por alumina ($Zr_2O-Al_2O_3$ ATZ) na proporção 80% Zr_2O – 20% Al_2O_3 , e caracterizar o conteúdo cristalino, a microestrutura, tensão residual, e as propriedades ópticas e mecânicas do material antes e após envelhecimento hidrotérmico em autoclave.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Síntese e processamento do compósito ATZ 80/20

Para o processamento dos espécimes, um pó comercial de ATZ (*alumina-toughened zirconia*) 80% Zr_2O e 20% Al_2O_3 (TZ-3YS20AB, Tosoh Corporation, Tóquio, Japão) foram pesados em 1,5 g e homogeneamente distribuídos em uma matriz de carbeto de tungstênio para preparação de corpos verdes em formato de discos com dimensões de 18 mm de diâmetro e 1,8 mm de espessura. O conjunto foi submetido a prensagem uniaxial a uma pressão de 1,148 Kgf/cm² por 30 segundos para preparação dos espécimes. Em seguida, os espécimes foram duplamente embalados a vácuo em embalagem plástica hermética em seladora a vácuo e submetidos a uma segunda prensagem, realizada em prensa isostática a frio a 2,110 Kgf/cm² por 30 segundos (National Forge, Pensilvânia, USA).

As amostras em corpos verdes de ATZ foram sinterizadas por 1 hora a 1.600°C com taxa de aquecimento e resfriamento de 4°C por minuto (Ivoclar Vivadent AG, Schaan / Liechtenstein, Áustria). O protocolo de sinterização para o compósito ATZ foi estabelecido com base nos resultados de um teste piloto, no qual foram investigados 4 protocolos de sinterização diferentes: (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 escolhido para o ATZ foi o de 1600°C por 1 hora por ter apresentado os maiores valores de resistência à flexão, como descrito em outra dissertação do presente grupo (LINO LFO, 2020). A difração de raios X e a microscopia eletrônica de varredura foram utilizadas para avaliar o conteúdo e a microestrutura cristalina, bem como o teste de resistência à flexão biaxial para investigar diferenças de resistência dos protocolos propostos (n=10/protocolo). Os resultados indicaram picos típicos de zircônia e alumina e uma microestrutura densa para todos os protocolos, onde um aumento no tamanho dos grãos foi observado à medida que a temperatura e o tempo de sinterização aumentaram, no entanto, a sinterização a 1600°C por 1 hora resultou em maior resistência à flexão biaxial (1156 MPa, desvio padrão DP ± 116 MPa), seguida de 1550°C por 2 horas (1014 MPa, DP ± 237 MPa), 1500°C por 2 horas (947 MPa DP ± 149 MPa), e 1550°C por 1 hora (870 MPa DP ± 218 MPa).

Após a sinterização de todas as amostras, foi realizado um polimento de acabamento espelhado em uma máquina de polimento semi-automática (Automet 2000, Buehler) com discos diamantados granulados de 220, 120, 90, 40, 25 e 9 μm (ALLIED High Tech Products, Rancho Dominguez, CA, EUA) e suspensões de diamante de 6, 3 e 1 μm até uma dimensão final de 1,0 mm de espessura (14x1mm / ISO 6872: 2015) (Figura 2). Um total de 90 discos foram preparados para os testes, que foram realizados antes e após o envelhecimento em laboratório.

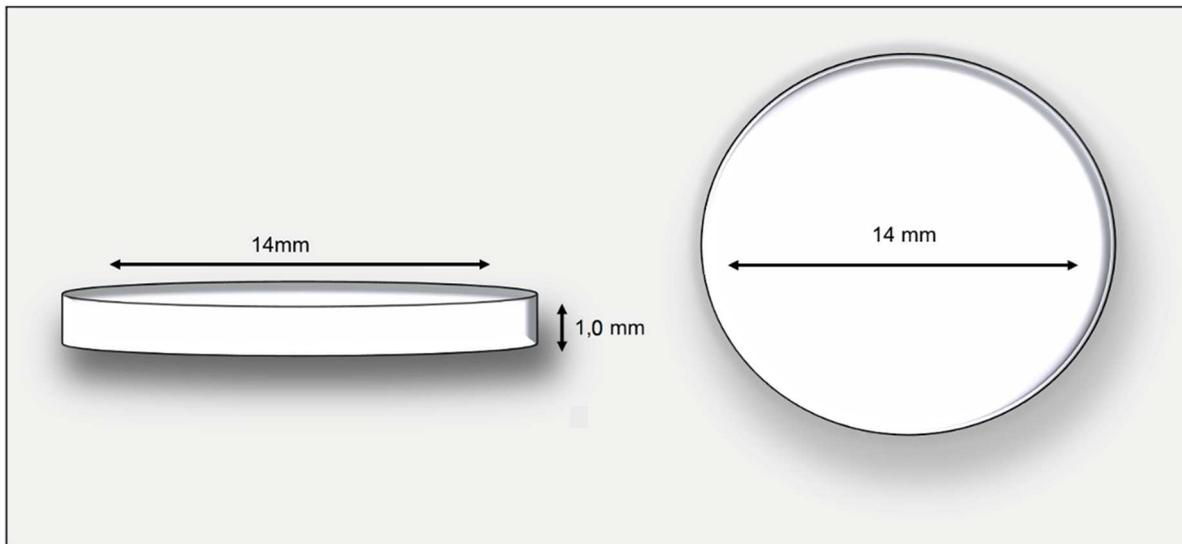


Figura 2. Imagem ilustrativa representando o disco de ATZ 80/20 após sinterização e polimento, com as dimensões finais seguindo a normativa ISO 6872:2015.

4.2 Envelhecimento Acelerado

Quarenta e cinco espécimes de cada grupo foram submetidos a um protocolo de envelhecimento em autoclave (Vitale Class CD 12L, PR, Brasil) por 20 horas a 134°C e 2,2 bar para induzir a transformação de fase tetragonal em monoclínica (t-m). (PEREIRA et al., 2015b) Literatura prévia tem evidenciado que este protocolo para envelhecimento acelerado de sistemas a base de 3Y-TZP é efetivo para promover transformação de fase t-m na 3Y-TZP odontológica de primeira e segunda geração. (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(LOPES et al., 2020)

4.3 Caracterização Microestrutural e de Conteúdo Cristalino

A microestrutura do material experimental foi analisada por microscópio eletrônico de varredura (MEV, microscópio LS15, Carl Zeiss, Oberkochen, Alemanha). As amostras de ATZ foram avaliadas após tratamento térmico a 1.500°C por uma hora com taxa de aquecimento e resfriamento de 4°C por minuto (Zyrcomat Furnance, Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha). Imagens do MEV foram obtidas com ampliações de 20.00 a 50.000 x (n=5).

A difração de raios X (DRX) (Philips PW1830/1840, Philips, Amsterdam, Holanda) foi realizada para determinar o conteúdo cristalino e a progressão da transformação de fases tetragonal em monoclinica devido ao envelhecimento acelerado (n=5). A varredura foi realizada na geometria de Bragg θ -2 θ , equipada com um monocromador de grafite e radiação de Cu K α ($\lambda = 1,5406 \text{ \AA}$), 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° (2 θ) de 20 a 80°. Com base nos dados obtidos, foi realizada a análise de Rietveld para quantificar as fases cristalinas (X'PertHighScore, PANalytical, Holanda).

O conteúdo da fase monoclinica (%) foi quantificado usando fórmulas introduzidas por Toraya e Yoshimura:

$$X_m = \frac{[I_m(-111) + I_m(111)]}{[I_m(-111) + I_m(111) + I_t(101)]} \quad \text{Equação 1}$$

$$V_m = 1.311 \times \left(\frac{X_m}{1}\right) + (0.311 \times X_m)$$

onde, $I_m(-111)$ e $I_m(111)$ representam a intensidade dos picos monoclinicos (2 $\theta = 28^\circ$ e 2 $\theta = 31,2^\circ$, respectivamente), $I_t(101)$ indica a intensidade do pico tetragonal (2 $\theta = 30^\circ$) e V_m representa o conteúdo volumétrico monoclinico. (TANG et al., 2012)

O estresse residual também foi determinado por meio de análise de DRX (Empyrean, PANalytical, Holanda) com um tubo de Cr ($\lambda = 2,28976 \text{ \AA}$), geometria Bragg θ -2 θ , e as varreduras foram realizadas de 90 a 100° a 10 segundos por etapa

de varredura. O pico de deslocamento foi analisado a 95°, com 10 s por etapa de varredura e configurações do gerador de 40 mA e 40 kV.

4.4 Microdureza Vickers

A microdureza superficial foi calculada com base no valor médio de três marcações de Vickers realizadas na superfície central de 10 amostras polidas, com carga de 9,8 N e tempo de permanência de 15 segundos (HMV-2000, Shimazu Scientific Instruments, Tóquio, Japão). Os valores foram imediatamente obtidos por software, considerando a equação de indentação de Vickers:

$$HV = \frac{F}{A_{ind}} \quad \text{Equação 2}$$

Onde F é a força aplicada em Kgf e A_{ind} é a área superficial (mm^2) da indentação resultante. O teste foi realizado na mesma amostra antes e após o envelhecimento (n=5).

4.5 Resistência à flexão biaxial

Sessenta amostras de cada material foram submetidas ao teste de resistência à flexão biaxial, sendo que metade das amostras foi submetida a envelhecimento acelerado em autoclave (n=30/etapa). Este teste foi realizado no equipamento de ensaios mecânicos ElectroPuls™ 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 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:

Equação 3

$$X = (1 + \nu) \ln\left(\frac{B}{C}\right)^2 + \left[\frac{(1-\nu)}{2}\right] \left(\frac{B}{C}\right)^2$$
$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln\left(\frac{A}{C}\right)^2\right] + (1 - \nu) \left(\frac{A}{C}\right)^2$$

Onde ν é o coeficiente de Poisson do material testado, A é o raio do círculo formado entre as esferas de apoio (4 mm), B é o raio da ponta do pistão (1,7mm) e C é o raio do espécime (6mm).

4.6 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 da mesma.

4.7 Propriedades Ópticas

Dez espécimes para cada grupo foram utilizados para os testes ópticos, sendo utilizada a mesma amostra antes e após o protocolo de envelhecimento ($n=10$). A caracterização óptica foi realizada por meio de testes de refletância sobre fundo branco (Y_w) e fundo preto (Y_b) para determinar a razão de contraste (RC) e o parâmetro de translucidez (PT) pelo parâmetro de diferença de cor (ΔE), utilizando um espectrofotômetro (CM 3700d (Konica Minolta, Tóquio, Japão), que opera na faixa de comprimento de onda da luz visível (400 a 700 nm). O espectrofotômetro foi calibrado antes do teste, de acordo com as instruções do fabricante.

RC é a propriedade que mede a transparência ou opacidade do material e é definida como a razão da refletância do material no fundo preto (Y_b) à refletância do mesmo material em um fundo branco (Y_w), e é determinado pela equação:

$$CR = Y_b/Y_w$$

Equação 4

A capacidade de mascaramento é definida pelo PT (parâmetro de translucidez) e foi determinada através da medição do ΔE sobre fundo branco e preto, usando a seguinte fórmula:

$$\Delta E = [(L_b^* - L_w^*)^2 + (a_b^* - a_w^*)^2 + (b_b^* - b_w^*)^2]^{1/2}$$

Equação 5

onde, as letras b^* (preto) e w^* (branco) indicam a cor de fundo, e as coordenadas L^* , a^* e b^* representam a luminosidade, a cromaticidade no eixo vermelho/verde e no eixo amarelo/azul, respectivamente.

4.8 Análise Estatística

Os dados dos testes de propriedades ópticas (RC e PT) e da dureza Vickers foram tabulados e submetidos a análises descritivas, testes de normalidade. A normalidade dos dados foi confirmada pelo teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,05$) e a homogeneidade das variâncias pelo teste de Levene ($p > 0,25$). Portanto, os dados de microdureza e os parâmetros de propriedade ópticas foram avaliados estatisticamente usando teste t pareado a um nível de significância de 5% usando o software SPSS (IBM SPSS Statistics versão 27, Armonk, NY, EUA). Os dados são apresentados em função da média estimada e do intervalo de confiança (IC) de 95%.

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 à flexão e a probabilidade de sobrevida calculada e plotada em função de diferentes valores de carga (Synthesis 9, Weibull ++, Reliasoft, Tucson, AZ, USA), como apresentado a seguir:

$$P_s = \exp\left\{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right\} \quad \text{Equação 6}$$

onde σ_0 e m são constantes. A probabilidade de sobrevivência foi estimada a partir de:

$$P_s = i/(n + 1) \quad \text{Equação 7}$$

onde i é constituído do ranqueamento da resistência e n do número de espécimes. ISO 6872:2015

O módulo de Weibull (m) e resistência característica (η – 63.2% dos espécimes falhariam até o “ η ” calculado) foram calculados e um gráfico de contorno foi utilizado para representar graficamente as diferenças estatísticas entre os grupos (IC 95%). A probabilidade de sobrevivência e o respectivo IC de 95% em função dos valores de estresse à fratura foram calculados para missões predeterminadas de 100, 300 e 500 MPa, seguindo as exigências da normativa ISO 6872:2015 para coroas, próteses parciais fixas anteriores de 3 unidades (até pré-molares) e próteses parciais fixas posteriores de até 3 elementos, respectivamente.

5 RESULTADOS

5 RESULTADOS

Os espectros de difração de raios X (DRX) do compósito policristalino à base de zircônia reforçada por alumina (*alumina-toughened zirconia*, ATZ), antes e após o envelhecimento hidrotérmico, estão representados na figura 3. A análise dos espectros permitiu a identificação de picos cristalinos típicos de alumina e zircônia tetragonal (zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria, 3Y-TZP), onde uma baixa intensidade do pico de alumina pôde ser observado no ATZ, devido à sua pequena porcentagem de peso (20%). Não foi observado conteúdo monoclinico significativo no sistema cerâmico ATZ após processamento, corroborando com o fato de que o protocolo de sinterização forneceu uma cristalização predominante da fase tetragonal de zircônia. O envelhecimento artificial desencadeou uma transformação de fase tetragonal-monoclinica (t-m) para a cerâmica policristalina ATZ, com aproximadamente 12,3% de conteúdo monoclinico.

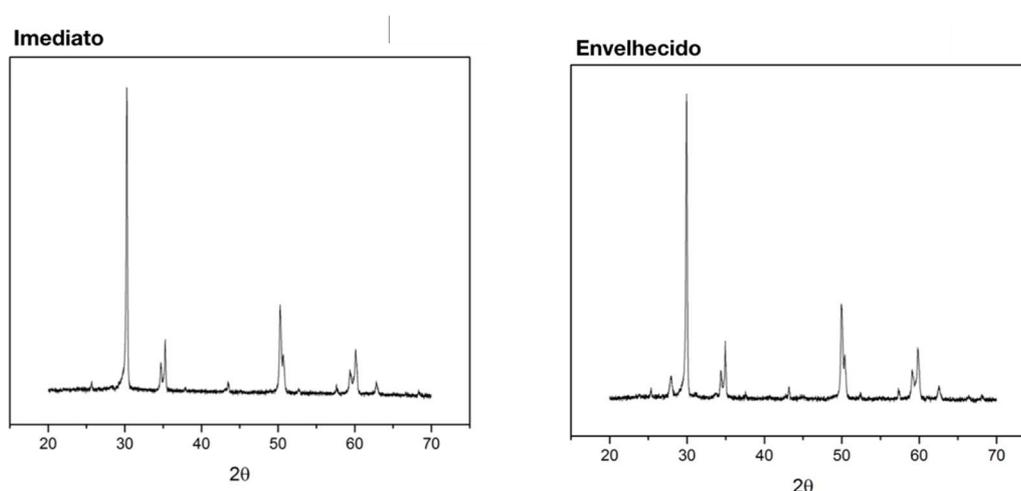


Figura 3. Espectros de DRX de ATZ imediato e envelhecido.

A figura 4 exibe os espectros de DRX do ATZ envelhecido para os diferentes ângulos de incidência (Ψ). Os espectros representam o pico de zircônia tetragonal em aproximadamente $94,7^\circ$ e uma sobreposição dos picos de zircônia tetragonal e cúbica a aproximadamente 96° . O pico de zircônia tetragonal a $94,7^\circ$ teve um deslocamento em função de Ψ maior à medida que o Ψ aumentou. Como a penetração do feixe é inversamente proporcional a Ψ , tensões mais compressivas

como consequência do processo de degradação e aumento volumétrico de grãos causados pela transformação de fase estavam presentes na superfície externa do disco ATZ. Além disso, a tensão residual calculada para o ATZ envelhecido, com base na deformação elástica, que pode ser medida a partir das diferentes distâncias interplanares e no módulo de elasticidade do material, foi de -488 ± 40 MPa. O ATZ após processamento não apresentou tensões residuais detectáveis e não foi incluído na análise atual.

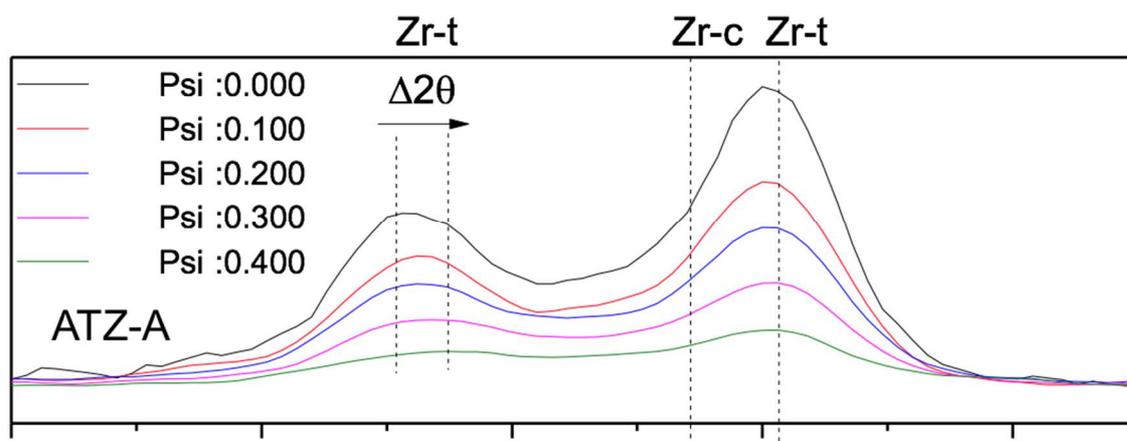


Figura 4. Espectros de DRX da amostra envelhecida para diferentes ângulos de incidência (Psi), variando de 0,000 a 0,400, onde a varredura foi realizada no 2θ variando de 90 a 100°.

Imagens de microscópio eletrônico de varredura (MEV) do sistema policristalino ATZ, antes e após o envelhecimento, são apresentadas na figura 5. Uma matriz cerâmica densa e totalmente cristalina pode ser observada para ambos os sistemas, com a presença de grãos esféricos e poucos defeitos intergranulares na superfície, que pode estar relacionada ao protocolo de processamento. Além disso, um arranjo uniforme dos grãos de alumina na matriz de 3Y-TZP pode ser observado no composto ATZ, sem a presença de aglomerados. Menor tamanho de grão pode ser observado para o ATZ não envelhecido ($0,392 \pm 0,212 \mu\text{m}$) em relação ao envelhecido ($0,566 \pm 0,219 \mu\text{m}$), o que pode estar relacionado à presença de alumina que leva a uma redução no crescimento dos grãos de zircônia e ao processo de envelhecimento, respectivamente. Os grãos de alumina apresentaram tamanhos homogêneos nas amostras do composto ATZ imediato ($0,480 \pm 0,194 \mu\text{m}$) e envelhecido ($0,523 \pm 0,203 \mu\text{m}$).

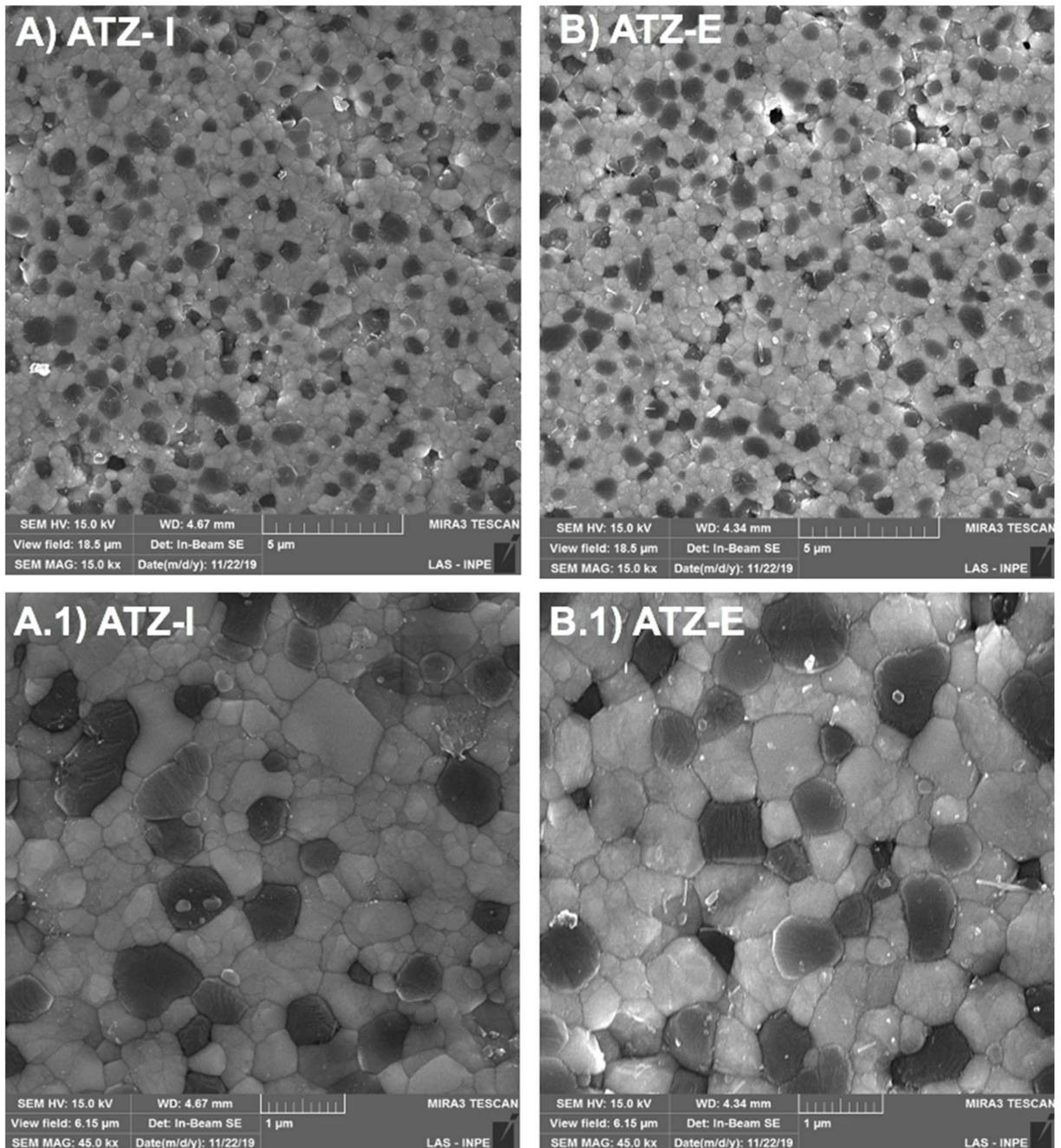


Figura 5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV) do ATZ, imediato e envelhecido, em magnificação de 15.000x (A-B) e 45.000x (A.1-B.1).

Os parâmetros ópticos em função da média e do intervalo de confiança de 95% (IC) antes e após o envelhecimento estão resumidos na tabela 1. O ATZ demonstrou uma razão de contraste significativamente mais alta ($RC, 0,99 \pm 0,002$) em relação ao seu equivalente envelhecido (ATZ: $0,96 \pm 0,023$) ($p < 0,012$). Por outro lado, o ATZ demonstrou um parâmetro de translucidez significativamente menor (TP, $0,21 \pm 0,081$) em relação ao seu equivalente envelhecido (ATZ: $1,41 \pm 0,956$) ($p < 0,018$).

Tabela 1. Os valores médios da razão de contraste (RC) e do parâmetro de translucidez (PT) com respectivos valores de intervalo de confiança (IC) de 95%. Diferentes letras indicam estatística entre materiais em diferentes condições.

		Razão de contraste (RC)	Parâmetro de translucidez (PT)
ATZ	Imediato	0.99 (0.002) A	0.210 (0.081) A
	Envelhecido	0.96 (0.023) B	1.413 (0.956) B

Letras diferentes indicam diferença estatística.

Os valores de dureza Vickers determinados por microindentação para o compósito ATZ, antes e após o envelhecimento, estão descritos na tabela 2. O envelhecimento em laboratório não influenciou os valores de dureza do compósito ATZ (imediato: 1.606 HV e envelhecido: 1.614 HV) ($p > 0.05$).

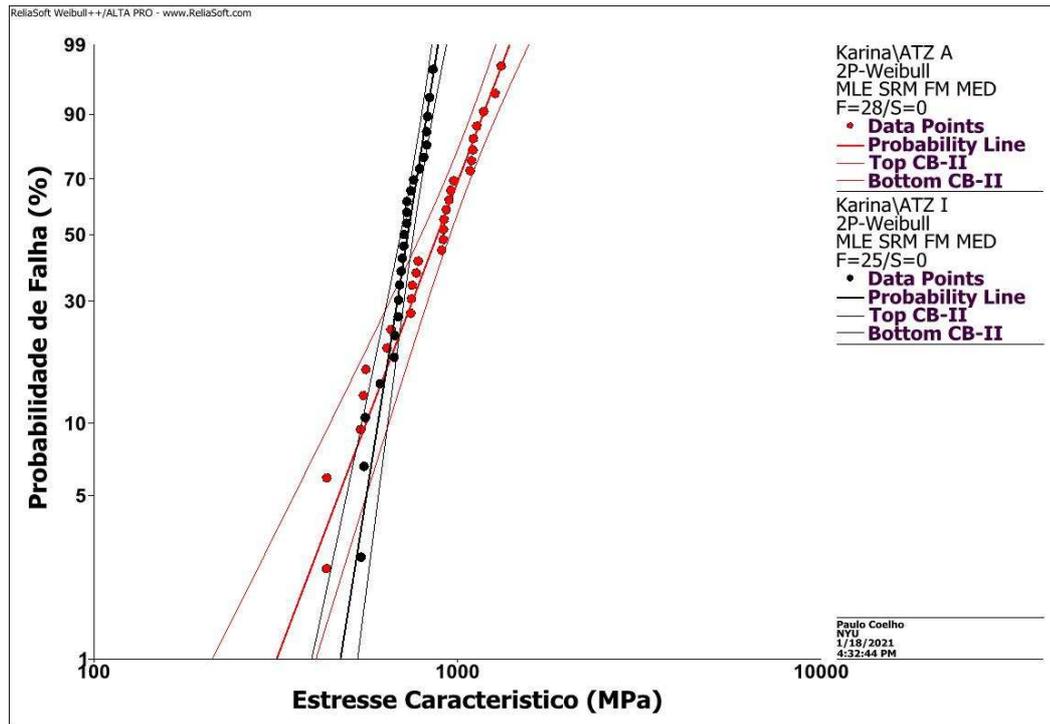
Tabela 2. Dureza Vickers (HV), módulo de Weibull (m) e estresse característico (Mpa) com intervalo de confiança de 95%.

	Dureza Vickers	Módulo de Weibull	Estresse Característico
ATZ	Imediato	1606 (1591-1621) A	9,93 (7,29-13,52) A
	Envelhecido	1614 (1635-1593) A	4,15 (3,09-5,58) B

Letras diferentes indicam diferença estatística.

As curvas de probabilidade Weibull e o gráfico de contorno do sistema cerâmico ATZ antes e após o envelhecimento estão mostrados na figura 6. ATZ apresentou diferença significativa no módulo Weibull (m) antes (ATZ: 9,93) e após o envelhecimento (ATZ: 4,15). O estresse característico do grupo ATZ após envelhecimento em autoclave (962 MPa) foi estatisticamente superior em relação aos valores obtidos após processamento (757 MPa).

AA)



AB)

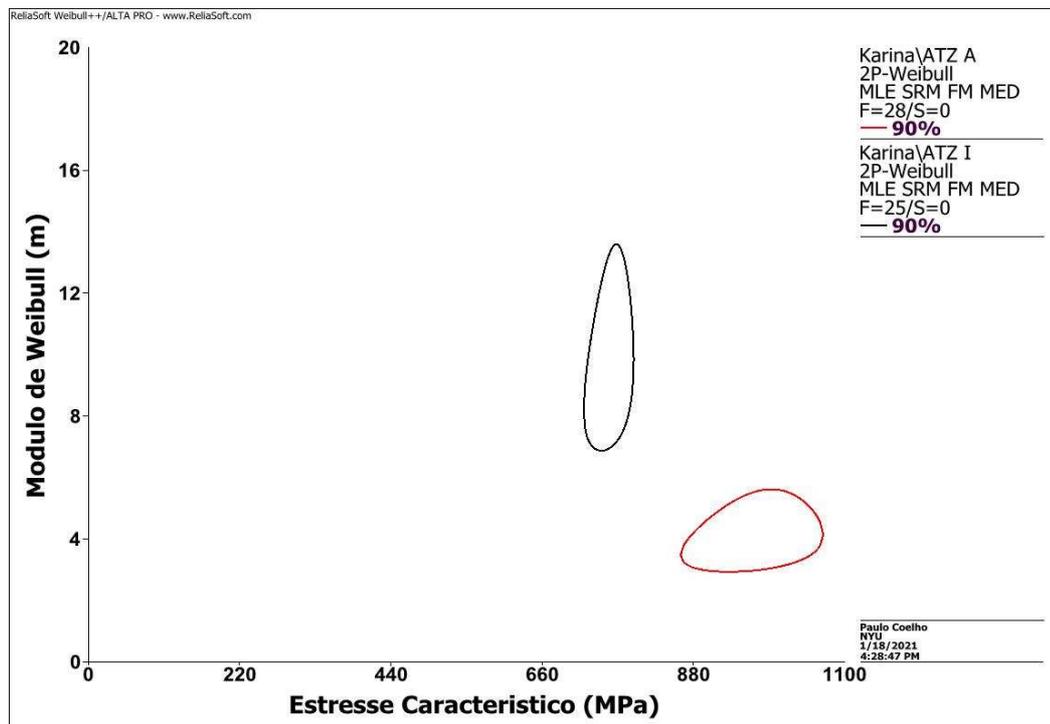


Figura 6. (A) Curvas de probabilidade Weibull, mostrando a probabilidade de falha em função do estresse característico (MPa). (B) Gráfico de contorno mostrando a relação entre o módulo de Weibull (m) e o estresse característica (MPa). A não sobreposição entre contornos indica diferença estatisticamente significativa.

A tabela 3 apresenta os resultados de probabilidade de sobrevida em missões de 100, 300 e 500 Mpa. Para uma missão de 100 MPa, que correspondem à indicação da ISO 6872:2015 para coroas unitárias, o ATZ apresentou alta confiabilidade, 100%, independente da condição testada. A 500 Mpa, o compósito ATZ manteve a probabilidade de sobrevida em aproximadamente 100%, antes e após envelhecimento. Para uma missão de 500 Mpa, o ATZ envelhecido apresentou uma redução estatisticamente significativa na confiabilidade (94%), no entanto, não houve diferença significativa em relação ao compósito imediato (98%).

Tabela 3. Confiabilidade calculada (%) com o correspondente intervalo de confiança de 95% de estresse definido de 100, 300 e 500 MPa.

		ATZ	
		Imediato	Envelhecido
100 Mpa	Limite Superior	100	100
	Confiabilidade	100 aA	100 aA
	Limite Inferior	100	100
300 Mpa	Limite Superior	100	100
	Confiabilidade	100 aA	99 aAB
	Limite Inferior	100	96
500 Mpa	Limite Superior	100	97
	Confiabilidade	98 aA	94 aB
	Limite Inferior	93	84

Letras minúsculas indicam homogeneidade estatística entre condições de envelhecimento; letras maiúsculas idênticas indicam homogeneidade estatística entre missões.

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 7). O número de fragmentos fraturados variou de dois a cinco para o sistema cerâmico policristalino ATZ. Marcas fractográficas, incluindo linhas de hackle e curvas de compressão, foram usadas para sugerir a origem da fratura, geralmente relacionada a defeitos no lado de tração originados durante o processamento e/ou envelhecimento, que se propagaram para o lado de compressão.

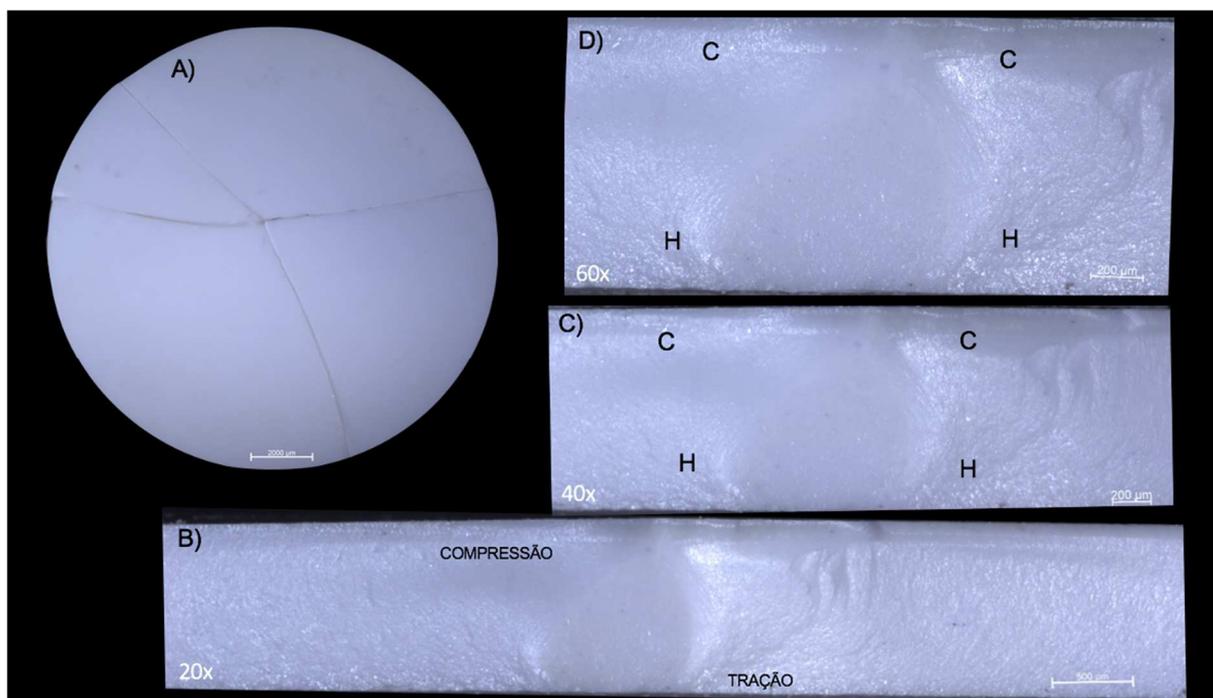


Figura 7. Imagens de Estereomicroscópio de luz polarizada de uma amostra representativa fraturada em 4 pedaços, mostrando uma visão geral (A) e imagens em maiores ampliações (B, C e E). As evidências fractográficas mostram a área sugerida como origem da fratura (asterisco) e a direção de propagação, do lado de tração para o lado de compressão. Adicionalmente, hackles (h) e curvas de compressão (c) são identificados na imagem.

6 DISCUSSÃO

6 DISCUSSÃO

O uso de materiais policristalinos, como a zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (3Y-TZP), foi introduzido como uma alternativa para tratamentos estéticos em virtude das suas propriedades mecânicas, resistência à flexão (900-1.300 MPa) e tenacidade à fratura (6-9 MPa m^{1/2}) superior em relação às cerâmicas convencionais (GUESS et al., 2013). Nunca um sistema cerâmico recebeu tanta atenção da comunidade científica e foi especialmente explorado no âmbito clínico (DENRY; KELLY, 2008a)(KELLY; DENRY, 2008). Entretanto, devido a sua alta opacidade, ela é comumente utilizada como sistema para infraestrutura, ainda que existam relatos de que a taxa de fratura da cerâmica de cobertura é maior quando comparada às próteses fixas metalocerâmicas (GUESS et al., 2011) (SAILER et al., 2015a)(PJETURSSON et al., 2017)(SAILER et al., 2016). Abordagens como modificações no material de revestimento, anatomia da infraestrutura, seleção de materiais com coeficiente de expansão térmica semelhantes e protocolos de resfriamento lento, bem como tratamentos de superfície e a eliminação de cargas incidentes nas cristas marginais tem sido pesquisadas com o intuito de aumentar a sobrevida dessas reabilitações à base de 3Y-TZP (GUESS et al., 2011) (SILVA et al., 2011) (PAULA et al., 2015),(FARDIN et al., 2016),(CHOI et al., 2012). Contudo, tais alternativas não estão completamente compreendidas e isoladamente não parecem ser capazes de sanar a frequente fratura da cerâmica de revestimento de infraestruturas de 3Y-TZP (SAILER et al., 2015b)(PJETURSSON et al., 2017)(SILVA et al., 2011).

Além das altas taxas de complicações técnicas relatadas para as reabilitações à base de sistemas 3Y-TZP (11-50% em função da extensão e do tipo de suporte da prótese) (MIURA et al., 2018)(SAILER et al., 2016) (SAILER et al., 2015b)(PJETURSSON et al., 2018)(SAILER et al., 2018a))(PIERALLI et al., 2018a), a instabilidade hidrotérmica tem gerado grande preocupação pois a transformação espontânea e contínua da fase tetragonal para monoclinica (t-m) pode comprometer a integridade da microestrutura do material, aumentando a rugosidade superficial, bem como comprometer a translucidez e a resistência do sistema, afetando o desempenho das próteses em longo prazo (KIM; KIM, 2019). Esse fenômeno é

conhecido como degradação em baixa temperatura (DBT), e foi primeiramente descrito por Kobayashi et al (1981) ((KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981).

Nesse contexto, a síntese de compósitos cerâmicos policristalinos à base de 3Y-TZP e alumina, visando aproveitar as propriedades favoráveis de ambos os materiais tem sido proposta na literatura, como sistemas de zircônia reforçada por alumina (*alumina-toughened zirconia*, ATZ) e alumina reforçada por zircônia (*zirconia-toughened alumina*, ZTA) (BEGAND; OBERBACH; GLIEN, 2006)(CHEVALIER, 2006; SEQUEIRA et al., 2017). Apesar de resultados prévios de ensaios laboratoriais terem indicado uma alta estabilidade hidrotérmica, especialmente para sistemas ZTA, e propriedades mecânicas favoráveis em relação à sistemas 3Y-TZP, inovações adicionais ainda são necessárias, especialmente para sistemas ATZ, para restringir ainda mais a transformação de fase t-m e para avaliar profundamente as propriedades físico-mecânicas pertinentes à sua aplicação na área odontológica (LOPES et al., 2019b)(LOPES et al., 2020)(BENALCÁZAR JALKH et al., 2020b)(BENALCAZAR JALKH et al., 2020). Portanto, o presente estudo teve como objetivo desenvolver um método de processamento de um compósito ATZ na proporção de 80% de 3Y-TZP e 20% de alumina e caracterizar suas propriedades ópticas e mecânicas antes e após envelhecimento hidrotérmico. O compósito ATZ experimental apresentou uma alta opacidade, porém houve um aumento significativo da translucidez após o envelhecimento, assim, a primeira hipótese nula postulada de que o protocolo de envelhecimento não afetaria as propriedades ópticas do ATZ foi rejeitada. Além disso, o compósito ATZ apresentou uma alta resistência à flexão, onde foi observado um aumento no valor de estresse característico (aumento de ~200 MPa) após o envelhecimento. Assim, a segunda hipótese nula de que o protocolo de envelhecimento não afetaria a resistência à flexão do compósito ATZ também foi rejeitada.

Primeiramente, os testes de caracterização da microestrutura e conteúdo cristalino revelaram o sucesso do método de processamento proposto, onde foi obtido um conteúdo cristalino típico de alumina pura e predominância de zircônia tetragonal, 3Y-TZP. As micrografias do ATZ indicaram o sucesso da densificação, onde uma superfície policristalina densa e poucos defeitos microestruturais puderam ser

observadas. Além disso, houve uma distribuição uniforme das partículas de alumina na matriz de 3Y-TZP, que apresentou menor tamanho de grão em relação a alumina. A diferença no tamanho do grão pode estar relacionada à presença dos cristais de alumina no compósito, a qual atua como um dopante e restringe o crescimento dos grãos de 3Y-TZP durante o processo de densificação e sinterização (KEUPER; BERTHOLD; NICKEL, 2014). Com relação ao efeito do envelhecimento laboratorial acelerado na microestrutura e conteúdo cristalino do sistema, os espectros de difração de raios X revelaram um aumento de aproximadamente 12% de conteúdo monoclinico, bem como um aumento no tamanho dos grãos de 3Y-TZP. O conteúdo predominante de 3Y-TZP, bem como a metaestabilidade da fase tetragonal torna o ATZ suscetível ao fenômeno de DBT (J. CHEVALIER, B. CALES, 1999)(KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, 1981). Ensaios laboratoriais prévios que avaliaram sistemas à base de 3Y-TZP sob condições semelhantes de envelhecimento laboratorial corroboram com os resultados obtidos no presente estudo para o sistema ATZ, onde uma transformação de fase de aproximadamente 12% foi calculada. Tal fato indica que o conteúdo de alumina (20%) do compósito não foi suficiente para limitar a interconectividade dos grãos de 3Y-TZP e a consequente transformação de fase t-m (BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a)(GUO, 2004).

Há uma relação de proporcionalidade entre os valores de dureza e as características da superfície dos sistemas cerâmicos policristalinos (SEQUEIRA et al., 2017)(BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a), como o sucesso no processo de densificação e a presença de poucos defeitos na microestrutura. Além disso, de acordo com a regra das misturas, a dureza dos compósitos ATZ tendem a aumentar proporcionalmente com o conteúdo de alumina(SEQUEIRA et al., 2017)(SARKAR et al., 2007)(BENALCÁZAR JALKH et al., 2020a). Assim, a dureza do compósito ATZ processado no presente estudo, determinada por testes de microindentação, foi de aproximadamente 1600 VH. Ensaios laboratoriais prévios têm indicado uma dureza de aproximadamente 1300 HV para sistemas 3Y-TZP, o que corrobora com o aumento nos valores obtidos para o ATZ, onde 20% do conteúdo consiste em grãos de alumina. Apesar de um maior conteúdo de fase monoclinica e um maior tamanho de grãos ser associado com uma diminuição na dureza de sistemas cerâmicos policristalinos (DE ARAÚJO-JÚNIOR et al., 2020), o envelhecimento hidrotérmico não alterou significativamente os valores de dureza do compósito ATZ. Tal fato pode estar

associado com a presença de poucos defeitos microestruturais e a conservação da densidade do material após o envelhecimento, o que também tem sido associado como fatores determinantes da dureza de sistemas policristalinos. (SEQUEIRA et al., 2017).

Na análise das propriedades ópticas, o compósito ATZ apresentou alta opacidade e capacidade de mascaramento, o que favorece a sua indicação como infraestrutura de próteses fixas, especialmente para mascaramento de substratos escurecidos, como pilares em próteses sobre implantes ou dentes tratados endodonticamente. Entretanto, o envelhecimento hidrotérmico e, conseqüentemente, o aumento do conteúdo monoclinico (12%) levou a um aumento da translucidez do compósito ATZ (aumento de 1,2 no parâmetro de translucidez- PT). Dada a transformação t-m reportada, o aumento na translucidez pode ser explicado como consequência do rearranjo da matriz policristalina e aumento no tamanho dos grãos, o que favoreceria a transmissão de luz através do material (ZHANG, 2014). Estudos *in vitro* também mostraram uma maior translucidez para os sistemas de 3Y-TZP após protocolo de envelhecimento laboratorial semelhante ao conduzido no presente trabalho (aumento de 3,3 no PT) (BENALCAZAR JALKH et al., 2020). No entanto, o aumento no PT foi 2 vezes maior para o sistema 3Y-TZP em relação ao compósito ATZ, o que indica a maior capacidade dos compósitos ATZ em manter as propriedades ópticas inalteradas frente a processos de DBT. Há avaliações prévias que indicam que o aumento na translucidez de sistemas à base de zircônia, em decorrência da DBT, poderia ser clinicamente perceptível após aproximadamente 4 anos de instalação das próteses (KIM; KIM, 2019).

Como mencionado acima, o envelhecimento hidrotérmico desencadeou uma transformação t-m semelhante ao reportado para sistemas 3Y-TZP, bem como um aumento no tamanho dos grãos de zircônia dentro do compósito ATZ. Nesses estudos, o aumento no conteúdo monoclinico como consequência da simulação de um processo de DBT levou a uma redução significativa no estresse característico da 3Y-TZP após envelhecimento. Análises microestruturais e mensurações da quantidade de tensões residuais em sistemas 3Y-TZP têm demonstrado que as alterações volumétricas decorrentes da transformação de fase t-m levam a um acúmulo de tensões compressivas residuais que limitam a propagação de trincas; porém, quando um acúmulo de tensão crítico é atingido, ocorre o colapso dos grãos

e um aumento dos defeitos, adentrando o interior do material, que, conseqüentemente, reduz a resistência à flexão do mesmo (KIM et al., 2009) (PRADO et al., 2020). Tal fato pode estar associado à redução significativa da resistência dos sistemas 3Y-TZP. No caso de sistemas ATZ, como o sistema experimental avaliado no presente estudo, a maior dureza dos grãos de alumina age como um estabilizador mecânico na matriz de 3Y-TZP, restringindo a transformação dos grãos circundantes e/ou aumentando a energia necessária para a transformação t-m acontecer (PRADO et al., 2020)(BECHER; SWAIN, 1992). Assim, apesar do conteúdo de alumina não ter impedido a transformação de fase, ele funcionou como uma barreira mecânica que gerou tensões compressivas frente as alterações micromorfológicas decorrentes da transformação t-m após o envelhecimento (PRADO et al., 2020). Estudos prévios com avaliações de cortes transversais indicam que essa transformação de fase t-m em compósitos ATZ se restringem à superfície do material, as quais são beneficiadas pela presença de tensões compressivas residuais pois, de acordo com a análise fractográfica, são as áreas que originaram a fratura. (BECHER; SWAIN, 1992) No presente estudo, o compósito ATZ apresentou um aumento significativo no estresse característico após envelhecimento, aproximadamente 200 MPa (de 757 MPa para 962 MPa).

Baseado na distribuição das falhas, o compósito ATZ demonstrou uma alta probabilidade de sobrevida para missões estimadas em 100, 300 e 500 MPa, acima de 94%. Tal estimativa é compatível com a indicação de coroas unitárias, próteses fixas anteriores e próteses fixas posteriores de até 3 elementos seguindo a indicação da ISO 6872:2015. Adicionalmente, a porcentagem de transformação t-m (aproximadamente 12%) ficou abaixo da fração especificada nas normas internacionais, ISO 13356:2008, para indicação em implantes (25%). Assim, o compósito ATZ experimental apresenta propriedades físico-mecânicas promissoras para aplicação na área biomédica, no entanto, inovações adicionais ainda são requeridas para aumentar sua estabilidade hidrotérmica.

7 CONCLUSÕES

7 CONCLUSÕES

Os testes realizados apontaram o sucesso no método de processamento do compósito à base de zircônia reforçado por alumina (ATZ) com 80% de zircônia e 20% de alumina, o qual apresentou uma microestrutura densa e partículas de alumina dispersas homoganeamente na matriz de zircônia. As propriedades físico-mecânicas do compósito ATZ suportam sua aplicabilidade no campo odontológico, sendo que os dados de propriedades ópticas e mecânicas obtidos indicam que o ATZ apresenta características favoráveis para ser utilizado como material alternativo à zircônia em infraestruturas de coroas e próteses parciais fixas (PPF) de até três elementos na região anterior e posterior, de acordo com a ISO 6872: 2015.

REFERÊNCIAS

REFERÊNCIAS

BECHER, P. F.; SWAIN, M. V. Grain-Size-Dependent Transformation Behavior in Polycrystalline Tetragonal Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 75, n. 3, p. 493–502, 1992.

BEGAND, S.; OBERBACH, T.; GLIEN, W. Tribological Behaviour of an Alumina Toughened Zirconia Ceramic for an Application in Joint Prostheses. **Key Engineering Materials**, v. 309–311, n. May, p. 1261–1264, 2006.

BENALCAZAR JALKH, E. B. et al. Aging resistant ZTA composite for dental applications: Microstructural, optical and mechanical characterization. **Dental Materials**, v. 36, n. 9, p. 1190–1200, 2020.

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**, 2020a.

BENALCÁZAR JALKH, E. B. FILE:///USERS/KARINABERGAMO/DESKTOP/1-S2. .- S. PD. 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. October 2019, 2020b.

BORCHERS, L. et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 12, p. 4547–4552, dez. 2010.

CAMPOSILVAN, E. et al. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. 879–890, 2018.

CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of zirconia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, v. 17, n. 1, p. 11–20, 1999.

CATTANI-LORENTE, M. et al. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. **Acta Biomaterialia**, v. 7, n. 2, p. 858–865, fev. 2011.

CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535–543, fev. 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, 2009a.

CHEVALIER, J. et al. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. **Biomaterials**, v. 30, n. 29, p. 5279–5282, out. 2009b.

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, abr. 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, n. 1, p. 1–32, 2007b.

CHOI, Y. S. et al. In vitro evaluation of fracture strength of zirconia restoration veneered with various ceramic materials. **Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 4, n. 3, p. 162–169, 2012.

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.

DE ARAÚJO-JÚNIOR, E. N. S. et al. Hydrothermal degradation methods affect the properties and phase transformation depth of translucent zirconia. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 112, n. July, 2020.

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

DEVILLE, S. et al. Microstructural Investigation of the Aging Behavior of (3Y-TZP)- Al_2O_3 Composites. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 88, n. 5, p. 1273–1280, maio 2005.

FABBRI, P. et al. Lifetime estimation of a zirconia–alumina composite for biomedical applications. **Dental Materials**, v. 30, n. 2, p. 138–142, fev. 2014.

FARDIN, V. P. et al. Lifetime prediction of zirconia and metal ceramic crowns loaded on marginal ridges. **Dental Materials**, v. 32, n. 12, p. 1543–1554, 2016.

FERRARI, M.; VICHI, A.; ZARONE, F. Zirconia abutments and restorations: From laboratory to clinical investigations. **Dental Materials**, v. 31, n. 3, p. e63–e76, 2015.

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

GUESS, P. C. et al. All-ceramic systems: Laboratory and clinical performance. **Dental Clinics of North America**, v. 55, n. 2, p. 333–352, 2011.

GUESS, P. C. et al. Effect of core design and veneering technique on damage and reliability of Y-TZP-supported crowns. **Dental Materials**, v. 29, n. 3, p. 307–316, 2013.

GUO, X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3988–3994, 2004.

HALLMANN, L. et al. The influence of grain size on low-temperature degradation of dental zirconia. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 100 B, n. 2, p. 447–456, 2012.

HALLMANN, L. et al. Effect of differences in coefficient of thermal expansion of veneer and Y-TZP ceramics on interface phase transformation. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 112, n. 3, p. 591–599, 2014.

HISBERGUES, M.; VENDEVILLE, S.; VENDEVILLE, P. Review zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. **Journal of Biomedical Materials Research - Part B Applied Biomaterials**, v. 88, n. 2, p. 519–529, 2009.

J. CHEVALIER, B. CALES, J. M. D. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. **J.am. Ceram.Soc.**, v. 82, n. 8, p. 2150–2154, 1999.

J. WANG, R. S. Review Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 24, n. 10, p. 3421–3440, 1989.

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.; BERTHOLD, C.; NICKEL, K. G. Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 2, p. 951–959, 2014.

KIM, H.-K.; KIM, S.-H. Effect of hydrothermal aging on the optical properties of precolored dental monolithic zirconia ceramics. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 121, n. 4, p. 676–682, abr. 2019.

KIM, H. T. et al. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. **Journal of Advanced Prosthodontics**, v. 1, n. 3, p. 113–117, 2009.

KLIMKE, J.; TRUNEC, M.; KRELL, A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: Influence of scattering caused by birefringence. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 6, p. 1850–1858, 2011.

KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. **Solid State Ionics**, v. 3, p. 489–493, 1981.

KOCJAN, A. et al. In vivo aging of zirconia dental ceramics – Part I: Biomedical grade 3Y-TZP. **Dental Materials**, dez. 2020.

KOHORST, P. et al. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. **Acta Biomaterialia**, v. 8, n. 3, p. 1213–1220, 2012.

LAWSON, S. **Environmental degradation of zirconia ceramics** *Journal of the European Ceramic Society*, 1995.

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, 2019a.

LOPES, A. C. O. et al. Microstructural, mechanical, and optical characterization of an experimental aging-resistant zirconia-toughened alumina (ZTA) composite. **Dental Materials**, v. 36, n. 12, p. e365–e374, 2020.

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.

LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. **Dental Materials**, v. 26, n. 8, p. 807–820, 2010.

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.

MIRAGAYA, L. M. et al. Effect of intra-oral aging on t→m phase transformation, microstructure, and mechanical properties of Y-TZP dental ceramics. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 72, n. 30, p. 14–21, 2017.

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.

MUNRO, R. G. **Material Properties of a Sintered alpha SiC** **Journal of Physical and Chemical Reference Data**, 1997.

NILNER, K. Five-Year Evaluation of Posterior All-Ceramic Three-Unit (In-Ceram) FPDs. n. April 2015, 2001.

NOGIWA-VALDEZ, A. A.; RAINFORTH, W. M.; STEWART, T. D. Wear and degradation on retrieved zirconia femoral heads. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 31, p. 145–151, 2014.

PAPAGEORGIU-KYRANA, K.; FASOULA, M.; KONTONASAKI, E. Translucency of Monolithic Zirconia after Hydrothermal Aging: A Review of In Vitro Studies. **Journal of Prosthodontics**, v. 29, n. 6, p. 489–500, 2020.

PAULA, V. G. et al. Slow cooling protocol improves fatigue life of zirconia crowns. **Dental Materials**, v. 31, n. 2, p. 77–87, 2015.

PEREIRA, G. K. R. et al. Effect of low-temperature aging on the mechanical behavior of ground Y-TZP. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 45, p. 183–192, 2015a.

PEZZOTTI, G. et al. 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**, v. 28, n. 6, p. 762–766, 2010.

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 partial and full-arch all-ceramic implant-supported fixed dental prostheses. A systematic review and meta-analysis. **Clinical Oral Implants Research**, v. 29, n. May, p. 224–236, 2018a.

PJETURSSON, B. E. et al. 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](S0109564115000627) (10.1016/j.den. **Dental Materials**, v. 33, n. 1, p. e48–e51, 2017.

PJETURSSON, B. E. et al. A systematic review of the survival and complication rates of zirconia-ceramic and metal-ceramic single crowns. **Clinical Oral Implants Research**, v. 29, n. January, p. 199–214, 2018.

PRADO, P. H. C. O. et al. Degradation kinetics of high-translucency dental zirconias: Mechanical properties and in-depth analysis of phase transformation. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v. 102, n. August 2019, 2020.

QUINN, J.; QUINN, G.; SUNDAR, V. Fracture toughness of veneering ceramics for fused to metal (PFM) and zirconia dental restorative materials. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**, v. 115, n. 5, p. 343, 2010.

SAILER, I. et al. 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**, v. 31, n. 6, p. 603–623, 2015a.

SAILER, I. et al. 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 (2015) 31(6) (603–623) (S0109564115000603) (10.1016/j.de. **Dental Materials**, v. 32, n. 12, p. e389–e390, 2016.

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, 2018a.

SAILER, I. et al. 10-year randomized trial (RCT) of zirconia-ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. **Journal of Dentistry**, v. 76, n. May, p. 32–39, 2018b.

SARKAR, D. et al. Influence of ZrO₂ on the thermo-mechanical response of nano-ZTA. **Ceramics International**, v. 33, n. 2, p. 255–261, mar. 2007.

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, jan. 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, dez. 2014.

SILVA, N. R. F. A. et al. Modified Y-TZP core design improves all-ceramic crown reliability. **Journal of Dental Research**, v. 90, n. 1, p. 104–108, 2011.

TANG, D. et al. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. **Ceramics International**, v. 38, n. 3, p. 2429–2436, abr. 2012.

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.

WAGNER, W. C.; CHU, T. M. Biaxial flexural strength and indentation fracture toughness of three new dental core ceramics. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 76, n. 2, p. 140–144, 1996.

YOSHIMURA, M. et al. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. **Journal of Materials Science Letters**, v. 6, n. 4, p. 465–467, 1987.

ZHANG, F. et al. Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2-3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 741–750, 2015.

ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dental Materials**, v. 30, n. 10, p. 1195–1203, 2014.

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.