



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JÚLIO DE MESQUITA FILHO"  
Campus de São José dos Campos  
Instituto de Ciência e Tecnologia

**PEDRO HENRIQUE CONDÉ OLIVEIRA PRADO**

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ZIRCÔNIAS  
ODONTOLÓGICAS COM ALTA TRANSLUCIDEZ**

2018

**PEDRO HENRIQUE CONDÉ OLIVEIRA PRADO**

**CINÉTICA DE DEGRADAÇÃO DE ZIRCÔNIAS ODONTOLÓGICAS  
COM ALTA TRANSLUCIDEZ**

Dissertação apresentada ao curso de Odontologia do Instituto de Ciência e Tecnologia, UNESP – Universidade Estadual Paulista, Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Área de Prótese Dentária.

Orientadora: Pesquisadora III Dr<sup>a</sup>. Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Dr. Tiago Moreira Bastos Campos

São José dos Campos

2018

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2018]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

Apresentação gráfica e normalização de acordo com as normas estabelecidas pelo Serviço de Normalização de Documentos da Seção Técnica de Referência e Atendimento ao Usuário e Documentação (STRAUD).

Condé Oliveira Prado, Pedro Henrique  
Cinética de degradação de zircônias odontológicas com alta translucidez /  
Pedro Henrique Condé Oliveira Prado. - São José dos Campos : [s.n.], 2018.  
92 f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em  
Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto  
de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2018.  
Orientador: Renata Marques de Melo Marinho  
Coorientador: Tiago Moreira Bastos Campos

1. Degradação. 2. Cerâmicas Odontológicas. 3. Zircônia. 4. Y-TZP. I. Marques  
de Melo Marinho, Renata, orient. II. Moreira Bastos Campos, Tiago, coorient.  
III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e  
Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio  
de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI.  
Título.

## **BANCA EXAMINADORA**

**Pesquisadora III Dr<sup>a</sup> Renata Marques de Melo Marinho**

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus São José dos Campos

**Professor Adjunto Dr. Alexandre Luiz Souto Borges**

Universidade Estadual Paulista - UNESP

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus São José dos Campos

**Professora Adjunta Dr<sup>a</sup> Eliandra de Sousa Trichês**

Universidade Federal de São Paulo - UNIFESP

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus São José dos Campos

São José dos Campos, 12 de janeiro de 2018.

## DEDICATÓRIA

*A Deus, por iluminar e dar direção no meu caminho.*

*Aos meus pais, Gevalci Oliveira Prado e Cleusa Maria Barbosa Condé Oliveira Prado, por toda a criação exemplar que foi passada a mim e que me formou a pessoa que sou hoje. Pelo apoio e auxílio em toda a minha caminhada até esse dia. Pela compreensão e votos de confiança em aceitar que seu filho trilhasse outros caminhos fora de sua cidade natal. Tudo valeu a pena. Amo vocês.*

*A minha noiva, Luciana de Faria Félix Pereira, que acompanhou minha história acadêmica desde os princípios da época de vestibulares, sempre me apoiando e aconselhando em todas as minhas decisões e planos, me dando forças sempre que mais precisava e por ser meu pilar emocional. Muito obrigado, amor. Amo você.*

*Aos meus irmãos, João Paulo Condé Oliveira Prado e Marco Aurélio Condé Oliveira Prado, que independente dos caminhos diferentes, brigas e abraços, nunca deixaram de ser meu espelho e umas das pessoas mais importantes da minha vida.*

*Aos meus avôs, Adélicia Cardoso do Prado, Nércio José de Oliveira, Neuza Henriques Barbosa Condé e Djalma de Resende Condé, que foram imenso exemplo de vida saindo de sua terra natal no interior de Minas Gerais para tentarem a vida na cidade grande.*

## AGRADECIMENTOS

*Ao Instituto de Ciência e Tecnologia - UNESP, campus de São José dos Campos na gestão do professor Estevão Kimpara, por ter sido minha casa nesses últimos 6 anos e me proporcionando essa formação de tamanha qualidade.*

*Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora, área de Prótese Dentária, coordenado pelo professor Alexandre Luiz Souto Borges, pela oportunidade de me aprofundar no conhecimento e trilhar mais essa etapa.*

*A Fundação de Amparo à Pesquisa (FAPESP) pela concessão da Bolsa de Mestrado (processo 2016/03688-1) durante meus 2 anos de curso para a realização deste trabalho.*

*A fundação CAPES, pelo auxílio financeiro concedido através de bolsa de estudo durante meus primeiros meses de curso.*

*À minha orientadora, professora Renata Marques de Melo Marinho, por me abrir o interesse pela pesquisa, por todos os ensinamentos, direcionamentos, correções de trabalhos e paciência. Muito obrigado!*

*Ao meu coorientador, Tiago Moreira Bastos Campos, por todo o amparo e companheirismo nesses 2 anos, sempre nos dando novas ideias e fazendo seu melhor para o trabalho continuar seguindo. Obrigado!*

*Ao Instituto Tecnológico de Aeronáutica (ITA), por ter fornecido espaço para realização de praticamente toda a parte prática desta dissertação.*

*Ao professor **Tarcisio José de Arruda Paes Júnior**, pela grande amizade e por ter me ensinado tanto na graduação e pós-graduação, pelos novos desafios principalmente no projeto "Dentaduras S.A." e por toda a consideração e confiança no meu trabalho. Obrigado!*

*Ao professor **Alexandre Luiz Souto Borges**, que contribuiu imensamente para a minha formação e que, com muito humor, sempre apontou sugestões ótimas e nunca poupou esforços em sanar minhas dúvidas.*

*Ao professor **Luiz Felipe Valandro**, colaborador de nossa instituição, interessado, sempre inteirado em nossos trabalhos e grande homem.*

*À professora **Ivone Regina**, que forneceu espaço para sinterizarmos nossas amostras quando mais precisamos. Muito obrigado!*

*À professora **Eliandra de Souza Trichês**, por aceitar carinhosamente nosso convite sempre que precisamos e apontar pontos importantes que enriqueceram nosso trabalho.*

*Ao professor **João Paulo Machado de Barros**, que me auxiliou com microscopias maravilhosas desta dissertação.*

*À técnica **Thais Paradella**, que me auxiliou em dezenas de horas de ensaios com toda a paciência do mundo, sempre extremamente prestativa. Obrigado!*

*Ao técnico **Marcio**, por toda a camaradagem e esforço, nunca deixando faltar nada em nosso laboratório.*

*Aos técnicos de prótese **Marco Alfredo**, "**Fernandinho**" e **Lilian Vilela**, por todo o apoio e prestação em meus trabalhos laboratoriais, conversas e ensaios musicais.*

*Aos professores de Alberto Noriyuki e Renato Nishioka, por terem me aberto as portas da disciplina de Prótese Parcial Fixa durante meu Estágio Docência.*

*Ao professor Marco Antônio Bottino, por ser pioneiro, exemplo e sempre dar o seu melhor para manter o programa nesse nível de excelência, sempre nos incentivando a sermos melhores. Tenho muito orgulho de participar dessa história.*

*Às "Renatatetes", Jaiane Bandoli, Gabriela Freitas, Nathalia Ramos, Larissa Alves, Vandenberg Diniz e Lisseth Patricia, por terem me acolhido no grupo durante esses anos e terem me acompanhado, ajudado em dúvidas, papeladas e trabalhos quando mais precisei.*

*Aos meus "irmãos" de república, Enzo, Lucas Teixeira, Felipe Kenji e Victor Carias por todas as risadas, companheirismo, convivência e jogatinas durante esses anos.*

*A todos os meus amigos e companheiros que me acompanharam durante toda a minha formação e fizeram esse caminho parecer mais fácil, em especial: Aline Lins, Aline Barcelos, Andrea Maselli, Bruna Lucatto, Dominique Toyama, Fabrício, Felipe Lucas, Fernanda Abu-Izze, Fernanda Papaiz, Gabriela Fernandes, Guilherme "Casavel" Schmitt, Hilton Riquieri, Jaqueline Lemes, João Tribst, Jean Miranda, Júlio Nogueira, Leonardo Kamezawa, Rafael Rocha, Stephany Barbizan, Victória Luswarghi e Vinícius Aneas. Muito obrigado!*



*"Tudo o que temos de decidir é o que fazer com o tempo que nos é dado."*

*J. R. R. Tolkien*

## SUMÁRIO

<b>RESUMO .....</b>	<b>15</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>16</b>
<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>17</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>21</b>
<b>2.1 Zircônia como um biomaterial.....</b>	<b>21</b>
<b>2.2 Zircônia na odontologia .....</b>	<b>22</b>
<b>2.2 O envelhecimento da cerâmica e seus efeitos.....</b>	<b>24</b>
<b>3 OBJETIVO .....</b>	<b>32</b>
<b>4 MATERIAIS E MÉTODOS.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1 Confecção das amostras.....</b>	<b>33</b>
<b>4.1.1 Envelhecimento dos corpos de prova.....</b>	<b>37</b>
<b>4.2 Análises topográficas.....</b>	<b>38</b>
<b>4.3 Aplicação do modelo de Avrami .....</b>	<b>40</b>
<b>4.4 Curva de envelhecimento.....</b>	<b>43</b>
<b>4.5 Ensaio de resistência à flexão biaxial.....</b>	<b>44</b>
<b>4.5.1 Confecção dos corpos de prova .....</b>	<b>44</b>
<b>4.5.2 Envelhecimento dos corpos de prova.....</b>	<b>45</b>
<b>4.5.3 Ensaio de resistência à flexão biaxial.....</b>	<b>47</b>
<b>4.6 Ensaio de microdureza Vickers.....</b>	<b>49</b>
<b>4.7 Análise estatística .....</b>	<b>50</b>
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1 Análise topográfica.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.1 Análise em DRX.....</b>	<b>52</b>
<b>5.1.2 Análise em MEV .....</b>	<b>56</b>
<b>5.1.3 Contagem e frequência do tamanho dos grãos .....</b>	<b>61</b>
<b>5.2 Curva de envelhecimento.....</b>	<b>62</b>
<b>5.3 Modelo de Avrami .....</b>	<b>69</b>

<b>5.4 Ensaio de flexão biaxial e análise de Weibull.....</b>	<b>73</b>
<b>5.5 Análise de microdureza Vickers .....</b>	<b>80</b>
<b>6 DISCUSSÃO .....</b>	<b>85</b>
<b>7 CONCLUSÃO .....</b>	<b>90</b>
<b>REFERÊNCIAS .....</b>	<b>91</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1</b> – Resultado da flexão de 4 pontos das zircônias estudadas. dos espécimes de zircônia .....	27
<b>Figura 2</b> – Fotomicrografias dos espécimes de zircônia .....	29
<b>Figura 3</b> – Esquema de corte dos blocos de zircônia .....	33
<b>Figura 4</b> – Ciclo de sinterização da Zircônia VITA YZ e InCoris TZI.....	35
<b>Figura 5</b> – Ciclo de sinterização da Zircônia VITA HT.....	35
<b>Figura 6</b> – Reator para degradação hidrotérmica (Laboratório de Materiais - ITA - CTA São José dos Campos).....	36
<b>Figura 7</b> – Difratorômetro de raios-X (Laboratório de Materiais - ITA - CTA São José dos Campos) .....	38
<b>Figura 8</b> – Esquema de confecção dos discos de zircônia.....	43
<b>Figura 9</b> – Demonstração do polimento das amostras.....	44
<b>Figura 10</b> – Teste de flexão biaxial em meio aquoso na máquina de ensaio Emic .....	46
<b>Figura 11</b> – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X com tubo de Cu realizado nos grupos da zircônia VITA YZ.....	51
<b>Figura 12</b> – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X com tubo de Cu realizado nos grupos da zircônia VITA HT .....	52
<b>Figura 13</b> – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X com tubo de Cu realizado nos grupos da zircônia INCORIS TZI.....	53

<b>Figura 14</b> – Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia VITA YZ .....	<b>56</b>
<b>Figura 15</b> – Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia VITA HT .....	<b>57</b>
<b>Figura 16</b> – Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia INCORIS TZI.....	<b>58</b>
<b>Figura 17</b> – MEV de área isolada da zircônia INCORIS TZI.....	<b>59</b>
<b>Figura 18</b> – Média do diâmetro dos grãos (nm) segundo a contagem realizada a partir das micrografias.....	<b>60</b>
<b>Figura 19</b> – Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia VITA YZ .....	<b>61</b>
<b>Figura 20</b> – Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia VITA HT .....	<b>62</b>
<b>Figura 21</b> – Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia INCORIS TZI.....	<b>63</b>
<b>Figura 22</b> – Representação gráfica das camadas e profundidades de penetração dos feixes com diferentes ânodos em análise de DRX .....	<b>64</b>
<b>Figura 23</b> – Comparação das médias em MPa dos valores de resistências obtidos em ensaio de flexão biaxial em meio aquoso para os grupos das zircônias YZ, HT e TZI.....	<b>72</b>
<b>Figura 24</b> – Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia VITA YZ.....	<b>75</b>

<b>Figura 25</b> – Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia VITA HT.....	<b>76</b>
<b>Figura 26</b> – Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia INCORIS TZI .....	<b>77</b>
<b>Figura 27</b> – Fotografia da área indentada da zircônia VITA YZ .....	<b>79</b>
<b>Figura 28</b> – Fotografia da área indentada da zircônia VITA HT .....	<b>80</b>
<b>Figura 29</b> – Fotografia da área indentada da zircônia INCORIS TZI.....	<b>81</b>
<b>Figura 30</b> – Comparação das médias em HV dos valores obtidos em ensaio de microdureza Vickers para os grupos das zircônias YZ, HT e TZI.....	<b>82</b>

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1</b> – Média do módulo elástico (E) e dureza (H) .....	<b>30</b>
<b>Tabela 2</b> – Divisão dos espécimes em grupos. ....	<b>34</b>
<b>Tabela 3</b> – Resolução para os casos da integral da Equação (1). G= velocidade de crescimento de um núcleo na direção do seu raio médio .....	<b>41</b>
<b>Tabela 4</b> – Divisão dos espécimes em grupos. ....	<b>45</b>
<b>Tabela 5</b> – Dados da cinética de envelhecimento da zircônia VITA YZ .....	<b>65</b>
<b>Tabela 6</b> – Dados da cinética de envelhecimento da zircônia VITA HT .....	<b>66</b>
<b>Tabela 7</b> – Dados da cinética de envelhecimento da zircônia INCORIS TZI.....	<b>66</b>
<b>Tabela 8</b> – Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo VITA YZ.....	<b>68</b>
<b>Tabela 9</b> – Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo VITA HT .....	<b>69</b>
<b>Tabela 10</b> – Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo INCORIS TZI.....	<b>70</b>
<b>Tabela 11</b> – Comparação das médias de Resistência, Resistência característica ( $\sigma_0$ ) e módulo de Weibull incluindo o intervalo de confiança (95%) dos grupos experimentais.....	<b>73</b>

*Prado, PHCOP. Cinética de degradação de zircônias odontológicas com alta translucidez [dissertação]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2018.*

## RESUMO

Com o avanço da ciência e processamento de materiais, a zircônia odontológica deixou de ser um material opaco para apresentar certa translucidez, possibilitando a confecção de peças ultrafinas. Sabe-se que a água em contato com a superfície das zircônias convencionais acarreta na transformação de fase T-M e subsequente decréscimo de resistência, mas esses efeitos nas zircônias translúcidas ainda não foram explorados. Para avaliar, mapear e caracterizar os efeitos da cinética de envelhecimento acelerado em zircônias de alta translucidez, foram cortados 39 blocos de Y-TZP (VITA YZ, VITA HT, InCoris TZI) para cada zircônia comercial, onde posteriormente foram sinterizados (1530 °C, 2h) e atribuídos a 13 grupos com 3 amostras cada: Um controle e 12 envelhecidos hidrotermicamente a 134 °C com pressão constante de 2 bars por 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 40, 60, 80, 100 e 140 horas. A análise em DRX foi utilizada para quantificar a transformação de fase da zircônia (tetragonal-monoclínica) em diferentes profundidades do material ao se trocar o ânodo do tubo irradiador (Cr, Co e Cu). Uma curva cinética de envelhecimento foi feita para cada profundidade para as 3 zircônias comerciais. Para avaliar os efeitos do envelhecimento hidrotermal nas propriedades mecânicas, 270 discos de Y-TZP foram cortados, 90 para cada tipo, sinterizados e atribuídos a 3 grupos: C-Control; E1- envelhecido até 26h e E2- envelhecido até 140 horas. Os discos foram testados em uma máquina de teste universal (EMIC). A microestrutura dos discos foi avaliada sob MEV. As curvas de cinética do envelhecimento funcionaram de forma semelhante para todas as zircônias utilizadas neste estudo, caracterizadas por uma rápida transformação de fase T-M em função do tempo e estabilização de um platô após uma média de 26 horas. As camadas superficiais apresentam concentrações mais elevadas de fase monoclínica à medida em que essa concentração diminuiu em camadas mais profundas. O envelhecimento hidrotermal através de 140h diminuiu a tenacidade da cerâmica VITA YZ em 17% ( $681,78 \pm 121,18$ ) quando comparado ao seu grupo controle ( $841,69 \pm 56,01$ ), enquanto que as zircônias de alta translucidez não mostraram diferenças estatísticas de resistência flexural após o envelhecimento. O envelhecimento hidrotermal induz a transformação da fase martensítica de fora para dentro do material e não afeta as propriedades mecânicas das cerâmicas VITA HT e INCORIS TZI, enquanto diminui a dureza do material da zircônia VITA YZ.

Palavras-chave: Degradação. Cerâmicas Odontológicas. Zircônia. Y-TZP.



*Prado, PHCOP. Degradation kinetics of high translucent dental zirconias [dissertation]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2018.*

## **ABSTRACT**

*To evaluate, map and characterize the effects of the accelerated aging kinetics of high translucency zirconias, this study was split into 2 parts: One part evaluating the superficial changes after in vitro hydrothermal aging and the second part aiming the effects of this aging on the mechanical properties of those ceramics. 117 Y-TZP (VITA YZ, VITA HT, InCoris TZI) blocks were cut, 39 for each commercial zirconia, sintered (1530 °C, 2h) and assigned to 13 groups with 3 samples each: One being a control, aging-free group, and 12 groups that were prematurely aged hydrothermally at 134 °C and constant pressure of 2 bars through 6, 10, 14, 18, 22, 26, 30, 40, 60, 80, 100 and 140 hours. XRD was used to quantify the amount of zirconia phase transformation (tetragonal-monoclinic) on different depths of the material by swapping the anode tube (Cr, Co, and Cu). An aging kinetic curve was made for each depth for the 3 commercial zirconias. To evaluate the effects of the hydrothermal aging on the mechanical properties, Y-TZP blocks were rounded to a cylindrical shape. 270 discs were cut, 90 for each kind, sintered as mentioned above and assigned to 3 groups: C-Control; E1-Aged through 26h and E2- Aged through 140h. Disks were then tested in a universal testing machine (EMIC) under a load of 1000 kg till fracture of the specimen and the surface was evaluated under SEM. The aging kinetics curves work similarly for all the YTZP used in this study, characterized by phase transformation ascendant and plateau stabilization as far as the aging goes. Superficial layers present higher concentrations of monoclinic phase as it decreases in deeper layers. Hydrothermal aging through 140h decreased VITA YZ toughness by 17% ( $681,78 \pm 121,18$ ) when compared with its control group ( $841,69 \pm 56,01$ ), while high translucency zirconias didn't show any statistical differences after aging. Hydrothermal aging does induce martensitic phase transformation from the outside-to-inside the material and doesn't affect the mechanical properties of VITA HT and INCORIS TZI ceramics, while it decreased the material toughness of VITA YZ zirconia.*

*Keywords: Degradation. Dental ceramics. Zirconia. Y-TZP.*

## 1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais biocompatíveis, que apresentem alta resistência, alta tenacidade à fratura, longevidade e que possibilitem a execução de restaurações em regiões de demanda estética, ocasionou o avanço das zircônias odontológicas, que passaram de materiais somente opacos à translúcidas.

Segundo Piconi & Maccauro (1999), a zircônia é um material polimórfico, apresentada em 3 diferentes formas cristalográficas: monoclinica (estável até cerca de 1170 °C), tetragonal (de 1170-2370 °C) e cúbica (2370 até sua temperatura de fusão de 2680 °C). Em temperatura ambiente, a zircônia é encontrada em fase monoclinica, apresentando uma maior susceptibilidade à degradação em meio bucal e propriedades mecânicas debilitadas. Para a estabilização da zircônia em sua fase tetragonal, mesmo em temperatura ambiente, foram implementados cerca de 3% de óxidos de ítrio em sua composição (Garvie et al., 1975; Piconi, Maccauro, 1999), garantindo uma alta resistência à flexão de até 1200 MPa, alta tenacidade à fratura, além de uma melhor estabilidade química do material (Larson et al., 2007; Manicone et al., 2007; Adatia et al., 2009; Kim et al., 2010). A zircônia apresenta um processo denominado transformação martensítica, um mecanismo que acarreta a mudança da fase de tetragonal para monoclinica frente às propagações de trincas, em que seus cristais aumentam de volume em até 4%, gerando um estresse de compressão, impedindo o desenvolvimento de falhas e aumentando sua tenacidade à fratura (Larson et al., 2007; Manicone et al., 2007; Kim et al., 2009).

As cerâmicas à base de zircônia (99% ZrO<sub>2</sub>) ganharam destaque ao substituir infraestruturas metálicas de coroas totais unitárias e múltiplas,

devido à alta resistência à fratura e estética mais favorável, já que não há a presença da cinta metálica (que leva ao possível escurecimento da gengiva marginal em perfis mais delgados), entretanto, para áreas com grande demanda estética, deve ser recoberta por uma cerâmica que simule as propriedades ópticas dos dentes naturais (Swain et al., 2009). As principais limitações desse sistema, denominado “*metal-free*”, estão relacionadas à incompatibilidade térmica (gerada por diferenças de coeficiente de expansão térmica e pela baixa condutividade térmica da zircônia) entre a Y-TZP (zircônia parcialmente estabilizada por óxido de ítrio) e a cerâmica de cobertura, gerando acúmulo de tensões residuais na interface cerâmica-porcelana e favorecendo o desenvolvimento de microtrincas em direção à infraestrutura, ocasionando lascamentos da porcelana (Aboushelib et al., 2007; Swain et al., 2009).

Outra indicação de uso da zircônia é quanto a confecção de coroas monolíticas e, inclusive, laminados cerâmicos anteriores. Neste caso, estão sendo utilizadas zircônias, com menor opacidade e maior capacidade de transmitância de luz, portanto, mais estéticos que a zircônia convencional. A diferença entre os dois materiais de acordo com a sua microestrutura e composição ainda não foi bem esclarecida pela literatura. Segundo Zhang e colaboradores, em 2014, a transmissão de luz na zircônia parcialmente estabilizada por ítria é facilitada pela presença de grãos menores de zircônia, com diâmetro próximo a 100 nm. Essa diferença estrutural que afeta a capacidade de transmissão de luz no material pode afetar outras propriedades mecânicas, como a dureza e sua tenacidade à fratura, que também serão avaliadas no presente estudo.

Uma preocupação que surge ao se usar a zircônia monolítica é quanto sua exposição aos fluidos bucais em baixa temperatura, que acarreta em uma degradação superficial. Kobayashi et al., em 1981, já citavam alguns problemas relacionados à degradação da zircônia

estabilizada por óxidos de ítrio, principalmente quanto a sua resistência aos vapores vindos de esterilização e aos tratamentos hidrotérmicos, revelando a grande necessidade de minimizar as limitações das cerâmicas quando expostas ao envelhecimento com temperaturas inferiores à 250 °C. Um recente estudo demonstrou que uma zircônia translúcida apresentou redução de sua resistência à flexão após envelhecimento induzido em laboratório, que, clinicamente, poderia ser traduzido em menor longevidade da restauração (Cattani-Lorente et al., 2016).

Microscopicamente a mudança da configuração superficial da zircônia, de tetragonal para monoclinica, é notada em cerâmicas tratadas com temperaturas constantes entre 100 °C e 500 °C (Sato, Shimada, 1984), quando em meio aquoso ou contato com fluidos corporais (Yoshimura et al., 1987), recebendo o nome de degradação em baixa temperatura (LTD). Com a transformação de fases ocorre o destacamento dos grãos de zircônia monoclinica, tornando a superfície mais rugosa e propensa a propagação de trincas (Lilley, 1990; Chevalier et al., 1999), além de acompanhado decréscimo de resistência mecânica (Grant et al., 2001). Chevallier (1999) cita a importância da presença do vapor de água, ou água propriamente dita, na transformação martensítica, acelerando-a quando em temperaturas entre 200 °C e 300 °C. Por isso pode-se dizer que a degradação superficial é diretamente proporcional ao tempo de exposição do material ao meio aquoso.

Atualmente, o mercado incorporou as zircônias de alta translucidez, com a proposta de apresentar resistência à flexão de aproximadamente 1200 MPa, somada à característica de manter-se translúcida após a sinterização, eliminando a necessidade de aplicação de uma cerâmica de cobertura. Por se tratar de um material novo, algumas questões ainda não foram respondidas pela literatura, sendo uma delas o comportamento dessa nova cerâmica (velocidade de envelhecimento,

resistência à flexão e rugosidade) frente ao método de envelhecimento hidrotérmico, que será o principal objetivo do presente estudo.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

Para o seguinte estudo, foi realizada uma revisão bibliográfica levantando um histórico e informações básicas das propriedades da zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) nas áreas médicas e odontológicas, bem como os impactos da degradação superficial desse material quanto às suas propriedades intrínsecas. A revisão de literatura foi dividida em tópicos para facilitar a compreensão dos estudos utilizados.

### **2.1 Zircônia como um biomaterial**

Como definição, a zircônia, assim como outras cerâmicas, são compostos inorgânicos com características não-metálicas (como a inércia química, elevada dureza e refratariedade). Na classificação criada por Valandro e Bottino, em 2008, a zircônia enquadra-se no grupo de cerâmicas odontológicas ácidosresistentes, ou seja, com uma matriz prevalentemente cristalina, e pouco ou nenhum conteúdo vítreo, o que a torna não passível de um condicionamento com HF (ácido fluorídrico).

Em 1989, uma zircônia parcialmente estabilizada com óxidos de ítrio (3Y-TZP) foi apresentada à comunidade médica por Christel e colaboradores, com a premissa de ser um material restaurador mais eficaz que a alumina (principal material de escolha em procedimentos de implantes ortopédicos da época), apresentando uma alta resistência à

flexão (1200 MPa), baixo módulo de Young (200 GPa) além de uma propriedade inédita, denominada mecanismo de tenacificação, fenômeno que induz a transformação de grãos metaestáveis de zircônia em fase tetragonal para grãos em fase monoclinica, aumentando seu diâmetro e criando uma força contrária à direção de propagação da trinca, resultando na diminuição da incidência de falhas desse material (como fraturas ou delaminações).

Podemos afirmar que a zircônia é um material biocompatível pois permite o estabelecimento de cultura celular com a ausência de alterações celulares, além de não induzir respostas inflamatórias ou reações de corpo-estranho quando inseridas em músculos ou tecido ósseo, como comprovado por Christel e colaboradores (1989) no estudo sobre a implantação de cilindros de alumina e Y-TZP em ratos, com acompanhamento de 12 semanas. Os ratos foram eutanasiados e o tecido foi avaliado, comprovando que a zircônia permaneceu estática aos tecidos adjacentes, não havendo diferenças significantes entre esse material e a alumina.

## **2.2 Zircônia na odontologia**

A utilização da zircônia vem se tornando cada vez mais indicada como material restaurador devido à sua alta dureza e tenacidade, resistência ao desgaste e à flexão, além de possuir uma grande gama de aplicações na área odontológica, principalmente como *copings* estéticos para coroas estratificadas em próteses parciais fixas, coroas monolíticas para dentes posteriores, corpos de implantes, infraestruturas ou barras

para próteses tipo Protocolo de Branemark e *abutments* (De Aza et al., 2002). Além de suas propriedades mecânicas superiores quando comparadas as outras cerâmicas, a Y-TZP possui a vantagem de apresentar uma cor primária próxima à da estrutura dental, diferentemente dos metais utilizados para finalidades restauradoras.

Zircônias convencionais possuem uma alta opacidade, restringindo sua aplicação somente para infraestruturas de próteses parciais fixas em região anterior ou posterior, seguida de uma aplicação de uma porcelana estética que possa mimetizar a cor e forma dos dentes naturais do paciente. Uma sequência de estudos clínicos (Heintze et al., 2010; Anusavice et al., 2011; Almeida et al., 2013) demonstrou uma grande taxa de insucessos, apresentadas principalmente como lascamentos e fraturas principalmente da porcelana de cobertura, incentivando um aprofundamento dos estudos correlacionando esses dois materiais, apontando que tais fenômenos estariam relacionados com a concentração de tensões residuais devido a diferença do coeficiente de expansão térmico da porcelana e cerâmica durante o resfriamento do conjunto após queima.

Para contornar os problemas de lascamentos da porcelana de cobertura, eliminando um potencial elo mais fraco, restaurações monolíticas de zircônia vêm cada vez mais sendo utilizadas, apresentando avaliações clínicas com altas taxas de sucesso para esse tipo de restauração. Indústrias e pesquisadores vem desenvolvendo uma zircônia que apresente características estéticas aceitáveis e uma resistência compatível com as cerâmicas convencionais, apresentada atualmente como as "zircônias de alta translucidez".

Alguns autores afirmam que é possível obter uma cerâmica translúcida através da diminuição do tamanho dos grãos ou adicionando certos dopantes que possam separar as ligações intergranulares ou até



mesmo modificando o método de compactação e processamento da zircônia, obtendo um material com pouco ou nenhum defeito, como por exemplo, poros ou oxigênio aprisionado na matriz (Zhang et al., 2014; Xiong et al., 2014). Zhang e colaboradores (2014) também citam a possibilidade de substituir alguns grãos de zircônia tetragonal por partículas estabilizadas em fase cúbica, embora esta seja mais frágil que sua contraparte tetragonal. Para o sistema Lava Plus (3M-ESPE), a translucidez foi obtida através da diminuição do conteúdo de alumina na matriz cerâmica, o que pode comprometer a resistência do material.

### **2.3 O envelhecimento da cerâmica e seus efeitos**

Quando exposta ao meio bucal ou líquidos em temperaturas entre 65-100 °C, a zircônia sofre um processo denominado degradação em baixa temperatura, caracterizado microscopicamente como uma mudança superficial das características granulares do material cerâmico. A presença de água em contato com a superfície da zircônia causa uma mudança espontânea de fase metaestável tetragonal para monoclinica, causando o descolamento dos grãos na camada exposta e tornando a superfície rugosa e irregular. Um estudo realizado por Chevalier e colaboradores em 1999 avaliou que essa transformação martensítica pode reduzir de forma drástica as propriedades mecânicas da cerâmica, uma vez que esses defeitos superficiais podem gerar micro e macrotrincas com potencial chance de lascamento da peça.

De acordo com Sato e Shimada, em 1984, esse processo de transformação de fase T-M está relacionado com a indução da oxidação

superficial gerada pelo contato com a água, quebrando as ligações Zr-O-Zr e formando Zr-OH. Outra hipótese, citada por Lange (1986), é o de que a água promove a formação de  $Y(OH)_3$ , desestabilizando a fórmula  $Y_2O_3$  e causando então a transformação de fase.

A literatura aponta que a susceptibilidade à degradação em baixa temperatura da zircônia parcialmente estabilizada por ítria é dependente de uma grande variedade de fatores, principalmente relacionados à temperatura e tempo de envelhecimento (Chevalier et al., 1999).

Para investigar os efeitos da degradação superficial na resistência à flexão da zircônia, bem como quantificar a mudança de fase e microestrutura, em 2009, Kim e colaboradores utilizaram barras de zircônia VITA In-Ceram YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Säckingen, Alemanha), ao qual foram envelhecidas por imersão em água deionizada através de um tratamento térmico em autoclave em diferentes temperaturas (75, 100, 125, 150, 175 e 200 °C) durante 10 horas. Para os testes mecânicos, os espécimes foram ensaiados em teste de flexão de 4 pontos em uma máquina de ensaio universal. Para os ensaios de caracterização estrutural e topográfica, foram realizadas análises em DR-X e MEV. Os resultados de flexão foram submetidos à análise de variância de 1 fator, com  $p=0,05$ . Os resultados demonstraram que temperaturas acima de 150 °C causaram uma queda da resistência do material de aproximadamente 100 MPa quando comparados ao material não autoclavado, que agiram como grupo controle. A fase monoclinica passou a ser evidente a partir de temperaturas de envelhecimento maiores que 100 °C e a fração de fase monoclinica cresceu à medida que a temperatura aumentava. Um ponto importante do trabalho está apontado que o envelhecimento em temperaturas menores que 125 °C durante 10 horas causou um aumento da resistência à flexão do material (1.161 MPa), concluindo que o envelhecimento hidrotérmico pode produzir

efeitos positivos e negativos na zircônia dependendo da temperatura aplicada.

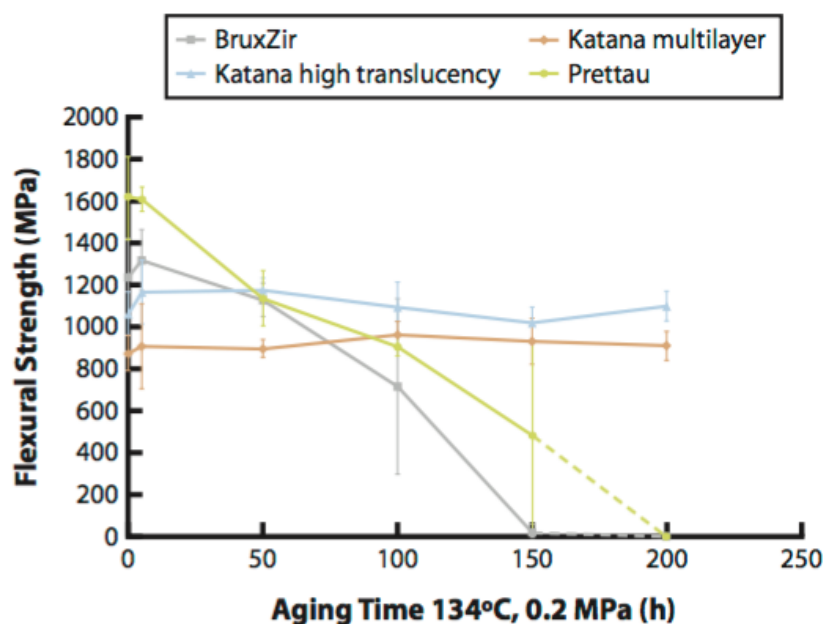
Piconi e colaboradores realizaram um estudo semelhante em 1998, onde buscaram avaliar a estabilidade e resistência da zircônia após o envelhecimento hidrotérmico através da confecção barras de Y-TZP, posteriormente sendo envelhecidas em solução salina em temperatura constante de 37 °C com a variante tempo (500, 1000, 1500, 4944 e 8850 horas). Após o envelhecimento, as barras foram ensaiadas em teste de flexão de 4 pontos dentro de uma solução salina. Também foi realizado o cálculo do módulo de Weibull com o objetivo de avaliar a confiabilidade do material após o envelhecimento. Após o período de teste não houve uma diminuição da resistência do material, mantendo-se em uma média de 980 MPa. Nenhum módulo de Weibull obteve valor menor que 10, demonstrando ser um material com um bom grau de confiabilidade estrutural independente do tempo de ensaio das barras.

Em um estudo recente realizado por Flinn e colaboradores (2017), foi avaliada a influência do envelhecimento de barras de zircônias de alta translucidez sob a resistência à flexão desse material. Foram confeccionadas 120 barras, de dimensões de 22x3x0,2 mm, através de usinagem de blocos pré-sinterizados de 4 tipos os diferentes de zircônia, incluindo Katana ML (Kuraray Noritake Dental Inc), Katana HT13 (Kuraray Noritake Dental Inc), Prettau (Zirkonzahn), e BruxZir (Glidewell Laboratories), totalizando 30 barras para cada tipo. Para o envelhecimento dos espécimes, foi estipulado diferentes tempos de tratamento, sendo eles 5, 50, 100, 150 e 200 horas (n=5) sob efeito de vapor de vapor de água à 134 °C e 0,2 MPa, também foi determinado um grupo controle, isento de qualquer tratamento. As barras foram testadas por flexão de 4 pontos e as superfícies fraturadas foram analisadas em MEV. Análises de DRX foram realizadas para verificação e

monitoramento das mudanças de fase T-M, relacionando-as com os tempos de envelhecimento.

Como resultado, foi observado que o envelhecimento resultou em uma degradação superficial dos espécimes, bem como aumentou da fração de fase monoclinica das zircônias. Os efeitos do envelhecimento sobre a resistência à flexão de 4 pontos das barras estão ilustrados no gráfico abaixo (Figura 1), onde é possível concluir que houve uma queda expressiva da resistência das zircônias BruxZir e Prettau com o aumento das horas de tratamento, ao mesmo passo em que as zircônias Katana HT13 e Katana multilayer não apresentaram mudanças significantes.

Figura 1 – Resultado da flexão de 4 pontos das zircônias estudadas.



Legenda: Relação dos resultados de Resistência à Flexão (em MPa) com o tempo de envelhecimento dos espécimes.

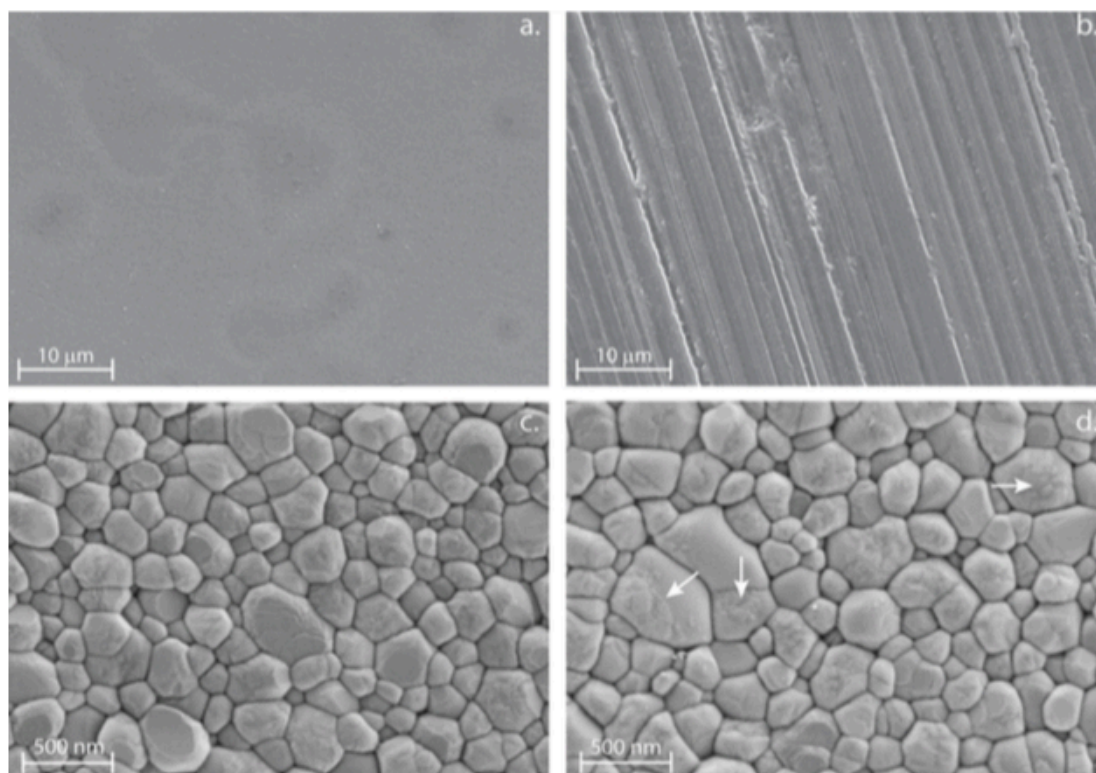
Fonte: Flinn et al., 2017; Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations.

Com a maior demanda científica por estudos com relevância clínica da degradação à baixa temperatura, Cattani-Lorente e colaboradores apresentaram em 2016 seu estudo em que envelheceram hidrotermicamente por 2 anos espécimes de zircônia com alta translucidez em temperatura de 37 °C, comparando-os com grupos envelhecidos precocemente em autoclave. O ensaio contou com 30 espécimes sinterizados (10x10x4 mm) de uma Y-TZP translúcida (Lava Plus, 3M-ESPE, Seefeld, Alemanha), pré-caracterizados quimicamente por espectroscopia fluorescente de Raios-X (Advant XP, Thermo Fischer Scientific, USA). Os espécimes foram polidos e divididos então em 2 grupos de 15 espécimes cada, um não foi mais alterado, enquanto o outro foi desgastado com um disco de diamante para simular ajustes oclusais em ambiente intraoral. Todas as barras foram limpas em cuba ultrassônica com etanol por 10 minutos. Dos 15 espécimes de cada grupo, 12 foram aleatoriamente selecionados para envelhecimento em diferentes temperaturas e pressão em autoclave (100 °C/0.3 bar, 100 °C /0.8 bar, 120 °C/1.2 bar e 134 °C/2 bar), enquanto 3 foram armazenados em água por 2 anos à 37 °C. A mudança superficial de fase T-M foi medida utilizando a DRX, além disso, foi realizada uma análise topográfica por MEV, bem como uma caracterização mecânica da superfície através da nanoindentação (CSM Instruments, Suíça), com carga de 300 mN aplicada em taxa constante de 0.05 s, possibilitando a obtenção dos dados de dureza e módulo elástico dos espécimes testados.

Como previsto, os espécimes não envelhecidos não apresentaram mudanças de fase T-M. Nas fotomicrografias abaixo (Figura 2), é possível analisar as superfícies da zircônia polida (a) e desgastada (b), bem como uma visão magnificada dos grãos de zircônia sem tratamento (c) e uma visão magnificada de uma zircônia envelhecida pelo método

hidrotérmico (d), demonstrando a mudança da morfologia dos grãos, indicando a mudança de fase.

Figura 2 - Fotomicrografias dos espécimes de zircônia.



Legenda: a. Zircônia polida; b. Zircônia desgastada por disco de diamante; c. Imagem magnificada dos grãos da zircônia não envelhecida; d. Imagem magnificada dos grãos da zircônia envelhecida, demonstrando alteração morfológica indicada nas setas.

Fonte: Cattani-Lorente et al., 2016; Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: A comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging

Quanto às propriedades mecânicas da superfície da zircônia, foi concluído que o envelhecimento hidrotérmico de degradação acelerado afetou na resposta penetração da ponta de carga, apresentando maior penetração quanto mais envelhecida. A profundidade variou entre 1 e 1,4  $\mu\text{m}$ , equivalente à penetração dos feixes de Raios-X do difratômetro. Os resultados estão listados na tabela 1.

Tabela 1 - Média do módulo elástico (E) e dureza (H).

		Initial	37 °C-2y	134 °C-100 h
E (GPa)	P	222 ± 8 <sup>a</sup>	198 ± 5 <sup>b</sup>	143 ± 7 <sup>c</sup>
	G	265 ± 6 <sup>a#</sup>	129 ± 7 <sup>b#</sup>	119 ± 5 <sup>c#</sup>
H (GPa)	P	15.9 ± 0.5 <sup>a</sup>	14.4 ± 0.3 <sup>b</sup>	11.0 ± 1.0 <sup>c</sup>
	G	17.6 ± 0.6 <sup>a#</sup>	14.4 ± 0.6 <sup>b</sup>	10 ± 1 <sup>c</sup>

Legenda: Resultado dos testes por nanoindentação antes e após a degradação hidrotérmica a 134 °C após 100 horas e por temperatura de 37 °C durante 2 anos.

Fonte: Cattani-Lorente et al., 2016; hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: A comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging

Podemos observar uma queda significativa do módulo elástico e dureza dos espécimes polidos e desgastados antes e após o envelhecimento à 134 °C durante 100 horas e envelhecidos por 2 anos, independente do mecanismo de tratamento de superfície. Uma importante conclusão do estudo, citado por Cattani, é que o desgaste superficial com disco diamantado foi benéfico para aumentar a resistência ao envelhecimento hidrotérmico da zircônia, mas clinicamente, uma restauração com a presença de defeitos superficiais pode significar um maior desgaste da superfície do dente antagonista. Podemos verificar também que a fração monoclinica dos espécimes envelhecidos por 37 °C durante 2 anos foi compatível a dos espécimes envelhecidos precocemente, destacando que a Y-TZP Lava Plus (3M-ESPE) foi mais susceptível à degradação quando exposta ao vapor de água a 134 °C. A degradação hidrotérmica, independente da temperatura, diminui a dureza e o módulo elástico das cerâmicas, embora não influencie diretamente ou tenha impactos negativos na resistência desse material.

### 3 OBJETIVO

O objetivo do estudo é comparar, *in vitro*, as propriedades e características superficiais das cerâmicas VITA YZ, VITA HT e INCORIS TZI frente ao envelhecimento hidrotérmico em baixa temperatura (134 °C) em diferentes tempos de ensaio, bem como avaliar a influência do método de envelhecimento na resistência à flexão biaxial em meio aquoso das três cerâmicas utilizadas.

As hipóteses são as seguintes:

- O envelhecimento hidrotérmico levará à transformação martensítica das zircônias de alta translucidez;
- Haverá diferenças na quantidade de fase monoclinica do espécime em sua superfície quando comparado com porções mais profundas;
- O envelhecimento hidrotérmico levará à redução da resistência à flexão das zircônias de alta translucidez igualmente a sua contraparte convencional.

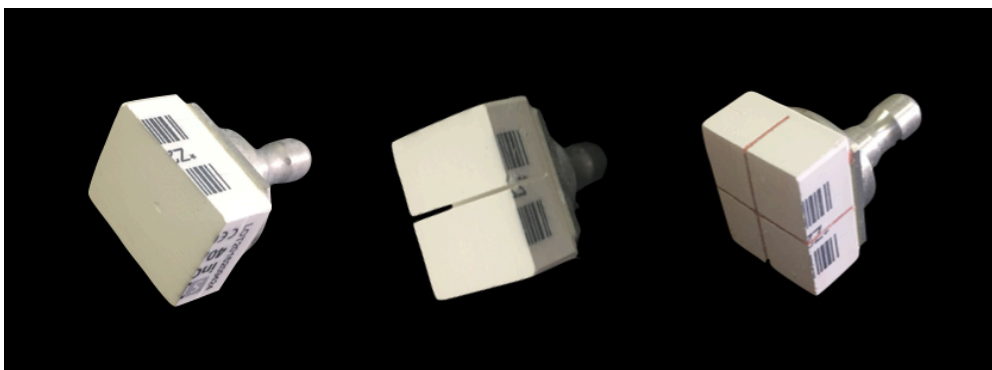


## 4 MATERIAIS E MÉTODOS

### 4.1 Confeção das amostras

Para a realização do estudo, blocos de cerâmica parcialmente estabilizadas por óxido de Ítrio (Y-TZP) VITA HT, VITA YZ (Vita Zahnfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) e INCORIS TZI (Dentsply Sirona, EUA-Alemanha) foram seccionados, sob irrigação, em dois sentidos com disco de corte diamantado Extec (Extec Corp., Enfield, CT, USA) em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – IL, EUA), de forma a separar o bloco em 4 quadrantes com áreas semelhantes (Figura 3). Para diminuir a tensão durante o corte, evitando assim lascamentos e indução de defeitos, a massa densa de uma silicone de adição foi manipulada e pressionada entre as fendas feitas pelos cortes prévios a fim de preenchê-los. O conjunto foi então novamente levado à cortadeira de precisão, sendo calibrado para cortes de espessura de 1,5 mm, confeccionando 4 corpos de prova a cada secção. As amostras foram regularizadas e polidas individualmente com um protocolo sequencial de lixas de SiC (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil) de granulação decrescente de #400, #600, #800 e #1200 em máquina politriz (Arotec Ind. e Com. Ltda, Cotia, SP, Brasil).

Figura 3 - Esquema de corte dos blocos de zircônia.



Legenda: Blocos de zircônia utilizados no estudo antes, após o primeiro sentido de secção e segundo sentido de secção.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Foram obtidos 39 corpos de prova de cada tipo de cerâmica VITA HT, VITA YZ e INCORIS TZI totalizando 117 amostras. Os corpos de prova foram divididos em 13 grupos com 3 espécimes cada, sendo um deles o grupo controle e os outros referentes a diferentes tempos de envelhecimento (em um intervalo entre 6 horas e 140 horas). A distribuição dos espécimes em grupos está listado na Tabela 2:

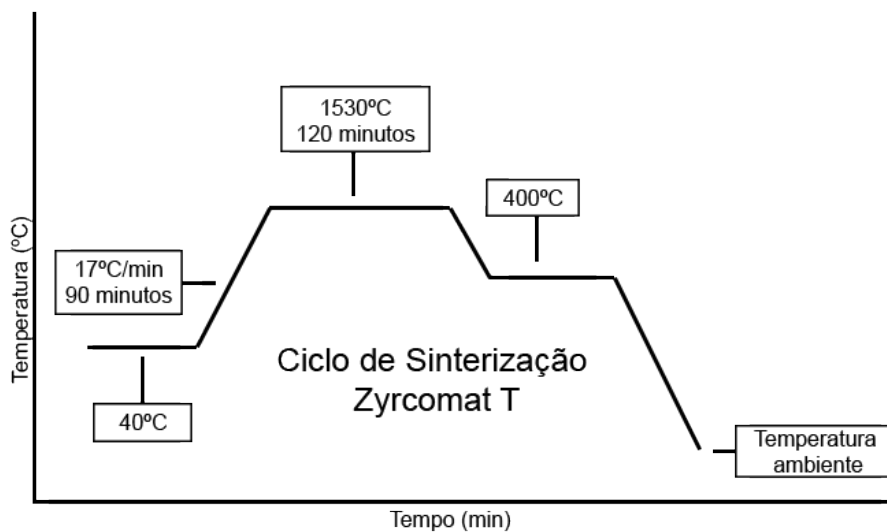
Tabela 2 - Divisão dos espécimes em grupos.

<b>VITA YZ (n=39)</b>	<b>VITA HT (n=39)</b>	<b>INCORIS TZI (n=39)</b>
YZC (n=3) Sem envelhecimento	HTC (n=3) Sem envelhecimento	TZC (n=3) Sem envelhecimento
YZ6 (n=3) Envelhecido por 6 horas	HT6 (n=3) Envelhecido por 6 horas	TZ6 (n=3) Envelhecido por 6 horas
YZ10 (n=3) Envelhecido por 10 horas	HT10 (n=3) Envelhecido por 10 horas	TZ10 (n=3) Envelhecido por 10 horas
YZ14 (n=3) Envelhecido por 14 horas	HT14 (n=3) Envelhecido por 14 horas	TZ14 (n=3) Envelhecido por 14 horas
YZ18 (n=3) Envelhecido por 18 horas	HT18 (n=3) Envelhecido por 18 horas	TZ18 (n=3) Envelhecido por 18 horas
YZ22 (n=3) Envelhecido por 22 horas	HT22 (n=3) Envelhecido por 22 horas	TZ22 (n=3) Envelhecido por 22 horas
YZ26 (n=3) Envelhecido por 26 horas	HT26 (n=3) Envelhecido por 26 horas	TZ26 (n=3) Envelhecido por 26 horas
YZ30 (n=3) Envelhecido por 30 horas	HT30 (n=3) Envelhecido por 30 horas	TZ30 (n=3) Envelhecido por 30 horas
YZ40 (n=3) Envelhecido por 40 horas	HT40 (n=3) Envelhecido por 40 horas	TZ40 (n=3) Envelhecido por 40 horas
YZ60 (n=3) Envelhecido por 60 horas	HT60 (n=3) Envelhecido por 60 horas	TZ60 (n=3) Envelhecido por 60 horas
YZ80 (n=3) Envelhecido por 80 horas	HT80 (n=3) Envelhecido por 80 horas	TZ80 (n=3) Envelhecido por 80 horas
YZ100 (n=3) Envelhecido por 100 horas	HT100 (n=3) Envelhecido por 100 horas	TZ100 (n=3) Envelhecido por 100 horas
YZ140 (n=3) Envelhecido por 140 horas	HT140 (n=3) Envelhecido por 140 horas	TZ140 (n=3) Envelhecido por 140 horas

Fonte: Elaborado pelo autor.

Previamente à sinterização, os espécimes foram lavados em banho ultrassônico, imersos em álcool isopropílico, durante 15 minutos. A sinterização da cerâmica VITA YZ e INCORIS TZI foi realizada em forno específico (Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha), respeitando o ciclo de queima recomendado pelo fabricante, sob temperatura de 1530 °C por 120 minutos. O esquema de sinterização para as cerâmicas VITA YZ e INCORIS TZI encontra-se encontra-se na Figura 4.

Figura 4 - Ciclo de sinterização da Zircônia VITA YZ e InCoris TZI.

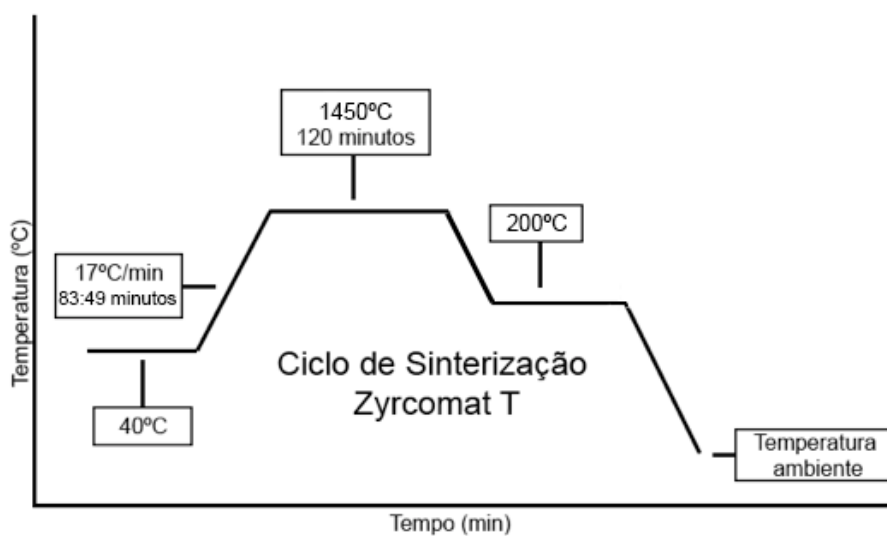


Legenda: Ciclo de Sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor

Já o ciclo de sinterização da cerâmica Vita HT obedeceu ao esquema a seguir (Figura 5):

Figura 5 - Ciclo de sinterização da Zircônia VITA HT.



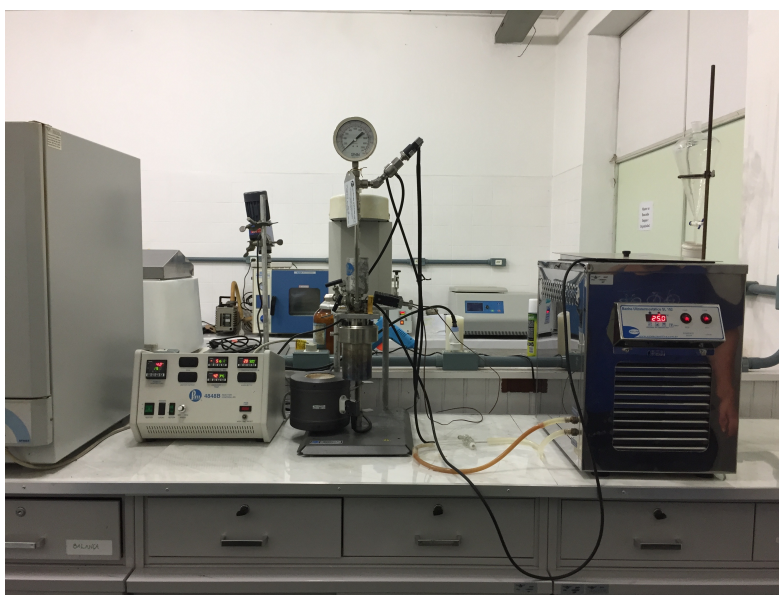
Legenda: Ciclo de Sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor

### 4.1.1 Envelhecimento dos corpos de prova

O envelhecimento das amostras foi realizado por imersão dos espécimes sinterizados em água deionizada em um reator hidrotérmico (Figura 6) a 134 °C e pressão constante de 2 bars (Parr Instrument, modelo 4566, Illinois, EUA, Instituto de Tecnologia Aeronáutica, São José dos Campos, Brasil), respeitando os diferentes tempos de envelhecimento pré-estabelecidos (Tabela 2). Os grupos controles não receberam qualquer tipo de tratamento.

Figura 6 - Reator para degradação hidrotérmica ( ITA - CTA São José dos Campos).



Fonte: Elaborada pelo autor

## 4.2 Análise topográfica

Para a caracterização topográfica dos espécimes, foi realizado o ensaio em MEV de uma amostra selecionada aleatoriamente de cada um dos grupos dos três tipos de cerâmica empregados no estudo para caracterização e quantificação dos grãos da matriz cristalina e a transformação superficial sofrida pelo desgaste hidrotérmico.

Foi utilizada a análise de difração de raios-X (Modelo X'pert Powder, PANalytical, Holanda), irradiando a superfície da cerâmica (em 3 profundidades diferentes) com feixe de raios-X, monocromático, de Cr-K $\alpha$ , Co-K $\alpha$  e Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA, com varredura entre 20° a 70°, passo angular de 0.02° e tempo de integração de 30 segundos para a determinação da porcentagem da transformação de fase tetragonal para monoclínica da zircônia induzida pelo envelhecimento hidrotérmico (Figura 7).

Figura 7 - Difratorômetro de raios-X.



Fonte: Elaborada pelo autor

Para quantificar a fração da zircônia monoclinica das amostras analisadas em DRX foram utilizadas as intensidades dos picos em (111) monoclinica, (101) tetragonal e (-111) monoclinica. A intensidade dos picos foi obtida após a subtração da linha de base para diminuir a influência do equipamento na medida, uma vez que a linha de base pode mudar de um equipamento para outro. Após a obtenção dos dados, estes foram enviados para uma unidade computadorizada e analisados por meio de gráficos.

O cálculo da quantificação da fração monoclinica das amostras foi realizado conforme a equação de Garvie e Nicholson (A) para os diferentes tempos de envelhecimento baseando-se na intensidade dos

picos em 42°, 45° e 47° (para o tubo de cromo); 32°, 35° e 36° (para o tubo de cobalto) ou 28°, 30° e 31° (para o tubo de cobre) apresentados no DRX:

$$X_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (\text{A})$$

Onde segundo o padrão do tubo de cobre, temos:

$X_m$  = Fração monoclinica

$I_{m(-111)} \approx 47^\circ, 36^\circ$  ou  $31^\circ$  = Intensidade do pico da  $ZrO_2$  monoclinica

$I_{m(111)} \approx 42^\circ, 32^\circ$  ou  $28^\circ$  = Intensidade do pico da  $ZrO_2$  monoclinica

$I_{t(101)} \approx 45^\circ, 35^\circ$  ou  $30^\circ$  = Intensidade do pico da  $ZrO_2$  tetragonal

### 4.3 Aplicação do modelo de Avrami

Através do modelo de cristalização proposto por Avrami (1939), é possível obter dados do processo de cristalização da fase monoclinica da zircônia, tais como: velocidade de crescimento (instantânea ou progressiva), tipo de nucleação do processo e tipos do formato do grão (linear ou agulha, placa ou poliedro).



O modelo matemático de Avrami assume que a nova fase se forma a partir de grãos indutores já pré-existentes na fase antiga, as quais podem ser basicamente partículas que não pertencem ao sistema, pequenas moléculas ou cristais da nova fase ou arranjos transitórios de partículas semelhantes à fase a ser formada. Esses grãos indutores se transformarão em núcleos, os quais aumentarão de tamanho gradativamente gerando a nova fase. Assume-se que a quantidade de semente inicial ( $N_0$ ) é fixa e estão distribuídas aleatoriamente no interior da fase antiga. O volume da nova fase é determinado pela resolução da integral apresentada na Equação (B).

$$V = \int_0^t v(t, z) N(z) dz \quad (B)$$

Onde  $N(z)$  significa a quantidade de sementes existentes no instante  $z$  e  $v(t, z)$  significa o volume ocupado pelo núcleo no dado instante. De forma geral, o volume ocupado por um único núcleo que cresce nas três dimensões pode ser descrito pela Equação (C).

$$v(t, z) = \sigma r^3(t, z) \quad (C)$$

Onde  $\sigma$  representa o fator de forma de crescimento da semente.

Para resolver a integral da Equação (B), é preciso considerar a probabilidade ( $n$ ) de uma semente se transformar em um núcleo (a qual assume-se que pode ser grande ou pequena) e qual o tipo de crescimento da semente (uma, duas ou três dimensões). Desta forma, haverá 6 equações para a resolução da Equação (B). As seis resoluções da Equação (B) estão apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 - Resolução para os casos da integral da Equação (B).  $G$  = velocidade de crescimento de um núcleo na direção do seu raio médio.

Probabilidade n	Tipo de crescimento	Resolução da integral (3.2)
Pequena	3 dimensões (poliédro)	$V = 1 - \exp(-oG^3 N_0 nt^4) / 4$
Grande	3 dimensões (poliédro)	$V = 1 - \exp(-oG^3 N_0 nt^3)$
Pequena	2 dimensões (placa)	$V = 1 - \exp(-o'G^3 N_0 nt^3) / 3$
Grande	2 dimensões (placa)	$V = 1 - \exp(-o'G^3 N_0 nt^2)$
Pequena	1 dimensão (linear ou agulha)	$V = 1 - \exp(-o''G^3 N_0 nt^2) / 2$
Grande	1 dimensão (linear ou agulha)	$V = 1 - \exp(-o''G^3 N_0 nt)$

Fonte: Avrami et al., 1939; Kinetics of Phase Change

As equações apresentadas na Tabela 3 podem ser resumidas pela Equação (D).

$$v = 1 - \exp(-Kr^n) \quad (D)$$

Onde  $K$  e  $n$  são constantes que se adequam a expressão geral da cinética de mudança de fase. A expressão representada pela Equação (D) é uma sigmóide, em que indica que o sistema passa por 3 fases. Inicialmente tem-se tempo de incubação – fase de baixa velocidade de crescimento dos cristais. A seguir, ocorre rápido crescimento dos cristais, onde os núcleos podem crescer livremente e, no fim do processo, a velocidade diminui novamente, devido ao impedimento estérico de um núcleo em contato com outro.

O parâmetro de Avrami  $n$  presente na Equação (B) pode ser usado para indicar a forma e dimensão do crescimento do cristal. Para  $n = 1$ , tem-se um crescimento em uma dimensão, sendo na forma linear ou agulha. Para  $n = 2$ , o crescimento se dá em duas dimensões, na forma de placas e; para  $n = 3$ , o crescimento torna-se em 3 dimensões.

#### **4.4 Curva de envelhecimento**

Com os dados obtidos pela análise de DRX e processados através da equação de Garvie e Nicholson descrita no item 4.2, foi obtida uma média das medições realizadas nas 3 amostras de cada grupo para cada tipo de zircônia. Cada valor obtido constituiu um ponto em uma curva de envelhecimento levantada, cujo propósito foi ilustrar a quantidade de mudança em % de fase monoclinica nas amostras com relação ao tempo de envelhecimento utilizado.

#### **4.5 Ensaio de resistência à flexão biaxial**

##### **4.5.1 Confeção das amostras**

Os blocos de zircônia pré-sinterizados VITA HT, VITA YZ (VITA Zanhfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) e INCORIS TZI (Dentsply

Sirona, EUA-Alemanha) foram arredondados através de desgastes laterais até a forma cilíndrica (diâmetro de 15 mm), e seccionados em discos com 1,5 mm de espessura, com disco de corte diamantado Extec (Extec Corp., Enfield, CT, EUA) em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – Illinois, EUA). Os discos foram regularizados e polidos segundo o mesmo método descrito no item 4.1, limpos em banho ultrassônico, imersos em álcool isopropílico durante 15 minutos, e posteriormente sinterizados pelo tempo e temperatura recomendados pelo fabricante. As etapas de confecção estão ilustradas na Figura 8 e 9.

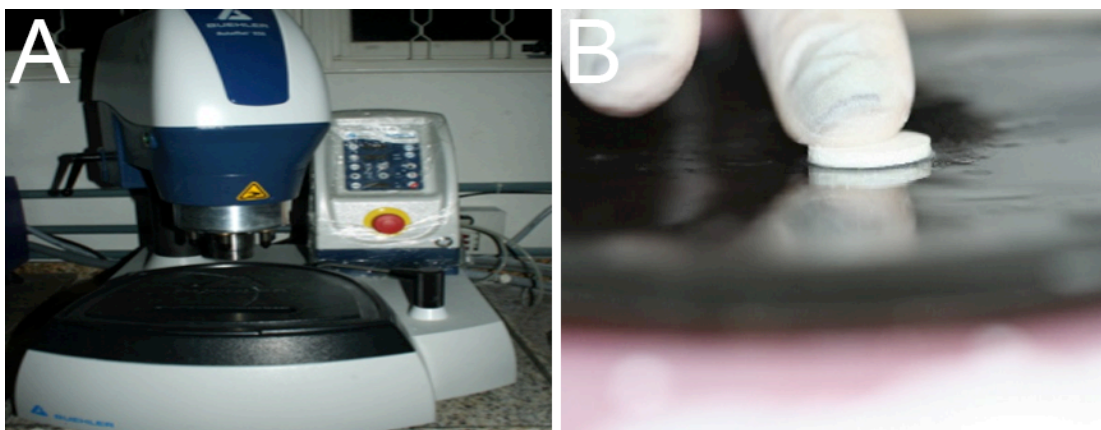
Figura 8 – Esquema de confecção dos discos de zircônia



Legenda: A) Blocos de zircônia arredondados, B) Corte com disco diamantado, C) Aparência dos discos após o corte.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 9 – Demonstração do polimento das amostras.



Legenda: A) Máquina politriz utilizada para o polimento dos discos, B) Disco sendo polido em lixa de SiC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

#### 4.5.2 Envelhecimento das amostras

As amostras foram distribuídas aleatoriamente em 3 grupos de 30 discos de Y-TZP cada, totalizando 270 discos, 90 para cada um dos três tipos de zircônia, YZ, HT e TZI. O critério para a divisão dos grupos seguiu da seguinte forma (Tabela 4):

Tabela 4 - Divisão dos espécimes em grupos.

**GRUPOS PARA ENVELHECIMENTO (N=270)**

<b>MATERIAIS</b>			
<b>TRATAMENTOS</b>	<b>VITA YZ</b> (n=90)	<b>VITA HT</b> (n=90)	<b>INCORIS</b> TZI (n=90)
<b>Controle</b> Sem envelhecimento	<b>YZControle</b> (n=30)	<b>HTControle</b> (n=30)	<b>TZControle</b> (n=30)
<b>E1</b> Espécime a ser envelhecido pelo tempo inicial de saturação dado pelo tubo de Cr na análise de DRX	<b>YZE1</b> (n=30)	<b>HTE1</b> (n=30)	<b>TZE1</b> (n=30)
<b>E2</b> Espécime a ser envelhecido pelo tempo máximo da análise de DRX	<b>YZE2</b> (n=30)	<b>HTE2</b> (n=30)	<b>TZE2</b> (n=30)

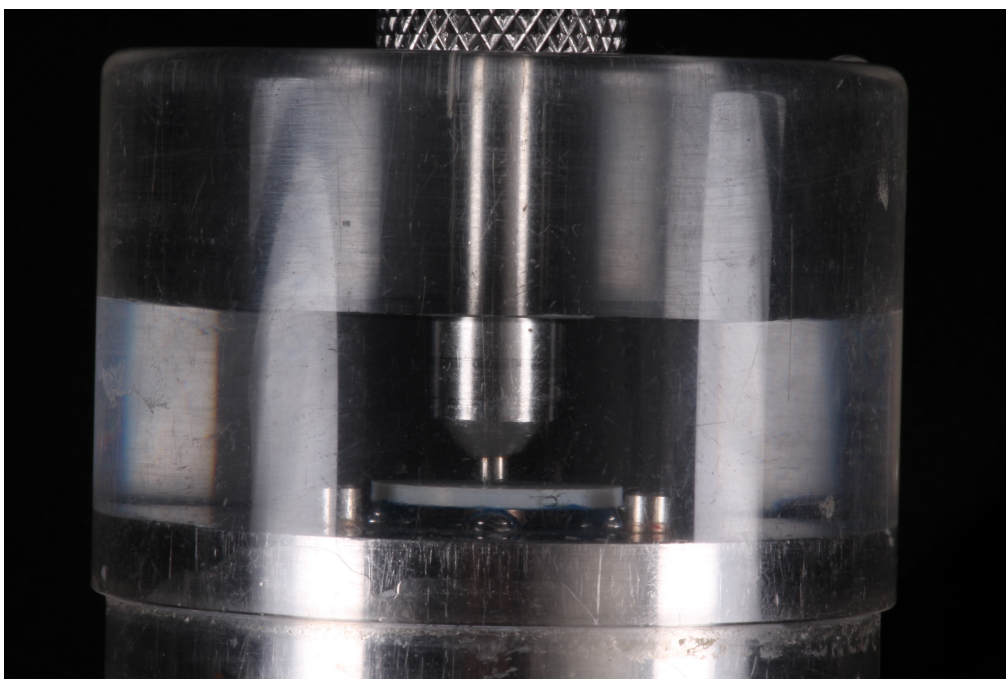
Fonte: Elaborada pelo autor

Os grupos de envelhecimento serão submerso em água deionizada e submetidos ao tratamento em reator hidrotérmico de forma idêntica ao que foi descrito no item 3.1.1.

### 4.5.3 Ensaio da resistência à flexão biaxial

Para o ensaio da resistência à flexão biaxial, conforme a ISO 6872, os discos confeccionados serão posicionados em uma base circular suportada por 3 esferas equidistantes de 3,2 mm de diâmetro à 10 mm umas das outras. Uma ponta romba fixada à máquina de teste universal (Emic DL-1000, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil) utilizando uma célula de carga de 1000 kg a uma velocidade de 1 mm/min, exerceu força sob o disco até o momento de sua fratura, determinando o fim do ensaio (Figura 10).

Figura 10 - Teste de flexão biaxial em meio aquoso na máquina de ensaio Emic.



Fonte: Elaborada pelo autor

Os dados foram computados e transferidos à fórmula para o cálculo da resistência a flexão dos espécimes, como mostrado abaixo (A):

$$S = -0,2387 P \left( X - \frac{Y}{d^2} \right) \quad (A)$$

Na fórmula,  $S$  é a tensão máxima de tração em Pascal,  $P$  é a carga aplicada para se provocar a fratura, em Newton, e  $d$  é a espessura do espécime na origem da fratura, em mm.  $X$  e  $Y$  foram determinados pelas equações (B e C):

$$X = (1 + \nu) \log \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[ \frac{1 - \nu}{2} \right] \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (B)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[ 1 + \ln \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left( \frac{r_2}{r_3} \right)^2 \quad (C)$$

Onde  $\nu$  é a razão de Poisson;  $r_1$  é o raio do suporte circular em mm;  $r_2$  é o raio da área da carga em mm;  $r_3$  é o raio da amostra em mm.



#### **4.6 Ensaio de microdureza Vickers**

Como um método direto de avaliar e comparar o efeito do envelhecimento hidrotérmico na dureza das zircônias utilizadas no estudo, foi realizado o ensaio de microdureza Vickers. Para melhor demarcação das áreas de teste, cada bloco de zircônia foi traçado em duas diagonais com grafite fino, dividindo a superfície em 4 quadrantes iguais.

O ensaio foi realizado no microdurômetro (Shimadzu Micro Hardness tester, HMV-G 21DT model, Shimadzu, Kyoto, Japão) equipado com diamante penetrador Vickers, com carga de força de 2 kgf por 15 segundos, ao qual deixou impresso na superfície do corpo de prova um losango regular após o teste. A área da impressão foi medida precisamente através de um microscópio acoplado ao próprio equipamento, e através de processamento interno pelo software HMV-G Series Test Software (Shimadzu Corporation, Japão). Os valores de dureza foram fornecidos em escala de HV (Hardness Vickers).

Foram realizadas 4 leituras nos 4 quadrantes pré-divididos de cada corpo de prova cerâmico e as médias foram obtidas para cada um dos grupos.

#### **4.7 Análise estatística**

Após o final do ensaio, os dados foram representados por meio da estatística descritiva e testes de correlação, com o objetivo de comparar os valores de transformação de fase e resistência à flexão biaxial. Os

valores de rugosidade média (Ra) em nm, de transformação de fase cristalina T-M (%) e de resistência à flexão biaxial (MPa) foram submetidos à Análise de Variância de 2 fatores e ao teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com  $\alpha=0,05$ . Os valores de Ra e de T-M foram submetidos também ao teste de Correlação de Pearson para medir o grau de correlação entre as duas variáveis.

Para análise de Weibull, foi utilizada a distribuição biparamétrica, descrita por Quinn e Quinn (2010):

$$P_f = 1 - \exp \left[ -\left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^m \right] \quad (\text{A})$$

$$\ln \left[ \frac{1}{1 - P_f} \right] = \left(\frac{\sigma}{\sigma_m}\right)^m \quad (\text{B})$$

$$\ln \left[ \ln \left[ \frac{1}{1 - P_f} \right] \right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_\theta \quad (\text{C})$$

Onde a resistência característica  $\sigma_\theta$  é o parâmetro de localização, em que um grande  $\sigma_\theta$  desloca os dados para a direita, enquanto um pequeno  $\sigma_\theta$  desloca para esquerda. Este parâmetro corresponde à resistência em que probabilidade de falha (Pf) corresponde a 63,2%. O módulo de Weibull (m) corresponde à forma do gráfico da distribuição. Quanto mais contida a distribuição, menor a dispersão dos dados, maior o módulo e, portanto, mais confiável o material.

## **5 RESULTADOS**

### **5.1 Análises topográficas**

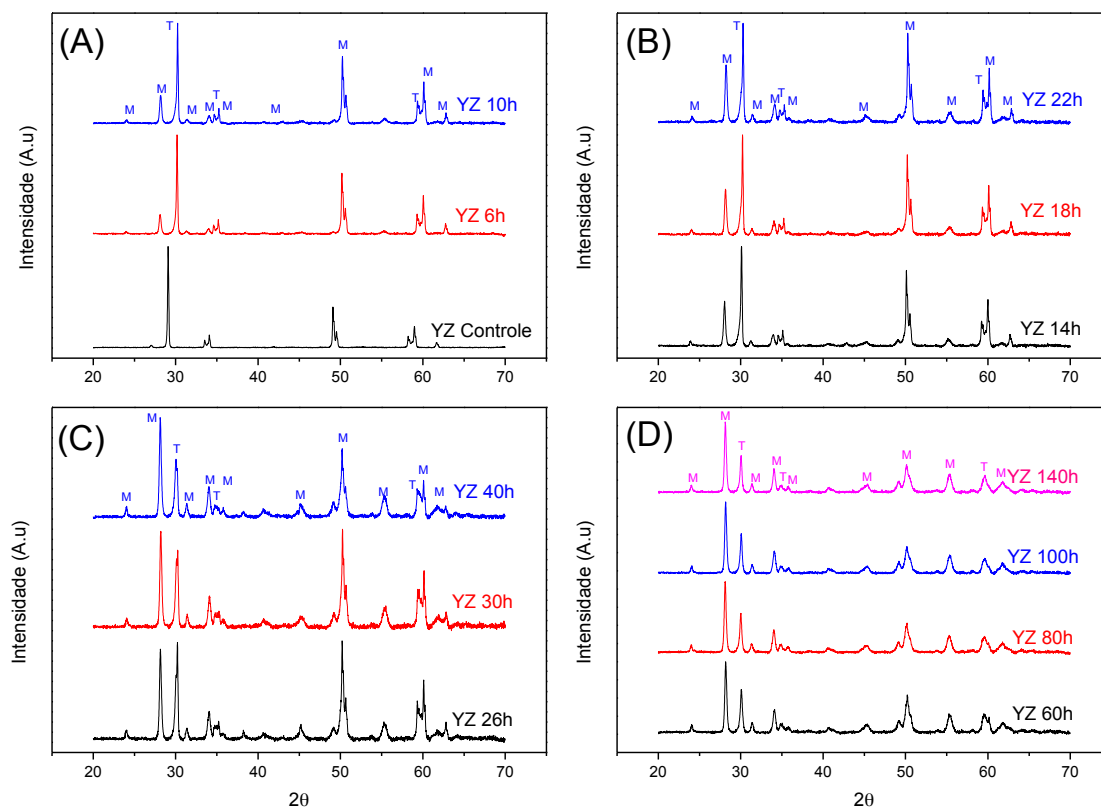
#### **5.1.1 Análise de difração de raios-X**

Após a análise de DRX, difratogramas contendo o difratograma das amostras de cada grupo foram levantados em software analítico para os grupos das cerâmicas VITA YZ, VITA HT e INCORIS TZI, sendo constituídos de uma varredura completa e duas encurtadas restringidas somente à região de interesse do estudo que contivessem os 3 picos das intensidades características das fases monoclinica e tetragonal.

Para cada um dos grupos das zircônias utilizadas, foram realizadas medidas em profundidades crescentes através da mudança dos tubos contendo ânodos diferentes, sendo eles o de Cr (mais superficial e com baixo poder de penetração), Co e Cu (maior penetração na amostra).

Nos difratogramas (Figuras 11, 12 e 13), os picos de  $30^\circ$  referem-se aos planos cristalográficos de zircônia em fase tetragonal, enquanto os picos de  $28^\circ$  e  $31^\circ$  na referência do tubo de Cu correspondem à fase monoclinica da cerâmica.

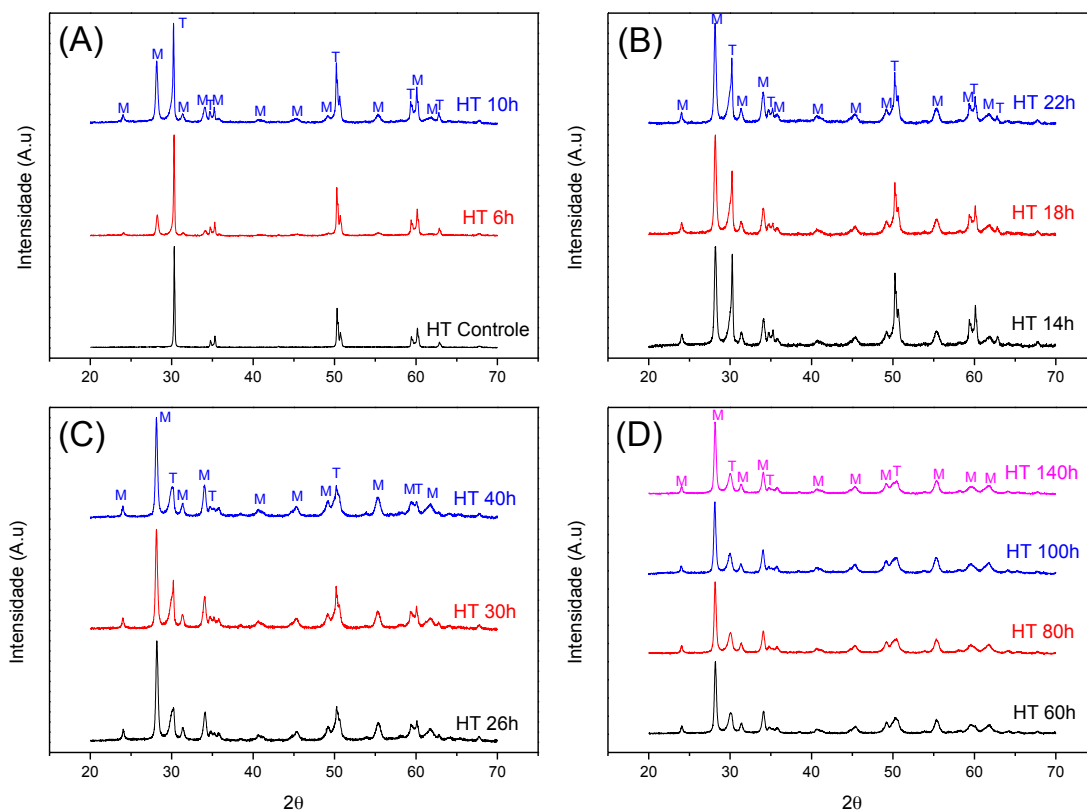
Figura 11 - Difratoogramas da zircônia VITA YZ submetida ao envelhecimento em diferentes tempos em reator isotérmico à 134 °C.



Legenda: (A) Corpos de prova Controle e envelhecido em 6 e 10 horas; (B) Corpos de prova envelhecidos em 14, 18 e 22 horas; (C) Corpos de prova envelhecidos em 26, 30 e 40 horas; (D) Corpos de prova envelhecidos em 60, 80, 100 e 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

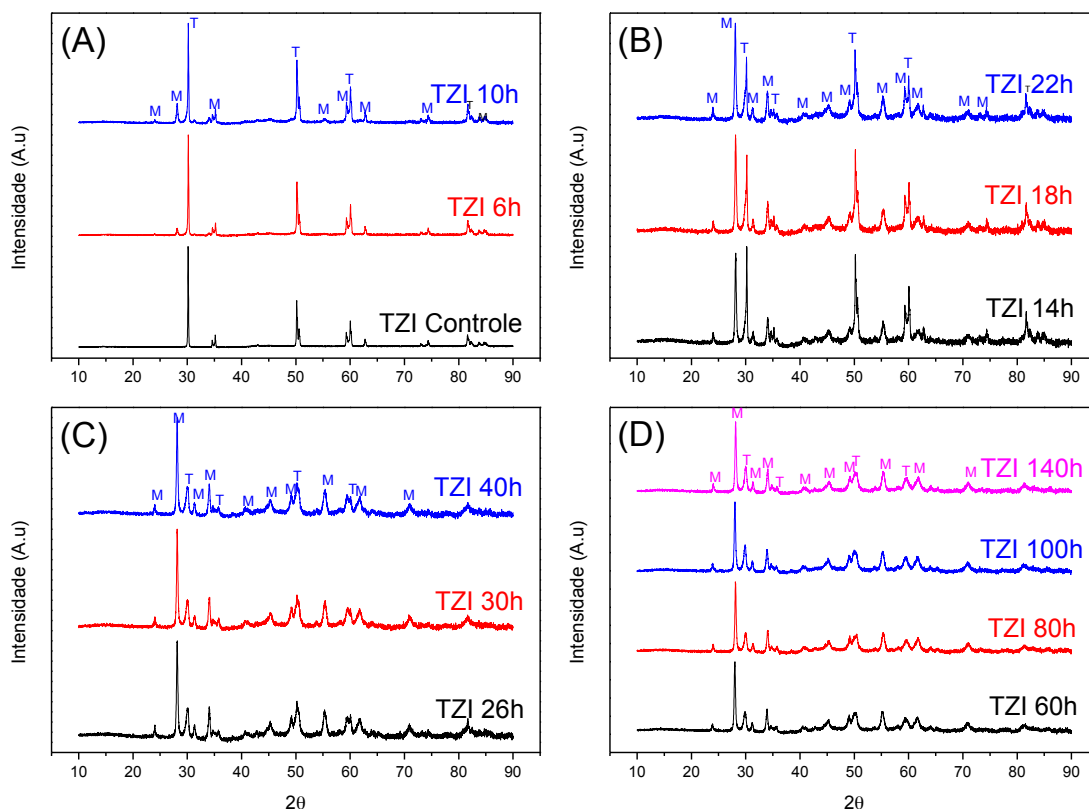
Figura 12 - Difratoogramas da zircônia VITA HT submetida ao envelhecimento em diferentes tempos em reator isotérmico à 134 °C.



Legenda: (A) Corpos de prova Controle e envelhecido em 6 e 10 horas; (B) Corpos de prova envelhecidos em 14, 18 e 22 horas; (C) Corpos de prova envelhecidos em 26, 30 e 40 horas; (D) Corpos de prova envelhecidos em 60, 80, 100 e 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 13 - Difratoogramas da zircônia INCORIS TZI submetida ao envelhecimento em diferentes tempos em reator isotérmico à 134 °C.



Legenda: (A) Corpos de prova Controle e envelhecido em 6 e 10 horas; (B) Corpos de prova envelhecidos em 14, 18 e 22 horas; (C) Corpos de prova envelhecidos em 26, 30 e 40 horas; (D) Corpos de prova envelhecidos em 60, 80, 100 e 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como esperado, não foi observada a presença de picos de fase monoclinica significantes nos grupos controle (VITA YZ Controle, VITA HT Controle e INCORIS TZI Controle), apontando que o material de fato é estabilizado na fase tetragonal em todas as zircônias comerciais após sua sinterização (Figuras 11A, 12A e 13A).

Com a evolução do envelhecimento hidrotérmico, em horas, é notável a diminuição da intensidade relativa do pico tetragonal a  $30^\circ$  em relação aos picos de fase monoclinica a  $28^\circ$  e  $31^\circ$ , sendo que, a partir de 18 horas de envelhecimento em reator, é possível observar a predominância dos picos de fase monoclinica perante a intensidade do pico tetragonal nas amostras de zircônia de alta translucidez INCORIS TZI. Para a zircônia VITA HT, o tempo de inversão de concentrações de fase foi de 14 horas, e para a zircônia convencional VITA YZ, 30 horas. Todos os tempos citados valem para o tubo de Cu (Figura 11C, 12B e 13B).

### **5.1.2 Análise em MEV**

As micrografias da análise em MEV nos grupos controle das zircônias confirmaram a presença de uma matriz inteiramente cristalina de arranjo regular e sem presença de defeitos intergranulares para todos os tipos de materiais utilizados no presente estudo.

O envelhecimento hidrotérmico em 26 horas (E1) causou uma desregularização da camada superficial. É possível observar a presença de regiões que sofreram corrosão, levando ao descolamento dos grãos de zircônia, tais como nas figuras 14D e 15D e 16D.

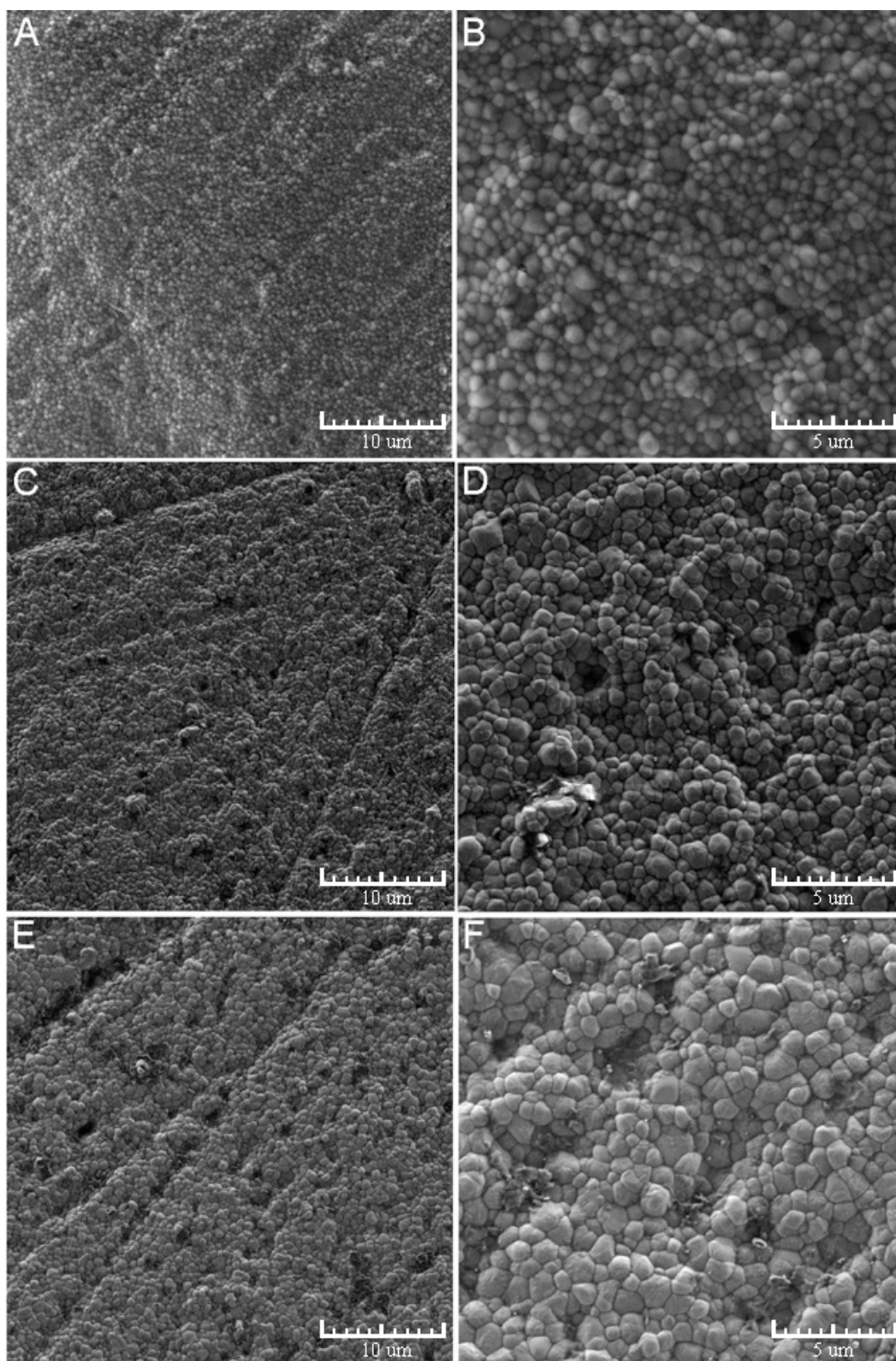
A fadiga hidrotérmica por 140 horas, o maior tempo adotado no estudo, causou a maior mudança da topografia dos espécimes, caracterizados por destacar principalmente as linhas causadas pelo polimento das amostras, além de apresentar mais áreas de ausência de grãos de zircônia quando comparado ao envelhecimento por 24 horas. É

possível notar que a zircônia convencional YZ sofreu maior desgaste superficial quando comparada à sua contrapartida translúcida, além de apresentar um maior acréscimo do diâmetro dos grãos (14F, 15F e 16F).

Um fato a ser destacado é quanto à presença de artefatos na superfície em todas as micrografias dos grupos envelhecidos, principalmente dos grupos E2, explicado pelo fato de que tais artificios são, de fato, fragmentos de grãos que sofreram falhas e ejetaram durante o processo de expansão na transformação de fase T-M.



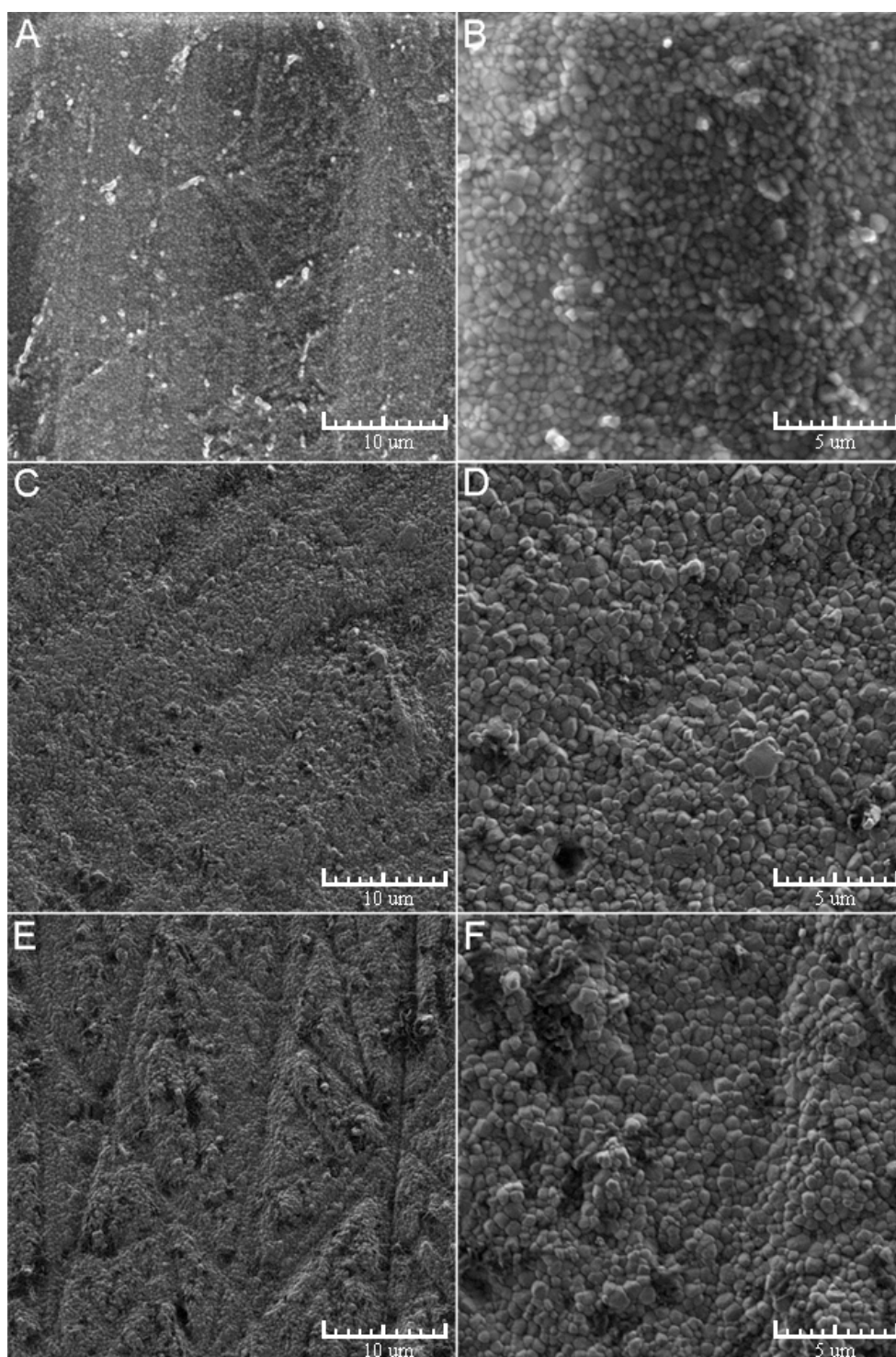
Figura 14 - Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia VITA YZ.



Legenda: Magnificações de 5000x e 15000x, respectivamente: (A e B) Grupo YZC; (C e D) Grupo YZE1; (E e F) Grupo YZE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

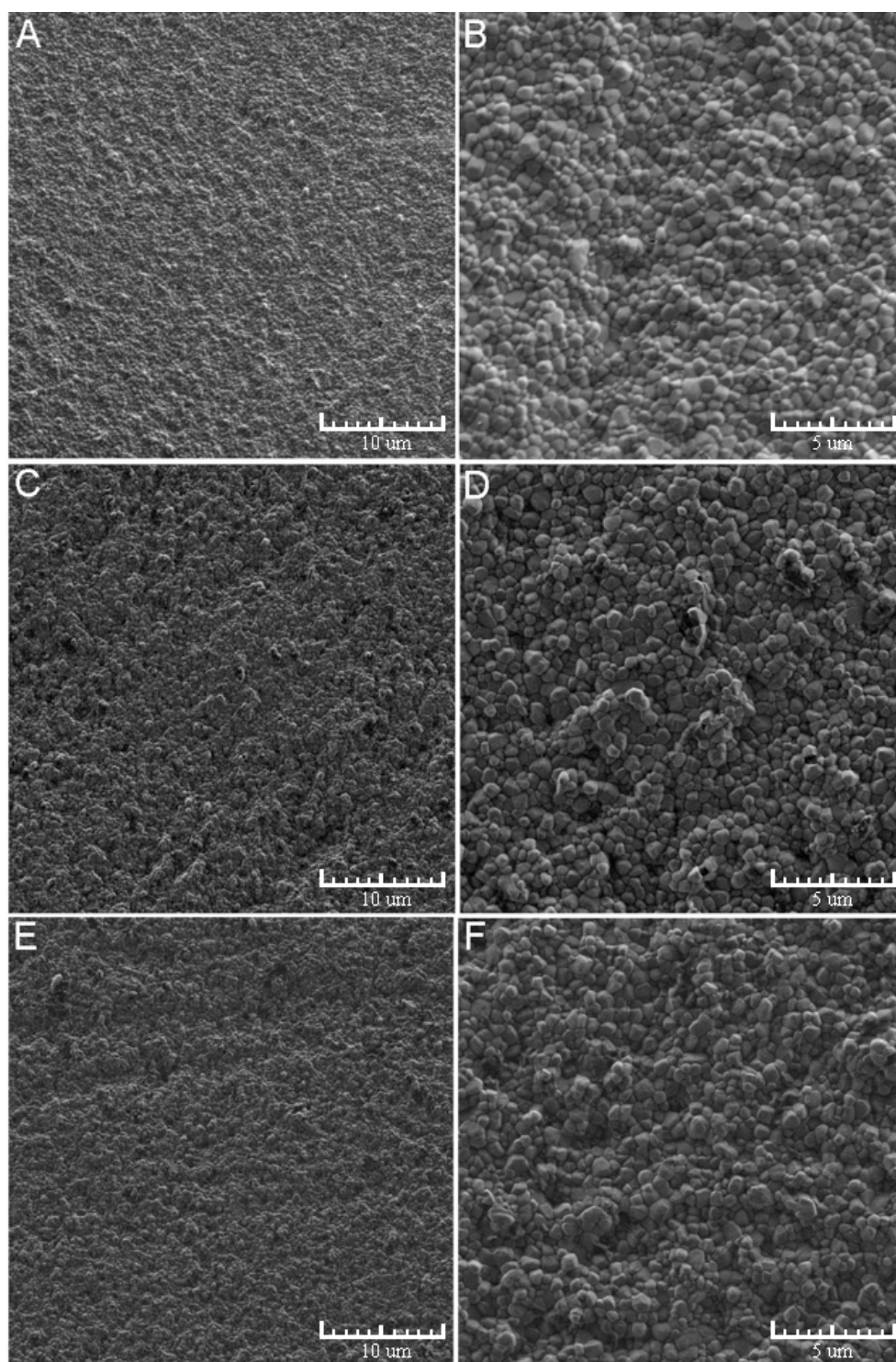
Figura 15 - Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia VITA HT.



Legenda: Magnificações de 5000x e 15000x, respectivamente: (A e B) Grupo HTC; (C e D) Grupo HTE1; (E e F) Grupo HTE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 16 - Micrografias obtidas através de MEV dos grupos de zircônia INCORIS TZI.

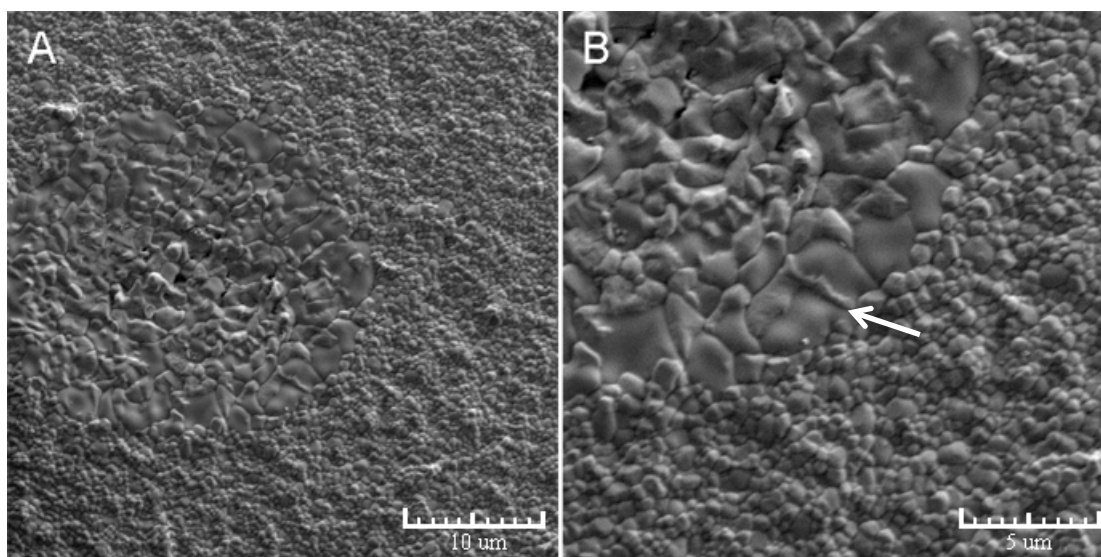


Legenda: Magnificações de 5000x e 15000x, respectivamente: (A e B) Grupo TZC; (C e D) Grupo TZE1; (E e F) Grupo TZE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Um achado interessante é quanto à caracterização da zircônia INCORIS TZI como uma cerâmica bimodal, ou seja, apresenta dois tamanhos de grão em sua composição microestrutural, assim como destacado na figura 17.

Figura 17 - MEV de área isolada da zircônia INCORIS TZI.



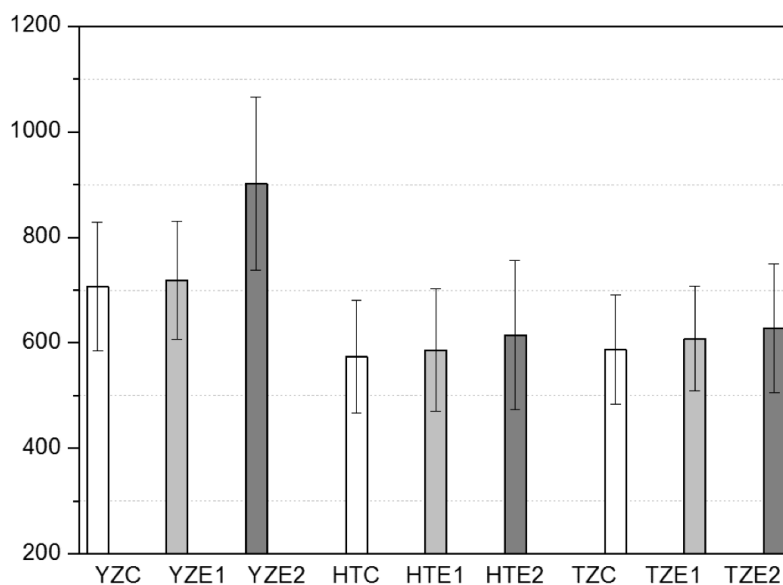
Legenda: Magnificações de 7000x (A), e 10000x (B).

Fonte: Elaborada pelo autor

### 5.1.3 Contagem e frequência do tamanho dos grãos

Com base nas micrografias obtidas, foi realizada a contagem do diâmetro dos grãos para os 3 tipos de zircônias utilizadas e seus respectivos grupos do presente estudo com o auxílio de software analítico. A média do tamanho dos grãos encontra-se abaixo (Figura 18).

Figura 18 - Média do diâmetro dos grãos (nm) segundo a contagem realizada a partir das micrografias.



Legenda: C - Controle; E1 - Envelhecida por 26 horas; E2 - Envelhecida por 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor

Analisando o gráfico é possível observar que de fato ocorre um aumento volumétrico dos grãos de zircônia conforme a progressão do envelhecimento hidrotérmico. Outro fator notável é a diferença do diâmetro do grão da zircônia convencional YZ, ao qual é 21,3% maior do que sua contrapartida translúcida.

## 5.2 Curva de envelhecimento

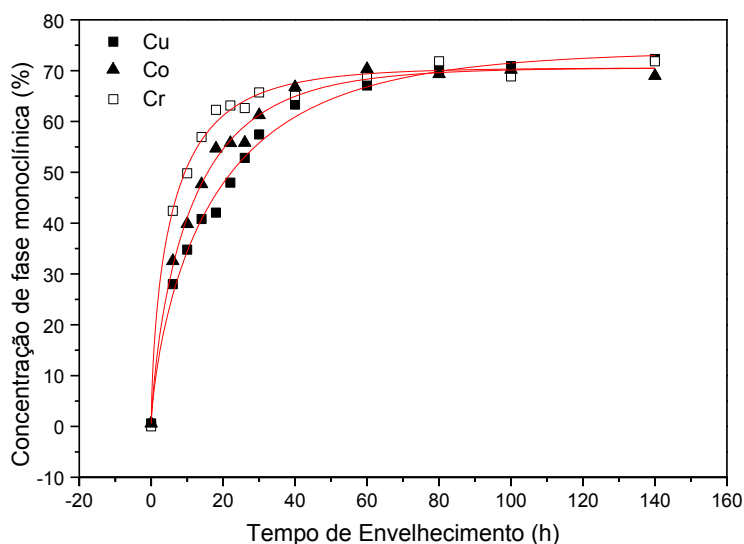
Após a quantificação da porcentagem de fase monoclinica obtida através de envelhecimento hidrotérmico das amostras, foi calculada a média do valor das 3 amostras de cada grupo envelhecido e construído

um gráfico sobre esses dados, sendo cada grupo representado por um ponto (Figuras 19, 20 e 21).

Para todos os grupos das cerâmicas utilizadas no estudo, foi observado um aumento de transformação de fase T-M até próximo de 30 horas, estabilizando um platô de porcentagem de 72% de fase monoclinica após 40 horas de envelhecimento quando ensaiado com a referência do tubo de Cu na análise de DRX.

Uma sobreposição adicionando as curvas de envelhecimento utilizando os tubos de Cr, Co e Cu foi levantada, demonstrada pelas figuras 19, 10 e 21.

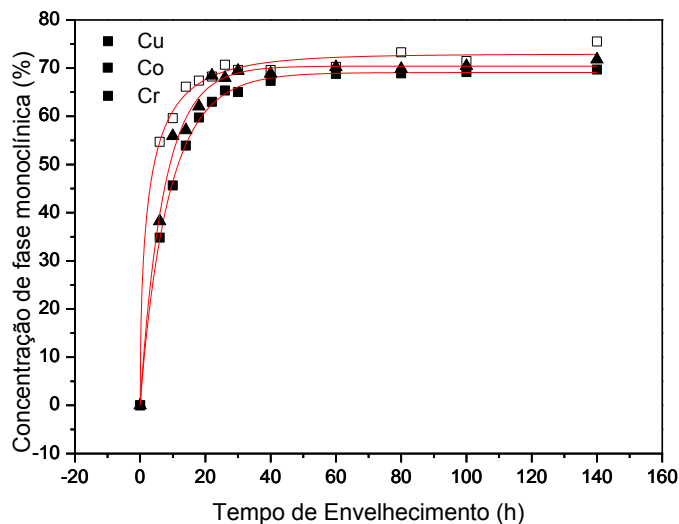
Figura 19 - Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia VITA YZ



Legenda: (Cr) Tubo de Cromo; (Co) Tubo de Cobalto; (Cu) Tubo de Cobre.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 20 - Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia VITA HT

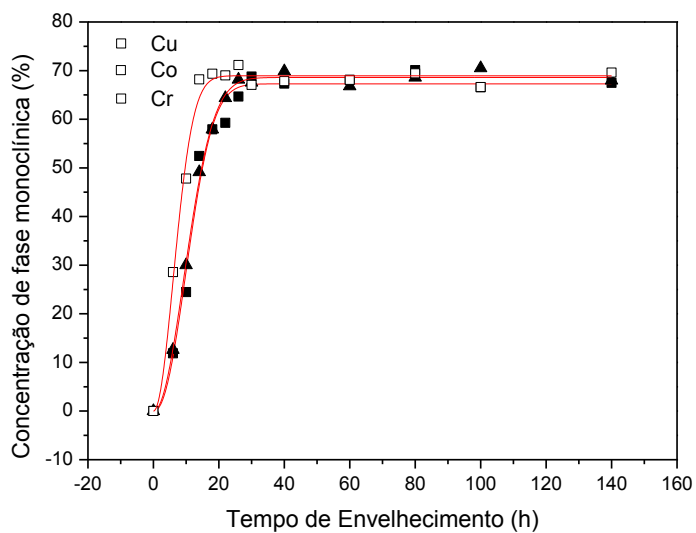


Legenda: (Cr) Tubo de Cromo; (Co) Tubo de Cobalto; (Cu) Tubo de Cobre.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as figuras acima, é possível concluir que a cinética do envelhecimento da zircônia de fato ocorre do sentido externo para interno. A leitura com o tubo de Cr, o mais rasante dos utilizados e com menor penetração, revela uma mudança mais brusca de fase T-M, ilustrado por uma ascendente praticamente vertical com um menor tempo necessário até a saturação de concentração de fase monoclinica. Em uma profundidade intermediária com o tubo de Co, observamos uma mudança mais tênue quando comparado à leitura anterior, sendo ainda mais suavizada quando maior for a profundidade, sendo necessário um maior tempo de envelhecimento até a estabilização de um platô constante de transformação de fase T-M. O padrão da cinética de envelhecimento se repete para o grupos de zircônia INCORIS TZI, como ilustrado na Figura 21.

Figura 21 - Sobreposição das curvas de envelhecimento da zircônia INCORIS TZI



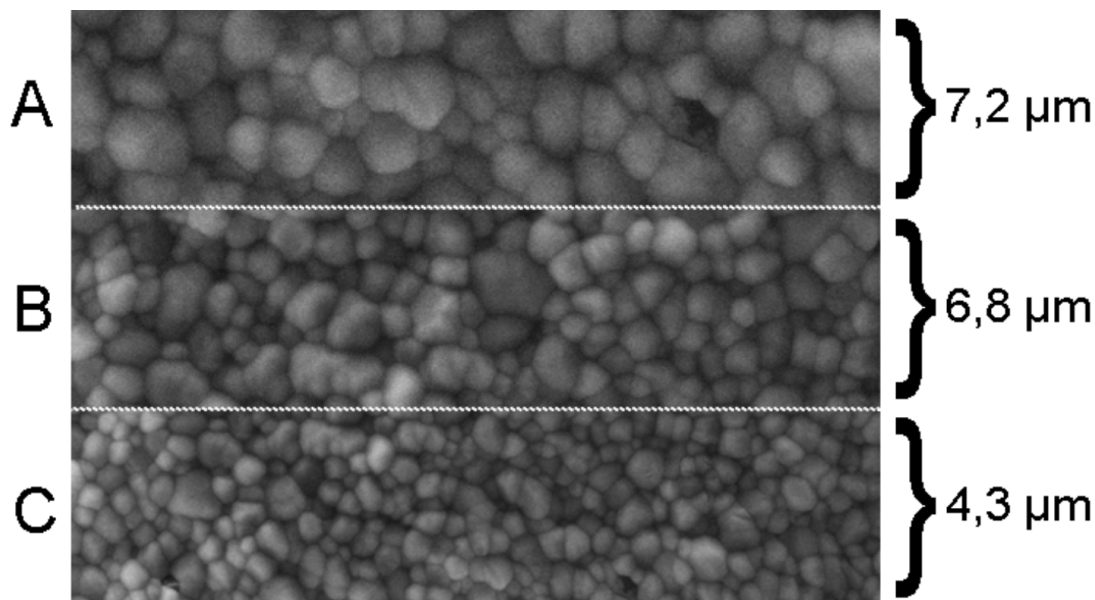
Legenda: (Cr) Tubo de Cromo; (Co) Tubo de Cobalto; (Cu) Tubo de Cobre.

Fonte: Elaborado pelo autor.

Com o auxílio de software analítico foi possível determinar a profundidade de penetração dos feixes de cada ânodo dos tubos utilizados durante a realização das análises de DRX, como esquematizado na figura 22.



Figura 22 – Representação gráfica das camadas em um espécime e profundidades de penetração dos feixes com diferentes ânodos em análise de DRX



Legenda: (A) Profundidade de penetração com o tubo de Cromo; (B) Profundidade de penetração com o tubo de Cobalto; (C) Profundidade de penetração com o tubo de Cobre.  
Fonte: Elaborado pelo autor

A camada A representa a porção mais superficial do espécime, com profundidade próxima a 7,2 μm, parâmetro alcançado pelos feixes do tubo de Cr. Com a utilização de feixes com maior poder de penetração, como o de Co, intermediário ao de Cr e Cu, alcançamos até 14 μm na matriz cristalina de zircônia, cerca de 25% mais fraco que o tubo de Cu, que penetra até 18,5 μm. Podemos afirmar que a totalidade de penetração do tubo de Co trata da somatória da profundidade de A e B, enquanto a camada do tubo de Cu é composta pela soma das profundidades A, B e C.

Compilando os resultados obtidos nas curvas de envelhecimento, destacando principalmente seu tempo de estabilização de fase monoclinica, porcentagem final, e os dados de profundidade alcançados

por cada tubo utilizado, podemos levantar tabelas comparativas entre os três grupos de zircônias ensaiadas até o presente momento (Tabelas 5, 6 e 7).

Tabela 5 - Dados da cinética de envelhecimento da zircônia VITA YZ  
**CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO VITA YZ**

	<b>Profundidade</b>	<b>Tempo até a saturação de fase monoclinica</b>	<b>% de saturação</b>
<b>Cr</b>	7,202 $\mu\text{m}$	26h	70.5449
<b>Co</b>	14,1 $\mu\text{m}$	30h	66.0619
<b>Cu</b>	18,424 $\mu\text{m}$	40h	65.0468

Legenda: Distribuição em profundidade de penetração dos feixes de raios-X, tempo requerido até a estabilização da concentração de fase monoclinica em cada tubo utilizado e porcentagem final de concentração de fase monoclinica em cada profundidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 6 - Dados da cinética de envelhecimento da zircônia VITA HT.

**CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO VITA HT**

	<b>Profundidade</b>	<b>Tempo até a saturação de fase monoclinica</b>	<b>% de saturação</b>
<b>Cr</b>	7,202 $\mu\text{m}$	14h	72.8115857
<b>Co</b>	14,1 $\mu\text{m}$	22h	68.2650673
<b>Cu</b>	18,424 $\mu\text{m}$	36h	64.7834991

Legenda: Distribuição em profundidade de penetração dos feixes de raios-X, tempo requerido até a estabilização da concentração de fase monoclinica em cada tubo utilizado e porcentagem final de concentração de fase monoclinica em cada profundidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 7 - Dados da cinética de envelhecimento da zircônia INCORIS TZI

**CINÉTICA DE ENVELHECIMENTO INCORIS TZI**

	<b>Profundidade</b>	<b>Tempo até a saturação de fase monoclinica</b>	<b>% de saturação</b>
<b>Cr</b>	7,202 $\mu\text{m}$	13h	68.941
<b>Co</b>	14,1 $\mu\text{m}$	24h	68.5893
<b>Cu</b>	18,424 $\mu\text{m}$	34h	67.3419

Legenda: Distribuição em profundidade de penetração dos feixes de raios-X, tempo requerido até a estabilização da concentração de fase monoclinica em cada tubo utilizado e porcentagem final de concentração de fase monoclinica em cada profundidade.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Como dado mais importante, podemos identificar que a cinética de envelhecimento das três cerâmicas é diferente. É possível analisar que embora a concentração de fase monoclinica seja cerca de 6% maior na superfície a zircônia VITA HT, esta chegou ao seu platô de estabilização 1 hora após quando comparada à zircônia INCORIS TZI, material que apresenta maiores índices de concentração de fase monoclinica nas camadas mais profundas e menor tempo para a saturação, principalmente quando comparamos o valor do tubo de Cu.

## **5.2 Modelo de Avrami**

Após o levantamento das curvas de envelhecimento, estas foram submetidas a tratamento de dados e normalização segundo as equações descritas no tópico 4.3. Os resultados obtidos para os três tipos de cerâmica, VITA YZ, VITA HT e INCORIS TZI, serão descritos abaixo (Tabela 8, 9 e 10).

Tabela 8 - Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo VITA YZ

<b>Modelo de Avrami</b>		<b>Valores</b>
<b>Cr</b>	<b>b</b>	0.14797
	<b>n</b>	0.64643
	<b>A</b>	70.54491
<b>Co</b>	<b>b</b>	0.05236
	<b>n</b>	0.74254
	<b>A</b>	69.21424
<b>Cu</b>	<b>b</b>	0.0829
	<b>n</b>	0.77334
	<b>A</b>	66.06192

Legenda: Resultados obtidos após processamento dos gráficos em diferentes tubos em software analítico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 9 - Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo VITA HT

<b>Modelo de Avrami</b>		<b>Valores</b>
<b>Cr</b>	<b>b</b>	0.30918
	<b>n</b>	0.52969
	<b>A</b>	72.899
<b>Co</b>	<b>b</b>	0.13673
	<b>n</b>	0.9645
	<b>A</b>	70.42169
<b>Cu</b>	<b>b</b>	0.11231
	<b>n</b>	0.94101
	<b>A</b>	69.08581

Legenda: Resultados obtidos após processamento dos gráficos em diferentes tubos em software analítico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 10 - Resultados da equação modelo de Avrami para o grupo INCORIS TZI

<b>Modelo de Avrami</b>		<b>Valores</b>
<b>Cr</b>	<b>b</b>	0.11719
	<b>n</b>	2.01205
	<b>A</b>	69.9412
<b>Co</b>	<b>b</b>	0.07672
	<b>n</b>	2.19163
	<b>A</b>	69.2757
<b>Cu</b>	<b>b</b>	0.07735
	<b>n</b>	2.0453
	<b>A</b>	68.5893

Legenda: Resultados obtidos após processamento dos gráficos em diferentes tubos em software analítico.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Analisando as tabelas 8, 9 e 10, podemos afirmar que o parâmetro de Avrami  $b$  é utilizado para determinar a velocidade da transformação martensítica dos grãos de zircônia,  $n$  pode ser usado para indicar a forma e dimensão do crescimento do cristal. Para  $n=1$ , tem-se um crescimento

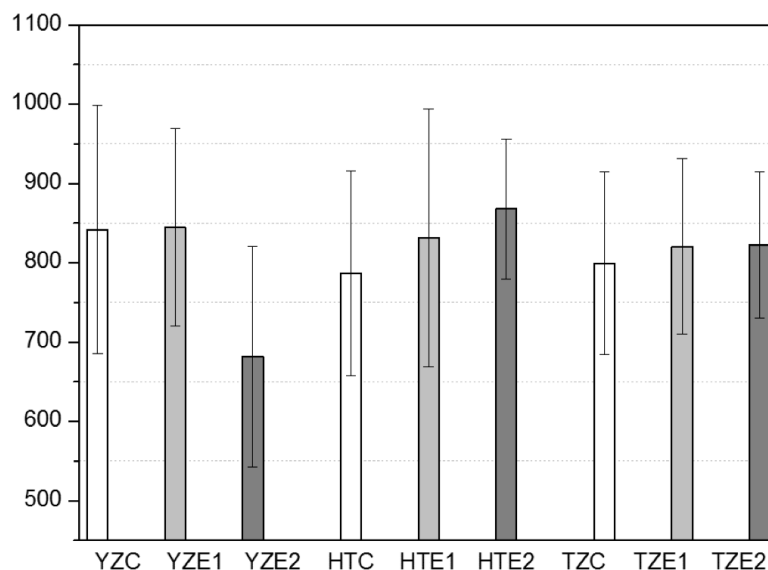
em agulha, como observado na cinética de envelhecimento do grupo VITA HT enquanto para  $n=2$ , o crescimento se dá em forma de placas, notado para o grupo INCORIS TZI. O valor de  $A$  representa a porcentagem final de estabilização da fase monoclinica para cada um dos tubos.

### **5.3 Ensaio de flexão biaxial e análise estatística de Weibull**

Após a fratura dos discos em máquina de teste universal (EMIC), os resultados adquiridos foram tabelados e uma média dos valores de resistência foi obtida. O gráfico a seguir ilustra o efeito do envelhecimento hidrotérmico em 2 tempos em comparação com seu grupo controle para os 3 tipos de zircônia utilizadas (Figura 23).



Figura 23 - Comparação das médias em MPa dos valores de resistências obtidos em ensaio de flexão biaxial em meio aquoso para os grupos das zircônias YZ, HT e TZI.



Legenda: Resultados em MPa; C- Grupo controle; E1- Grupo envelhecido por 26 horas; E2- Grupo envelhecido por 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Os valores finais dados da resistência característica e módulo de Weibull após processamento estatístico estão apresentados na tabela 11.

Tabela 11 - Comparação das médias de Resistência, Resistência característica ( $\sigma_0$ ) e módulo de Weibull incluindo o intervalo de confiança (95%) dos grupos experimentais.

<b>GRUPOS</b>	<b>Média / <math>\pm</math> DP Resistência (MPa)</b>	<b>*<math>\sigma_0</math> com IC (95%) (MPa)</b>	<b>Módulo de Weibull com IC (95%)</b>
<b>YZC</b>	841,69 $\pm$ 56,01 A	905,02 A (853,89-959,21)	6,48 (4,86-8,64)
<b>YZE1</b>	844,32 $\pm$ 44,52 A	896,19 A (857,56-936,56)	8,54 (6,36-11,46)
<b>YZE2</b>	681,78 $\pm$ 121,18 B	709,17 B (687,66-731,36)	12,28 (9,43-16,01)
<b>HTC</b>	786,47 $\pm$ 46,17 A	845,25 A (794,98-889,83)	7,05 (5,12-8,81)
<b>HTE1</b>	831,72 $\pm$ 58,12 A	905,41 A (843,03-945,19)	8,01 (6,38-9,64)
<b>HTE2</b>	868,02 $\pm$ 31,62 A	907,46 A (876,95-939,04)	11,07 (8,41-14,56)
<b>TZC</b>	799,30 $\pm$ 41,20 A	849,50 A (830,21-871,34)	7,19 (6,38-8,10)
<b>TZE1</b>	820,80 $\pm$ 39,6 A	868,68 A (829,38-909,83)	8,18 (6,25-10,70)
<b>TZE2</b>	848,59 $\pm$ 32,99 A	889,74 A (857,34-923,36)	10,21 (7,77-13,42)

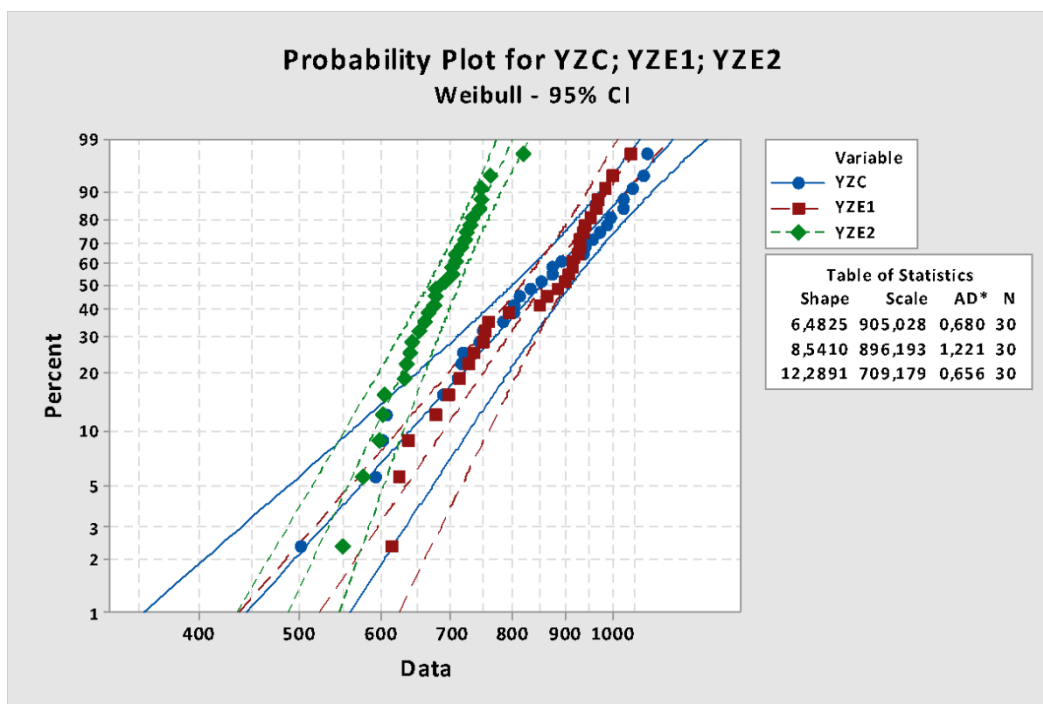
Legenda: Resultados de resistência dados em MPa; \*Resistência característica. Letras diferentes indicam diferenças estatísticas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos observar que a resistência média da zircônia VITA YZ caiu exponencialmente conforme o avanço do tratamento hidrotérmico em 140 horas, sendo o único grupo que apresentou diferenças estatisticamente relevantes, embora não tenha apresentado diferença significativa de valores para o envelhecimento de até 26 horas. Em contrapartida, a resistência apresentou acréscimo para ambos os grupos de zircônias de alta translucidez, confirmando a hipótese que o mecanismo de tenacificação das zircônias age de maneira diferente para esses grupos.

Os gráficos abaixo (Figuras 24, 25 e 26) ilustram a estatística do teste de confiabilidade de Weibull com a distribuição dos valores em forma de reta ascendente. Quanto menos dispersos os dados e mais íngreme a reta, maior o seu módulo de Weibull, e portanto, mais homogêneo e confiável o material é.

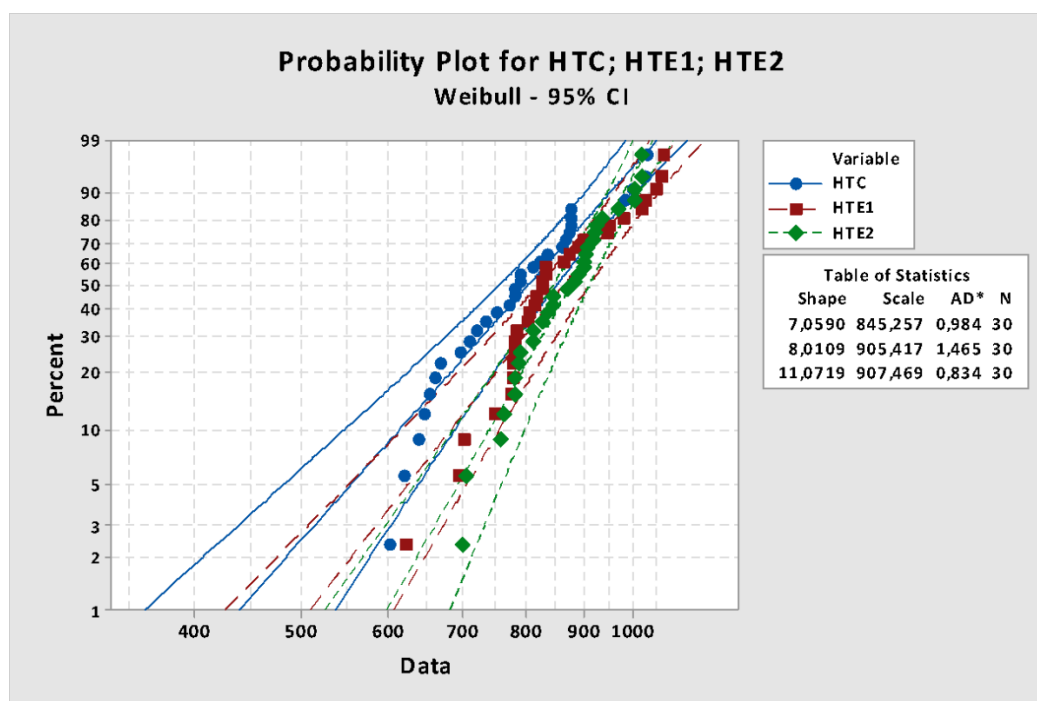
Figura 24 - Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia VITA YZ.



Legenda: O valor Shape refere-se ao  $m$ , ou Módulo de Weibull; O valor Scale é relacionado à resistência característica do material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

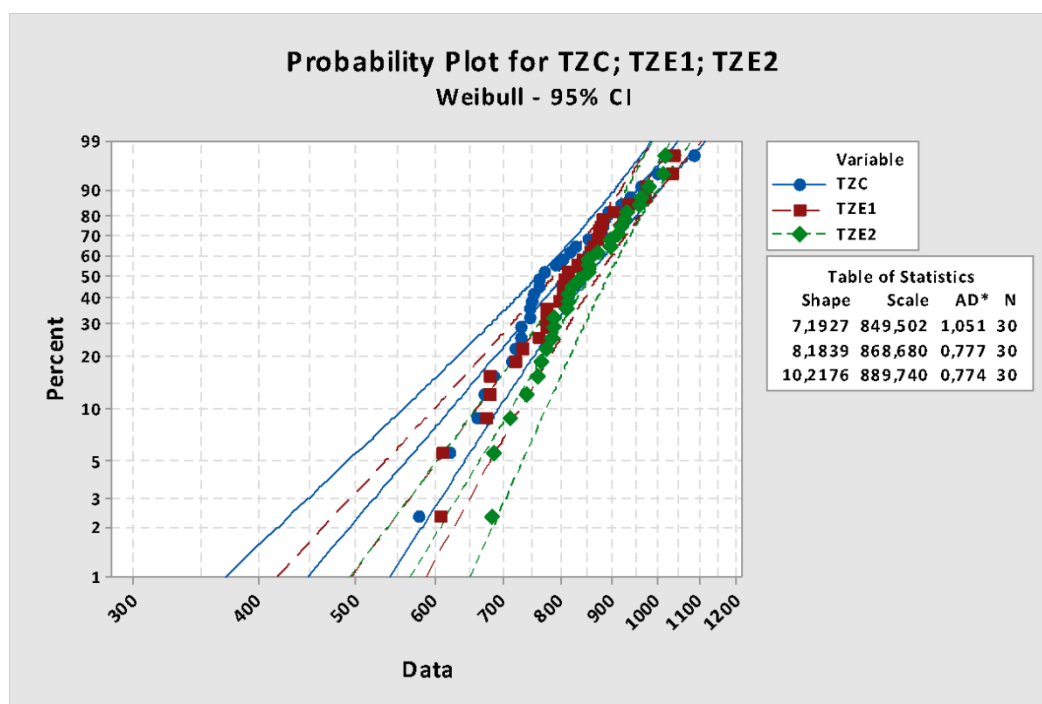
Figura 25 - Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia VITA HT.



Legenda: O valor Shape refere-se ao  $m$ , ou Módulo de Weibull; O valor Scale é relacionado à resistência característica do material.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 26 - Representação gráfica da análise de Weibull para os grupos da Zircônia INCORIS TZI.



Legenda: O valor Shape refere-se ao  $m$ , ou Módulo de Weibull; O valor Scale é relacionado à resistência característica do material.

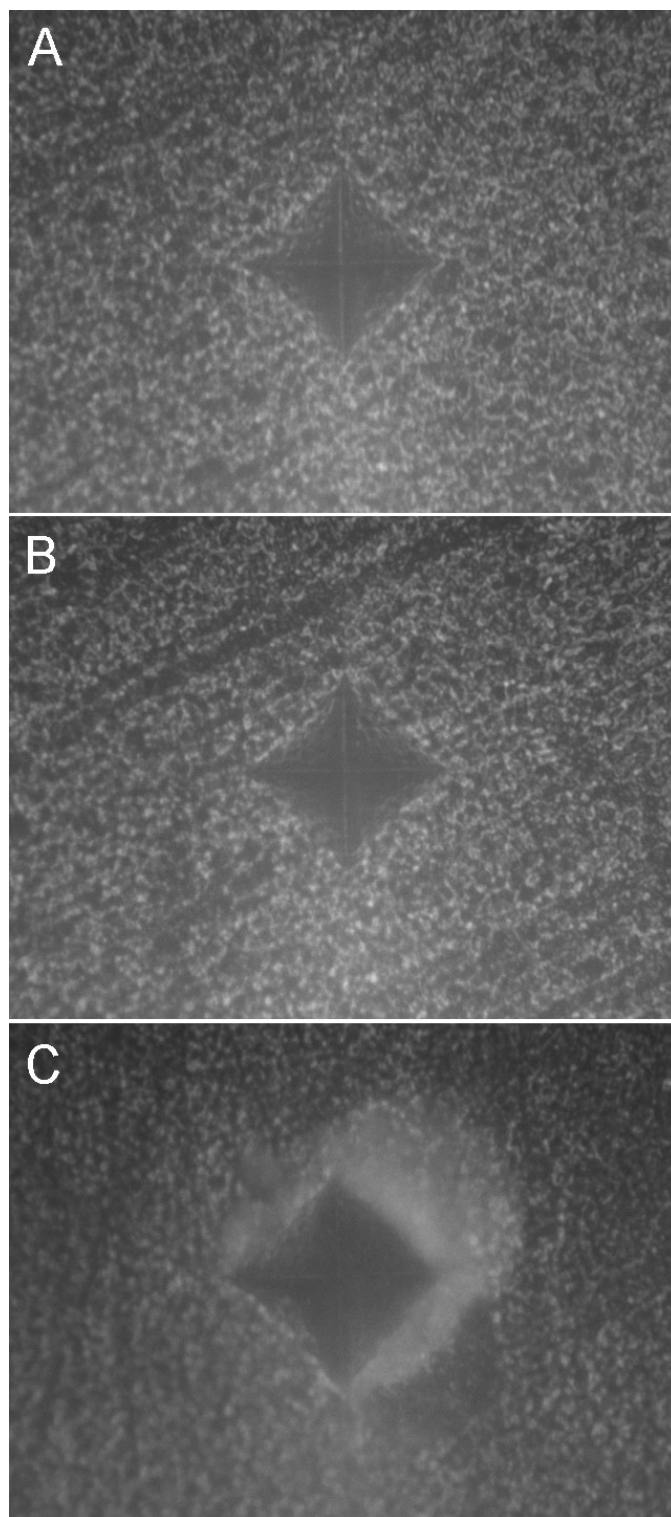
Fonte: Elaborada pelo autor.

A análise do teste de confiabilidade de Weibull reflete que, independentemente do material utilizado no estudo, o grupo controle das zircônias apresentaram um menor módulo de Weibull ( $m$ ) quando comparado à sua contrapartida degradada hidrotermicamente, explicada pelo fato de que o envelhecimento provoca a instauração de uma superfície mais regular e homogênea no material, e portanto, mais confiáveis. Vale constatar que o decréscimo de resistência no grupo YZE2 não infere na queda do módulo de Weibull, revelando uma menor dispersão de valores e maior valor de  $m$  (12,28) dentre todos os grupos estudados.

## 5.2 Ensaio de microdureza Vickers

Durante o teste de microdureza, foram realizadas fotografias com o auxílio do microscópio acoplado à máquina com o intuito de observar possíveis diferenças no formato da pirâmide invertida causado pela penetração da ponta indentadora Vickers. As figuras encontram-se a seguir (Figuras 27, 28 e 29).

Figura 27 - Fotografia da área indentada na zircônia VITA YZ.

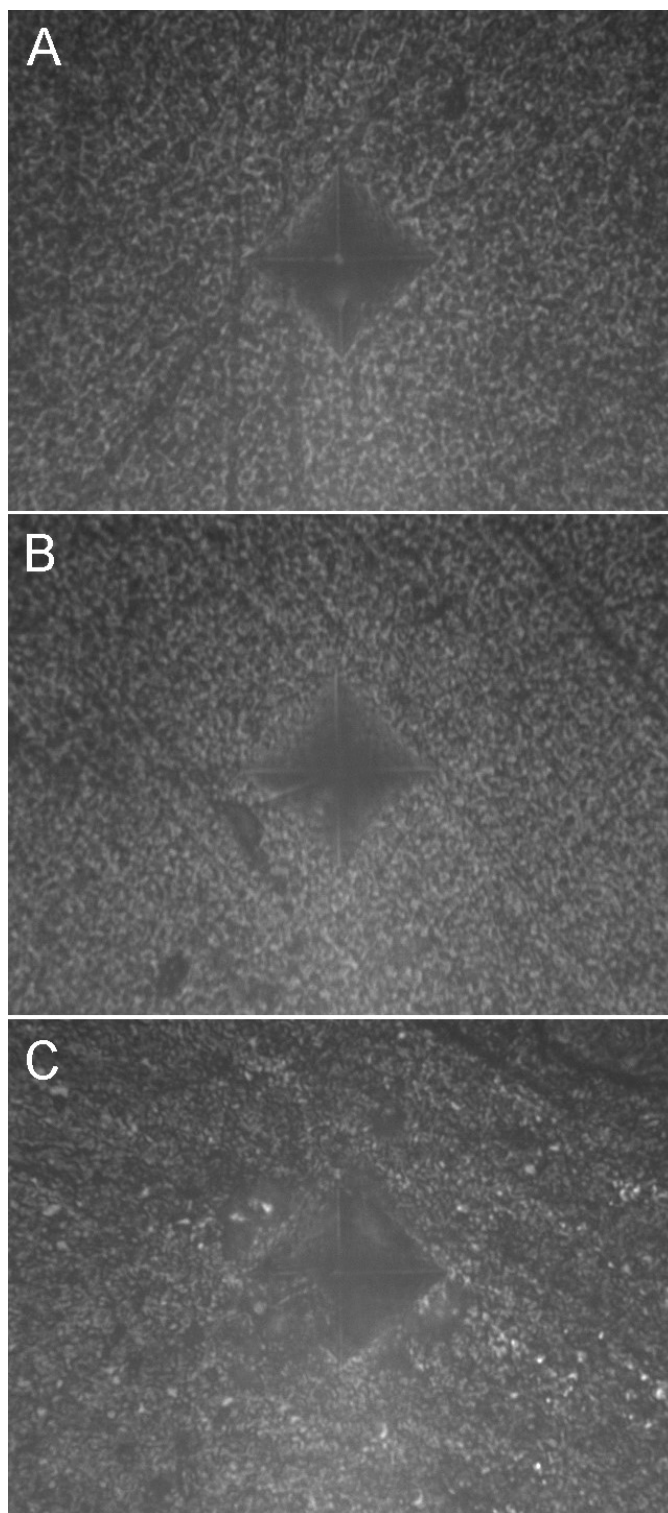


Legenda:A) Grupo YZC; B) Grupo YZE1; C) Grupo YZE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.



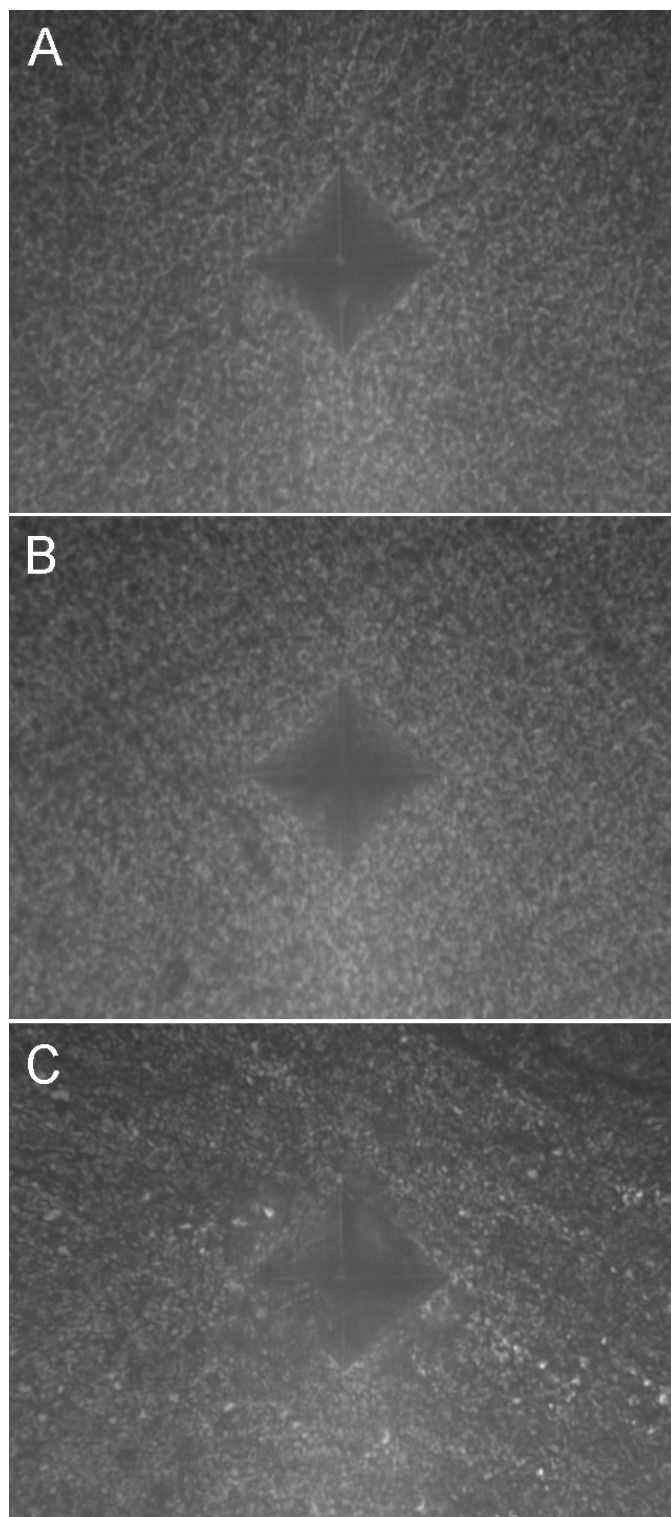
Figura 28 - Fotografia da área indentada na zircônia VITA HT.



Legenda:A) Grupo HTC; B) Grupo HTE1; C) Grupo HTE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 29 - Fotografia da área indentada na zircônia INCORIS TZI.

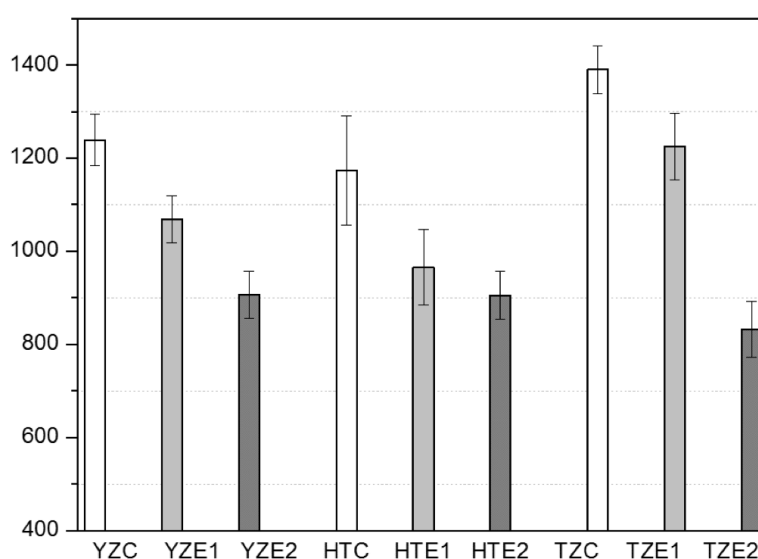


Legenda:A) Grupo TZC; B) Grupo TZE1; C) Grupo TZE2.

Fonte: Elaborada pelo autor.

De forma semelhante ao item prévio, dados obtidos no aparelho microdurômetro foram tabelados e as médias dos valores foram organizados em forma de gráficos, expostos a seguir (Figura 30).

Figura 30 - Comparação das médias em HV dos valores obtidos em ensaio de microdureza Vickers para os grupos das zircônias YZ, HT e TZI.



Legenda: Resultados em HV; C- Grupo controle; E1- Grupo envelhecido por 26 horas; E2- Grupo envelhecido por 140 horas.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Podemos avaliar um decréscimo da dureza média dos espécimes estudados para os 3 tipos de zircônias, sejam eles convencionais ou de alta translucidez. Dentre eles, o grupo de zircônias TZI foi o que apresentou maior queda de valores de dureza e pior média, embora tenha demonstrado maior valor de dureza em seu grupo controle isento de envelhecimento.

## 6 DISCUSSÃO

A zircônia parcialmente estabilizada por óxido de ítrio é um material biocompatível de alta confiabilidade e utilização nas áreas médicas, primordialmente através da confecção de próteses para reconstrução de cabeça de fêmur, e posteriormente como material odontológico. A zircônia apresenta um fenômeno peculiar, denominado transformação martensítica, ao qual caracteriza-se pelo aumento do volume inicial dos seus grãos de zircônia através da transformação de fase tetragonal para monoclinica a fim de criar uma força contrária à origem da falha, colabando as paredes e dificultando sua propagação, aumentando a vida útil desse material quando instalado.

É constatado que a presença de água em temperatura fisiológica na superfície da zircônia induz a três mecanismos de degradação precoce, sendo eles: A corrosão, baseada na interação da água com a superfície da zircônia, acarretando na formação de  $ZrOH$  e troca do oxigênio por íons  $OH^-$  e induzindo a nucleação dos grãos; os mecanismos de desestabilização, baseados na reação de íons  $OH^-$  com a ítria, formando  $Y(O)OH$  ou  $Y(OH)_3$ , que reduz e desloca o conteúdo de zircônia estabilizada em fase tetragonal para a formação de fase monoclinica; e a transformação induzida por estresse, dado pelo contato do vapor de água nos grãos cerâmicos, que age expandindo o conteúdo cristalino durante a transformação de fase T-M e induz a formação de microtrincas e degradação superficial (Yoshimura et al., 1987; Kobayashi et al., 1981; Castkova et al., 2004; Schubert et al., 2005). Relatos iniciais que avaliaram diretamente esse efeito foram descritos em artigos médicos citando fraturas e insucessos desse material em próteses de cabeça de

fêmur, ao qual evidenciaram que tais defeitos superficiais podem realmente induzir o desenvolvimento de microtrincas na matriz cristalina, e devido a constante fadiga do material agravada pela presença de água, pode acarretar na fratura catastrófica do conjunto (Kobayashi et al., 1981; Chevalier et al., 1999; Haraguchi et al., 2001; Parkes et al., 2017).

Apesar da vasta quantidade de estudos relacionados a degradação hidrotérmica e seus efeitos nas zircônias parcialmente estabilizadas com óxido de ítrio como indicação de material protético em cabeças de fêmur (Piconi et al., 1998; Chevalier, 1999; Clarke et al., 2003; Deville et al., 2005), pouco é discorrido o fenômeno desse envelhecimento em zircônias voltadas para a área odontológica, em especial nas novas zircônias comerciais que apresentam certa translucidez quando comparadas às cerâmicas convencionais, ao qual processamento ainda não foi inteiramente compreendido pela literatura.

Esse estudo investigou os efeitos do envelhecimento acelerado em 3 tipos diferentes de zircônias, dentre elas um grupo de cerâmica convencional (VITA YZ) e 2 de alta translucidez (VITA HT e INCORIS TZI), através de imersão dos espécimes em água destilada em reator hidrotérmico configurado para alcançar uma temperatura máxima de 134 °C e pressão de 2 bars durante diferentes tempos de ensaio.

Devido à transformação martensítica ser uma mudança cristalográfica, o envelhecimento das zircônia pode ser facilmente caracterizado com o auxílio de ensaios ou técnicas que sejam sensíveis a leituras de picos de cristais ou caracterização química. Dentre eles, Deville e colaboradores (2005) citam que um dos ensaios mais recomendados é a utilização de DRX, embora tal método não seja muito eficaz para detecção de menos de 5% de fase monoclinica da amostra, ao qual aponta de fato o início da degradação. Para incrementar e mapear com precisão os efeitos desse envelhecimento em profundidades

diferentes nas amostras, tubos com diferentes ânodos (Cr, Co e Cu) foram utilizados nas leituras de DRX, possibilitando assim o mapeamento da transformação de fase T-M e confecção de uma curva da cinética de envelhecimento das cerâmicas utilizadas.

Voltando aos objetivos iniciais do trabalho, foi confirmado que, de fato, as zircônias de alta translucidez apresentaram o fenômeno da transformação martensítica de forma similar a sua contrapartida não translúcida, resultado similar com os encontrados por Arata e colaboradores em 2014, ao qual observaram a diminuição de fase tetragonal e aumento de fase monoclinica e cúbica em função do tempo de ensaio utilizando 2 zircônias comerciais, com o subsequente estabelecimento de um platô de saturação de fase monoclinica. O tempo total requerido para a estabilização de 69% de fase monoclinica foi de 35 horas de ensaio, enquanto para o presente estudo foram necessárias apenas uma média de 30 horas para obter um resultado similar, discrepância provavelmente relacionada ao fato de que no presente estudo foi utilizado o modelo de Garvie & Nicholson para a quantificação de fase monoclinica, enquanto o estudo de Arata baseou-se no método de Rietveld para o processamento dos dados. Também foi nítida a presença de maiores frações de porção monoclinica nas camadas mais superficiais das zircônias envelhecidas, com decréscimo desses valores conforme maior a profundidade de irradiação das amostras, concluindo-se que a cinética de envelhecimento das cerâmicas ocorre com o sentido de exterior para interior do material cerâmico.

A análise em MEV demonstrou e confirmou os achados obtidos através dos ensaios em DRX, ou seja, de fato o envelhecimento agride a superfície do material em níveis micro e macroscópicos, avaliado pelo fato de que imagens dos grupos controles apresentavam uma conformação estável e regular dos grãos, com limites não nítidos,

enquanto nos grupos envelhecidos foi possível avaliar a presença de fragmentos de grãos devido a "pulverização superficial", explicados pela expansão volumétrica durante a transformação de fase T-M, levando a ruptura devido às forças compressivas no local. Conseqüentemente, tal fenômeno foi menos encontrado em áreas onde houve a presença de microporos causados pelo descolamento de grãos de zircônia, ao qual possibilitaram um livre espaço de crescimento e reorganização da matriz cristalina.

Com o estudo, foi possível avaliar que o envelhecimento dos espécimes em reator hidrotérmico não alterou as propriedades de resistência das zircônias de alta translucidez enquanto diminuiu a resistência da cerâmica convencional para concentrações de fase monoclinica maiores que 50%, resultados semelhantes com os encontrados por Cattani e Lorente (2016) (Tabela 11). Os valores de microdureza decresceram de forma semelhante para todos os grupos após o envelhecimento simulado (Figura 30), explicado pelo fato de que a superfície da zircônia torna-se mais fácil de ser penetrada pela ponta aplicadora de carga Vickers devido a presença de microtrincas na matriz cristalina (Guicciardi et al., 2007). Esses resultados demonstram e reafirmam que nem todas as Zircônias Y-TZP são iguais em termos de processamento, e que esse fator pode infringir diretamente na microestrutura e comportamento do material frente ao envelhecimento hidrotérmico, seja ele acelerado ou não.

Um fato em comum observado no estudo de Flinn e colaboradores (2014) foi relacionado a fraturas espontâneas de corpos de prova cerâmicos da zircônia Prettau após tempos de envelhecimento maiores que 10 horas em temperatura constante de 180 °C, o que ocorreu de forma similar ao grupo INCORIS TZI desse trabalho após 100 horas de envelhecimento, apresentando falhas como lascamentos, trincas ou até

mesmo ruptura completa do corpo de prova, fato provavelmente ligado a concentração de tensões internas advindas do aumento volumétrico dos grãos de zircônia durante a transformação martensítica.

De forma alguma o estudo realizado de forma *in vitro* buscou comparar ou simular o envelhecimento das peças em condições fisiológicas humanas como em ensaios *in vivo*, mas teve o intuito de fadigar o material em condições extremas de forma a tornar claro o limite do mesmo, caracterizar e analisar todas as mudanças observadas. O que realmente pode-se ser observada é que de fato o envelhecimento proporciona a transformação acelerada de fase monoclinica nas amostras, incluindo a incorporação de microdefeitos na superfície das cerâmicas através do descolamento dos grãos de zircônia. Os efeitos desse envelhecimento devem ser melhor analisados em estudos próximos.



## 7 CONCLUSÃO

Dado as limitações do estudo, podemos concluir que:

- O envelhecimento hidrotérmico causou a transformação de fase na superfície de todas as zircônias utilizadas no presente estudo;
- A transformação martensítica ocorre de fora para dentro para todas as zircônias comerciais avaliadas e atinge um platô de fase monoclinica após 26 horas de envelhecimento à temperatura de 134 °C e pressão de 2 bars;
- O envelhecimento hidrotérmico causa efeitos diferentes na microestrutura do material, não alterando estatisticamente a resistência das zircônias VITA HT e INCORIS TZI e causando decréscimo na resistência à flexão da zircônia VITA YZ após ensaio com tempos maiores que 140 horas.

## REFERÊNCIAS

- Aboushelib NM, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems. *Dent Mater.* 2007;23(8):952-9.
- Adatia ND, Bayne SC, Cooper LF, Thompson JY. Fracture resistance of Yttria-Stabilized zirconia dental implant abutments. *J Prosthodont.* 2009;18(1):17-22.
- Anusavice KJ. Standardizing failure, success, and survival decisions in clinical studies of ceramic and metal-ceramic fixed dental prostheses. *Dent Mater.* 2011;28:102–11.
- Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Lazar DRR, Ussui V, Lima NB, Tango RN. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: a critical evaluation. *J. Dent.* 2014;11:1487–94.
- Avrami M, Kinetics of Phase Change. I General Theory, *The Journal of Chemical Physics.* 7 (1939) 1103–1112. doi:10.1063/1.1750380.
- Bottino MA, Faria R, Valandro F. *Percepção: estética em prótese livre de metal em dentes naturais e implantes.* São Paulo: Artes Médicas; 2008
- Castkova K, Hadraba H, Cihlar J. Hydrothermal ageing of tetragonal zirconia ceramics. *Ceramics - Silikaty.* 2016;48:85-92.
- Cattani-Lorente M, Durual S, Amez-Droz M, Wiskott A, Scherrer S. Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic: A comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging. *Dent Mater.* 2016;32:394-402
- Chevalier J, Calles B, Drouin JM. Low temperature aging of Y–TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(8):2150–4.
- Chevalier J, Gremillard I, Deville S. Low-Temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res.* 2007;37:1–32.
- Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res.* 1989 Jan;23(1):45-

61.

De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, 23, p. 937-945, 2002.

Deville S, Gremillard L, Chevalier J, Fantozzi G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *J. Biomed. Mater. Res.* 2005;72:239–245.

Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J. Prosthet. Dent.* 2014;12(6):1377–1384.

Flinn BD, Raigrodski AJ, Mancl LA, Toivola R, Kuykendall T. Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations. *J Prosthet Dent.* 2017 Feb;117(2):303-309. doi: 10.1016/j.prosdent.2016.06.010. Epub 2016 Sep 22.

Garvie RC, Hannink RHJ, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature.* 1975;258:703–4

Grant KL, Rawlings RD, Sweeney R. Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. *J Mater Sci Mater Med.* 2001;12(6):557-64.

Guicciardi S, Shimozono T, Pezzotti G. Ageing effects on the nanoindentation response of sub-micrometric 3Y-TZP ceramics. *J Mater Sci* 2007;42:718–22.

Haraguchi K, Sugano N, Nishii T, Miki H, Oka K, Yoshikawa H. Phase transformation of a zirconia ceramic head after total hip arthroplasty. *Journal of Bone Joint Surgery* 2001;83(7):996–1000.

Heintze SD, Rousson V. Survival of zirconia and metal supported fixed dental prostheses: a systematic review. *Int J Prosthodont.* 2010;23:493–502.

Kim, HT. The Effect of Low Temperature Aging on the Mechanical Property & Phase Stability of Y-TZP Ceramics. *The Journal of Advanced Prosthodontics* 1.3 (2009): 113–117. PMC. Web. 29 Sept. 2016.

Kim JW, Coval NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res.*

2010;89(1):91-5.

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics*. 1981;(3-4):489-95.

Lange FF, Dunlpo GL, Davis BI. Degradation during ageing of transformation toughened ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> materials at 250 °C. *J Am Ceram Soc*. 1986;69:237-240.

Larsson C, Holm L, Lövgren N, Kokubo Y, Vult von Steyern P. Fracture strength of four-unit Y-TZP FPD cores designed with varying connector diameter. An in-vitro study. *J Oral Rehabil*. 2007;34(9):702-9.

Lilley E. Review of low temperature degradation of tetragonal zirconia ceramics. In: Tressler RE, McNallen H, editors. *Ceramics transactions, Corrosion and corrosive degradation of ceramics*. Westerville: Americ Ceram Soc. 1990.

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35(11):819-26.

Parkes M, Sayer K, Goldhofer M, Cann P, Walter WL, Jeffers J. Zirconia phase transformation in retrieved, wear simulated and artificially aged ceramic femoral heads. *J Orthop Res*. 2017.

Piconi C, Burger W, Richter HG, Cittadini A, Maccauro G, Covacci V, et al. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials*. 1998;19(16):1489-94.

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999;20(1):1-25.

Sato T, Shimada M. Crystalline phase change in Yttria-Partially-Stabilized zirconia by low-temperature annealing. *J Am Ceram Soc*. 1984;68(10):C212-13.

Sato T, Shimada M. Transformation of Yttria-Doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals by annealing in water. *J Am Ceram Soc*. 1985;68(6):356-59.

Schubert H, Frey F. Stability of Y-TZP during hydrothermal treatment: neutron experiments and stability considerations. *J. Eur. Ceram. Soc*. 2005;25:1597-1602.

Swain MV. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. *Acta Biomater.* 2009; 5, 1668-1677

Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic- tetragonal ZrO<sub>2</sub> system. *J Am Ceram Soc.* 1984;67:C199-21.

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP. *J Mater Sci Letters.* 1987;6(4):465-7.

Xiong Y, Fu ZY, Pouchly V, Maca K, Shen ZJ. Preparation of transparent 3Y-TZP nanoceramics with no low-temperature degradation. *J Am Ceram Soc* 2014;97:1402-6.

Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *J Dent Mater.* 2014;30(10):1195-203