

## **ANELYSE ARATA**

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO *IN VITRO*.NA TRANSFORMAÇÃO DE  
FASE CRISTALINA DA Y-TZP: análise topográfica, mecânica e  
cristalográfica**



2012

**ANELYSE ARATA**

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO *IN VITRO*.NA TRANSFORMAÇÃO DE  
FASE CRISTALINA DA Y-TZP: análise topográfica, mecânica e  
cristalográfica**

Dissertação apresentada à Faculdade de Odontologia, Campus de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, como parte dos requisitos do para obtenção do título de MESTRE, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA, Especialidade em Prótese Dentária.

Orientador: Prof. Ass. Dr. Rubens Nisie Tango

Co-orientador: Prof. Ass. Dr. Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni  
Saavedra

São José dos Campos

2012

Apresentação gráfica e normalização de acordo com:  
Alvarez S, Coelho DCAG, Couto RAO, Durante APM. Guia prático para  
Normalização de Trabalhos Acadêmicos da FOSJC. São José dos  
Campos: FOSJC/UNESP; 2010.

A15a Arata, Anelese.

Avaliação de métodos de análise de transformação de fase cristalina de Y-TZP após envelhecimento in vitro / Anelese Arata. - São José dos Campos : [s.n.], 2012.

156 .f. : il.

Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) – Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista, 2012.

Orientador: Rubens Nisie Tango

Co-Orientador :Guilherme de Siqueira Ferreira Anzaloni Saavedra.

1. Degradação. 2. Y-TZP. 3. Caracterização. I. Tango, Rubens Nisie. II. Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista. III. Universidade Estadual Paulista “Julio de Mesquita Filho”. IV. UNESP – Univ Estadual Paulista. V. Título

tD15

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço Técnico de Biblioteca e Documentação da  
Faculdade de Odontologia de São José dos Campos – UNESP

## AUTORIZAÇÃO

Autorizo a reprodução e divulgação total ou parcial deste trabalho, por qualquer meio convencional ou eletrônico, desde que citada a fonte.

São José dos Campos, 11 de Junho de 2012 .

Assinatura :

E-mail: anelyse@uol.com.br

## **BANCA EXAMINADORA**

**Prof. Dr. Rubens Nisie Tango** (Orientador)

Faculdade de Odontologia de São José dos Campos

UNESP – Univ Estadual Paulista

**Prof. Dr. João Paulo Barros Machado**

Laboratório Associado de Sensores e Materiais

INPE- Instituto Nacional de Pesquisa Espacial

**Prof. Dr. Tarcísio José de Arruda Paes Junior**

Faculdade de Odontologia de São José dos Campos

UNESP – Univ Estadual Paulista

São José dos Campos, 18 de julho de 2012.

## DEDICATÓRIA

Em especial a Deus, por ter me dado essa oportunidade única de aprendizado. Pelo seu amor incondicional e por me guiar em todos os momentos da minha vida, sem me deixar desamparada por um minuto sequer. A ele dedico meu trabalho e minha vida.

A minha mãe **Damaris Obara Arata**

Obrigada por todo o amor, carinho e esforço que sempre colocou para minha vida e por meus estudos. Se hoje eu estou aqui é porque tive uma mãe que sempre investiu com muito carinho em minha vida. Muito obrigada por estar do meu lado mesmo em todos os momentos. Sempre será o modelo de mulher que quero me tornar.

Ao melhor professor e pai do mundo **Eduardo Itaru Arata**

Muito obrigada por estar do meu lado, sempre ajudando desde pequenas coisas como pegar o painel do congresso da filha que não está tendo tempo, como pelos conselhos e por não me deixar desistir quando as coisas apertam. O sr. é o meu grande modelo de professor. Muito obrigada por investir em minha vida. Muito obrigada por ter me ensinado a andar nos caminhos de Deus contando com Ele a cada minuto.

A minha querida e amada irmãzinha **Yasmin Priscila Arata**

Querida eu tenho orgulho de ser tua irmã, pelo teu esforço, pela tua fé e pelo teu amor. Muito Obrigada por ser tão especial em minha vida. Te amo demais. A medicina será enriquecida pela tua chegada.

“To my beloved **Blake James Fraser Found**”

Deus coloca pessoas especiais em nossa vida que fazem toda a diferença. Você é uma delas, não somente companheiro, mas meu melhor amigo. Muito obrigada por toda a paciência que teve durante os momentos estressantes, pelo amor e por toda alegria que você sempre me proporcionou, independente das dificuldades e momentos de tristeza que passamos. A sua força me faz querer ser melhor. Agradeço a Deus por tê-lo colocado em minha vida.

## AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A **Deus** por ter me dado esta chance de poder crescer na área acadêmica. Por ter guiado essa dissertação de maneira que tudo desse certo nessa minha jornada.

A meus avós maternos **Marlene Obara e Takenobu Obara**

Mesmo em situações difíceis vocês sempre me ensinaram que o estudo é importante e deve-se sempre persistir. Vocês me ensinaram que não há idade para estudar e que tudo é possível com esforço. Mas o maior valor que aprendi é que não há nada melhor do que ter pessoas orando por você. O apoio de vocês foi fundamental para conseguir estar aqui hoje. A oração diária e constante de vocês me ajudaram a persistir. Amo muito vocês e sou grata a Deus por tê-los em minha vida.

A meus avós paternos **Kazuko Arata e Sumu Arata**

O dia tenho orgulho de dizer que sou sua neta. Eu sei quão difícil foi sua vida e mesmo assim com persistência e auto ensino o sr. se qualificou como ganhador de vários prêmios por sua literatura. E mesmo com dificuldades de enxergar com persistência terminou seu livro e continua escrevendo. É com essa persistência Arata que consegui terminar essa dissertação. Obrigada, muito obrigada por ter me acolhido nesses tempos em sua casa, agradeço a Deus pela sua melhora de saúde. Muito Obrigada por ser essa avó especial que é.

A meus tios **Magaly Mora, Camilio Mora, Tércio Obara e Lucimara Obara**

A família é e sempre será o meu pilar e exemplo. Agradeço por sempre estarem ao meu lado, pelas conversas, conselhos e apoio. A presença de vocês em minha vida foi fundamental para minha formação. Muito Obrigada.

Ao meu orientador, **Prof. Ass. Dr. Rubens Nisie Tango**

Agradeço por todo apoio e orientação. Por passar calma nos tempos de stress ou seria tensão ? E por viabilizar a realização dessa dissertação. No início quando cheguei na pós graduação me sentia meio perdida tentando assimilar os conceitos em pesquisa na área de prótese e materiais odontológicos. Com o tempo e com o aprendizado comecei a entender os processos e como alcançá-los. Comecei a concretizar meu próprios conceitos baseando-me nas evidências científicas. E agora na reta final quando olho para trás posso ver o quanto eu cresci do ponto de vista técnico científico, com uma visão de mundo muito maior de que quando cheguei. Agradeço por toda contribuição para meu aprendizado e por ter acreditado em minhas ideias e me deixado “voar”.

Ao **Prof. Tit. Marco Antonio Bottino**

Agradeço pela oportunidade que me para crescer na pesquisa científica. Agradeço o compartilhar de conhecimento e pela preocupação com o nosso bem estar. Meus sinceros agradecimentos.



## **AGRADECIMENTOS**

À Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho”, na pessoa do Diretor Prof. Dr. Carlos Augusto Pavanelli e do Vice-Diretor Prof. Titular Dr. Estevão Tomomitsu Kimpara.

Ao Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora, Especialidade Prótese Dentária, coordenado pelo Prof. Tit. Márcia Carneiro Valera, pela oportunidade concedida.

Aos Professores do Programa de Pós-Graduação em Odontologia Restauradora, pela contribuição na minha formação acadêmica e científica, bem como pelo prazer de ter convivido com todos durante esses anos.

Ao chefe do departamento de Materiais Odontológicos e Prótese da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos – UNESP, Prof. Ass. Dr. Tarcísio Paes Junior.

Aos professores da Disciplina de Materiais Odontológicos e Prótese Total, Prof. Tit Estevão Tomomitsu Kimpara, Prof. Tit. Sigmar de Mello Rode, Prof. Ass. Dr. Tarcísio Paes Júnior, Prof. Ass. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges, Prof. Ass. Dr. Rubens Nisie Tango, Prof. Ass. Dr. Guilherme Saavedra e Profa. Ass. Dra. Paula Komori, pelos ensinamentos transmitidos.

Às funcionárias da biblioteca da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos/UNESP, por toda a maneira prestativa na atenção de minhas necessidades.

Aos funcionários da seção de pós-graduação Rose, Erena e Bruno da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos/UNESP, pelas informações e serviços prestados.

Aos funcionários do departamento de prótese da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos/UNESP, Marcos , Eliane Wenzel, Clélia e o aluno da graduação Felipe Kenji Takeda pela ajuda em todos os momentos, pela amizade. Muito obrigado por terem contribuído para tornar essa pesquisa possível.

Aos funcionários do laboratório, Fernando e Marcus, do departamento de prótese da Faculdade de Odontologia de São José dos Campos/UNESP, por toda atenção e ajuda.

Ao pesquisador prof. João Paulo do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (Inpe) por ter me recebido de maneira tão receptiva, me ajudando em todas as fases da minha dissertação, sendo sempre solícito quando precisei. Eu sei que Deus o colocou em meu caminho. Muito Obrigada de coração, sem sua ajuda a realização dessa dissertação seria inviável. Agradeço também à sua esposa Gislene por todas as caronas de volta do Inpe.

Meus sinceros agradecimentos à Prof. Dra. Dolores Lazar, Prof. Valter Ussui, Prof. Nelson Lima, prof. Valter Kenji e Prof. Martinelli do Instituto de Pesquisa Nuclear, que me receberam de forma receptiva. Agradeço pela parceria, ajuda, disponibilidade e por todo tempo despendido do compartilhar e discutir do conhecimento contribuindo de maneira sem igual ao desfecho deste trabalho

Aos técnicos de microscopia eletrônica de varredura do Ipen, Larissa e Celso Vieira de Moraes.

Meus sinceros agradecimentos ao aluno de doutorado e amigo Tiago Moreira Bastos Campos do Instituto de Pesquisa Aeronáutica - ITA. Muito obrigada pelo auxílio na interpretação e cálculo dos meus dados, assim como pela atenção e paciência em me ensinar engenharia dos materiais. Sua ajuda foi imprescindível para que essa dissertação pudesse ser realizada.

Aos amigos de colegial Rodrigo, Márcio, Giovani, Carlos Vinícius, Luis Fernando, Carla, Carlinha, Erica, Pedro, Aline, Luis Guilherme, Paula, Luis

Fernando pela grande amizade, carinho e por todo os bons momentos de muita risada.

Aos meus “irmãos” de pesquisa Priscila Cristoforides e Lucas Hian por serem como uma família mesmo e pela disponibilidade de ajudar.

As minhas amigas da turma do mestrado, Caroline Cotes e Fernanda Campos, sem a ajuda de vocês seria impossível realizar o mestrado de maneira tão harmônica. Pelos tempos divertidos que passamos juntas e pelos tempos de muita correria. Muito obrigada por estarem sempre ao meu lado. A minha companheira de quarto em congresso Mayra Cardoso, a sua amizade e opinião científica me fez crescer muito desde que cheguei no mestrado. Sâmia o nosso convívio vem de longa data, muito obrigada pela amizade. As minhas companheiras em pesquisa Carolina Martinelli e Ana Karina, muito obrigada pela ajuda. Vanessa Cruz Macedo e Suzana Salazar nossas conversas durante meu mestrado me deram uma injeção de ânimo durante períodos difíceis da minha vida, muito obrigada pela amizade. Sabrina Feitosa e Fernanda Papaiz muito obrigada pelas conversas infundáveis. Aos colegas de trabalho Pedro Henrique Corazza, Alecsandro Moura, Ana Carol, Vivian Mayumi, César Bërgoli, Marília Rippe, Humberto Castro, Marina Amaral, Rodrigo, Lilian Anami, Flávia Zardo Trindade, Anderson de Almeida Castilho, Renata Melo, Regina Amaral, Rafael Lara, Frederico, Laura, Helen Guerra, Ariane, e aos demais amigos do programa de Pós-graduação pela amizade .

Ao Prof. Dr. Luiz Felipe Valandro Soares e Prof. Dr. Rodrigo Othávio de Souza, pelos conhecimentos transmitidos, pela maneira com que sempre me atenderam com atenção, mostrando-se sempre dispostos a ajudar.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro concedido.

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida.

***“Tudo posso naquele que me Fortalece”.***

***Filipenses 4:13***

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS.....</b>	<b>14</b>
<b>LISTA DE QUADROS E TABELAS.....</b>	<b>21</b>
<b>LISTA DE ABREVIATURA.....</b>	<b>23</b>
<b>RESUMO.....</b>	<b>24</b>
<b>ABSTRACT.....</b>	<b>26</b>
<b>1 INTRODUÇÃO.....</b>	<b>28</b>
<b>2 REVISÃO DE LITERATURA.....</b>	<b>33</b>
<b>2.1 Zircônia como um biomaterial.....</b>	<b>33</b>
<b>2.2 Zircônia na odontologia.....</b>	<b>34</b>
<b>2.3 Resistência à fratura em Y-TZP de aplicação odontológica....</b>	<b>36</b>
<b>2.4 Processo de envelhecimento na zircônia (Y-TZP) de aplicação biomédica.....</b>	<b>40</b>
<b>2.5 Processo de envelhecimento na zircônia (Y-TZP) de aplicação odontológica.....</b>	<b>46</b>
<b>2.6 Métodos de determinação e caracterização do envelhecimento da Y-TZP.....</b>	<b>56</b>
<b>2.6.1. Difratometria de raios X (DRX).....</b>	<b>57</b>
<b>2.6.2 Espectroscopia Raman.....</b>	<b>59</b>
<b>2.6.3 Microscopia por Força Atômica (MFA).....</b>	<b>63</b>
<b>2.6.4 Perfilometria.....</b>	<b>65</b>
<b>2.6.5. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....</b>	<b>68</b>
<b>3 PROPOSIÇÃO.....</b>	<b>69</b>
<b>4 MATERIAL E MÉTODOS.....</b>	<b>71</b>
<b>4.1 Confecção das amostras.....</b>	<b>71</b>
<b>4.2 Caracterização da Composição Química das amostras.....</b>	<b>72</b>

<b>4.3 Curva de Envelhecimento Inicial das Amostras.....</b>	<b>73</b>
<b>4.4 Análises realizadas.....</b>	<b>74</b>
4.4.1 Análise em MEV.....	74
4.4.2. Análise em MFA.....	75
4.4.3 Análise em Perfilometria Óptica.....	75
4.4.4 Análise em DRX.....	76
4.4.4.1 Quantificação de fase pelo método de Garvie e Nicholson....	78
4.4.4.2 Modelo cinético isotérmico de mudança de fase proposto por Avrami .....	79
4.4.5 Análise em Espectroscopia Raman.....	80
<b>4.5 Teste de resistência à flexão biaxial.....</b>	<b>81</b>
<b>4.6 Análise estatística.....</b>	<b>83</b>
<b>4.7 Curva Cinética de Envelhecimento das Amostras à 130°.....</b>	<b>83</b>
4.7.1 Análise Cristalográfica.....	84
4.7.2 Análise Cristalográfica pelo Método de Rietveld.....	85
4.7.3 Análise em MEV.....	85
4.7.4 Quantificação de tamanho médio de grãos.....	86
4.7.5 Análise em MFA.....	86
4.7.6 Análise em Perfilometria Óptica.....	87
<b>5 RESULTADOS.....</b>	<b>88</b>
<b>5.1 Composição Química por EDX.....</b>	<b>88</b>
<b>5.2 Resultados do envelhecimento inicial em autoclave.....</b>	<b>88</b>
5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	88
5.2.2 Microscopia por força Atômica.....	89
5.2.3 Perfilometria.....	96
5.2.4 Difração de Raio-X.....	99
5.2.5 Espectroscopia Raman.....	104
5.2.6 Ensaio de Resistência a Flexão Biaxial.....	105
5.2.7 Comparação entre o grupo controle e os grupos experimentais.....	107
<b>5.3 Resultados do envelhecimento em Reator Hidrotérmico</b>	

<b>Pressurizado</b> .....	<b>107</b>
5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura.....	<b>107</b>
5.3.1.1 Análise das Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura.....	<b>107</b>
5.3.1.2 Contagem do tamanho de grão.....	<b>111</b>
5.3.2 Microscopia por Força Atômica.....	<b>113</b>
5.3.3 Perfilometria.....	<b>117</b>
5.3.4 Difração de Raio-X.....	<b>122</b>
5.3.4.1 Resultados do envelhecimento obtidos pela equação de Garvie e Nicholson.....	<b>122</b>
5.3.4.1 Resultados do envelhecimento obtidos pelo método de Rietveld.....	<b>125</b>
5.3.5 Comparação dos valores da equação de Avrami através da fração monoclinica pela equação de Garvie e Nicholson e Método de Rietveld.....	<b>131</b>
<b>6 DISCUSSÃO</b> .....	<b>133</b>
<b>6.1 Composição da Y-TZP</b> .....	<b>133</b>
<b>6.2 Curva de envelhecimento inicial das amostras em autoclave</b>	<b>134</b>
<b>6.3 Curva de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado</b> .....	<b>138</b>
6.3.1 Análise superficial em MEV, MFA e perfilometria Óptica.....	139
6.3.2 Análise Cristalográfica por DRX.....	141
6.3.3 Quantificação de fase.....	142
<b>7 CONCLUSÃO</b> .....	<b>148</b>
<b>8 REFERÊNCIAS</b> .....	<b>150</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1- Ilustração do método de preparação das barras retirada do artigo In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent 2006;96:154-64.....	47
Figura 2- Perfilometria da topografia das cabeças em zircônia. Eixo lateral de 198 µm x 148 µm; eixo vertical fixado em 84 nm, retirada do artigo Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2007;83A(4): 1096–1102.....	67
Figura 3- A: Fotografia do arredondamento dos blocos, B e C: fotografia do bloco montado na cortadeira e durante o corte com disco diamantado.....	71
Figura 4- A, B e C: Fotografia do aspecto dos discos após o corte; D: Fotografia da politriz utilizada para arredondamento do bloco.....	72
Figura 5- Desenho esquemático do ciclo de Sinterização do forno Zyrcomat T.....	72
Figura 6- Fluxograma da distribuição das amostras de acordo com as análises realizadas no estudo.....	74
Figura 7 A e B- fotografia do Microscópio de força atômica (LAS-INPE).....	75



Figura 8- Fotografia do Perfilômetro Óptico (LAS-INPE).....	76
Figura 9- Fotografia do Difratorômetro de raio-X (LAS-INPE).....	77
Figura 10- A: Fotografia do dispositivo metálico para ensaio de flexão biaxial; B: Fotografia da amostra em posição.....	81
Figura 11- Fotografia do Momento do Ensaio de flexão biaxial.....	82
Figura 12- Desenho esquemático da área de leitura em perfilometria por amostra.....	87
Figura 13- A: MEV da Superfície do grupo controle B: Superfície do grupo 300 minutos (2000x) .....	89
Figura 14- MFA: grupo controle.....	90
Figura 15- MFA: Envelhecimento grupo 6 minutos.....	90
Figura 16- MFA: Envelhecimento grupo 12 minutos.....	91
Figura 17- MFA: Envelhecimento grupo 30 minutos.....	91
Figura 18- MFA: Envelhecimento grupo 42 minutos.....	92
Figura 19- MFA: Envelhecimento grupo 60 minutos.....	92
Figura 20- MFA: Envelhecimento grupo 120 minutos.....	93
Figura 21- MFA: Envelhecimento grupo 180 minutos.....	93
Figura 22- MFA: Envelhecimento grupo 240 minutos.....	94
Figura 23- MFA: Envelhecimento grupo 300 minutos.....	94
Figura 24- MFA: Envelhecimento grupo 360 minutos.....	95

Figura 25- MFA: placas martensíticas grupo 360 minutos.....	95
Figura 26- Perfilometria: A) grupo controle; B) grupo 6 minutos.....	97
Figura 27- Perfilometria:C) grupo 12; D) grupo 30 minutos.....	98
Figura 28- Perfilometria: E) grupo 42; F) grupo 60 minutos.....	98
Figura 29- Perfilometria: G) grupo 90; H) grupo 144 minutos.....	98
Figura 30- Perfilometria: I) grupo 198; J) grupo 240 minutos.....	99
Figura 31- Perfilometria: K) grupo 300; L) grupo 260 minutos.....	99
Figura 32- Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada no grupo controle e grupos envelhecidos em 6, 15 e 30 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.....	100
Figura 33- Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada nos grupos envelhecidos em 42, 60, 90 e 144 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.....	100
Figura 34 Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada nos grupos envelhecidos em 198, 240, 300 e 360 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.....	101
Figura 35- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo.....	102
Figura 36- Gráfico correspondente à linearização da equação de Avrami (2) representado pela equação (3).....	102
Figura 37- espectro Raman do grupo controle e 360 minutos.....	105

Figura 38- Microscopia Eletrônica de Varredura do grupo Controle...	107
Figura 39- Microscopia Eletrônica de Varredura (10.000x) dos grupos: A) grupo 6 horas, B) grupo 8 horas, C) grupo 10 horas, D) grupo 12 horas. ....	108
Figura 40- Microscopia Eletrônica de Varredura (10.000x) dos grupos: E) grupo 14 horas, F) grupo 20 horas, G) grupo 30 horas, H) grupo 40 horas. ....	109
Figura 41- Microscopia Eletrônica de Varredura (2.000x) dos grupos:a) 6 horas, b) 8 horas, c)10 horas, d) 12 horas, e) 14 horas, f) 20 horas, g) 30 horas, h) 40 horas (setas demonstram regiões de porosidade superficial). ....	110
Figura 42- Gráfico obtido através dos valores de número total de grãos contados por grupo.....	112
Figura 43- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo controle.....	113
Figura 44- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 6 horas.....	114
Figura 45- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 20 horas.....	114
Figura 46- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 30 horas. ....	115
Figura 47- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 40 horas. ....	115
Figura 48- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do	

grupo 48horas.....	116
Figura 49- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 108 horas.....	116
Figura 50- Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 138 horas.....	117
Figura 51- Gráfico obtido pela média de rugosidade (Ra) e desvio padrão em função do tempo analisados em perfilômetro óptico.....	118
Figura 52- Perfilometria dos grupos: A)6 horas, B) 8 horas.....	120
Figura 53- Perfilometria dos grupos: C)10 horas, D)12 horas.....	120
Figura 54- Perfilometria dos grupos: E)14 horas, F) 20 horas.....	120
Figura 55- Perfilometria dos grupos: F)30 horas, G) 40 horas.....	121
Figura 56- Perfilometria dos grupos: I) 48 horas, J) 60 horas.....	121
Figura 57- Perfilometria dos grupos: K) 84 horas, L)108 horas, M)138 horas.....	122
Figura 58- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclinica de 6 à 12 horas em comparação ao grupo controle.....	123
Figura 59- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclinica de 14 à 48 horas.....	123
Figura 60- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclinica de 60 à 138 horas.....	124

Figura 61- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo.....	125
Figura 62- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: A e B) 6 horas;.....	126
Figura 63- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: C e D) 8 horas; .....	126
Figura 64- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado:E e F) 10 horas.....	126
Figura 65- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: G e H) 12 horas.....	127
Figura 66- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: I e J) 14 horas; .....	127
Figura 67- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado:K e L) 20 horas; M.....	127
Figura 68- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: M e N) 30 horas; .....	128
Figura 69- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado:	

O e P) 40 horas.....	128
Figura 70- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: Q e R) 48 horas; .....	128
Figura 71- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado:S e T) 60 horas; .....	129
Figura 72- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: U e V) 84 horas; .....	129
Figura 73- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: W e X) 108 horas.....	129
Figura 74- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: Y e Z) 138 horas; .....	130
Figura 75- Gráfico correspondente à fração de fase tetragonal, cúbica e monoclinica em função do tempo.....	130
Figura 76- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo através da quantificação pela equação de Garvie e Nicholson.....	131
Figura 77- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo através da quantificação pelo método de Rietveld.....	132

## LISTA DE QUADROS E TABELAS

Quadro 1- Quadro retirado e modificado do artigo Zirconia-based fixed partial dentures: A clinical review. Quintessence Int. 2011;42:173–182.....	35
Quadro 2- Quadro retirado e modificado do artigo In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent 2006;96:154-64.....	48
Quadro 3- Quadro retirado e modificado do artigo Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zircônia. Acta Biomaterialia. 2010;(6)4547–4552.....	50
Quadro 4- Quadro retirado e modificado do artigo Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. Journal of Biomedical Materials Research Part A. 2007;83A(4): 1096–1102...	66
Quadro 5- Grupos testados em autoclave, 134 <sup>o</sup> C, 2 bars.....	73
Quadro 6- Grupos testados em reator, 130 <sup>o</sup> C, 2,07 bars.....	84
Quadro 7- Descrição dos Grupos envelhecidos em reator analisados em MEV.....	86
Quadro 8- Descrição dos Grupos envelhecidos em reator analisados em MFA.....	87
Tabela 1- Composição química do sistema YZ.....	88
Tabela 2- Resultado da Análise de Variância de 1- fator para rugosidade (Ra -nm).....	96
Tabela 3- Resultado do teste de Tukey para os valores de Ra (nm)	97
Tabela 4- Resultado da Análise de Variância de 1- fator para transformação de fase cristalina (t-m) (%).....	103

Tabela 5- Resultado do teste de Tukey para os valores de transformação de fase cristalina (%).....	104
Tabela 6- Resultado da Análise de Variância de 1- fator para resistência à flexão biaxial (MPa).....	106
Tabela 7-Resultado do teste de Tukey para os valores de resistência (MPa).....	106
Tabela 8 – Resultado da Análise de Variância de 1- fator para tamanho de grãos ( $\mu\text{m}$ ) .....	111
Tabela 9 – Resultado do teste de Tukey para os valores de tamanho de grão ( $\mu\text{m}$ ).....	112
Tabela 10 – Resultado da Análise de Variância de 1 - fator para rugosidade ( $R_a$ -nm) .....	118
Tabela 11 – Resultado do teste de Tukey para os valores de $R_a$ (nm). .....	119



## LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ATZ	= Zircônia estabilizada por alumina
CAD	= <i>Computer Aided Desing</i> - Projeto Assistido por Computador
CAM	= <i>Computer Aided Manufacturing</i> - <i>Fabricação Assistida por Computador</i>
DRX	= Difração de raios-X
EDS	= Espectroscopia de energia dispersiva
FDA	= <i>US Food and Drug Administration</i>
HV	= Dureza Vickers ( <i>Hardness Vickers</i> )
IO	= Interferometria óptica
MAJ	= Equação de Mehl–Avrami–Johnson
MEV	= Microscopia eletrônica de varredura
MFA	= Microscopia por força atômica
Mg- PSZ	= Zircônia parcialmente estabilizada por magnésia
N-C	= Nucleação e crescimento
Ra	= Rugosidade média
Rq	= Média de rugosidade quadrática
TGA	= <i>Australian therapeutic goods administration</i>
t-m	= Tetragonal para monoclínica
Y-TZP	= Zirconia tetragonal estabilizada por ítria
WD	= <i>working distance</i> - distância de trabalho

Arata A. Avaliação de métodos de análise de transformação de fase cristalina de Y-TZP após envelhecimento *in vitro* [dissertação]. São José dos Campos: Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, UNESP - Univ Estadual Paulista; 2012.

## RESUMO

A literatura mostra escassez de informações sobre o envelhecimento de cerâmicas Y-TZP de uso odontológico. O objetivo deste estudo foi o de avaliar o efeito do envelhecimento *in vitro* inicial em autoclave e avaliar a curva cinética de transformação de fase através do envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado em zircônia odontológica (Y-TZP). Especificamente: a - identificar o início da degradação, b - avaliar a resistência mecânica após envelhecimento inicial em autoclave, c- comparar diferentes métodos de leitura quanto à transformação de fase e análise topográfica, d – determinar a cinética de cristalização isotérmica por meio do envelhecimento em reator, e -comparar os métodos de quantificação a partir da equação de Garvie e Nicholson e o método de Rietveld. Discos de zircônia (12mm Ø x 1,2mm em espessura) foram divididos em grupos: A) envelhecido em autoclave (n=10); B) envelhecido em reator (n=4). O grupo A foi submetido ao envelhecimento em autoclave (134 °C, 2 bar), em tempos de 6, 15, 30, 42, 60, 90, 144, 198, 240, 300 e 360 minutos. O grupo B foi submetido ao envelhecimento em reator (130 °C, 2 bar), em tempos de 6, 8, 10, 12, 14, 20, 30, 40, 48, 60, 84, 108 e 138 horas. A caracterização superficial e cristalográfica foi realizada antes e depois em microscopia de força atômica (MFA), Perfilometria óptica, Difração de Raios-X e, também foram realizadas análises em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Raman. O grupo envelhecido em autoclave foi submetido ao teste de flexão biaxial.

Os valores de Ra (nm) obtidos em Perfilometria Óptica, os valores de resistência (MPa) e os valores de transformação de fase cristalina t-m (%) foram submetidos à análise de variância de 1 fator e ao teste de Tukey ( $\alpha=0,05$ ). Houve aumento gradual de concentração de fase monoclinica com o aumento do tempo de envelhecimento em autoclave, da mesma forma que os valores de rugosidade. Os valores de resistência mostraram haver tendência à diminuição com o aumento do tempo de envelhecimento. O grupo envelhecido em reator apresentou aumento de fase monoclinica atingindo ao patamar de 80% pela Equação de Garvie e Nicholson em 40 horas comparados com 60% em 40 horas através do método de Rietveld.

Palavras chaves: Degradação. Y-TZP. Caracterização.

Arata A. Evaluation methods analysis of crystallographic phase transformation on Y-TZP after in vitro aging [dissertation]. São José dos Campos: School of Dentistry of São José dos Campos, UNESP – Univ Estadual Paulista; 2012.

## **ABSTRACT**

The literature shows a lack of information about Y-TZP aging of dental ceramics. The aim of this study was to evaluate the initial in vitro aging effect and evaluate the kinetic curve of phase transformation through the pressurized hydrothermal reactor of dental zirconium. Specifically: a- the identification of the beginning of degradation; b- evaluation of the mechanical resistance after steam aging; c- compare different methods of phase transformation and topographic analysis, d- determine the kinetic of crystallization through the reactor; e- compare the phase quantification methods between the Garvie and Nicholson equation and Rietveld Method. Discs of zirconium (12mm Ø x 1,2mm thickness) were divided in groups: A) steam aged (n=10); B) Hydrothermal reactor aged (n=4). The group A was submitted to water steam aging (134 °C, 2 bar) for 6, 15, 30, 42, 60, 90, 144, 198, 240, 300 and 360 minutes. The group B was submitted to reactor aging (130 °C, 2 bars), for 6; 8; 10; 12; 14; 20; 30; 40; 48; 60; 84; 104 and 138 hours. The surface and crystallographic characterization before and after aging were made using atomic force microscopy (AFM), Optical Profilometry, X-ray diffraction (DRX), scanning electron microscopy (SEM) and Raman spectroscopy. The steam aged group was submitted to biaxial flexure test. The values of Ra (nm) obtained by optical profilometry and the crystalline phase transformation values t-m (%) were submitted to One Way ANOVA and Tukey test( $\alpha=0,05$ ). A gradual increase was observed at the monoclinic phase concentration as the time increased and in the same way the roughness

*values increased. The resistance values demonstrated a tendency to decrease with the increase of aging time. The group aged by the reactor presented the increase of monoclinical phase reaching 60% of saturation through the Garvie and Nicholson equation in 40 hours and 80% in 40 hours throughout the Rietveld method.*

*Key words: Degradation. Y-TZP. Characterization.*

## 1 INTRODUÇÃO

Apesar das próteses metalocerâmicas terem seu uso consagrado e possuírem ampla indicação, em muitos casos a sua utilização pode comprometer, principalmente em dentes anteriores, a estética da região cervical devido à descoloração cervical causada pelo metal. A busca por materiais restauradores estéticos com alta tenacidade à fratura e biocompatíveis levou à pesquisa por materiais restauradores livres de metal, como os materiais cerâmicos.

As cerâmicas feldspáticas foram as primeiras cerâmicas utilizadas devido à estética apresentada. Porém, são friáveis devido ao seu grande conteúdo vítreo. No intuito de sanar estas deficiências foram desenvolvidas cerâmicas reforçadas, como a cerâmica feldspática reforçada por leucita, cerâmicas de dissilicato de lítio, cerâmica à base de alumina infiltrada por vidro e cerâmica policristalina de zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP) (Rosenblum, Shulman, 1997; Qualtrough, Pidcock, 2002; Aboushelib et al., 2007; Souza, 2009).

O desenvolvimento da cerâmica Y-TZP constituiu uma evolução dos materiais cerâmicos devido a sua excelente biocompatibilidade, alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e baixa taxa de desgaste (Manicone et al., 2007) o que fez da Y-TZP uma grande atração para aplicação odontológica. Porém, alguns questionamentos quanto à estabilidade da zircônia frente ao meio oral foram realizados.

A zircônia é um cristal polimórfico que pode ser encontrado em três formas cristalográficas principais: monoclinica (M), cúbica (C) e tetragonal (T). A zircônia monoclinica é estável até 1170 °C, acima desta temperatura ela se transforma em tetragonal até 2370 °C,

quando ela passa para uma fase cúbica, que é estável até sua fusão. O acréscimo de óxidos metálicos como a ítria ao óxido de zircônio melhora sua estabilidade molecular e permite a estabilização em fase tetragonal em temperatura ambiente (Garvie et al., 1975; Piconi, Maccauro, 1999). Esta combinação apresenta-se na literatura com as melhores propriedades mecânicas (Kim et al., 2000; Larsson et al., 2007; Manicone et al., 2007; Adatia et al., 2009). Quando uma fratura se inicia neste material, os grãos de zircônia tetragonal se transformam novamente em monoclinicos, que possuem maior volume, o que dificulta a propagação da trinca. Neste caso, o campo de tensão da expansão devido à transformação de fase atua em oposição ao campo de tensão que promove a propagação da trinca (Kim et al., 2000; Larsson et al., 2007; Manicone et al., 2007; Adatia et al., 2009).

Problemas em relação à degradação da zircônia estabilizada com ítria foram relatados. Em particular, a resistência à esterilização a vapor e a estabilidade hidrotérmica da Y-TZP tem sido questionadas. Este fenômeno de degradação da Y-TZP é conhecido há mais de 20 anos com a descoberta de sua limitação quando submetida à temperatura inferior a 250 °C (Kobayashi et al., 1981).

A ocorrência de transformação tetragonal para monoclinica foi encontrada na superfície de cerâmicas mantidas em temperatura entre 100 °C e 500 °C (Sato, Shimada, 1984; Sato, Shimada, 1985), quando em contato com a água (Yoshimura et al., 1987) ou com fluidos corpóreos, sendo denominada degradação à baixa temperatura. Chevallier, em 1999, descreve que o processo de transformação de fase tetragonal para monoclinica é acelerado em temperaturas de 200-300 °C, sendo que a água ou vapor d'água aumentam essa transformação, em um processo dependente do tempo de exposição. Essa transformação cria superfície rugosa (Chevalier et al., 1999), de onde grãos são destacados e associados à formação de micro trincas (Lilley, 1990). Várias investigações demonstraram que a transformação não controlada

na superfície é acompanhada pelo decréscimo do desempenho mecânico (Grant et al., 2001).

Imaginava-se que em temperatura ambiente a degradação fosse bem limitada e sobre controle. Entretanto, como relatado por Chevalier et al., em 2004, a US Food and Drug Administration (FDA) e a Australian Therapeutic Goods Administration (TGA) anunciaram que empresas distribuidoras de implantes ortopédicos cancelaram algumas séries de próteses de quadril de Y-TZP devido aos episódios de fratura das próteses de cabeças de fêmur (material empregado em ambiente aquoso a 37 °C), podendo estar relacionados com a transformação acelerada da fase tetragonal para monoclinica. Essas falhas, mesmo em número limitado, têm impacto negativo no uso da zircônia. Apesar disto, a Y-TZP tem sido utilizada em próteses de quadril, devido ao bom desempenho mecânico e resistência ao desgaste.

Esperava-se que a meia vida do material excedesse 15 anos, porém estudos demonstraram leve aumento da fase monoclinica depois de 19 meses de envelhecimento, em solução Ringer, em temperatura corporal (Thomps, Rawlings, 1990). Em contraste, a investigação de próteses de cabeça de fêmur acompanhados por 2 a 3 anos em ambiente fisiológico não demonstrou transformação de fase cristalina ou mesmo diminuição das propriedades mecânicas (Calles, Stephani, 1994). Porém, não há dúvida que o meio ambiente, que induz a degradação, é o fator que dificulta a aplicação da Y-TZP. Além disso, quando cerâmicas são submetidas ao carregamento mecânico abaixo do nível crítico em ambiente úmido, como o ambiente bucal, defeitos destes materiais podem apresentar crescimento lento e estável. Esse fenômeno é chamado de crescimento subcrítico da trinca que leva à degradação em longo prazo (Myers et al., 1994). A presença de água na extremidade da trinca sob tensão resulta na ruptura de óxidos metálicos do material com formação subsequente de hidróxidos. Como consequência da corrosão, a falha pode atingir tamanho crítico (sob a aplicação de determinada



tensão) que resulta em aceleração do processo de fratura (Ritter, 1995). O crescimento subcrítico da trinca depende também da temperatura e outras variáveis (De Aza et al., 2002).

A atual geração de Y-TZP tem sido material de eleição para aplicações em restaurações estéticas livres de metal. Porém, há escassez de informações na literatura dos efeitos da degradação da Y-TZP de uso odontológico. Assim, é necessária melhor compreensão dos mecanismos do envelhecimento da zircônia e a relação entre a sua microestrutura e resistência ao envelhecimento.

Inúmeros trabalhos relatam os efeitos do envelhecimento na degradação da Y-TZP, porém, em sua maioria esses estudos focam-se em Y-ZTP para próteses de fêmur, no qual a condição de carregamento de forças, processamento, sinterização e composição são diferentes, levando a comportamento diferente comparado à Y-TZP odontológica frente à degradação.

Existe uma padronização de envelhecimento em autoclave de cerâmicas Y-TZP odontológicas dada pela ISO 13356 a 134 °C a 2 bars, previamente estudados e analisados por Chevalier et al. (1999, 2007) e Deville et al. (2005) em próteses de fêmur. Contudo, não há nenhum estudo preciso e detalhado quanto ao comportamento inicial da degradação em autoclave para envelhecimento de Y-TZP odontológicas.

O trabalho recentemente publicado por Borches et al., em 2010, utiliza-se do envelhecimento em autoclave de cerâmicas odontológicas, baseando-se na temperatura de 134 °C com pressão de 3 bars. Porém, o autor não especifica porque a pressão 3 bars foi escolhida. Outro trabalho recente de Kim et al., 2009, sobre a degradação hidrotérmica da zircônia processada em CAD-CAM, realiza envelhecimento das amostras de zircônia odontológica baseando-se na energia de ativação encontrada pelo trabalho de Chevalier et al. em 1999 (106 kJ). Contudo, não se sabe se a energia de ativação de Y-TZP

odontológica é a mesma do que a encontrada em prótese de fêmur. Autores como Lughì e Sergo, em 2010, fazem revisão sobre a degradação à baixa temperatura e aspectos relevantes na odontologia. Entretanto, com relação à degradação em autoclave novamente seguem a ISO 13356 que contempla implantes de Y-TZP e que está baseada nos estudos de Chevalier para implantes de fêmur.

Em estudos consagrados pela literatura como os de Chevalier et al. (1999), em próteses de fêmur de Y-TZP, foi avaliado o momento de percepção inicial por DRX na transformação de fase em ambiente úmido e esterilização em autoclave em diferentes temperaturas. Porém, como o próprio autor afirma em sua conclusão, os resultados dependem da microestrutura da cerâmica. Sabe-se que o tamanho do grão, a porcentagem de ítria e a densidade são fatores influenciadores para o comportamento do material. Além disso, o método de processamento, resfriamento da cerâmica, usinagem, polimentos e tratamento térmico (se realizado) também podem gerar comportamentos diferentes frente ao envelhecimento devido à tensão residual.

Assim é necessário o estudo do comportamento da cerâmica Y-TZP aplicada na odontologia, pois os resultados podem apresentar diferenças. Estudar os fatores isoladamente pode ajudar a agregar informações necessárias para o entendimento do comportamento da Y-TZP odontológica frente à degradação.

## **2 REVISÃO DE LITERATURA**

Foi realizada revisão bibliográfica buscando informações quanto à degradação da zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP). Para facilitar a compreensão dos estudos apresentados, a revisão de literatura foi dividida em tópicos.

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

Em 1989, Christel et al. apresentaram a zircônia parcialmente estabilizada por ítria na comunidade médica. Observaram que a Y-TZP apresentava melhores propriedades mecânicas que a alumina (cerâmica utilizada em implantes ortopédicos). Na ocorrência de trinca, a Y-TZP apresentou mecanismo de tenacidade que foi correlacionado com a transformação martensítica metaestável dos grãos tetragonais para fase monoclinica. Os autores verificaram que a Y-TZP apresentou alta resistência à flexão (900-1200 MPa), baixo módulo de Young (200 GPa) e alta tenacidade. A média de tamanho de grão foi de 0,5  $\mu\text{m}$  e rugosidade superficial menor que 0,008  $\mu\text{m}$ , essenciais para a utilização em próteses de fêmur. Tanto a esterilização como o envelhecimento em solução salina à temperatura ambiente por 100 dias não afetaram a tenacidade deste material. Cilindros de Y-TZP e alumina foram implantados em ratos durante 12 semanas (de acordo com a ISO para implantes de alumina). A reação do tecido foi avaliada e nenhuma diferença foi encontrada entre a alumina e a Y-TZP implantada. A distribuição celular ao redor dos implantes foi semelhante para ambas as

cerâmicas. Segundo os autores, a Y-TZP seria o material de escolha para implantes ortopédicos.

De acordo com Manicone et al. (2007) a zircônia possui propriedades biomecânicas desejáveis na área de implantes médicos. A Y-TZP apresenta biocompatibilidade viabilizando a cultura celular com ausência de mutação celular, além de apresentar ausência de respostas adversas quando inserida em músculos e ossos.

## **2.2 Zircônia na Odontologia**

Na odontologia a zircônia ganhou visibilidade. Manicone et al., em 2007 faz uma revisão de literatura das cerâmicas em zircônia com relação as suas propriedades e aplicações clínicas. Os autores colocam que a Y-TZP apresenta resistência à compressão de aproximadamente 2000 MPa, podendo ser utilizada em infraestruturas de próteses parciais fixas em dentes anteriores, posteriores e sobre implantes. Uma das vantagens da zircônia é a sua opacidade sendo útil nas situações de dificuldade estética, além de facilitar a avaliação durante controles radiográficos. As propriedades mecânicas de infraestruturas em zircônia, usinadas utilizando tecnologia CAD-CAM e cimentadas com cimento resinoso, demonstraram-se superiores a outros sistemas livres de metal. Na área da implantodontia o uso de pilares protéticos em zircônia melhorou a estética, apresentando propriedades mecânicas e biológicas satisfatórias. Apesar de estudos clínicos, de até 3 anos, indicarem bom índice de sucesso clínico, os autores concluem que avaliações clínicas em longo prazo devem ser realizadas para validar a confiabilidade da zircônia para utilização odontológica. Estudos focados na adesão à cerâmica, nos procedimentos de cimentação, no envelhecimento e desgaste de pilares de zircônia deveriam também ser realizados.

Bachhav e Aras (2011) fazem revisão de literatura, de característica clínica, das aplicações da zircônia em próteses parciais fixas. Os autores colocam algumas vantagens da zircônia, tais como resistência mecânica e tenacidade adequada, estabilidade química e dimensional. A Y-TZP chamou a atenção da comunidade odontológica pela sua coloração branca e biocompatibilidade, fazendo com que seja alternativa viável para infraestruturas de coroas e próteses parciais fixas livres de metal. Pela coleta de dados na literatura os autores comparam estudos *in vitro* de resistência em próteses parciais fixas em Y-TZP comparando a outros sistemas cerâmicos (quadro 1- retirado e modificado do artigo Zirconia-based fixed partial dentures: A clinical review. Quintessence Int. 2011), verificando que a Y-TZP possui maior valor comparado aos outros sistemas.

Quadro 1- Materiais Utilizados

Sistema (fabricante)	Material de infraestrutura	Resistencia a flexão (MPa)	Tenacidade à fratura $K_{Ic}$ (MPa/m <sup>1/2</sup> )	Área de conector (mm <sup>2</sup> )
Empress II (Ivoclar)	Dissilicato de Lítio	300-400	2,8-3,5	12-20
InCeram Alumina (Vita Zahnfabrik)	Alumina infiltrada com vidro	236-600	3,1-4,6	12
InCeram Zirconia (Vita Zahnfabrick)	Alumina infiltrada com vidro com 35% de zircônia parcialmente estabilizada por ítria	421-800	6,0-8,0	12-20
Procera AllCeram (Nobel Biocare)	Alumina densamente sinterizada	487-699	4,5-6,0	6
Cercon (Dentsply Ceramco)	Y-TZP	900-1200	9,0-10,0	7-11
DCS-Precident DC-Zirkon (Dentsply Austenal)	Y-TZP	900-1200	9,0-10	16
Lava (3M ESPE)	Y-TZP	900-1200	9,0-10,0	9

Os autores concluíram que a zircônia possui propriedades mecânicas superiores comparada aos outros materiais cerâmicos restauradores, podendo ser utilizada como material de infraestrutura para coroas posteriores e prótese parcial fixa, pilares protéticos e restaurações implanto-suportadas. A Y-TZP pode ser cimentada com cimento resinoso ou fosfato de zinco. Porém, são encontrados problemas quanto à delaminação das cerâmicas de cobertura.

### **2.3 Resistência à fratura em Y-TZP de aplicação odontológica**

Pittayachawan et al., em 2007, avaliaram a resistência à flexão e propriedades de fadiga em cerâmicas Y-TZP dentais do sistema LAVA. Discos de cerâmica Y-TZP (ISO 6872) foram sinterizados a 1500°C e divididos em 8 grupos de acordo com o matiz: sem coloração e FS1 até FS7. Todos os discos foram polidos em uma única superfície com lixa d'água granulação 1000 e suspensão diamantada de 9 µm e 3 µm, respectivamente. Trinta espécimes de cada grupo foram submetidos à flexão biaxial (ISO 6872). A superfície polida do disco foi posicionada para o lado de tração enquanto a superfície não polida foi exposta à haste superior. A velocidade da haste superior foi de 1mm/min até a fratura do disco. O teste foi realizado em água destilada a 37 °C. A carga de fratura de cada espécime foi registrada e a resistência à flexão biaxial foi calculada. Para gerar uma curva numérica de tensão, discos sem coloração (n=25), FS4 (n=24) e FS7 (n=32), foram selecionados e submetidos à fadiga utilizando o mesmo equipamento da flexão biaxial. Foram aplicados 500,000 ciclos senoidais, 2 Hz, de 50 a 90% da média de tensão de falha dos espécimes (MPa). A análise do efeito do polimento na dureza de superfície foi realizada com o teste de dureza Vickers. Cinco discos de cada grupo previamente fraturados foram selecionados e

endados tanto no lado polido como no lado sem polimento com carga de 1,5 Kg. Foi realizada análise de variância de um fator, teste pareado Bonferroni para os resultados de flexão biaxial, análise de Weibull nos 30 espécimes de cada grupo e para os resultados de dureza análise de variância de dois fatores. A análise fractográfica em microscopia eletrônica de varredura (MEV) e a análise da microestrutura por microscopia por força atômica (MFA) demonstraram tamanho de grão de aproximadamente 0,1  $\mu\text{m}$ , sem porosidades na superfície. Para a análise por MFA no modo de contato foi realizado o tratamento térmico a 1400 °C durante 30 minutos para revelar a microestrutura. A análise cristalográfica das amostras polidas e não polidas foi realizada por difração de raios-X (DRX). Não houve diferença estatística entre os grupos não coloridos e coloridos para resistência à flexão biaxial. Além disso, a coloração e a fadiga dinâmica não afetaram a resistência à flexão. Entretanto, para a dureza houve diferença estatística entre os grupos. Os autores concluíram que o sistema Lava possui resistência à flexão de aproximadamente 1100 MPa, dureza de 1300 HV ( $\text{HV} = \text{kgf}/\text{mm}^2$ ) e Módulo de Weibull de 9-12,9. O limite de fadiga variou de 60-65% da média da resistência à flexão biaxial (600 N) e a fadiga não afetou a resistência à flexão da zircônia a 10.000 e 20.000 ciclos. As fases cristalográficas encontradas foram predominantemente tetragonal, cúbica I e cúbica II. Após o polimento das amostras, a tensão das fases se modificou aumentando o conteúdo de fase cúbica I reduzindo a dureza do material.

Em 2007, Pittayachawan et al. estudaram a transformação de fase induzida pela resistência à flexão e vida em fadiga de uma cerâmica dental Y-TZP. Discos de cerâmica Y-TZP Cercon (15 x 1,2  $\text{mm}^2$ ) foram confeccionados de acordo com a norma ISO 6872. Os discos foram lixados com lixas d'água 300, 500, 800 e 1000 e polidos com suspensão diamantada. Após esse procedimento, 30 discos foram submetidos ao teste de flexão biaxial. Os dados de resistência à flexão

foram submetidos à análise de variância e comparados pelo teste Bonferroni ( $\alpha=0,05$ ). Trinta amostras de cada grupo foram submetidas à análise de Weibull. A superfície fraturada foi analisada em MEV e os elementos químicos foram identificados pelo detector de energia dispersiva (EDS). Cinco amostras fraturadas foram submetidas ao teste de dureza Vickers. Cinco nanoindentações foram realizadas em cada peça do espécime nas superfícies polidas e não polidas, utilizando carga de 1,5 Kg. Além dos testes de dureza e resistência à flexão os autores realizaram o teste de fadiga em 11 discos para gerar curva numérica de fadiga. Foram realizados 500.000 ciclos de carga senoidal a 37 °C, 2 Hz de 50 a 80% da média de resistência à flexão (MPa). O DRX foi utilizado para análise de transformação de fase em amostras polidas, não polidas e dos efeitos do polimento na transformação de fase. Além disso, foi utilizada a espectroscopia Raman (He/Ne 633 nm) para analisar a tensão induzida pela tenacidade de transformação de fase em indentações Vickers de cargas de 20, 30 e 40 Kg. Foi observado média de resistência à flexão biaxial de 823,3 (+/- 114,7) MPa e Módulo de Weibull de 8,3. A resistência característica necessária para fratura em 63,2% dos espécimes foi de 871,2 MPa. As médias de dureza para as amostras não polidas foram ligeiramente maiores (1378,7 HV) em relação as amostras polidas (1354,33 HV), porém, sem diferença estatística. Quanto à curva numérica de tensão os autores observaram a falha dos espécimes em menores números de ciclos a uma força acima de 70% da média de resistência à flexão biaxial. Entretanto, utilizando uma força de 70% ou menor em relação a média de flexão biaxial (575 MPa) todos os espécimes sobreviveram. Foi observado que as fraturas se iniciaram na superfície polida. Os resultados de DRX demonstraram fase dominante tetragonal, 61 e 68% tanto nas superfícies polidas como não polidas respectivamente. A fase cúbica I foi identificada para os dois tipos de amostras, e uma terceira fase (cúbica II) foi identificada para as amostras não polidas, mas não foi encontrada para as amostras polidas, nas quais



houve o aumento da fase cúbica I. Não foi observado pico de fase monoclinica fora da indentação pela análise de espectroscopia Raman. Os autores concluíram que o polimento apesar de proporcionar menores valores de dureza não apresentou significância estatística. Os resultados de DRX demonstraram que o polimento aliviou alguma tensão na fase cúbica. Já o Raman demonstrou transformação de fase frente à indentação Vickers.

Em 2008, Tsalouchou et al. avaliaram as propriedades de fratura e resistência de coroas de infraestrutura em Y-TZP (Zirconia Everest) e cerâmica de cobertura prensada ou sinterizada IPS e.max Zirpress e IPS e.max Ceram, respectivamente. Cinquenta coroas foram feitas utilizando moldes metálicos de 7 mm de altura, 8 mm de diâmetro na base, 4,2 mm de diâmetro na ponta e angulação de 8°, com margens de 0,5 mm de raio acabados em chanfro. Os moldes metálicos foram moldados e obtidos modelos em gesso que foram escaneados pelo scanner Kavo Everest. Após este procedimento, foram realizadas 50 infraestruturas pelo sistema Kavo CAD/CAM e sinterizadas a 1500 °C. As cerâmicas de cobertura foram aplicadas como recomendado pelo fabricante. Vinte e cinco coroas foram prensadas e outras 25 sinterizadas. Após estes procedimentos foi realizada a ciclagem mecânica (50.000 ciclos, carga entre 20 e 200 N, 1 Hz, aplicadas perpendicularmente no meio da superfície oclusal). O teste de fadiga foi realizado sob carga dinâmica, velocidade de 1mm/min até causar a falha. Após o qual foram submetidas à análise fractográfica em MEV. Foi realizada a análise cristalográfica por DRX antes e depois da sinterização. Os dados coletados foram submetidos à análise de Bonferroni e análise de Weibull, permitindo obter a carga de falha característica de cada grupo. Não houve significância estatística para os resultados de fadiga, fratura e análise de Weibull entre os grupos. As imagens em MEV demonstraram falha coesiva dentro do material de cobertura e nenhuma fratura na infraestrutura. A origem da fratura foi localizada no centro da superfície

oclusal onde a carga estava sendo aplicada. A análise da infraestrutura revelou tamanho de grão de zircônia de aproximadamente 0,012-0,96  $\mu\text{m}$ . Antes da sinterização das infraestruturas em zircônia foram encontrados picos de fase monoclinica e tetragonal e após a sinterização somente picos tetragonais. Os autores concluíram que apesar das limitações encontradas em estudos *in vitro*, os materiais utilizados apresentaram propriedades favoráveis tornando-os viáveis para construção de coroas com alta resistência. A sinterização ou prensagem da cerâmica de cobertura não teve efeito significativo na fadiga e fratura das infraestruturas em zircônia. Estudos no método de processamento e acabamento das cerâmicas de cobertura em contato com o ambiente oral e sujeitas à degradação química e física devem ser realizados. A natureza e composição química da zircônia pode ter tido efeito sobre a transformação de fase da zircônia antes e depois da sinterização.

#### **2.4 Processo de envelhecimento na Zircônia (Y-TZP) de aplicação biomédica**

Piconi et al., em 1998, preocupados com a degradação que algumas Y-TZPs apresentaram após tratamento hidrotérmico, avaliaram a estabilidade das cerâmicas Y-TZP obtidas através de pó revestido em três diferentes processos.

- a) Barras de Y-TZP foram preparadas e envelhecidas em solução Ringer (solução salina) à 37 °C durante 500, 1000, 1500, 4944 e 8850 horas. Após o envelhecimento as amostras foram submetidas ao teste de flexão de 4 pontos e foi calculado o módulo de Weibull;

- b) Cilindros de 4 x 10 mm foram obtidos implantados em 32 coelhos. As amostras foram implantadas nos músculos do quadríceps em um entalhe no fêmur. Após 6 meses os animais foram sacrificados e as amostras foram retiradas;
- c) Tratamento em autoclave 140 °C, 0,2 MPa durante 120 horas de amostras obtidas pela técnica de co-precipitação e pó revestido. As amostras foram submetidas ao teste de desgaste de acordo com a ISO 6474, 1500 N, 1 Hz, 360.000 ciclos em água destilada;

Os resultados do teste de flexão por 4 pontos após o envelhecimento das amostras em solução Ringers demonstraram que após um ano não houve diminuição da resistência. Independentemente do tempo de envelhecimento a média de resistência foi de 980 MPa. Nenhum módulo de Weibull foi menor que 10. As amostras implantadas em coelhos foram observadas depois de 1 ou 6 meses de envelhecimento *in vivo*. A rugosidade de superfície demonstrou pequena alteração com relação as amostras sem envelhecimento. Após 120 horas de envelhecimento hidrotérmico a 120 °C em atmosfera úmida as amostras apresentaram alteração de resistência à flexão - 791 MPa (90% em comparação a amostra não envelhecida), já amostras de Y-TZP obtidas pela técnica de co-precipitação apresentaram 25% de redução de resistência à flexão após o envelhecimento. Os autores concluíram que a Y-TZP feita com pó revestido apresentou pureza química, melhorando a estabilidade hidrotérmica após envelhecimento *in vitro* e *in vivo*.

Chevalier et al. (1999) avaliaram a transformação isotérmica de cerâmicas 3Y-TZP biomédicas em água e vapor d'água de 70 °C a 130 °C e por DRX e Interferometria Óptica (IO). O tamanho de grão foi medido por MEV obtendo-se a média de 0,5 µm. Pequenos discos de 40 mm de diâmetro e 4 mm de espessura foram lixados e

polidos com pasta diamantada para alcançar a rugosidade de superfície menor que 3 nm. O envelhecimento foi realizado em água destilada em diferentes temperaturas de 70 °C a 100 °C (banhos termostatizados  $\approx 2^\circ\text{C}$ ) e em vapor a 120 °C e 130 °C, a 2 bar. As amostras foram analisadas em DRX antes e após o envelhecimento para identificar a presença de conteúdo monoclinico e não foi verificada a presença de fase monoclinica antes do envelhecimento. A análise por DRX após o envelhecimento mostrou que a quantidade de fase monoclinica aumentou com o tempo de acordo com o comportamento sigmoidal, por um processo de nucleação e crescimento. Esse processo sugerido pelo DRX foi confirmado pela IO. Foi observado que essa expansão de superfície é ligada ao aumento do tamanho do cristal e tamanho do grão devido à transformação t-m. Após 5 horas os pontos de nucleação inicial apresentaram pequeno aumento de tamanho de formato cônico, sugerindo que a transformação efetivamente ocorreu de um grão para os grãos vizinhos e assim por diante. Verificou-se que a propagação do início da transformação do grão até os grãos adjacentes foi relacionada com micro ou nanotrincas ao redor dos grãos transformados. Quando o conteúdo monoclinico alcança 10% observou-se crescimento de pontos cônicos em taxa constante com o tempo, taxa constante de altura/diâmetro de aproximadamente 1%. Após 7 horas a fração monoclinica foi de 20%, confirmando o processo de nucleação e crescimento. A saturação do conteúdo monoclinico medido pelo DRX foi alcançada no momento no qual a superfície foi completamente coberta por ponto cônicos. A transformação procedeu da superfície para dentro da infra estrutura do material. Com base nos dados obtidos os autores concluíram que com o tempo iniciam-se mecanismos de nucleação e crescimento para transformação de fase devido à variação sigmoidal da fração monoclinica em todas as temperaturas. Os mecanismos de nucleação e crescimento foram confirmados com observação por interferometria óptica. Foi utilizada a equação de Mehl–Avrami–Johnson (MAJ) para correlacionar a quantidade de fase monoclinica em função do

tempo. Essa equação é utilizada para transformação isotérmica, que ocorre pelo processo de nucleação e crescimento, em função do tempo em ligas metálicas e metais. Essa equação permitiu a predição da fração monoclinica na superfície envelhecida da cerâmica Y-TZP para um determinado tempo à baixa temperatura. Os autores colocam que o estudo foi focado em uma determinada cerâmica de zircônia e a extrapolação para outras cerâmicas de zircônia podem gerar erros devido a degradação à baixa temperatura depender da microestrutura cerâmica (grão, tamanho, conteúdo de ítria, densidade e etc). Assim parâmetros de degradação à baixa temperatura devem ser especificamente determinados para cada cerâmica Y-TZP.

Em 2006, Deville et al. estudaram a influência do acabamento de superfície e da tensão residual na sensibilidade ao envelhecimento da zircônia de utilização biomédica. Amostras de Y-TZP foram obtidas e sinterizadas a 1450 °C durante 5 horas. O tamanho de grão obtido foi de 0,4 µm e densidade de 6,08 g/cm<sup>3</sup>. Os valores de tenacidade e dureza medidos por uma endentação de 10 kg foram de 6 MPa e 13 GPa respectivamente. O envelhecimento das amostras foi realizado em autoclave a 140 °C, 3 bar, por tempos controlados para induzir artificialmente a transformação de fase na superfície. As amostras foram analisadas em DRX, microscopia óptica e MFA. Os autores observaram em microscopia óptica a superfície parcialmente transformada após envelhecimento de 75 minutos (equivalente a 3,5 anos *in vivo*). Pontos monoclinicos na superfície foram observados de maneira isolada e houve crescimento em altura e diâmetro de acordo com o mecanismo de crescimento e nucleação. Linhas de zonas transformadas foram observadas em escala global. Imagens coletadas em MFA demonstraram que a transformação de fase gerou um relevo de superfície em riscos induzidos pelo polimento. Os pontos monoclinicos pareceram crescer ao longo destes riscos sendo a largura de transformação constante. Sendo que as dimensões dos pontos monoclinicos variam

linearmente com o tempo. Assim os autores concluem que todos os pontos foram formados ao mesmo tempo ao longo dos riscos. Os riscos favoreceram a ação de nucleação. Foi observado também que a profundidade dos riscos teve influência na transformação, quanto mais profundo o risco maior o seu efeito na transformação de fase. Na fase inicial somente pontos independentes de transformação foram notados, porém em segunda fase devido ao crescimento das zonas transformadas, os grãos levaram a linhas de transformação homogêneas. Foi concluído que o risco criado tanto pela usinagem como pelo polimento possui tensão homogênea ao seu redor. Assim, com o envelhecimento esses grãos se transformarão simultaneamente. A presença de riscos foi prejudicial à sensibilidade ao envelhecimento, agindo como agentes de nucleação e acelerando a degradação de superfície. Além disso, foi realizada a análise quantitativa da influência da rugosidade e tensão residual interna em relação ao envelhecimento. As amostras foram obtidas pelo mesmo processo citado acima. Todas as amostras foram polidas com pastas diamantadas de 1  $\mu\text{m}$  para alcançar a mesma lisura de superfície com rugosidade de aproximadamente 2 nm. Algumas amostras foram polidas novamente, porém com espessura em maior escala (3 e 6  $\mu\text{m}$ ) para gerar riscos e modificar a indução de tensão residual pelo polimento. Metade das amostras foram submetidas ao tratamento térmico por 2 horas a 1200  $^{\circ}\text{C}$ , com o intuito de relaxamento da tensão residual sem afetar o relevo de superfície. As amostras que foram polidas por 1  $\mu\text{m}$  e 3  $\mu\text{m}$  apresentaram mesmo comportamento. Enquanto as amostras polidas com 6  $\mu\text{m}$  apresentaram taxa de transformação menor. Quando submetidas ao tratamento térmico, todas as amostras exibiram a mesma cinética de transformação. Diferentes tensões residuais foram alcançadas devido aos estágios de polimento levando conseqüentemente a diferentes sensibilidades ao envelhecimento. Após o relaxamento térmico de tensões, a cinética de transformação foi praticamente idêntica apesar da rugosidade superficial

ser diferente. Assim os autores concluem que a sensibilidade ao envelhecimento é diretamente ligada ao tipo e quantidade de tensão residual. Procedimentos de polimento mais grosseiros produzem camada de tensão compressiva que é benéfica para a resistência ao envelhecimento. Já superfícies lisas contribuem para o processo de nucleação ao redor dos riscos devido ao dano plástico/elástico da tensão residual.

Chevalier et al., (2007) fazem revisão de literatura explicando os mecanismos da degradação à baixa temperatura da zircônia de implantes de aplicação biomédica. Descrevem que a zircônia exibe mecanismo de tenacidade à fratura que atua na resistência à propagação de trincas, podendo exibir resistência à flexão de mais de 1000 MPa, com tenacidade de aproximadamente de 5-10 MPa. A Y-TZP dentre todas as outras zircônias foi o material de eleição para aplicação biomédica devido às propriedades relatadas, com casuística superior a 600.000 casos de próteses implantadas de fêmur nos Estados Unidos e Europa. Na Odontologia sua aplicação vem crescendo em brackets, inlays, coroas e prótese parciais fixas confeccionadas pela técnica CAD-CAM. Apesar do fenômeno de degradação à baixa temperatura ter sido relatado desde 1980 por Kobayashi, mesmo após 20 anos de pesquisas, o seu mecanismo ainda continua em discussão. É provável que o aumento da tensão interna associado com a penetração de água na infraestrutura seja ponto de gatilho para o início de transformação. Eventos em cascata ocorrem com a transformação propagando primeiro dentro do grão e depois invadindo a superfície pelo mecanismo de nucleação e crescimento (N-C). Inicialmente a cinética de envelhecimento foi medida acima da temperatura ambiente ou corporal. Em temperaturas próximas a 250 °C a taxa de transformação foi maior, porém, foi desconsiderada a transformação à temperatura de 37 °C, o que ocasionou falha precoce em uma série de lotes de próteses de fêmur em zircônia implantadas. A empresa Saint Gobain Desmarquest, o fabricante de próteses de fêmur

em zircônia, assumiu a responsabilidade de que houvera problemas de envelhecimento acelerado de algumas próteses (série Prozyr) à temperatura corporal em um pequeno período de tempo . Com o aumento da demanda de próteses de cabeça de fêmur introduziu-se uma nova forma de processamento destes implantes reduzindo o tempo de sinterização e aumentando a produção em série. As maiores diferenças entre as tecnologias foram o ciclo e a pressão de sinterização levando a diferentes microestruturas de Y-TZP após a sinterização. As falhas precoces podem ter acontecido devido à combinação de fatores como tensão residual, presença de baixa densidade na infraestrutura, taxa de envelhecimento inesperada e defeitos na região de tensão máxima. Apesar de somente 7 lotes falharem precocemente, sendo fator isolado, esses eventos tiveram efeito negativo na utilização da zircônia. Além disso, relatos sugerem que o envelhecimento significativo ocorre *in vivo* na superfície de implantes processados em condições normais. Adicionalmente, demonstram que há grande variabilidade da sensibilidade da zircônia à degradação *in vivo* como uma consequência do tipo de microestrutura da Y-TZP.

## **2.5 Processo de envelhecimento na Zircônia (Y-TZP) de aplicação odontológica**

Papanagiotou et al. (2006) avaliaram os efeitos da degradação à baixa temperatura e procedimentos de acabamento na resistência à flexão e estabilidade da cerâmica dental Y-TZP. Barras (25 x 4 x 2 mm) de Y-TZP Vita In-Ceram YZ foram cortadas, polidas e sinterizadas de acordo com o fabricante. Cada barra foi marcada com um giz de cera resistente ao calor para identificar o bloco que foi cortado e a posição original dentro do bloco (figura 1- retirada do artigo *In vitro*



evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent 2006). Assim, cada bloco deu origem a 2 grupos com 4 barras de acordo com a origem de cada barra. O primeiro grupo consistiu nas barras A,C,E,G e o grupo 2 das barras B,D,F,H. Trezentas e dez barras foram testadas.

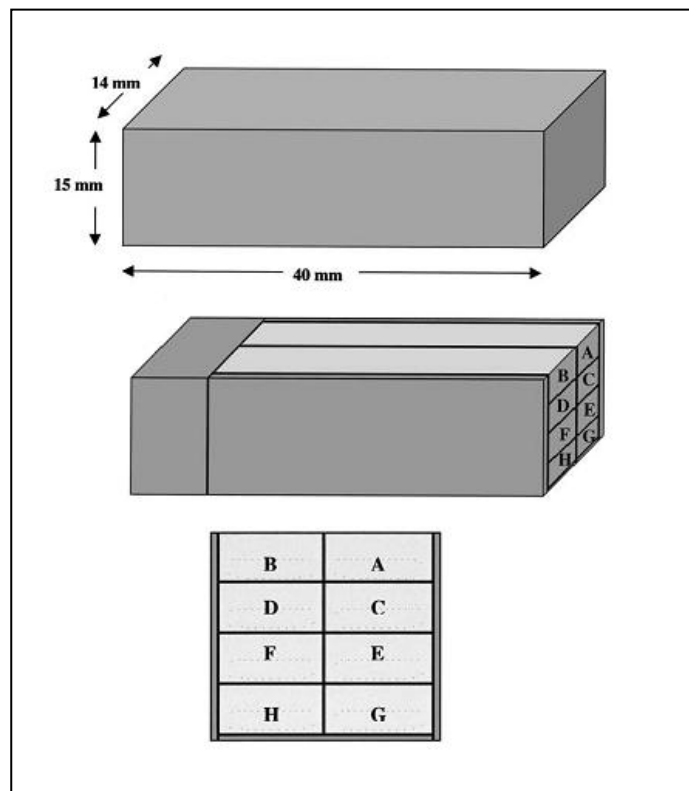


Figura 1- Ilustração do método de preparação das barras

As barras foram divididas em 8 grupos de acordo com o tipo de tratamento (quadro 2- retirado e modificado do artigo In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. J Prosthet Dent 2006). Para o grupo B24h e B7d um dispositivo foi desenvolvido para alcançarem-se tempos prolongados de ebulição a 250 °C sem o efeito de evaporação da água. Os grupos H6h, H25h e H7d

foram colocados em forno mantido em ambiente constantemente úmido a 250 °C. Os grupos A e AB tiveram uma das superfícies jateadas com óxido de alumínio (50 µm) a 30 mm de distância, 100 mm/min, 80 psi durante 2,5 minutos. O grupo P foi polido com discos de 30 e 10 µm. Após os tratamentos as barras foram submetidas ao teste de flexão por 3 pontos. O módulo de Weibull ( $m$ ) foi calculado para estimar a variabilidade da resistência. Foi realizada a análise fractográfica das amostras fraturadas por MEV e análise química por EDS. A quantidade de fase monoclinica após a degradação à baixa temperatura foi determinada por DRX.

Quadro 2- Grupos experimentais

<b>Grupos (n=8)</b>	<b>Tratamento</b>
<b>C</b>	Controle (logo após a sinterização)
<b>B24h</b>	24 h em água fervente
<b>B7d</b>	7 dias em água fervente
<b>H6h</b>	6h em ar úmido a 250 °C
<b>H24h</b>	24 em ambiente úmido a 250 °C
<b>H7d</b>	7 dias em ambiente úmido a 250 °C
<b>P</b>	Polimento
<b>A</b>	Jateamento com partículas de óxido de alumínio
<b>AB</b>	Jateamento com óxido de alumínio + 7 dias em água fervente

Os autores verificaram maiores valores de resistência à flexão no grupo jateado A, que foi diferente dos outros grupos com exceção dos grupos B7d e AB. A análise de variância demonstrou que

não houve diferença estatística entre as barras com relação a sua origem dentro do grupo controle e não houve efeito sobre a resistência à flexão. As análises em DRX demonstraram fase tetragonal nas amostras do grupo controle e as amostras imersas em água fervida demonstraram transformação de fase de tetragonal para monoclinica, sendo pronunciada nas amostras fervidas durante 7 dias. A maior quantidade de fase monoclinica foi verificada nas barras que foram estocadas em ar úmido a 250 °C durante 7 dias. Com base nos resultados os autores concluíram que a degradação à baixa temperatura, o jateamento e o polimento não reduziram a resistência da Y-TZP dental. As amostras de Vita Blocks YZ exibiram comportamento homogêneo e não houve diferença estatística entre a localização da origem das barras. O módulo de Weibull foi entre 5,6 a 9,3 em todos os grupos testados. E a degradação à baixa temperatura produziu aumento da fase monoclinica em relação ao tempo e a temperatura. O envelhecimento resultou na perda de ítria, o que pode ter potencializado a diminuição da estabilidade da fase tetragonal.

Lughi e Sergo (2010) estudaram a degradação à baixa temperatura da zircônia em revisão crítica dos aspectos relevantes à odontologia. Os autores verificaram que os principais fatores que afetam o fenômeno de envelhecimento foram o teor, o tipo de estabilizante, tensão residual e o tamanho do grão.

No pressuposto que a perda resistência da zircônia dada pela ação da degradação à baixa temperatura, ciclagem mecânica e térmica poderia influenciar o sucesso em longo prazo das restaurações dentárias, Borchers et al. (2010) avaliaram a influência das condições em 144 discos de cerâmica Y-TZP Lava Frame (LA) e VITA In-Ceram YZ (YZ), de diâmetro final de 14 mm e 1,3 mm de espessura. A rugosidade de superfície foi analisada por perfilometria óptica. Os discos foram distribuídos em 10 grupos variando o tratamento (quadro 3- retirado e modificado do artigo Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zircônia. Acta Biomaterialia. 2010).

Após os tratamentos as amostras foram submetidas ao teste de resistência à flexão biaxial de acordo com a ISO 6872. Os grupos G e H do sistema Lava foram submetidos à análise por DRX e uma amostra de cada grupo foi analisada por MFA.

Quadro 3- grupos experimentais

<b>Grupos</b>	<b>Tratamento</b>
<b>A</b>	controle - sem tratamento
<b>B</b>	de $10^6$ ciclos de flexão biaxial a 100 N (110 MPa)
<b>C</b>	$5 \times 10^6$ ciclos de flexão biaxial a 100 N (110 MPa)
<b>D</b>	$10^4$ ciclos de termociclagem (5 e $55^\circ\text{C}$ )
<b>E</b>	armazenagem em água destilada por 200 dias a $36^\circ\text{C}$
<b>F</b>	combinação sucessiva de B, D e E
<b>G</b>	armazenagem em água destilada por 64 dias a $80^\circ\text{C}$
<b>H</b>	autoclavagem a $134^\circ\text{C}$ , pressão 3 bars durante 8 horas

Os dois sistemas estudados exibiram tamanhos de grão de aproximadamente 500 nm. A perfilometria revelou média aritmética de valores de rugosidade ( $R_a$ ) de  $0,02\ \mu\text{m}$ . A média de resistência à fratura do grupo controle foi de 985 (LA) e 1213 MPa (YZ). Após os tratamentos, a média dos valores de resistência foram entre 942 a 1054 MPa (LA) e 1204 a 1314 MPa (YZ). Houve tendência de leve aumento na resistência após os tratamentos, com exceção dos grupos LA (B, E, F) e o grupo H para a YZ. Esse aumento não foi estatisticamente significativo. O tipo de tratamento não teve significância estatística na média de resistência e o aumento do conteúdo monoclinico foi verificado em 2% (grupo controle), 7% (autoclave para o grupo LA) e 10% (armazenagem em água destilada por 200 dias a  $36^\circ\text{C}$ ). Porém, nenhuma significância estatística pode ser observada. Os autores colocam que esse fato pode ser explicado devido

à zona de transformação não ter se estendido em profundidade dentro do material para afetar na resistência de sua infraestrutura. Os autores concluíram que apesar da cerâmica Y-TZP usada para aplicações odontológicas demonstrar transformação de fase t-m em sua superfície após diferentes tratamentos hidrotérmicos, sua infraestrutura parece não ser afetada. A diminuição da capacidade de suportar cargas de todas as restaurações cerâmicas observadas em estudos anteriores após a combinação de ciclagem mecânica, térmica e armazenagem em longo prazo em água à temperatura corporal pode não ser atribuída à degradação das infraestruturas cerâmicas, mas à fadiga tanto da cerâmica de cobertura, da interface infraestrutura- cobertura ou ambas.

Kim et al. (2010) avaliaram a degradação hidrotérmica em 15 placas de Y-TZP (IPS e.max ZirCAD) usinadas pelo sistema CAD-CAM com broca de 64  $\mu\text{m}$ . As amostras foram divididas em 5 grupos (n=3). O grupo controle não recebeu tratamento adicional. Os outros grupos receberam diferentes tipos de tratamento de superfície como: jateamento com partículas de alumina de 50  $\mu\text{m}$  à pressão de 0,5 MPa por 5 segundos, distância de 10 mm; lixados com discos diamantados de diferentes tamanhos de partículas – 80 (200  $\mu\text{m}$ ), 120 (162  $\mu\text{m}$ ), 600 (30  $\mu\text{m}$ ). O envelhecimento foi realizado em autoclave a 122 °C, sob pressão 2 bars, em tempos predeterminados. A superfície foi analisada em MEV e a transformação de fase da superfície em DRX de radiação  $\text{CuK}\alpha$ , nos ângulos de 27° a 33°. A fração monoclinica foi calculada de acordo com a equação de Garvie-Nicholson. Foi observado que a superfície usinada com CAD-CAM sem tratamento posterior apresentou inicialmente maior resistência à degradação, mas com o aumento do tempo de tratamento em autoclave houve maior taxa de degradação comparada às superfícies lixadas e jateadas. Os autores concluíram que a degradação hidrotérmica acelerada é atribuída ao dano dado pela usinagem CAD-CAM e a ausência de tensões compressivas na superfície do material totalmente sinterizado.

Lorente et al. (2011) avaliaram a degradação à baixa temperatura de uma cerâmica Y-TZP dental. Cinco amostras de Y-TZP (Lava, 3M-ESPE) em formato de barra (40 x 5 x 3 mm) foram lixadas com lixas d'água de granulação de 250 a 600 e refinadas com pasta diamantada de 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Foi realizado tratamento térmico durante 32 minutos a 1450 °C para exposição da microestrutura. Antes do envelhecimento, as amostras foram analisadas por espectroscopia de fluorescência de raios-X para caracterização química das amostras, DRX e MFA. Além disso, foi verificada a densidade das amostras pelo método de Arquimedes. As amostras foram envelhecidas em vapor d'água a 140°C à pressão atmosférica. Cada amostra foi avaliada por DRX após 25, 96 e 168 horas de envelhecimento para identificar e quantificar as fases cristalinas existentes. Após o envelhecimento as amostras foram submetidas ao teste de nanoindentação para análise das propriedades mecânicas. Foi encontrada na composição química das amostras a presença de alumina e sílica. Antes do envelhecimento as fases identificadas pelo DRX foram predominantemente tetragonais (87 %) e cúbica (13 %). A análise de mudança topográfica foi verificada por MFA, imagens demonstraram grãos equiaxiais com tamanhos de 270 a 800 nm e superfície lisa desprovida de textura notável. Após o envelhecimento de 168 horas foi verificado a presença de 48 % e 52 % de fase tetragonal e cúbica, respectivamente. Após 96 horas de envelhecimento a degradação manteve-se estável. As imagens de MFA apontaram para presença de placas martensíticas nos limites dos grãos. No teste de nanoindentação a maior penetração foi observada após o envelhecimento hidrotérmico devido à diminuição dos valores de módulo de Young e dureza. Antes do envelhecimento o módulo de Young foi de 237 GPa e dureza de 18,8 GPa na profundidade de 800 nm. Após 168 horas de envelhecimento para mesma profundidade foi encontrado módulo de Young de 163 GPa e dureza de 12,5 GPa. Os autores concluíram que a cerâmica Lava foi susceptível à degradação hidrotérmica quando exposta ao vapor d'água a

134 °, apesar de possuir alumina em sua composição. Além disso, a transformação t-m foi seguida pela cinética de nucleação e crescimento, resultando na diminuição das propriedades mecânicas, com redução em 30% do módulo de Young e dureza. Houve forte correlação entre o aumento da fração monoclinica e declínio das propriedades mecânicas e a causa mais provável da degradação das propriedades mecânicas foi o surgimento de fase monoclinica e microtrincas.

Kawai et al. (2011) avaliaram a transformação de fase de cerâmicas em zircônia em consequência da degradação hidrotérmica. Dois tipos de zircônia foram utilizados, a Y-TZP e a ATZ (zircônia estabilizada com alumina). O diâmetro do pó de Y-TZP foi de 57  $\mu\text{m}$  e para a ATZ de 51  $\mu\text{m}$ . As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1350, 1400 e 1450 °C. Foram obtidos discos de zircônia que foram polidos e autoclavados em água destilada, solução de Hank (solução salina) e ácido láctico a 140 °C, 2 atm por 3, 7 e 14 dias. A análise cristalográfica foi realizada por DRX. Foi realizada a perfilometria de superfície para obter-se o perfil de superfície e a média de rugosidade ( $R_a$ ) das amostras polidas e tratadas termicamente. Foi observado que o aumento da temperatura de sinterização aumentou o conteúdo de fase monoclinica devido ao tratamento hidrotérmico para ambas zircônias. Porém, para a ATZ sinterizada a 1350 °C os valores de conteúdo monoclinico foram menores de 40% em comparação aos 76% para a Y-TZP. Esses valores maiores para a Y-TZP também foram identificados para todos os diferentes tempos de autoclave a 1350 °C. Em 14 dias o conteúdo monoclinico para a Y-TZP foi de 67% comparado a 37% para a ATZ. Esses resultados indicaram que houve a supressão da transformação t-m com a adição de alumina. Não houve diferença do conteúdo monoclinico quando autoclavado com solução de Hanks ou ácido láctico. A solução em si não afetou a degradação hidrotérmica. O perfil de superfície das amostras polidas e envelhecidas da Y-TZP apresentou-se liso com média  $R_a$  de 0,01  $\mu\text{m}$ . Em contraste, a superfície

da ATZ demonstrou maior rugosidade de superfície comparada com a Y-TZP, com Ra de 0,1  $\mu\text{m}$  para a superfície polida e 0,13  $\mu\text{m}$  para a amostra envelhecida. Não foram observadas mudanças significativas na rugosidade de superfície após o envelhecimento hidrotérmico. Micrografias obtidas em microscópio eletrônico de transmissão demonstraram estruturas de grão semelhantes tanto para a Y-TZP como para ATZ a 1350 e 1450  $^{\circ}\text{C}$ . No entanto, observou-se o aumento do tamanho do grão com o aumento da temperatura de sinterização (menor na ATZ do que na Y-TZP). Os autores concluíram que a transformação de fase para ambas cerâmicas pode ser observada pelo DRX. A ATZ apresentou menor grau de transformação de fase monoclinica e a presença de alumina foi efetiva em suprimir a degradação hidrotérmica. Quando sinterizado em alta temperatura o grão da ATZ foi ligeiramente menor em comparação ao grão da Y-TZP. Foi concluído que há relação entre o tamanho do grão e a degradação hidrotérmica.

Nakamura et al. (2011) estudaram o efeito da adição de sílica na zircônia na tentativa de contornar a tendência à degradação à baixa temperatura. Dois tipos de pó de zircônia foram utilizados (Y-TZP (Z) contendo 3 mol% de ítria e outro Y-TZP (S) adicionando-se 0,2 mol % de sílica). Blocos com espessura de 20 x 4 x 1,2 mm foram sinterizados a 1400, 1450 e 1500  $^{\circ}\text{C}$  e polidos com disco diamantado. Para cada temperatura catorze amostras foram preparadas e divididas em grupo controle e grupo de envelhecimento. As amostras envelhecidas foram imersas em água destilada dentro de um recipiente que consistiu em um tubo de teflon interno e tubo externo de inox, durante 50 horas a 200  $^{\circ}\text{C}$ , sob 2 atm. Após o envelhecimento, as amostras foram submetidas ao teste de flexão de 3 pontos de acordo com a ISO 6872 e a estrutura cristalina foi analisada em DRX. Além disso, amostras de ambos os pós (n=7) sinterizados a 1450  $^{\circ}\text{C}$  foram submetidas a envelhecimento em 5, 10, 20 e 40 horas imersas em água destilada a 200  $^{\circ}\text{C}$ , 2 bars e submetidas ao teste de flexão 3 pontos. O conteúdo de fase monoclinica



na superfície de todas as amostras em relação ao tempo de envelhecimento foi calculado a partir das análises em DRX. A superfície de fratura das amostras submetidas a 40 horas de envelhecimento foram analisadas em MEV. Os autores observaram que a resistência à flexão antes do envelhecimento, nas amostras do tipo Z, foi de 1,010-1,050 MPa e para as amostras do tipo S foi de 1,160-1200 MPa, sendo a resistência da última maior em todas as temperaturas de sinterização. Após 50 horas de sinterização a resistência da Z caiu de 50 a 60% (380-520 MPa). Todas as amostras de S apresentaram menor resistência após o envelhecimento devido à temperatura de sinterização. A 1450 e 1500 °C a resistência à flexão foi de 950 MPa havendo redução em 20%. Os resultados de DRX demonstraram que após o envelhecimento houve aumento da quantidade monoclinica nos dois tipos de zircônia. A Z sinterizada a 1450 °C apresentou os maiores valores de resistência à flexão após o envelhecimento, apresentando 78% de conteúdo monoclinico em comparação a 47% na S. Levando em conta os diferentes tempos de envelhecimento o S apresentou maiores valores de resistência, havendo diferença estatística entre os dois materiais. Após 20 horas a Z apresentou enfraquecimento significativo. Todas as amostras, Z ou S, foram danificadas quando envelhecidas por 40 horas ou mais, quanto maior o tempo de envelhecimento maior foi o conteúdo monoclinico. O tipo Z apresentou 8,65% de conteúdo monoclinico antes do envelhecimento crescendo a 62,7% após 5 horas. Depois disso, as mudanças foram menores e após 10 horas a quantidade monoclinica foi de 67% e 50 horas em 78%. Para o tipo S o conteúdo monoclinico cresceu de 7,4% para 18,5% após 5 horas e 32,5% após 10 horas, 44,9% e 47,8% em 20 e 50 horas, respectivamente. Os autores concluíram que a zircônia com adição de sílica mostrou menores quantidades de conteúdo monoclinico, havendo boa resistência à degradação, e sofrendo pouca redução na resistência quando comparada com a Y-TZP convencional, sendo um material apropriado para utilização odontológica.

## 2.6 Métodos de determinação e caracterização do envelhecimento da Y-TZP

Em 2005, Deville et al. fazem um estudo comparando a sensibilidade de métodos de determinação de envelhecimento da Y-TZP de aplicação biomédica. Para isso, as amostras obtidas foram polidas para obter-se rugosidade ( $R_a$ ) abaixo de 3 nm. O tamanho médio de grão foi de 0,5  $\mu\text{m}$  e a densidade foi medida pelo método de Archimedes. Pelo fato da transformação de fase ser tanto termicamente ativada como acelerada na presença de água e pressão, as amostras foram colocadas em autoclave a 134 °C, 2 bars, para induzir a transformação de fase, em tempos controlados. Para análise quantitativa de transformação de fase foi utilizado o DRX de 27° a 33° e a quantidade de fase monoclinica encontrada foi calculada de acordo com o método de Garvie e Nicholson. A propagação da transformação de fase dentro da infraestrutura foi seguida por MEV em um corte transversal e a caracterização superficial foi realizada com IO e MFA. A interferometria óptica foi utilizada para observar a degradação de superfície em escala microscópica com resolução lateral de aproximadamente 2  $\mu\text{m}$ . Os autores verificaram que a taxa de transformação em fase monoclinica cresceu progressivamente até atingir platô (valor máximo) antes de decrescer. Apesar do conteúdo monoclinico ser menor que 100%, não houve crescimento da fração monoclinica após 12 horas a 134 °C. Micrografias demonstraram que a profundidade de penetração da transformação foi de 4  $\mu\text{m}$  após 11 horas e 11  $\mu\text{m}$  após 16 horas a 134 °C. Os autores concluíram que as técnicas experimentais puderam ser utilizadas para a caracterização do envelhecimento à baixa temperatura. A utilização de testes que aceleram o envelhecimento providenciou dados do comportamento da cerâmica zircônia em longo prazo. Tanto o MEV quanto o MFA apresentaram observações locais da propagação de degradação, respectivamente, em

volume e na superfície. O DRX pôde ser utilizado para quantificar a cinética de degradação. O IO pôde ser utilizado em conjunto com o MFA para providenciar parâmetros numéricos de simulação, em particular durante os primeiros estágios de transformação. O conhecimento completo da cinética de envelhecimento da cerâmica em zircônia necessita do uso de todas estas técnicas, devido ao fato de nenhuma delas poder descrever todo o processo de transformação.

### **2.6.1 Difractometria de raios X (DRX)**

O teste preconizado pela ISO 13356 para avaliação de mudança de fase é a difração de raio-X. No estudo de Deville et al., em 2005, os autores observaram que a técnica de DRX tradicionalmente utilizada para seguir quantitativamente a propagação de transformação de fase possui limitações. Nenhuma informação precisa pode ser obtida nos primeiros estágios de transformação, a precisão de medidas foi limitada pela taxa de ruído, especialmente na baixa taxa de transformação. Também há a possibilidade de haver variação nos resultados pela varredura do DRX em função da região em uma mesma amostra. Por estas razões, não foi possível obter-se uma informação precisa de DRX em frações de transformação menores que 5%, que são os primeiros estágios de transformação. Além disso, o raio-X incide somente na camada superficial não ultrapassando mais que alguns microns do topo. A informação providenciada do DRX é relacionada com a superfície e não com a infraestrutura da amostra levando à uma saturação aparente de transformação. Assim, quando a camada transformada é mais profunda que a profundidade de penetração de raio-X, o envelhecimento não pode mais ser acompanhado pelo DRX. Porém o DRX é um método não

destrutivo e pode ser utilizado como primeiro passo para investigar a sensibilidade ao envelhecimento em qualquer grupo de zircônia.

Chevalier et al., em 2007, preconiza esta técnica devido à transformação de fase ser uma mudança cristalográfica. Ela segue a geometria de Bragg-Brentano, entre 27 a 33° (2θ). A técnica é rápida e não destrutiva, permitindo monitorar a degradação à baixa temperatura em uma mesma amostra, podendo analisar grandes e pequenas áreas. Porém, o DRX não conseguiu identificar a mudança de fase inicial (conteúdo monoclinico menor que 5%) e quando a transformação se propagou para a infraestrutura. Foi possível melhorar a qualidade da avaliação em pequenos tempos de envelhecimento utilizando o DRX a um ângulo de incidência rasante de um a cinco graus (2θ), assim a penetração, em profundidade, dos raios-X são ainda menores (de aproximadamente 5 μm a 30° para 0,3 μm a 1° de radiação cobre Kα). Foi aumentada a taxa de sinal da estrutura na superfície, aparentemente aumentando a quantidade de fase monoclinica, pois, a profundidade de analisada foi menor. Utilizando esta propriedade, várias medidas foram feitas em diferentes incidências de ângulo para acessar o perfil de profundidade da concentração monoclinica. Os autores concluem que há alguns trabalhos já publicados sobre análise do conteúdo monoclinico aplicando-se um ângulo rasante por DRX e que esta técnica parece ser muito promissora para a caracterização da degradação à baixa temperatura.

Lughi e Sergo (2010) colocam que a diferença t-m é cristalográfica e uma das técnicas utilizada para investigar estas diferenças cristalográficas é o DRX. Uma das contribuições mais famosas para distinguir o conteúdo monoclinico foi dado por Garvie e Nicholson em 1972. Através da fórmula onde  $X_m$  (conteúdo monoclinico) é calculado:

$$X_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (1)$$

Onde I representa a intensidade dos picos de DRX. O escaneamento entre 25 a 30°, a 2θ é necessário para observar os picos utilizados na fórmula acima. Os autores colocam que o DRX, apesar de ser o instrumento mais utilizado, possui uma limitação na resolução lateral (como a maioria dos testes utilizados). Na identificação de mudança de fase pode ser utilizado o métodos por espectroscopia Raman ou métodos térmicos (análise térmica diferencial, DTA, Calorimetria Diferencial de Varredura, DSC, Dilatometria térmica). Os métodos térmicos podem prover evidências de transformação t-m, mas são limitados somente à transformação no momento de ocorrência do experimento não servindo para estudos de envelhecimento.

## 2.6.2 Espectroscopia Raman

Chevalier et al. (2007) observaram que a área das bandas de Raman é diretamente proporcional com a concentração de espécies moleculares , permitindo a análise quantitativa de fases pela espectroscopia Raman. Na zircônia, o conteúdo monoclinico é dado pela taxa entre as áreas de picos monoclinicos (aproximadamente 181 e 192 cm<sup>-1</sup>) e pelos picos tetragonais (~148 e 264 cm<sup>-1</sup>):

$$X_m = \frac{I_m^{(181)} + I_m^{(192)}}{I_m^{(181)} + I_m^{(192)} + 0.97(I_t^{(148)} + I_t^{(264)})} \quad (2)$$

Onde os ápices indicam a posição das bandas de Raman pertinentes expressas em número de onda (cm<sup>-1</sup>). Muitos autores tentaram calibrar a

técnica comparando com os resultados do DRX com dependências variando tanto linear, logarítmica, dentre outras. Não foi alcançado nenhum consenso, e estudos sistemáticos são necessários. Os autores colocam que a espectroscopia Raman parece ser mais sensível que o DRX à menores indícios de fase monoclinica. Somente esta técnica consegue distinguir entre a fase tetragonal (t) e a fase tetragonal (t') que é uma fase que aparece após rápido esfriamento de grandes grãos cúbicos. A tensão leva a mudanças das distâncias interatômicas, isso é traduzido pelo espectro Raman pela troca dos picos após essa mudança de fase, esse efeito pode ser utilizado para calcular a tensão no material. Assim, os autores concluem que a espectroscopia Raman, apesar de ser menos utilizada em comparação ao DRX, é uma ferramenta poderosa para a caracterização da zircônia frente à degradação à baixa temperatura.

A análise de espectroscopia Raman consiste em um espalhamento inelástico de luz devido à interação vibracional com o material. Essa é a base da espectroscopia Raman, que com o auxílio de um microscópio óptico em configuração de retro espalhamento, a mesma objetiva utilizada para observar as amostras é utilizada para distribuir uma luz laser na região de interesse da amostra. A luz rejeitada pela amostra é dispersa e analisada no domínio de frequência, providenciando informação vibracional na amostra sob análise. Para a transformação t-m a espectroscopia Raman é o método mais conveniente que o DRX, pois o Raman possui melhor resolução lateral que o DRX, os espectros podem ser adquiridos em alguns segundos, o que é oposto aos 10 minutos necessários pelo DRX. Além disso, essa técnica permite determinar experimentalmente a tensão mecânica, tanto as bandas de luminescência quanto de Raman mudam de posição na presença de tensão (Ma Q Clarck, 1993 citado por Lughì, Sergo, 2010)\*. Utilizando a espectroscopia Raman, a relação da quantidade de zircônia monoclinica com a quantidade total de zircônia pode ser determinada de acordo com a fórmula (2). A zircônia especificamente possui um grande sinal de Raman

---

\*Ma Q, Clarke DR. Stress measurements in single-crystal and polycrystalline ceramics using their optical fluorescence. *J Am Ceram Soc* 1993;76:1433–40 *apud* Lughì V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater*. 2010;26(8):807-20.

tanto em sua forma tetragonal como monoclinica e os dois espectros vibracionais são bem diferentes.

Em 2006, Ghosh et al. realizaram um estudo de Raman do sistema zircônia-ítria nanocristalino, variando a quantidade de ítria. Os autores colocam que a caracterização da zircônia nano com DRX levou à conclusão ambígua sobre a presença ou ausência de certas fases, devido à influência de uma banda alta nos picos de DRX. E devido à espectroscopia Raman ser mais sensível à zircônia polimórfica, essa técnica pode ser utilizada como ferramenta de análise da Y-TZP. Os autores variaram o conteúdo de ítria para (3-YTZP, 5-YPSZ, e 8-YFSZ), e utilizaram o Raman para identificar e distinguir a presença de diferentes fases em materiais calcinados e sinterizados. Foram feitas análises por Raman ( $\lambda=514$  nm, potência de aproximadamente 30 mW) e DRX (taxa de  $5^\circ/\text{min}$ , passo de  $0,01^\circ$  com 4 segundos de descanso à cada passo entre  $28^\circ$  e  $32^\circ$ , radiação de Cu  $K\alpha$ ,  $\lambda=1,541\text{\AA}$ ). Os resultados das duas técnicas foram comparados. O DRX apresentou um único pico nos ângulos de 29 a 32 na zircônia calcinada, dificultando a diferenciação de duas fases distintas. A separação entre os picos (110) e (002) a  $2\theta$  ( $\sim 35^\circ$ ) é utilizada para identificar a presença de fase tetragonal, porém essa separação não foi muito clara no difractograma por DRX da 3Y-TZP. Para as amostras sinterizadas os padrões de DRX foram apurados, e os picos a  $2\theta$  ( $\sim 35^\circ$ ,  $50^\circ$ ,  $59^\circ$ ) foram claramente visíveis, porém foram ausentes na 8Y-FSZ; o que levou os autores a acreditarem que o DRX é um instrumento que pode ser utilizado para identificar fases em amostras com fases cristalinas bem desenvolvidas. Já a espectroscopia Raman distinguiu entre o pó da 3-YTZP e 8Y-FSZ calcinados. Os resultados de picos da 3Y-TZP após a sinterização foram de acordo com a análise de DRX. Os autores concluíram que o pó de tamanho nano Y-FSZ foi caracterizado pelas técnicas de DRX e espectroscopia Raman. E que a presença de diferentes fases puderam ser identificadas pela técnica de DRX em amostras sinterizadas, porém não puderam ser distinguidas em

amostras calcinadas. Já o Raman confirmou a presença de diferentes fases tanto em amostras calcinadas como em amostras sinterizadas.

No estudo de Pittayachawan e colaboradores (2009), os autores utilizam a espectroscopia Raman ( $\lambda = 633\text{nm}$ ) para analisar a tensão induzida pela transformação de fase da Y-TZP. Foram realizadas endentações Vickers de cargas de 20, 30 e 40 Kg. As imagens foram obtidas pelo microscópio acoplado ao Raman. A análise de espectroscopia Raman focou no centro da indentação para cada carga. Somente para a carga de 30 Kg foi realizada a leitura do espectro Raman para toda região da indentação e área circunvizinha. Os espectros de fase tetragonal, cúbica e monoclinica foram obtidos utilizando o software LabRam. Assim, níveis menores de cada fase foram obtidos dentro e fora da área de indentação. O espectro foi gerado em intervalos de  $2\ \mu\text{m}$  ao longo de duas linhas passando sobre o centro da indentação (na linha foi no sulco produzido pela indentação e a  $45^\circ$  deste sulco). As fases tetragonais foram observadas em bandas largas a 256, 320, 466 e  $637\ \text{cm}^{-1}$ , as fases cúbicas foram parecidas com as tetragonais com diferença na altura nas bandas 630 e 256 e; a fase monoclinica foi encontrada em picos de 177, 185 e  $382\ \text{cm}^{-1}$ . Nenhuma fase monoclinica foi observada na área fora da indentação. Já dentro da indentação e principalmente nas áreas de sulco foi observada fase cúbica. Nos sulcos, as fases tetragonal e monoclinica aumentaram suavemente à medida que se afastam do centro enquanto que a fase cúbica diminuiu. Os autores concluíram que houve grande taxa de transformação nas áreas indentadas. As fases monoclinicas demonstraram pequena variação em relação à carga e a distância do centro do indentador. Já o nível de fase cúbica aumentou no centro da indentação. Quantidades de fase cúbica e monoclinica foram encontradas perto da origem dos espécimes fraturados em ciclo único e a transformação de fase ocorreu sob cargas mais altas.



### 2.6.3 Microscopia por Força Atômica (MFA)

Em 2003, Deville e Chevalier avaliaram o relaxamento martensítico da Y-TZP observadas por microscopia de força atômica (MFA). As amostras obtidas através do pó de zircônia foram sinterizadas a 1773 K durante 5 horas. Após a sinterização foram cortadas em pequenas barras e a superfície polida com pasta diamantada para alcançar a rugosidade (Ra) menor que 2 nm. Após o polimento as amostras foram submetidas a tratamento térmico durante 18 minutos a 1673 K (100 K abaixo da temperatura de sinterização) para expor os grãos sem afetar as propriedades físicas do material. O envelhecimento foi realizado em autoclave a 383 K, em 100% de umidade. A superfície foi observada por MFA no modo de contato com velocidade de escaneamento de  $10 \mu\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ . Os primeiros estágios de crescimento de placas monoclinicas foram observados inicialmente nos limites do grão e propagados posteriormente na parte adjacente do grão, o que comprovou que a transformação de um grão isolado não ocorreu instantaneamente. Os autores concluíram que há invasão progressiva de placas martensíticas com diferentes orientações, também ocorreram variantes transgranulares monoclinicas e que a utilização do MFA traz observações de características martensíticas que não foram acessíveis em outras técnicas.

Deville et al., em 2005, observaram a melhora da resolução parcial pelo MFA e IO, o que permitiu a observação da modificação da superfície durante os primeiros estágios de transformação de fase que não foram observadas pelas técnicas convencionais (MEV e DRX). Os autores colocam que o IO é uma técnica não destrutiva comparado ao MEV. Porém sua análise foi meramente superficial e não se estendeu à infraestrutura da amostra, ao contrário do observado em MEV. Tanto o IO quanto o MFA apresentaram valores precisos de

nucleação e crescimento. Enquanto a interferometria óptica permitiu observar zonas maiores da superfície e medir a taxa de nucleação, foi verificada baixa resolução lateral. Pontos monoclinicos com diâmetro menor que 2  $\mu\text{m}$  não foram observados, enquanto que grãos mesmo que parcialmente transformados puderam ser observados pelo MFA. Áreas de 120 x 160  $\mu\text{m}$  puderam ser observadas pelo IO, providenciando medidas com confiabilidade estatística. Já o MFA conseguiu identificar os primeiros estágios de transformação de fase devido à sua alta resolução na escala lateral e vertical. Porém, a leitura da área foi limitada não excedendo mais que 100 x 100  $\mu\text{m}$ . Tanto para a IO como para o MFA não houve a necessidade de preparação específica da amostra como o MEV e foram técnicas não destrutivas.

Deville et al., em 2005, também analisaram a transformação martensítica utilizando o MFA, em zircônia estabilizada por céria. Utilizaram-se da análise de MFA com pontas de nitrato de silício em modo de contato, com a média de velocidade de escaneamento de 10  $\mu\text{m} \cdot \text{S}^{-1}$ . Os autores colocam que devido à transformação de fase ser acompanhada de uma grande tensão, o relevo de superfície é modificado pela transformação de fase monoclinica e que a resolução vertical do MFA permitiu seguir precisamente a transformação.

Tanto a interferometria óptica quanto a microscopia por força atômica apresentam-se mais sensíveis aos estados precoces de envelhecimento, oferecendo a visualização topográfica da superfície. Chevalier et al., em 2007 afirmam que a microscopia por força atômica oferece melhor resolução espacial em 3 direções (podendo chegar à resolução atômica). Porém, somente pequenas áreas (normalmente 50 x 50  $\mu\text{m}^2$ ) podem ser observadas, fazendo com que esta técnica seja mais qualitativa e não apropriada para análise estatística. É uma técnica não destrutiva e providencia mapas em relevo, nas quais a fração monoclinica pode ser determinada pela projeção dada na superfície tetragonal. Os autores concluem que a MFA permitiu determinar a geometria e

repartição da zona transformada e foi útil para a compreensão dos primeiros estágios de transformação. Com a resolução que o MFA possui, ele se torna uma ferramenta potente em detectar e caracterizar os primeiros instantes de transformação (t-m).

Lughi e Sergo (2010) afirmam que métodos de sensibilidade à topografia de superfície (Interferometria Óptica, OI, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica, MFA) podem fornecer evidências indiretas de transformação t-m (superfícies planas apresentando elevações). Se a mesma amostra é observada antes e depois do envelhecimento, esta pode fornecer evidência indireta de envelhecimento, mas não pode ser utilizada para análise quantitativa do material de infraestrutura.

#### **2.6.4 Perfilometria**

Roy et al. (2007) avaliaram a transformação de fase, rugosidade e microdureza em cabeças de fêmur em zircônia estabilizada por ítria e magnésia após o envelhecimento. Vinte implantes de cabeça de fêmur foram utilizados, dez de Y-TZP e dez de Mg-PSZ. Cinco amostras de cada grupo foram envelhecidas em autoclave a 124 °C, 207 kPa por 49 horas. Após o envelhecimento as amostras foram submetidas à análise linear de perfilometria e os valores de rugosidade foram avaliados ( $R_a$  – rugosidade média) e ( $R_q$ - média de rugosidade quadrática). O perfilômetro foi utilizado no modo de contato ao longo de 1000  $\mu\text{m}$ , com resolução vertical de 2 nm e resolução lateral limitado pelo raio da ponta de 2,5  $\mu\text{m}$ . Foi realizada a difração de raios-X para análise cristalográfica e teste de microdureza Vickers (1 kg). Como o programa utilizado como filtro para subtrair a curvatura das amostras no perfilômetro

linear escureceu as áreas de ondas na topografia superficial, foram realizadas novas análises com perfilômetro 3D (sem contato). O perfilômetro óptico utiliza um interferômetro para dividir o feixe de luz, com metade direcionada para o espelho de referência e metade para a superfície do espécime. A topografia superficial foi determinada pela interferência de franjas que resultou em metade do feixe de luz refletido para um alvo na câmera (763 x 572 pixels). Utilizando luz vermelha monocromática com comprimento de onda de 640 nm, as medidas de mudança de fase ofereceram resolução vertical em 0,2 nm e mesma resolução lateral que a luz de microscópio de 0,6  $\mu\text{m}$ .

Quadro 4 – Média de rugosidade , fase monoclinica e microdureza

	<b>Antes do envelhecimento da Y-TZP</b>	<b>Após o envelhecimento da Y-TZP</b>
<b>Rugosidade (Ra)</b>	4,89 nm	11,9 nm
<b>Fase Monoclinica</b>	5,60%	34,7%
<b>Microdureza</b>	12,2 GPa	12,.0 GPa

Os resultados de DRX demonstraram transformação t-m após 49 horas de envelhecimento para a Y-TZP, mas não para a zircônia estabilizada por magnésia de acordo com o quadro 4 retirado e modificado do artigo Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads em 2007. A rugosidade (Ra) da Y-TZP aumentou significativamente após o envelhecimento (figura 2- retirada do artigo de Roy et al. em 2007). As amostras apresentaram aspecto de rugosidade de “casca de laranja”. A fração de fase monoclinica também aumentou e os valores de microdureza diminuíram. A Mg-PSZ foi mais estável e não apresentou rugosidade mesmo após 49 horas de envelhecimento, não

havendo diferença nos valores de microdureza e conteúdo de fase monoclinica antes e após o envelhecimento.

Os autores concluíram que devido as propriedades quanto à degradação serem menores nas Mg-PSZ ela se torna alternativa viável para a próteses ortopédicas.

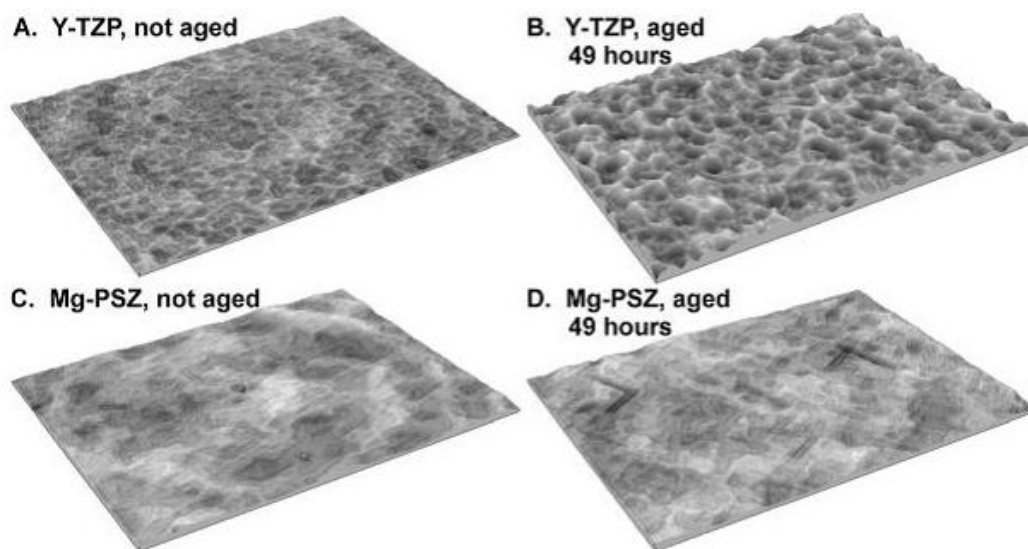


Figura 2 – Perfilometria da topografia das cabeças em zircônia.

### **2.6.5 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

Deville et al., em 2005, colocam que as observações em cortes transversais em MEV podem ser utilizadas para seguir a propagação de transformação dentro da infraestrutura da Y-TZP. Os autores observaram uma estagnação da cinética de envelhecimento medido por DRX após 12 horas de envelhecimento em autoclave a 134 °C. Porém, a análise em MEV demonstrou que a transformação continuou se propagando para dentro da massa do material. Portanto, essa estagnação aparente foi relacionada com a limitação de análise pelo fato da análise de DRX ser limitada à superfície da amostra. A observação por MEV evitou esta desvantagem permitindo o acompanhamento da propagação da transformação na distância necessária abaixo da superfície. Porém, essa técnica foi destrutiva, que é a sua maior desvantagem. Os autores colocam que tanto o DRX como MEV são métodos tradicionalmente utilizados para seguir quantitativamente a transformação. Porém, os resultados exibiram limitada resolução, particularmente durante os primeiro estágios de transformação.

### 3 PROPOSIÇÃO

Avaliar a transformação de fase cristalina da Y-TZP após envelhecimento *in vitro* utilizando diferentes métodos de análise. Especificamente:

- (1) Verificar o momento inicial de transformação de fase em envelhecimento *in vitro* em autoclave;
- (2) Verificar a quantidade de transformação das fases, previamente mensuradas, após o envelhecimento térmico *in vitro* inicial em autoclave e se esta transformação tem impacto significativo na resistência mecânica do material;
- (3) Comparar diferentes métodos de leitura quanto à transformação de fase inicial de grãos tetragonais para monocínicos da Y-TZP, podendo assim caracterizar o material, tanto quanto a sua superfície como quanto à fase transformada e comparar a sensibilidade dos métodos de análise. Sendo eles:
  - Difração de raios-X,
  - Espectroscopia Raman,
  - Microscopia eletrônica de varredura,
  - Perfilometria óptica,
  - Microscopia de força atômica.

- (4) Determinação da cinética de cristalização isotérmica da Y-TZP odontológica através do envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado, por meio da análise quantitativa através da difratometria de raio X, utilizando o modelo cinético desenvolvido por Melvin Avrami, para obter informações quanto ao tipo de nucleação e formato de grão;
- (5) Comparação dos métodos de quantificação desenvolvidos a partir da equação de Garvie e Nicholson modificado por Toraya e o método de refinamento de Rietveld;



## 4 MATERIAL E MÉTODOS

### 4.1 Confeção das amostras

Dez blocos de cerâmica de zircônia parcialmente estabilizada por ítria pré sinterizados da VITA In-Ceram 2000 YZ CUBES 4019 (VITA Zanhfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) foram arredondados e seccionados sob irrigação à água, nas dimensões de 15 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, com disco de corte diamantado Extec High Concentration (Extec, Enfield – CT, EUA) em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – IL, EUA), a partir de blocos gerando cento e vinte discos cerâmicos com dimensões padrões determinadas pela norma ISO 6872 para realização deste estudo. As amostras foram regularizadas com lixas d'água de granulação 400 e 600, e receberam acabamento, de forma sequencial, com lixas d'água de granulação 1200, 2400 e 3000 (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil) (Figura 3 A, 3B, 3C, 4A, 4B, 4C e 4D).



Figura 3- A: fotografia do bloco arredondado, B e C: fotografia do bloco montado na cortadeira e durante o corte com disco diamantado.

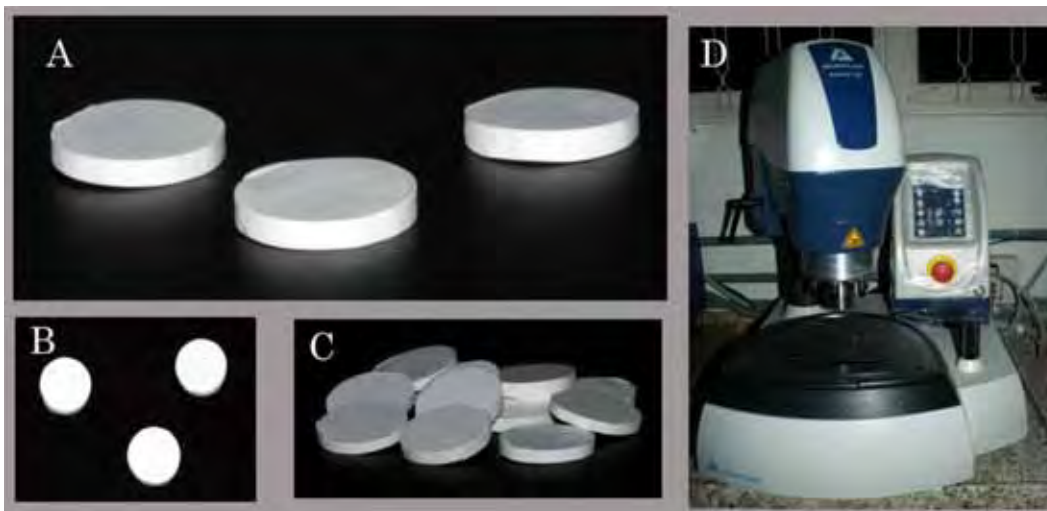


Figura 4- A,B e C: fotografia do aspecto dos discos após o corte; D: fotografia da poltriz utilizada para arredondamento do bloco.

Previamente à sinterização as amostras foram levadas em banho ultrassônico em álcool isopropílico durante 15 minutos e sinterizadas em forno Zyrcomat T (Vita Zahnfabrick) sob temperatura de 1530 °C durante 120 minutos conforme ciclo representado na figura 5.

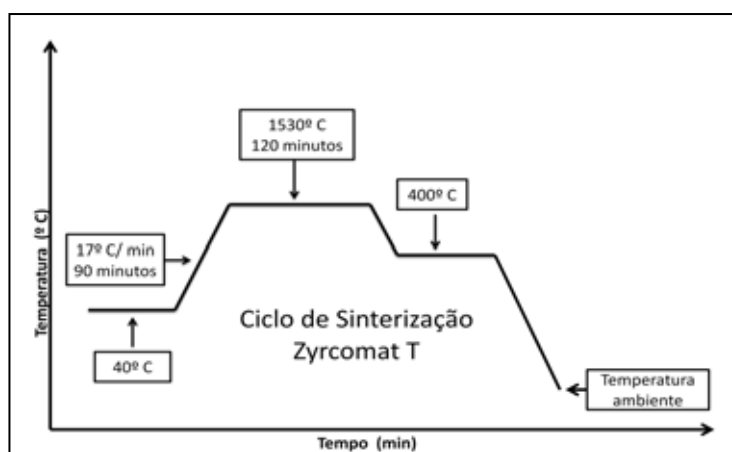


Figura 5- Desenho esquemático do ciclo de Sinterização do forno Zyrcomat T.

## 4.2 Caracterização da Composição Química das amostras

Após a sinterização as amostras foram analisadas por meio da espectroscopia por energia dispersiva de raios-X (EDX) (EDX-720,

Shimadzu, Columbia, EUA, IPEN), para análise da composição química do material.

### 4.3 Curva de Envelhecimento Inicial das Amostras

As amostras foram distribuídas aleatoriamente em 12 grupos de 10 discos de Y-TZP cada (n=10), tendo como grupo controle a ausência de tratamento envelhecedor em autoclave. Cada grupo foi submetido ao tratamento envelhecedor em diferentes tempos (quadro 5) em autoclave (DG Line, Termotron, Piraciba, Brasil) a 134 °C, pressão de 0,2 MPa, de acordo com a ISO 13356.

Quadro 5- Grupos testados em autoclave, 134 °C, 2 bars

<b>Envelhecimento em autoclave</b>	
<b>Grupo controle</b>	Sem envelhecimento
<b>G6</b>	6 minutos
<b>G15</b>	12 minutos
<b>G30</b>	30 minutos
<b>G42</b>	42 minutos
<b>G60</b>	60 minutos
<b>G90</b>	90 minutos
<b>G144</b>	144 minutos
<b>G198</b>	198 minutos
<b>G240</b>	240 minutos
<b>G300</b>	300 minutos
<b>G360</b>	360 minutos

Antes e após o envelhecimento *in vitro* das amostras, foram realizadas análises para caracterização superficial e cristalográfica conforme o esquema que segue (figura 6).

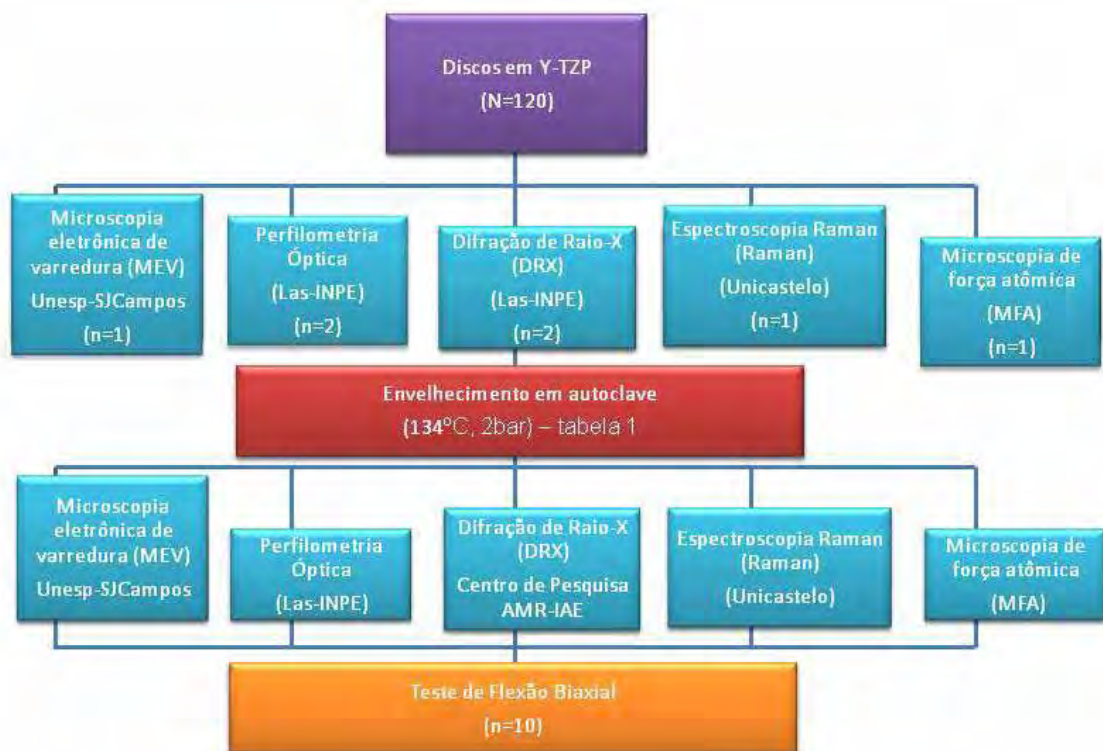


Figura 6- Fluxograma da distribuição das amostras de acordo com as análises realizadas no estudo.

Os resultados foram comparados para observar a precisão de identificação do momento inicial de transformação de fase.

#### 4.4 Análises realizadas

##### 4.4.1 Análise em MEV

As amostras do grupo controle e do grupo 300 minutos de envelhecimento foram analisadas em MEV Inspect<sup>TM</sup> F50 (Fei, Oregon, EUA) para observar a topografia. As amostras foram limpas em banho sônico em álcool isopropílico durante 10 minutos e posicionados em uma plataforma de alumínio e analisadas em baixo vácuo em 2000 vezes de aumento, sob 10,00X Kv e WD= 27,9mm.

#### 4.4.2 Análise em MFA

A análise dos discos de Y-TZP antes e após o envelhecimento em autoclave foi realizada em microscopia de força atômica (figura 7 A e 7B) (Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, LAS-INPE), no modo contato, com ponta de nitreto de silício, para observar a topografia da superfície da amostra, o tamanho de grão e identificar o início precoce de transformação de fase em escala nanométrica, considerando a escala em que a transformação de fase ocorre. A área analisada por amostra foi de  $10\mu\text{m} \times 10\mu\text{m}$ . Após a análise os discos foram comparados com os resultados de transformação de fase em DRX, espectroscopia Raman e perfilometria Óptica.



Figura 7A e 7B – fotografia do Microscópio de força atômica (LAS-INPE).

#### 4.4.3 Análise em Perfilometria Óptica

Para análise topográfica e obtenção dos valores de rugosidade ( $R_a$ - média aritmética) da superfície cerâmica antes e após o envelhecimento, as amostras foram analisadas em perfilômetro óptico digital

(Figura 8) (Wyko NT 1100, Veeco, EUA, LAS-INPE), o qual é conectado a uma unidade computadorizada contendo o programa computacional Wyko Vision 32 (Veeco, EUA) para análise dos dados. As medições dos parâmetros em 3D foram realizadas com aumento de 200X e em uma área de 301,3 x 229,2  $\mu\text{m}$ .

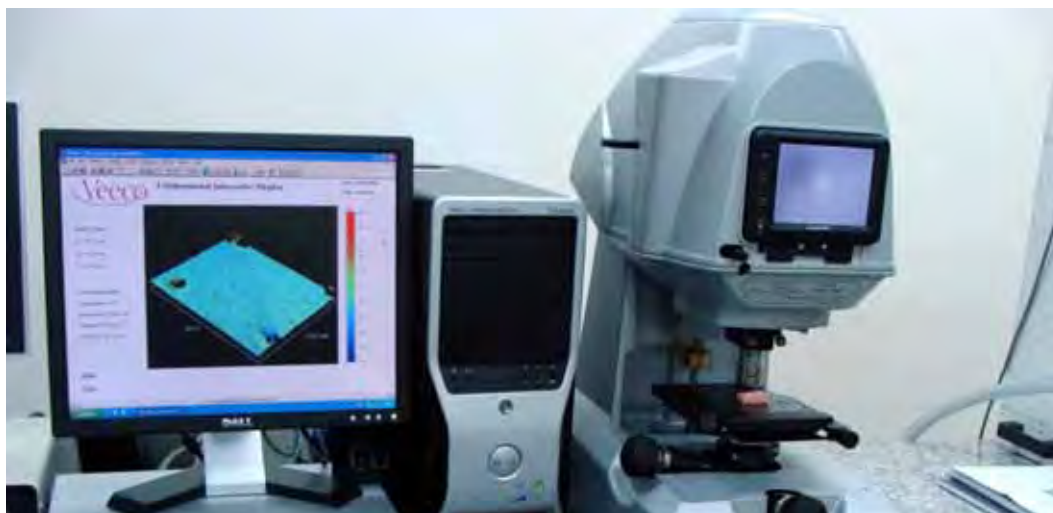


Figura 8- Fotografia do Perfilômetro Óptico (LAS-INPE).

A rugosidade foi medida em duas amostras de cada grupo antes do envelhecimento em três diferentes áreas por amostra obtendo-se a média de rugosidade ( $R_a$ ) e o desvio padrão por amostra. Após o envelhecimento foi realizada a perfilometria em 2 amostras de cada grupo. Para cada amostra 3 áreas foram novamente submetidas à perfilometria e os valores de rugosidade  $R_a$  foram calculados para obtenção de uma média de cada amostra.

#### 4.4.4 Análise em DRX

A determinação da porcentagem das possíveis transformações de fase da zircônia (tetragonal para monoclinica) induzida pelo envelhecimento térmico *in vitro* foi realizada por difratometria de Raios-X (figura 9) (Modelo X'pert Powder, PANalytical,.Holanda) em 2 amostras de cada grupo.



Figura 9- Difratorômetro de raio-X (LAS-INPE).

Para realizar esta análise, cada amostra, antes do envelhecimento *in vitro* e após o envelhecimento *in vitro* foi posicionada em um dispositivo metálico (porta amostra), com a superfície tratada voltada para cima, o qual foi em seguida fixado no compartimento de leitura do difratômetro.

A análise por difratometria de raios-X consistiu na irradiação da superfície da cerâmica (profundidade de aproximadamente 5,0  $\mu\text{m}$ ) com um feixe de raios-X, monocromático, de Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA. Os raios são difratados pelos planos atômicos da amostra e captados por um sensor localizado no lado oposto da fonte de radiação. Cada fase cristalina, seja tetragonal ou monoclinica, apresenta um conjunto de picos característicos que a identifica em uma determinada estrutura, como se fosse uma impressão digital. O aparecimento de picos no espectro de raios-X representam a ocorrência de interferência construtiva de feixes que foram difratados por planos diferentes. Assim, as fases cristalinas presentes nas amostras foram identificadas por difração de raios-X, utilizando a radiação do Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20 e 80°, passo angular de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos, o que determinou a quantidade ou porcentagem de transformação de fase da amostra de Y-TZP.

#### 4.4.4.1 Quantificação de fase pelo método de Garvie e Nicholson modificado por Toraya

A quantificação da fração da zircônia monoclinica das amostras analisadas em DRX foi realizada através do método de Garvie e Nicholson, 1972, (equação 1) modificado por Toraya et al, 1984, (equação 2) utilizando as intensidades integradas dos picos em  $28^\circ$ ,  $30^\circ$  e  $31,2^\circ$  (1). 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 obtenção dos dados, estes foram enviados para uma unidade computadorizada e os dados analisados por meio de gráficos.

$$X_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (1)$$

Onde:

$X_m$  = Fração monoclinica

$I_{m(-111)} \approx 31,2^\circ$  Intensidade do pico da  $ZrO_2$  monoclinica

$I_{m(111)} \approx 30^\circ$  Intensidade do pico da  $ZrO_2$  monoclinica

$I_{t(101)} \approx 28^\circ$  Intensidade do pico da  $ZrO_2$  tetragonal

$$F_M = \frac{1,311X_m}{1 + 0,311X_m} \quad (2)$$

Após o cálculo da concentração de fase monoclinica, para calcular a relação entre o tempo de envelhecimento e a quantidade de fase monoclinica foi utilizado a equação de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ), tendo a fração monoclinica  $X_m$  em função do tempo de envelhecimento  $t$  (equação 3) (Johnson, Mehl., 1939). Christian demonstrou que o expoente  $n$ , derivado através da linearização da equação MAJ (equação 4), é relacionado com o processo de nucleação e crescimento dos grãos (Christian., 1965).



#### 4.4.4.2 Modelo cinético isotérmico de mudança de fase proposto por Avrami

O estudo de crescimento e nucleação dos grãos da Y-TZP de uso odontológico foi calculado através do modelo cinético desenvolvido por Avrami e a Lei da dependência da velocidade das reações químicas com a temperatura desenvolvida por Arrhenius.

O modelo proposto por Avrami baseia-se na transição isotérmica pela formação de uma nova fase a partir de uma fase homogênea sendo condicionado a fatores como temperatura, tempo, presença de núcleos e possibilidade do sistema estar em região metaestável.

Este modelo considera inicialmente a velocidade mais lenta de crescimento da nova fase aumentando progressivamente no decorrer da transformação e tornando-se lenta no final do processo. Assim, é possível a representação pela curva sigmoideal da quantidade de fase nova formada em função do tempo. Considera que existam “sementes” pré-existentes da fase a se formar distribuídas aleatoriamente no interior da fase existente. As sementes podem se transformar em núcleos que aumentam gradativamente de tamanho formando grãos da nova fase. A quantidade inicial de sementes diminui com o tempo, através da sua transformação em um núcleo e através do englobamento por um núcleo em crescimento.

O modelo proposto por Avrami, permite obter informações quanto ao tipo de nucleação que ocorre no processo, demonstrando se é uma transformação instantânea ou progressiva e o tipo de formato do grão da nova fase em formação acicular, placa ou poliédrica (equação 3 e 4) para quando há 100% de saturação de fase monoclinica.

$$X_m = 1 - \exp(-(bt)^n) \quad (3)$$

$$\ln(\ln(\frac{1}{1 - X_m})) = \ln(b) + n \ln(t) \quad (4)$$

Onde:

$X_m$	Fração monoclinica
$b$	Constante de velocidade
$n$	Tipo de crescimento de grão
$t$	Tempo

Sendo  $n=1$  significa crescimento de grão em uma dimensão, acircular,  $n=2$  crescimento de grão em duas dimensões em placa e  $n=3$  e 4 crescimento de grão em três dimensões, poliédrico (Johnson e Mehl., 1939; Christian.,1965).

Para valores abaixo de 100% de saturação será utilizada a equação de Avrami modificada por Kolmogorow ( Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK).

$$V_m = V_{m0} + (V_{mf} - V_{M0})(1 - \exp(-bt)^n) \quad (5)$$

Onde:

$V_{m0}$	Nível de fase monoclinica inicial
$V_{mf}$	Nível de saturação de fase monoclinica
$b$	Parâmetro dependente da taxa de nucleação e velocidade de crescimento nos núcleos monoclinicos
$n$	Exponente de Avrami- tipo de crescimento espacial do grão

#### 4.4.5 Análise em Espectroscopia Raman

Foi realizada a avaliação por Raman dispersivo (Dimension P1 830nm Lambda Solutions Inc.) laser ( $\lambda = 830$  nm), na amostra controle (antes do envelhecimento *in vitro*) para observar se houve presença de fase monoclinica e após 360 minutos de envelhecimento *in vitro* para observar a sensibilidade do teste para o aparecimento inicial de fase monoclinica.

#### 4.5 Teste de resistência à flexão biaxial

Após o envelhecimento em autoclave as amostras foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão biaxial em máquina de ensaio universal (EMIC, DL-1000, São José dos Pinhais/PR, Brasil), à velocidade de 1 mm/min e célula de carga de 1.000 Kg até o momento da fratura da amostra. Para realização do ensaio de flexão biaxial, foi utilizado um dispositivo metálico ( $\varnothing=41,5$  mm; altura: 25 mm): face superior contendo três esferas ( $\varnothing= 3,2$  mm) fixadas equidistantes 10 mm entre seus centros, de acordo com a norma ISO 6872 (figura 10 e 11).

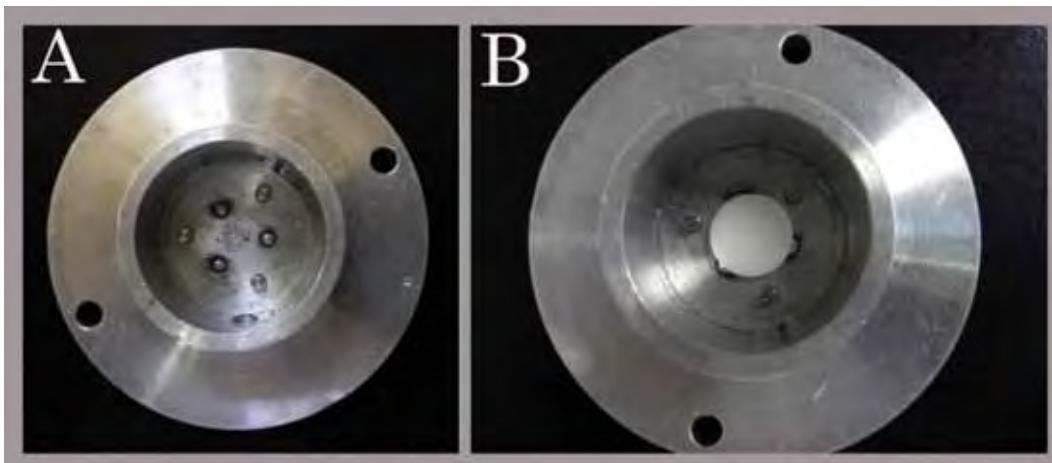


Figura 10- a) fotografia do dispositivo metálico para ensaio de flexão biaxial; b) fotografia da amostra em posição.



Figura 11- fotografia do momento do ensaio de flexão biaxial.

Para o cálculo da resistência à flexão de cada amostra os dados obtidos (N) após a fratura das amostras foram submetidos às equações A, B e C de acordo com a ISO 6872.

$$\sigma = -0,2397 \frac{P(X - Y)}{b^2} \quad (\text{A})$$

onde:

$\sigma$  = Força máxima de tensão, em Mega Pascal

P = Total de carga necessária para causar a fratura, em Newton

b = Espessura da amostra na origem da fratura, em milímetros

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

$$Y = (1 + \nu) \left[ 1 + \ln \left( \frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left( \frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (\text{C})$$

Onde:

$\nu$  = Razão de Poisson

$r_1$  = Raio do círculo do suporte, em milímetros

$r_2$  = Raio da área da carga, em milímetros

$r_3$  = Raio da amostra, em milímetros

#### **4.6 Análise estatística**

Os valores de rugosidade média ( $R_a$ ) em nm, de transformação de fase cristalina t-m (%) e de resistência à flexão biaxial (MPa) foram submetidos à análise de variância de 1 fator e ao teste de Tukey para comparação entre os grupos, ambos com  $\alpha=0,05$ . Os valores de  $R_a$  e de t-m foram submetidos também ao teste de Correlação de Pearson.

#### **4.7 Curva Cinética de Envelhecimento das Amostras à 130°**

A cinética de cristalização isotérmica da Y-TZP aquecida por 138 horas à 130° C foi acompanhada pela determinação de quantidade de fase monoclinica formada em função do tempo de envelhecimento à temperatura constante.

Devido ao fato da transformação de fase da Y-TZP ser termicamente ativada, testes de envelhecimento em autoclave e reatores podem ser realizados para prever o comportamento frente ao envelhecimento na temperatura ambiente a longo prazo. Assim, para determinação da cinética, as amostras foram introduzidas em um recipiente com água deionizada que posteriormente foi embutido em um reator hidrotérmico pressurizado à temperatura constante de 130° C, pressão 2,07 bars (Parr Instrument, modelo 4566 MiniReactor, Illinois, EUA, Ipen). Em seguida para o acompanhamento da curva cinética de transformação de fase quatro amostras foram retiradas de

forma progressiva de acordo com o tempo de aquecimento proposto na tabela a seguir (quadro 6).

Quadro 6- Grupos testados em reator, 130 °C, 2,07 bars

<b>Envelhecimento em Reator Hidrotérmico Pressurizado</b>	
Grupos Controle	Sem envelhecimento
G6h	6 horas
G8h	8 horas
G10h	10 horas
G12h	12 horas
G14h	14 horas
G20h	20 horas
G30h	30 horas
G40h	40 horas
G48h	48 horas
G60h	60 horas
G84h	84 horas
G108h	108 horas
G138h	138 horas

#### 4.7.1 Análise Cristalográfica

Para cada grupo, quatro amostras foram analisadas em DRX de acordo com o protocolo descrito no tópico 4.4.4. Os dados obtidos pela análise em DRX foram plotados através do método Garvie e Nicholson modificado por Toraya (equação 1 e 2). Através da quantidade de fase

monoclínica  $X_m$  será utilizada a equação MAJ (equação 3) linearizada (equação 4) para o cálculo da energia de ativação aparente através da equação 5 descritas no tópico 4.4.4.

#### 4.7.2 Análise Cristalográfica pelo Método de Rietveld

Todos os grupos envelhecidos em reator foram analisados pelo Método de Rietveld para comparação de resultados da porcentagem de fase monoclínica transformada com o método tradicional de Garvie e Nicholson modificado por Toraya, utilizando-se o programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra).

#### 4.7.3 Análise em MEV

Uma amostra de cada grupo, descrito no quadro 7 foi analisada em MEV Philips XL30 (Philips, EUA, IPEN) para observar a topografia e quantificar o tamanho médio de grãos em aumento de 2.000x e em três áreas diferentes no aumento de 10.000x. Foi realizada a aplicação de fino filme de ouro para possibilitar o aterramento das amostras. As amostras foram posicionadas em uma plataforma de alumínio e analisadas em alto vácuo, 12 Kv, WD de aproximadamente 11,7mm.

Quadro 7- Descrição dos Grupos envelhecidos em reator analisados em MEV

<b>Grupos (n=1)</b>
G6h
G8h
G10h
G12h
G14h
G20h
G30h
G40h

#### 4.7.4 Quantificação de tamanho médio de grãos

Através das Imagens obtidas em MEV no aumento de 10.000x foi realizada a quantificação de tamanho médio de grãos utilizando-se o programa Image J 1.45S (National Institute of Health, EUA). Foi realizada a média e desvio padrão do total de grãos contados nas três áreas selecionadas por grupo, excluindo-se os grãos situados na região de bordas da micrografia.

#### 4.7.5 Análise em MFA

Foi realizada a análise dos discos de Y-TZP de tempos pré-estabelecidos (quadro 8) após o envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado em MFA como previamente descrito no tópico 4.4.2. para comparar e confirmar os resultados observados no MEV, e possibilitar a observação em alta resolução de possíveis nanoestruturas nas amostras.



Quadro 8- Descrição dos Grupos envelhecidos em reator analisados em MFA

Grupos (n=1)
GControle
G6h
G8h
G20h
G30h
G40h
G48h
G108h
G138h

#### 4.7.6 Análise em Perfilometria Óptica

Para análise topográfica e obtenção dos valores de rugosidade ( $R_a$ - média aritmética) da superfície cerâmica foi realizada a perfilometria óptica descrita no tópico 4.4.3 para observar se houve a mudança de rugosidade em relação ao tempo de envelhecimento em reator e observar se a rugosidade média por amostra foi uniforme. Para isso foi realizada a leitura de 5 áreas (figura 12) por amostra das 4 amostras de cada grupo obtendo-se medidas dos parâmetros em 3D em aumento de 200X em uma área de 301,3  $\mu\text{m}$  x 229,2  $\mu\text{m}$ .

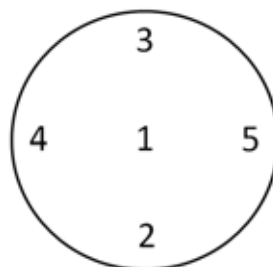


Figura 12- Desenho esquemático da área de leitura em perfilometria por amostra.

## 5 RESULTADOS

### 5.1 Composição química por EDX

Tabela 1- Composição química do sistema YZ

Elemento Químico	Porcentagem	(d.p)
ZrO <sub>2</sub>	92,922 %	( 0,080)
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	5,381 %	( 0,017)
HfO <sub>2</sub>	1,607 %	( 0,017)

### 5.2 Resultados do envelhecimento inicial em autoclave

#### 5.2.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

A análise em MEV demonstrou que a superfície da amostra após 300 minutos (figura 13b) de envelhecimento apresentou maior quantidade de defeitos e ranhuras na superfície em comparação à amostra do grupo controle (figura 13a).

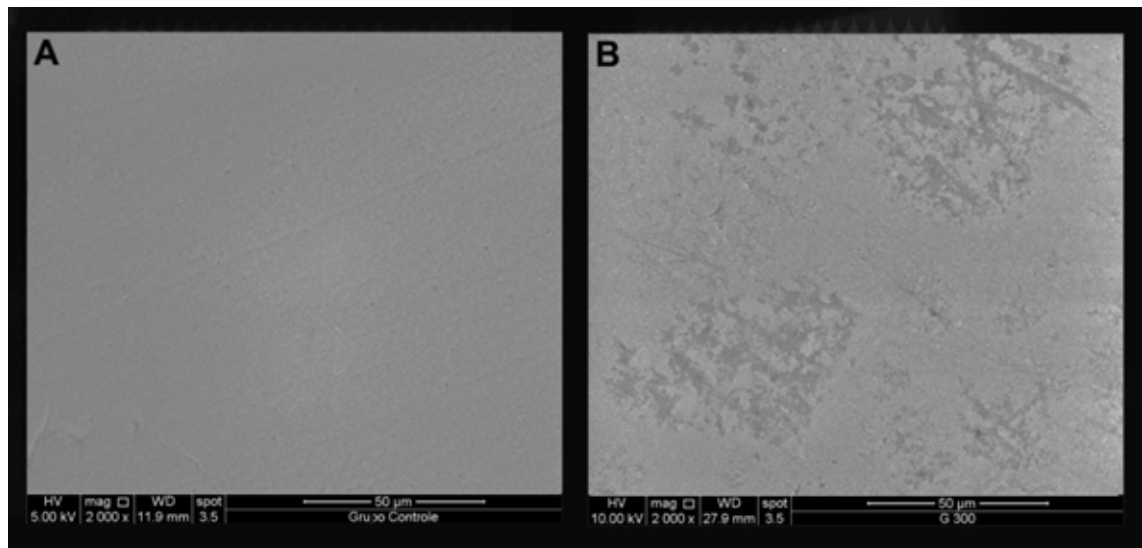


Figura 13 - Micrografia da Superfície (2000x). A) grupo controle; B) grupo 300 minutos.

### 5.2.2 Microscopia por Força Atômica

A análise em MFA das amostras antes do envelhecimento demonstrou grãos sem deformação (bordas bem definidas), observou-se vales provenientes da etapa de lixamento antes da sinterização (as setas na imagem indicam o sentido do lixamento - figura 14). Estimou-se o tamanho de grão antes do envelhecimento em aproximadamente 550 ( $\pm 100$ ) nm. Em 6 minutos de envelhecimento em autoclave a 134<sup>o</sup> C, 2 bars observou-se leve arrancamento de grãos e ligeira perda de definição de bordas dos grãos (Figura 15). Em 12 minutos de envelhecimento houve a progressão dos arrancamentos de grãos (Figura 16), e em 30 minutos superfície bastante irregular (Figura 17). De 42 minutos à 240 minutos observou-se a perda progressiva de nitidez de contorno de grãos (Figura 18 à 22). Em 300 minutos foi observado regiões de arrancamento de grãos (Figura 23) e após o envelhecimento em 360 minutos houve mudança no tamanho de grãos, irregularidade em suas bordas e espaços

escurecidos referentes a áreas de degradação e arrancamento de grãos sugestivas de processo de pulverização superficial inicial (Figura 24). Observaram-se também placas martensíticas ao redor dos grãos como demonstrado na figura 25 (Lorente et al.,2011).

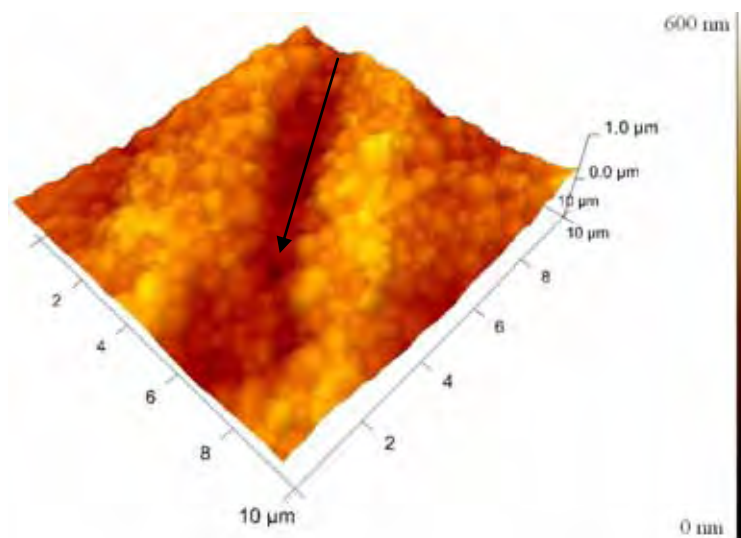


Figura 14 - MFA: grupo controle.

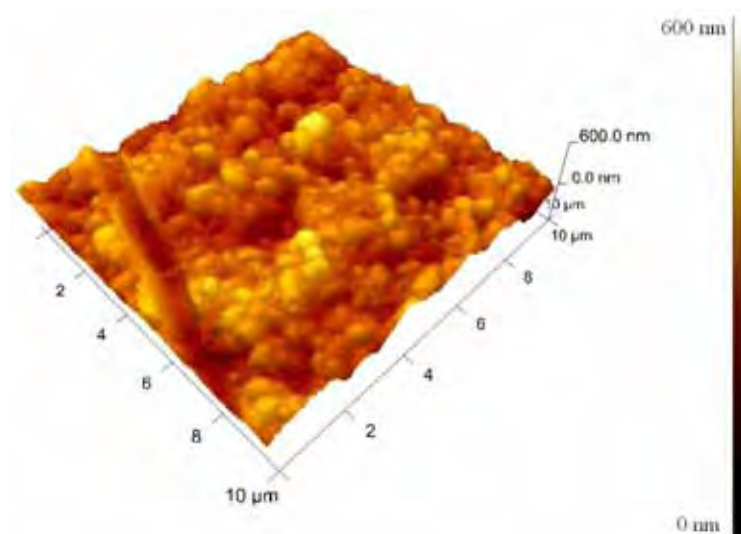


Figura 15 - MFA: Envelhecimento 6 minutos.

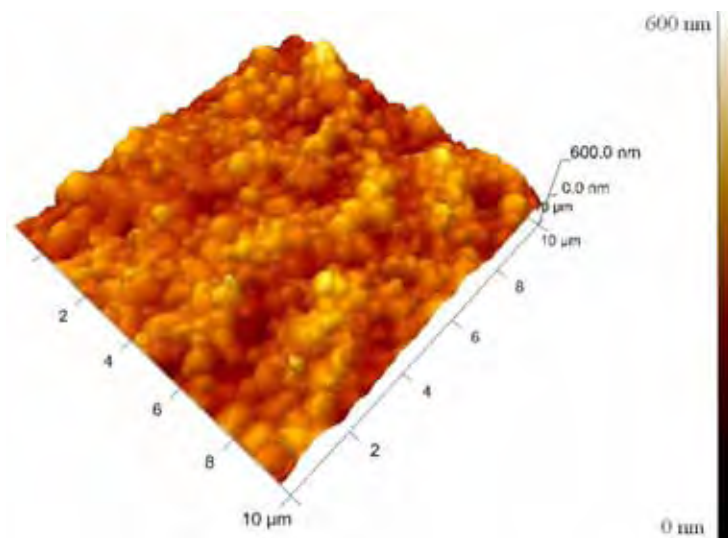


Figura 16 - MFA: Envelhecimento 12 minutos.

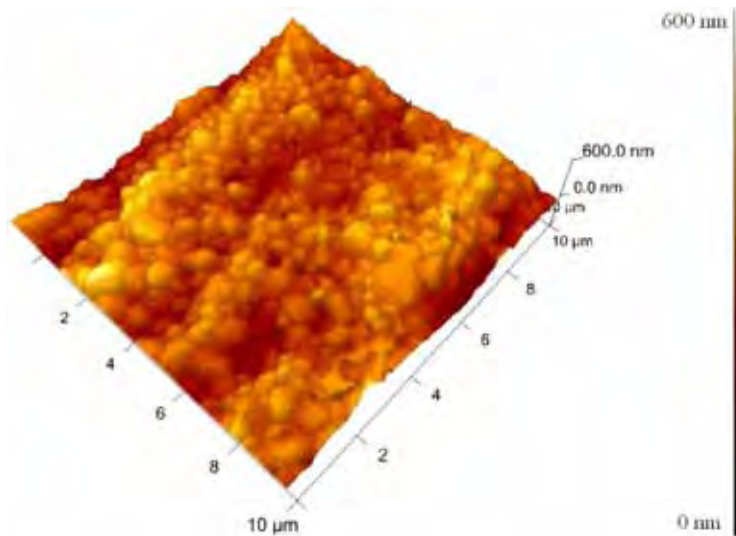


Figura 17 - MFA: Envelhecimento 30 minutos.

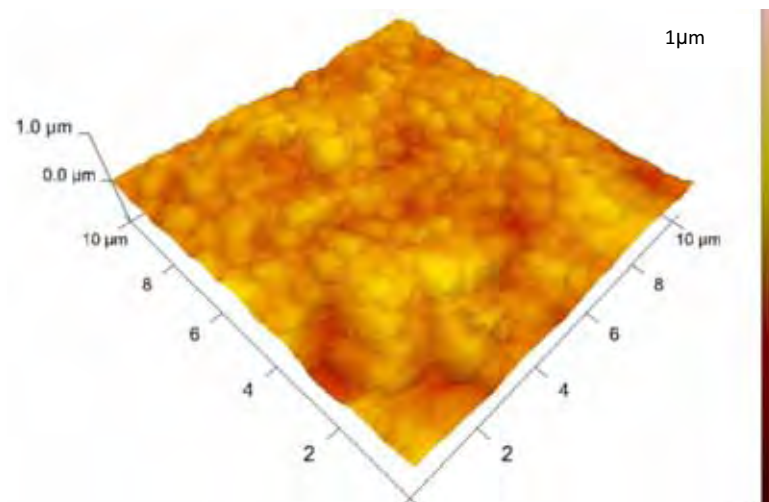


Figura 18 -MFA: Envelhecimento 42 minutos.

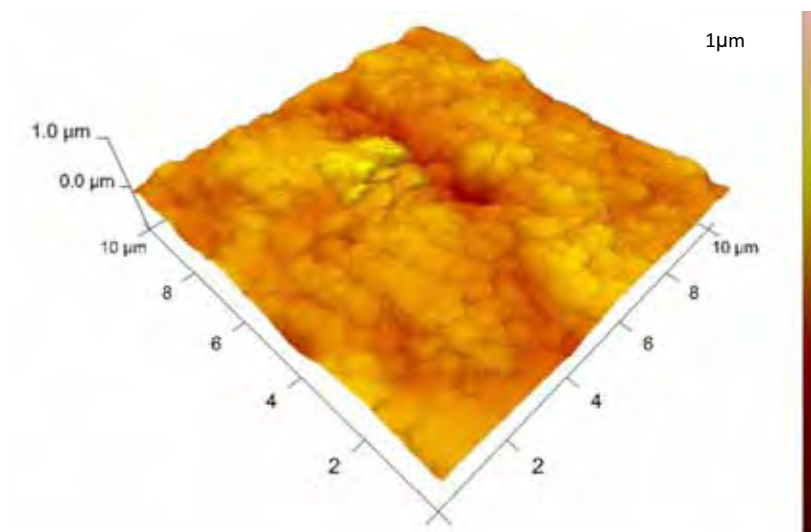


Figura 19 - MFA: Envelhecimento 60 minutos.

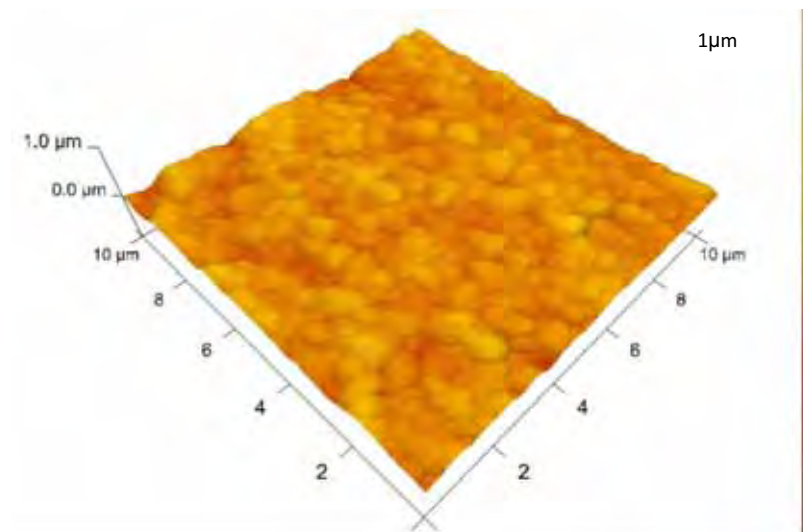


Figura 20 -MFA: Envelhecimento 120 minutos.

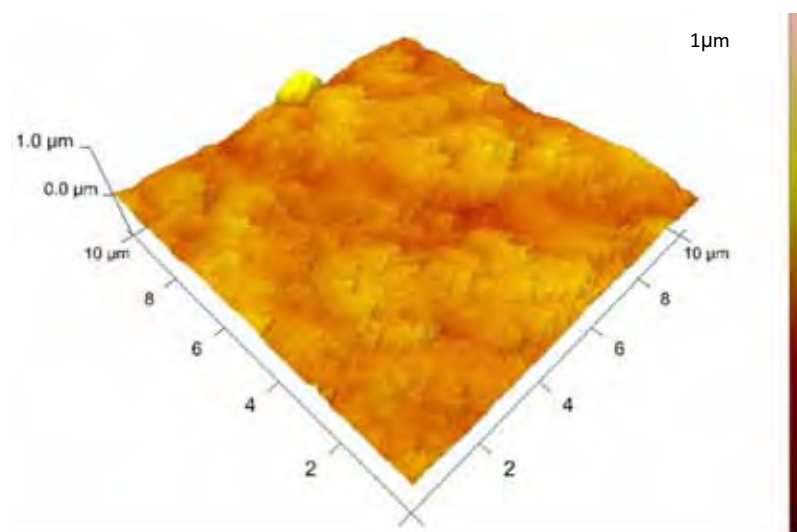


Figura 21 -MFA: Envelhecimento 180 minutos.

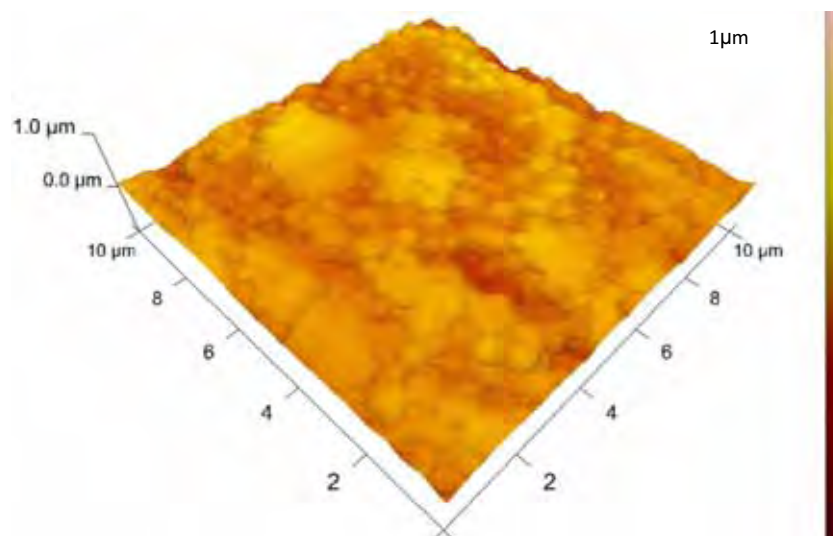


Figura 22 -MFA: Envelhecimento 240 minutos.

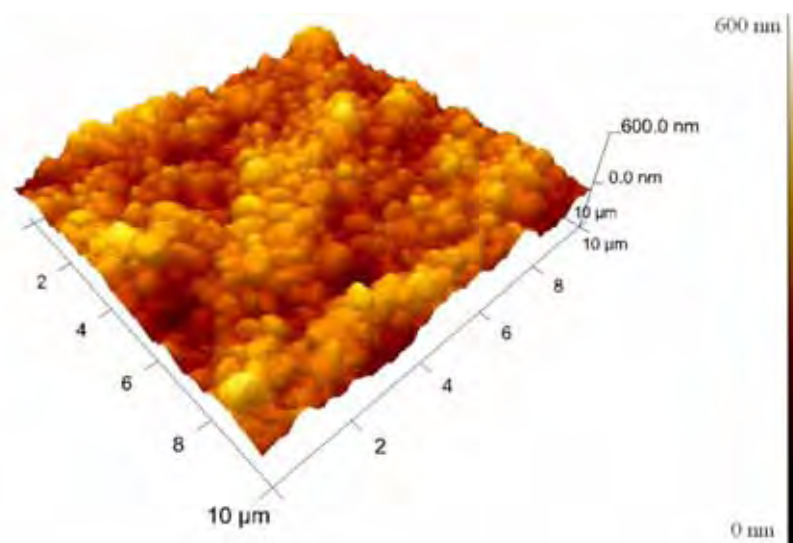


Figura 23 - MFA: Envelhecimento 300 minutos.



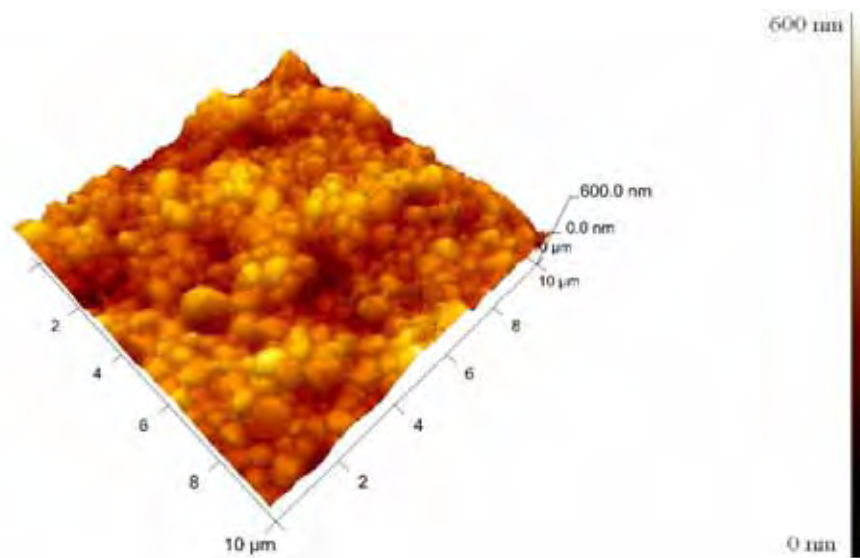


Figura 24 - MFA: Envelhecimento 360 minutos.

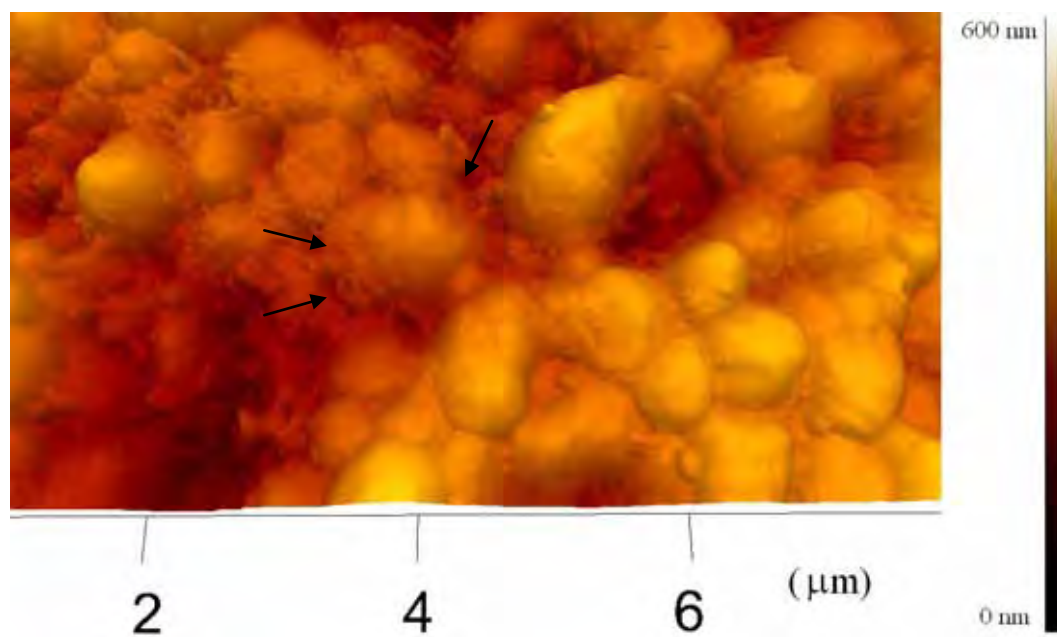


Figura 25 -MFA: Envelhecimento 360 minutos, observou-se a formação de placas martensíticas (Lorente et al.,2011) ao redor dos grãos (setas).

### 5.2.3 Perfilometria

A média de rugosidade (Ra) medida em duas amostras de cada grupo antes do envelhecimento apresentou homogeneidade de valores entre si ( $\approx 235,42$  nm). Após o envelhecimento os valores de rugosidade Ra foram submetidos à análise de variância de 1 fator (tabela 2) e não houve efeito dos tempos de envelhecimento em autoclave na rugosidade superficial da cerâmica. O teste Tukey (tabela 3) demonstrou diferença estatística entre os grupos. O grupo controle apresentou menor valor de rugosidade (Ra) e o grupo 144 apresentou o maior valor. Do grupo 6 minutos ao grupo 360 minutos excluindo o grupo 144 minutos houve semelhança estatística entre os valores de rugosidade (Ra).

Tabela 2 – Resultado da Análise de Variância de 1- fator para rugosidade (Ra -nm)

	SQ	gl	QM	F	P
Tratamento	2032	11	185	2,19	0,057108
Resíduo	1860	22	85		

gl: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio.

Tabela 3 – Resultado do teste de Tukey para os valores de Ra (nm)

	Média	(d.p.)	
Controle	235,42	7,46	a
G240	236,31	6,12	ab
G360	238,95	0,60	ab
G60	239,26	2,51	ab
G6	239,33	0,13	ab
G300	245,61	0,57	ab
G90	246,77	0,23	ab
G12	248,56	2,46	ab
G30	249,75	1,69	ab
G42	251,16	1,67	ab
G198	252,41	3,01	ab
G144	261,32	2,68	b

Letras minúsculas distintas representam grupos diferentes entre si.

As figuras 26, 27, 28, 29, 30, 31 apresentam uma das imagens obtidas em perfilômetro óptico para os grupos controle e de 6 a 360 minutos de envelhecimento em autoclave.

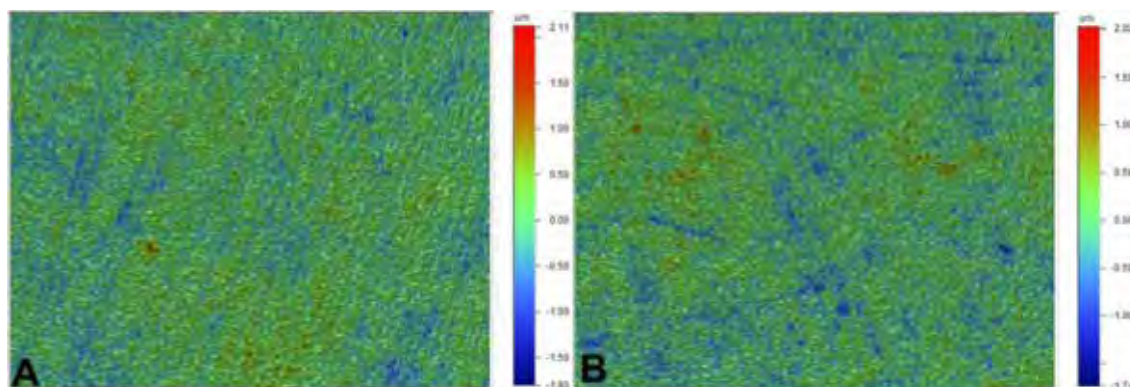


Figura 26 - Perfilometria dos Grupos: A) controle; B) 6 minutos.

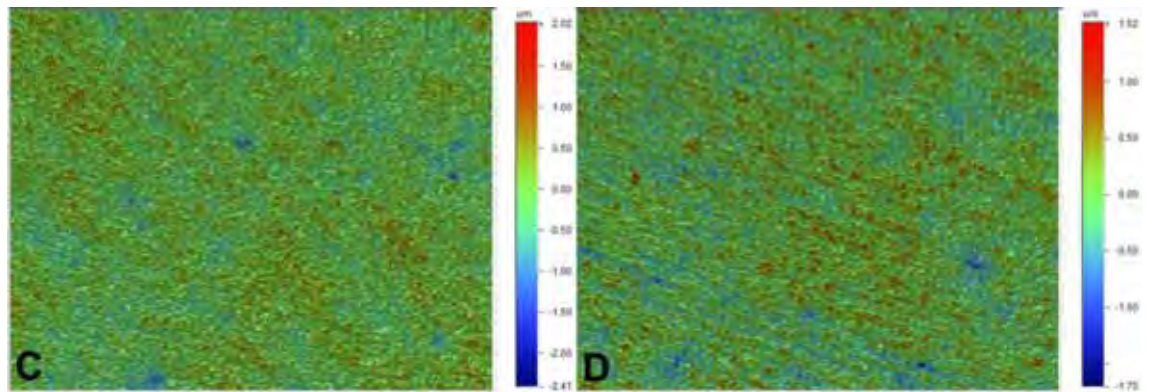


Figura 27 - Perfilometria dos Grupos: C) 12 minutos; D) 30 minutos.

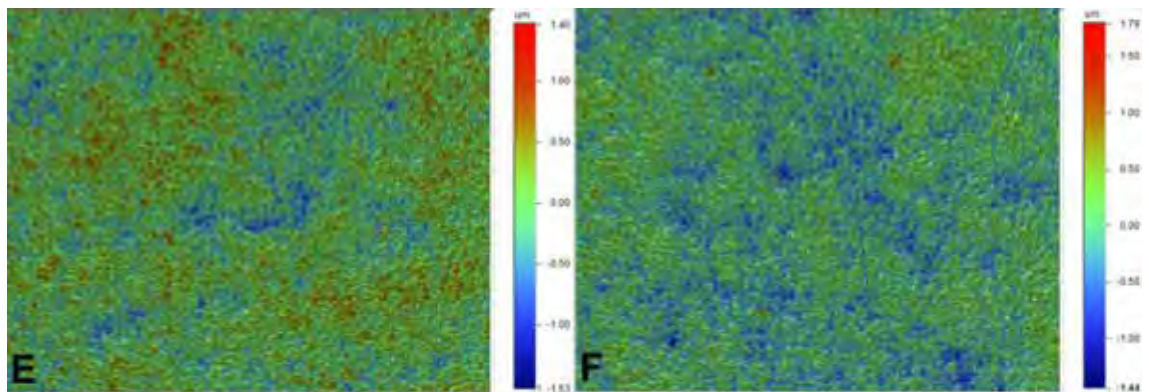


Figura 28 - Perfilometria dos Grupos: E) 42 minutos; F) 60 minutos.

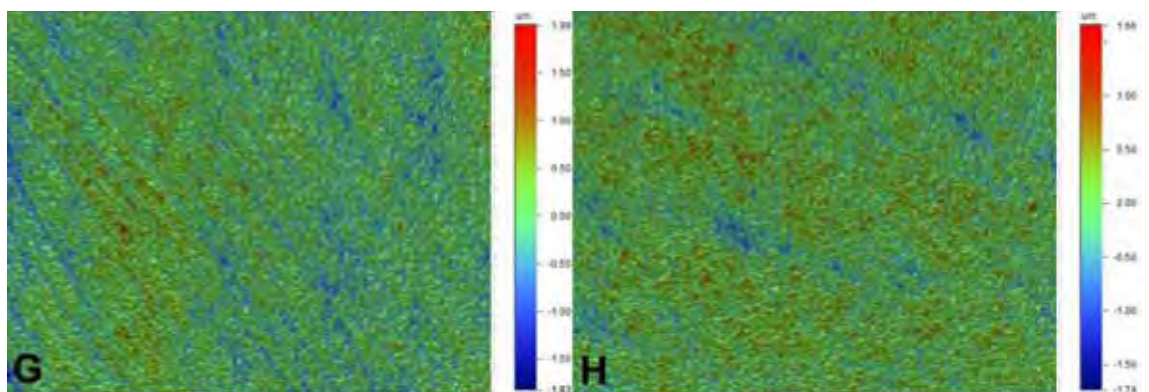


Figura 29 - Perfilometria dos Grupos: G) 90 minutos; H) 144 minutos.

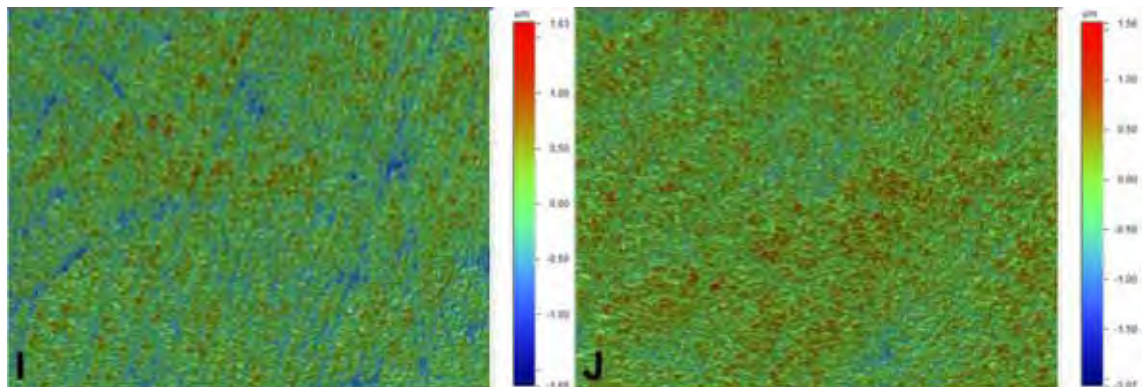


Figura 30 - Perfilometria dos Grupos: I) 198 minutos; J) 240 minutos.

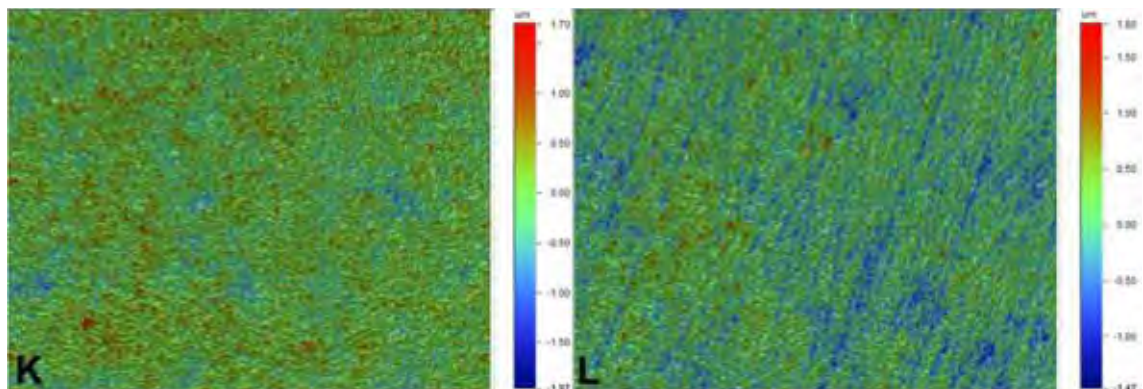


Figura 31 - Perfilometria dos Grupos: K) 300 minutos; L) 360 minutos.

#### 5.2.4 Difração de Raio-X

Foram obtidos gráficos após a análise de difração de Raios-X para as amostras não envelhecidas e após o envelhecimento hidrotérmico representados pelas figuras 32, 33 e 34.

A intensidade do pico a  $30^\circ$   $(101)_T$  correspondente ao plano cristalográfico tetragonal e os picos  $28^\circ$   $(-111)_m$  e  $31,20^\circ$   $(111)_m$  correspondente à fase monoclinica foram utilizados para calcular a fração volumétrica de fase monoclinica da zircônia.

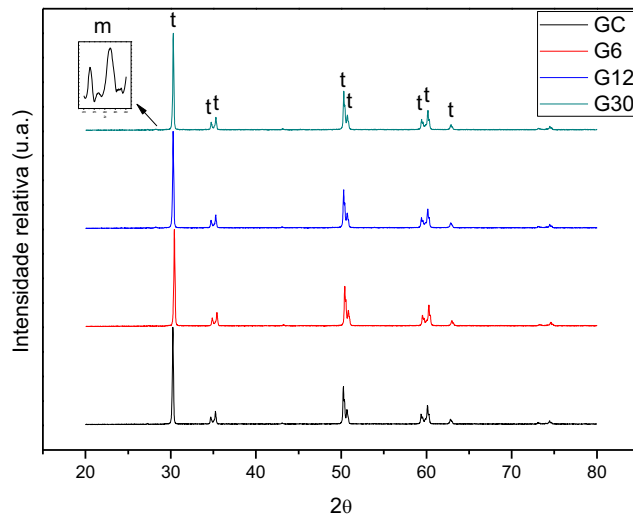


Figura 32 – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada no grupo controle e grupos envelhecidos em 6, 15 e 30 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.

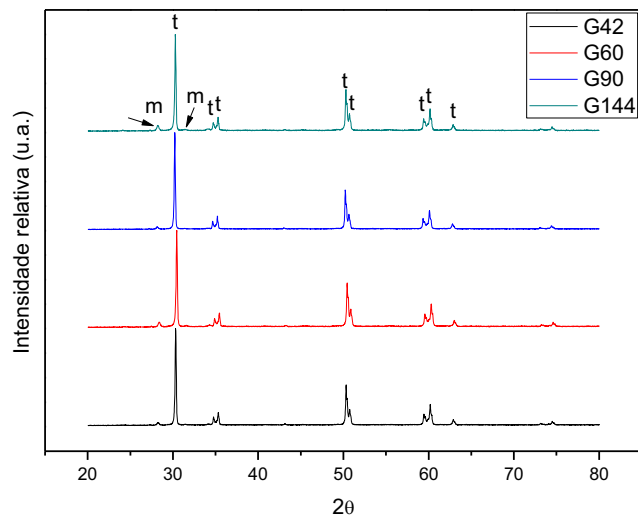


Figura 33 – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada nos grupos envelhecidos em 42, 60, 90 e 144 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.

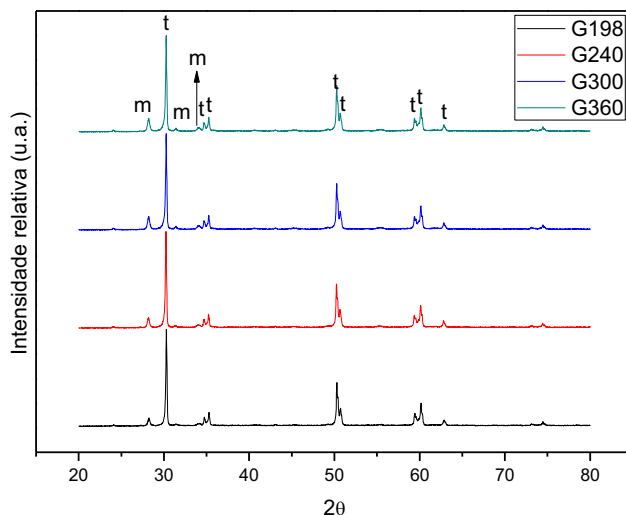


Figura 34 – Comparação dos Gráficos obtidos após difração de Raios-X realizada nos grupos envelhecidos em 198, 240, 300 e 360 minutos em autoclave à 134° C, 2 bars.

Não foi observada fase monoclinica nos grupos controle e grupo de envelhecimento em 6 minutos (figura 32). No grupo de 15 minutos observou-se leve aumento do pico de fase monoclinica a 28° e o crescimento deste pico nos grupos de 42 a 360 minutos de envelhecimento (figura 32, 33, 34). Em 144 minutos de envelhecimento observou-se o início de elevação do pico monoclinico em 31,20° que aumentou até 360 minutos de envelhecimento.

Observou-se que a fração média do material transformado cresceu de acordo com o tempo de envelhecimento em autoclave (figura 35). A figura do gráfico 36 representa a linearização utilizada por Chevalier et al., 1999, para obter os parâmetros cinéticos da equação de Avrami, onde  $R^2 = 0,8841$ ,  $n = 0,8845 (\pm 0,1059)$  e  $\ln(b) = -7,0697 (\pm 0,4967)$ . Foi observado que o erro experimental causado pelo baixo percentual de transformação de fase monoclinica influenciou nos resultados gerando um  $R^2$  baixo devido ao erro da medida de fase monoclinica.

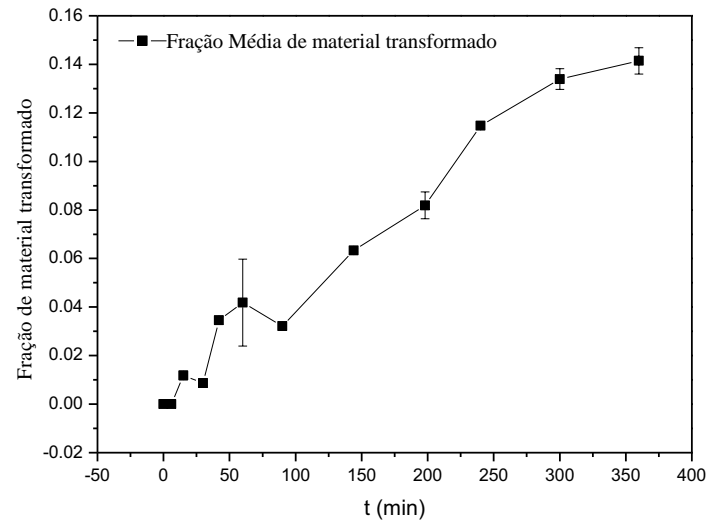


Figura 35 - Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo.

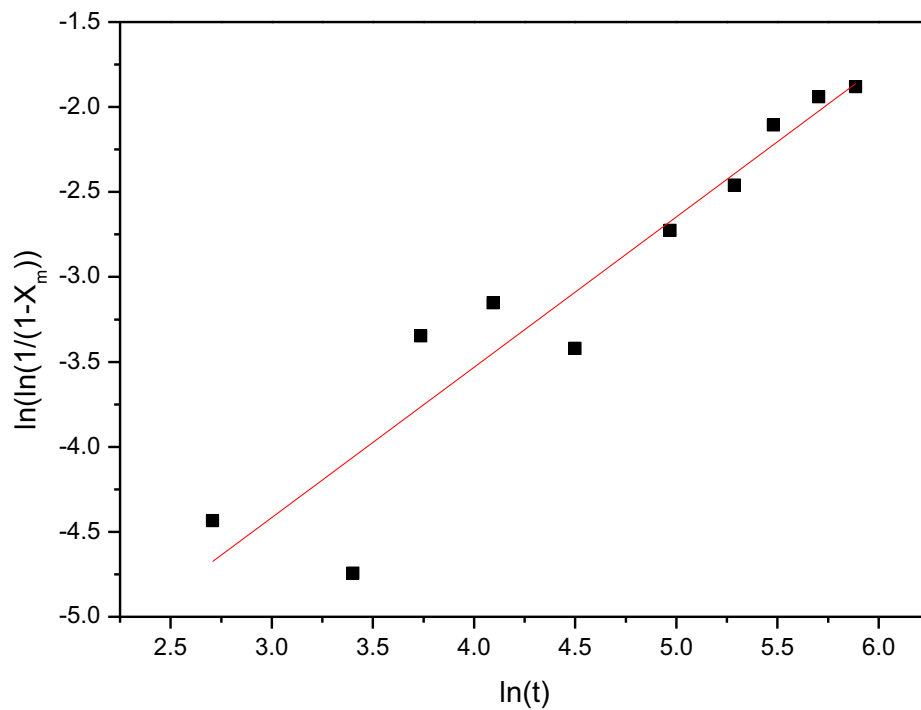


Figura 36 - Gráfico correspondente à linearização da equação de Avrami (2) representado pela equação(3).



O gráfico (figura 36 ) mostra haver forte correlação entre o envelhecimento em autoclave e a transformação de fase cristalina (t-m) do material testado ( $r^2=0,96$ ).

A análise de variância de um fator demonstrou que houve diferença estatística na quantidade de fração monoclinica ( $p=0,000$ ) entre os grupos envelhecidos em diferentes tempos (tabela 4).

Tabela 4 – Resultado da Análise de Variância de 1- fator para transformação de fase cristalina (t-m) (%)

	SQ	gl	QM	F	P
Tratamento	0,058458	11	0,005314	77,913	0,000000*
Resíduo	0,000819	12	0,000068		

gl: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; \*significante estatisticamente

Assim, foi realizado o teste de Tukey que demonstrou que o grupo controle, 6, 12 e 30 minutos apresentaram semelhança estatística. Houve semelhança estatística entre o grupo 90 e 42, entre o grupo 60 e 42, entre o grupo 144 e 198, entre o grupo 240 e 300 e entre o grupo 300 e 360 (Tabela 5).

Tabela 5 – Resultado do teste de Tukey para os valores de transformação de fase cristalina (%)

	Média	
Controle	0,00	a
G6	0,00	a
G30	0,01	ab
G12	1,17	abc
G90	3,21	abcd
G42	3,45	bcd
G60	4,18	cd
G144	6,33	df
G198	8,18	f
G240	11,46	e
G300	13,39	e
G360	14,14	e

Letras minúsculas distintas representam grupos diferentes entre si.

### 5.2.5 Espectroscopia Raman

A figura 37 mostra os espectros Raman nas amostras do grupo controle e de envelhecimento em 360 minutos.

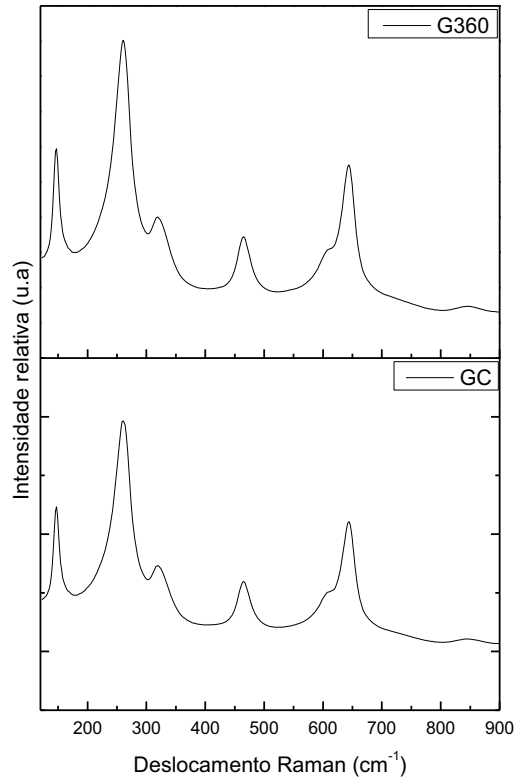


Figura 37 - Espectro Raman do grupo controle e 360 minutos.

Como o micro Raman utilizado possui uma área de análise de 1  $\mu\text{m}$ , não foi possível observar a formação de fase monoclinica devido esta transformação ser de caráter heterogêneo, fazendo com que a análise não fosse efetiva para baixa quantidade do material transformado.

#### 5.2.6 Ensaio de resistência à flexão biaxial

A análise de variância mostrou haver significância do tratamento de envelhecimento ( $p=0,000388$ ) em autoclave na resistência do material testado (Tabela 6). O teste Tukey demonstrou diferença

estatística entre os grupos (Tabela 7). O grupo controle, 6 minutos, 30 e 42 minutos apresentaram semelhança estatística e os maiores valores de resistência à flexão biaxial. O grupo 90 minutos apresentou o menor valor de resistência e os grupos de 144 minutos à 360 minutos apresentaram semelhança estatística. Esses resultados sugerem uma tendência a diminuição da resistência à flexão biaxial com o aumento do tempo de envelhecimento em autoclave.

Tabela 6 – Resultado da Análise de Variância de 1- fator para resistência à flexão biaxial (MPa)

	SQ	Gl	QM	F	P
Tratamento	1701923	11	154720	3,497	0,000388*
Resíduo	4246839	96	44238		

gl: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; \*significância estatística ( $p < 0,05$ ).

Tabela 7 – Resultado do teste de Tukey para os valores de resistência (MPa)

	Média	
G90	826,69	b
G144	899,177	ab
G240	942,417	ab
G198	949,678	ab
G60	1082,662	ab
G300	1102,612	ab
G360	1114,979	Ab
G12	1148,439	Ab
G30	1188,007	A
Controle	1194,083	A
G6	1198,092	A
G42	1211,406	A

Letras minúsculas distintas representam grupos diferentes entre si.

### 5.2.7 Comparação entre o grupo controle e os grupos experimentais

Os dados de rugosidade (Ra) e de fração monoclinica dos diferentes tempos de envelhecimento foram correlacionados pelo teste de correlação de Pearson e a correlação foi igual a 0,318. Não houve correlação entre a rugosidade e a transformação de fase t-m. Também não foi verificada a correlação entre os valores de resistência à flexão biaxial e rugosidade (correlação de 0,113) e entre os dados de resistência à flexão biaxial e fração monoclinica (correlação de -0,089).

## 5.3 Resultados do envelhecimento em Reator Hidrotérmico Pressurizado

### 5.3.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

#### 5.3.1.1 Análise das Imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura

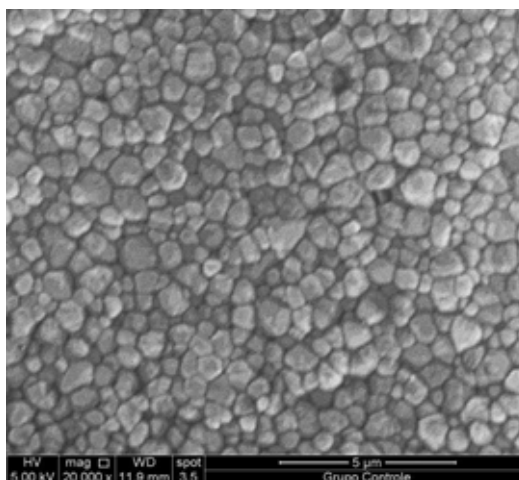


Figura 38 - Microscopia Eletrônica de Varredura do grupo Controle.

O grupo controle apresentou grãos regulares e delineamento de contorno de grão visível (20.000x) (figura 38). Após o envelhecimento, em aumento de 10.000 vezes, foi observado o processo de quebra e pulverização de grãos superficiais nos tempos iniciais de envelhecimento (Figura 39 A,B e C) e perda de visibilidade no contorno de grão. Com o aumento do tempo de envelhecimento foi observado melhora na visualização no contorno dos grãos. Porém, são observadas áreas de arrancamento de grão representadas pelas setas (figura 39 D e 40 E, F, G e H).

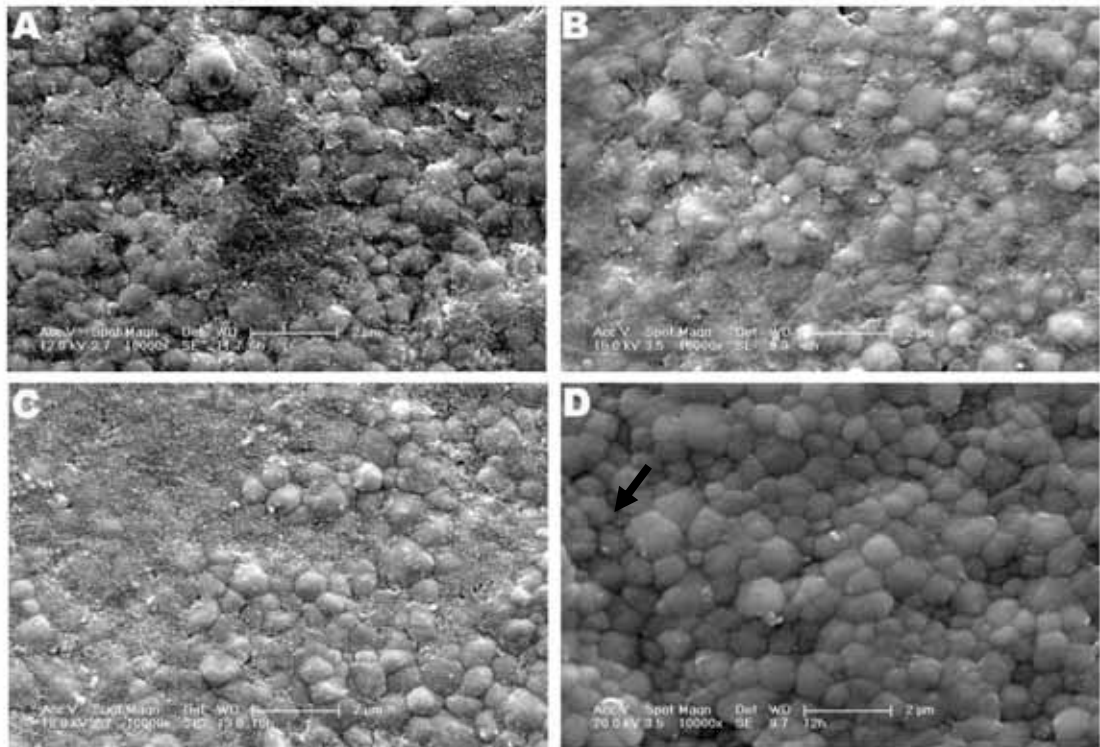


Figura 39 - Microscopia Eletrônica de Varredura (10.000x) dos grupos: A) grupo 6 horas; B) grupo 8 horas; C) grupo 10 horas; D) grupo 12 horas.

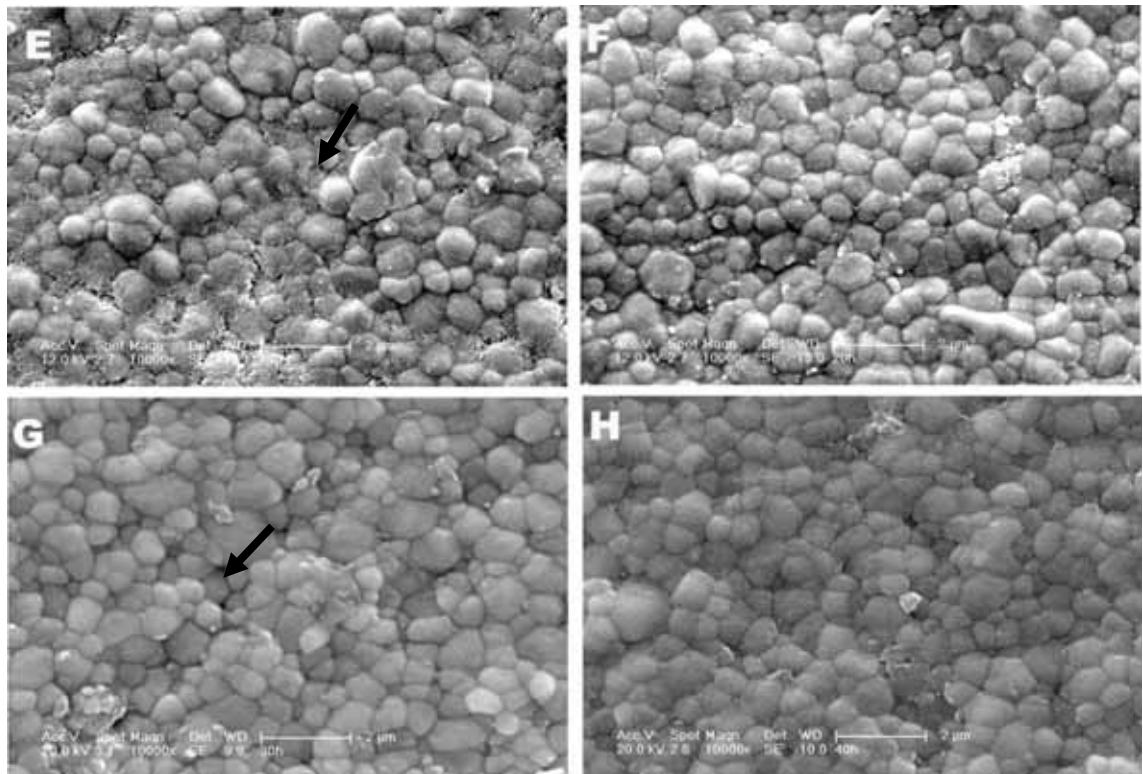


Figura 40 - Microscopia Eletrônica de Varredura (10.000x) dos grupos: E) grupo 14 horas; F) grupo 20 horas; G) grupo 30 horas; H) grupo 40 horas.

Em menor aumento (2000x) foi possível observar que apesar do trincamento inicial dos grãos e do processo de pulverização superficial não havia a presença de poros na superfície da amostra (41 a,b e c). Porém com o decorrer do processo de envelhecimento foi observada regiões de arrancamento de grãos e poros superficiais nas amostras analisadas indicados pelas setas (figura 41 d,e,f,g,h).

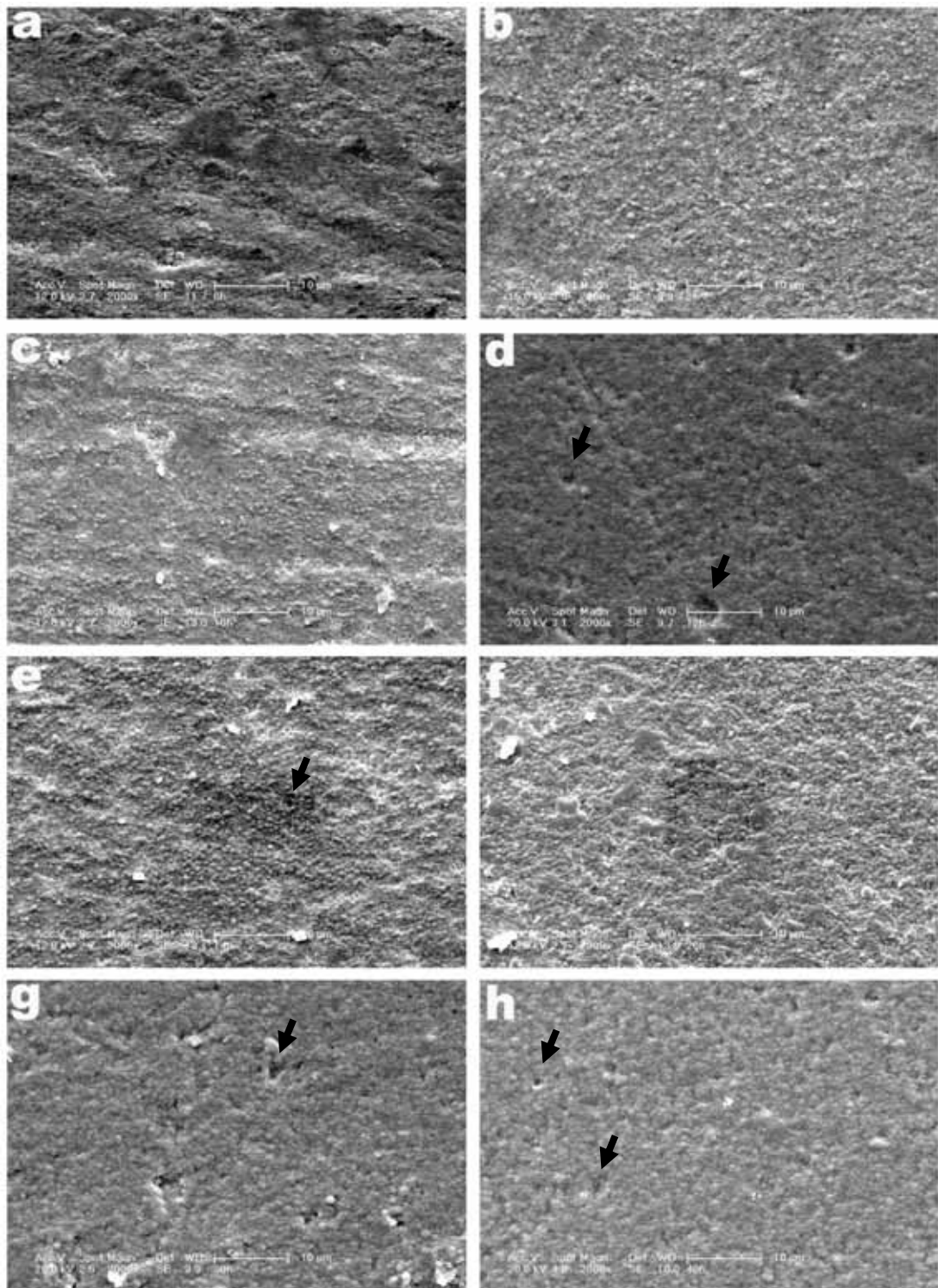


Figura 41 - Microscopia Eletrônica de Varredura (2.000x) dos grupos:a) 6 horas; b) 8 horas; c)10 horas; d) 12 horas; e) 14 horas; f) 20 horas; g) 30 horas; h) 40 horas (setas demonstram regiões de porosidade superficial).



### 5.3.1.2 Contagem do tamanho médio de grão

Através das imagens obtidas em MEV em três áreas diferentes por amostra nos grupos envelhecidos em reator do grupo controle a 40 horas. Foi realizada a contagem de grãos e medido o seu tamanho médio. Os dados do teste de análise de variância de 1-fator ( $P < 0,05$ ) apresentaram diferença estatística (tabela 8). Observou-se pelo teste Tukey que o grupo 6 horas apresentou maiores valores para tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ ). O grupo 8 horas e controle apresentaram os menores valores de tamanho de grãos apresentando valores estatísticos diferentes entre si (tabela 9). A figura 42 demonstra a quantidade de grãos contados por grupo.

Tabela 8 – Resultado da Análise de Variância de 1- fator para tamanho médio de grãos ( $\mu\text{m}$ )

	SQ	gl	QM	F	P
Tratamento	10,931	8	1,366	10,74	0,00*
Resíduo	671,901	5280	0,127		

gl: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; \*significância estatística ( $p < 0,05$ ).

Tabela 9 – Resultado do teste de Tukey para os valores de tamanho médio de grão ( $\mu\text{m}$ )

	Média	(d.p)	
G8h	0,685	0,23	AC
Controle	0,717	0,25	C
G10h	0,762	0,21	abc
G12h	0,767	0,26	abc
G14h	0,786	0,24	abc
G20h	0,792	0,25	Ab
G30h	0,793	0,54	Ab
G40h	0,801	0,27	B
G6h	0,893	0,75	D

Letras minúsculas distintas representam grupos diferentes entre si.



Figura 42 - Gráfico obtido através dos valores de número total de grãos contados por grupo.

### 5.3.2 Microscopia por Força Atômica

As imagens de MFA sugerem que apesar do grupo controle (figura 43) apresentar nitidez na região de contorno de grãos. Em seis horas de envelhecimento há a perda superficial de nitidez (44). A superfície contém restos de grãos decorrentes do processo de envelhecimento inicial. Em 20 horas é possível observar melhor nitidez no contorno do grão (figura 45), porém em 30 horas é possível observar pedaços de grãos fragmentados decorrente do processo inicial de pulverização (figura 46). Em 40 e 48 horas de degradação aumenta a nitidez de contorno (figura 47 e 48) e em 108 e 138 horas indica que houve o processo de tratamento térmico para exposição dos grãos agindo no contorno de grão (figura 49 e 50)

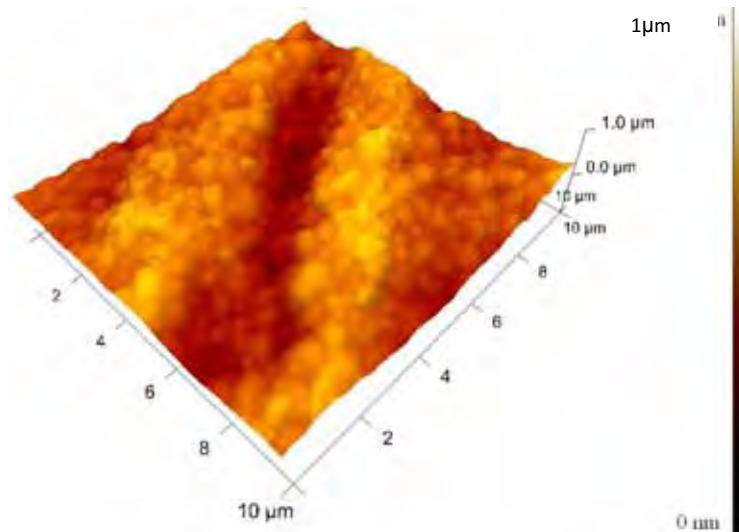


Figura 43 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo controle.

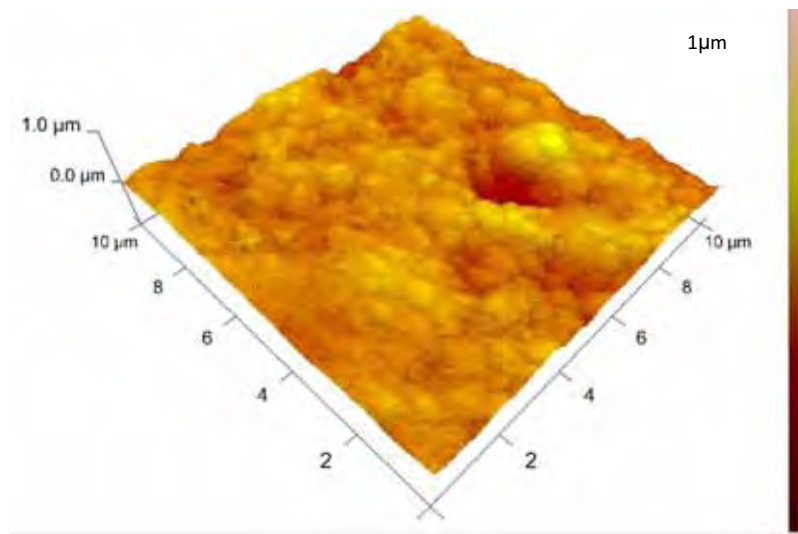


Figura 44 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 6 horas.

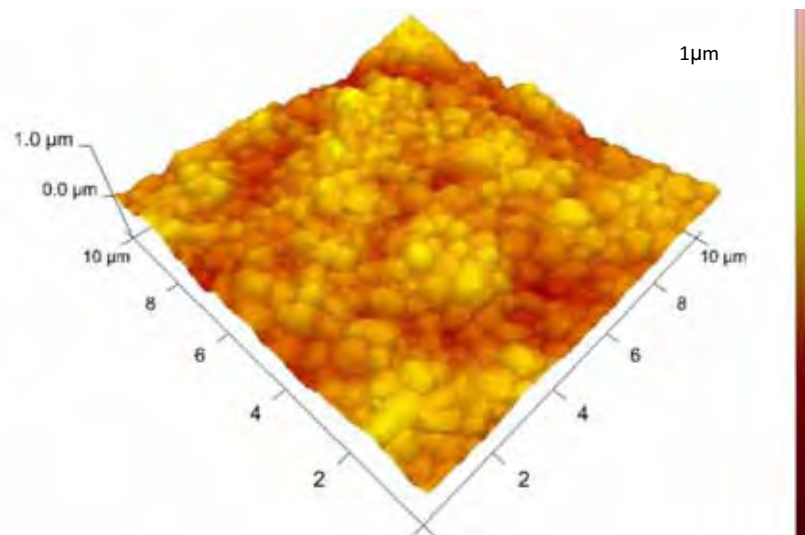


Figura 45 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 20 horas.

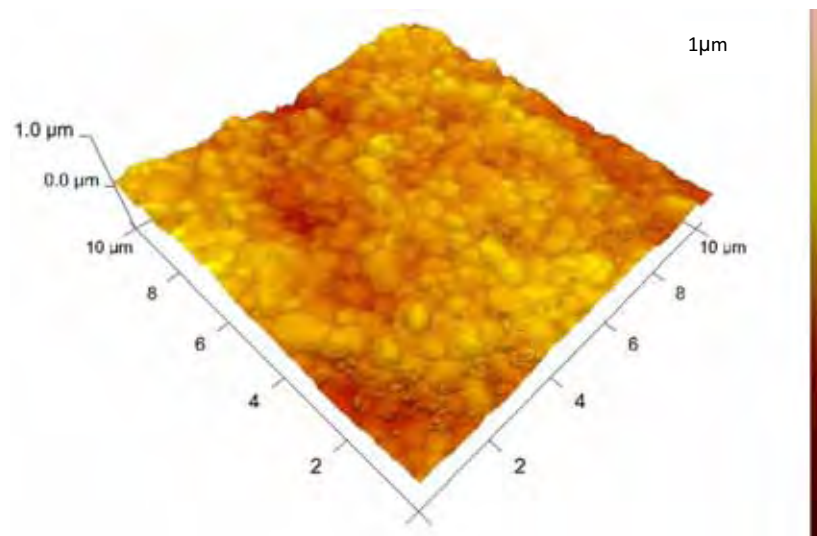


Figura 46 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 30 horas.

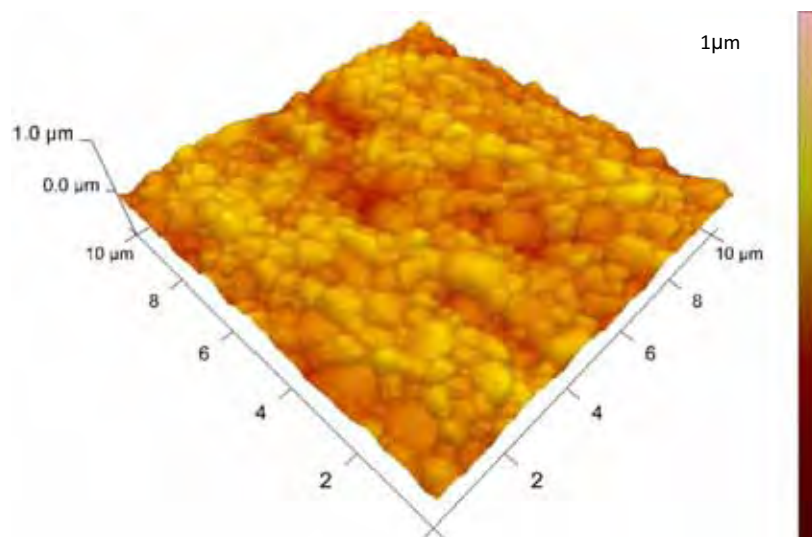


Figura 47 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 40 horas.

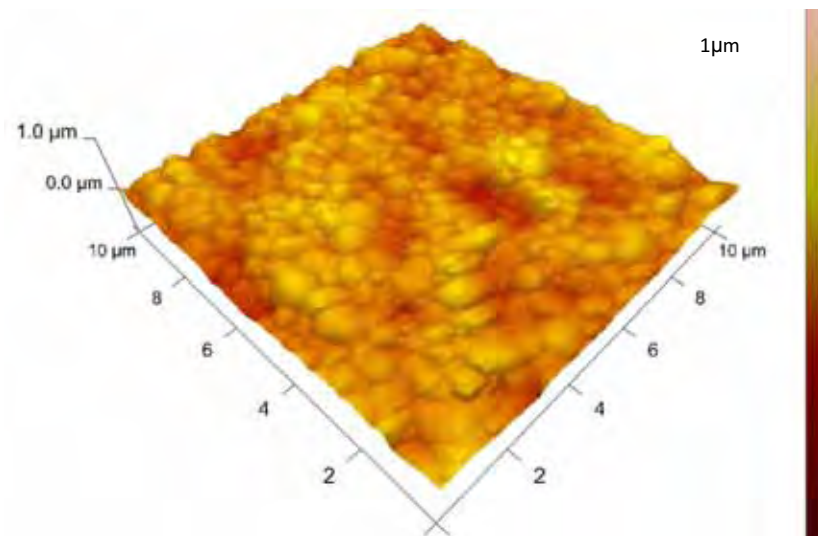


Figura 48 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 48horas.

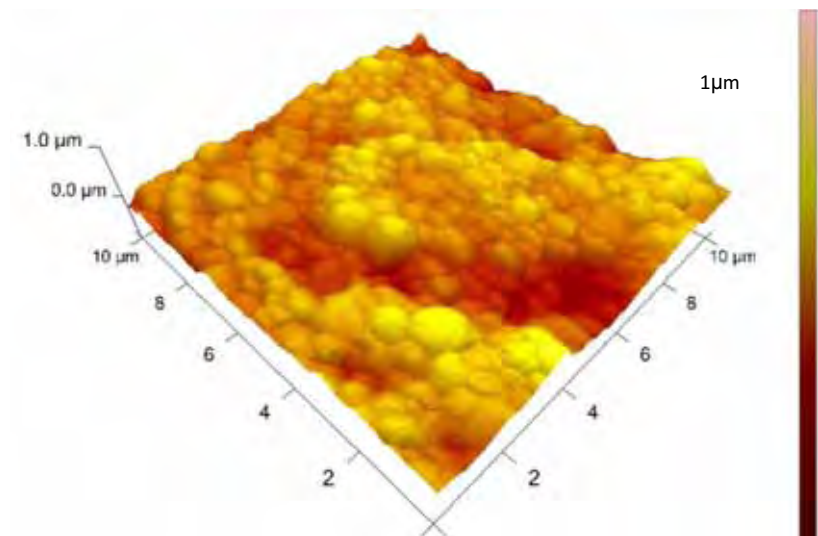


Figura 49 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 108 horas.

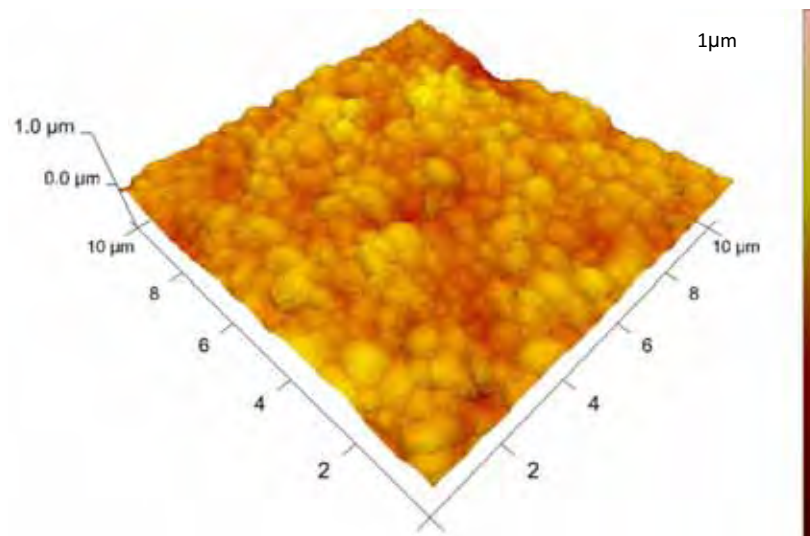


Figura 50 - Micrografia obtida por Microscopia por Força Atômica do grupo 138 horas.

### 5.3.3 Perfilometria

Foi observado através da perfilometria óptica um leve aumento da rugosidade nos grupos iniciais de 6 à 14 horas (Figura 51). O teste de variância de um fator (ANOVA) demonstrou pequena diferença estatística no parâmetro de rugosidade entre os grupos ( $P < 0,05$ ) (Tabela 10). Foi observado tendência de aumento de rugosidade com o aumento do tempo de degradação. Através do teste de Tukey foi observado menor valor de rugosidade (nm) para o grupo de 8 horas, porém não houve diferença estatística entre o grupo 8 horas e do grupo 10 horas até o grupo 108 horas. Houve diferença entre o grupo 138 horas e o grupo 6 horas (tabela 11).

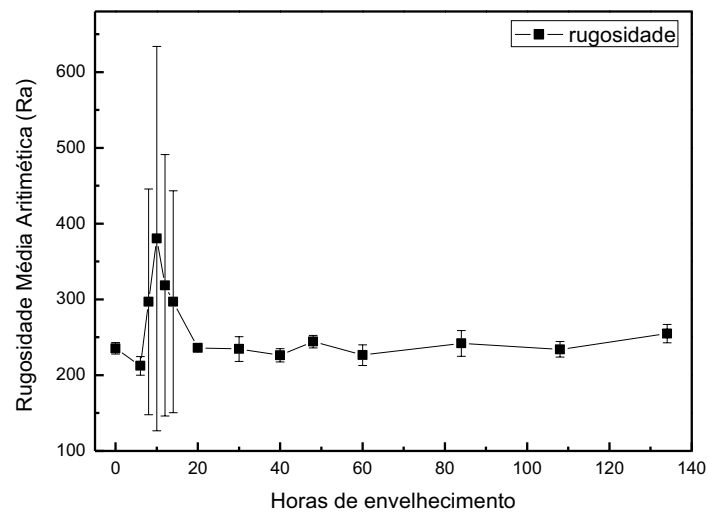


Figura 51 - Gráfico obtido pela média de rugosidade (Ra) e desvio padrão em função do tempo analisados em perfilômetro óptico.

Tabela 10 – Resultado da Análise de Variância de 1 - fator para rugosidade (Ra -nm)

	SQ	gl	QM	F	P
Tratamento	5814	13	447	2,61	0,018935*
Resíduo	4277	25	171		

gl: grau de liberdade; SQ: soma dos quadrados; QM: quadrado médio; \*significância estatística ( $p < 0,05$ ).



Tabela 11 – Resultado do teste de Tukey para os valores de Ra (nm)

	Média	(d.p)	
G8h	210,97	148,86	ab
G6h	212,30	12,28	a
G14h	213,07	146,46	ab
Controle	220,69	7,46	ab
G40h	222,93	8,63	ab
G60h	226,45	13,64	ab
G12h	232,62	172,47	ab
G10h	233,75	253,76	ab
G108h	234,08	10,23	ab
G30h	234,58	16,37	ab
G20h	235,92	2,81	ab
G84h	241,88	17,09	ab
G48h	244,24	8,16	ab
G138h	254,82	12,15	b

Letras minúsculas distintas representam grupos diferentes entre si.

Apesar do teste estatístico ANOVA 1-fator apresentar pequena diferença estatística para os valores de rugosidade Ra (nm) não foi possível observar grande diferença entre as imagens obtidas por perfilometria óptica entre os grupos como observado nas figuras 52 à 57.

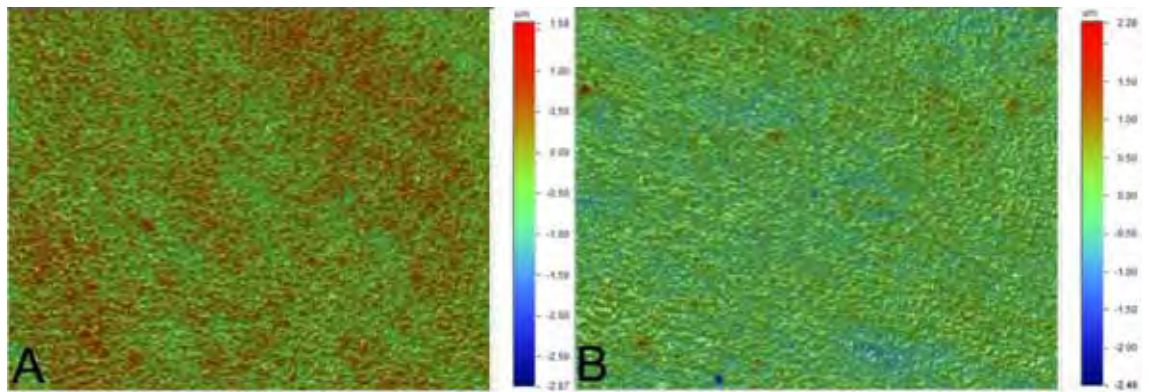


Figura 52 - Perfilometria dos grupos: A) 6 horas; B) 8 horas.

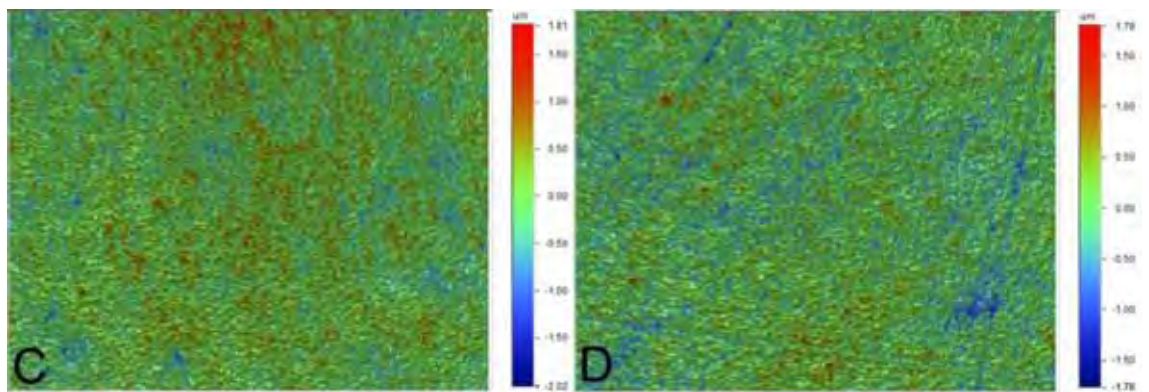


Figura 53 - Perfilometria dos grupos: C)10 horas; D)12 horas.

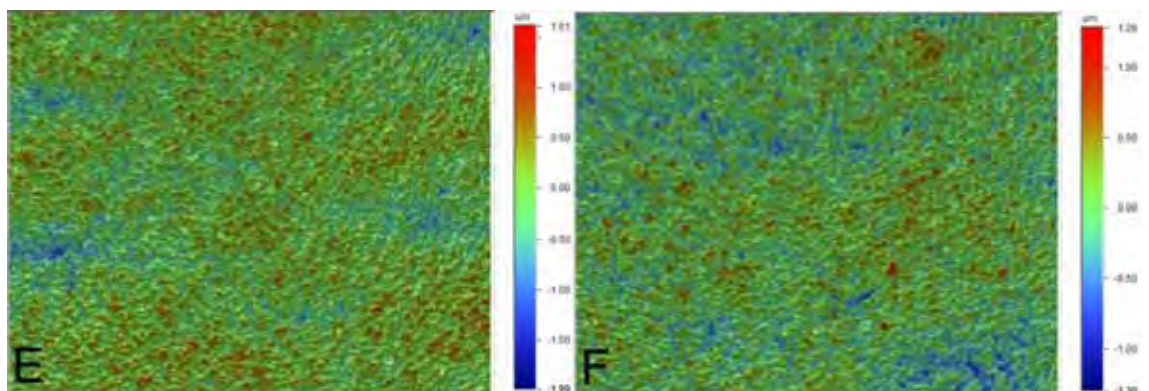


Figura 54 - Perfilometria dos grupos: E)14 horas; F) 20 horas.

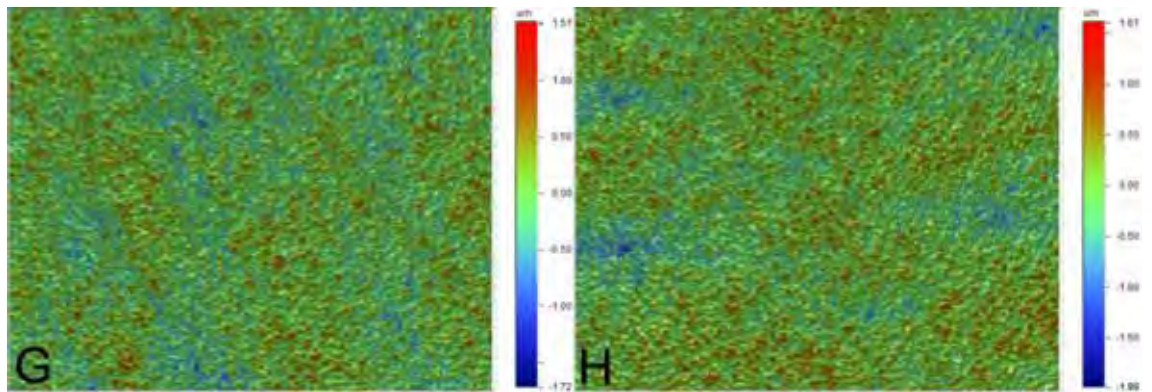


Figura 55 - Perfilometria dos grupos: F)30 horas; G) 40 horas.

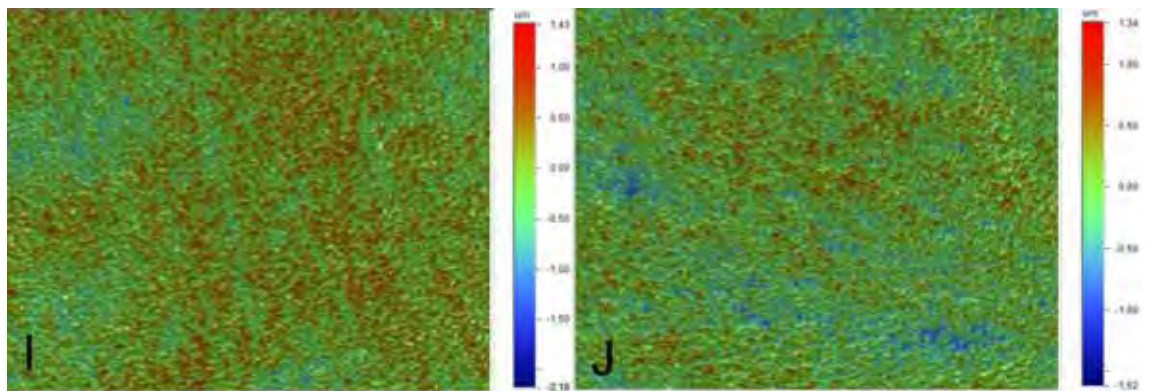


Figura 56 - Perfilometria dos grupos: I) 48 horas; J) 60 horas.

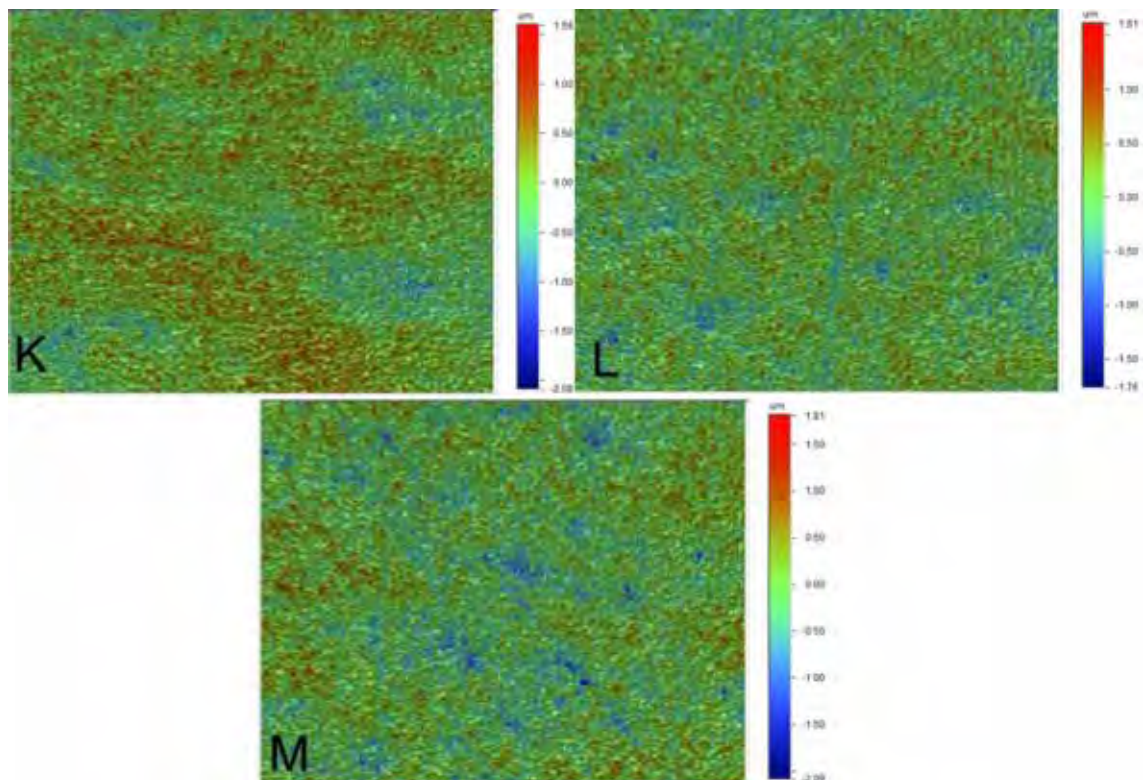


Figura 57 - Perfilometria dos grupos: K) 84 horas; L)108 horas; M)138 horas.

### 5.3.4 Difração de Raio-X

#### 5.3.4.1 Resultados do envelhecimento obtidos pela equação de Garvie e Nicholson

De acordo com os dados obtidos através da equação de Garvie e Nicholson foi possível observar a progressão dos picos de fase monoclinica em 31,2 graus e 28 graus referente aos planos (111)<sub>m</sub> e (111-)<sub>m</sub> respectivamente. Observou-se o aumento acentuado do pico (111)<sub>m</sub> relação ao pico (111-)<sub>m</sub> e o pico (101)<sub>t</sub> em 30 graus referente à fase tetragonal diminui com o aumento do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado (figura 58,59 e 60). Os picos se (111)<sub>m</sub> e

(101)t se igualam após 30 horas de envelhecimento (gráfico 59) e é observada a inversão dos picos após 40 horas.

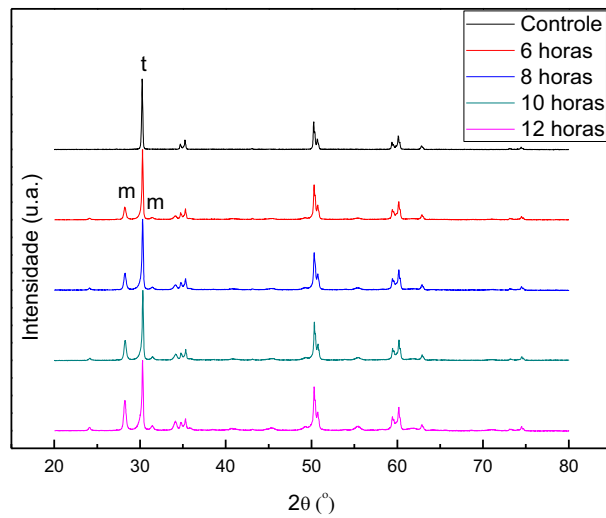


Figura 58- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclínica de 6 à 12 horas em comparação ao grupo controle.

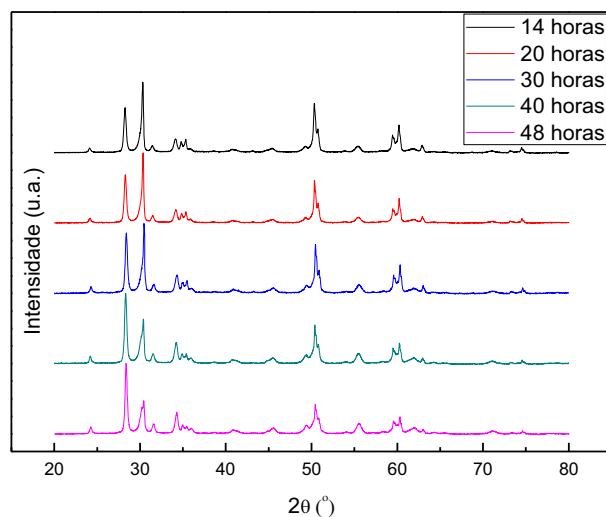


Figura 59- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclínica de 14 à 48 horas.

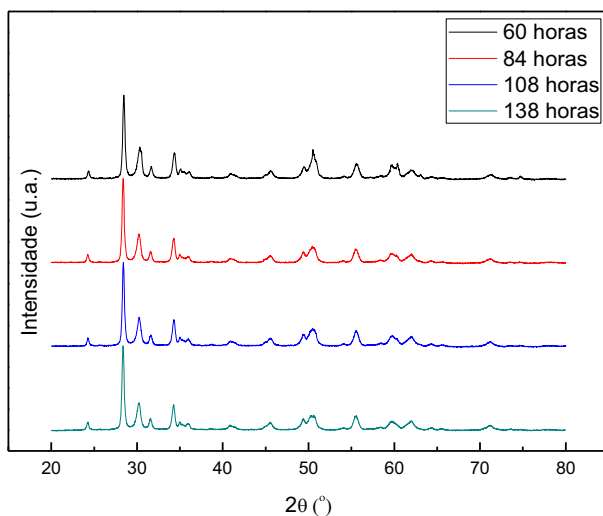


Figura 60- Gráfico obtido através da equação de Gárvie e Nicholson demonstrando a progressão da taxa de fase monoclinica de 60 à 138 horas.

Após a quantificação da porcentagem de fase monoclinica transformada, obteve-se a média e desvio padrão das 4 amostras analisadas por tempo de envelhecimento e foi observado o aumento acelerado da transformação de fase t-m até 40 horas. Após esse período a porcentagem em fase monoclinica atingiu um platô estabilizando-se em aproximadamente 80% de fase monoclinica formada (figura 61).

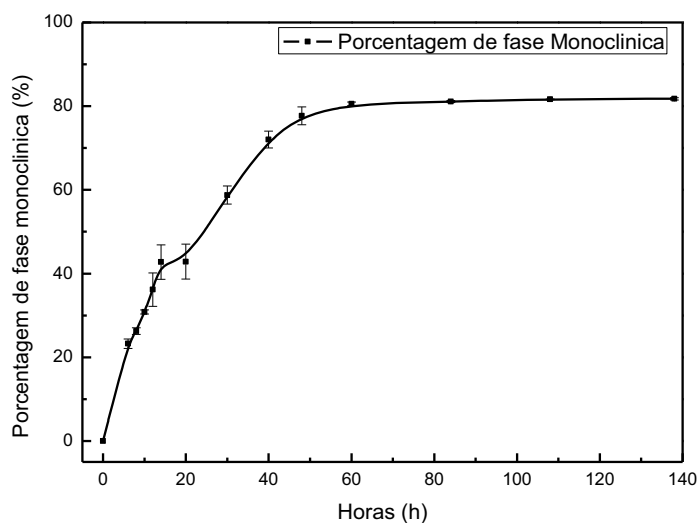


Figura 61- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo.

#### 5.3.4.1 Resultados do envelhecimento obtidos pelo método de Rietveld

Foi observado o crescimento com orientação preferencial do pico (101)<sub>t</sub> para (111)<sub>m</sub>, sendo que os picos (111)<sub>m</sub> e (111)<sub>m</sub> não apresentaram proporcionalidade entre si. Para isso foi realizada a técnica de refinamento pelo Método de Rietveld aplicando correções quanto ao posicionamento da amostra no DRX, parâmetros de rede isoladamente, fator de Lorentz, fator de Gauss (somente para a fase monoclinica) e correção do background. Após esse procedimentos foi realizada a correção da orientação preferencial da fase monoclinica e tetragonal através da aplicação de textura obtendo-se os gráfico referentes as figuras (62 à 74). Com o aumento do tempo de envelhecimento observou-se o aumento dos picos monoclinico e alargamento de base do pico (101)<sub>t</sub> demonstrando a sobreposição dos picos de fase tetragonal e cúbica. Em 30 horas observou-se a mesma intensidade de picos

tetragonal (101)<sub>t</sub> e monoclinico (111)<sub>-m</sub> e a inversão da intensidade dos picos em 40 horas (gráfico 68 K e L, 69 M e O).



Figura 62- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: A e B) 6 horas.

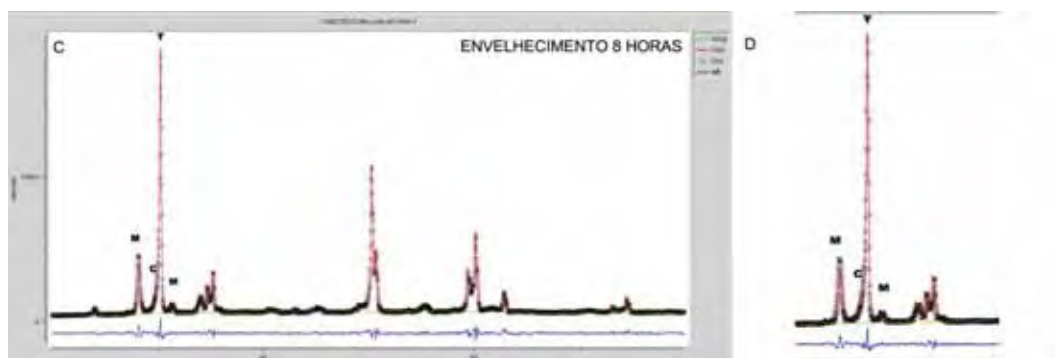


Figura 63- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: C e D) 8 horas.

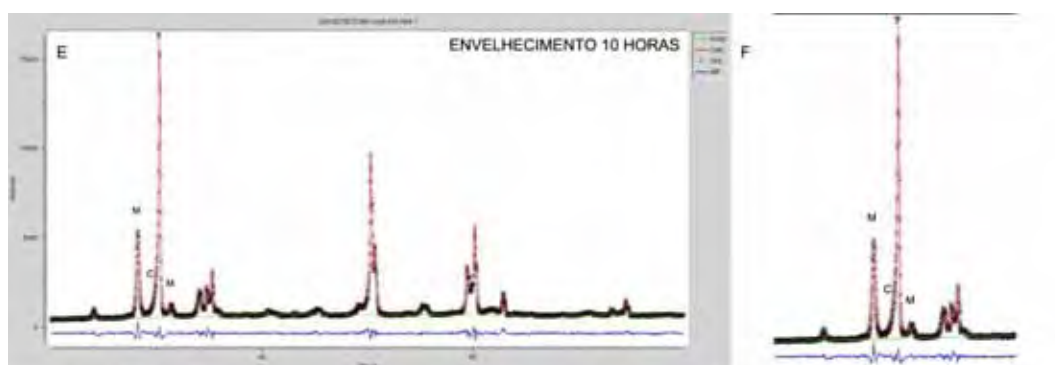


Figura 64- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: E e F) 10 horas.



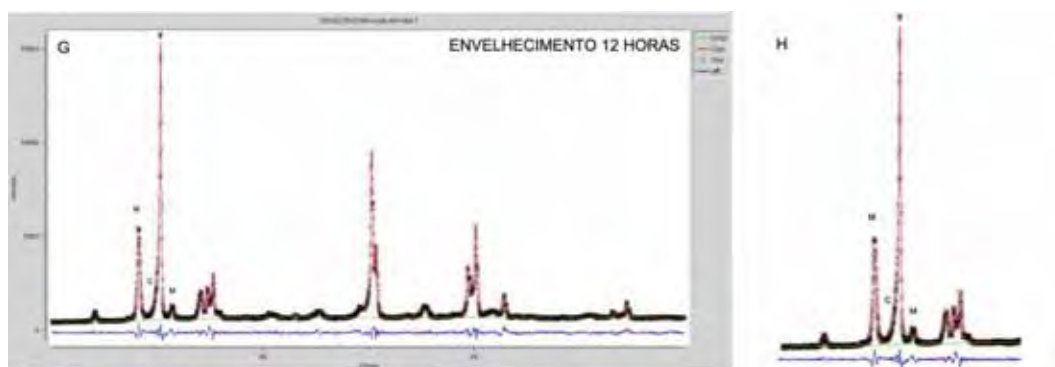


Figura 65- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: G e H) 12 horas.



Figura 66 Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: I e J) 14 horas.

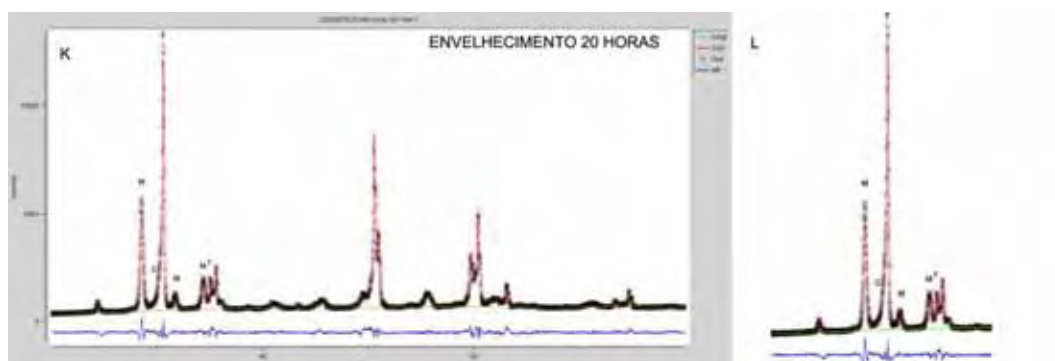


Figura 67- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado:K e L) 20 horas; M.

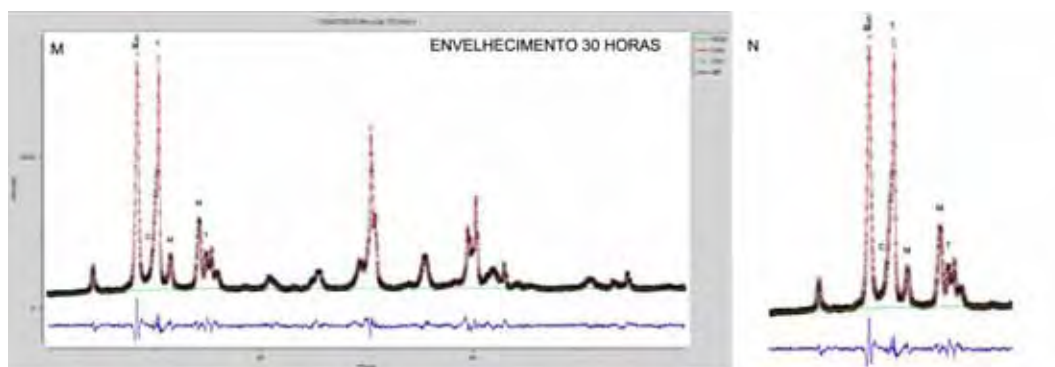


Figura 68- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: M e N) 30 horas.

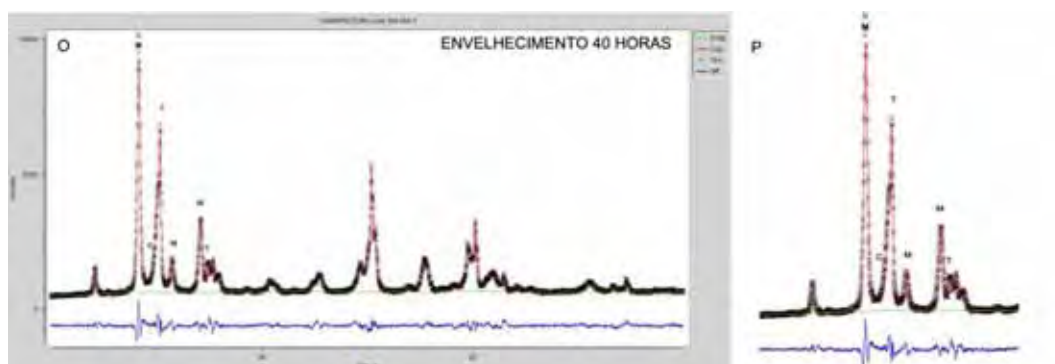


Figura 69- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: O e P) 40 horas.

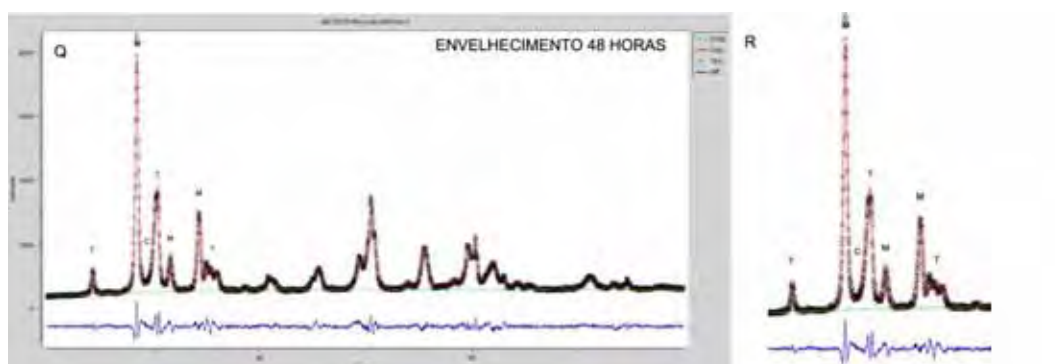


Figura 70- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: Q e R) 48 horas.



Figura 71- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: S e T) 60 horas.



Figura 72- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: U e V) 84 horas.



Figura 73- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: W e X) 108 horas.



Figura 74- Gráficos obtidos através da técnica de Refinamento por Rietveld após envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado: Y e Z) 138 horas.

A partir da quantificação dada pela técnica de refinamento optou-se por fazer a quantificação sem aplicação da textura. Assim, foi obtido o perfil de porcentagem de fase da figura 75. Observou-se o aumento acentuado de fase monoclinica até 40 horas e sua estabilização em aproximadamente 60% de fase monoclinica transformada. Houve a formação e aumento da quantidade de fase cúbica e diminuição da fase tetragonal em função do tempo.

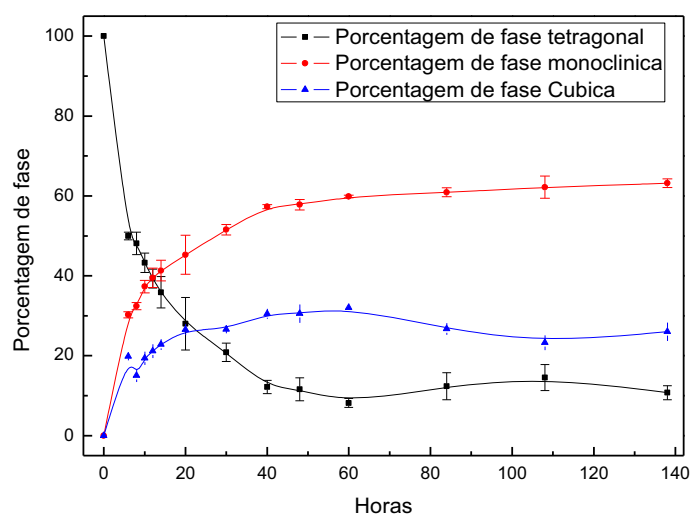


Figura 75- Gráfico correspondente à fração de fase tetragonal, cúbica e monoclinica em função do tempo.

### 5.3.5 Comparação dos valores da equação de Avrami através da fração monoclinica pela equação de Garvie e Nicholson e Método de Rietveld

Através da equação de Garvie e Nicholson modificado por Toraya obteve-se os valores de porcentagem monoclinica. Esses dados foram colocados na equação de Avrami linearizada onde se observou o máximo de transformação de fase à 80%. O “n” ( $n=0,97$ ) referente ao tipo de crescimento de grão sugeriu que o crescimento aconteceu em uma dimensão e a constante de velocidade foi de 0,0456 (figura 76). O mesmo procedimento foi realizado com os valores de porcentagem monoclinica obtidos através do método de Rietveld. Foi observado o valor máximo de fração monoclinica em 60 % e tipo de crescimento de grão referente ao crescimento em uma dimensão ( $n=0,63$ ). O valor de constante de velocidade foi de 0,077 (figura 77).

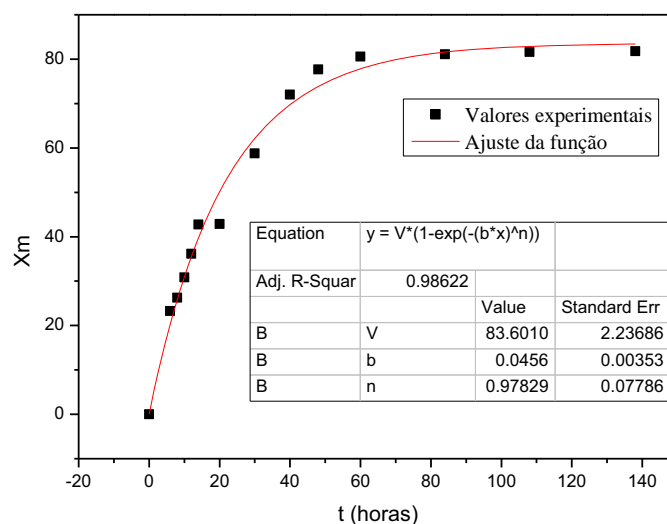


Figura 76- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo através da quantificação pela equação de Garvie e Nicholson.

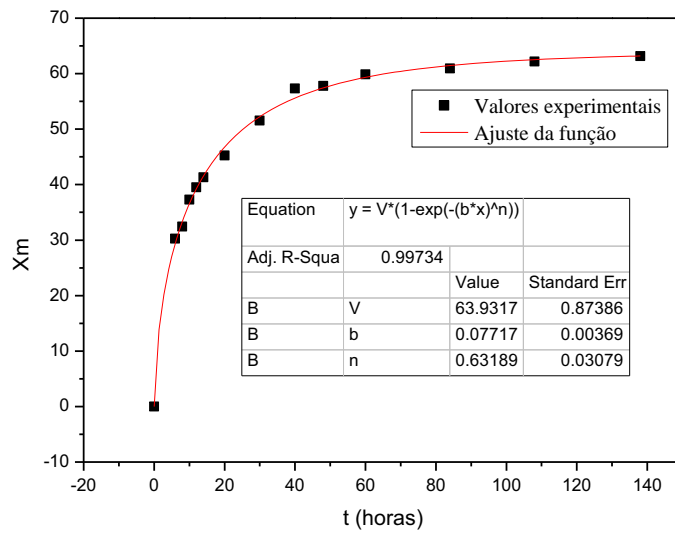


Figura 77- Gráfico correspondente à fração de fase monoclinica transformada em função do tempo através da quantificação pelo método de Rietveld.

## **6 DISCUSSÃO**

A zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) é utilizada em implantes ortopédicos e próteses odontológicas devido a sua biocompatibilidade e alta tenacidade à fratura quando comparada a outros sistemas cerâmicos. Na odontologia associa-se à melhor estética em relação à próteses metalocerâmicas principalmente em regiões de retração gengival e perda de espessura da gengiva marginal livre.

Quanto à característica de resistência a Y-TZP apresenta o mecanismo de transformação de fase frente à presença de trincas. No início de uma trinca os grãos de fase tetragonal se transformam em fase monoclinica levando ao aumento em 5% do volume inicial do grão gerando a compressão da trinca dificultando a sua propagação.

Problemas quanto a degradação precoce da Y-TZP em ambiente úmido em temperatura ambiente foram relatados inicialmente em prótese de fêmur e baseados nestes resultados têm sido relatados na Y-TZP de utilização odontológica. Esse processo tem sido conhecido na comunidade científica como degradação à baixa temperatura. Porém, é necessário o acompanhamento deste processo na Y-TZP odontológica de maneira criteriosa. Para melhor facilitar o entendimento deste estudo a discussão foi dividida em tópicos.

### **6.1 Composição da Y-TZP**

Quanto à composição encontrada neste estudo através da análise por EDX no sistema YZ da Vita observou-se a presença de óxido de zircônio, óxido de ítrio e óxido de ráfnio (Tabela 1). Análises de espectroscopia de fluorescência de raios X realizadas no sistema Lava

(3M-Espe) pelo trabalho de Lorente et al. (2011) demonstraram a presença dos mesmos elementos encontrados em nossa análise com a adição de 0,42% alumina e 0,21% de sílica.

## **6.2 Curva de Envelhecimento Inicial das Amostras em Autoclave**

Apesar da problemática da degradação à baixa temperatura na Y-TZP ter sido vastamente discutida pela comunidade científica inicialmente em prótese de fêmur (Piconi et al., 1998; Chevalier, 1999; Deville et al., 2005; Chevalier et al., 2007; Fukatsu et al., 2009), e tomado a atenção nos últimos anos na Y-TZP odontológica (Kim et al., 2010; Borchers et al., 2010; Lughì, Sergio, 2010; Lorente et al., 2011) foi identificado a falta de informações referentes ao processo inicial de degradação para a Y-TZP odontológica. Este trabalho se propôs a identificar o tempo de transformação inicial de fase t-m. Optando-se a utilizar-se da autoclave na temperatura 134° C, pressão 2 bar, recomendados pela ISO 13356.

Basendo-se no trabalho de Chevalier (1999) em prótese de fêmur e Deville et al.(2005), foram utilizados os métodos de caracterização cristalográfica DRX, Raman e topográfica MEV, MFA. Para identificação de mudança do padrão de rugosidade superficial foi acrescentado o método de perfilometria óptica.

O tempo inicial mínimo para estabilização em 134° C da autoclave pré-programável utilizado foi de 6 minutos e após análise em DRX não foi observado a transformação de fase (Tabela 4). Esse resultado está de acordo com Deville et al. (2005) que observou o início de transformação de fase em 8 minutos em MFA. De acordo com Chevalier (1999) e Deville et al. (2005) a técnica de DRX é sensível iniciando-se em 5% de concentração de fase. Porém, neste trabalho foi observado para 12 minutos de envelhecimento a transformação de fase



precoce em aproximadamente 1,17%, superando a expectativa de leitura do DRX. Esse fato pode ser dado ao equipamento utilizado para a análise com softwares modernos comparados aos resultados obtidos em 2005 e 1999. Além disso, o detector X'celerator do equipamento utilizado neste trabalho possui 128 detectores comparado a 1 detector do equipamento antigo, conseguindo varrer, ao mesmo tempo, 2º. O tempo de exposição de 10 segundos por passo é outro possível fator de influência para a identificação precoce do pico (-111)m diferenciando o pico do background. Trabalhos como de Lorente et al. (2011) utilizam-se da análise em DRX, com tempo de integração de 5 segundos por passo porém não se focam no processo de transformação de fase inicial. O pico (-111)m não foi observado no grupo controle e nos grupos 6 e 30 minutos porém, em 12 minutos apresenta pequena intensidade sendo observado seu crescimento com o aumento do tempo de exposição ao tratamento envelhecedor. A variação encontrada em 12 e 30 minutos deve-se à pequena quantidade de fase identificada, o fato da transformação ser heterogênea possibilitou a ausência ou menor quantidade de concentração de fase monoclinica na área analisada (Tabela 4 e 5).

A análise de espectroscopia Raman utilizada neste trabalho não apresentou diferença do grupo controle e do grupo envelhecido em 360 minutos, apresentando somente o pico de fase tetragonal (Figura 37). Esse dado contraria os dados da literatura (Chevalier, 2007) que afirma que a análise por espectroscopia Raman é superior ao DRX. Porém, dada a pequena quantidade de fase transformada o DRX possui uma área de leitura superior ao micro Raman utilizado, que é pontual. Assim, mesmo realizando a leitura de mais de um ponto seria necessário escolher o ponto exato de fase monoclinica para a observação do pico monoclinico no Raman. Devido ao fato da transformação de fase ser heterogênea, ocorrendo de forma não organizada sob a amostra e a concentração de fase monoclinica ser baixa, o micro Raman não foi efetivo em identificar a fase monoclinica.

Para análises onde houve uma indentação como nos trabalhos apresentados por Pittayachawan et al., em 2009, na linha de indentação, devido à grande concentração de fase monoclinica que foi transformada, foi possível para os autores observar picos de fase monoclinica, sabendo-se o local de maior transformação de fase. Neste caso a técnica de espectroscopia Raman pode ser indicada. Ainda como alternativa a utilização de Macro Raman com mapeamento de superfície poderia ser indicada, para tanto análises mais profundas devem ser realizadas.

A análise por perfilometria óptica em relação aos tempos de envelhecimento iniciais não apresentou diferença nos padrões de rugosidade (Ra) (Tabela 2 e 3). A técnica não foi sensível ao processo superficial observado em MFA e MEV (Figura 26 à 31). O MFA demonstrou o início da degradação em 6 minutos, estes resultados estão em acordo com o estudo de Deville et al. (2005) em que o MFA foi sensível à degradação precoce em 8 minutos de envelhecimento (Figura 15). Nos tempos iniciais de 6 a 360 minutos foi observado o padrão de destacamento de grãos e pulverização superficial dos mesmos (Figura 15 à 24). Placas martensíticas foram observadas, coerentes com o processo de transformação de fase observado por Chevalier, em 2007 e Lorente et al., em 2011 (Figura 25). A análise em MEV em aumento de 2.000x demonstrou que o arrancamento de grãos ocorreu ao redor dos riscos, processo também observado por Chevalier (2007) em prótese de fêmur (Figura 13). Trabalhos como de Lorente et al. (2011) realizaram o acompanhamento do envelhecimento em MEV e MFA, porém somente após tempos prolongados de degradação iniciando-se em 24 horas.

A técnica de perfilometria óptica do grupo controle apresentou rugosidade média (Ra) de 0,22  $\mu\text{m}$  em comparação aos 0,02  $\mu\text{m}$  apresentados no trabalho de Borchers et al. (2010) (Tabela 2). Porém, os autores fizeram uma técnica de lixamento e polimento das amostras pós sinterizadas utilizando-se de pastas de diamante de 15 $\mu\text{m}$ . O mesmo procedimento foi realizado por Cattani Lorente et al. (2011) que poliram

com discos diamantado de 250 a 600  $\mu\text{m}$  e pastas diamantadas de 3 a 1  $\mu\text{m}$ . Chevalier (1999) e Deville et al. (2005) realizaram o polimento com pastas diamantadas atingindo a rugosidade média de 0,003  $\mu\text{m}$  utilizando-se da análise por interferometria óptica. Os próprios autores, Deville et al., em 2006, realizaram a análise da influência do acabamento de superfície e tensão residual na sensibilidade ao envelhecimento da zircônia de utilização biomédica. Os autores concluíram que a sensibilidade ao envelhecimento é diretamente ligada com o tipo de tensão residual na superfície, sendo eles compressivos ou de tração. Neste caso, os autores observaram que os polimentos mais ásperos produziram tensão superficial de compressão benéfica à resistência ao envelhecimento, enquanto que o polimento em ponto de “espelho” produziram transformação e nucleação preferencial ao redor dos riscos, processo explicado pelos autores pelo dano plástico/elástico de tração da tensão residual. Pelo fato explicado acima, e pelo fato de que as próteses de uso odontológico não passam por um processo tão rigoroso de polimento, principalmente porque a parte exposta como conectores ficam em regiões de difícil acesso para um bom polimento, este trabalho optou pelo polimento com lixas d’água de 400 a 3000 somente antes do processo de sinterização para analisar realmente o processo que ocorre na superfície em si sem a adição de mais vieses. Para tanto, o próprio tratamento térmico utilizado pelos autores para relaxamento de tensões e exposição de grãos possibilitando a visualização em MEV e MFA não foi requerido para as análises deste trabalho, eliminando outro fator de influência na própria transformação dos grãos.

Esse estudo apresentou diferença estatística nos valores de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento (Tabela 6 e 7). Apesar desta diferença ser pequena, a transformação de fase não excedeu 14,14% de fase transformada. Tanto o grupo controle como os grupos iniciais de 6 minutos e 42 minutos apresentaram os maiores valores de resistência à flexão biaxial. Relatos na literatura

demonstram a queda de resistência e decréscimo das propriedades de dureza frente ao envelhecimento em tempos prolongados (Lorente et al., 2011). Porém nenhum estudo foi realizado com curtos tempos de envelhecimento.

A curva cinética de transformação de fase inicial em autoclave demonstrou pequeno aumento da porcentagem de fase monoclinica (Figura 32, 33, 34 e 35). Porém, foi observado erro experimental dado pela linearização da equação de Avrami utilizada por Chevalier et al., em 1999, para obter os parâmetros cinéticos (Figura 36 e 37). Esse fato foi causado principalmente pelo baixo percentual de transformação de fase monoclinica influenciando nos resultados. Para correção deste erro seria necessário o aumento da quantidade de fase transformada em função do tempo de envelhecimento.

Apesar da pequena diferença entre os resultados de rugosidade, a correlação que foi apresentada entre valores de rugosidade ( $R_a$ ) e resistência à flexão biaxial foram baixos e entre a flexão biaxial e a fração monoclinica também foram baixos, não permitindo correlacionar estas variáveis nos tempos de envelhecimento avaliados neste estudo. Haveria assim a necessidade de aumentar a concentração de fase em relação ao tempo de envelhecimento para sugerir a queda de resistência do material. Como este trabalho se propôs a acompanhar o processo inicial não foi realizada a extensão dos tempos de envelhecimento correlacionando a resistência mecânica com a taxa de fase monoclinica formada.

### **6.3 Curva de Envelhecimento em Reator Hidrotérmico Pressurizado**

Após análise da curva linearizada através da equação de Avrami no envelhecimento realizado em autoclave observou-se a

necessidade do aumento do tempo de envelhecimento para diminuição do erro experimental. Porém, a autoclave utilizada foi pré-programada pelo fabricante por programas de esterilização que não ultrapassam 20 minutos em temperatura de 134 °C, pressão 2 bars. Para envelhecimento por tempos prolongados o estudo cinético de transformação de fase nesse tipo de autoclave seria seguido por fadiga térmica entre os ciclos de aquecimento e resfriamento podendo alterar a propriedade de transformação de fase a ser analisada. Optou-se, então, pela utilização de um reator hidrotérmico pressurizado que manteve a temperatura de 130° C ( $\pm 2$ ), pressão 2 bars durante 12 horas seguidas, minimizando a ciclagem térmica a cada 20 minutos em que as amostras seriam submetidas. Além disso, Chevalier (1999) e Deville et al. (2005) se focam na problemática da degradação precoce devido à esterilização das próteses em vapor d'água antes do procedimento cirúrgico. Como as próteses em odontologia não passam por esterilização, porém ficam em contato com a saliva optou-se por submergir as amostras em água deionizada durante todo o procedimento.

### **6.3.1 Análise Superficial em MEV, MFA e perfilometria Óptica**

Os resultados do acompanhamento do envelhecimento em MEV demonstraram imagens com destacamento de grãos e dificuldade de visualização no contorno dos grãos nos períodos iniciais de degradação de 6 a 10 horas em reator (Figura 39). Esses resultados estão de acordo com os resultados obtidos na degradação inicial em autoclave analisada em MEV e MFA desse estudo. Com o crescimento volumétrico dos grãos (transformação t-m) aparecem forças compressivas nos mesmos culminando no destacamento de alguns destes e posterior trincamento e subdivisão na superfície sugerindo um processo inicial agressivo, neste caso descrevemos esse arrancamento mais agressivo

como processo de pulverização superficial. Esse processo inicial foi confirmado pelas imagens obtidas por MFA (Figura 44). O possível fator para tal processo poderia ser a organização espacial dos grãos antes do envelhecimento, verificado na MEV realizado no grupo controle. Neste caso não havia espaço para o crescimento e reorganização espacial dos grãos. Com o início do envelhecimento em reator (6 horas) foi verificado o aumento dos grãos e, como não haveria espaço para o crescimento as imagens sugerem fortemente que houve um processo agressivo de “expulsão” do grão. Esse fenômeno foi visualizado até aproximadamente 10 horas de envelhecimento. A partir de 12 horas foi observado espaços (lacunas) referentes a áreas onde houvera o destacamento dos grãos, a superfície da amostra fica mais irregular e são verificados poros superficiais em menor aumento. Também se observou a melhora do contorno dos grãos, melhorando a nitidez da imagem com o aumento do tempo de envelhecimento. Dado os fatos observados nas imagens obtidas tanto em MEV, comprovadas por MFA, acredita-se que após o destacamento agressivo inicial surgiram lacunas na superfície que permitiram o crescimento e acomodação dos grãos. Este fato pôde ser confirmado através da contagem de tamanho médio de grão cujo teste ANOVA 1-fator demonstrou diferença estatística entre os grupos sugerindo leve aumento do grão com o aumento do tempo de envelhecimento (Tabela 8 e 9). Apesar do grão apresentar maior diâmetro em 6 horas de envelhecimento isso pode ter se dado pelo próprio processo de pulverização inicial onde houve aumento do volume de grão. A melhora do contorno de grãos observados em MEV e MFA indicou que com o aumento do tempo de envelhecimento a água penetrou ao redor dos grãos realizando um tratamento térmico, havendo a exposição dos grãos (Figura 38 à 50). Assim, observou-se melhor contorno de grão a medida que o tempo de envelhecimento foi aumentado.

Em contrapartida o grupo controle deste estudo apresentou tamanho de aproximadamente 717 nm em comparação a

500nm observados no trabalho de Borchers et al. (2010) no sistema LAVA e entre  $270\pm 30$  nm e  $800\pm 40$  nm também observados no sistema LAVA pelo trabalho de Catanni-Lorente et al. (2011) (Figura 38). Ambos autores realizam a contagem de tamanho médio de grãos via MFA e não informam quantos grãos foram avaliados para o valor de tamanho médio antes do tratamento. A contagem deste estudo baseou-se em 3 imagens por amostra. Porém, para os grupos iniciais onde foi observada a pulverização inicial, a técnica de identificação do grão foi dificultada diminuindo a quantidade de grãos contados (Figura 42). Dada essa diferença a análise realizada foi semi quantitativa para tamanho médio de grão.

Quanto à perfilometria realizada em 5 áreas diferentes por amostra, percebeu-se uma maior média de rugosidade Ra com maior desvio padrão nas amostras de envelhecimento inicial, coerente com os achados em MEV e MFA (Figura 51). Porém, a ANOVA apresentou diferença estatística demonstrando uma leve tendência no aumento da rugosidade em relação ao aumento do tempo de envelhecimento (Tabela 10 e 11). Porém, mesmo com o fato do grupo envelhecido em reator apresentar maiores porcentagens de fase monoclinica transformada, quando comparado ao grupo envelhecido em autoclave, a análise por perfilometria óptica não foi totalmente sensível aos fatos ocorridos na superfície da amostra que foram demonstrados tanto por MEV como MFA (Figura 52 à 57).

### **6.3.2 Análise Cristalográfica por DRX**

Através dos difractogramas obtidos pela análise de DRX das amostras envelhecidas em reator foi verificado a falta de proporcionalidade entre os picos tetragonais entre si e entre os picos

monoclínicos (Figura 58, 59 e 60). Com o aumento da porcentagem de fase monoclinica em função do tempo observou-se a transformação com orientação preferencial do pico (-111)m. Esse fenômeno acontece pelo fato da transformação de fase ser de caráter martensítico, ou seja, a transformação ocorre pelo cisalhamento entre o plano superficial e o plano subjacente formando uma nova fase. Além disso, como descrito por Chevalier (2007) a transformação da fase tetragonal ocorre em maior quantidade no pico (101)t em relação aos outros picos tetragonais ocorrendo a transformação de tetragonal para o pico monoclinico (-111)m e posteriormente para o pico (111)m. Assim, neste trabalho acredita-se que a orientação preferencial observada se dá devido ao fato da superfície da amostra apresentar células atômicas unitárias de fase tetragonal dispostas de maneira aleatória, porém, quando deparadas ao processo de degradação somente as células unitárias (101)t se transformam inicialmente gerando o pico (-111)m, iniciando-se assim a transformação de fase com a orientação preferencial do pico (-111)m, onde este pico apresenta maior altura comparado ao pico (111)m e o pico (101)t diminui em relação aos outros picos de fase tetragonal.

### **6.3.3 Quantificação de fase**

O método de quantificação de fase de Garvie e Nicholson é amplamente utilizado na comunidade científica desde o início da problemática da degradação à baixa temperatura descrita tanto em prótese de fêmur (Chevalier, 1999; Deville et al., 2005; Deville et al., 2006; Chevalier, 2007; Douillard et al., 2012), quanto em trabalhos atuais em zircônia de utilização odontológica (Lughi e Sergo., 2010; Kim et al., 2010; Borchers et al., 2010; Kawai et al., 2011; Lorente et al., 2011; Kosmac, Kocjan, 2012; Kohorst et al., 2012). Assim, este trabalho se propôs inicialmente em utilizar o Método de Garvie e Nicholson modificado por Toraya para a quantificação de fase transformada e a título de



comparação entre os resultados obtidos neste trabalho e os relatos da literatura. Esse método utiliza-se dos valores das alturas dos picos (-111)m, (101)t e (111)m. Por esse método foi alcançado a fração de fase monoclinica máxima de aproximadamente 80% a partir de 84 horas de envelhecimento em reator, tornando-se constante (Figura 61). Porém, foi observado que a transformação de fase com orientação preferencial poderia interferir no processo de quantificação de fase. Isso devido ao fato do aumento da intensidade do pico de (-111)m e diminuição da intensidade do pico (101)t não apresentar proporcionalidade entre os outros picos monoclinicos e tetragonais, respectivamente, sendo estes picos necessários para a fórmula do cálculo de porcentagem de fase monoclinica. Assim, se pressupôs que haveria o aumento da quantidade de fase quantificada pelo método de Garvie e Nicholson porque se a altura dos picos estivessem superestimadas o cálculo de transformação de fase pela área estaria igualmente equivocado, aumentando os valores de fase monoclinica.

Para confirmação dos dados obtidos pelo método de Garvie e Nicholson foi realizada a quantificação de fases através do método de refinamento de Rietveld (Figura 62 à 74) . Através de um modelamento matemático foi possível realizar a correção de alguns parâmetros que influenciariam na quantificação de fase. Primeiramente foi possível observar um alargamento unilateral do pico (101)t, que aumentou com o aumento do tempo de envelhecimento, sugerindo a sobreposição de dois picos. Ao consultar as fichas CIFs que estariam em melhor concordância com o difractograma obtido observou-se a semelhança com a fase cúbica. Neste caso foi observada a presença de fase cúbica não prevista pelo método de Garvie e Nicholson. Neste caso o método de Rietveld é sugerido conforme a afirmação de Young, 1995, que pela aplicação do método de Rietveld ao intervalo angular total do padrão de difração, há melhora da precisão dos dados obtidos. O problema de sobreposição de picos é minimizado, permitindo o máximo

de extração de informações do padrão de difração. Por isso, neste trabalho, foi escolhido este método para ser a base de comparação e quantificação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica. Além disso, o cálculo deste método não se detém somente aos picos de (-111)<sub>m</sub>, (111)<sub>m</sub> e (101)<sub>t</sub>, porém avalia o conjunto todo dos picos adquiridos calculando sua área e não a altura do pico. Para isso a precisão dos dados de quantificação de fase são maiores. Através dos difractogramas refinados foi possível observar a estabilização da porcentagem de fase monoclinica em aproximadamente 60% em 40 horas de envelhecimento, contrastando com aproximadamente 80% encontrado pelo método de Garvie e Nicholson, havendo diferença de 20% entre os métodos. Isso pode explicar os valores de fase monoclinica próximos de 90% verificados no trabalho de Chevalier (1999), cuja quantificação de fase monoclinica em envelhecimento em autoclave a 130° C, 2 bars foi calculada através da equação de Garvie e Nicholson.

Trabalhos recentes como de Lorente (2011) também fazem a quantificação de transformação de fase baseados na equação de Garvie e Nicholson modificado por Toraya. Porém, somente no tempo máximo de acompanhamento da degradação (168 horas) os autores optam pela análise de Rietveld que demonstrou indícios de fase cúbica para o sistema Lava. Entretanto, para a quantificação da porcentagem de fase transformada, os autores não fizeram a contagem separada da porcentagem em fase cúbica e tetragonal somente identificando a quantidade de fase monoclinica em 48% e somando os 52 % restantes entre fase tetragonal e cúbica. Esse fato pode ser explicado talvez pela dificuldade de separar o pico tetragonal do pico cúbico pelo método de Rietveld sendo necessário conhecimento da mudança dos parâmetros sem que haja o aumento nos valores de qui-quadrado que induziria ao erro.

Chevalier et al. (2004), concluíram que em nenhum dos experimentos de seu grupo foi atingido a porcentagem em 100% de fase monoclinica, mesmo em tempos prolongados de envelhecimento. Porém, os autores observaram que em Y-TZP sinterizada em temperaturas mais elevadas (1450° C), houve a formação de grãos cúbicos que possuem de 6-7%mol de ítria comparados aos de 2% a 5%mol de ítria para a fase tetragonal. Esses grãos atraíram a ítria ao redor dos grãos tetragonais que se tornaram menos estáveis. Quanto maior a porção de fase cúbica presente no material maior seria a taxa de nucleação de fase transformada. Apesar do envelhecimento, os grãos cúbicos aparentemente não foram atingidos e esse efeito fez com que o grão cúbico agisse como local de nucleação para a transformação de fase. Foi observado microtrincas ao redor dos grãos cúbicos devido a indução de transformação dos grãos tetragonais vizinhos que estavam instáveis, sem opção para sua acomodação. Neste estudo, apesar da sinterização não apresentar temperatura tão elevada e o grupo controle não possuir fase cúbica, o mesmo pensamento foi indicado. Ao observarmos a sobreposição dos picos foi possível quantificar através do método de Rietveld a porcentagem de fase cúbica na amostra, observando-se o aumento da fase cúbica com o aumento da fase monoclinica e a diminuição da fase tetragonal (Figura 75). Esse fato pode ter ocorrido porque a fase monoclinica formada não apresenta íons estabilizantes de ítrio. Assim, haveriam núcleos de maior concentração de ítrio ultrapassando a quantidade necessária de dopante para a estabilização da fase tetragonal, gerando a fase cúbica. Neste caso a fase cúbica e tetragonal não foram totalmente estáveis variando de maneira pequena a sua taxa de fase.

A comparação das curvas cinéticas produzidas por outros autores relacionados com a curva cinética de transformação deste trabalho foi difícil, primeiramente pela da orientação preferencial

apresentada nesse tipo de transformação de fase da equação de Garvie e Nicholson gerando resultados superestimados de fase monoclinica e por este método não prever a presença de fase cúbica, o que foi demonstrada através dos difractogramas deste estudo. Mesmo se utilizando da curva obtida pelo método de Garvie e Nicholson, a zircônia de utilização odontológica apresentou menores resultados de estabilização na fase monoclinica (aproximadamente 80%) quando comparada aos resultados da zircônia de utilização biomédica de Chevalier a 130° C (aproximadamente 90%). A melhor resistência à degradação da zircônia odontológica também foi descrita por Lorente et al (2011).

A equação MAJ (Avrami) é utilizada quando há a saturação próxima de 100% de fase monoclinica como foi utilizado por Chevalier em 1999. Porém, neste estudo foi observado o máximo de 80% de fase monoclinica transformada através da equação de Garvie e Nicholson modificada por Toraya (Figura 76) e 60% de saturação de fase monoclinica identificada através do método de Rietveld (Figura 77). Assim, foi necessário utilizar a equação de MAJ modificada por Kolmogorow (JMAK). Tanto nos resultado obtidos por Garvie e Nicholson quanto através dos resultados obtidos pelo método de Rietveld o valor de  $n$  foi menor que um ( $n < 1$ ), sugerindo crescimento de grão em uma dimensão. Este dado é diferente do encontrado por Chevalier 1999, cujo valor do  $n$  foi de 3,6 para Y-TZP de utilização biomédica, sugerindo o tipo de crescimento de grão, em 3 dimensões. Porém, devido à estrutura, método de processamento e tamanho de grão a zircônia de prótese de fêmur pode ter sido mais sensível à degradação quando comparada à estrutura nanométrica que obtivemos neste trabalho. Por isso os valores de saturação de fase monoclinica podem ter sido mais altos no trabalho de Chevalier (1999). Além disso, dada a característica da transformação de fase ocorrer através do cisalhamento de planos (transformação martensítica), ocorrendo a orientação preferencial dos planos o próprio método de quantificação por Garvie e Nicholson pode ter induzido à um

maior valor de saturação de fase monoclinica, o que levaria ao cálculo superestimado através da equação MAJ levando ao  $n$  maior encontrado por Chevalier. Os dados obtidos neste trabalho através da equação de JMAK estão de acordo com os resultados obtidos por Kohorst e colaboradores em 2012. Porém, é difícil a comparação dos resultados obtidos pelo fato do feixe de incidência dos autores ser de  $\text{CrK}_\alpha$  comparado ao feixe de radiação  $\text{CuK}_\alpha$  utilizado neste estudo. Entretanto o  $n$  conseguido foi menor que 1 ( $n=0,7$ ), sugerindo o crescimento em uma dimensão, que seria explicado pelo próprio comportamento de deslocamento do plano superficial ao plano adjacente acontecendo a orientação preferencial encontrada na transformação martensítica. Mesmo possuindo o  $n= 0,7$  comparado ao  $n= 0,9$  deste trabalho, ambos foram calculados através da equação de Garvie e Nicholson modificado por Toraya, havendo também a superestimação dos valores de porcentagem de fase monoclinica. Já este trabalho apresentou o  $n$  de 0,6 para os valores de saturação monoclinica calculados através do método de Rietveld.

Apesar da dificuldade pelo Método de Rietveld, o refinamento dos gráficos e obtenção da quantificação de fase baseada na área é extremamente indicada para melhor precisão de quantificação. E quanto aos métodos de caracterização, as imagens obtidas por MFA associado aos difractogramas obtidos por DRX, se fazem extramente úteis para o acompanhamento da curva cinética de degradação.

## 7 CONCLUSÃO

A partir da metodologia utilizada no presente estudo, e dos resultados obtidos, parece lícito concluir que:

- a) Em 12 minutos de envelhecimento em autoclave foi possível observar a transformação de fase inicial através da técnica de DRX;
- b) O envelhecimento em autoclave até 360 minutos sugeriu a diminuição da resistência à flexão biaxial.
- c) Neste estudo, o DRX apresentou melhor sensibilidade à porcentagem inicial de fase transformada em relação à espectroscopia Raman, sendo o método cristalográfico de escolha;
- d) O MFA correspondeu à sensibilidade da transformação inicial em autoclave e em reator em conjunto com a técnica de microscopia eletrônica de varredura. A técnica de perfilometria óptica não foi sensível para identificar o processo de envelhecimento ocorrido na superfície;
- e) O envelhecimento utilizando-se o reator hidrotérmico pressurizado foi uma técnica viável e indicada a estudos de envelhecimento de Y-TZP de indicação odontológica;
- f) A curva cinética de transformação da zircônia de uso odontológico apresentou menor saturação de fase monoclinica quando comparada ao valores

indicados na literatura para zircônia de utilização biomédica;

- g) O método de Rietveld indicou menores quantidades de fase monoclinica comparado à equação de Garvie e Nicholson;
- h) Devido à orientação preferencial observada, a técnica de quantificação pelo Método de Rietveld é indicada;
- i) Através da equação de Garvie e Nicholson há a superestimação dos valores de fase monoclinica induzindo a maiores valores de saturação encontrados através da equação de JMAK. O grupo envelhecido em reator apresentou aumento de fase monoclinica atingindo o patamar em 40 horas de 80% pela equação de Garvie e Nicholson comparado com 60% através do método de Rietveld;

## 8 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.

Aguiar AA. Avaliação de tratamentos químicos e recobrimento biomimético em cerâmicas de alumina-zircônia. [Dissertação]. São Paulo: Ipen;2007.

Bachhav VC, Aras MA. Zirconia-based fixed partial dentures: a clinical review. *Quintessence Int.* 2011;42(2):173-82.

Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hübsch C, Kellner T, et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater.* 2010;6(12):4547-52.

Cales B, Stephani Y. J.. Mechanical properties and surface analysis of retrieved zirconia hip joint heads after an implantation time of two to three years. *Mat .Sci: Materials in. Medicine.* 1994;6:376-79.

Chevalier J, Calles B, Drouin JM. Low temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(8):2150-4.

---

\* Baseado em:

International Committee of Medical Journal Editors Uniform Requirements for Manuscripts Submitted to Biomedical journals: Sample References [homepage na Internet]. Bethesda: US NLM; c2003 [disponibilidade em 2008 ago; citado em 25 ago.] Disponível em: [http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform\\_requirements.html](http://www.nlm.nih.gov/bsd/uniform_requirements.html)



Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*. 2004;25(24):5539-45.

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;23(1):45-61.

Christian JW. *The theory of transformations in metals and alloys*. 2 ed. Oxford: Pergamon Press;1965.

De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*. 2002;23(3):937–45.

Deville S, Chevalier J. Martensitic relief observation by atomic force microscopy in Yttria-Stabilized zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.* 2003;86(12):2225–27.

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 B Appl Biomater*. 2005b;72(2):239-45.

Deville S, Attaoui H, Chevalier J. Atomic force microscopy of transformation toughening in ceria-stabilized zirconia. *J Eur Ceram Soc.* 2005a;25:3089-96.

Deville S, Chevalier J, Gremillard L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*. 2006 Apr;27(10):2186-92.

Douillard T, Chevalier J, Descamps-Mandine A, Warner I, Galais Y, Whitaker P, et al. Comparative ageing behaviour of commercial, unworn and worn 3Y-TZP and zirconia-toughened alumina hip joint heads. *Journal of the Eur Ceram Soc.* 2012;32(8):1529–40.

Fukatsu K, Pezzotti G, Hayaishi Y, Sugano N. Evaluation of phase stability in zirconia femoral heads from different manufacturers after in vitro testing or in vivo retrieval. *J Arthroplasty.* 2009;24(8):1225-30.

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

Ghosh A, Suri AK, Pandey M, Thomas S, Rama Mohan TR, Rao BT. Nanocrystalline zirconia-yttria system—a Raman study. *Mater Letters.* 2006;60(9-10):1170–3.

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.

Hill JR, Madsen CI. Data collection strategies for constant wavelength rietveld analysis, *Powder Diffraction.* 2. 1987;146-163.

Johnson WA, Mehl RF, Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans Am Inst Min Metall Pet Eng.* 1939;135: 416–41.

Kawai Y, Uo M, Wang Y, Kono S, Ohnuki S, Watari F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. *Dent Mater J.* 2011;30(3):286-92.

Kim DJ, Lee MH, Lee DY, Han JS. Mechanical properties, phase stability, and biocompatibility of (Y, Nb)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite abutments for dental implant. *J Biomed Mater Res.* 2000;53(4):438-43.

Kim S, Kim HI, Brewer JD, Monaco EA Jr. Comparison of fracture resistance of pressable metal ceramic custom implant abutments with

CAD/CAM commercially fabricated zirconia implant abutments. *J Prosthet Dent.* 2009;101(4):226-30.

Kim JW, Covell 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  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics.* 1981;(3-4):489-95.

Kohorst P, Borchers L, Stempel J, Stiesch M, Hassel T, Bach FW, et al. Low-temperature degradation of different zirconia ceramic for dental applications. *Acta biomaterialia.* 2012;8(3):2013-20. Epub 2011 Nov 20.

Kosmac T, Kocjan A. Ageing of dental zirconia ceramics. *Journal of the Eur Ceram Soc.* 2012. (epub ahead of print).

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: American Ceram Soc. 1990.

Lorente M, Scherrer SS, Ammann P, Jobin M, Wiskott HW. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. *Acta Biomater.* 2011;7(2):858-65.

Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010;26(8):807-20.

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

Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of Ips-empres porcelain. *J Dent Res.* 1994;7(6):549-53.

Nakamura T, Usami H, Ohnishi H, Takeuchi M, Nishida H, Sekino T, et al. The effect of adding silica to zirconia to counteract zirconia's tendency to degrade at low temperatures. *Dent Mater J.* 2011;30(3):330-5.

Paiva-Santos C.O. Aplicações do método de rietveld. Araraquara: Instituto de química- Unesp Lab CACC; 2005.

Papanagiotou HP, Morgano SM, Giordano RA, Pober R. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. *J Prosthet Dent.* 2006;96(3):154-64.

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.

Pittayachawan P, McDonald A, Petrie A, Knowles JC. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava Y-TZP dental ceramic. *Dent Mater.* 2007;23(8):1018-29.

Pittayachawan P, McDonald A, Young A, Knowles JC. Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2009;88(2):366-77.

Qualtrough AJ, Piddock V. Dental ceramics: what's new? *Dent Update.* 2002;29(1):25-33.

Ritter JE. Predicting lifetimes of materials and material structures. *Dent Mater.* 1995;11(2):142–6.

Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. *J Am Dent Assoc.* 1997;128(3):297-307.

Roy ME, Whiteside LA, Katerberg BJ, Steiger JA. Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. *J Biomed Mater Res A.* 2007;83(4):1096-102.

Souza ROA. Influence of different air-particle-abrasion protocols on the biaxial flexural strength and on the structural stability of a yttria-stabilized tetragonal-zirconia-polycrystalline ceramic. [Tese]. São José dos Campos: Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista- UNESP;2009.

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  $ZrO_2$  polycrystals by annealing in water. *J Am Ceram Soc.* 1985;68(6):356-59.

Thompson I, Rawlings RD. Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment. *Biomaterials.* 1990;11(7):505-8.

Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic- tetragonal  $ZrO_2$  system. *J Am Ceram Soc.* 1984;67:C199-21.

Tsalouchou E, Cattell MJ, Knowles JC, Pittayachawan P, McDonald A. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems. *Dent Mater.* 2008;24(3):308-18.

Tufekci E, Brantley WA, Mitchell JC, Foreman DW, Georgette FS. Crystallographic characteristics of plasma-sprayed calcium phosphate

coatings on Ti- 6Al-4V – Int J of Oral Maxillofacial Implants. 1999;14:661-672.

Young RA. The Rietveld Method. Oxford: New York;1995.

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.