



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral – Área de Prótese

Ana Clara Bortolucci Saggioro

**Desenvolvimento e caracterização de alumina tenacificada por
zircônia dopada com óxido de magnésio para uso em próteses
odontológicas**

Araraquara

2020



UNESP - Universidade Estadual Paulista
“Júlio de Mesquita Filho”
Faculdade de Odontologia de Araraquara



Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral – Área de Prótese

Ana Clara Bortolucci Saggiaro

Desenvolvimento e caracterização de alumina tenacificada por zircônia dopada com óxido de magnésio para uso em próteses odontológicas

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral – Área de Prótese da Faculdade de Odontologia de Araraquara – UNESP, no exame de para obtenção de Título de Mestre em Reabilitação Oral.

Orientadora: Prof^a Dr^a Lígia Antunes Pereira Pinelli

Coorientadora: Prof^a Dr^a Mariana de Oliveira Carlos Villas-Bôas (UFSCar)

Araraquara

2020

Saggio, Ana Clara Bortolucci

Desenvolvimento e caracterização de alumina tenacificada por zircônia dopada com óxido de magnésio para uso em próteses odontológicas / Ana Clara Bortolucci Saggio.-- Araraquara: [s.n.], 2020
67 f.; 30 cm.

Dissertação (Mestrado em Reabilitação Oral) –
Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Odontologia
Orientadora: Profa. Dra. Lígia Antunes Pereira Pinelli
Coorientadora: Profa. Dra. Mariana de Oliveira Carlos
Villas-Bôas

1. Cerâmica 2. Materiais dentários 3. Resistência
à flexão 4. Teste de materiais 5. Oxido de alumínio
6. Zircônio I.Título

Ana Clara Bortolucci Saggiaro

Desenvolvimento e caracterização de alumina tenacificada por zircônia dopada com óxido de magnésio para uso em próteses odontológicas

Comissão

Dissertação para obtenção do grau de Mestre em Reabilitação Oral

Presidente e orientador: Prof^a Dr^a Lígia Antunes Pereira Pinelli

2^o Examinador: Prof^a Dr^a Renata Garcia Fonseca

3^o Examinador: Prof^a Dr^a Andréa Cândido dos Reis

Araraquara, 06 de março de 2020

DADOS CURRICULARES

Ana Clara Bortolucci Saggioro

NASCIMENTO: 09/07/1993 – Jaú – SP

FILIAÇÃO: Pai – Benedito Luiz Saggioro

Mãe – Sueli Maria Bortolucci Saggioro

2011 - 2016 Graduação em Odontologia- Faculdade de Odontologia
de Araraquara- UNESP.

2018 - 2019 Mestrado em Reabilitação Oral, Área de Prótese,
Faculdade de Odontologia de Araraquara- UNESP.

DEDICATÓRIA

À Deus, por colocar em minha vida as melhores pessoas para me guiar e estar ao meu lado, prontas para me ajudar a passar pelos desafios apresentados na minha vida e na minha pesquisa.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

Aos meus pais Sueli e Benedito, que estiveram ao meu lado em toda essa jornada, acendendo aquela vela nos momentos mais difíceis e em cada vitória.

Aos meus irmãos, Lucas e André, e minha cunhada Mariana que sempre me deram exemplo de profissionalismo e perseverança.

Aos meus avós Neusa e Osvaldo, que sempre estiveram ao meu lado e me ensinaram a respeitar todos e fazer o bem sem olhar a quem.

Aos meus avós Pina e Zequinha (in memoriam) que me ensinaram que a felicidade está nas pequenas coisas e nas pessoas que nos rodeiam.

Aos meus tios, primos e família que sempre me inspiraram a ser uma pessoa melhor, em todos os âmbitos da minha vida. Em especial meu tio Airton e minhas tias Angelas, que me inspiraram a seguir o meu caminho profissional.

Ao Mario, que sempre me incentivou a conseguir meus objetivos, e lutar pelos meus sonhos.

E finalmente à minha orientadora Lúgia, uma verdadeira joia colocada no meu caminho, capaz de trazer o brilho nas dúvidas e incertezas enfrentadas nessa jornada. Espero ser eternamente sua jovem padawan. Muito obrigada pela paciência e por toda a sabedoria que me passou que vai muito além de como fazer ciência.

AGRADECIMENTOS

À minha coorientadora Mariana, por toda a dedicação e ensinamentos que me passou durante essa jornada.

Ao Leandro, que foi um grande professor de cerâmicas e química, e que me ajudou e socorreu no desenvolvimento dessa pesquisa. Obrigada por estar sempre disposto a me ajudar a resolver os desafios que encontramos e a paciência de explicar tão didaticamente como o mundo químico funciona.

A minha prima Meire Solange, que sempre me acompanhou e em toda jornada acadêmica torcendo pelo meu sucesso, pronta para me dar uma mão quando pudesse, e especificamente nessa dissertação, com seu jeito delicado, topou me ajudar mais uma vez com a língua portuguesa.

Ao meu primo Felipe, que mais que primo é um irmão, e sua esposa Ana Paula, que me ensinaram a ver o mundo por um ângulo diferente, a descobrir novos caminhos, novas oportunidades que antes eu acreditava estar fora de meu alcance.

Ao Avanço e sua família, que me acolheram em sua casa, me dando alegrias incontáveis e me socorrendo de problemas do dia a dia mais difíceis até a simples captura de um pequeno e torpe grilo. Obrigada por serem minha família de Araraquara.

A todos da UNATI, que sempre estiveram na torcida, e me receberam com um sorriso no rosto, alegrando o meu dia.

À Faculdade de Odontologia de Araraquara, nas pessoas de diretora Prof^a Dr^a Elaine Maria Sgavioli Massucato e vice-diretor Prof. Dr. Edson Alves de Campos, por proporcionar não somente

oportunidades acadêmicas, mas também oportunidade de conhecer pessoas maravilhosas

Ao Prof. Dr. João Neudenir Arioli Filho, Chefe do Departamento de Materiais Odontológicos e Próteses, e a Prof^a Dr^a Ana Cláudia Pavarina, Coordenadora do Programa de Pós-Graduação em Reabilitação Oral pelo constante apoio e atenção.

Aos professores do Departamento de Materiais Odontológicos e Próteses, pelos ensinamentos transmitidos e pelo carinho e respeito e exemplo que sempre me dedicaram.

Aos funcionários do Departamento de Materiais Odontológicos e Próteses, por todo carinho e acolhimento que recebi de todos.

Aos funcionários da pós-graduação José Alexandre e Cristiano, pela paciência e profissionalismo.

Ao Marlon Trevisan, meu primeiro orientador, meu mestre e amigo, eternamente grata por todos os ensinamentos, que foram responsáveis para a minha formação profissional e pessoal.

Aos meus colegas Bruna, Maydson e Karem, meus irmãos de pós-graduação, obrigado pelo companheirismo e por estarem ao meu lado nessa aventura.

Às professoras Andréia Montandon, Virgínia e Edivani pelo estímulo que sempre me deram, por serem exemplos na minha vida e toparem participar das minhas loucuras. Obrigada por serem minhas Deusas Gregas.

Aos meus amigos Maria Carolina, Willian, Vinícius e Laís, por estarem ao meu lado nos altos e baixos, por toda a alegria proporcionada e principalmente agradeço por nossa amizade.

Aos meus colegas de mestrado Lays, Luana, Rafael e Ranulfo, pela amizade que conquistamos nessa jornada.

À Oraida, que sempre me recebeu em sua casa com um abraço e sorriso no rosto, obrigada pela paciência e compreensão.

Ao Diego Luiz Tita, que sempre muito solícito, dedicado e profissional me ajudou a fazer as imagens no microscópio eletrônico de varredura.

Aos Funcionários Escola de Engenharia de São Carlos, da Universidade de São Paulo-USP que me acolheram, em especial ao Seu João, que foi extremamente solícito quando precisei utilizar o laboratório.

O presente trabalho foi realizado com o apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de financiamento 001.

“De certa forma não posso acreditar que haja tantas alturas para serem escaladas por um homem que sabe o segredo dos sonhos tornarem-se realidade. Esse segredo especial pode ser resumido em quatro C’s. Eles são curiosidade, coragem, confiança e consistência. E o maior de todos eles é a Confiança. Quando você acredita em uma coisa, você acredita nela até o fim.”

Walt Disney*

* Miss teenage America, organization. Miss Teenage America tells how to make the good things happen. New York: Abelard-Schuman; 1976. p. 425.

Saggiaro ACB. Desenvolvimento e caracterização de alumina tenacificada por zircônia dopada com óxido de magnésio para uso em próteses odontológicas. [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2020.

RESUMO

A zircônia (3Y-TZP), que é o material de eleição nesses casos, apresenta degradação em meio úmido que impacta nas propriedades. Novos materiais, como alumina tenacificada por zircônia (ZTA) pode ser uma boa alternativa por possuir a degradação em meio úmido mais lenta e boas propriedades mecânicas, como resistência à flexão (856 MPa e dureza (2,9 GPa). Sendo assim, o objetivo deste estudo foi sintetizar uma ZTA com coloração branca e avaliar a resistência à flexão biaxial (RF), o módulo de Weibull e a probabilidade de falha. Para tanto foram confeccionados discos (15 x 1,6 mm) de 3Y-TZP (controle, n=15), ZTACr (ZTA dopada com óxido de cromo, n=15, coloração rosa) e ZTAMg (ZTA dopada com óxido de magnésio, n=15, coloração branca). Os grupos foram produzidos por meio da mistura de pós de óxido de alumina, óxido de zircônia, óxido de magnésio, óxido de estrôncio, e óxido de cromo, esses passaram por moagem e secagem, foram prensados em discos e submetidos a tratamento térmico (1450 - 1500 °C). A RF foi realizada em máquina de ensaios universal EMIC DL2000 (5KN, 0,5 mm/min), seguido do cálculo do módulo de Weibull (m) e probabilidade de falha. A microestrutura da superfície foi obtida em microscópio eletrônico de varredura (n=3). Os dados de RF foram analisados por meio de Anova um fator. Os resultados de RF (em MPa) foram: 3Y-TZP = $646,28 \pm 121,6$; ZTACr = $545,76 \pm 117,5$; ZTAMg = $915,5 \pm 257,7$. Todas as cerâmicas passaram pelo teste de confiabilidade (m) e a melhor probabilidade de falha foi para o grupo ZTAMg (948 MPa). Concluiu-se que o método proposto foi capaz de sintetizar com sucesso um composto branco à base de alumina-zircônia com dopagem com magnésio promissor para uma futura aplicação como prótese odontológica.

Palavras-chave: Cerâmicas. Materiais Dentários. Resistência à flexão. Teste de materiais. Óxido de Alumínio. Zircônio

Saggiaro ACB. Development and characterization of zirconia toughened alumina doped with oxide magnesium oxide for use in dental prostheses. [dissertação de mestrado]. Araraquara: Faculdade de Odontologia da UNESP; 2020.

ABSTRACT

Zirconia (3Y-TZP) which is the material of choice in these cases, presents degradation in humid environment that impacts on properties. New materials, such as zirconia-toughened alumina (ZTA) could be a good alternative, because it has less propensity to degradation and good mechanical properties, such as flexural strength (856 MPa) and hardness (2,9 GPa). Thus, the aim of these study is to synthesize a white colored ZTA and to evaluate the biaxial flexural strength (FS), the Weibull module and failure probability. For this purpose, discs (15 x 1.6 mm) of 3Y-TZP (control, n=15); ZTACr (ZTA doped with chromium oxide, n=15, pink colored), and ZTAMg (ZTA doped with magnesium oxide, n=15, white colored) were made. The groups were produced by mixing powders, dried and pressed uniaxially in discs and subjected to heat treatment (1450 – 1500 °C) The FS was performed in a universal testing machine EMIC DL 2000 (5kN, 0.5mm/min) followed by calculation of the Weibull module and failure probability. The surface microstructure was obtained using a scanning electronic microscope (n=3). Anova one-way analyzed the FS data. The FS results (MPa) were: 3Y-TZP = 646.28 ± 121.6 , ZTACr = 545.76 ± 117.5 and ZTAMg = 915.5 ± 257.7 . All ceramics have passed the reliability test (*m*) and the best failure probability was for the ZTAMg (984 MPa). It was concluded that the proposed method of synthesizing the new material was able to successfully manufacture a white composite based on zirconia-toughened alumina doped with magnesium oxide ideal for future application as a dental prosthesis.

Keywords: Ceramics. Dental Materials. Flexural Strength. Materials Resistance. Materials Testing. Aluminum oxide. Zirconium.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	14
2 PROPOSIÇÃO	17
2.1 Objetivo Geral	17
2.2 Objetivo Específico.....	17
3 REVISÃO DA LITERATURA	18
3.1 Zircônia Policristalina Tetragonal Parcialmente Estabilizada por Ítria (3Y-TZP)	18
3.2 Alumina Tenacificada por Zircônia (ZTA)	28
4 MATERIAL E MÉTODO	46
4.1 Delineamento Experimental.....	46
4.2 Confecção dos Corpos de Prova	46
4.2.1 Grupo 3Y-TZP, zircônia policristalina tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio	46
4.2.2 Grupos experimentais de alumina tenacificada por zircônia dopadas com magnésio e cromo	47
4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	49
4.4 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDS).....	49
4.5 Resistência à Flexão Biaxial	50
4.6 Módulo de Weibull e Probabilidade de Falha	51
5 RESULTADO	52
5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)	52
5.2 Análise Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)	54
5.3 Resistência à Flexão Biaxial	55
5.4 Módulo de Weibull e Probabilidade de Falha	56
6 DISCUSSÃO.....	58
7 CONCLUSÃO	63
REFERÊNCIAS.....	64

1 INTRODUÇÃO

Houve um grande avanço na área da saúde na década de 60 com o desenvolvimento de materiais cerâmicos como a alumina e a zircônia^{1,2}. A odontologia tem feito uso desses materiais, principalmente em próteses dentais, pois conseguem reabilitar pacientes com estética associada a propriedades mecânicas satisfatória. Particularmente nessa área, a zircônia tem sido o material cerâmico de escolha quanto a sua capacidade mecânica, (resistência a flexão entre 800 a 1000 MPa^{3,4} e tenacidade a fratura 6 a 8 MPa⁵), tornando possível a substituição dos metais das infraestruturas e a realização de próteses posteriores de três elementos ou mais^{2,4,6}.

A zircônia é um material polimórfico com basicamente três fases: monoclinica, tetragonal e cúbica^{4,7} que mudam de acordo com fatores termomecânicos e estão diretamente relacionadas à propriedade de tenacificação do material. Nesse mecanismo as partículas da fase tetragonal absorvem a energia da trinca e se transformam em fase monoclinica que, ao aumentarem de volume (≈ 4 a 5%), exercem tensões compressivas sobre a trinca impedindo-a de se propagar^{4,7}. O aumento de volume da zircônia pode originar microtrincas, que ao excederem o limite elástico do material, fazem com que eventuais novas trincas tenham que mudar sua trajetória, perdendo energia^{3,8}.

No entanto, quando esse mecanismo ocorre demasiadamente, a resistência da zircônia pode ficar comprometida e perder sua propriedade de impedir a propagação de microtrincas^{7,9,10}, adicionalmente uma grande quantidade de grãos monoclinicos no material podem acelerar o processo de degradação em longo prazo^{3,11}. Um exemplo clássico deste fenômeno são as falhas e fraturas de próteses de quadril^{4,12}.

Na odontologia esse fenômeno tem sido relacionado à delaminação e ao lascamento de próteses¹³. Chevalier¹² relatou que os efeitos da degradação em materiais contendo zircônia dependem de sua

composição, de sua microestrutura e do meio em que a prótese está presente¹². Com isso, pesquisas que visem desenvolver novos materiais menos propensos à degradação são cada vez mais frequentes.

A alumina possui biocompatibilidade e resistência ao desgaste e resistência à degradação em longo prazo, mas o fato de ter baixa tenacidade ($4,2 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) e resistência à flexão (550 MPa)¹⁴ fez com que a zircônia substituísse a alumina no mercado. Levando essas características em consideração, Butcher e Ritcher¹ desenvolveram uma alumina tenacificada por zircônia (ZTA) com o objetivo de aliar as boas características de ambos os materiais¹⁵.

O material ZTA mais utilizado atualmente é o BIOLOX® delta da empresa alemã CeramTec, utilizado comercialmente em implantes de quadril^{15,16}, que contém 80% em volume de alumina, 17% em volume de óxido de zircônia e 3% em volume de plaquetas de aluminato de estrôncio¹⁶. O fato de ter uma quantidade baixa de zircônia em seu volume total limita o envelhecimento hidrotérmico aos grãos de zircônia superficiais que não estão protegidos pela matriz de alumina, aumentando a longevidade desses implantes^{12,16}. Assim, como a alumina tem efeito benéfico para os grãos de zircônia, o inverso também é relatado, diminuindo o tamanho dos grãos de alumina nos compósitos de ZTA, o que contribui para melhores propriedades mecânicas¹⁴.

Na formulação do BIOLOX® delta há uma pequena quantidade de dopante do tipo óxido de cromo, o que dá à cerâmica uma coloração rosa ao final do tratamento térmico. O cromo é conhecido por criar uma ligação isovalente com a alumina por troca com íons de alumínio. O raio iônico no íon de Cr^{3+} é um pouco maior que o do Al^{3+} . Dessa forma, em teoria, um efeito de endurecimento pode ocorrer ao adicionar cromo, o que pode também resultar da adição de outros elementos à alumina, como por exemplo, o cobalto¹⁶. Portanto, a dopagem do óxido de cromo na matriz de alumina melhora a proteção da zircônia à degradação hidrotérmica¹⁷.

O fato de o dopante cromo fornecer uma coloração rosa ao material o contraindica para uso em Odontologia. Assim, a busca por novos dopantes que tenham mecanismos semelhantes, e que favoreçam

a mecânica de forma parecida com o cromo se faz necessária. Neste sentido, o uso do magnésio parece ser interessante por já ter sido utilizado como estabilizante para a zircônia pura^{7,18}. O efeito do magnésio sobre a alumina evita o crescimento anormal do seu grão, cujo crescimento reduziria drasticamente as suas propriedades mecânicas. Conseqüentemente, o uso do magnésio melhora o empacotamento das partículas favorecendo o processo de sinterização.

A resistência a flexão de uma cerâmica é uma característica primordial para sua indicação como material restaurador¹⁹ e novos materiais devem ser testados e caracterizados para serem indicados comercialmente. Neste sentido, a determinação especificamente da resistência à flexão dos materiais torna-se imprescindível, bem como a sua confiabilidade estrutural, para que os dados de resistência possam ser extrapolados e auxiliar na previsão da performance estrutural de um material. Frente a isso, torna-se oportuno avaliar a resistência à flexão de uma nova alumina tenacificada por zircônia acrescida de magnésio.

2 PROPOSIÇÃO

2.1 Objetivo Geral

O objetivo deste estudo foi desenvolver uma nova cerâmica à base de alumina tenacificada com zircônia (ZTA) dopada com óxido de magnésio (ZTAMg), comparando-a com a ZTA dopada com óxido de cromo (ZTACr) e zircônia parcialmente estabilizada com ítria (3Y-TZP).

2.2 Objetivo Específico

Avaliar os materiais quanto à resistência à flexão biaxial e módulo de Weibull.

Avaliar a morfologia superficial dos materiais por meio de imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, associado a espectrometria por dispersão

A hipótese nula é de que não há diferença na resistência à flexão biaxial entre os materiais testados.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 Zircônia Policristalina Tetragonal Parcialmente Estabilizada por Ítria (3Y-TZP)

Kelly¹⁰, em 1995, fez uma revisão sobre a metodologia utilizada para previsão de falhas mecânicas. Destacou que os dados de força são significativos quando contextualizados por meio do conhecimento da microestrutura do material, do histórico de processamento e da metodologia de teste. Portanto, as previsões de vida útil exigem informações adicionais sobre a dependência do tempo de crescimento lento de fratura. O autor enfatizou que os princípios da mecânica básica de fraturas e a modelagem de falhas de Weibull fornecem uma perspectiva importante para estudos mecânicos quanto à compreensão da força e da fratura, bem como dos dados obtidos usando vários testes de laboratório. Exemplos foram dados para demonstrar como as amostras com falhas podem fornecer informações cruciais para validar ou questionar os mecanismos de falha invocados durante testes de laboratório. No geral, o autor enfatizou que um entendimento dos modos reais de falha clínica é absolutamente necessário para que os resultados dos testes de força in vitro sejam considerados válidos clinicamente.

Em 1999, Piconi e Maccauro¹⁸ fizeram uma revisão sobre a zircônia como um biomaterial. Descreveram o desenvolvimento do material que, em seu estado puro, tem em sua microestrutura grãos monoclinicos à temperatura ambiente. Esta fase é estável até 1170 °C. Acima dessa temperatura os grãos se transformam em tetragonal e depois em cúbicos. Durante seu resfriamento ocorre a transformação de fase tetragonal para monoclinica, a uma amplitude térmica de 100 °C abaixo de 1070 °C. Isso causa um aumento de volume de 3 a 4% do material, quebrando a zircônia em temperatura ambiente. Então, em 1929, com a dopagem da zircônia com óxido de cálcio foi possível estabilizá-la em temperatura ambiente. Para esse propósito foi utilizado óxidos estabilizantes (CaO, MgO, CeO₂ e Y₂O₃) junto à zircônia, criando o material conhecido como zircônia parcialmente estabilizada, que contém em sua composição

grãos monoclinicos, tetragonais e cúbicos em temperatura ambiente. Os autores destacaram que é graças a esta característica polimórfica do material, que a cerâmica é capaz de obter melhora em sua resistência, por meio do mecanismo de tenacificação, quando um grão tetragonal recebe energia e se transforma em monoclinico, tendo assim o aumento de volume, sendo capaz de evitar a propagação de trincas.

Em 2006, Chevalier⁴ fez uma revisão sobre zircônia. Grande destaque foi dado ao seu processo de envelhecimento e seus efeitos em longo prazo. A transformação de grãos tetragonais para monoclinicos ocorre primeiramente em grãos isolados na superfície pelo mecanismo de estresse e corrosão. Isso desencadeia uma cascata de eventos que ocorrem de um grão para seu vizinho através do aumento do volume, gerando assim micro fraturas. Também foi discutido pelo autor como os diferentes processos de produção afetam a microestruturas da zircônia e geram um impacto no envelhecimento do material. O autor concluiu que é necessário avaliar esse processo de envelhecimento com técnicas avançadas e padrões modificados para poder ganhar a confiabilidade médica.

Denry e Kelly⁷ fizeram uma revisão em 2008 sobre as aplicações da zircônia na odontologia. Destacaram que a zircônia parcialmente estabilizada com ítria é a composição mais utilizada e suas propriedades mecânicas estão diretamente ligadas ao tamanho de seus grãos. Consequentemente as condições de sinterização desse material tem grande impacto nas propriedades finais do produto. As zircônias para uso odontológico obtidas por meio de sistema CAD/CAM têm programação de sinterização entre 1350 °C e 1550 °C, esses materiais que passam por sinterização após o sistema CAD/CAM apresentam maiores vantagens mecânicas dos que fazem primeiramente a sinterização para depois passarem pelo sistema CAD/CAM. De acordo com os autores essas zircônias tem maior teor de grãos monoclinicos o que afeta as propriedades mecânicas do material. Também discorreram sobre a zircônia parcialmente estabilizada com magnésio que, de uma forma geral, não obteve sucesso no mercado, pois os seus grãos quando estabilizados por magnésio são maiores, o que afeta suas propriedades

mecânicas, além de necessitarem de temperaturas de sinterização maiores (1680 °C e 1800 °C).

Taskonak et al.¹⁹, em 2008, fizeram um estudo com o objetivo de testar a hipótese de que o estresse residual em próteses odontológicas de zircônia poderia ser revertido com tratamento térmico. Para tanto, discos de zircônia (16 x 1,6 mm) foram recobertos com porcelana de cobertura (0,6 mm). Esses discos (n=16) passaram por quatro tratamentos térmicos diferentes (526 °C; 565 °C; 585 °C; 605 °C). Um grupo de cerâmica monolítica foi utilizado como controle, e passou por tratamento térmico de 565 °C. As tensões residuais foram calculadas por meio teste de resistência à flexão biaxial, usando uma abordagem mecânica da fratura. As tensões (MPa) encontradas foram: 55, 56, 66 e 54 para os grupos experimentais, respectivamente e 52 MPa para o grupo controle. O grupo que apresentou maior estresse de tensão residual foi o que teve tratamento térmico na mesma temperatura de transição da porcelana de cobertura (585 °C) e com um resfriamento lento. Os autores concluíram que as tensões residuais podem ser reduzidas com o tratamento térmico. As tensões residuais nos sistemas de duas camadas podem ser personalizadas por meio de tratamento térmico aproximadamente na temperatura de transição das porcelanas de recobrimento. Esses resultados indicam que é necessário um controle muito cuidadoso da taxa de resfriamento para se desenvolver o estresse compressivo residual desejado em próteses dentárias bicamadas.

Em 2008, Wang et al.⁵ estudaram os diferentes efeitos de tratamentos de superfície na resistência à flexão de uma zircônia. Vinte barras de zircônia (17 x 2 x 1 mm) foram preparadas por corte e polimento manual de blocos de zircônia ou por tecnologia CAD/CAM. Esses grupos passaram por diferentes tratamentos de superfície, abrasão com partículas por jateamento (50µm ou 120µm, ou ambas), tratamento térmico comumente utilizado para cerâmicas veneer, antes ou depois de abrasão com partículas. Os espécimes foram avaliados quanto à rugosidade e a resistência à flexão em três pontos. Os resultados dos grupos CAD/CAM tiveram significativa redução da resistência à flexão, os tratamentos de superfície podem ter causado

falhas inesperadas, Seleção cuidadosa do tratamento de superfície método de escolha, que não induz a excessivos danos superficiais, é um pré-requisito para o sucesso da zircônia restaurações.

Em 2009, Karakoca e Yilmaz⁹ realizaram um estudo in vitro, cujo objetivo foi avaliar a influência do desgaste superficial e do jateamento na rugosidade da superfície, na diferença de fases e na resistência à flexão biaxial de zircônia (Y-TZP). Trinta amostras em forma de disco (14 x 1,3 mm) de Cercon (C), DentaCAD (DC), Zirkonzahn (ZZ) foram fabricadas. Os espécimes foram divididos em três subgrupos (n=10) de acordo com o tratamento de superfície (controle, desgaste e jateado). Foi medida a rugosidade e realizada a análise por difração de raios-X. A resistência à flexão biaxial foi determinada e os dados analisados por ANOVA dois fatores. A estatística Weibull foi usada para analisar a variabilidade da resistência. Os efeitos dos tratamentos de superfície na rugosidade mostraram valores diferentes para cada material. A análise de difração de raios X revelou que os grupos controle de C e ZZ eram compostos por zircônia tetragonal. A quantidade relativa de zircônia monoclinica foi de 7,366 +- 0,716% no grupo controle DC. Em todos os materiais, ocorreu transformação após tratamentos. O desgaste diminuiu e o jateamento aumentou a resistência dos grupos controles de todos os materiais. As amostras desgastadas de C e DC apresentaram módulo de Weibull (m) mais alto que os grupos controle, enquanto menor m foi encontrado para grupo ZZ. O jateamento resultou em menor m, comparado com os grupos desgastados de todos os materiais, embora com maior resistência. A rugosidade e a fase cristalina dos materiais Y-TZP foram influenciadas pelos tratamentos de superfície. O baixo m de grupos jateados podem indicar um enfraquecimento adicional dos materiais, resultando em falhas imprevistas.

No mesmo ano, Vagkopoulou et al.⁶ fizeram uma revisão na qual abordaram a evolução da zircônia como biomaterial. Os autores destacaram que o óxido de zircônio é organizado em uma malha cristalina com três diferentes tipos de grãos, que são categorizados em fases cristalográficas: o grão cúbico, em forma de prisma quadrado, o grão tetragonal, na forma de prisma retangular, e o monoclinico, na

forma de prisma deformado. A fase cúbica é estável acima 2370 °C e apresenta moderada propriedade mecânica. A fase tetragonal é estável entre 1170 °C e 2370 °C e permite uma cerâmica com melhores propriedades mecânicas, enquanto a fase monoclinica é estável à temperatura ambiente até 1170 °C, apresenta redução do desempenho mecânico e pode contribuir para uma redução da coesão das partículas de cerâmica, afetando a densidade. A adição de um pouco de estabilizante à zircônia pura traz a sua estrutura para uma fase tetragonal em temperatura ambiente. Essa zircônia parcialmente estabilizada é chamada zircônia tetragonal policristalina (TZP). É possível obter esse material com diferentes estabilizantes, por exemplo, óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y_2O_3), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cério (Ce_2O_3). A adição de óxidos permite a geração de um material multifásico à temperatura ambiente. Os autores relataram que é graças a esse sistema de grãos polimórficos que a zircônia adquire a capacidade de evitar a propagação de fraturas, mecanismo este denominado de tenacificação. Quando uma fratura ocorre no material, os grãos tetragonais se transformam em grãos monoclinicos, ocorrendo um aumento de volume localizado, isso faz com que a fratura precise de mais energia para passar por esses grãos e eventualmente evita essa propagação. Os autores concluíram que o futuro deste biomaterial parece ser muito promissor.

Kim et al.¹¹, em 2010, realizaram um estudo sobre a degradação hidrotérmica da zircônia, testando a hipótese de que a usinagem CAD/CAM e subsequentes tratamentos de superfície teriam efeitos marcantes na degradação da Y-TZP. Foram realizadas quinze placas de Y-TZP (10 x 10 x 0,5 mm) em CAD/CAM que foram divididas aleatoriamente em cinco grupos (n=3). O grupo controle não passou por tratamento, os quatro grupos restantes passaram por tratamentos de superfície: (g1) jateamento com alumina (50 μ m) por 5 segundos a 10 mm de distância, (g2) polimento com discos diamantados com granulação 80 (~200 μ m), (g3) polimento com discos diamantados com granulação 120 (~162 μ m) e (g4) polimento com discos diamantados com granulação 600 (~30 μ m). As placas foram submetidas a testes de envelhecimento acelerado em

vapor de autoclave (122 °C, 2 bar). Foi realizada análise em microscopia de varredura com recobrimento de ouro, antes e após envelhecimento, para observar a superfície dos materiais. Os resultados mostraram que o grupo controle obteve inicialmente maior resistência a degradação, no entanto, deteriorou-se rápido após tratamento prolongado em autoclave em comparação com os outros grupos. Os autores concluíram que a degradação hidrotérmica acelerada da superfície foi atribuída à usinagem CAD/CAM e à falta de tensão superficial no material, e que portanto a presença de tensão superficial no material pode suprimir a degradação da Y-TZP em meio úmido, mas esse feito ocorre às custas de sua resistência em longo prazo.

Nesse mesmo ano (2010), Quinn e Quinn²⁰ fizeram uma revisão de literatura referente ao módulo de Weibull, a fim de revisar a história, a teoria e as aplicações das análises de Weibull e saber se tais análises são suficientes para se tomar decisões sobre o uso de um material dentário. O artigo também incluiu análises ilustrativas de gráficos de Weibull, interpretações fractográficas e parâmetros de distribuição de Weibull obtidos para uma alumina densa, duas porcelanas feldspáticas e uma zircônia. As referências incluíram os artigos originais de Weibull, artigos posteriores específicos para aplicações e fundamentos teóricos, textos sobre estatística de fraturas e literatura sobre normas internacionais. As análises de Weibull escolhidas são usadas para ilustrar a técnica, a importância da distribuição de tamanho de falhas, o significado físico dos parâmetros Weibull, como o conceito de “volumes equivalentes”, para comparar as forças obtidas em diferentes configurações de teste. Os autores concluíram que a análise Weibull tem uma forte base teórica e pode ser de particular valor em aplicações dentárias, principalmente devido às limitações de tamanho das amostras de teste e ao uso de configurações de testes diferentes.

No ano seguinte, Andreiuolo et al.³ realizaram uma revisão de literatura, onde discorreram sobre os mecanismos de tenacificação do material. Eles destacaram que o desempenho mecânico da zircônia, explorado em diversas aplicações médicas e de engenharia, deve-se principalmente à transformação da fase tetragonal para a fase

monoclínica ($t \rightarrow m$), que causa aumento de volume, gerando tensões compressivas superficiais ou na ponta de uma eventual trinca. Assim, para que a trinca se propague ela deve superar a tensão compressiva que foi formada ao seu redor. Este mecanismo explica a elevada resistência à fratura da zircônia quando comparada a outras cerâmicas. Dentre os destaques dos autores está o envelhecimento do material na presença de água, que, como consequência, apresenta aumento de rugosidade, degradação superficial e microtrincas, o que leva a perda das propriedades mecânicas.

Em 2012, Raigrosdsky et al.¹³ realizaram uma revisão sistemática com o objetivo de avaliar a sobrevivência e complicações de próteses fixas odontológicas de zircônia. Para tanto foi realizada pesquisa na base de dado PubMed utilizando as palavras chaves “zircônia” e “próteses dentarias fixas”; “zircônia” “coroas”; “zircônia” e “próteses parciais fixas” e “seres humanos”; “coroa” e “all ceramic”; “próteses parciais fixas” e “all ceramics”. Os artigos foram selecionados de acordo com os critérios de inclusão. Apenas estudos clínicos revisados publicados em inglês de janeiro de 1999 a junho de 2011 foram incluídos. Doze estudos clínicos de estruturas de zircônia e técnica de revestimento de porcelana atenderam aos critérios de inclusão. Dos estudos um foi estudo clínico randomizado com resultados de acompanhamento de três anos; os outros estudos foram estudos coorte. As complicações clínicas incluíram lascas de porcelana de revestimento, falha do pilar, e fratura da infraestrutura. Um estudo investigou a cerâmica prensada como material de revestimento e não encontrou lascamento em três anos. Os autores concluíram que estudos clínicos de curto prazo sugerem que próteses fixas de zircônia podem servir como alternativa para próteses fixas com infraestrutura de metal para dentes anteriores e posteriores.

Em 2014, Agustín-Pandero et al.²¹ em uma revisão de literatura avaliaram a eficácia de zircônia utilizada como infraestrutura para próteses fixas dentais. Para tanto, foi realizada pesquisa no Pubmed, Scopus, Medline e Cochrane Library usando as palavras chaves “óxido de zircônia”, “zircônia”, “restaurações não metálicas”, “óxidos

cerâmicos”, “próteses fixas de zircônia”. Pesquisas in vivo e in vitro sobre próteses de zircônia foram incluídas na revisão. Os autores concluíram que a literatura mostra uma taxa de fratura alta (6-15%) para as próteses de zircônia com recobrimento de porcelanas vítreas em um período de 3 a 5 anos, o que leva a incerteza do material restaurador em longo prazo, os autores acreditam que essas fraturas estão ligadas a falhas entre a união da porcelana de cobertura com a zircônia.

Em 2014, Pereira et al.²² realizaram um estudo onde avaliaram os efeitos do desgaste na transformação de fases, morfologia superficial, resistência à flexão biaxial e módulo de Weibull da zircônia, para tanto realizando desgastes com discos diamantados (25 μm e 160 μm) e fresas (25 μm e 181 μm). Os grupos foram: sem tratamento, desgastados com fresas e desgastados com discos diamantados. Foi utilizada uma politriz para o desgaste com os discos, e para as fresas foi utilizado uma peça de mão e um contra ângulo. Os autores observaram diferenças morfológicas entre os dois tipos de desgastes. Independente da granulação, as fresas foram muito mais agressivas superficialmente que os discos. Para os desgastes com baixa granulação (25 μm) os valores foram estatisticamente semelhantes entre si e com resistência à flexão maior que o controle (918 MPa). Para desgastes com alta granulação (160 μm e 181 μm), o grupo desgastado com fresa apresentou valores de resistência maiores (1136 MPa) que o grupo com discos (728 MPa). Os grupos apresentaram módulo de Weibull semelhantes. Os autores destacam que do ponto de vista metodológico, os discos de diamante não deveriam ser empregados para simular a abrasão feita por fresas diamantadas, visto que as alterações micromorfológicas são diferentes, mesmo nas mesmas granulações.

Sonza et al.²³, em 2014, realizaram um estudo com o objetivo de avaliar o efeito do material de infraestrutura (IS) no comportamento de fratura de coroas protéticas. Para tanto as restaurações foram produzidas usando uma matriz de metal para simular o dente preparado. Quatro grupos foram avaliados: YZ-C, Y-TZP (In-ceram YZ vita) IS produzido por sistema CAD/CAM; IZ-C, In-Ceram Zirconia (Vita) IS produzida por sistema CAD/CAM; IZ-S, In-Ceram (Vita) IS produzida por

moldagem de arrasto; MC, IS de metal (controle). As IS foram recobertas por cerâmicas de cobertura e cimentadas com resina em matrizes reforçadas com fibra. As amostras foram então levadas a uma máquina de teste mecânico universal, onde passaram por compressão até falhar. Uma carga com angulação de 30° foi aplicada por um pistão esférico, e em um recipiente de água destilada a 37 °C. Então os espécimes passaram por microscopia eletrônica de varredura (MEV) para análise de superfície de fratura. Os dados foram analisados estaticamente por anova e Student-Newman-Keus ($\alpha=0,05$). Os autores encontraram diferença estatística entre os grupos ($\alpha=0,022$). MC mostrou a maior carga média de falhas e estatisticamente semelhante ao grupo YZ-C. Não houve diferença estatística entre os grupos YZ-C, IZ-C, IZ-S. MC e YZ-C não mostraram falhas catastróficas. IZ-C e IZ-S mostraram lascas e falhas catastróficas. O comportamento da fratura é semelhante ao relatado em casos clínicos. Os autores concluíram que o tipo de material da infraestrutura afeta os valores de fratura, e o modo de falhas em coroas protéticas, Y-TZP e coroas metalocerâmicas apresentaram valores médios semelhantes e comportamento favorável de falha do que os demais grupos.

Canneto et al.²⁴ em 2016, avaliaram os defeitos superficiais em cerâmicas produzidos após desgaste com disco diamantado (75 μm , 54 μm e 18 μm). Por meio de cálculos matemáticos estimaram a perda de resistência a flexão com base nas trincas. Para tanto, espécimes foram feitos com as seguintes cerâmicas 3Y-TZP (LavaTM), Al_2O_3 densa (In-Ceram AL), alumina infiltrada de vidro (In-Ceram Alumina) e alumina-zircônia infiltrada de vidro (In-Ceram Zircônia). Utilizou-se MEV para a observação dos defeitos e foi observado que o desgaste produziu defeitos superficiais em todos os grupos. O comprimento do maior defeito e as porcentagens de perda na resistência à flexão foram: 3Y-TZP (12,7 μm ; 12%), alumina densa (48,2 μm ; 49%), alumina infiltrada de vidro (62,4 μm ; 38%) e alumina-zircônia infiltrada de vidro (56,8 μm ; 34%). As maiores alterações foram obtidas com os discos de 75 μm , e para os desgastes de 18 μm não houve lascamento em nenhum grupo. Os autores observaram que após a sinterização deve-se evitar desgastes com

materiais com granulometria maior que 75 μm . E ressaltam que, para cerâmicas como alumina e a alumina infiltrada em vidro, deve-se evitar granulometria de 54 μm e superior, pois esses grupos sofreram danos e tiveram sua resistência afetada. Os autores concluíram que de uma forma geral deve-se realizar a remoção de danos utilizando diamantes sequencialmente mais finos, antes de realizar aplicação de cerâmicas de cobertura.

Em 2018, Alkharrat et al.⁸ estudaram os efeitos de apoios em próteses fixas e as condições de carga sobre a fratura e o lascamento de próteses cerâmicas de zircônia recoberta por dissilicato de lítio. Foram realizados dois grupos (n=16), onde se variavam os tipos de pilares (implante-implante; implante-dente) de próteses de três elementos utilizando a técnica de CAD/CAM, ambos os grupos foram submetidos a ciclos de envelhecimento e mastigação, seguido de teste de carga em um dispositivo universal até a fratura, metade de cada grupo submetido a carga central e axial no pântico e a outra metade a carga excêntrica e oblíqua em uma cúspide do pântico. Dentro das limitações deste estudo in vitro, os autores concluíram que próteses fixas de três elementos de zircônia, com implante-dente suportadas, podem resistir à oclusão de forças de 500-600 N na área posterior, independentemente da condição de carga. A resistência à fratura de próteses fixas implanto suportadas foi superior ao de próteses fixas com suporte implante-dente.

Em 2018, Wei e Gremillard²⁵ realizaram um estudo onde exploraram a influência dos métodos de tensões mecânicas residuais na cinética de envelhecimento de 3Y-TZP e 4Y-TZP. Os espécimes foram feitos por meio da mistura de pós de óxido de zircônia e óxido de ítrio nas devidas proporções, então passaram por moinho de bolas e ficaram em um dessecador por 24 h. Após a secagem foram prensados em barras (1,2 x 20 x 60 mm), passando por processo de sinterização em duas etapas, onde ficaram 550 °C por 5 h e em seguida 1430 °C por 5 h. As tensões residuais foram obtidas por meio de polimento e metade dos espécimes passaram por uma etapa adicional de recozimento (1250 °C por 2 h) para a preparação de amostras livres de tensões residuais. Todas as amostras foram submetidas a ensaios de flexão in situ em 3

pontos em atmosfera de vapor de água dentro de uma autoclave a 134 °C, permitindo que superfícies, com diferentes gradientes de estresse mecânico, fossem expostas ao envelhecimento hidrotérmico. A evolução da fração monoclinica com o tempo e o estresse foi analisada por meio da equação de Mehl-Avrami-Johnson. Os autores concluíram que, de uma forma geral, as tensões geradas por transformação e as tensões residuais foram maiores que as tensões aplicadas. O efeito das tensões aplicadas foi mensurável e foi observado uma aceleração do envelhecimento com o estresse aplicado (ambos tração e compressão). O efeito de tensões residuais também foi óbvio em amostras 4Y-TZP, onde o recozimento dessas amostras resultou em diminuição das tensões residuais e em um processo de envelhecimento mais lento.

3.2 Alumina Tenacificada por Zircônia (ZTA)

De Aza et al.¹⁴, em 2002, investigaram uma nova geração de nanocompósitos de alumina-zircônia com alta resistência a propagação de fraturas, a fim de melhorar a vida útil e a confiabilidade das próteses articulares de cerâmica. As biocerâmicas monofásicas, somente alumina e somente zircônia, são amplamente utilizadas como cabeças femorais nas substituições totais do quadril (THR) como alternativa aos dispositivos de metal. Infelizmente, a comunidade ortopédica relata falhas in vivo significativas com esses materiais. Como a zircônia e a alumina são biocompatíveis, uma cerâmica com os dois elementos juntos pode ser uma nova abordagem para implantes de quadril. Neste sentido, os autores avaliaram a confiabilidade de três biocerâmicas (alumina, zircônia e alumina tenacificada por zircônia com 10 vol% de zircônia-ZTA) por meio do comportamento de crescimento lento de fratura (patamar de fratura), dureza e tenacidade à fratura. Os espécimes de ZTA foram obtidos por meio do processo coloidal, que consiste em imergir o pó de alumina em uma suspensão estável de álcool absoluto (99,97%), seguido de adição de gota a gota de uma solução diluída de alcóxido de zircônio (2/3 vol% alcóxido de zircônia e 1/3 de álcool absoluto). Esta solução foi seca sob agitação magnética à 70 °C, seguida

de tratamento térmico a 850 °C por 2 h para remoção de qualquer composto orgânico. O pó passou por um moinho de bolas de alumina em uma suspensão de álcool por 1h, foi seco e peneirado, para ser prensado isostaticamente. Os compósitos finais foram sinterizados em ar, a 1550 °C por 2h e cortados em barras (2 x 20 x 40 mm). O patamar de fratura foi medido por meio da técnica de torção dupla (n=2 por grupo). Os resultados de dureza Vickers (n=10 por grupo) foram obtidos por meio de indentações realizadas com carga de 10 kN, e a confiabilidade dos materiais a partir dos dados dos testes mecânicos. Os resultados mostraram que o ZTA obteve o maior resultado para tenacidade ($K_{Ic} = 5,9 \text{ MPa.m}^{1/2}$) e também para o patamar de fratura ($K_{I0} = 4,0 \text{ MPa.m}^{1/2}$). Já para a dureza, a alumina obteve o melhor resultado (H=1600), no entanto o ZTA se aproximou desse resultado (H = 1530). Os resultados mostraram que o grupo ZTA obteve uma boa confiabilidade de fratura semelhante às cerâmicas de alumina, e propriedades mecânicas de ambas as cerâmicas, como a tenacidade à fratura da zircônia e a dureza da alumina. Os resultados desse artigo também mostraram como uma pequena quantidade de zircônia (10%) beneficia o material, trazendo além de sua propriedade de tenacificação, também um menor crescimento dos grãos de alumina.

Em 2007, Silva et al.²⁶, fizeram um estudo onde investigaram como diferentes tratamentos de superfície realizados para remover o excesso de vidro fundido influenciam na tenacidade à fratura de uma alumina tenacificada por zircônia (In-Ceram® Zirconia, ZTA). Discos (25 mm de diâmetro x 2,5 mm de espessura) de ZTA infiltrados com vidro (n=36) foram obtidos em duas etapas de sintetização; 1ª etapa a 1120 °C por 2 horas, com 6 horas de secagem a 120 °C e 2ª etapa sinterização por 1180 °C por 2 horas, com uma taxa de aquecimento de 8 °C por minuto. A infiltração de vidro foi realizada para densificação a 1140 °C por 4 horas a 8 °C/min e esfriados em temperatura ambiente. As amostras foram submetidas a três tratamentos de superfície: desgaste (grupo 1), jateamento (grupo 2) e desgaste + jateamento + recozimento (grupo 3). A tenacidade à fratura (K_{Ic}) foi avaliada por meio do teste de resistência à indentação em durômetro utilizando-se duas cargas (59 e 98 N). Foi

realizada também estatística Weibull para avaliar a confiabilidade das cerâmicas pós-tratamento, difração de raios X para investigar a metaestabilidade das partículas de zircônia tetragonal em todos os tratamentos propostos. O grupo 1 apresentou defeitos que diminuíram o K_{IC} e a confiabilidade, apresentando o menor valor. Por outro lado, o grupo 3 apresentou os maiores valores de tenacidade. O grupo 2 apresentou a maior confiabilidade, mas menor K_{IC} em comparação ao grupo 3. Quanto à análise dos resultados de DRX, o grupo 1 teve maior transformação de fase de $t \rightarrow m$, seguido pelo grupo 2. O grupo 3 houve recuperação da fase tetragonal perdida após o recebimento, sendo este o motivo que os autores acreditam ter influenciado na maior tenacidade à fratura deste grupo. Silva et al. concluíram que o desgaste e jateamento podem criar mecanismos de tenacificação no ZTA, a não ser que a superfície seja suficientemente rasa, visto que o acúmulo de estresse em regiões concentradas diminuirá a tenacificação. Viram ainda que o recebimento depois do desgaste e jateamento recuperou fase tetragonal da superfície.

Chevalier et al.¹², em 2009, investigaram as tendências em materiais para aplicações artroplásticas que envolviam o desenvolvimento de compósitos de alumina/zircônia, como uma alternativa aos implantes de alumina e implantes de zircônia. Os compósitos foram projetados tanto do ponto de vista químico quanto microestrutural para prevenir a degradação em meio ambiente e os eventos de fratura in vivo. O objetivo deste estudo foi avaliar a resistência à degradação de um compósito de alumina/zircônia (BioloX Delta) por meio de envelhecimentos em vapor de água com diferentes temperaturas (142 °C, 134 °C, 121 °C e 105 °C). Primeiro os autores determinaram experimentalmente um valor de energia de ativação para desencadear a transformação polimórfica de zircônia tetragonal em monoclinica ($t \rightarrow m$). Então, com base nesse valor experimental, foi fornecida uma previsão para a resistência em meio ambiente in vivo em longo prazo de próteses feitas com esse BioloX Delta. Neste material, o conteúdo de ítria nos grãos de zircônia é 1,3 mol% que é menor que o conteúdo usualmente necessário para a zircônia Y-TZP monolítica,

devido ao efeito estabilizante da matriz de alumina. Os autores destacaram a cinética de transformação de fases que ocorre quando se tem somente zircônia e quando se tem um compósito ZTA, demonstrando que a transformação $t \rightarrow m$ pode propagar-se em cadeia de um grão para o outro em função de sua proximidade, dando grande taxa de crescimento de grãos monoclinicos. Já no compósito de alumina-zircônia, como os grãos de zircônia estão envoltos em grãos de alumina, estes dificultam a propagação da transformação para o próximo grão de zircônia. Os autores provaram experimentalmente a possibilidade de adaptar a resistência ao meio ambiente de compósitos de alumina/zircônia por meio da otimização de suas composições químicas e provaram também o impacto que a transformação $t \rightarrow m$ exerce na integridade estrutural que obviamente varia dependendo do conteúdo de zircônia de cada produto. No caso do material desse estudo, os autores não observaram decréscimo da resistência, alteração na rugosidade e danos superficiais com os envelhecimentos testados.

Navarez-Rascon et al.²⁷, em 2009, realizaram um estudo sobre a influência da sinterização simples na dureza e na tenacidade à fratura de uma zircônia reforçada com alumina (ATZ) e de uma alumina tenacificada por zircônia (ZTA). Os compósitos foram produzidos por meio da mistura de pós de óxido de alumina de alta pureza, óxido de zircônio + 3% em mol de óxido de ítrio e óxido de magnésio. Foram realizadas amostras de alumina pura (Al_2O_3) e de zircônia com ítria (3Y-TZP), além das cerâmicas experimentais onde a porcentagem de alumina em volume variou de 10% a 90% misturados com 3Y-TZP. Todas as cerâmicas de alumina foram dopadas com 25 ppm de MgO para evitar o crescimento dos grãos. Foi realizada a prensagem uniaxial a 50 MPa das amostras, seguido de sinterização a 1250 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C por minuto, depois a 1500 °C, com taxa de 6 °C por minuto, mantido nessa temperatura por 2 horas. Os valores de dureza foram entre 9,5 GPa e 21,9 GPa. A presença de partículas de 3Y-TZP nos limites dos grãos de alumina dos compósitos ZTA sugerem que a zircônia tem também um efeito de evitar o crescimento dos grãos de alumina, resultando em melhores propriedades mecânicas que a alumina pura. Os

autores concluíram que os compósitos estudados tiveram melhor performance que a alumina pura e a zircônia pura ao se avaliar a microestrutura e as propriedades mecânicas, mostrando serem adequados para o uso em odontologia.

Pezzoti et al.¹⁷, em 2010, realizaram um estudo visando esclarecer em escala nanométrica os fatores que influenciam a resistência hidrotérmica à transformação polimórfica de compósitos de alumina/zircônia. Para tanto, amostras de Biolox Delta foram submetidas a vapor de autoclave a 121 °C, 2 bar de pressão, por um período entre 0 e 300 h. A distribuição topográfica dos espaços de oxigênio e da tensão da rede cristalina na superfície do compósito foi visualizada por espectroscopia de catodoluminescência e mapeada como em função do tempo de exposição em vapor de água. O monitoramento sistemático da atividade óptica das vacâncias de oxigênio, em ambas as fases de alumina e de zircônia, revelaram o efeito superficial do acúmulo de tensão na rede cristalina na cinética de transformação polimórfica. A partir dos dados, evidenciou-se um papel explícito na formação de vacâncias de oxigênio na superfície da matriz de alumina, um passo importante na complexa cascata de processos mecanoquímicos de eventos, que determinam a resistência em meio ambiente superior deste compósito. O artigo confirma o impacto da tensão sob a rede cristalina para a contribuição da estabilidade de degradação para biomateriais de alumina/zircônia. Os autores também sugerem que o dopante de Cr_2O_3 tem uma importante função na estabilidade térmica e, portanto, possibilita a otimização do material, não somente para a fase ZrO_2 , como também para a fase da matriz Al_2O_3 .

Maccauro et al.² (2011) em uma revisão de literatura avaliaram sobre a zircônia, a alumina e alumina tenacificada por zircônia (ZTA) como biomateriais na ortopedia e na odontologia. Os autores relataram que o ZTA é obtido por meio de uma matriz de alumina contendo 25 vol% de zircônia e é descrito como um material com boas propriedades mecânicas, com uma dureza maior que cerâmicas de zircônia e tenacidade a fratura maior que a alumina. Tais características são explicadas devido à alta densidade do material e mecanismos de

deflexão de fratura. Os autores enfatizam que são dois os principais mecanismos de deflexão de fratura, o primeiro são as placas de alumina no formato hexagonal que estão dispersas homoganeamente pela estrutura, e o segundo são grãos de zircônia espalhados pela matriz de alumina, que sofrem transformação polimórfica, aumentando de volume e evitando a propagação da fratura. Os autores concluíram que esses dois mecanismos de deflexão de fratura dão ao ZTA resistência e tenacidade à fratura, nunca vistos

Tang et al.²⁸, em 2011, investigaram a variação do conteúdo de 3Y-TZP na confiabilidade mecânica de compósitos de alumina tenacificada com zircônia (ZTA). Para tanto, espécimes de ZTA foram fabricados variando-se o conteúdo de zircônia de 0 a 30 vol%, compondo quatro grupos: ZTA 0, ZTA 10, ZTA 20 e ZTA 30. Os espécimes (3 X 4 X 40 mm e 16 mm X 1,6mm) foram obtidos por meio da mistura dos pós de alumina com o pó de 3-YTZP em moinho de bolas por 24 h com bolas de alumina e etanol. Em seguida foram prensados uniaxialmente nos respectivos formatos com 100 MPa e novamente prensados em prensa isostática com 150 MPa. A sinterização foi realizada a 1600 °C por 2 h em ar. Realizou-se a análise da microestrutura em microscópio eletrônico de varredura, suas densidades pelo método de Arquimedes e resistência mecânica por meio de testes de tenacidade à fratura pelo método do entalhe único e flexão biaxial em máquina de ensaios universal adotando-se 0,5 mm/min. Estatística Weibull foi aplicada aos dados para se analisar a confiabilidade dos materiais. O teste de degradação foi realizado em espécimes polidos e recozidos a 1220 °C por uma hora seguido de manutenção em autoclave por 36 horas. Análises por meio de difração de raios X foram realizadas nas amostras após o envelhecimento. A tenacidade à fratura e a resistência à flexão biaxial aumentou à medida que o conteúdo de 3Y-TZP aumentou. O módulo de Young diminuiu com o conteúdo de 3Y-TZP de acordo com a regra da mistura, enquanto a dureza mostrou a tendência contrária. O módulo Weibull mostrou que a confiabilidade do ZTA 20 ($m=7,8$) é maior que a do ZTA 0 ($m=6,78$). O estresse compressivo residual do aro desenvolvido no ZTA provavelmente explica o aprimoramento da resistência e da tenacidade

à fratura, bem como a maior tendência à deflexão da fratura. A excelente resistência a essa degradação pode ser explicada pelo aumento da força de restrição da zircônia embedida na matriz de alumina. Levando-se em consideração todas as análises deste estudo os autores concluíram que o grupo ZTA 20 apresentou mais vantagens frente aos outros grupos.

Azhar et al.²⁹, em 2012, avaliaram o efeito da variação da quantidade de óxido de cromo como dopante do ZTA nas propriedades mecânicas, microestrutura e performance de desgaste de ferramenta de usinagem de corte, feita deste material. Para tanto os autores misturaram pós de óxido de alumina (80% em massa), óxido de zircônia (20% em massa) e óxido de cromo (variando de 0 a 1% em massa) para a confecção de espécimes que foram uniaxialmente prensados e sinterizados a 1600 °C durante 4 horas, com uma taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. Foram realizados testes de dureza Vickers, tenacidade à fratura por indentação e densidade pelo método de Arquimedes, além das análises de imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura, análise da composição química por EDS e difratometria de raios X para averiguação das fases. De acordo com os dados de DRX, os autores observaram que com a presença de cromo foi possível obter um material sem presença de grãos monoclinicos de zircônia durante sua manufatura. Por meio da verificação da densidade notaram que quanto maior a quantidade de cromo menor a densidade do material e justificam esse resultado devido à vaporização do óxido de cromo que ocorre durante a sinterização. Foi observado que o cromo atua como um agente de crescimento dos grãos de alumina. O maior valor de dureza Vickers foi de 1683 HV para o grupo com adição de 0,6% de Cr₂O₃. O autores concluíram que entre as composições sugeridas nesse estudo a com melhor performance foi a de 0,6% de óxido de cromo, pois os grãos tiveram crescimento e ficaram com formato tipo placas o que resultou em um aumento na tenacidade a fratura de 4,41 MPa.m^{1/2} para 4,73 MPa.m^{1/2}.

Em 2013, Kern e Palmero³⁰ investigaram duas metodologias de preparo de ZTA. Na primeira abordagem, pó de alumínio extra-fino foi revestido com 5 vol%. de zircônia por um método químico úmido

compondo o grupo AZ5C. Na segunda abordagem, o mesmo material foi preparado por uma mistura intensiva e moagem juntamente com pó nanométrico de zircônia (grupo AZ5M). As amostras (42 mm X 22 mm) foram sinterizadas variando de 1350 a 1600 °C por pressão isostática a quente (60 MPa por 1 h) com taxa de aquecimento de 50 °C/min. A resistência mecânica, a microestrutura e a transformação de fases foram comparadas entre os grupos por meio da análise de dureza Vickers e tenacidade à fratura, imagens obtidas em MEV e análise por difração de raios X, respectivamente. A dureza Vickers do grupo AZ5C aumentou após a sinterização a 1400 °C, porém sempre obtiveram valores menores do que o grupo AZ5M. Contudo, a partir de 1450 °C o grupo AZ5M mostrou queda da dureza de 20 GPa para 18 GPa (1600 °C). Referente à tenacidade à fratura, o AZ5C sempre apresentou valores mais altos que o AZ5M (aproximadamente 0,2 MPa X raiz quadrada de m acima). Os autores observaram que a matriz de alumina estava sob tensão de compressão hidrostática residual de resfriamento, enquanto a zircônia estava sob tração. O AZ5C apresentou maior transformabilidade, zonas de transformação mais profundas, portanto maior tenacidade à fratura. Além disso, continha mais zircônia monoclinica, deixando a matriz sob tensão. O processo de fabricação em pó demonstrou afetar fortemente as propriedades da cerâmica ZTA, tendo grãos de alumina e zircônia menores, maior dureza e tenacidade, e menos zonas de transformação.

Em 2014, Fabbri et al.³¹, fizeram um estudo sobre a estabilidade em longo prazo de um compósito de alumina tenacificada por zircônia (ZTA). Foram realizados testes de envelhecimento acelerado em autoclave e em água quente em diferentes temperaturas. Foram confeccionados discos de ZTA por meio da mistura dos pós, prensados uniaxialmente a 60 MPa seguido de prensagem isostática (150 MPa) e sinterizados a 1550 °C em ar. Foi realizada análise de microestrutura por meio de microscopia de eletrônica de varredura, e a transformação de fases por análise de difração de raios X (DRX). A densidade foi determinada pelo método de Arquimedes. O envelhecimento foi realizado em autoclave em temperatura de 134 °C e em água quente a 90 °C. Os resultados de DRX mostraram que o conteúdo monoclinico foi

representado em função do tempo de exposição ao calor; 3000 h a 134 °C mostrou 90% de fase monoclinica de zircônia na superfície das amostras. A cinética de transformação foi estudada pelo modelo de nucleação e crescimento de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) e mostrou uma energia de ativação da transformação tetragonal para monoclinica de 99 kJ/mol observado no gráfico de Arrhenius da taxa de reação, valor de acordo com outras obras bibliográficas sobre compósitos Y-TZP e alumina-zircônia. Os autores concluíram que o compósito ZTA considerado neste trabalho apresentou uma excelente resistência à degradação, um processo cinético mais lento, já que o mesmo conteúdo monoclinico foi alcançado após um tempo muito maior do que em outros compósitos comerciais de alumina-zircônia e 3Y-TZP.

Kurtz et al.³², em 2014, fizeram uma revisão de literatura sobre o compósito ZTA, com o objetivo de fornecer uma visão geral atualizada de sua resistência quando usado nas artroplastias totais do quadril. Os autores mostraram nessa revisão que os compósitos de ZTA têm em sua composição uma matriz de alumina, chamada de primeira fase, que representa de 70 a 95% de seu volume. E uma segunda fase com zircônia que representa de 30 a 5% de seu volume, além do tamanho dos grãos, que no ZTA são menores quando comparados com a alumina pura e a zircônia, o que por si só melhora o desempenho mecânico. A junção desses dois componentes dá ao material ZTA uma alta tenacidade à fratura e resistência, com um pouco de redução do módulo elástico e dureza quando comparado com a alumina. Destacaram que uma das vantagens do ZTA, quando comparado com a zircônia, é o controle da transformação $t \rightarrow m$ graças à matriz de alumina, já que na zircônia, depois que um grão sofre transformação, o aumento de volume desse grão irá causar estresse nos grãos vizinhos, os que os torna propensos a se transformarem, propagando a transformação $t \rightarrow m$ pelo material. Os experimentos de envelhecimento foram os grandes responsáveis pelos avanços na compreensão do desempenho in vivo do ZTA mostrando uma degradação mais lenta em função da proteção dos grãos de zircônia pela matriz de alumina. Kurtz et al, destacaram também a utilização de dopantes como estabilizantes do ZTA, como por exemplo a ítria, que é

um estabilizante muito utilizado para a zircônia, e encontrada em menor quantidade no ZTA. É relatado na literatura que a alumina exerce um papel na estabilização dos grãos de zircônia, sendo possível diminuir a quantidade de ítria presente no ZTA. Outro dopante relatado é o óxido de crômio, que mostrou diminuir a degradação quando adicionado na matriz de alumina. Destacaram que no ZTA com co-dopante de ítria e óxido de crômio a degradação hidrotérmica é reduzida devido a interação entre crômio e zircônia diminuindo a difusão de oxigênio na zircônia. Contudo, os autores relataram que do ponto de vista clínico e de análise de recuperação, o histórico científico de ZTA na artroplastia do quadril permanece extremamente limitado.

Em 2016, Xia et al.³³, investigaram em uma pesquisa *in situ* os efeitos do crômio no ZTA, avaliando os efeitos do Cr_2O_3 derivado do precursor $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ na cerâmica de alumina tenacificada por zircônia (ZTA). O Cr_2O_3 como conteúdo do ZTA variou de 0 a 0,8% em massa. O Cr_2O_3 derivado de $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ forma sólidos com a Al_2O_3 e o ZrO_2 no ZTA, com mais eficiência do que se fosse adicionado Cr_2O_3 diretamente ao ZTA, prática esta mais frequentemente utilizada. O método sugerido de obtenção do ZTA com crômio por meio do precursor pode melhorar significativamente a densificação do ZTA e também obter compósitos quase totalmente densos por sinterização sem pressão a 1540°C por 2 h. O Cr_2O_3 adicionado diretamente no ZTA teve efeito limitado em sua densificação devido à sua baixa dissolução no material. O ZTA com 0,5% em peso de Cr_2O_3 derivado do $\text{Cr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ possuía microestrutura fina, dureza Vickers de cerca de 18,10 GPa e tenacidade à fratura de $4,67 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, cerca de 30% superior ao ZTA não dopado e ZTA com 0,5% em massa de Cr_2O_3 misturado diretamente ao pó. Os autores concluíram que a técnica proposta produziu um material sinterizado sem pressão com uma densidade alta (99,5%) e obteve resultados mecânicos melhores do que a cerâmica obtida pelo método mais frequente, e que um teor mais alto de Cr_2O_3 (0,8% ou mais) teria efeito adverso na densificação, devido à vaporização e condensação de espécimes contendo Cr durante sinterização sem pressão.

Em 2017, Rejab et al.³⁴, fizeram um estudo sobre os efeitos combinados das adições de CeO₂ e da técnica de sinterização com prensagem isostática a quente (conhecido como HIP) na dureza e na tenacidade à fratura da cerâmica ZTA. Os compósitos foram confeccionados variando-se o conteúdo de CeO₂ de 0 a 7% em massa, misturando-se os pós continuamente por 8h e depois secos em um forno a 90 °C por 24 h. O pó foi prensado hidraulicamente em uma matriz cilíndrica (∅ 13 mm) a 10 MPa para formar pastilhas, que foram sinterizadas com prensagem isostática a quente (1600 °C, 1 h, 150 MPa). Também foi realizada sinterização de amostras sem prensagem, com a intenção de se comparar o mesmo material frente às duas técnicas de queima. A análise da estrutura foi feita por difração de raios X (DRX) e da microestrutura superficial por microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo. Um microdurômetro foi utilizado para se calcular a dureza Vickers e a tenacidade à fratura (K_{IC}). Adição de CeO₂ à cerâmica ZTA levou à formação de uma fase secundária com grãos alongados (CeAl₁₁O₁₈) e quando adicionado com 5% em massa mostrou um material mais denso. Os materiais com maior porcentagem de CeO₂ (> 5%) apresentaram uma quantidade muito grande desses grãos alongados que deixaram a cerâmica mais porosa, o que afetou a dureza de Vickers e tenacidade à fratura. Os valores de tenacidade à fratura subiram de 6,66 MPa√m para o grupo sem CeO₂ (0%) para 8,92 MPa√m no grupo com 5%. As imagens da microestrutura mostraram que o HIP teve um papel significativo na remoção de poros em todos os grupos e que esses grupos tiveram melhores resultados que os espécimes que passaram por sinterização simples. O maior valor de dureza Vickers foi obtido pelo grupo com 5% de CeO₂, tanto para o espécime que passou pelo HIP (1838,3 HV) quanto para o que passou pela sinterização simples (1688 HV). Os autores concluíram que a técnica de prensagem isostática a quente (HIP) melhorou significativamente a dureza e a tenacidade da cerâmica ZTA- CeO₂, e que a formação dos grãos alongados ajuda na deflexão das trincas, melhorando assim as propriedades do material.

Gremillard e Tadier¹, em 2017, publicaram o capítulo "Materials of hard tissues applications: an overview." no livro "Advances in Ceramics

Biomaterials: materials, devices and challenges" onde discorrem minuciosamente sobre os biomateriais cerâmicos, começando pelo histórico do desenvolvimento das cerâmicas, suas características químicas, físicas e mecânicas, discutindo também sua interação biológica e os dispositivos como próteses que foram criadas com esses materiais para uso na área de saúde. Onde as primeiras cerâmicas foram usadas, para a substituição de dentes, e então mais tarde como próteses para osso. Pode-se destacar a detalhada descrição sobre o desenvolvimento da alumina e da zircônia e, por fim a alumina tenacificada por zircônia (ZTA), material usado principalmente para a área ortopédica para próteses de quadril e cabeça de fêmur.

Piconni¹⁵, em 2017, publicou o capítulo "Ceramics for joint replacement: Design and applications of commercial bearings" no livro "Advances in Ceramics Biomaterials: materials, devices and challenges". Onde detalha as características morfológicas e mecânicas de cerâmicas utilizadas comercialmente na área da saúde, dentre das cerâmicas discutidas está o ZTA. Segundo o autor o objetivo básico do ZTA é manter as qualidades mecânicas da alumina, como dureza e condutividade térmica, incorporando melhor tenacidade à fratura e resistência ao adicionar a zircônia. A maioria dos compósitos de ZTA tem presentes em sua composição uma proporção 80/20 de alumina e zircônia respectivamente, sendo este material o que está sendo mais utilizado em próteses de quadril comercializado pela empresa Ceramtec, com o BioloX Delta[®] representando 80% do mercado mundial para este tipo de prótese.

Kuntz e Krünger¹⁶, em 2018, fizeram um estudo onde foram produzidas variantes de alumina tenacificada por zircônia com uma composição comparável a um material comercial para avaliar o efeito dessa variação na dureza, na tenacidade à fratura, no módulo de Young e na resistência a arranhões. A quantidade de cromo em massa foi variada acima e abaixo do material de referência (0,00%; 0,16%; 0,33% e 0,50%). O modo de preparo desses materiais seguiu o modelo industrial com moagem úmida e prensagem uniaxial com 200 MPa (\varnothing 25 x 8 mm). Separadamente, as condições de sinterização foram alteradas

para criar diferenças de tamanho e densidade de grãos. Um grupo foi feito por sinterização simples (1400 – 1500 °C) e o outro por sinterização isostática a quente (1400 °C; 1200 bar). Foram realizadas 10 indentações para a medição de Dureza Vickers. O estudo demonstrou que o teor de crômio dentro da faixa de composição estudada não afeta as propriedades mecânicas, mas apenas a cor do produto final. A dureza pode ser aumentada via variações de sinterização que afetam o tamanho e a densidade dos grãos, no entanto, ao custo potencial da tenacidade à fratura. A partir dos resultados dos testes por indentação, observaram que a tenacidade à fratura talvez seja a propriedade dominante do desempenho do material, quando usado como componentes de implantes de articulações em condições adversas de desgaste. A alta dureza relativa da cerâmica à base de alumina é uma das vantagens quando comparada com os componentes não cerâmicos.

Em 2018, Singh et al.³⁵ realizaram um estudo sobre o efeito do óxido de magnésio como dopante em um ZTA para uso como ferramenta de usinagem. Para tanto, pós de óxido de alumina (90% em volume), de zircônia estabilizada com 3% de ítria (10% volume) e óxido de magnésio (0 a 1%) passaram por moinho de bolas por 12 horas, sendo posteriormente secos em um forno a 200 °C por 24 horas, prensados uniaxialmente em espécimes quadrados (16 x 16 x 6 mm), e calcinados a 800 °C durante 180 minutos com taxa de aquecimento de 6°C/min e em seguida, sinterizados a 1600 °C por 1 hora, em uma taxa de aquecimento de 10 °C/min. A composição química dos espécimes foi analisada por meio de difratometria de raios X (DRX), a dureza Vickers por meio de durômetro, a tenacidade à fratura por meio da técnica de indentação Vickers e a resistência à flexão a 3 pontos utilizando-se uma máquina de teste universal (Tenius Olsen). Por meio de DRX foi possível observar que conforme a quantidade de MgO aumentava (0,2 – 0,6%) a quantidade de fase monoclinica da zircônia diminuía e a quantidade de fase tetragonal da zircônia aumentava. A melhor performance mecânica foi para o grupo com 0,6% de MgO com a dureza Vickers de 17,04 MPa, tenacidade à fratura de 5,09 MPa.m^{1/2} e resistência à flexão de 502 MPa. Os autores destacaram que o magnésio realiza a função de controle de

crescimento dos grãos de alumina, ajuda na densificação do material e que as propriedades mecânicas de um ZTA estão ligadas à morfologia das partículas de zircônia, seu tamanho e localização na matriz de alumina. Os autores concluíram que o material apresentado pode ser utilizado para usinagem de materiais, utilizando de média a alta velocidade.

Em 2019, Carneiro et al.³⁶, realizaram um estudo onde validaram uma metodologia para reconstruir digitalmente microestruturas tridimensionais. Para isso a microestrutura foi recriada por meio do software livre Neper baseado em uma cerâmica bifásica comercial. A análise de elementos finitos no Ansys foi implementada para calcular o valor elástico efetivo das microestruturas simuladas. Os materiais utilizados nesse estudo foram a alumina tenacificada por zircônia (ZTA), densa e de grãos finos, com variação de 5% a 40% em volume de zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) em sua matriz. Primeiramente, foram analisados os efeitos do tamanho do volume representativo dos elementos (RVEs) e as características das formas do grão. Em seguida, foi verificada a conformidade com a condição isotrópica. Foi encontrada concordância entre os valores numéricos e experimentais do módulo elástico nos materiais ZTA utilizados. Para os materiais em que a fração de zircônia foi superior a 10% em volume houve a formação de microestruturas bi-contínuas, o que faz com que as propriedades elásticas se desviem do limite de Voigt, devido ao aumento do número de contatos entre os grãos de zircônia. Os autores concluíram que o software Neper é uma alternativa adequada para a criação de modelos 3D de microestrutura para cerâmicas bifásicas, e que é possível prever o comportamento mecânico desses materiais por meio de alta frações com um modelo numérico representativo.

Ainda no ano de 2019, Maiti et al.³⁷, relataram as primeiras observações sobre o início de eventos plásticos em nanoescala em cerâmicas de ZTA. Foram estudadas as propriedades nanomecânicas, bem como a resistência intrínseca de deformação da cerâmica ZTA em função de cargas baixas, ou seja, de 10 a 1000 mN. Para tanto, discos

(\varnothing 20 x 2 mm) de ZTA com 20% em volume de zircônia foram confeccionados e sinterizados a 1600 °C por 2 h. A densidade dos espécimes foi avaliada pelo princípio de Arquimedes. Os mecanismos detalhados sobre a gênese dos eventos chamados de "micro pop-in" caracterizam a iniciação da plasticidade em nanoescala dessa cerâmica. Estes eventos foram observados durante a aplicação de carga da nanoindentação dessa cerâmica, que é quando o evento de nanoplasticidade se inicia. Essa deformação acontece dentro da cavidade da nanoindentação e assim a microfratura se inicia. Esses resultados, juntamente com evidências baseadas na microscopia de veredura de emissão de campo eletrônico (FESEM) confirmam que as contribuições combinadas do máximo tensão de cisalhamento gerada sob o nanoindentador. Os autores concluíram que os eventos nanoplásticos são ligados diretamente com a ocorrência simultânea de nucleação por deslocamento e microfraturas.

Norfauzi et al.³⁸, no mesmo ano, desenvolveram uma ferramenta de corte de alumina tenacificada por zircônia (ZTA) com adição de cromo. O processo utilizado para o seu desenvolvimento foi o seguinte: os pós de alumina (Al_2O_3), zircônia (ZrO_2) e cromo (Cr_2O_3) foram processados em um moinho de bolas, compactados sob uma prensa isostática fria (CIP) e sinterizados a uma temperatura constante de 1400 °C com 9 h. Em um estudo inicial, investigaram o efeito do polietileno glicol (PEG, 0,6% em peso) como ligante na prensagem e na dureza nas misturas de Al_2O_3 - ZrO_2 . A composição percentual entre Al_2O_3 e ZrO_2 foi variada para se escolher a melhor, baseada nos mais altos desempenhos mecânicos e na análise de densidade e porosidade. A ferramenta de corte que possuía a maior dureza e resistência à flexão foi selecionada (Al_2O_3 - ZrO_2 com 0,6% em peso de Cr_2O_3) para os ensaios de usinagem, no qual se adotou velocidade de corte de 200 a 350 m/min, constante avanço (0,15 mm por rotação) e profundidade de corte (0,5 mm). Os resultados mostraram que a adição de PEG, uma pressão CIP a 300 MPa por 60 s de tempo de permanência resultaram em uma dureza máxima e resistência à flexão de 71,03 HRc e 856,02 MPa, respectivamente. A ferramenta de corte fabricada foi capaz de atingir uma vida útil de

ferramenta de 225 segundos ao usinar o AISI 1045 a uma baixa velocidade de corte (200 m/min) e taxa de avanço maior que 0,15 mm por rotação.

Tschirpke et al.³⁹, em 2019, investigaram se a sinterização em duas etapas é viável para a sinterização da cerâmica de ZTA. Para isso, os autores utilizaram amostras verdes de ZTA (75% de alumina em massa e 25% de zircônia com ítria) que foram prensadas uniaxialmente a 200 MPa e divididas em dois grupos: sinterizadas por prensagem isostática a quente (HIP) (1380 °C, 2 h, 250 MPa) e sinterizadas em duas etapas (1450 °C seguido por 1350 °C, 12 h). O tamanho dos grãos foi analisado pelo método de sedimentação, também foi feita a análise por micrografia FE-SEM e difração de raios X; a densidade foi analisada pelo método de Arquimedes. Para o teste de envelhecimento foi realizado tratamento hidrotérmico nas amostras utilizando uma autoclave (134 °C, 2 bar). Foi detectado que a sinterização em duas etapas é adequada para produzir ZTA densa e que, em comparação com as cerâmicas pelo método HIP, são semelhantes quanto à resistência hidrotérmica ao envelhecimento após 200 h, assim como quanto aos tamanhos de grãos (pequenos), uma vez que tanto a sinterização em duas etapas quanto o HIP são adequadas para obtenção desses grãos, abrindo a possibilidade de se usar esse processo de fabricação de biomateriais.

No mesmo ano, 2019, Mussavi e Ghatee⁴⁰ testaram um novo método para produzir filmes de ZTA, neste estudo, produziram um filme fino composto de alumina-zircônia preparado por uma combinação de métodos de fundição em fita aquosa e impregnação de solução foi usado para melhorar o comportamento de sinterização e as propriedades mecânicas. No início, a zircônia estabilizada com ítria a 3% em mol foi preparada usando moldagem em fita aquosa, seguido de impregnação com alumínio solução de nitrato. Em seguida, o comportamento reológico foi estudado. A microestrutura e o conteúdo das fases das amostras foram estudados por MEV e DRX. Microdureza, nanodureza, módulo de Young e tenacidade à fratura foram medidas pela microdurômetro. Verificou-se que compostos de ZTA com distribuição homogênea de fases e alta densidade podem ser obtidas pelo método de impregnação

da solução. As propriedades mecânicas de filmes finos compostos preparadas pelo método de impregnação por solução foram melhoradas em comparação com as do compósito preparado por moldagem em fita de mistura de alumina e pós 3YSZ. Os resultados mecânicos para esse grupo foi 14,9 GPa para microdureza, 7,2 MPa.m^{1/2} para tenacidade a fratura, 14,3 GPa para nanodureza e 326 GPa para o módulo de Young. Devido ao eficaz e adequado distribuição de fases, composto ZTA preparado por solução impregnação tem uma dureza comparável à alumina densa pura e uma tenacidade comparável à 3YSZ.

Em 2020, Jalkh et al.⁴¹ realizaram um estudo no qual o objetivo foi sintetizar um compósito de alumina tenacificada com zircônia (ZTA), na proporção de 85% de alumina e 15% de zircônia, caracterizar suas propriedades ópticas e mecânicas antes e após o envelhecimento artificial, para ser comparado com uma zircônia dental convencional (Y-TZP). Para tanto após as sínteses, os pós ZTA e Y-TZP foram prensados uniaxial e isostaticamente. Amostras verde foram sinterizadas e polidas para obter 80 amostras em forma de disco por grupo (12 x 1 mm). O conteúdo cristalino e a microestrutura foram caracterizados por difração de raios X (DRX) e microscópio eletrônico de varredura (MEV). As propriedades ópticas foram determinadas pelo cálculo da razão de contraste (CR) e do parâmetro de translucidez (TP) usando dados de refração. As propriedades mecânicas foram avaliadas pela dureza de Vickers, tenacidade à fratura e teste de resistência à flexão biaxial (BFS). Todas as análises foram realizadas antes e após o envelhecimento artificial (20 h, 134 °C, 0,22 MPa). Parâmetros ópticos e diferenças de microdureza foram avaliados através da análise de variância de medidas repetidas (p <0,05). Os dados do BFS foram analisados usando a estatística Weibull (IC 95%). A síntese do compósito ZTA experimental foi bem-sucedida, com 98% de densidade teórica, como mostra as imagens MEV. Os padrões de DRX revelaram fases cristalinas típicas de zircônia e alumina. Os parâmetros das propriedades ópticas do ZTA não mostraram efeito do envelhecimento, com altos valores de CR e baixos TP indicando uma alta capacidade de mascaramento. O Y-TZP apresentou menor capacidade de

mascamamento e o envelhecimento afetou significativamente suas propriedades ópticas. A dureza Vickers do ZTA, a tenacidade à fratura e os parâmetros Weibull, incluindo o estresse característico e o módulo Weibull, não foram influenciados pelo envelhecimento, enquanto o Y-TZP apresentou uma diminuição significativa no estresse característico e aumento na tenacidade à fratura após o envelhecimento. A probabilidade de sobrevivência do ZTA para carga 300 e 500 MPa foi estimada em ~99%, validando seu uso em próteses fixas posteriores fixas (FDP) de 3 unidades, e não diferente do Y-TZP convencional. Na carga de alto estresse (800 MPa), observou-se uma diminuição significativa na probabilidade de sobrevivência para Y-TZP envelhecida (84%) e para ZTA (73%) e ZTA envelhecido (82%). Os autores concluíram que o compósito ZTA apresentou uma microestrutura densa, com preservação do conteúdo cristalino, propriedades ópticas e mecânicas após o envelhecimento artificial, o que mostra esse material como uma possível opção como infraestrutura para próteses odontol.

4 MATERIAL E MÉTODO

4.1 Delineamento Experimental

Este estudo foi um ensaio experimental laboratorial composto por três grupos: zircônia tetragonal policristalina parcialmente estabilizada com 3% de ítria (Ice Zirkon Transluzent, Zirkonzhan GMBH, Gais, Bolzano, Itália) que compôs o grupo controle (3Y-TZP), cerâmica de alumina tenacificada com zircônia dopada com cromo (ZTACr) e cerâmica de alumina tenacificada por zircônia dopada com magnésio (ZTAMg).

Após a preparação dos materiais foi realizada resistência à flexão biaxial como teste mecânico, e imagens em microscópio eletrônico de varredura (MEV) para caracterização superficial das cerâmicas.

Para os resultados de resistência à flexão foi realizado teste de normalidade Shapiro-Wilk. Como os dados passaram neste teste, foi realizado ANOVA um fator, adotando-se $\alpha=0,05$. Também análise estatística de Weibull, para a teste de confiabilidade da fratura dos grupos e probabilidade de falha. Os resultados de MEV foram analisados de forma descritiva.

4.2 Confeção dos Corpos de Prova

4.2.1 Grupo 3Y-TZP, zircônia policristalina tetragonal parcialmente estabilizada por óxido de ítrio

Quinze espécimes de 3Y-TZP (Ice Zirkon Transluzent) foram obtidos a partir de sobras de cacos de blocos pré-sinterizados comercial. Os cacos foram moídos manualmente e, em seguida, moídos por moinho de bolas (Solab, Piracicaba, SP, Brasil) em frascos plásticos com esferas de zircônia com diâmetro de 5 mm, razão de massa de esfera/pó de 1:5, rotação de 90 rpm com 500 mL de solução com álcool isopropílico (PA,

Synth, Brasil), formando suspensões com 33% em massa, para deixar o pó com partículas pequenas.

Foi adicionado PVB (Polivinil-Butiral; Butivar; Sigma-Aldrich Estados Unidos) à cerâmica em pó, que é um ligante responsável pela resistência para peça. O álcool foi totalmente evaporado do pó em estufa Orion (Fanen, Modelo Orion 502, São Paulo, SP, Brasil) a 60 °C por 12h, sem agitação. O pó obtido foi desaglomerado em almofariz Chiarotti (Chiarotti, Mauá, SP, Brasil), passado em peneira de malha 100 mesh, e conformado como discos de 1,6 x 15 mm por prensagem uniaxial com 113 MPa. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente a 1100 °C por 3 horas em forno Infire HTC Speed (Sirona Dental Systems GmbH, Bensheim, Alemanha).

Foi realizado acabamento com pontas de silicone (Exa-cerapol, Edenta, Labordental, Hauptstrasse, Suíça) para remoção de irregularidades, seguido de polimento manual com lixas de carbetto de silício #1200, #1500 e #2000 (401Q, 3M ESPE, Sumaré, SP, Brasil) por aproximadamente 1 minuto cada em movimento simulando o infinito.

Os espécimes foram mensurados com um paquímetro digital (500-144B, Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil) para averiguação das dimensões aceitando-se no máximo 0,01 mm de variação. Em seguida, foi feito o tratamento térmico feito em forno Infire HTC Speed, com a seguinte programação: temperatura ambiente até 800 °C com taxa de 2 °C/minuto. Depois até 1500 °C, com taxa de aquecimento de 5 °C/minuto, permanecendo nesse patamar de 3 horas e, finalmente, refrigeração até temperatura ambiente com taxa de 10 °C por minuto, espécimes ficando com as dimensões finais de 1,2 x 12,3 mm

4.2.2 Grupos experimentais de alumina tenacificada por zircônia dopadas com magnésio e crômio

Ambos os grupos ZTA foram preparados da mesma forma e descritos a seguir, sendo os reagentes a diferença entre eles (Tabela 1),

compondo os grupos ZTAMg e ZTACr. Foi calculado a quantidade necessária para a estabilização da zircônia por óxido de ítrio (Sigma, Aldrich, EUA) e esse foi adicionado ao óxido de zircônio. Os reagentes foram calculados por cálculo estequiométrico, e pesados em uma balança de precisão, então foram misturados em moinho de bolas (Solab, Piracicaba, SP, Brasil) com 500 mL de solução com álcool isopropílico, formando suspensões com 33% em massa, sendo posteriormente adicionado PVB. Essa solução foi separada das bolas de zircônia e colocado em uma estufa, sem agitação, a 60°C por 12h para que o álcool seja totalmente evaporado. O pó foi desaglomerado em almofariz, passado em peneira de malha 100 mesh e conformado por prensagem uniaxial de 113 MPa em discos de 1,6 x 15 mm. Em seguida, as amostras foram tratadas termicamente a 1100 °C por 3 horas em forno Infire HTC Speed.

Foi realizado acabamento e polimento como descrito no grupo controle. Os espécimes foram mensurados com um paquímetro digital 500-144B para averiguação das dimensões assim como descrito no grupo controle, e tratados termicamente no forno Infire HTC Speed da mesma forma que o grupo 3Y-TZP, os espécimes ficando com as dimensões finais de 1,2 x 12,3 mm

Tabela 1 - Porcentagem dos reagentes, em massa, da cerâmica ZTA de acordo com seu grupo

Elemento	Fabricantes	ZTACr	ZTAMg
Óxido de Alumínio	A1000SG, Almatis, Alemanha,	76,00	76,00
Óxido de Zircônio	TOSOH, Japão	22,60	22,60
Óxido de Magnésio	Magnesita S.A, MG, Brasil	-	0,70
Óxido de Crômio	Sigma, Aldrich, EUA	0,70	-
Óxido de estrôncio	Sigma, Aldrich, EUA	0,70	0,70

Fonte: Elaboração própria.

4.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

As amostras foram previamente limpas em ultrassom com álcool isopropílico por 5 minutos e mantidas em dissecador 24 horas antes da metalização. Estas receberam recobrimento com carbono e foram analisadas em microscópio eletrônico da varredura com canhão de emissão de campo (Jeol JSM-7500F, Akishima, Tóquio, Japão) com software de operação PC-SEM v 2.1,0,3, equipado com detectores de elétrons secundários, retroespalhados.

4.4 Análise Química por Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Adicionalmente às imagens obtidas em MEV-FEG e no mesmo aparelho, foi realizada a espectroscopia por energia dispersiva de raios X (EDS) para determinação semi-quantitativa dos elementos

4.5 Resistência à Flexão Biaxial

A resistência a flexão biaxial foi determinada pelo método do pistão sobre três esferas, de acordo com a norma ISO 6872, em uma máquina universal de ensaios (Modelo EMIC DL 2000; Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda, São José dos Pinhais, Brasil) equipada com uma célula de carga de 2kN e com velocidade de descida de 0,5 mm/min. Os espécimes foram posicionados sobre as esferas (2,5 mm de diâmetro, 120° graus entre cada esfera, formando um círculo de 10 mm de diâmetro) e a carga foi aplicada perpendicularmente no centro do pistão com diâmetro de 1,4 mm. Antes de cada medida as espécimes foram medidas com paquímetro digital com precisão de 0,01 mm. A resistência a flexão biaxial em MPa, é calculada com as equações 1, 2 e 3 abaixo:

$$\sigma = -0,2387 P \frac{(X-Y)}{b^2} \quad (1)$$

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

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2\right] \quad (3)$$

Onde: σ é a resistência a flexão biaxial, P é a carga aplicada em Newtons (N); b é a espessura do espécime em milímetros (mm), ν é o coeficiente de Poisson (0,25), r_1 é o raio do suporte (5 mm), r_2 é o raio do pistão (0,7 mm) e r_3 é o raio do espécime.

4.6 Módulo de Weibull e Probabilidade de Falha

A confiabilidade dos materiais foi calculada por meio da determinação do módulo de Weibull (m) utilizando-se a equação (4), cuja inclinação da reta fornece o valor de m .

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1 - P_f} \right) \right] = m \ln \sigma - m \ln \sigma_{\theta} \quad (4)$$

Também foi calculada a probabilidade de falha por meio da equação (5) de Weibull.

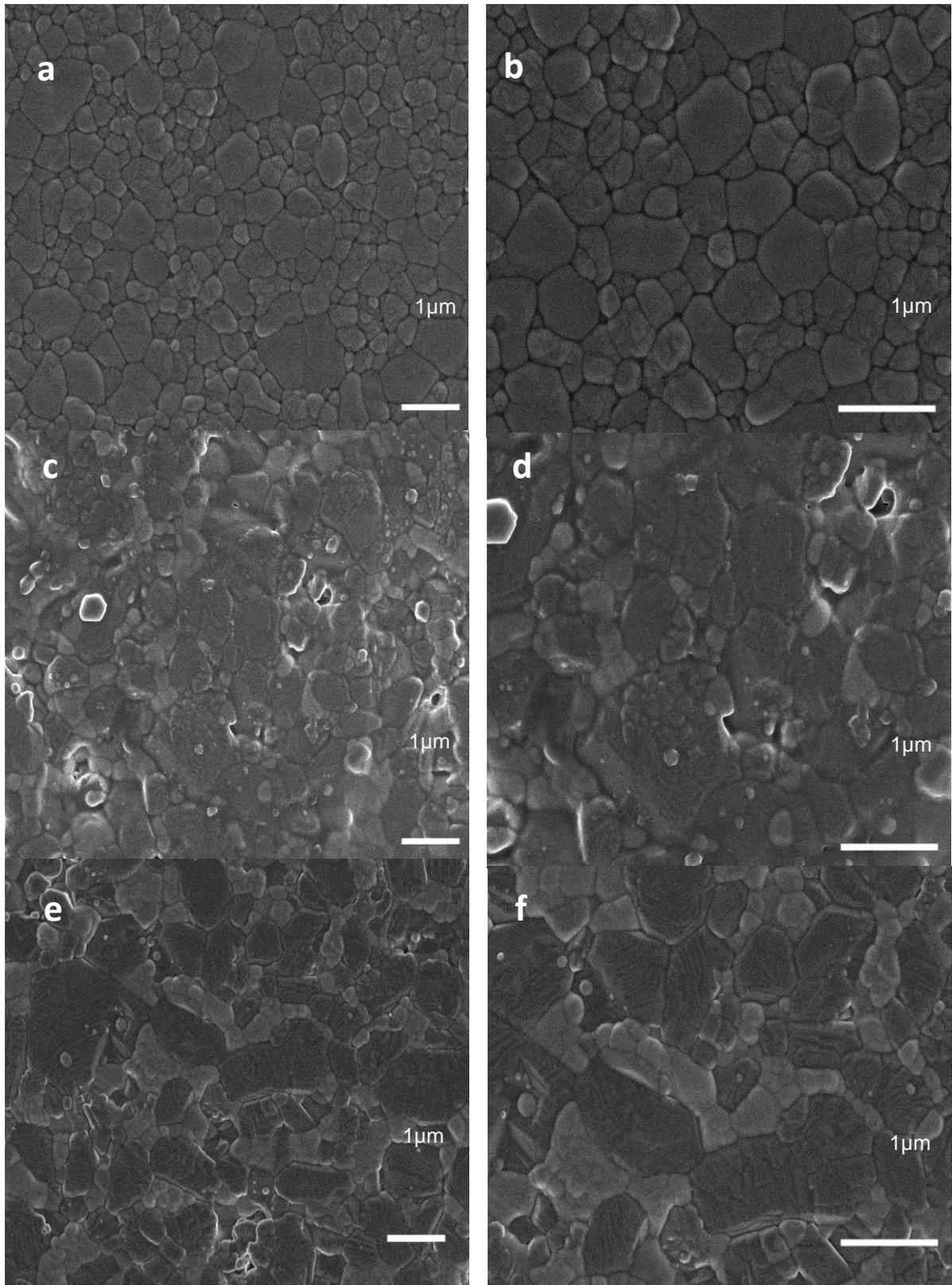
$$P_f = 1 - \exp \left(- \left(\frac{\sigma}{\sigma_{\theta}} \right)^m \right) \quad (5)$$

5 RESULTADO

5.1 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV-FEG)

A Figura 1 mostra a microestrutura da superfície dos materiais obtida por meio de MEV-FEG. As barras representam 1 μm . As Figuras 1a e 1b mostram o grupo 3Y-TZP com tamanhos de grãos irregulares. As Figuras 1c e 1d representam o grupo ZTACr, onde notam-se grãos de alumina (mais escuros) também irregulares em tamanho e morfologia. Na região do contorno dos grãos, há a presença de grãos de zircônia (mais claros) de tamanhos menores, sendo possível observar a presença de poros em sua superfície. As Figuras 1e e 1f mostram o grupo ZTAMg com grãos de alumina e zircônia, assim como no grupo ZTACr, porém com um padrão de distribuição mais homogêneo dos grãos de zircônia ao longo do contorno dos grãos de alumina, com menor volume de poros.

Figura 1- Imagens obtidas em microscópio eletrônico de varredura da superfície dos grupos 3Y-TZP (a e b), ZTACr (c e d) e ZTAMg (e e f).



Magnitudes adotadas representadas pelas barras nas imagens (1µm).

Fonte: Arquivo pessoal do autor

5.2 Análise Química por Espectroscopia de Energia Dispersiva de Raios X (EDS)

Por meio de EDS, realizou-se a análise química dos materiais que estão representados nos gráficos 1, 2 e 3, mostrando que não houve contaminação nos materiais, e que o ZTACr e o ZTAMg apresentam a mesma base química.

Gráfico 1 - EDS do grupo 3Y-TZP

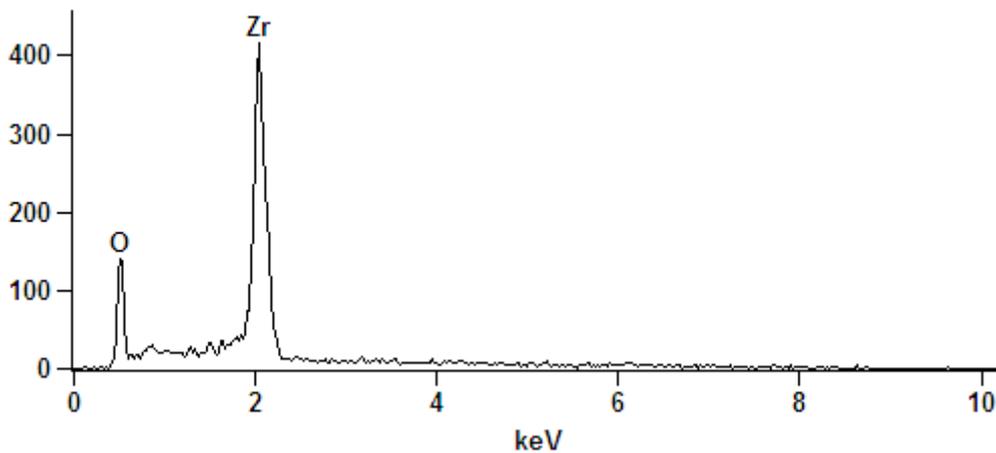
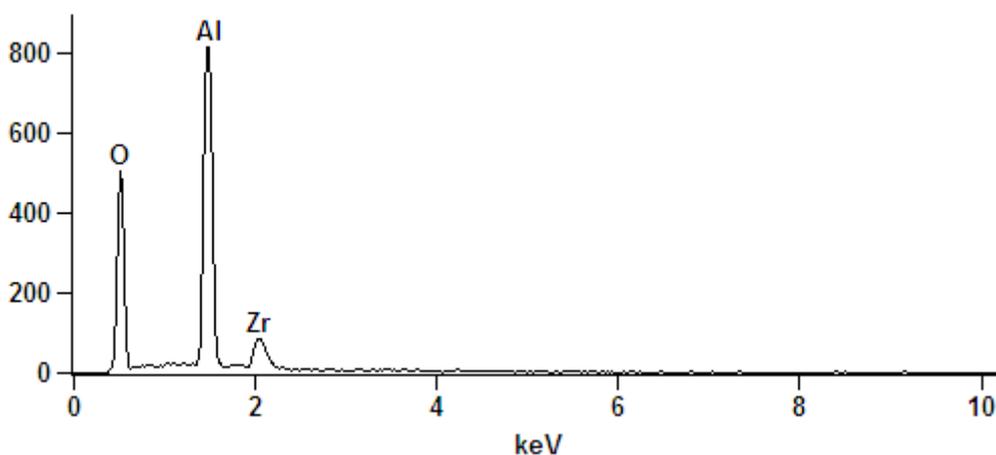
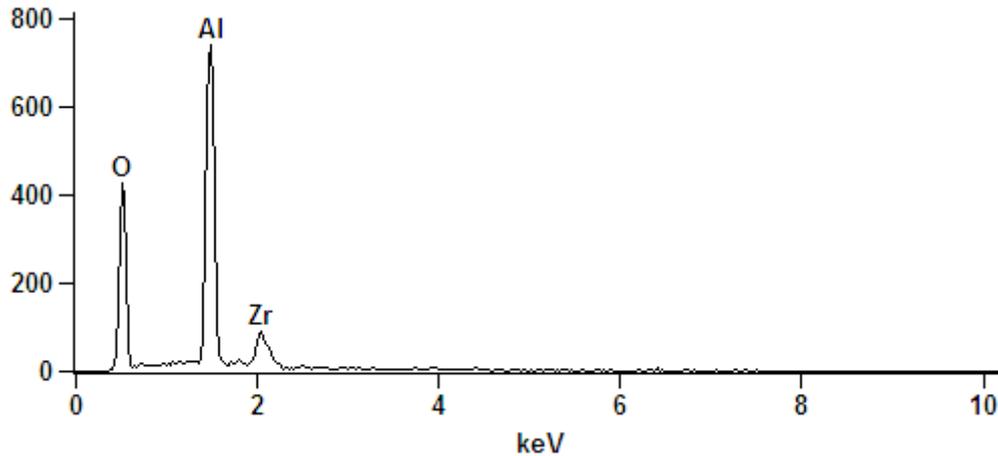


Gráfico 2 - EDS do grupo ZTACr



Fonte: Elaboração própria.

Gráfico 3 - EDS do grupo ZTAMg

Fonte; Elaboração própria

5.3 Resistência à Flexão Biaxial

A Tabela 2 mostra os resultados da resistência à flexão biaxial das cerâmicas testadas.

Tabela 2 - Valores de resistência à flexão (em MPa) de acordo com os grupos experimentais.

Grupos	RF
3Y-TZP	649,28 ± 121,6 ^a
ZTACr	545,76 ± 117,5 ^b
ZTAMg	915,5 ± 257,7 ^c

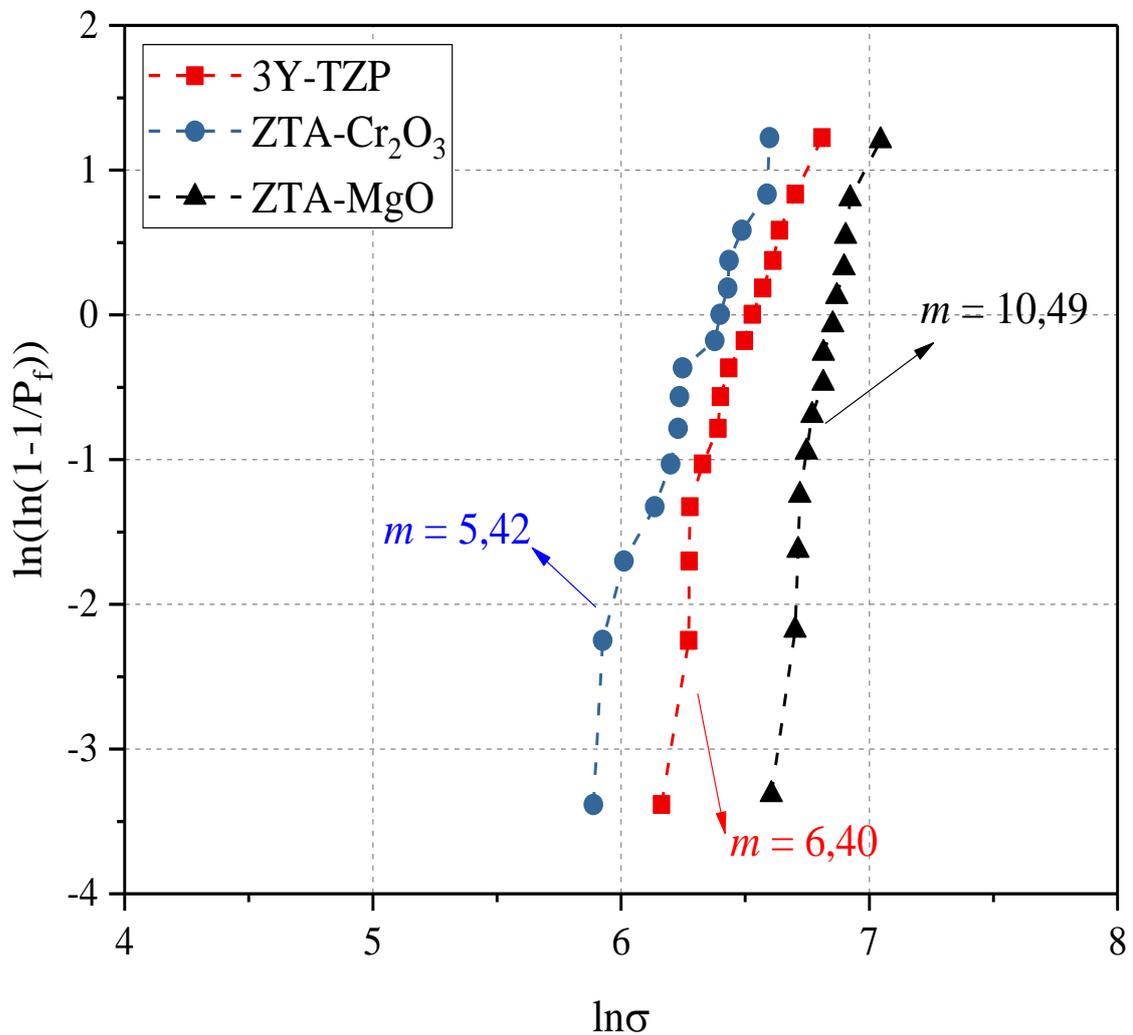
Foi realizada estatística Anova um fator, com resultado de $p < 0,0001$ o que indica diferença entre os grupos.

Fonte: Elaboração própria

5.4 Módulo de Weibull e Probabilidade de Falha

O gráfico 4 mostra a confiabilidade de fratura fornecida pelo módulo de Weibull dos materiais testados.

Gráfico 4 - Confiabilidade de Weibull dos grupos 3Y-TZP, ZTACr e ZTAMg.

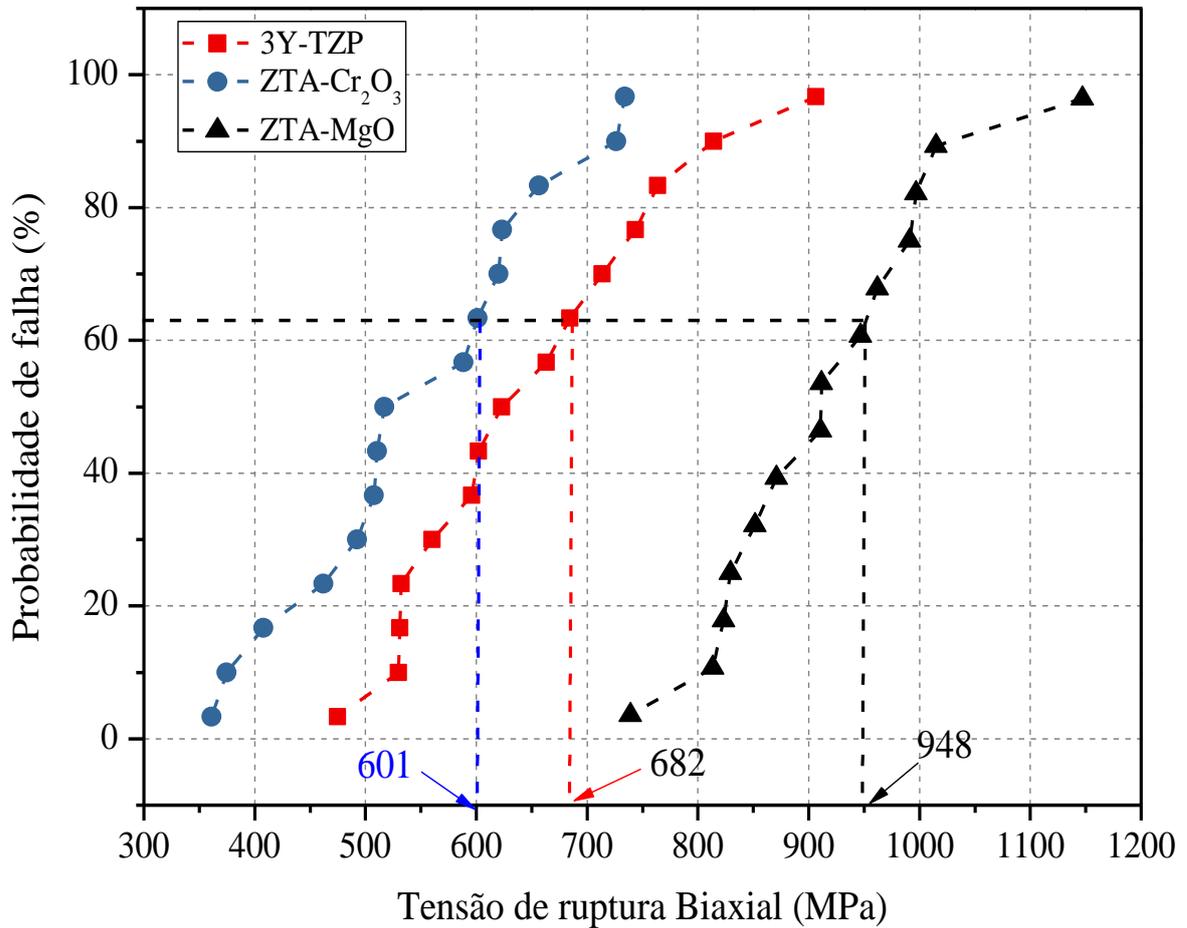


Fonte: Elaboração própria

O gráfico 4 mostra a confiabilidade, que é a variabilidade dos ensaios mecânicos. Por tanto quanto menor a dispersão dos resultados da tensão de ruptura biaxial, maior é a confiabilidade do material. O

material que apresentou maior módulo de Weibull foi ZTAMg, com $m=10,49$ superior aos demais grupos.

Gráfico 5 - Probabilidade de falha dos grupos 3Y-TZP, ZTACr e ZTAMg.



Fonte: Elaboração própria

O Gráfico 5 mostra as diferenças de tensão de ruptura biaxial para uma probabilidade de falha de 63,2%, conforme estabelecido por Weibull; o ZTAMg apresentou maior resistência mecânica que os demais grupos e maior probabilidade de sobrevivência nas mesmas condições de trabalho.

6 DISCUSSÃO

A odontologia tem se beneficiado do desenvolvimento de materiais cerâmicos desde o século 18, quando as primeiras coroas dentárias com esse material foram feitas¹. A partir do século 20, a área da saúde pôde se beneficiar ainda mais com os avanços na área química, referente à síntese de cerâmicas mais puras e com menores tamanhos médios de partículas, obtendo-se materiais com melhores propriedades mecânicas (tensão de ruptura em flexão e compressão e tenacidade à fratura), capazes de substituir os metais pelas cerâmicas¹.

Dentre os materiais indicados para substituição de infraestruturas metálicas está a alumina que possui resistência à flexão de aproximadamente 550 MPa e dureza de 2200 HV^{20,28}. Porém, suas propriedades mecânicas não são capazes de suprir todas as necessidades das próteses odontológicas, como próteses de três elementos ou mais⁴², e com o desenvolvimento de cerâmicas que apresentavam melhores qualidades mecânicas e estéticas a alumina foi perdendo mercado^{1,15}. A zircônia, devido ao seu mecanismo de tenacificação é capaz de obter valores mecânicos considerados superiores quando comparados às outras cerâmicas odontológicas, sendo possível sua utilização como infraestruturas de próteses odontológicas posteriores com mais de três elementos, as quais necessitam no mínimo 800 MPa de resistência à flexão⁴².

A literatura relata que um defeito significativo da zircônia é a sua degradação em umidade, que é a transformação em sua superfície de fase cristalina tetragonal para fase cristalina monoclinica, gerando um progressivo comprometimento da integridade do material^{4,12,17}. Esse processo ainda pode ser acelerado quando em conjunto de desgastes feitos nas próteses odontológicas para ajustes^{4,7,11}. O compósito ZTA é capaz de diminuir esse processo de forma eficiente, graças a matriz de alumina que envolve os grãos de zircônia, evitando que essa sequência de transformação ocorra^{12,17}.

Kurtz et al.³² (2014) relataram que a degradação dos grãos de zircônia do ZTA ocorre mais lentamente quando exposto ao vapor, e que

a espessura de transformação $t \rightarrow m$ na superfície do ZTA é aproximadamente metade de uma cerâmica puramente de zircônia, considerando o mesmo tempo de exposição^{31,32}. Pezzoti et al.¹⁷ (2010) relataram que o cromo, dopante frequentemente adicionado no ZTA e que lhe dá coloração rosa, também ajuda nesse mecanismo de encapsulamento dos grãos de zircônia pela matriz de alumina, tendo assim um papel nesse mecanismo de proteção que o ZTA tem quanto à degradação.

Tendo em vista esses conceitos foi proposto o desenvolvimento de uma cerâmica ZTA com coloração branca. Para isso foi escolhido o dopante MgO como substituto do Cr_2O_3 , devido as suas vantagens relatadas na literatura quanto à interação com a alumina e com a zircônia^{12,14,32}. A fim de comparar sua propriedade mecânica e descrição da microestrutura foram escolhidos uma zircônia (3Y-TZP) e um ZTA com dopante de Cr_2O_3 . A hipótese nula de que não há diferença na resistência à flexão dos grupos não foi aceita, já que apresentaram resultados estatisticamente diferentes.

Neste estudo, o grupo controle (3Y-TZP) apresentou resistência à flexão menor ($649,28 \pm 121,6$ MPa) que a encontrada na literatura por outros autores (800-1200 MPa)^{4,6,7,18}. Esse valor, apesar de menor em comparação com zircônias comerciais, pode ser explicado em função do método de confecção das amostras do grupo 3Y-TZP onde “cacos” de material previamente utilizado foram reaproveitados e submetidos a moagem; mesmo processamento realizado para produção dos grupos ZTA. Esse método foi escolhido a fim de submeter o grupo controle às mesmas condições que os grupos experimentais. As imagens obtidas em MEV do grupo 3Y-TZP mostraram maiores tamanhos de grãos e distribuição de tamanhos irregulares quando comparado com imagens encontradas na literatura^{7,22,24,27}. Contudo examinando os gráficos de Weibull (Gráfico 4), nota-se que a confiabilidade desse grupo permanece como a encontrada na literatura^{9,20}. Isso abre um importante caminho na reciclagem de materiais que seriam descartados, já que a resistência à flexão obtida, apesar de menor, ainda assim é suficiente para a utilização

deste material como coroas unitárias, pilares de implantes ou mesmo outras utilizações não odontológicas.

O grupo ZTACr obteve o menor valor de resistência a flexão entre os três grupos ($545,76 \pm 117,5$ MPa). Esses resultados podem ser justificados também pelas imagens obtidas em MEV (Figuras 1c e 1d). Nelas, é possível observar a presença de poros, que pode gerar grande impacto na performance mecânica do material. Também se nota que a microestrutura não obteve a distribuição homogênea como esperado, pois os grãos de zircônia não ficaram entre os grãos de alumina como descrito na literatura^{16,28,33,34}. Houve um crescimento maior do que o desejado também para os grãos de alumina^{1,2}, o que pode também ser um dos motivos pelo qual a organização da microestrutura não ocorreu como planejado. Uma possível solução para esse problema seria, talvez, aumentar o tempo de moagem para reduzir o tamanho das partículas e testar se os grãos apresentariam uma melhor distribuição na matriz de alumina. A ação que esses defeitos tiveram mecanicamente no material também é retratada nos gráficos de Weibull (Gráfico 4), sendo este o grupo que apresentou menor confiabilidade ($m=5,42$) e, como consequência, apresentou a menor valor de probabilidade de falha (602 MPa, Gráfico 5). A literatura apresenta valores superiores^{28,39} devido, em grande parte, a utilização de uma tecnologia de prensagem isostática a quente. A literatura mostra valores maiores para alumina pura^{20,28} quanto para zircônia pura²⁰.

O grupo ZTAMg obteve o maior valor de resistência à flexão dentre os três grupos ($915,5 \pm 257,7$ MPa), resultado este em concordância com outros autores que avaliaram outras composições de ZTA^{12,38}. Ao analisar as imagens obtidas em MEV foi possível encontrar uma microestrutura mais organizada, com grãos de zircônia entre os grãos de alumina formando aglomerados de zircônia como descrito na literatura^{16,28,33,34,41}. Singh et al.³⁵, em 2018, relataram que esse mecanismo de tenacificação depende do tamanho de grão da zircônia, sua fase, sua localização na matriz de alumina que é diretamente influenciado pelo método de preparação das amostras. A morfologia superficial mostrou uma melhor homogeneidade de grãos que pode ser

atribuída à presença do magnésio durante o processamento. O magnésio ajuda no controle de crescimento dos grãos de alumina, melhorando assim a qualidade mecânica do material^{27,35}. Aparentemente, a organização da microestrutura faz com que a zircônia também tenha um efeito de controle de crescimento dos grãos de alumina, o que também justifica a melhor performance mecânica deste grupo²⁷. Analisando o módulo de Weibull (Gráfico 4), o ZTAMg apresentou o melhor resultado dentre os grupos, indicando elevada confiabilidade. Este material apresentou o maior valor de probabilidade de falha (948 MPa, Gráfico 5), que indica sua possibilidade futura de utilização como infraestrutura em próteses odontológicas de três ou mais elementos posteriores⁴². Em um estudo recentemente realizado por Jalkh et al.⁴¹ (2020) onde fizeram a comparação entre um compósito de ZTA e uma zircônia odontológica, observaram-se resultados mecânicos melhores para o ZTA, principalmente após o envelhecimento artificial de ambas as cerâmicas, o que indica que esse material pode ser uma boa opção para ser utilizado como próteses odontológicas.

As zircônias conhecidas como 3Y-TZP possuem 3% mol de Y_2O_3 que estabiliza a zircônia na fase tetragonal, sendo o óxido de magnésio também já utilizado para esse propósito^{7,18}. No ZTA proposto neste trabalho utilizou-se menor quantidade de óxido de ítrio (1,3% em mol), já imaginando que o 0,7% da dopagem de óxido de magnésio utilizado poderia interagir com a zircônia e causar estabilização, sendo supostamente isto o que ocorreu. Singh et al.³⁵ (2018) relataram que ao adicionar MgO em ZTA há uma diminuição de fase cristalina monoclinica presente no material.

Dentre as limitações deste estudo está a utilização apenas da prensagem uniaxial; a prensagem isostática a frio e a quente seriam um método de processamento que possivelmente geraria ganho nas propriedades mecânicas das cerâmicas. Outra limitação é a possível presença de contaminantes nos “cacos” usinados de zircônia reaproveitáveis de laboratórios, contaminantes que não foram detectados na análise por espectroscopia por dispersão de raios X, e que podem ser a causa dos tamanhos irregulares dos grãos de zircônia.

Novos estudos devem ser realizados, para melhor se compreender o ZTAMg, como estudo de envelhecimento, teste de tenacidade à fratura e dureza, além de estudos sobre o comportamento de espécimes bicamada. O presente estudo mostrou que o ZTAMg tem resistência à flexão adequada para o uso em próteses odontológicas.

7 CONCLUSÃO

O método proposto foi capaz de sintetizar com sucesso um compósito à base de alumina-zircônia com dopagem com magnésio e que alcançou uma resistência à flexão satisfatória ($915,5 \pm 257,7$ MPa), uma boa confiabilidade ($m=10,49$) e com o melhor resultado de probabilidade de fatura entre três grupos (948 MPa). O dopante de óxido de magnésio forneceu um material com coloração branca, ideal para uma futura aplicação deste material como infraestrutura de próteses odontológicas.

REFERÊNCIAS*

1. Gremillard L, Tadier S. Materials of hard tissues applications: an overview. In: Palmero P, Cambier F, de Barra E, Editors. *Advances in ceramics biomaterials: materials, devices and challenges*. Cambridge: Elsevier; 2017. p. 9-11.
2. Maccauro G, Iommetti PR, Raffaelli L, Manicone PF. Alumina and zirconia ceramic for orthopedic and dental devices. In: Pignatello R. Editor. *Biomaterials applications for nanomedicine*. Rijeka: Intech; 2011. p. 299-308. [acesso 2020 jan 21] Disponível em: <http://www.intechopen.com/books/biomaterials-applications-for-nanomedicine/alumina-and-zirconia-ceramicfor-orthopaedic-and-dental-devices>.
3. Andreiuolo R, Gonçalves SA, Dias KRHC. A Zircônia na odontologia restauradora. *Rev Bras Odon RJ*. 2011; 68(1): 49 – 53.
4. Chevalier J. What future for zirconia as biomaterial? *Biomaterials*. 2006; 27(4): 535 – 43.
5. Wang H, Aboushelib MN, Feizer AJ. Strength influencing variables on CAD/CAM zirconia Frameworks. *Dent Mater*. 2008; 24(5): 633 – 8.
6. Vagkopoulou T, Koutayas SO, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: Part 1. Discovering the nature of an upcoming ceramic. *Eur J Esthet Dent*. 2009; 4(2):130 – 51.
7. Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater*. 2008; 24(3): 299 – 307.
8. Alkharrat AR, Schmitter M, Rues S, Rammelsberg P. Fracture behavior of all ceramic, implant-supported, and tooth-implant supported fixed dental prostheses. *Clin Oral Invest*. 2018; 22(4): 1663 – 73.
9. Karakoca S, Yilmaz H. Influence of surface treatments on surface roughness phase transformation, and biaxial flexural strength of Y-TZP ceramics. *J Biomed Mater Res Part B: Appl Biomater*. 2009; 91(2): 930 – 7.
10. Kelly JR. Perspectives on strength. *Dent Mater*. 1995; 11(2): 103 – 10.
11. 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.

*De acordo com o Guia de Trabalhos Acadêmicos da FOAr, adaptado das Normas Vancouver. Disponível no site da Biblioteca: <https://www.foar.unesp.br/#!/biblioteca/manual---dissertacoes-e-teses/normas-vancouver/>

12. Chevalier J, Grandjean S, Kuntz M, Pezzotti G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials*. 2009; 30(29): 5279-82.
13. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater*. 2010; 26(2): 135-47
14. De Aza AH, Chevalier J, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*. 2002; 23(3): 937-45
15. Piconni C. Ceramics for joint replacement: Design and applications of commercial bearings. In: Palmero P, Cambier F, de Barra E, Editors. *Advances in ceramics biomaterials: materials, devices and challenges*. Cambridge: Elsevier; 2017. p. 141-4.
16. Kuntz M, Krüger R. The effect of microstructure and chromia content on the properties of toughened alumina. *Ceram Int*. 2018; 44(2): 2011-20.
17. Pezzotti G, Munisso MC, Porporati AA, Lessnau K. On the role of oxygen vacancies and lattice strain in the tetragonal to monoclinic transformation in alumina/zirconia composites and improved environmental stability. *Biomaterials*. 2010; 31(27): 6901-08.
18. Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*. 1999; 20(1): 1 – 25.
19. Taskonak B, Borges GA, Mecholsky JJ, Jr., Anusavice KJ, Moore BK, Yan J. The effects of viscoelastic parameters on residual stress development in a zirconia/glass bilayer dental ceramic. *Dent Mater*. 2008; 24(9): 1149 – 55.
20. Quinn JB, Quinn GD. A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials. *Dent Mater*. 2010; 26(2): 135-47
21. Agustín-Pandero R, Román-Rodríguez JL, Ferreiroa A, Solá-Ruiz MF, Fons-Font A. Zirconia fixed prosthesis. A literature review. *J Clin Exp Dent*. 2014; 6(1):e66-73.
22. Pereira GK, Amaral M, Simoneti R, Rocha GC, Cesar PF, Valandro LF. Effect of grinding with diamond-disc and -bur on the mechanical behavior of a Y-TZP ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater*. 2014; 37: 133-40.
23. Sonza QN, Della Bona A, Borba M. Effect of the infrastructure material on the failure behavior of prosthetic crowns. *Dent Mater*. 2014; 30(5): 578 -85.
24. Canneto JJ, Cattani-Lorente M, Durual S, Wiskott AH, Scherrer SS. Grinding damage assessment on four high-strength ceramics. *Dent Mater*. 2016; 32(2): 171-182.

25. Wei C., Gremillard L. The influence of stresses on ageing kinetics of 3Y- and 4Y- stabilized zirconia. *J Eur Ceram Soc.* 2018; 38(2): 753-60
26. Silva FT, Zacché MAN, Amorim HS. Influence of different surface treatments of fracture toughness of commercial ZTA dental ceramics. *Mater Res.* 2007; 10(1): 63-8.
27. Navarez-Rascon A, Aguilar-Elguezabal A, Orrantia E, Bocanegra-Bernal MH. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al₂O₃ and ZrO₂ content. *Int J Refrac Met H.* 2009; 27(6): 962-70.
28. Tang D, Lim HB, Lee KJ, Lee CH, Cho WS. Evaluation of mechanical reability of zirconia toughened alumina composites for dental implants. *Ceram Int.* 2012; 38:p 2429-36.
29. Azhar AZA, Chong LC, Mohamed H, Ratnan MM, Ahmad ZA. Effects of Cr₂O₃ addition on the mechanical properties, microstructure and wear performance of zirconia-toughened-alumina (ZTA) cutting inserts. *J Alloys Compd.* 2012; 513: 91-6
30. Kern F, Palmero P. Microstructure and mechanical properties of alumina 5 vol% zirconia nanocomposites prepared by powder coating and powder mixing routes. *Ceram Int.* 2013; 39(1): 673 – 82.
31. Fabbri P, Piconi C, Burrese E, Magnani G, Mezzanti F, Mingazzini C. Lifetime estimation of zirconia-alumina composites for biomedical applications. *Dent Mater.* 2014; 30(2): 138-42.
32. Kurtz SM, Kocagöz S, Arnholt C, Huet R, Ueno M, Walter WA. Advances in zirconia toughened alumina biomaterials for total joint replacement. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2014, 31; p 107-16.
33. Xia JF, Nian HQ, Liu W, Wang XG, Jiang DY. Effect of Cr₂O₃ derived from Cr(NO₃)₃.9H₂O Precursor on the densification and mechanical properties of zirconia-toughened alumina (ZTA) composites. *Ceram Int.* 2016; 42: 9116-24.
34. Rejab NA, Lee WK, Sktani ZDI, Ahmad ZA. Hardness and toughness enhancement of CeO₂ addition to ZTA ceramics through HIPing technique, *Int J Refrac Met H.* 2017; 69: 60 – 5.
35. Singh BK, Roy H, Mondal B, Roy SS, Mandral N. Development and machinability evaluation of doped Y-TZP ceramic inserts for high-speed machining of steel. *Mach Sci Technol.* 2018; 22(6): 899 -913
36. Carneiro PMC, Gamboa PV, Baudin C, Silva AP, Modelling of elastic modulus of a biphasic ceramic microstructure using 3D representative volume elements. *J Eur Ceram Soc.* 2020; 40(3): 901-10.

37. Maiti P, Bhattacharya M, Sekahr Das P, Ghosh J, Mukhophadhyay AK. A Critical note on nanoscale plasticity in 20 ZTA ceramics. *Ceram Int.* 2019; 45(18)b: 25034 – 43
38. Norfauzi T, Hadzley AB, Azlan UAA, Afuza AA, Faiz MM, Naim MF. Fabrication and machining performance of ceramic cutting tool based on the $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2\text{-Cr}_2\text{O}_3$ compositions. *J Mater Res Technol.* 2019; 8(6): 5114 – 23
39. Tschirpke C, Reichel U, Begand S, Simon K. Systematic investigation about the influence of two-step sintering on microstructure properties of ZTA ceramics, *Adv Appl Ceram.* 2020: 119(1): 37-40
40. Mussavi Rizi SH, Ghatee M. A study of mechanical properties of alumina-zirconia composite films prepared by a combination of tape casting and solution impregnation method. *J Aust Ceram Soc.* 2020; 56: 167-74
41. Jalkh EBB, Bergamo ETP, Monteiro KN, Cesar PF, Gênova LA, Lopes ACO et al. Aging resistance of an experimental zirconia toughened alumina composite for large span dental prostheses: optical and mechanical characterization. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2020 Apr.; 104: 1-9.
42. International Organization for Standardization. ISO 6872:2015. Dentistry: ceramic materials. Geneva: ISO; 2015.

Não autorizo a publicação deste trabalho até 06 de março de 2022

(Direitos de publicação reservado ao autor)

Araraquara, 6 de março de 2020.

Ana Clara Bortolucci Saggioro