



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

BEATRIZ SERRALHEIRO DA CRUZ

**ENERGIA PARA FRATURA DA INTERFASE DE UMA ZIRCÔNIA
MULTICAMADAS EM MODO MISTO DE TESTE**

2024

BEATRIZ SERRALHEIRO DA CRUZ

**ENERGIA PARA FRATURA DA INTERFASE DE UMA ZIRCÔNIA
MULTICAMADAS EM MODO MISTO DE TESTE**

Dissertação apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE (A), pelo Programa de Pós-Graduação em CIÊNCIAS APLICADAS À SAÚDE BUCAL.

Área: Prótese Dentária. Linha de pesquisa: Desempenho de materiais e técnicas em odontologia restauradora

Orientadora: Pesq. II Dra. Renata Marques de Melo Marinho

São José dos Campos

2024

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2024]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

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

Cruz, Beatriz Serralheiro da
Energia para fratura da interfase de uma zircônia multicamadas em modo misto de teste / Beatriz Serralheiro da Cruz. - São José dos Campos : [s.n.], 2024.
59 f. : il.

Dissertação (Mestrado) - Pós-Graduação em Ciências Aplicadas à Saúde Bucal - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2024.

Orientadora: Renata Marques de Melo.

1. Zircônia multicamadas. 2. Tenacidade. 3. Zona de transição. 4. Interfase. 5. Brazil-nut. I. Melo, Renata Marques de, orient. II. Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. III. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - UNESP. IV. Universidade Estadual Paulista (UNESP). V. Título.

IMPACTO POTENCIAL DESTA PESQUISA

Esta pesquisa tem um impacto significativo na área da odontologia restauradora, ao explorar detalhadamente a tenacidade à fratura da zona de interfase de zircônias multicamadas, ao demonstrar que a resistência interfásica é mais frágil sob tensões de tração do que cisalhamento e que o envelhecimento hidrotérmico não compromete essa resistência. Além disso, esta pesquisa contribui para o entendimento das propriedades mecânicas das zircônias multicamadas, incentivando futuras investigações e inovações tecnológicas no campo da odontologia.

POTENTIAL IMPACT OF THIS RESEARCH

This research has a significant impact on the field of restorative dentistry, by exploring in detail the fracture toughness of the interphase zone of multilayer zirconias, by demonstrating that interphase strength is more fragile under tensile than shear stresses and that hydrothermal ageing does not compromise this strength. In addition, this research contributes to the understanding of the mechanical properties of multilayer zirconias, encouraging future research and technological innovation in the field of dentistry.

BANCA EXAMINADORA

Pesq. II Dra. Renata Marques de Melo Marinho (Orientadora)

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Estevam Augusto Bonfante

Universidade de São Paulo (USP)

Faculdade de Odontologia de Bauru

Campus de Bauru

Prof. Dr. Alexandre Luís Souto Borges

Universidade Estadual Paulista (UNESP)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

São José dos Campos, 30 de agosto de 2024.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a **Denise Serralheiro**, minha mãe, que me proporcionou uma base sólida de criação, me permitindo encontrar e me incentivando a abraçar as boas oportunidades que tive nessa vida. Se não fosse pelo seu amor e apoio incondicional, eu não seria nada. Obrigada mãe, por tudo o que você foi e é para mim. Essa conquista é nossa.

Dedico ao meu pai, **Wilson Roberto da Cruz** (*in memoriam*), que partiu desse mundo cedo demais para ver as minhas conquistas, que também são nossas. Você vive em mim, no meu irmão, e nas crianças. Sei que nos protege e nos guia de onde estiver.

Dedico a **Gabriela Garcia Passos**, minha namorada, quem aprendo todos os dias sobre amor e cumplicidade, construo sonhos e compartilho bons e maus momentos. Está sempre me trazendo leveza e apoio incondicional. Essa etapa é apenas uma entre tantas que conquistaremos juntas.

AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar agradeço a **Deus**, que me guia e me protege, me dá forças e me faz seguir em frente nos momentos mais difíceis; faz as pessoas certas cruzarem o meu caminho e me abençoa com todas as oportunidades que tive e terei nessa vida. Graças a ele, eu nasci na família em que nasci, e sou quem sou hoje. Obrigada Senhor, pela minha vida, minha saúde e pelo meu entorno.

Próximo ao final do meu mestrado, completo 10 anos nessa que é a minha segunda casa, o **Instituto de Ciência e Tecnologia da Unesp de São José dos Campos**. Foram incontáveis os aprendizados e o crescimento que tive aqui. Faltam palavras para agradecer a cada parte constituinte dessa instituição. Cada funcionário, professor, clínica ou laboratório. São muitas histórias construídas, a marca que a Unesp tem na minha vida é profunda em todos os aspectos. Tenho grande orgulho em fazer parte de uma das melhores escolas de odontologia do Brasil e do mundo, e ainda grande referência em prótese e materiais dentários – minha área de concentração. Só tenho a agradecer, por estar alcançando mais uma conquista profissional nessa instituição.

Acredito que nada é por acaso nessa vida, e ter nascido na família em que nasci é o que me faz ser quem sou. Portanto agradeço a toda a minha família. Agradeço a todos que vieram antes de mim, que criaram o terreno, enfrentaram dificuldades e foram contra as probabilidades. É graças a vocês que estou aqui, e quero fazer minha parte e deixar um terreno ainda melhor para que os que vierem nas próximas gerações, possam alçar vôos ainda mais altos. Obrigada **Rafael**, meu irmão e **Thiene**, minha cunhada, que nos presentearam com duas crianças maravilhosas, **Jorge e Maya**, que trazem alegria para nossas vidas. Obrigada a minha avó **Cira** e ao meu tio **Beto** que sempre me deram todo amor, carinho e admiração.

Tive o privilégio de ter grandes amigos ao longo da minha jornada, que em muitas vezes são também a minha família. Alguns deles marcaram pontos específicos da minha vida, e outros cruzaram vários deles. Agradeço a todos os meus amigos de república que me trouxeram um ambiente gostoso de se viver, deixando mais leve o meu dia-a-dia. Agradeço aos meus amigos de infância, que nunca saíram do meu

lado, sempre estiveram presentes e compartilhando bons momentos. Agradeço às amigas que fiz ou que fortaleci laços ao longo da minha trajetória na pós-graduação, **Alinne, Génesis, Talita**. Agradeço também aos meus amigos que além da pós, compartilharam vivências inesquecíveis de forma fraternal ao meu lado: **Caíque**, que já estava ao meu lado desde a graduação, e continuou sendo um grande irmão e porto seguro em todas as fases, e **Elisa Aboucauch**, que passou de colega de pós-graduação para amiga/irmã, uma grande parceira em diversas situações da vida, desde a república até o intercâmbio no mesmo país. Além de todos os amigos e colegas que cruzei o caminho ao longo desses anos de graduação e pós-graduação.

Tenho imensa gratidão à minha orientadora, **Professora Renata M. Melo**, que me incentivou a seguir em frente, me trouxe diversos ensinamentos, pensamento crítico e grande conhecimento sobre pesquisa em materiais odontológicos. Uma orientadora presente, ética e participativa. Agradeço professora, por nunca ter soltado minha mão, apoiado minhas ideias e valorizado o meu trabalho. Se estou aqui hoje, é porque por trás de todo sucesso existem grandes mentores.

Meu mestrado não teria sido o mesmo sem uma das maiores oportunidades que tive na minha vida – a de fazer um intercâmbio, um estágio em pesquisa em uma das instituições mais renomadas do mundo. Agradeço ao **Academic Centre for Dentistry Amsterdam (ACTA)** e todos os professores que tão bem me receberam ao longo dos 6 meses que passei nos Países Baixos, **Cees Kleverlaan, Amanda Dal Piva, João Tribst, Albert Feilzer**, além de todo o corpo técnico e colegas da pós-graduação. Tenho orgulho por ter sido parte integrante de uma equipe tão organizada e renomada como esta, em um ambiente que me permitiu encontrar a minha melhor versão profissional. Tive a felicidade de compartilhar esses momentos com grandes amigos, meus gaúchos queridos, **Rafaela Pilecco, Isabella Lena, Gabriela Ortigara e Lucas Saldanha**. Vocês trouxeram leveza ao compartilharem comigo as felicidades e dificuldades da vida de expatriado. Obrigada por cada momento juntos.

Agradeço à minha banca avaliadora, composta pelos professores **Estevam Augusto Bonfante e Alexandre Luiz Souto Borges**, por terem aceitado o meu convite e por dedicarem um tempo tão valioso e disposição para lerem e contribuírem com o nosso trabalho de pesquisa, além de serem grandes referências no campo de pesquisa de materiais odontológicos. É uma honra poder contar com nomes tão relevantes na nossa área nesta ocasião.

Agradeço ao **Programa de Pós-graduação em Ciências Aplicadas à Saúde Bucal – CASB**, em nome de seu atual coordenador, **Prof Alexandre Luiz Souto Borges**, principalmente na especialidade de **Prótese Dentária**, por construírem um programa sólido e ambicioso, que é berço de formação de grandes profissionais. Aos professores **Marco Antônio Bottino**, que construiu nosso laboratório e não mede esforços para que sejamos uma equipe forte, e **Guilherme Saavedra** que me supervisionou durante o estágio docência na disciplina de Implantodontia, confiando em mim e trazendo grandes aprendizados sobre o que há de mais moderno na odontologia. É uma honra fazer parte desse time. Obrigada a todos os professores do programa, por todos os ensinamentos!

Agradeço a todos os membros do **Departamento de Materiais Odontológicos e Prótese** da Unesp São José dos Campos, a **Juliana** (secretária), que é sempre solícita e nos ajuda de diversas formas, aos técnicos **Thaís, Marcio, Marco Alfredo, Lilian e Fernandinho**, cada um do seu jeito, grandes personalidades, nos acompanhando e auxiliando nas práticas do dia-a-dia.

Agradeço à **Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo – FAPESP**, pela concessão de uma bolsa no país (#2022/10077-0) e uma bolsa no exterior (#2023/01337-0). Em um país onde a pesquisa científica é pouco valorizada, instituições como a FAPESP são essenciais para o avanço e inovação em diversas áreas do conhecimento.

E por fim, agradeço às pessoas que são a minha base no dia-a-dia, minha mãe, **Denise Serralheiro**, por toda a base emocional, financeira e motivacional que me deu até hoje, não medindo esforços para me ver bem e feliz, e à minha namorada, **Gabriela Garcia Passos**, que compartilha sonhos e realizações ao meu lado, faz meus dias mais leves e nunca solta minha mão. Eu amo vocês.

Obrigada à todos que fazem parte da minha história!

"Para ter sucesso, o primeiro passo é confiar em si mesmo. Para ser feliz, é essencial ser grato pelo que se tem.". Ralph Waldo Emerson

RESUMO

Cruz BS. Energia para fratura da interfase de uma zircônia multicamadas em modo misto de teste. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2024.

As zircônias odontológicas são notadamente conhecidas por suas propriedades biomecânicas, e evoluíram de um material branco e opaco para um material com gradiente de translucidez e múltiplas indicações clínicas. Dentre a última geração destes materiais, estão as zircônias multicamadas gradadas, que possuem um gradiente microestrutural com gradação de ítria. A zona de transição, ou interfase, entre essas camadas ainda é pouco descrita pela literatura. O presente estudo se dá diante da hipótese de que a interfase seja uma zona frágil das zircônias multicamadas, e investiga a energia necessária para separá-las, ou seja, a tenacidade à fratura da interfase. Espécimes do tipo *Brazil-nut* foram confeccionados para o cálculo da energia necessária para a fratura interfásica em diferentes angulações da zircônia multicamadas, verificando modalidades de falhas mistas, por tração ou por cisalhamento em testes de compressão, utilizando 3Y-TZP e 5Y-PSZ puras como controle. Os grupos foram divididos de acordo com a zircônia testada, o ângulo de teste e o envelhecimento hidrotérmico; a tenacidade à fratura da interfase se deu em N/m. Os espécimes fraturados foram submetidos à uma análise fractográfica detalhada, com classificação dos tipos de falha, caracterização em MEV e EDS. Os resultados dos testes da multicamadas foram submetidos ao teste ANOVA de 2 fatores, indicando diferença estatística entre os ângulos, mas não quanto ao envelhecimento. O teste post-hoc de Tukey revelou que a energia para fratura interfásica em 25°, predominantemente por força de cisalhamento, é significativamente maior do que os demais grupos [baseline: 964,74 ($\pm$ 202,43); envelhecido: 1389,12 ($\pm$ 978,47) N/m], exceto quando comparado a 15° [baseline: 1006,09 ($\pm$ 373,13); envelhecido: 798,43 ($\pm$ 108,67) N/m], que não difere estatisticamente de nenhum dos outros grupos. Os valores da energia interfásica para fratura de uma zircônia multicamadas se mostraram intermediários entre a 5Y-PSZ e a 3Y-TZP, sem diferença significativa da multicamadas com a 3Y-TZP e ambas com diferença significativa para a 5Y-PSZ. A tenacidade à fratura da interfase de uma zircônia multicamadas, uma importante propriedade para o bom desempenho clínico do material, não foi afetada pelo envelhecimento hidrotérmico e é menor sob tensões de tração do que de cisalhamento. Os padrões de fratura variaram mas não houve diferenças em comparação aos grupos controle.

Palavras-chave: zircônia multicamadas; tenacidade; zona de transição; interfase; *Brazil-nut*.

ABSTRACT

Cruz BS. Energy for interphase fracture of a multilayered zirconia in mixed test mode. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of Science and Technology; 2024.

Dental zirconias are well known for their biomechanical properties, and have evolved from a white, opaque material to one with a gradient of translucency and multiple clinical indications. Among the latest generation of these materials are graded multilayer zirconias, which have a microstructural gradient with yttria gradation. The transition zone, or interphase, between these layers is still poorly described in the literature. This study is based on the hypothesis that the interphase is a fragile zone in multilayer zirconias, and investigates the energy required to separate them, i.e. the fracture toughness of the interphase. Brazil-nut specimens were made to calculate the energy required for interphase fracture at different angles of the multilayer zirconia, checking for mixed, tensile or shear failure modes in compression tests, using pure 3Y-TZP and 5Y-PSZ as a control. The groups were divided according to the zirconia tested, the test angle and hydrothermal ageing; the fracture toughness of the interphase was measured in N/m. The fractured specimens were subjected to detailed fractographic analysis, with classification of failure types, SEM and EDS characterization. The results of the multilayer tests were submitted to the 2-way ANOVA test, indicating a statistical difference between the angles, but not in terms of aging. Tukey's post-hoc test revealed that the energy for interphase fracture at 25°, predominantly by shear force, is significantly higher than the other groups [baseline: 964.74 ($\pm$ 202.43); aged: 1389.12 ($\pm$ 978.47) N/m], except when compared to 15° [baseline: 1006.09 ($\pm$ 373.13); aged: 798.43 ($\pm$ 108.67) N/m], which does not differ statistically from any of the other groups. The interphase energy values for fracture of a multilayer zirconia were intermediate between 5Y-PSZ and 3Y-TZP, with no significant difference between the multilayer and 3Y-TZP and both with a significant difference for 5Y-PSZ. The fracture toughness of the interphase of a multilayer zirconia, an important property for the good clinical performance of the material, was not affected by hydrothermal ageing and is lower under tensile than shear stresses. Fracture patterns varied but there were no differences compared to the control groups.

Keywords: multilayer zirconia; toughness; transition zone; interphase; Brazil-nut.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	12
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	17
2.1 Zircônio ou zircônia?	17
2.1.1 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)	18
2.1.2 A evolução das zircônias odontológicas	18
2.1.3 Zircônias policromáticas e multicamadas.....	20
2.2 Energia para fratura da interfase	21
3 PROPOSIÇÃO	23
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	24
4.1 Design de estudo.....	25
4.2 Preparação das amostras	25
4.2.1 Sinterização	26
4.3 Envelhecimento em reator hidrotérmico	27
4.4 Teste para o cálculo da energia da fratura da interfase	27
4.5 Análise fractográfica	30
4.5.1 Classificação pelos tipos de falha	30
4.5.2 Análise microscópica.....	31
4.5.3 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)	31
4.6 Difração de raios-X (DRX)	32
4.7 Análise estatística	32
5 RESULTADOS	34
5.1 Energia para fratura da interfase	34
5.2 Análise fractográfica	36
5.2.1 Classificação pelos tipos de falha	37
5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	40
5.2.3 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS).....	43
5.3 Correlação - energia para fratura da interfase X tipos de falha	45
5.4 Difração de raios-X (DRX).....	46
6 DISCUSSÃO	47
7 CONCLUSÃO	53
REFERÊNCIAS.....	54

1 INTRODUÇÃO

A odontologia restauradora, especialmente no ramo de prótese dentária, é responsável por uma alta movimentação econômica e bastante lucrativa, sendo que até pequenas melhorias nos materiais e nos seus processos de fabricação, bem como nas tecnologias envolvidas nesse processo, podem ter alto impacto econômico, tanto para os fornecedores como para os pacientes. A tecnologia CAD/CAM (*“computer-aided-design/computer-aided-manufacturing”*), especialmente em *chairside* (Wiedhahn et al., 2016), junto com o processamento e sinterização rápida (Kaizer et al., 2017), permitiu que a fabricação de restaurações fosse automatizada, em um tempo curto e alcançando alta precisão. O grande objetivo da indústria e da ciência dos materiais dentários é o desenvolvimento de materiais com estética excelente e de longa durabilidade, com tempo de processamento e custos reduzidos (Zhang and Lawn, 2018).

As cerâmicas odontológicas são materiais versáteis, com múltiplas indicações clínicas, desde restaurações parciais em um único dente, até reabilitações completas. Dentre eles, existem as cerâmicas vítreas, compostas por uma matriz vítrea com diferentes tipos de partículas imersas; e as cerâmicas policristalinas, que são compostas por um conglomerado de diferentes tipos de grãos, formando um sólido ácido-resistente (Kelly, 2008). As cerâmicas não tem a mesma tenacidade ou capacidade de deformação plástica que os metais e polímeros (Cesar et al., 2017), o que significa que uma trinca ou falha nesse material tendem a se propagar até a sua falha catastrófica. As restaurações dentárias devem sobreviver a forças mastigatórias que possam exceder 500 N em um ambiente hostil como o ambiente oral, e as fraturas que ocorrem ao longo do tempo podem vir de uma variedade de modos de falha (Zhang et al., 2013; Zhang and Lawn, 2018).

As zircônias odontológicas são um tipo de cerâmica policristalina, que são usadas em trabalhos protéticos confeccionados atualmente através principalmente da manufatura subtrativa. Existem diversas variantes das zircônias, dependendo de sua configuração microestrutural e estabilizadores. Esses materiais começaram a ser desenvolvidos no mercado odontológico com uma alta resistência mecânica e baixa translucidez, com uma apresentação branca e opaca, o que os tornava ineficientes para o seu uso monolítico, principalmente em reabilitações em regiões estéticas. No

entanto, esses materiais apresentam importantes vantagens, como uma excelente biocompatibilidade, alta resistência a flexão e a corrosão, e ainda uma facilidade na manufatura. Logo, é um material que despertou grande interesse pela indústria e academia, sendo alvo de diversas pesquisas e grandes desenvolvimentos nos últimos anos (Garvie et al., 1975; Green et al., 1989; Zhang and Lawn, 2018).

Para que a zircônia odontológica atinja um bom potencial de aproveitamento clínico, a sua composição é uma combinação de óxido de zircônio (ZrO_2) e óxido de ítrio (Y_2O_3), bem como outros componentes em menor quantidade, como o óxido de alumínio e óxido de háfnio (HfO_2 , Al_2O_3). As primeiras gerações de zircônia foram estabilizadas com 3 mol% de óxido de ítrio, sendo conhecidas como 3Y-TZP (zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria), e com uma microestrutura composta principalmente por grãos tetragonais, que são menores, formam uma estrutura bastante resistente e transmitem pouca luz.

A primeira solução para a alta opacidade das primeiras gerações de zircônia, foram as aplicações de porcelana sobre uma infra-estrutura de 3Y-TZP (Rekow et al., 2007), porém essas combinações de materiais em dupla camada eram vulneráveis ao lascamento e delaminação, o que era exacerbado por estresses térmicos residuais. Algumas soluções foram tentadas, como a fresagem separada da infraestrutura e da cerâmica de recobrimento (Vita Rapid Layer technology) ou queima de fusão (Ivoclar IPS e.max CAD-on technology), porém continuaram sem solucionar de fato os problemas das bicamadas. A solução seria mesmo o uso desse material de forma monolítica (Zhang and Lawn, 2018).

Para uma boa compreensão acerca desta classe de materiais, é de suma importância o reconhecimento da sua microestrutura, que é composta por diferentes tipos de grãos – tetragonais (t), monoclinicos (m) e cúbicos (c). Os grãos monoclinicos são presentes no material em temperatura ambiente, quando nenhum estabilizante (como o óxido de ítrio) é adicionado. As 3Y-TZP são compostas majoritariamente por grãos tetragonais (em torno de 85%) que são suscetíveis ao envelhecimento hidrotérmico e podem se transformar em monoclinicos. Essa transformação (t→m) pode ocorrer em duas situações: (1) transformação martensítica – quando um estresse ocorre sobre a superfície, como a propagação de uma trinca, e é benéfica ao material, uma vez que o aumento volumétrico decorrente da transformação do grão tetragonal para o monoclinico acaba por suprimir a propagação desta trinca,

tenacificando o material; ou (2) degradação em baixas temperaturas (LTD) – quando em um longo período de tempo em meio aquoso e em baixa temperatura (envelhecimento hidrotérmico), os grãos tetragonais superficiais se transformam em monoclinicos e se destacam da superfície, gerando poros e defeitos superficiais, que degradam o material a longo prazo (Garvie et al., 1975; Green et al., 1989; Denry and Kelly, 2008; Zhang and Lawn, 2018; Cesar et al., 2024).

Com a adição de maiores concentrações de ítria, a sua microestrutura já passa a ser estabilizada com mais grãos cúbicos, que permitem melhor passagem de luz, porém com menor resistência. Assim, com o avanço da tecnologia desses materiais, surgiram as Y-PSZ (zirconia parcialmente estabilizada por ítria) (Ban, 2021). As 4Y- e 5Y-PSZ, por terem uma quantidade maior de grãos cúbicos, com maior quantidade de estabilizante, são menos suscetíveis à transformação $t \rightarrow m$. Ou seja, tendem a ser menos degradáveis ao longo prazo, e menos tenazes à fratura (Pereira et al., 2016).

Com a evolução deste material, foram criadas as zircônias multicamadas, que trazem consigo a intenção de mimetizar a gradual transição de cores dos elementos dentários em peças monolíticas (Kolakarnprasert et al., 2019; Kaizer et al., 2020; Michailova et al., 2020). Essas zircônias podem ser encontradas tanto com uma mesma configuração de grãos ao longo de toda a peça, que varia apenas em pigmentação, bem como com uma configuração gradual dos grãos, chamada pela indústria de “tecnologia de gradiente”. Essa tecnologia, em sua teoria, traz um material com uma zona de “corpo”, que é mais opaca e com maior tenacidade, como a dentina; e uma zona incisal/oclusal, que é mais translúcida, como o esmalte dentário. Para que essa tecnologia fosse alcançada, esses materiais implicam na gradual transição de camadas de 3Y-TZP, 4Y- ou 5Y-PSZ (Michailova et al., 2020; Inokoshi et al., 2023; Strasser et al., 2023).

No entanto, apesar de pertencerem a mesma classe de materiais, essas zircônias são em sua essência materiais com microestruturas diferentes e, quando postos em um material monolítico, podem ter sua interação prejudicada, o que não é totalmente compreendido pela literatura. A sua apresentação comercial, geralmente vem em forma de discos para fresadoras de 5 eixos, que são compostos por uma fina camada de 4Y- ou 5Y-PSZ, uma zona intermediária, que chamaremos de “interfase”, e o restante por uma camada maior de 3Y-TZP (Schönhoff et al., 2021). Essa distribuição das camadas, por não ser simétrica, dificulta a confecção de amostras

deste tipo de material para testes existentes nas normas atuais. Testes de flexão biaxial, flexão de 3 ou 4 pontos, exigem amostras em dimensões específicas para serem válidos. Logo, quando são feitas as amostras das zircônias gradadas comerciais para estes testes, a zona de interfase não fica na região central que é testada, sendo que normalmente é a 3Y-TZP, que é a maior camada, que acaba ficando nessa região. Outra tentativa de estudo dessa interfase, é a confecção de amostras feitas em laboratório (*“in-house”*) para estes testes mais tradicionais. No entanto, essas amostras não reproduzem fielmente a “tecnologia de gradiente” que está sendo comercializada e utilizada hoje no mercado odontológico, sendo espécimes experimentais simplificados, que ajudam na compreensão básica do comportamento dessas interfaces (Pereira et al., 2023).

Espécimes do tipo *“Brazil-nuts”* foram desenvolvidos para o estudo da energia necessária para fratura de interfaces. Eles consistem em espécimes redondos com um entalhe elíptico bem no meio dessas interfaces, que serve como defeito iniciador da fratura. O teste é realizado através da compressão dessas amostras entre dois planos em uma máquina de ensaios universal, e a angulação com que a elipse central é posicionada, irá resultar em diferentes tensões para a iniciação da fratura, podendo ser por forças de tração, mistas, ou por cisalhamento (Zhou et al., 2006; Melo et al., 2011; Ramos et al., 2019; Lopes et al., 2021).

A tenacidade a fratura é uma propriedade mecânica que indica a capacidade de um material em resistir à propagação de trincas, sendo um fator crucial na mecânica da fratura e sendo relacionada à área sob a curva tensão x deformação, ou seja, reflete a quantidade de carga que o material pode suportar antes de falhar. Variáveis como o tempo e o ângulo de aplicação das cargas podem influenciar essa propriedade (Belli et al., 2015; Cesar et al., 2017). A tenacidade a fratura da interfase de uma zirconia multicamadas ainda não foi totalmente elucidada pela literatura, e é importante para prever o bom desempenho clínico deste material.

Diante do exposto, o presente estudo utilizou espécimes do tipo *“Brazil-nuts”* para o estudo da tenacidade a fratura da interfase de uma zirconia multicamadas com tecnologia de gradiente, em diferentes angulações e com envelhecimento hidrotérmico, a fim de elucidar o comportamento da fratura dessa interfase em diferentes cenários.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Esta revisão de literatura foi elaborada de forma a abranger um conhecimento geral sobre zircônias, sua evolução como material odontológico até as últimas gerações, bem como o teste que mensura a energia para fratura da interfase.

2.1 Zircônio ou zircônia?

Martin Klaproth, um importante farmacêutico alemão, desempenhou um papel fundamental ao identificar o zircônio (Zr) como um novo elemento químico (Oesper, 1959; Schofield, 1978; Denry and Kelly, 2008). Desde então, vários cientistas contribuíram para o conhecimento e desenvolvimento desse mineral, que pode ser encontrado na natureza com impurezas indesejáveis como metais e radionuclídeos como a urânia, tornando-o até radioativo (Garvie et al., 1975).

O termo "zircônia", frequentemente utilizado na odontologia, refere-se ao óxido de zircônio (ZrO_2) estabilizado por ítria. O zircônio (Zr) em si, é um metal de transição com número atômico 40, caracterizado por sua alta reatividade, formando uma fina camada de óxido em sua superfície quando exposto ao ar ou solução aquosa, a qual é responsável pela resistência à corrosão, uma das características marcantes desse elemento. Na natureza, o óxido de zircônio foi identificado pela primeira vez por Hussak em 1892, no Brasil, na sua forma mineral de baddeleyite, contendo de 80 a 90% de ZrO_2 , e impurezas como TiO_2 , SiO_2 , Fe_2O_3 , entre outras (Ryshkewitch, 1960; Garvie et al., 1975).

Além da resistência à corrosão, outras propriedades como boa estabilidade térmica, baixa absorção de nêutrons e atoxicidade, tornaram o zircônio de grande interesse em diversas áreas, desde a indústria nuclear até a medicina e odontologia. Entretanto, o ZrO_2 puro está sujeito a formação de trincas durante a sinterização em decorrência da transformação de fases.

A zircônia é um material polimorfo, ou seja, existe em 3 estruturas cristalográficas (alótropos) diferentes, dependendo da temperatura e da pressão em que se encontram (Garvie et al., 1975). Em pressão ambiente, as fases são:

- Monoclínica (m): em temperatura ambiente até 1170° C;
- Tetragonal (t): entre 1170° C e 2370° C;

- Cúbica (c): acima de 2370° C até seu ponto de derretimento.

2.1.1 Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

Para que fosse possível haver estabilidade química da zircônia nas fases tetragonal e cúbica em temperatura ambiente, óxidos estabilizadores foram incorporados ao material, entre eles o óxido de cálcio (CaO), óxido de magnésio (MgO), óxido de cério (CeO) e óxido de ítrio (Y₂O₃).

A zircônias odontológicas são parcialmente estabilizadas por diferentes concentrações de ítria (Y-PSZ), e apresentam a capacidade de transformação de fases, ou transformação martensítica, o que lhe fornece uma tenacificação frente a estímulos, aumentando a tenacidade e a resistência a fratura. Este fenômeno ocorre quando um estímulo externo provoca um estresse que transforma grãos tetragonais em grãos monoclinos, acompanhado por um aumento volumétrico de 3 a 5% (Shahmiri et al., 2018), conferindo ao material uma capacidade para suprimir trincas em formação por uma tensão de compressão. Na prática, quando uma energia de ativação leva a uma trinca superficial, há essa transformação de fases e as tensões formadas tendem a comprimir e impedir a propagação da trinca (Denry and Kelly, 2008). Essa característica singular contribuiu para a alcunha de “*Ceramic steel*” atribuída às zircônias parcialmente estabilizadas por ítria (Garvie et al., 1975; Christel et al., 1989). É benéfico que a zircônia odontológica seja parcialmente (e não totalmente) estabilizada, pois a transformação de fases se inicia em grãos tetragonais (t→m) frente a um estímulo químico ou mecânico na superfície (Garvie et al., 1975; Guazzato et al., 2004).

As características dos cristais de zircônia ditam as suas propriedades mecânicas e ópticas. Sendo uma cerâmica policristalina com polimorfismo, diferentes tipos de zircônia podem ser encontradas no mercado de acordo com sua configuração cristalográfica. As Y-PSZ possuem excelente combinação entre resistência e tenacidade, este tipo de zircônia é o mais estudado e desenvolvido nas últimas 4 décadas, muito por conta da contribuição de empresas como a japonesa Tosoh, que é o principal fornecedor mundial de pó de zircônia de alta qualidade, com alta pureza e uniforme tamanho submicrométrico das partículas (Chevalier et al., 2009).

Dentre as Y-PSZ, as mais comuns são estabilizadas com 3 a 6 mols de ítria.

Quando estabilizada com 3 mols de itria (~ 5.2 wt%), a zircônia pode ser sinterizada em sua forma totalmente tetragonal (Y-TZP), composta 100% por uma densa malha de grãos tetragonais (Garvie et al., 1975; Christel et al., 1989), muito resistentes e pouco translúcidos.

Porém, quanto menor a quantidade de grãos tetragonais, menor a resistência mecânica do material. Um bom avanço na translucidez veio com maior quantidade de zircônia cúbica, com a adição de maior concentração de ítria nas zircônias parcialmente estabilizadas (4Y- e 5Y-PSZ). Entretanto essa melhora estética também veio acompanhada de uma diminuição de resistência mecânica, pois essas novas gerações de zircônia possuem consideravelmente menos zircônia na fase tetragonal, e a fase cúbica da zircônia não permite a tenacificação por transformação de fases (Zhang and Lawn, 2018).

Outro conhecido comportamento das zircônias é o da degradação superficial em baixas temperaturas (LTD) durante um processo de envelhecimento (Pereira et al., 2016; Park, 2023). Segundo a revisão sistemática de Pereira et. al, em 2016, diversos estudos já investigaram essa propriedade e comprovaram que a LTD prejudica a sua resistência à flexão. A teoria mais aceita é que o aumento de estresse associado à penetração de água na superfície aflora a transformação “t→m”. Esse aumento volumétrico na superfície favorece ainda mais a penetração de água entre os grãos, fazendo com que eles se destaquem da superfície e formem pequenas trincas superficiais. (Denry and Kelly, 2008; Pereira et al., 2016; Shen et al., 2020). Como as 3Y-TZP têm maior concentração de grãos tetragonais, consequentemente, elas estão mais sujeitas a sofrerem o descolamento de grãos superficiais com a LTD.

2.1.2 A evolução das zircônias odontológicas

A odontologia restauradora avança com a incessante busca por materiais com ótima durabilidade e estética. As cerâmicas odontológicas, por se encaixarem no crescente aumento de exigência estética do mercado, abrangem uma classe de materiais que podem ser compostos por fases vítreas ou cristalinas, apresentam excelente biocompatibilidade e boa durabilidade, e tem como limitação sua fragilidade (Ardlin, 2002; Zhang and Lawn, 2018).

As zircônias odontológicas evoluíram de um material opaco e branco, para um material translúcido e até com formas policromáticas, devido ao surgimento das zircônias multicamadas (Tong et al., 2016; Kaizer et al., 2017; Pereira et al., 2018). Tal evolução se deu em diferentes gerações, com alterações microestruturais, o que proporcionou mudanças em suas propriedades ópticas e mecânicas. A zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítria (3Y-TZP), caracterizada como primeira geração, contém 3% de mol de ítria (Denry and Kelly, 2008), tem como destaque altas propriedades mecânicas como resistência à flexão de até 1200 MPa (Zhang and Lawn, 2018), resistência à compressão de 2000 MPa (Manicone et al., 2007) e tenacidade à fratura de 9-10 MPa.m^{1/2} (Zhang and Lawn, 2018). O comportamento mecânico deste material é favorecido pela transformação martensítica. Além disso, como esta geração possui conteúdo predominantemente de grãos em fase tetragonal, os quais apresentam anisotropia, há refração e espalhamento da luz. Assim, esta geração é caracterizada pelo alto grau de opacidade (Ghodsi and Jafarian, 2018).

A segunda geração, também 3Y-TZP, apresentou diminuição da quantidade de grãos tetragonais, diminuição da concentração de alumina e alterações de temperatura de sinterização, com o objetivo de melhorar a translucidez do material (Miyazaki et al., 2013). Há relatos na literatura de uma resistência à flexão de 1000 MPa (Ban, 2021), estudos demonstram uma diminuição das propriedades mecânicas quando comparada à geração anterior (Ghodsi and Jafarian, 2018). Apesar da possibilidade de serem confeccionadas restaurações monolíticas com a tecnologia CAD/CAM, as características ópticas permaneceram desfavoráveis (Shahmiri et al., 2018).

Na terceira geração, houve um aumento da concentração de grãos em fase cúbica, chegando até a 53% do seu conteúdo cristalino (Pereira et al., 2018) e aumento do teor de óxido de ítria (>3 mol%) (Stawarczyk et al., 2017). Diferentemente dos grãos na fase tetragonal, os grãos na fase cúbica são isotrópicos, e tal característica faz com que a luz não seja tão dispersa e sim emitida e transmitida mais uniformemente nos contornos de grãos, favorecendo a translucidez do material (Stawarczyk et al., 2017). Dessa forma, pode ser indicada para restaurações estéticas (Souza et al., 2018). Por outro lado, esta geração apresenta redução significativa de suas propriedades mecânicas, pois o mecanismo de tenacificação por transformação

é afetado pela menor quantidade de fase tetragonal, não ocorrendo como nas gerações anteriores (Shin et al., 2023).

A quarta geração de zircônias foi desenvolvida com o objetivo de mimetizar as camadas da estrutura dentária, são as chamadas zircônias multicamadas (Kolakarnprasert et al., 2019; Kaizer et al., 2020; Michailova et al., 2020).

2.1.3 Zircônias policromáticas e multicamadas

O termo "multicamadas" para zircônias odontológicas pode abranger diferentes conceitos. Primeiramente foi associado a peças não monolíticas, compostas por um núcleo ou coping de alta resistência e uma camada cerâmica de recobrimento com propriedades ópticas favoráveis. Estes sistemas, apesar de bastante versáteis, apresentavam falhas por delaminação, motivando a indústria e a ciência a focarem no desenvolvimento de peças monolíticas (Stawarczyk et al., 2017).

A primeira zircônia multicamadas monolítica (do grego, "mono" = "único", "lithos" = "rocha") multicamadas foi a "Katana multi-layered zircônia", lançada ao mercado em fevereiro de 2015 pela Kuraray Noritake (Japão). Inicialmente, o gradiente das zircônias multicamadas consistia apenas na policromia ou variação de cor com pigmentos em um mesmo bloco de um único tipo de zircônia (Schönhoff et al., 2021), possibilitando a caracterização de uma restauração com diferentes tons, desde a região incisal mais translúcida às regiões mais opacas e com maior croma e saturação da cervical dentária (Kolakarnprasert et al., 2019). Entretanto não havia variação de propriedades mecânicas para cada camada já que o bloco era composto da mesma geração de zircônia com pigmentações diferentes (Michailova et al., 2020). Posteriormente, foram introduzidas as zircônias com gradiente de resistência, devido a uma alteração gradual na concentração de ítria ao longo do material, unindo as excelentes propriedades mecânicas das primeiras gerações com as qualidades estéticas das últimas gerações de zircônia (Kaizer et al., 2020; Michailova et al., 2020; Schönhoff et al., 2021), sendo possível restaurações com um corpo com as características mecânicas da 3Y-TZP e camadas mais oclusais e incisais com a translucidez de uma zircônia 5Y-PSZ (Schönhoff et al., 2021), bem como diferentes tonalidades (Cho and Seol, 2023). Desse modo, as zircônias evoluíram na busca de materiais versáteis e com ampla aplicação clínica, como um material restaurador

“universal” (Michailova et al., 2020). Sendo o material composto por camadas com diferentes características microestruturais e com incorporação de substâncias para pigmentação, surgiu o questionamento sobre como essa composição poderia afetar a sua integridade estrutural (Kaizer et al., 2020; Inokoshi et al., 2023).

A transição entre os diferentes tipos de zircônia é gradual segundo os fabricantes, sem pontas ou limites nítidos, mas sim um gradiente com uma transição suave (Inokoshi et al., 2023), formando uma zona de interfase e não uma interface propriamente dita. Há estudos que apontam para a possível disparidade no coeficiente de expansão térmica (CTE) devido às diferenças na microestrutura cristalina das camadas (Pereira et al., 2023). Esta disparidade pode resultar em estresses residuais após os protocolos de sinterização. Ao considerar a sinterização rápida ou super rápida, esses estresses podem tornar-se ainda mais pronunciados (Alshahrani et al., 2023). No entanto, a literatura ainda carece de estudos que esclareçam se a sinterização rápida pode induzir maiores estresses residuais nas regiões de interfase.

A análise das zircônias multicamadas apresenta desafios, especialmente em relação aos testes de resistência, devido à complexidade das zonas intermediárias. A presença de uma camada transitória entre diferentes zircônias gera questões sobre sua composição e propriedades. Além disso, há divergências na literatura quanto à fragilidade dessas zonas. Pereira et al (2023) e Kaizer et al (2020) encontraram em seus estudos indicativos de que tais zonas formam uma região mais frágil, no entanto um desses estudos foi feito com um material experimental e o outro com uma zircônia policromática. Já Inokoshi et al (2023) trabalharam com zircônias gradadas em ítria e apontaram que as interfases se mostraram fortes o suficiente para não serem consideradas um link frágil. Há espaço na literatura para que a comunidade científica invista em estudos para quantificar quais são as forças e estresses que atuam sobre essas zonas interfásicas e como suas propriedades são afetadas, tanto nas zircônias policromáticas como nas zircônias gradadas em ítria.

2.2 Energia para fratura da interfase

Pensando na forma de fratura das cerâmicas, onde as trincas se iniciam na zona de tração, presente nas áreas de conectores, é importante que o posicionamento da restauração no disco seja bem planejado, visto que a variação desta posição pode

afetar a performance das próteses fixas ao longo prazo (Rosentritt et al., 2022). Pensando na microestrutura do material, esse fato faz sentido, visto que as diferentes concentrações de ítria resultam em propriedades diferentes. Porém, alguns autores notaram que esta questão do posicionamento no disco parece ter efeitos mínimos nas propriedades mecânicas das restaurações (Strasser et al., 2022).

As zircônias gradadas em ítria muitas vezes não apresentam zonas simetricamente divididas ao longo do disco, como por exemplo uma zona de 3 mm composta por zircônia translúcida, seguida por uma zona de transição (interfase) de 4 mm, e o restante (9 mm ou mais) constituído por zircônia tetragonal.

O ambiente oral e os movimentos mastigatórios são extremamente complexos e acabam sendo hostis para os materiais colocados em boca, que ficam sujeitos a diversos vetores de forças, criando um cenário misto e complexo de cargas que não se resumem a pura tração ou puro cisalhamento (Oh et al., 2002).

A tenacidade à fratura é uma propriedade inerente ao material, através da mecânica da fratura é possível quantificar a resistência de um material ou de uma interface à propagação de trincas (Mesmar and Ruse, 2019). Os mecanismos de fratura interfacial fornecem informações que podem ser usadas para avaliar a integridade estrutural das interfaces que são relevantes nas restaurações dentais. Há diferentes métodos de mensurar a energia interfacial de fratura, através de flexão de quatro pontos, duplo cantilever, espécimes sanduíche, *Brazil-nuts*, espécimes assimétricos para flexão, dentre outros (Wang et al., 2014).

Espécimes do tipo *Brazil-nut* são utilizados para determinar a tenacidade à fratura interfacial através do alcance dos modos de falha mistas entre o modo de falha I (tração) e o modo de falha II (cisalhamento). Os modos mistos são alcançados variando a angulação da inclinação da interface entre 0° e 25°. É importante mensurar a tenacidade à fratura interfacial sob condições que simulem essas variações dos modos mistos que podem ocorrer na cavidade oral (Zhou et al., 2006; Melo et al., 2011; Ramos et al., 2019; Lopes et al., 2021). Estes espécimes são geralmente usados para avaliar as interfaces entre cerâmica/metal, cerâmica/polímeros e mais recentemente para avaliar as interfaces entre cerâmicas e cimentos resinosos (Zhou et al., 2006). No presente estudo, eles serão utilizados para avaliar uma zona de interfase gradual (região), e não apenas uma interface propriamente dita.

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos do presente estudo são:

- a) Verificar a tenacidade à fratura da interfase em uma zircônia multicamadas em modo misto de teste, usando 3Y-TZP e 5Y-PSZ puras como controle;
- b) Verificar se o envelhecimento influencia a tenacidade à fratura interfásica das zircônias testadas;
- c) Caracterizar o padrão de fratura da zircônia testada e verificar a transformação de fases após o envelhecimento.

A hipótese nula é que a propriedade de tenacidade à fratura da interfase das zircônias multicamadas não terá diferença estatisticamente significativa entre os diferentes modos de teste (misto, tração ou cisalhamento) ou envelhecimento.

4 MATERIAL E MÉTODOS

A zircônia multicamadas selecionada como objeto de estudo desta pesquisa foi a IPS e-max® ZirCAD Prime, cor A1 (Tabela 1). Os discos dessa zircônia são compostos por uma camada de 5Y-PSZ, uma camada interfásica e uma camada de 3Y-TZP e, segundo o fabricante, possuem respectivamente 3 mm, 4 mm e 9 a 16 mm, a depender da espessura total do disco (Figura 1). Como controle, foram utilizadas as zircônias InCoris TZI (3Y-TZP – Tabela 1) e Cercon XT (5Y-PSZ – Tabela 1).

Figura 1 – Guia de posicionamento da IPS e.max ZirCAD Prime.



Fonte: Ivoclar. Elaborado pela autora.

Tabela 1 – Materiais utilizados e a sua composição

Material	Nome comercial	Fabricante	Composição	Lote
Multilayered* zirconia	IPS e.max ZirCAD Prime	Ivoclar	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , Al ₂ O ₃ *3Y-TZP/5Y-PSZ	Z028ML
3Y-TZP	InCoris TZI	Dentsply Sirona	ZrO ₂ +HfO ₂ +Y ₂ O ₃	2011381928 2011181292 2011311710
5Y-PSZ	Cercon XT	Dentsply Sirona	ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , HfO ₂ , Al ₂ O ₃ , SiO ₂	18038130

Fonte: Ivoclar e Dentsply Sirona. Elaborado pela autora.

4.1 Design do estudo

Os espécimes foram divididos aleatoriamente de acordo com o envelhecimento e de acordo com a sua inclinação durante o teste de compressão, com $n=5$ em cada um dos dez grupos de estudo, de acordo com a Tabela 2.

Tabela 2 – Design do estudo

Zircônia	3Y-TZP		5Y-PSZ		Multilayer				
Envelhecimento	BL		BL		BL		AG		
Ângulos	0°	25°	0°	25°	0°	5°	10°	15°	25°

Teste de compressão – Cálculo para energia da fratura da interfase

Análises complementares

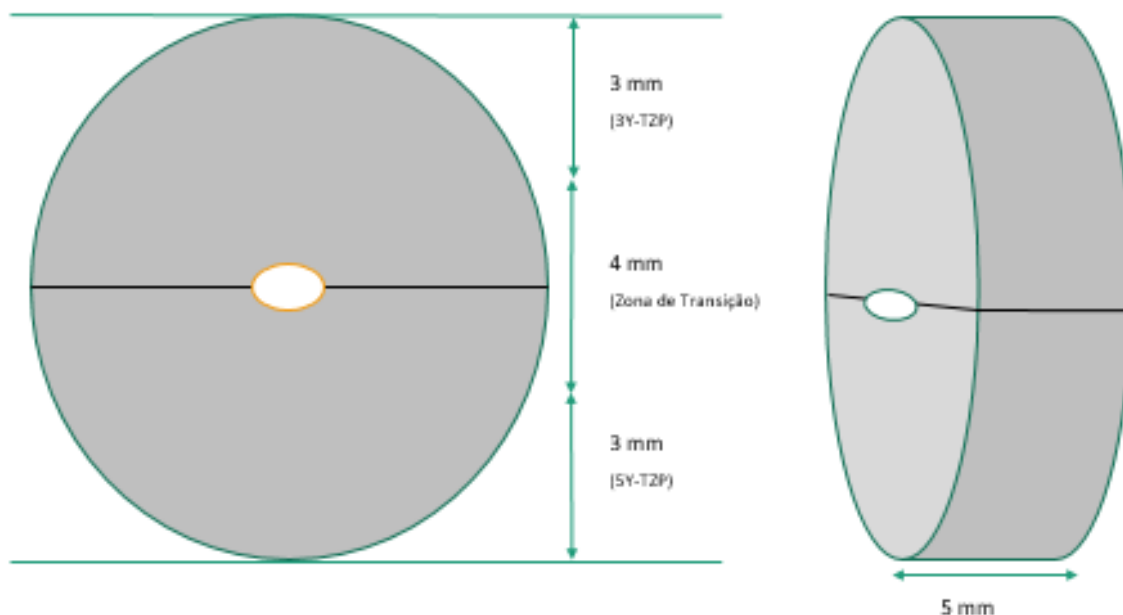
Fonte: Elaborado pela autora. BL = Baseline, AG = Envelhecido.

4.2 Preparação das amostras

As amostras do tipo “*Brazil-nut*” foram usinadas de modo a obterem a medida de 10 mm $\varnothing$ x 5 mm, com um entalhe elíptico central de 1,2 mm x 2,0 mm. Na zircônia multicamadas, o entalhe se dá no centro da zona interfásica entre as camadas dos materiais (3Y-TZP e 5Y-PSZ), e deve ser o defeito iniciador da fratura. As diferentes inclinações (angulações) da linha do entalhe em relação a direção de aplicação da carga, determinarão os modos de teste. (Figura 2). A usinagem de alta precisão das amostras a partir do disco de zircônia multicamadas (98.5 mm $\varnothing$ x 16 mm), se deu primeiramente pela remoção do excesso da camada de 3Y-TZP para então a cilindragem, fatiamento e por último a confecção do entalhe elíptico. Este entalhe teve sua superfície finalizada com pontas diamantadas de granulação extra-fina a fim de

eliminar marcas da usinagem que pudessem interferir na origem da fratura. A confecção das amostras controle (3Y-TZP e 5Y-PSZ puras) se deu através da mesma sequência, com o entalhe posicionado exatamente no centro da amostra.

Figura 2 – Desenho esquemático frontal e lateral do espécime *Brazil-nut* da zircônia multicamadas (medidas pré-sinterização).



Fonte: Elaborado pela autora.

4.2.1 Sinterização

A sinterização dos espécimes foi em forno específico para zircônias (inFire HTC Speed, Dentsply Sirona, Alemanha). Para as zircônias puras (InCoris e Cercon) foram utilizados os programas fechados de sinterização padrão do próprio forno, visto que são do mesmo fabricante. Para a zircônia multicamadas, o forno foi programado de acordo com o ciclo de queima regular recomendado pelo fabricante para fornos terceirizados (Tabela 3). Após a contração de sinterização (~20%), a dimensão final das amostras ficou em 8 mm $\varnothing$ x 4 mm, e o entalhe elíptico central com 1 mm x 1,5 mm.

Tabela 3 – Programa de sinterização regular da zircônia multicamadas, em fornos terceirizados.

	Temperatura inicial (°C)	Temperatura final (°C)	Taxa (°C/min)	Tempo de espera (min)
Fase 1 (aquecimento)	20	900	10	30
Fase 2 (aquecimento)	900	1500	3.3	120
Fase 3 (resfriamento)	1500	900	10	-
Fase 4 (resfriamento)	900	300	8.3	-
Tempo total: 9h 50min				

Fonte: Ivoclar. Elaborado pela autora.

4.3 Envelhecimento em reator hidrotérmico

O envelhecimento de metade das amostras da zircônia multicamadas (n=25) foi realizado por imersão dos discos sinterizados em água deionizada em um reator isotérmico a 134 °C e pressão constante de 2 bar (Parr Instrument, modelo 4566, Illinois, EUA, Instituto de Tecnologia Aeronáutica, São José dos Campos), por 20 horas ininterruptas.

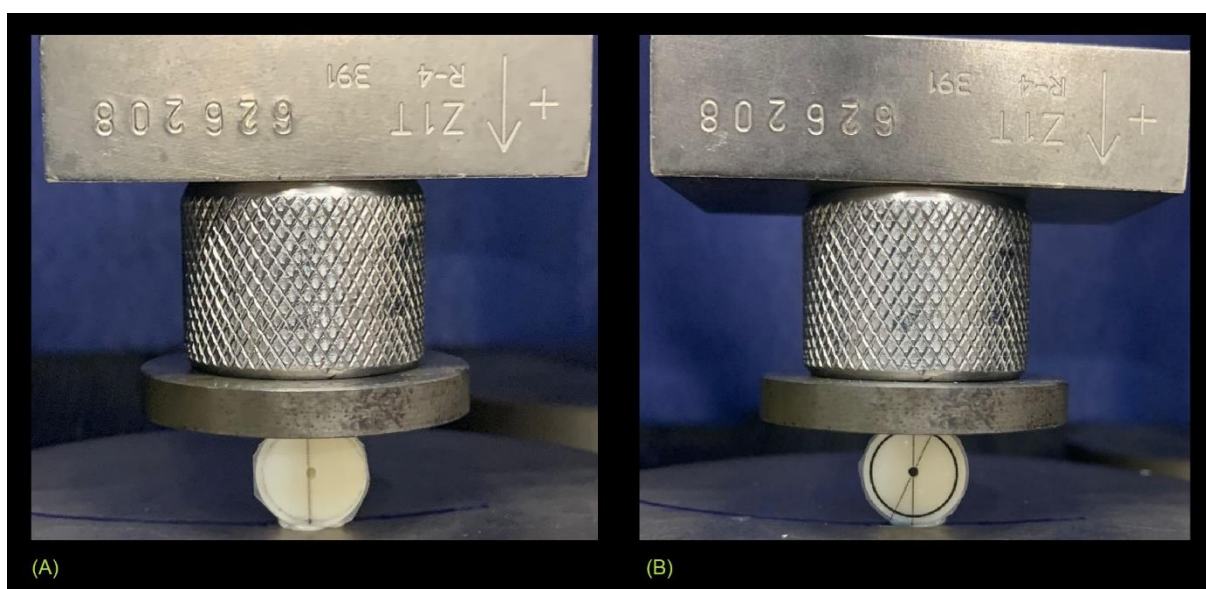
4.4 Teste para o cálculo da energia da fratura da interfase

As amostras foram randomizadas de acordo com o ângulo de inclinação da realização do teste de compressão seguindo a metodologia de Ramos et al. (2019), sendo:

- Tração pura: 0° (controle)
- Predominantemente tração: 5°
- Modo misto: 10°
- Modo misto: 15°
- Predominantemente cisalhamento: 25°

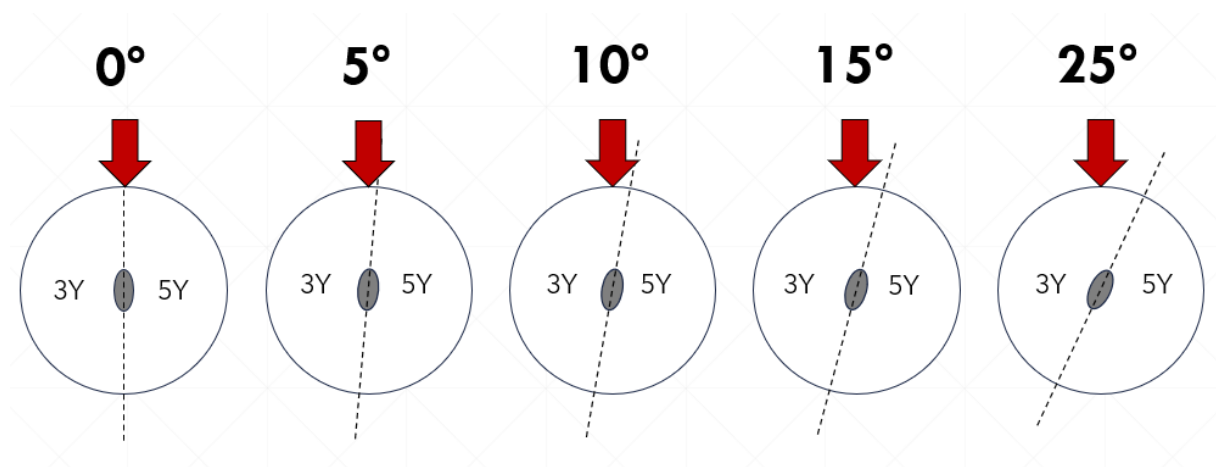
Com um teste de compressão (Figura 3), a fratura interfacial foi conduzida em uma máquina de ensaios universal (EMIC DL100, Emic, São José dos Pinhais, Brazil), equipada com uma célula de carga de 10 kN. O teste foi realizado com velocidade de deslocamento de 0,03 mm/min, usando-se ângulos (Θ = inclinação da trinca em direção a aplicação da carga) de 0°, 5°, 10°, 15° e 25° (Figura 4; n=5) para a zircônia multicamadas. Para as zircônias puras, o teste foi realizado apenas nos ângulos de 0° e 25° (n=5). A carga crítica para a fratura da interface (N) foi usada para o cálculo da taxa de liberação de energia (G).

Figura 3 – Amostras posicionadas para o teste de compressão. (A) 0°, (B) 25°.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 4 – Ângulos de teste dos diferentes grupos



Legenda: A seta vermelha indica a aplicação da força, a linha tracejada indica o longo eixo do espécime em relação à elipse, indicando o ângulo correspondente a cada grupo, em relação a força aplicada. Elaborado pela autora.

Quando uma carga compressiva, P , é aplicada sobre o *Brazil-nut*, a trinca é submetida a uma combinação de modo I de tração e modo II de cisalhamento. Os fatores de intensidade de tensão correspondentes aos modos I e II são:

$$K_I = f_I P a^{-1/2}$$

$$K_{II} = \pm f_{II} P a^{-1/2}$$

Em que os sinais positivo e negativo significam as duas pontas, respectivamente. Os fatores de calibração adimensionais, f_I e f_{II} , são funções do ângulo Θ , e do comprimento relativo da trinca, a/R .

A combinação dos modos I e II é caracterizada pelo ângulo de fase de carregamento (Ψ) que é controlado pelo ângulo de compressão, Θ . O espécime está sob pura tração quando $\Theta \approx 0^\circ$, e puro cisalhamento quando $\Theta \approx 25^\circ$. O ângulo de fase de carregamento será calculado da seguinte forma:

$$\Psi = \tan^{-1} \frac{K_{II}}{K_I}$$

A condição crítica para o crescimento da trinca é dada pela taxa de liberação de energia, G , isto é, a energia que é liberada por unidade de área para que ocorra a fratura da interfase. Isso é dado por:

$$G_c = G_1 + G_2 = \frac{1}{E_1} (K_I^2 + K_{II}^2)$$

Onde, G_1 e G_2 são as taxas de liberação de energia dos modos I e II, respectivamente, e o E_1 é o módulo de Young em estado de deformação plana.

Amostras representativas de cada grupo foram analisadas microscópio eletrônico de varredura (MEV) (TESCAN VEGA 3, França), a fim de mapear marcas fractográficas, a origem e o percurso da fratura ao longo da microestrutura policristalina da zircônia.

4.5 Análise fractográfica

A análise fractográfica foi realizada a fim de determinar a origem da fratura, bem como o caminho percorrido por ela e a microestrutura superficial do material.

4.5.1 Classificação pelos tipos de falha

Todos os espécimes fraturados foram individualmente fotografados e classificados de acordo com o tipo de falha. A classificação levou em consideração a linha reta que atravessa a elipse (entalhe central acumulador de tensões) de ponta a ponta, cruzando o espécime, e a simetria entre as porções fraturadas. Dessa forma, foi criada a classificação de acordo com os critérios da Figura 5.

Figura 5 – Classificação dos tipos de falha.

Tipo A	Tipo B	Tipo C	Tipo D
			
• Nenhuma linha reta como referência • Perda assimétrica em lados e porções da amostra	• Uma linha reta em um dos lados	• Tipo “espelho” • Duas linhas retas simétricas, uma em cada porção	• Duas linhas retas em lados opostos, uma em cada porção

Fonte: Elaborado pela autora.

4.5.2 Análise microscópica

Amostras representativas de cada grupo foram analisadas em estereomicroscópio (Discovery V20, Zeiss, Alemanha), a fim de localizar a origem da fratura e compreensão dos modos de falha. Dessas, algumas foram selecionadas para serem analisadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV - TESCAN VEGA 3, França), com magnificações de 25X a 1500X, com o objetivo de identificar a origem da fratura e o tipo de zircônia na multicamadas.

4.5.3 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

A análise química das regiões fraturadas da zircônia multicamadas

(envelhecida e baseline) foi realizada através de um espectrômetro de energia dispersiva (TESCAN VEGA, Brno, República Tcheca) associado ao software Esprit 1.9 (Bruker), acoplado ao microscópio eletrônico de varredura. O objetivo desta análise foi identificar a quantidade de óxido de ítrio presente na região de origem da fratura dessas amostras.

4.6 Difração por raios-X (DRX)

A difração de raios-X (DRX) (Empyrean, Malvern Panalytical, Reino Unido) foi realizada para avaliar a composição cristalina de duas amostras por grupo numa gama de 10° a 90° (2θ), utilizando uma velocidade de escaneamento de 2°min^{-1} , com uma tensão de funcionamento de 40 kV e uma corrente de emissão de 40 mA. Os picos de zircônia foram identificados e a quantificação foi efetuada comparando os espectros obtidos com espectros de difração padrão das bases de dados JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards) e ICSD (Inorganic Crystal Structure). O programa HighScore foi utilizado para ajudar na atribuição dos espectros.

4.7 Análise estatística

Todos os resultados foram analisados através do software IBM SPSS Statistics 21.0, com nível de confiança de 95% e nível de significância de 0,05. Os resultados da energia interfásica para fratura foram analisados separadamente: (I) considerando todos os ângulos das zircônias multicamadas, envelhecido e não envelhecido; (II) considerando apenas os ângulos de 0° e 25° da zircônia multicamadas não envelhecida e os grupos controle 3Y-TZP e 5Y-PSZ. Além disso, também foi feita a correlação entre os tipos de falha (A, B, C e D) e a energia interfásica para fratura (III), através de uma visualização gráfica e ANOVA de um fator, com os mesmos grupos avaliados na análise II. Os dados obtidos a partir das análises complementares (MEV, EDS e DRX) foram submetidos a análise qualitativa.

Na análise I, a normalidade dos dados da zircônia multicamadas foi dada através do teste de Levene. O teste ANOVA de dois fatores foi aplicado para os

resultados da energia interfásica para a fratura da zircônia multicamadas, considerando as variáveis ângulo (0° , 5° , 10° , 15° e 25°) e envelhecimento (baseline e envelhecido), seguido pelo teste post-hoc de Tukey.

Na análise II, os dados foram submetidos a transformação logarítmica (Log10) e tiveram a sua normalidade dada através do teste de Shapiro-Wilk. Os resultados destes grupos para a energia interfásica para a fratura foram analisados através do teste ANOVA de dois fatores (tipo de zircônia – 3Y-TZP, 5Y-PSZ e multicamadas baseline; e ângulo – 0° ou 25°), seguido pelo teste post-hoc de Tukey.

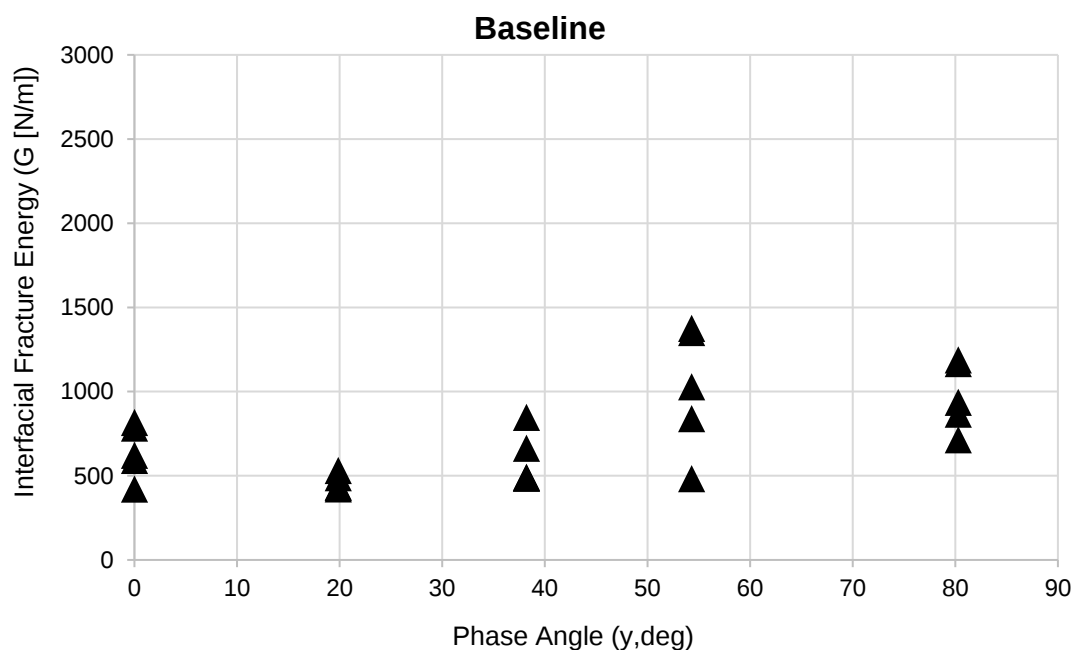
Na análise III, foi elaborado um gráfico do tipo box plot mostrando a distribuição da energia interfásica para fratura por tipo de falha (A, B, C e D). O teste ANOVA de um fator considerou os dados em transformação logarítmica (Log10), com normalidade dada através do teste de Levene e aplicação do teste post-hoc Tukey.

5 RESULTADOS

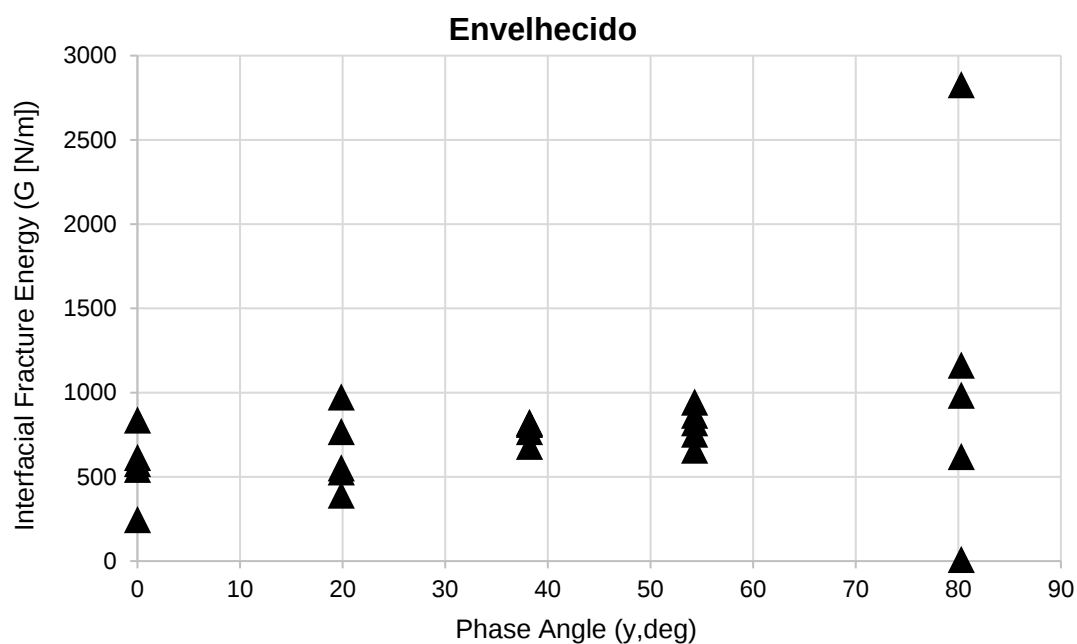
5.1 Energia para fratura da interfase

O objetivo do experimento foi avaliar a tenacidade à fratura da região interfásica de zona de transição entre 3Y-TZP e 5Y-PSZ em uma zircônia multicamadas. Os dados de fratura foram aplicados às fórmulas citadas na metodologia e foi calculada a tenacidade à fratura interfásica (G_c) no software Matlab (MathWorks, Boston, EUA) (Figura 6).

Figura 6 – Gráficos de tenacidade à fratura interfásica (G_c) pelo ângulo de fase de carregamento (Ψ).



Fonte: Elaborado pela autora.



Fonte: Elaborado pela autora.

O teste ANOVA 2 fatores demonstrou diferença estatística entre os ângulos ($p=0,0013$), mas não para o envelhecimento ($p>0,05$). A estatística descritiva está exposta na Tabela 4. O teste post-hoc de Tukey revelou que os resultados do grupo testado em 25° (predominantemente cisalhamento) foram significativamente maiores do que em todos os outros ângulos testados, exceto para o ângulo de 15° (modo misto), que não diferiu estatisticamente de nenhum outro grupo amostral.

Tabela 4 – Estatística descritiva dos resultados da energia interfásica para fratura de uma zircônia multicamadas (N/m).

	0°	5°	10°	15°	25°
Baseline	637,14 ± 159,67 ^{Aa}	451,09 ± 47,38 ^{Aa}	585,34 ± 159,93 ^{Aa}	1006,09 ± 373,13 ^{ABa}	964,74 ± 202,43 ^{Ba}
Envelhecido	554,47 ± 211,47 ^{Aa}	633,17 ± 228,83 ^{Aa}	770,67 ± 59,69 ^{Aa}	798,43 ± 108,67 ^{ABa}	1389,12 ± 978,47 ^{Ba}

Legenda: Média ± Desvio padrão. Letras maiúsculas indicam diferença estatística significativa entre os ângulos. Letras minúsculas indicam diferença estatística quanto ao envelhecimento. Elaborado pela autora.

Para a comparação com as zircônias controle, o teste ANOVA 2 fatores demonstrou diferença estatística entre os ângulos testados e os tipos de zircônia ($p < 0,001$), sem interação entre os dois fatores. O teste post-hoc de Tukey revelou que a zircônia multicamadas não possui diferença estatística em relação a 3Y-TZP pura, mas que a 5Y-PSZ pura tem diferença estatística em relação a ambas. Os ângulos de 0° e 25° também diferem estatisticamente entre si.

Tabela 5 – Estatística descritiva dos resultados em transformação logarítmica (Log10) da energia interfásica para fratura de uma zircônia multicamadas, uma 3Y-TZP e uma 5Y-PSZ (N/m).

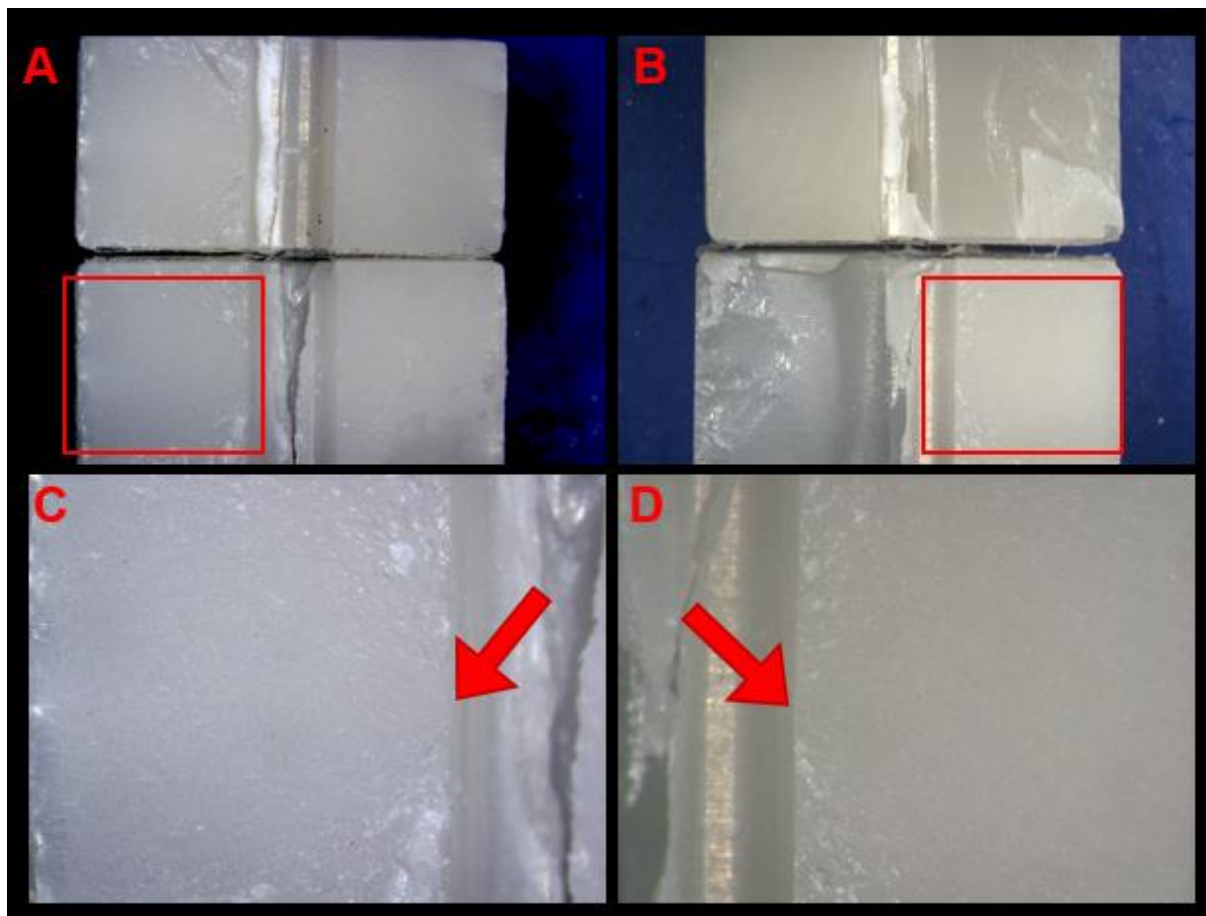
	Multilayer	3Y-TZP	5Y-PSZ
0°	$2,792 \pm 0,08^{Aa}$	$2,878 \pm 0,182^{Aa}$	$2,258 \pm 0,158^{Ba}$
25°	$2,976 \pm 0,07^{Ab}$	$3,328 \pm 0,238^{Ab}$	$2,774 \pm 0,137^{Bb}$

Legenda: Média $\pm$ Desvio padrão. Letras maiúsculas indicam diferença estatística significativa entre o tipo de zircônia. Letras minúsculas indicam diferença estatística significativa entre os ângulos testados. Elaborado pela autora.

5.2 Análise fractográfica

Para a caracterização das falhas, as amostras fraturadas foram primeiramente observadas sob microscopia óptica, a fim de localizar a origem da fratura. Em alguns grupos, a origem não pode ser localizada, visto que houve estilhaçamento da zona do entalhe, impossibilitando a observação de todas as superfícies fraturadas. Nas amostras em que foi possível a localização da origem, esta se deu majoritariamente na região do entalhe (Figura 7).

Figura 7 – Imagens de microscopia óptica de amostras *Brazil-nut* de uma zircônia multicamadas.



Legenda: As imagens A e C são de uma amostra do grupo Baseline. As imagens B e D são de uma amostra do grupo envelhecido. Os quadrados vermelhos indicam a região de maior aumento. As setas vermelhas apontam para a origem da fratura. Magnificação de 10X (A e B) e 25X (C e D). Elaborado pela autora.

5.2.1 Classificação pelos tipos de falha

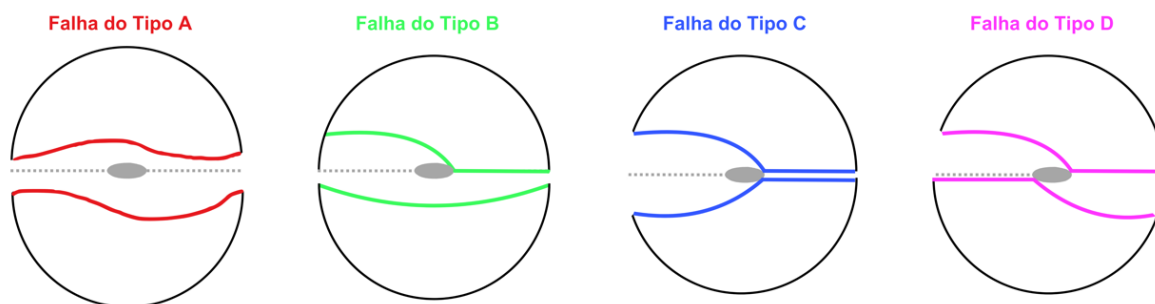
A classificação dos tipos de falha foi feita de acordo com o proposto na metodologia do presente estudo, assim como mostra o desenho esquemático na Figura 8.

A Figura 9.A representa a distribuição dos modos de falha entre os grupos da zircônia multicamadas baseline, nos diferentes ângulos testados. A Figura 9.B apresenta a distribuição dos modos de falha entre os grupos da zircônia multicamadas

envelhecida, nos diferentes ângulos testados. Em ambos os gráficos, sob tração pura (0°), o modo de falha tipo B foi predominante. Sob modo misto de teste (0° , 5° e 15°) o modo de falha tipo A foi predominante. Sob cisalhamento predominante (25°), a distribuição dos modos de falha entre baseline e envelhecidos foi a mesma, com predominância dividida entre falhas do tipo A e tipo C. A falha do tipo C tende a aparecer mais sob forças de cisalhamento.

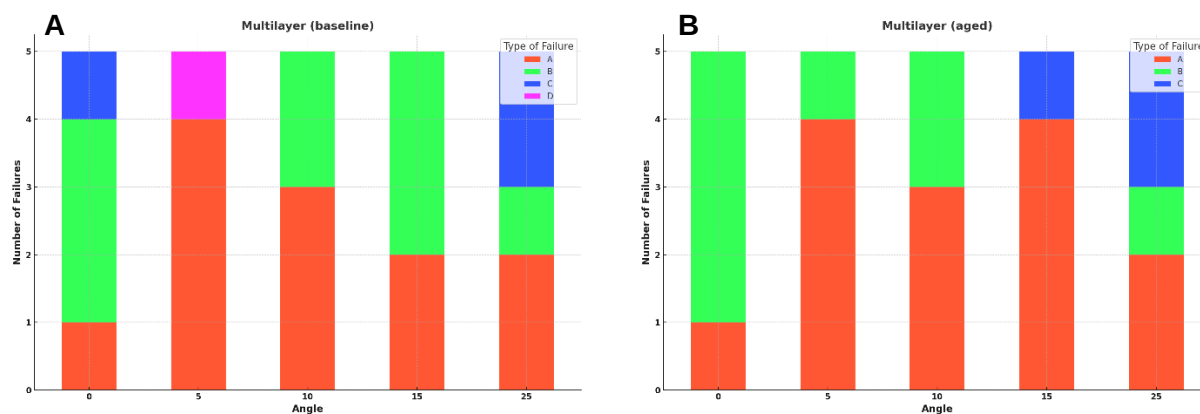
A Figura 10 apresenta um gráfico com a distribuição de tipos de falha entre os grupos controle e baseline da multicamadas em 0° e 25° , conforme os critérios apresentados na metodologia deste trabalho. Os grupos 3Y-TZP, 25° e multicamadas, 0° , apresentam falhas predominantemente do tipo B. Os grupos 5Y-PSZ, 0° e 25° apresentam apenas falhas do tipo A. Os grupos 3Y-TZP, 0° e multicamadas, 25° possuem uma distribuição variada dos modos de falha. Falhas do tipo C foram notadas apenas nos grupos da zircônia multicamadas.

Figura 8 – Desenho esquemático dos diferentes modos de falha de acordo com a classificação proposta na metodologia.



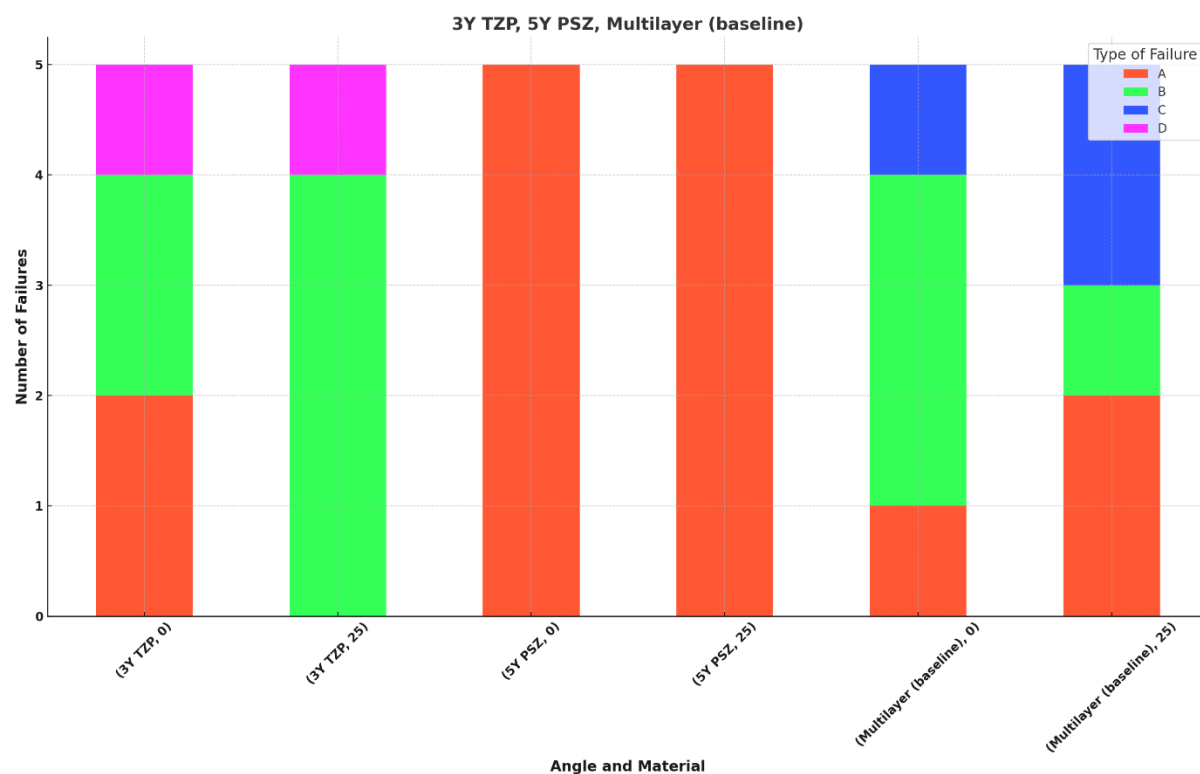
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 9 – Gráficos de distribuição dos modos de falha de uma zircônia multicamadas.
A) Baseline. B) Envelhecido.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 10 – Gráfico de distribuição dos modos de falha das zircônias controle e multicamadas baseline, nos ângulos de 0° e 25°.

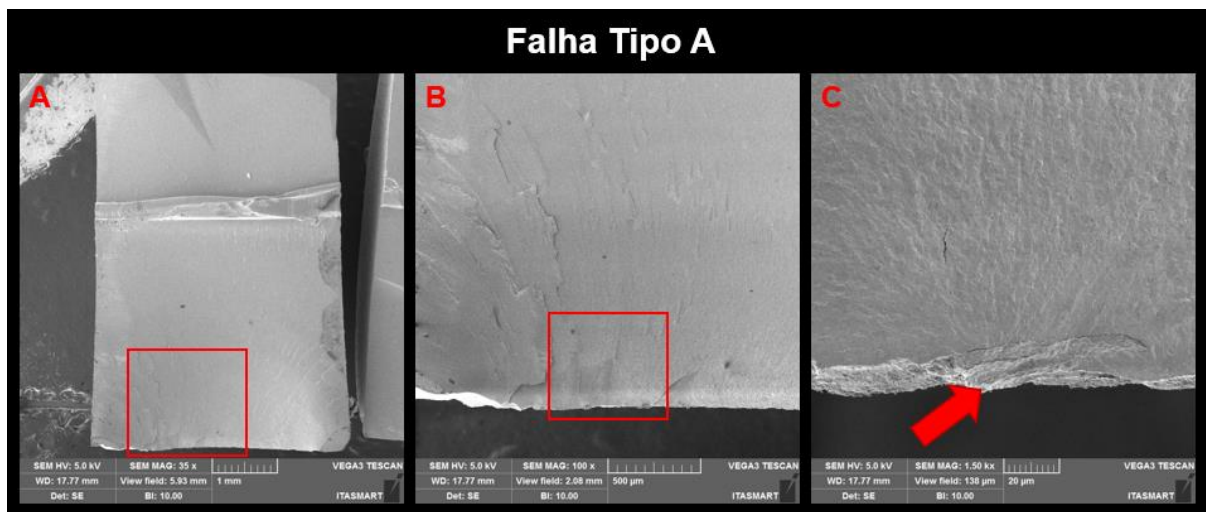


Fonte: Elaborado pela autora.

5.2.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

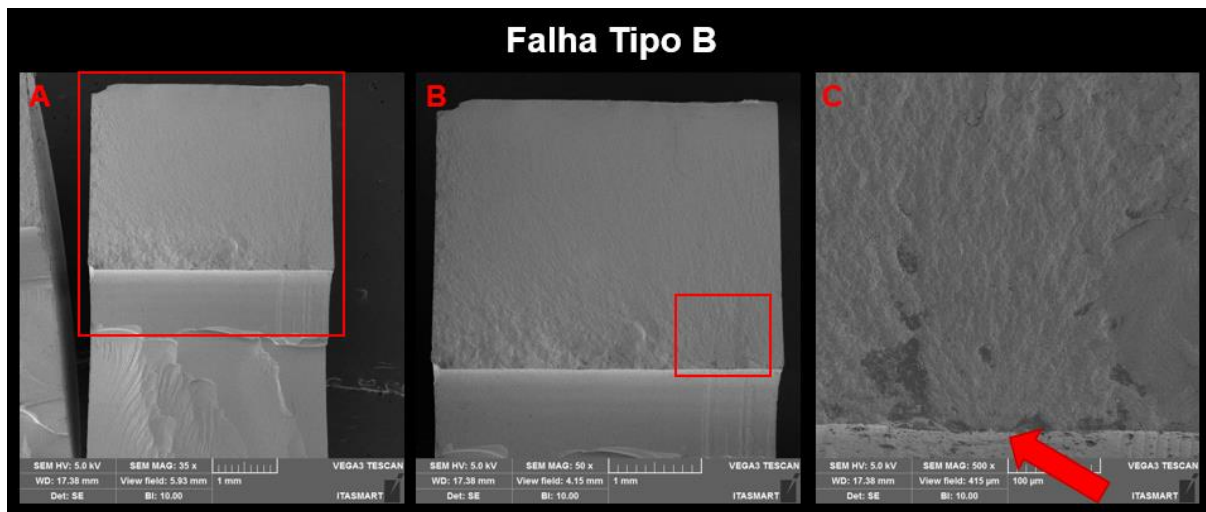
Foi realizada microscopia eletrônica de varredura (MEV) em espécimes representativos de cada um dos quatro tipos de falha propostos, a fim de caracterizar essas falhas e padrões de fratura. As Figuras 11, 12, 13 e 14 representam, respectivamente, falhas do tipo A, B, C e D. Na falha do tipo A, a origem da fratura está localizada na margem externa da amostra. Já nas falhas tipo B, C e D, a origem da fratura se apresenta na borda do entalhe central.

Figura 11 – Caracterização da falha do tipo A em aumentos de 35X (A), 100X (B) e 1500X (C).



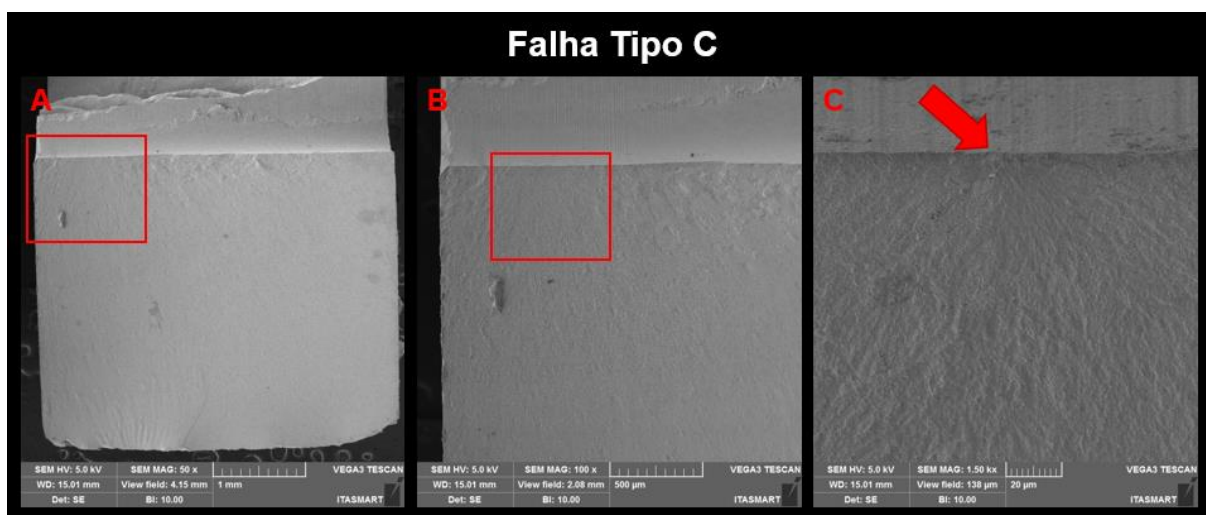
Legenda: Os retângulos vermelhos representam as regiões de aumento. A seta vermelha aponta para a origem da fratura. Elaborado pela autora.

Figura 12 – Caracterização da falha do tipo B em aumentos de 35X (A), 100X (B) e 500X (C).



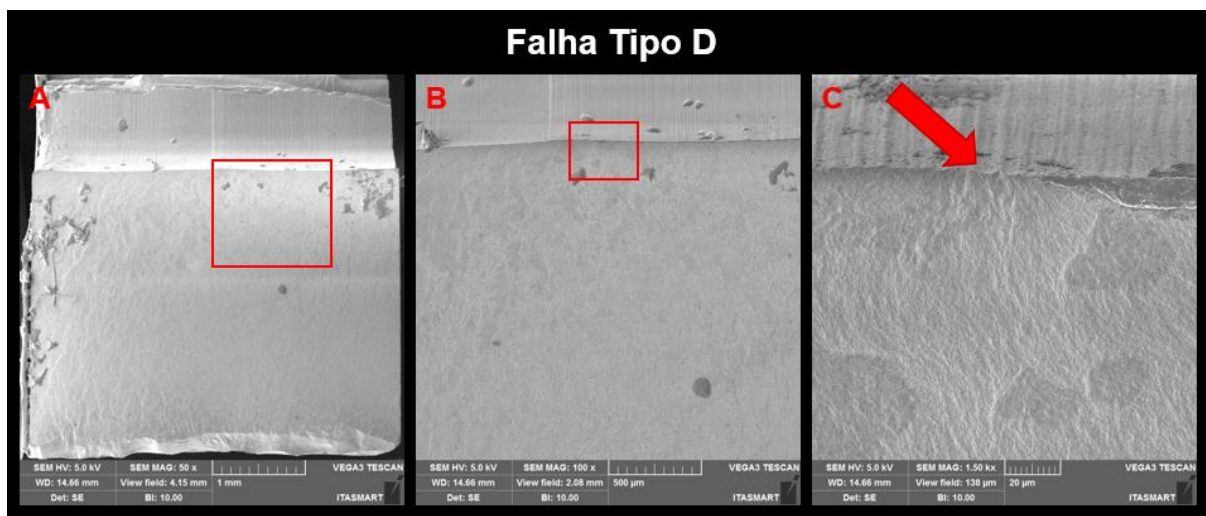
Legenda: Os retângulos vermelhos representam as regiões de aumento. A seta vermelha aponta para a origem da fratura. Elaborado pela autora.

Figura 13 – Caracterização da falha do tipo C em aumentos de 50X (A), 100X (B) e 1500X (C).



Legenda: Os retângulos vermelhos representam as regiões de aumento. A seta vermelha aponta para a origem da fratura. Elaborado pela autora.

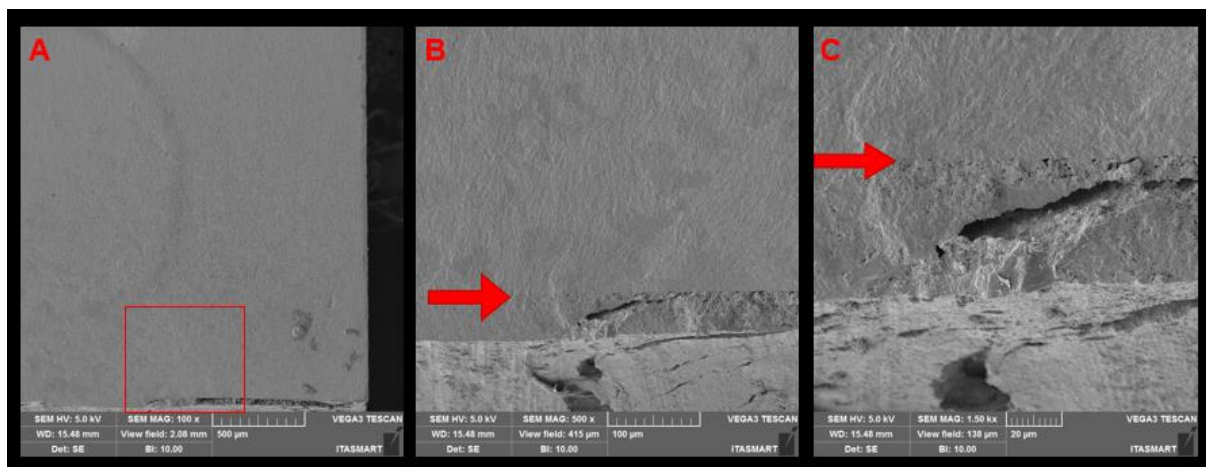
Figura 14 – Caracterização da falha do tipo D em aumentos de 50X (A), 100X (B) e 1500X (C).



Legenda: Os retângulos vermelhos representam as regiões de aumento. A seta vermelha aponta para a origem da fratura. Elaborado pela autora.

A análise estrutural por MEV evidenciou também possíveis problemas na compactação do disco (Figura 15) na região da zona de interfase, com uma linha de compactação bem demarcada e regiões porosas evidentes.

Figura 15 – Análise em MEV da região de interfase da zircônia multicamadas, próximo ao entalhe central de um espécimen *Brazil-nut*, mostrando uma linha que possivelmente foi consequência do processo de compactação do disco do material, no processo de fabricação. Magnificações de 100X (A), 500X (B) e 1500X (C).

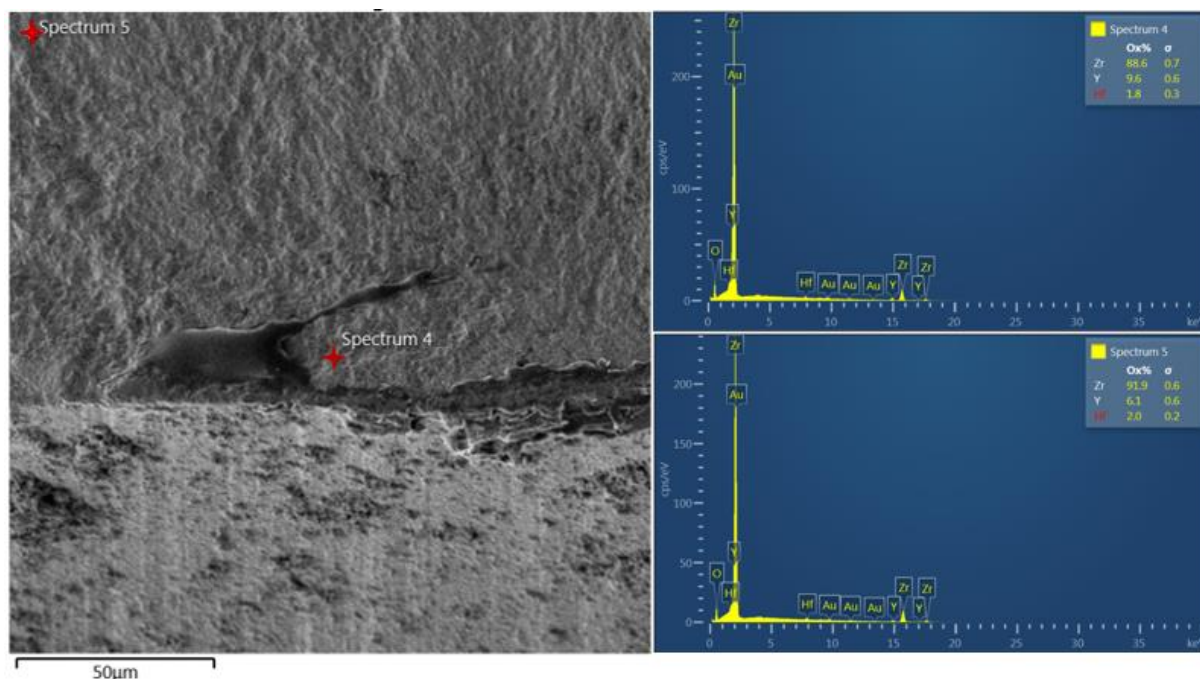


Legenda: Os retângulos vermelhos representam as regiões de aumento. A seta vermelha aponta para a linha decorrente da compactação. Elaborado pela autora.

5.2.3 Espectroscopia por dispersão em energia (EDS)

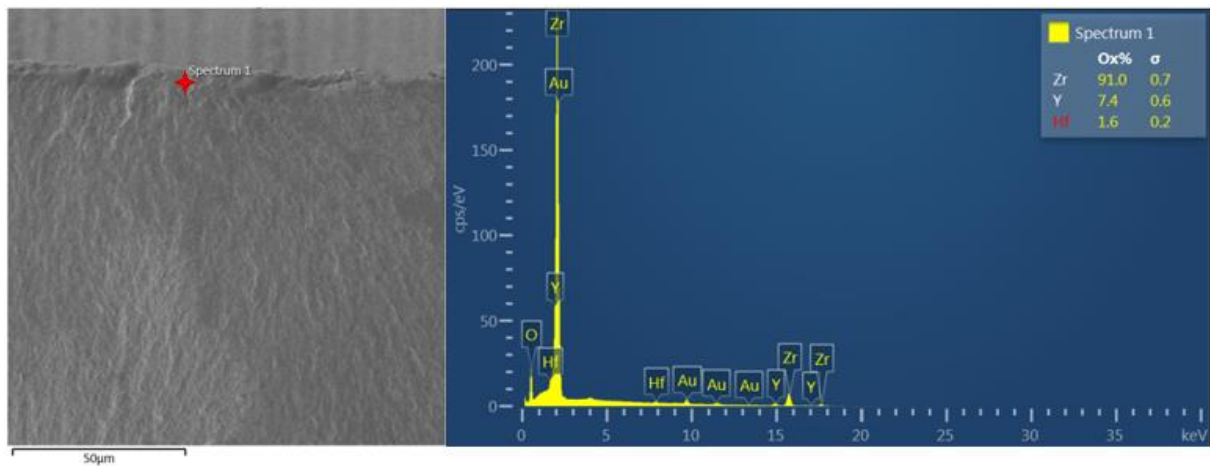
A análise por EDS (tipo ponto) da zircônia multicamadas confirmou a presença dos elementos esperados – Zr (zircônia) e Y (ítria), bem como Hf (háfio) em quantidades não significativas. Na zona do disco em que a linha de compactação se mostrou evidente, foram identificadas quantidades de ítria correspondentes a zircônia 3Y-TZP (6,1 wt%) e 5Y-PSZ (9,6 wt%) (Figura 16). Na zircônia multicamadas baseline (Figura 17), a análise pontual na origem da fratura mostrou uma quantidade de 7,4 mol% de ítria, o que seria correspondente a uma 4Y-PSZ. Já na zircônia multicamadas envelhecida (Figura 18), a análise pontual na origem da fratura mostrou uma quantidade de 6,0 wt% de ítria, correspondente a uma 3Y-TZP.

Figura 16 – EDS da zircônia multicamadas. O ponto vermelho localizado na região central da imagem, correspondente a origem da fratura, aponta 9,6 wt% de ítria, correspondente a 5Y-PSZ. O ponto vermelho localizado no canto superior esquerdo da amostra, aponta 6,1 wt% de ítria, correspondente a 3Y-TZP.



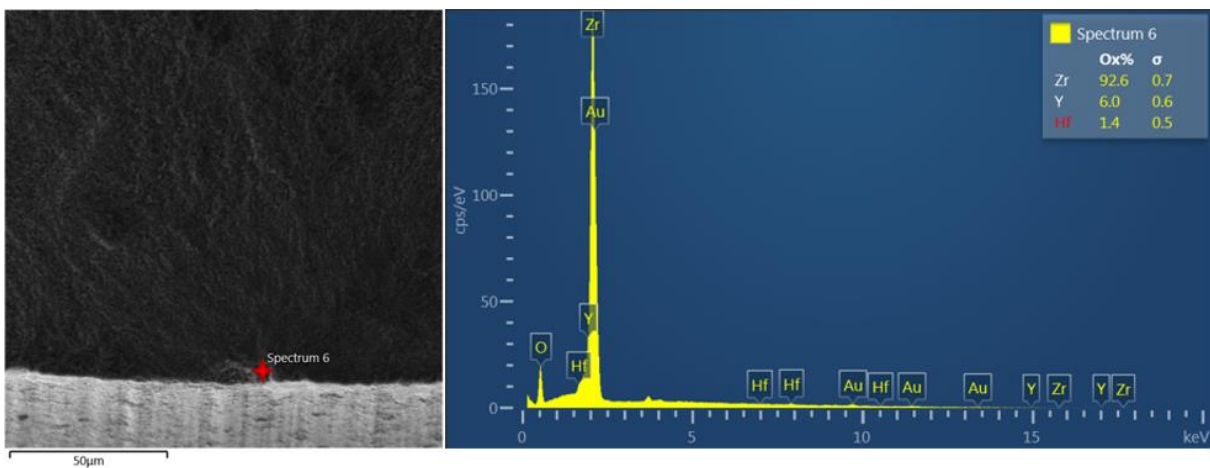
Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 17 – EDS da zircônia multicamadas baseline. O ponto vermelho, localizado na origem da fratura, aponta 7,5 wt% de ítria, correspondente a uma 4Y-PSZ.



Fonte: Elaborado pela autora.

Figura 18 – EDS da zircônia multicamadas envelhecida. O ponto vermelho localizado na origem da fratura, aponta 6,0 wt% de ítria, correspondente a uma 3Y-TZP.

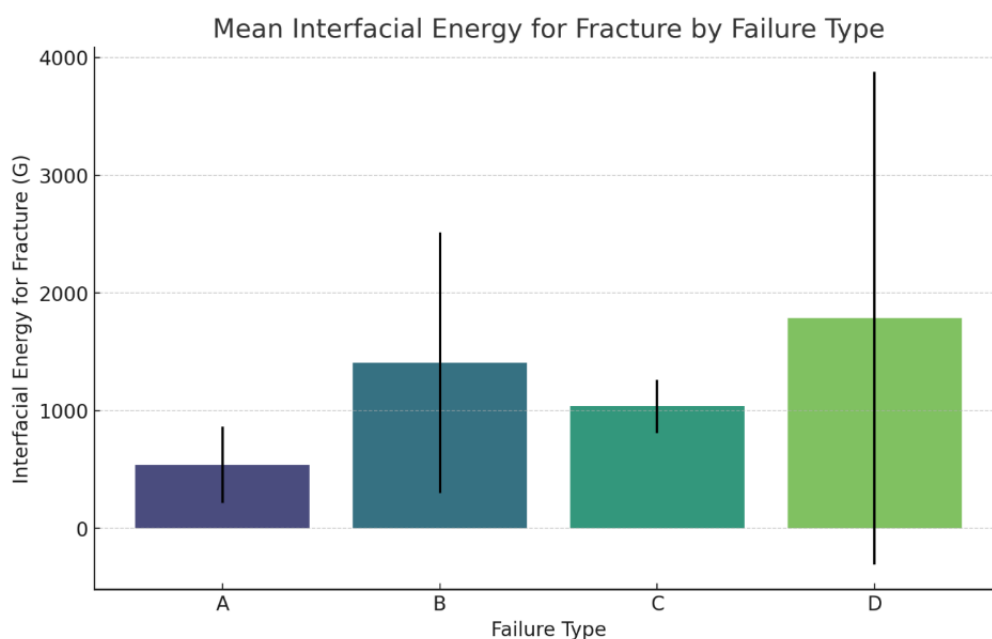


Fonte: Elaborado pela autora.

5.3 Correlação – energia para fratura da interfase X tipos de falha

Foi realizado um cálculo do valor médio da energia para fratura da interfase por tipo de falha (Figura 19). Os valores foram de 540,17 N/m para o tipo A (n=15), 1406,55 N/m para o tipo B (n=10), 1036,68 N/m para o tipo C (n=3) e 1785,31 N/m para o tipo D (n=2). Os dados em transformação logarítmica (Log10) foram considerados homogêneos segundo teste de Levene ($p>0,05$) e tiveram diferença estatística segundo ANOVA 1 fator ($p=0,029$). O teste post-hoc de Tukey mostrou diferença estatisticamente significativa apenas entre os tipos A e B ($p=0,028$), sendo que a energia necessária para fratura no tipo B ($3,04\pm0,31$) é significativamente maior do que no tipo A ($2,63\pm0,32$). As falhas do tipo D apresentam a maior média de energia necessária para fratura, no entanto, apenas duas amostras apresentaram esse tipo de falha.

Figura 19 – Gráfico box plot entre tipos de falha (eixo X) e energia para fratura da interfase (eixo Y). As colunas indicam a média da energia por tipo de falha e as linhas indicam o desvio padrão.

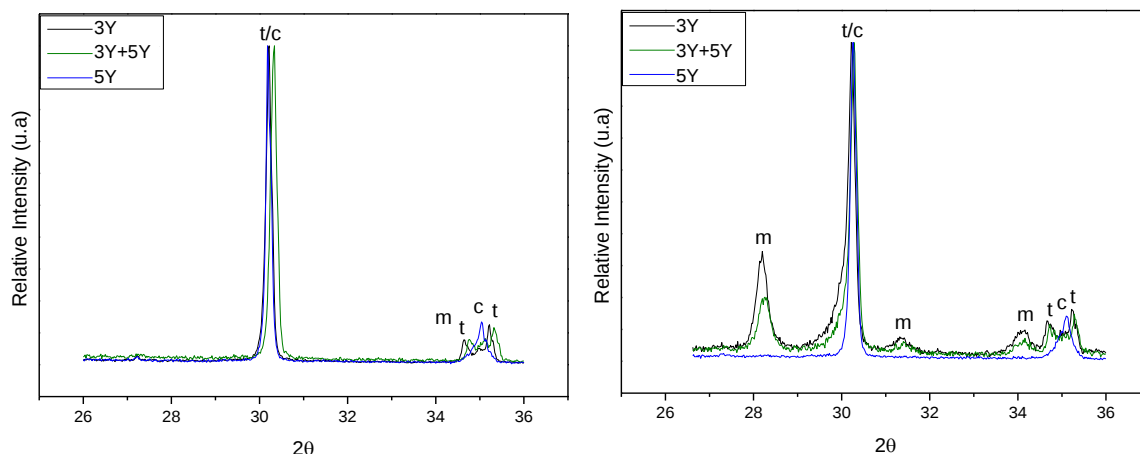


Fonte: Elaborado pela autora.

5.4 Difração de raios-X (DRX)

A análise de difração de raios-X mostrou picos característicos das fases tetragonal e cúbica na zircônia multicamadas. No entanto, apenas para a camada de 3Y-TZP e para a camada de interfase, sujeitas a envelhecimento hidrotérmico, foram identificados picos característicos da fase monoclínica, demonstrando que o envelhecimento induziu a transformação de fase nestas camadas da zircônia. Os difratogramas correspondentes aos grupos podem ser observados na Figura 19.

Figura 19 – Difratogramas de raios-X dos grupos testados. Linhas de cores diferentes correspondem às diferentes camadas da zircônia testada. Os picos m, t e c correspondem às fases monoclínica, tetragonal e cúbica da zircônia, respectivamente.



Fonte: Elaborado pela autora.

6 DISCUSSÃO

O objetivo do presente estudo foi verificar a tenacidade à fratura da interfase em uma zircônia multicamadas usando outras duas zircônias como controle (3Y-TZP e 5Y-PSZ), bem como avaliar a influência do envelhecimento sob essa propriedade e caracterizar os padrões de fratura deste material. Os resultados obtidos confirmam que a tenacidade à fratura varia significativamente com o ângulo de inclinação, mas não com o envelhecimento, e apontam que a energia necessária para a fratura interfásica também aumenta significativamente de acordo com o aumento do ângulo de inclinação, com seu pico sob o ângulo de 25°, onde predominam forças de cisalhamento. Logo, a interfase entre as diferentes camadas da zircônia testada pode ser mais resistente sob cisalhamento do que sob tração pura. Já o fator envelhecimento não demonstrou diferença significativa entre os grupos testados. Sendo assim, a hipótese nula de que a tenacidade à fratura da interfase das zircônias multicamadas não tem diferença estatisticamente significativa entre os diferentes modos de teste ou envelhecimento, foi parcialmente rejeitada, visto que houve diferença significativa entre os ângulos testados, mas não quanto ao envelhecimento.

As zircônias multicamadas com gradiente de composição são consideradas a 4ª geração de zircônias. Porém, a ZirCAD Prime da Ivoclar é diferente de outros materiais da mesma classe, isso porque ela traz a proposta da tecnologia de gradiente, sendo uma de suas camadas exatamente uma zona de transição, e não apenas uma sobreposição de camadas como a ZirCAD MT Multi (Ivoclar), a Katana YML (Kuraray Noritake), a Cercon xt ML (Dentsply Sirona), entre outras. A fabricação desses materiais se dá através da prensagem com incrementos de diferentes pós de zircônia, o que pode resultar em defeitos interfaciais, além de impurezas e/ou aglomerações mal sinterizadas (Cesar et al., 2024).

No presente estudo foram observadas zonas com problemas de compactação na interfase. Segundo Cesar et al., 2024, a fase de compactação/consolidação do pó de zircônia é uma das mais críticas na manufatura desses materiais. Embora a maioria dos fabricantes obtenham o pó (matéria-prima) de um mesmo fabricante, cada um é responsável pelo seu próprio processo de compactação. O comportamento do pó na compactação depende da morfologia e tamanho dos grãos, bem como do tipo e da quantidade de aglutinantes adicionados. O pó tende a se aglomerar devido a uma alta

energia superficial. Porém, se não forem totalmente compactados, vão gerar poros remanescentes que não serão eliminados na sinterização, resultando em áreas mal densificadas. Tal questão pode ser melhorada através de processamentos específicos. Como por exemplo, a Shofu ZR Lucent Ultra, que é uma zircônia com mais de 5 mol% de ítria, passa por um diferente tipo de processamento, chamado de “*cyclic cold isostatic pressure*”, que implica na variação da pressão aplicada ao longo do processo de prensagem fria, garantindo uma compactação mais densa e homogênea (Cesar et al., 2024).

A tenacidade a fratura é uma propriedade intrínseca da resposta mecânica dos materiais. Ao contrário da resistência a fratura, ela é dada em função da quantidade do estresse acumulado (tensão), geometria e tamanho do defeito, e aumenta até um ponto crítico quando ocorre a falha catastrófica. Os materiais frágeis, como a cerâmica a base de zircônia, tendem a falhar em modo I (tração pura ou modo de abertura) (Cesar et al., 2017). Belli et al., 2015 demonstraram que em formas assimétricas, como em conectores de pontes com 3 ou 5 elementos, as forças aplicadas são na verdade uma combinação de estresses de tensão (modo I) e cisalhamento (modo II), e que a tenacidade a fratura nesses casos é melhor descrita por um mix entre ambos os modos. Quanto mais distante do centro da aplicação da carga, mais o conector tende a sofrer pelo modo II, bem como quanto mais próximo ao centro, será mais afetado pelo modo I. Em seu estudo, eles também aferiram a taxa crítica de liberação de energia G_c , relacionando os fatores de intensidade dos modos I e II, com a mesma equação utilizada no presente estudo, e verificaram que materiais frágeis tem a G_c maior de acordo com o aumento das forças de cisalhamento.

Os espécimes do tipo *Brazil-nut* são desenhados a fim de permitirem o teste de tenacidade à fratura de interfaces entre diferentes materiais. Geralmente, na odontologia, esses espécimes são desenhados de forma que esta interface seja unida por um material adesivo. Neste estudo, foi proposto que o *Brazil-nut* seja uma peça “monolítica”, cujas diferentes fases sejam testadas por essa configuração. Logo, em vez de uma interface propriamente dita, o entalhe elíptico desses espécimes fica localizado na zona de transição (interfase) entre as camadas da zircônia multicamadas, induzindo o início da fratura ao seu redor durante o teste de compressão. A manufatura destes espécimes é bastante sensível, e alguns cuidados

devem ser tomados para que ele cumpra adequadamente seu papel. A usinagem foi feita a partir da zircônia pré-sinterizada, que é bastante frágil e suscetível à fratura, ocasionando na perda de parte do material ainda na fase de cilindragem do disco. Com as amostras já fatiadas, o desenho do entalhe elíptico deve ser feito de forma que a ponta da elipse seja de fato a origem da fratura. Caso a ponta utilizada não seja ultrafina ou não esteja em boas condições, o entalhe fica com marcas de usinagem, provocando a origem da fratura fora do ponto de interesse. Para isso, diversos pilotos foram feitos no presente estudo, até garantir que todo o entorno da elipse estivesse bem polido e que as marcas de broca não influenciassem na origem da fratura.

Nos testes realizados com os espécimes em 0°, observou-se uma tenacidade à fratura consideravelmente menor (baseline: $637,14 \pm 159,67$ N/m; envelhecido: $554,47 \pm 211,47$ N/m) em comparação com os espécimes testados em 25° (baseline: $964,74 \pm 202,43$ N/m; envelhecido: $1389,12 \pm 978,47$ N/m). Este resultado evidencia a importância da força de cisalhamento na resistência interfásica. Estudos anteriores, que utilizaram espécimes "Brazil-nut" para avaliar modos de falha mista em cerâmicas, corroboram esses achados (Zhou et al., 2006). Esses estudos demonstraram que a variação da angulação entre 0° e 25° permite uma análise completa dos modos de falha mistos, validando a metodologia empregada no presente estudo e os resultados obtidos. Por este motivo, os grupos controle das zircônias puras, foram desenhados apenas para estes ângulos, que são os mais contrastantes. Tal resultado também corrobora outros estudos, que mostram que um material cerâmico tende a fraturar sob forças de tração, e é mais resistente sob forças de cisalhamento (Belli et al., 2015).

A análise fractográfica dos espécimes fraturados das zircônias multicamadas revelou que as fraturas ocorreram exclusivamente dentro da zona de transição entre 3Y-TZP e 5Y-PSZ, mesmo com a variação do ângulo de inclinação, conforme as informações providas pelo fabricante de que essa zona possui 4 milímetros de extensão. Em ângulos menores, como 0° e 5°, as falhas ocorrem por forças de tração (modo I), enquanto em ângulos maiores, como 15° e 25°, as falhas ocorrem predominantemente por forças de cisalhamento (modo II). Essa observação é fundamental, pois os modos de falha podem ocorrer de diferentes formas em aplicações clínicas, visto que o ambiente bucal é bastante complexo e diferentes tipos de forças são aplicadas. A literatura apoia essas observações, conforme demonstrado

por Ramos et al., 2019, que utilizaram espécimes *Brazil-nuts* para avaliar modos de falha mista em interfaces cerâmicas, confirmando a eficácia desse método para simular condições reais de falha.

Além disso, a literatura recente sobre zircônias multicamadas, como o estudo de Inokoshi et al., 2023, indica que as zonas de transição em zircônias multicamadas podem apresentar diferentes características de fratura, sustentando a observação de que a zona interfásica é crítica para a integridade estrutural. (Kaizer et al., 2020) também destaca que as zircônias multicamadas apresentam uma combinação de propriedades mecânicas e estéticas, mas que a interface pode ser uma região suscetível a falhas.

A classificação dos tipos de falha foi primordial para compreensão dos resultados, visto que pelo melhor esforço dos autores, não há base de comparação na literatura para melhor interpretação dos padrões de fratura encontrados no presente estudo. Logo, diante a necessidade da busca por padrões que explicassem os resultados, foi desenvolvida a classificação apresentada na metodologia, tendo como critérios a perda de referência (linha que atravessa o entalhe central de borda a borda da amostra), o tamanho e a simetria da porção fraturada.

Nos *Brazil-nuts* confeccionados, o entalhe central é um acumulador de tensões, que serve como um ponto de fragilidade, ou defeito iniciador da fratura. Sendo este ponto a origem, a fratura correu para uma ou outra porção do espécime (3Y-TZP ou 5Y-PSZ), e observamos que o caminho tende a correr em três diferentes direções: (1) reto – ao longo da linha que atravessa a elipse central; em direção a interface entre a zona de transição e a 3Y-TZP (2) ou a 5Y-PSZ (3). Algumas vezes estes caminhos eram percorridos simultaneamente nas diferentes porções da amostra, e outras vezes não. No modo de falha do tipo A, que foi relacionado aos menores valores de tenacidade a fratura da interfase e a maior destruição com perda da linha de referência, não foi possível detectar o caminho percorrido pela trinca, provavelmente devido ao fato de que os fragmentos estilhaçados que continham essas informações foram perdidos.

Os resultados da energia necessária para fratura da interfase quando correlacionados aos tipos de falha, mostram que as amostras que fraturam com menor quantidade de energia, apresentam uma maior área destruída. A 5Y-PSZ pura teve os menores resultados e teve exclusivamente falhas do tipo A em ambos os grupos

testados, perdendo totalmente a referência da elipse central dos *Brazil-nuts*. Já as amostras com falha do tipo B mantiveram uma linha reta nas amostras, apresentando média significativamente maior de tenacidade à fratura da interfase. Na 5Y-PSZ controle, foi observada uma homogeneidade da prevalência do tipo de falha (tipo A), o que pode estar relacionada a homogeneidade do padrão microestrutural desses materiais. Zhang et al., 2019 mostraram que a 5Y-PSZ tem uma homogeneidade maior na proporção entre grãos de zircônia tetragonal/cúbica (42/58) do que a 3Y-TZP (87/13). A 3Y-TZP tem em torno de 15% de zircônia cúbica em sua composição, o que faz com que os grãos cúbicos acabem atraindo mais cátions de ítrio do que os tetragonais ao seu redor, que ficam mais empobrecidos e menos estáveis, trazendo menos previsibilidade a este material (Denry and Kelly, 2008).

A análise por espectroscopia por dispersão em energia (EDS) foi realizada a fim de elucidar qual o tipo de zircônia que estava presente no ponto de origem da fratura. Tal método permite a identificação de elementos químicos pela sua massa atômica, e traz a sua quantificação em % por região (ponto). Foram observadas quantidades de ítria correspondentes a 3Y-, 4Y- e 5Y-PSZ nas interfases, o que nos leva a crer que elas coexistem ao longo dessa zona de transição. Sabe-se que a trinca caminha pelo caminho mais “fácil”, ou seja, buscando os pontos de maior fragilidade dentro do material (Quinn, 2016; Scherrer et al., 2017). Ainda há espaço para a realização de outros testes complementares, como por exemplo uma análise detalhada de micro DRX, para a melhor compreensão dos caminhos percorridos pela trinca.

Os achados deste estudo indicam que a tenacidade à fratura da interfase de zircônias multicamadas é significativamente influenciada pelo ângulo de inclinação durante os testes de compressão, com forças de cisalhamento demonstrando maior resistência. Porém, o envelhecimento hidrotérmico não apresentou impacto significativo na tenacidade interfásica, sugerindo que a resistência interfásica das zircônias multicamadas é robusta em relação a essas condições.

O envelhecimento hidrotérmico da zircônia multicamadas não resultou em diferenças estatisticamente significativas na tenacidade à fratura da interfase. Tal resultado pode sugerir que, embora o envelhecimento impacte outras propriedades mecânicas das zircônias odontológicas, a resistência interfásica não varia nessas condições. A análise por difração de raios-X comprovou a transformação de fases na

zircônia multicamadas, especialmente nas zonas de 3Y-TZP e na zona de interfase (em menor intensidade). Pereira et al., 2016 em sua revisão sistemática sobre degradação em baixa temperatura (LTD) de cerâmicas Y-TZP mostraram que as propriedades mecânicas, como a resistência à flexão desses materiais sofrem com este processo, especialmente quando mais de 50% de fase monoclinica é encontrada. No entanto, as zircônias cúbicas não sofrem a transformação de fases da mesma forma que as zircônias tetragonais, corroborando os resultados da análise de DRX do presente estudo. Logo, as zircônias multicamadas tendem a sofrer menos com este processo, o que pode explicar a ausência de diferença significativa entre os grupos baseline e envelhecido do presente estudo.

O presente estudo foi baseado na avaliação das propriedades de uma zircônia multicamadas de um fabricante em específico, e os grupos controle (3Y-TZP e 5Y-PSZ puras) foram confeccionados a partir de zircônias de diferentes fabricantes, visto que não foi encontrado no mercado uma zircônia 5Y-PSZ do mesmo fabricante da multicamadas, o que pode ter sido uma limitação. Os grupos controle também poderiam ter sido testados em modos mistos de fratura. Ainda há espaço na literatura para o estudo do comportamento da interfase das zircônias gradadas, especialmente considerando os detalhes dos processos de compactação dos discos e análises mais detalhadas para melhor clarificação do caminho percorrido pela trinca.

7 CONCLUSÃO

As zircônias multicamadas com gradação de ítria se apresentam como um material cuja tenacidade à fratura da interfase é intermediária entre uma 3Y-TZP e uma 5Y-PSZ. Essa propriedade não é afetada pelo envelhecimento hidrotérmico deste material, e é maior sob cisalhamento do que sob tração. Os padrões de fratura tendem a ocorrer dentro da interfase ou da interfase para as interfaces com as zirconias puras.

REFERÊNCIAS

- Alshahrani AM, Lim CH, Kim J, Zhang Y. Transient thermal stresses developed during speed sintering of 3 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals. *Dental Materials* 2023;39:522–8. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.04.004>.
- Ardlin BI. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. *Dental Materials* 2002;18:590–5. [https://doi.org/10.1016/S0109-5641\(01\)00095-1](https://doi.org/10.1016/S0109-5641(01)00095-1).
- Ban S. Classification and Properties of Dental Zirconia as Implant Fixtures and Superstructures. *Materials* 2021;14:4879. <https://doi.org/10.3390/ma14174879>.
- Belli R, Wendler M, Zorzin JI, da Silva LH, Petschelt A, Lohbauer U. Fracture toughness mode mixity at the connectors of monolithic 3Y-TZP and LS2 dental bridge constructs. *J Eur Ceram Soc* 2015;35:3701–11. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.04.022>.
- Cesar PF, Bona A Della, Scherrer SS, Tholey M, van Noort R, Vichi A, et al. ADM guidance—Ceramics: Fracture toughness testing and method selection. *Dental Materials* 2017;33:575–84. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.03.006>.
- Cesar PF, Miranda RB de P, Santos KF, Scherrer SS, Zhang Y. Recent advances in dental zirconia: 15 years of material and processing evolution. *Dental Materials* 2024;40:824–36. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2024.02.026>.
- Chevalier J, Gremillard L, Virkar A V., Clarke DR. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: Lessons learned and future trends. *Journal of the American Ceramic Society* 2009;92:1901–20. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2009.03278.x>.
- Cho M-H, Seol H-J. Effect of High-Speed Sintering on the Optical Properties, Microstructure, and Phase Distribution of Multilayered Zirconia Stabilized with 5 mol% Yttria. *Materials* 2023;16:5570. <https://doi.org/10.3390/ma16165570>.
- Christel P, Meunier A, Heller M, Torre JP, Peille CN. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. 1989.
- Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dental Materials* 2008;24:299–307. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>.
- Garvie RC, Hannink RH, Pascoe RT. Ceramic steel? *Nature* 1975;258:703–4. <https://doi.org/10.1038/258703a0>.
- Ghodsi S, Jafarian Z. A Review on Translucent Zirconia. *Eur J Prosthodont Restor Dent* 2018;26:62–74. https://doi.org/10.1922/EJPRD_01759Ghodsi13.
- Green DJ, Hannink RHJ, Swain M V. Transformation toughening of ceramics. CRC Press 1989.

Guazzato M, Albakry M, Ringer SP, Swain M V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. *Dental Materials* 2004;20:449–56. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>.

Inokoshi M, Liu H, Yoshihara K, Yamamoto M, Tonprasong W, Benino Y, et al. Layer characteristics in strength-gradient multilayered yttria-stabilized zirconia. *Dental Materials* 2023;39:430–41. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.03.015>.

Kaizer MR, Gierthmuehlen PC, dos Santos MB, Cava SS, Zhang Y. Speed sintering translucent zirconia for chairside one-visit dental restorations: Optical, mechanical, and wear characteristics. *Ceram Int* 2017;43:10999–1005. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.05.141>.

Kaizer MR, Kolakarnprasert N, Rodrigues C, Chai H, Zhang Y. Probing the interfacial strength of novel multi-layer zirconias. *Dental Materials* 2020;36:60–7. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.10.008>.

Kelly JR. Dental Ceramics. *The Journal of the American Dental Association* 2008;139:S4–7. <https://doi.org/10.14219/jada.archive.2008.0359>.

Kolakarnprasert N, Kaizer MR, Kim DK, Zhang Y. New multi-layered zirconias: Composition, microstructure and translucency. *Dental Materials* 2019;35:797–806. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2019.02.017>.

Lopes GRS, Ramos NC, Grangeiro MTV, Matos JDM, Bottino MA, Özcan M, et al. Adhesion between zirconia and resin cement: A critical evaluation of testing methodologies. *J Mech Behav Biomed Mater* 2021;120:104547. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104547>.

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *J Dent* 2007;35:819–26. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>.

Melo RM, Rahbar N, Soboyejo W. Interfacial fracture of dentin adhesively bonded to quartz-fiber reinforced composite. *Materials Science and Engineering: C* 2011;31:770–4. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.01.005>.

Mesmar S, Ruse ND. Interfacial Fracture Toughness of Adhesive Resin Cement—Lithium-Disilicate/Resin-Composite Blocks. *Journal of Prosthodontics* 2019;28. <https://doi.org/10.1111/jopr.12672>.

Michailova M, Elsayed A, Fabel G, Edelhoff D, Zylla I-M, Stawarczyk B. Comparison between novel strength-gradient and color-gradient multilayered zirconia using conventional and high-speed sintering. *J Mech Behav Biomed Mater* 2020;111:103977. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103977>.

Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prosthodont Res* 2013;57:236–61. <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2013.09.001>.

Oesper RE. Martin Heinrich Klaproth 1743-1817. *J Chem Educ* 1959;36:A368. <https://doi.org/10.1021/ed036pA368>.

Oh W, DeLong R, Anusavice KJ. Factors affecting enamel and ceramic wear: A literature review. *J Prosthet Dent* 2002;87:451–9. <https://doi.org/10.1067/mpr.2002.123851>.

Park M-G. Effect of low-temperature degradation treatment on hardness, color, and translucency of single layers of multilayered zirconia. *J Prosthet Dent* 2023. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2023.01.023>.

Pereira GKR, Guilardi LF, Dapieve KS, Kleverlaan CJ, Rippe MP, Valandro LF. Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. *J Mech Behav Biomed Mater* 2018;85:57–65. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2018.05.029>.

Pereira GKR, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZM, et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. *J Mech Behav Biomed Mater* 2016;55:151–63. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2015.10.017>.

Pereira RM, Moreira Bastos Campos T, Augusto Bonfante E, Patrocínio Thim G. A comparative study of mechanical properties of yttria stabilized zirconia monolithic and bilayer configuration for dental application. *J Mech Behav Biomed Mater* 2023;148:106160. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2023.106160>.

Quinn GD. NIST Recommended Practice Guide Fractography of Ceramics and Glasses 2016. <https://doi.org/10.6028/NIST.SP.960-16e2>.

Ramos NC, Kaizer MR, Campos TMB, Kim J, Zhang Y, Melo RM. Silica-Based Infiltrations for Enhanced Zirconia-Resin Interface Toughness. *J Dent Res* 2019;98:423–9. <https://doi.org/10.1177/0022034518819477>.

Rekow D, Zhang Y, Thompson V. Can material properties predict survival of all-ceramic posterior crowns? *Compend Contin Educ Dent* 2007;28:362–8; quiz 369, 386.

Rosentritt M, Preis V, Schmid A, Strasser T. Multilayer zirconia: Influence of positioning within blank and sintering conditions on the in vitro performance of 3-unit fixed partial dentures. *J Prosthet Dent* 2022;127:141–5. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2020.11.009>.

Ryshkewitch E. *Oxide Ceramics – Physical Chemistry and Technology*. New York: Academic Press; 1960.

Scherrer SS, Lohbauer U, Bona A Della, Vichi A, Tholey MJ, Kelly JR, et al. ADM guidance—Ceramics: guidance to the use of fractography in failure analysis of brittle materials. *Dental Materials* 2017;33:599–620. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.03.004>.

Schofield M. *Developments in Zirconium. Anti-Corrosion Methods and Materials* 1978;25:12. <https://doi.org/10.1108/eb007051>.

Schönhoff LM, Lümke N, Buser R, Hampe R, Stawarczyk B. Fatigue resistance of monolithic strength-gradient zirconia materials. *J Mech Behav Biomed Mater* 2021;119:104504. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104504>.

Shahmiri R, Standard OC, Hart JN, Sorrell CC. Optical properties of zirconia ceramics for esthetic dental restorations: A systematic review. *J Prosthet Dent* 2018;119:36–46. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.07.009>.

Shen JD, Xie HF, Wu XY, Yang JX, Liao MY, Chen C. Evaluation of the effect of low-temperature degradation on the translucency and mechanical properties of ultra-transparent 5Y-TZP ceramics. *Ceram Int* 2020;46:553–9. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.09.002>.

Shin H-J, Kwon Y-H, Seol H-J. Effect of superspeed sintering on translucency, opalescence, microstructure, and phase fraction of multilayered 4 mol% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal and 6 mol% yttria-stabilized partially stabilized zirconia ceramics. *J Prosthet Dent* 2023;130:254.e1-254.e10. <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2023.05.014>.

Souza R, Barbosa F, Araújo G, Miyashita E, Bottino MA, Melo R, et al. Ultrathin monolithic zirconia veneers: Reality or future? report of a clinical case and one-year follow-up. *Oper Dent* 2018;43:3–11. <https://doi.org/10.2341/16-350-T>.

Stawarczyk B, Keul C, Eichberger M, Figge D, Edelhoff D, Lümke N. Three generations of zirconia: From veneered to monolithic. Part I. *Quintessence Int* 2017;48:369–80. <https://doi.org/10.3290/j.qi.a38057>.

Strasser T, Schmid A, Huber C, Rosentritt M. 4-Unit Molar Fixed Partial Dentures Made from Highly Translucent and Multilayer Zirconia Materials: An In Vitro Investigation. *Ceramics* 2022;5:99–107. <https://doi.org/10.3390/ceramics5010009>.

Strasser T, Wertz M, Koenig A, Koetzs T, Rosentritt M. Microstructure, composition, and flexural strength of different layers within zirconia materials with strength gradient. *Dental Materials* 2023;39:463–8. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2023.03.012>.

Tong H, Tanaka CB, Kaizer MR, Zhang Y. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their High-Translucency, High-Strength and High-Surface Area. *Ceram Int* 2016;42:1077–85. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.09.033>.

Wang G, Zhang S, Bian C, Kong H. Effect of zirconia surface treatment on zirconia/veneer interfacial toughness evaluated by fracture mechanics method. *J Dent* 2014;42:808–15. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2014.04.005>.

Wiedhahn K, Fritzsche G, Wiedhahn C, Schenk O. Zirconia crowns - the new standard for single-visit dentistry? *Int J Comput Dent* 2016;19:9–26.

Zhang F, Reveron H, Spies BC, Van Meerbeek B, Chevalier J. Trade-off between fracture resistance and translucency of zirconia and lithium-disilicate glass ceramics for monolithic restorations. *Acta Biomater* 2019;91:24–34. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2019.04.043>.

Zhang Y, Lawn BR. Novel Zirconia Materials in Dentistry. *J Dent Res* 2018;97:140–7. <https://doi.org/10.1177/0022034517737483>.

Zhang Y, Sailer I, Lawn BR. Fatigue of dental ceramics. *J Dent* 2013;41:1135–47. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2013.10.007>.

Zhou J, Huang M, Sagnang F, Soboyejo WO. Interfacial failure of a dental cement composite bonded to glass substrates. *Dental Materials* 2006;22:585–91. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2005.06.007>.