

**MINISTÉRIO DA DEFESA
EXÉRCITO BRASILEIRO
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

ANA LÚCIA NASCIMENTO OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
ZIRCÔNIAS CONVENCIONAIS E TRANSLÚCIDAS**

**Rio de Janeiro
2019**

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANA LÚCIA NASCIMENTO OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE
ZIRCÔNIAS CONVENCIONAIS E TRANSLÚCIDAS**

Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutora em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D.Sc.

Rio de Janeiro
2019

C2019

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha

Rio de Janeiro - RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmear ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e do orientador.

Oliveira, Ana Lúcia Nascimento

Influência da degradação nas propriedades de zircônias convencionais e translúcidas / Ana Lúcia Nascimento Oliveira.; orientado por Carlos Nelson Elias - Rio de Janeiro, 2019.

113 f.

Tese (doutorado) — Instituto Militar de Engenharia, Ciência dos Materiais, 2019.

1. Zircônia. 2. Degradação. 3. Resistência mecânica. 4. Cúbica.
I. Elias, Carlos Nelson, orient. II. Título

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA

ANA LÚCIA NASCIMENTO OLIVEIRA

**INFLUÊNCIA DA DEGRADAÇÃO NAS PROPRIEDADES DE ZIRCÔNIAS
CONVENCIONAIS E TRANSLÚCIDAS**

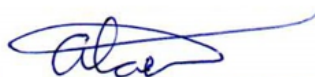
Tese de Doutorado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Carlos Nelson Elias, D.C.

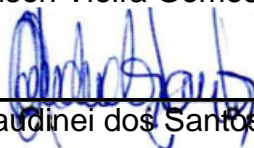
Aprovada em 13 de junho de 2019 pela seguinte Banca Examinadora:



Prof. Carlos Nelson Elias – D.C.do IME – Presidente



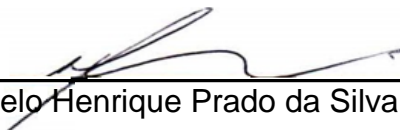
Alaelson Vieira Gomes, D.C.do IME



Prof. Claudinei dos Santos – D.C. da UERJ



Prof. Heraldo Elias Salomão dos Santos – D.C.do IME



Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – D.C.do IME

Rio de Janeiro
2019

Dedico este estudo a meu marido e filhos
que estiveram ao meu lado nos momentos mais
difíceis.

AGRADECIMENTOS

Antes de mais nada, agradeço a Deus, por ter sempre estado ao meu lado nesta caminhada.

A meu orientador Prof. Carlos Nelson Elias, por sua incansável dedicação e principalmente, pelo ser humano maravilhoso que tive a honra de conviver.

A meu marido por todo apoio, compreensão e por acreditar que este sonho seria possível.

A meus filhos, que dão sentido à minha vida e me ensinaram a imensidão do amor, por sempre estarem ao meu lado compreendendo minha ausência, pelo incentivo e amor incondicional.

A meus pais, pelos ensinamentos e pela valorização do estudo desde cedo. Em especial à minha mãe, por ter me transmitido tantos ensinamentos morais e, principalmente, que as coisas mais importantes não têm valor.

Aos professores do IME, por todo conhecimento transmitido.

Aos colegas de curso, e em especial à Emília Monteiro e Luiza Braga, por todo o apoio e colaboração.

Ao professor Heraldo pela grande ajuda nas atividades experimentais e por todo o suporte.

Ao professor Claudinei pelo apoio e grandes contribuições.

Aos professores Douglas Marcelo Merquior e Antônio Luís dos Santos Lima pelo inestimável apoio com considerações fundamentais para este estudo.

A toda a equipe dos laboratórios por todo o apoio na realização dos ensaios.

Ao Instituto Militar de Engenharia, por permitir que um ensino de excelência esteja ao alcance de todos.

À empresa Smart Solutions 3D pela gentil colaboração para a elaboração deste estudo, em especial aos amigos Guilherme Teles, Gabriel Pastore e Gustavo Campos.

“Lute com determinação, abrace a vida com paixão, perca com classe e vença com ousadia, porque o mundo pertence a quem se atreve e a vida é muito bela para ser insignificante.

Charlie Chaplin”

SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES	9
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS	17
LISTA DE SIGLAS	18
1. INTRODUÇÃO	21
2. OBJETIVO	24
3. REVISÃO DE LITERATURA	25
3.1. Estrutura Cristalina	25
3.3. Estabilidade da Estrutura Cristalina	30
3.4. Mecanismos de Aumento da Resistência	31
3.5. Degradação da Zircônia	34
4. MATERIAIS E MÉTODOS	42
4.1. Material Analisado	43
4.2. Confeção dos Blocos de Zircônia	44
4.3. Preparo dos Corpos de Prova	44
4.4. Processo de Sinterização	47
4.5. Degradação	49
4.6. Caracterização do Material e Ensaios Realizados	51
4.6.1. Técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X	51
4.6.2. Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld	51
4.6.3. Resistência Mecânica à Flexão	53
4.6.4. Análise da Rugosidade Superficial	56

4.6.5. Tamanho Médio de Grão.....	57
4.7. Análise da Pigmentação.....	58
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	60
5.1. Técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios – X.....	60
5.2. Determinação da Densidade.....	60
5.3. Difração de Raios X.....	62
5.3.1. Espectros de Difração de Raios-X da Zircônia Zr-TRANS:	62
5.3.2. Espectros de Difração de Raios-X da Zircônia YTZP:.....	68
5.4. Análise da Rugosidade Superficial	75
5.5. Resistência à Flexão	81
5.5.1. Grupo Zr-TRANS.....	82
5.5.2. Grupo YTZP.....	86
5.6. Análise do Tamanho Médio de Grão	91
5.7. Análise da Pigmentação.....	101
6. CONSIDERAÇÕES FINAIS	106
7. REFERÊNCIAS	107

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

FIG 3.1 Desenho esquemático da célula unitária tetragonal de ZrO ₂ (à esquerda) e estrutura do tipo fluorita da célula unitária cúbica (à direita).	27
FIG 3.2 Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica. Imagem adaptada de.	27
FIG 3.3 Representação da birrefringência do material devido à anisotropia dos grãos de zircônia tetragonal.	29
FIG 3.4 Diagrama de Fases 3Y - TZP	31
FIG 3.5 Ilustração da tenacificação por transformação de fase. Imagem elaborada pelo próprio autor.	33
FIG 3.6 Ilustração da tenacificação por transformação de fase.	33
FIG 3.7 O surgimento de rugosidades e micro trincas superficiais facilitam a penetração de água nas camadas mais profundas causando o enfraquecimento do material internamente.	36
FIG 3.8 Ilustração da difração de raio X em uma estrutura cristalina.	41
FIG 4.1 Fluxograma das etapas de desenvolvimento do estudo.	42
FIG 4.2 Foto da máquina de corte e batente de silicone.	45
FIG 4.3 Dimensões e tolerâncias descritas na norma ASTM C1161-08 para os corpos de prova para flexão.	46
FIG 4.4 Esboço do chanfro nas arestas longitudinais do corpo de prova de acordo com a norma ASTM C1161-08.	47
FIG 4.5 Forno NBD 1700C.	48
FIG 4.6 Ciclo de sinterização das zircônias dos Zpex Smile e 3YSB-E.	48

FIG 4.7 Parte dos corpos de prova da zircônia 3YSB-E sinterizados e com marcação para ensaio de flexão.	49
FIG 4.8 Ensaio de flexão em quatro pontos realizado na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL-10000	53
FIG 4.9 Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos seguindo as recomendações da norma ASTM C 1161-08.	54
FIG 4.10 Classificação dos padrões de fratura de acordo com a norma ASTM C1322.....	55
FIG 4.11 Rugosímetro por interferometria óptica Zygo NewView 7100	57
FIG 4.12 Morfologia da amostra preparadas para análise com o software Image-pro Plus 6.0.	58
FIG 4.13 Espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos) utilizado na determinação da cor.....	59
FIG 5.1 Difratoograma de raios-X do pó de zircônia do grupo Zr-TRANS	62
FIG 5.2 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS pré-sinterizada.	63
FIG 5.3 Difratoograma de raios-X do grupo Zr-TRANS-ND sinterizado.....	63
FIG 5.4 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS-ND após a fratura.	64
FIG 5.5 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-FA após a degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.	65
FIG 5.6 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-F após a degradação em solução contendo flúor.	65
FIG 5.7 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-SS.	66

FIG 5.8 Difratoograma de raios-X das zircônias do grupo Zr-TRANS-FA após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.	66
FIG 5.9 Difratoograma de raios-X das zircônias do grupo Zr-TRANS-F após o ensaio de flexão.	67
FIG 5.10 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS-SS após ensaio de flexão	67
FIG 5.11 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo YTZP-ND pré-sinterizada.	69
FIG 5.12 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo YTZP-ND sinterizada.	69
FIG 5.13 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-FA antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.	69
FIG 5.14 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-F antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.	70
FIG 5.15 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-SS antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.	70
FIG 5.16 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-ND após o ensaio de flexão.	70
FIG 5.17 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-FA após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.	71
FIG 5.18 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-F após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.	71
FIG 5.19 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-SS após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão	71
FIG 5.20 Variação do parâmetro de rugosidade Pv (μm) da zircônia YTPZ em relação à distância da região de da fratura.....	77

FIG 5.21 Variação do parâmetro de rugosidade Ra entre os grupos Zr-TRANS e YTZP antes e após a degradação	78
FIG 5.22 Variação do parâmetro de rugosidade Pv dos grupos Zr-TRANS e YTZP antes e após a degradação.....	78
FIG 5.23 Perfil 3D da rugosidade das amostras dos grupos YTZP (A); YTZP-SS (B); YTZP-FA (C) e, YTZP-F (D).....	79
FIG 5.24 Perfil 3D da rugosidade das amostras dos grupos Zr-TRANS (E); Zr-TRANS-SS (F); Zr-TRANS-FA (G) e, Zr-TRANS-F (H).....	80
FIG 5.25 Imagem de alguns corpos de prova fraturados por flexão 4-pontos. .	81
FIG 5.26 Morfologia característica da superfície de fratura verificada no grupo YTZP-SS.	82
FIG 5.27 Resistência à flexão para o grupo Zr-TRANS	83
FIG 5.28 Relação do percentual de fase cúbica com a resistência à flexão para a zircônia Zr-TRANS.	84
FIG 5.29 Probabilidade de fratura por flexão 4-pontos da zircônia Zr-TRANS-ND, Zr-TRANS-FA, Zr-TRANS-F, Zr-TRANS-SS com a tensão.....	85
FIG 5.30 Probabilidade de fratura por flexão 4-pontos da zircônia YTZP-ND, YTZP-FA, Zr-YTZP-F, YTZP-SS com a tensão aplicada.	87
FIG 5.31 Gráfico da relação da resistência à flexão pelo percentual de fase monoclinica para a zircônia YTZP.	88
FIG 5.32 Gráfico da relação rugosidade (Pv) com a resistência à flexão para as zircônias Zr-TRANS e YTZP.	89
FIG 5.33 Gráficos da relação rugosidade em função dos parâmetros Pv e Ra com a resistência à flexão para a zircônia YTZP.....	90

FIG 5.34 Morfologia da superfície da amostra após ataque térmico obtida por MEV para medida do tamanho de grão com o emprego do software Image-pro Plus 6.0.....	91
FIG 5.35 Morfologia da superfície das amostras YTZP e Zr-TRANS após ataque térmico obtidas por MEV.....	92
FIG 5.36 Distribuição dos tamanhos de grão da zircônia do grupo Zr-TRANS.	93
FIG 5.37 Distribuição dos tamanhos de grão das amostras de zircônia do grupo YTZP.	93
FIG 5.38 Micrografias da superfície das amostras do grupo YTZP submetidos a diferentes meios de degradação.....	96
FIG 5.39 Micrografias da superfície das amostras do grupo Zr-TRANS submetidos a diferentes meios de degradação.	97
FIG 5.40 Micrografia da superfície das amostras de zircônia YTZP-ND obtida por MEV.....	98
FIG 5.41 Micrografia da superfície das amostras da zircônia YTZP-F obtida por MEV.....	98
FIG 5.42 Micrografia da superfície das amostras da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.....	98
FIG 5.43 Micrografia da superfície da amostra da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.....	99
FIG 5.44 Micrografia da superfície da amostra da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.....	99
FIG 5.45 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia YTZP-SS obtida por MEV.....	99

FIG 5.46 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-SS próximo da área de fratura obtida por MEV.....	100
FIG 5.47 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-SS longe da área de fratura obtida por MEV.....	100
FIG 5.48 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-F obtida por MEV.....	101
FIG 5.49 Cores identificadas com o espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos) na escala VITA Toothguide 3D-MASTER.....	102
FIG 5.50 Zircônias dos grupos YTZP-ND (A) e Zr-TRANS-ND (B) antes da imersão.....	102
FIG 5.51 Zircônias do grupo Zr-TRANS imersas em café e vinho organizadas da esquerda para a direita em Zr-TRANS-ND, Zr-TRANS-F, Zr-TRANS-FA, Zr-TRANS -SS, respectivamente.....	103
FIG 5.52 Zircônias do grupo YTZP imersas em café e vinho organizadas da esquerda para a direita em YTZP-ND, YTZP-F, YTZP-FA, YTZP-SS, respectivamente.	103
FIG 5.53 Imagens para avaliação da alteração de cor para a zircônia Zr-TRANS: zircônia não degradada, 1M1 para todos os subgrupos degradados e imersos em café e para todos os subgrupos degradados e imersos em vinho tinto, respectivamente	105
FIG 5.54 Imagens para avaliação da alteração de cor para a zircônia YTZP: zircônia não degradada, cores 2M1 e 2M2 verificadas em todos os subgrupos degradados e imersos em vinho tinto, respectivamente	105

LISTA DE TABELAS

TAB 4.1 Composição química e propriedades físicas dos diferentes tipos de pós de zircônia.	43
TAB 4.2 Distribuição dos corpos de prova de zircônia confeccionados de acordo com o tipo de degradação.....	44
TAB 4.3 Dimensões dos corpos de prova recomendadas pela norma ASTM C1161-08 para a configuração A.	46
TAB 4.4 Parâmetros de varredura das amostras utilizados na difração de raios-X.	52
TAB 5.1 Composição química das zircônias dos Grupos Zr-TRANS e YTZP informada pelo fabricante dos pós (Tosoh) e determinada no presente trabalho.	60
TAB 5.2 Densidade relativa média e desvio padrão das zircônias dos grupos Zr-TRANS e YTZP não degradadas.....	62
TAB 5.3 Percentual das fases encontradas na zircônia do grupo Zr-TRANS não degradada.	64
TAB 5.4 Percentuais das fases cristalinas do grupo de zircônia Zr-TRANS na difração de raios-X.	67
TAB 5.5 Resultados encontrados para o grupo YTZP após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão	72
TAB 5.6 Potencial Zeta e pH de equilíbrio de dispersões de ZrO ₂ em água e etanol.....	73
TAB 5.7 Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade dos corpos de prova do Grupo Zr-TRANS.	76

TAB 5.8 Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade dos corpos de prova do Grupo YTZP.	76
TAB 5.9 Análise de variância ANOVA para a rugosidade (R_a) da zircônia degradada nos diferentes meios.....	77
TAB 5.10 Resistência à flexão 4-pontos da zircônia Zr-TRANS (MPa).	82
TAB 5.11 Análise de variância ANOVA para resistência à flexão para o grupo Zr-TRANS.	83
TAB 5.12 Resistência à flexão 4-pontos da zircônia degradada do Grupo YTZP (MPa).....	86
TAB 5.13 Análise de variância ANOVA para resistência à flexão para o grupo YTZP.	86
TAB 5.14 Média de tamanho dos grãos para o grupo Zr-TRANS.....	94
TAB 5.15 Média de tamanho dos grãos para o grupo YTZP.	94
TAB 5.16 Avaliação da escala de cores Vita Toothguide 3D-MASTER identificadas nos corpos de prova imersos em vinho tinto.	103
TAB 5.17 Avaliação da escala de cores Vita Toothguide 3D-MASTER identificadas nos corpos de prova imersos em café.....	104

LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

ABREVIATURAS

- 3Y-TZP - Tetragonal zirconia polycrystalline stabilized by 3mol% of yttria (Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3%mol de ítria).
- PSZ - Partially stabilized zirconia (Zircônia parcialmente estabilizada).
- TZP - tetragonal zirconia polycrystalline (Zircônia tetragonal policristalina).
- Y-FSZ - Yttria fully stabilized zirconia (Zircônia totalmente estabilizada com ítria).
- Y-PSZ - Yttria partially stabilized zirconia (Zircônia parcialmente estabilizada por ítria).
- Y-TZP - Yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystalline (Zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria).

SÍMBOLOS

- %mol - Percentual em mol
- %p - Percentual em peso
- µm - Micrômetro
- eV - Elétron-volt
- g - Grama
- GPa - Giga Pascal
- min - Minuto
- MPa - Mega Pascal
- nm - Nanômetro
- °C - Graus Celsius
- RPM - Rotações por minuto
- ρ - Densidade

LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Society for Testing and Materials
CAD/CAM	Computer-aided design / computer-aided manufacturing
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
CET	Coeficiente de expansão térmica.
CFC	Cúbica de faces centradas.
CIF	Crystallographic Information File
COD	Crystallography Open Database
EUA	Estados Unidos da América
ICDD	International Centre for Diffraction data
ICSD	Inorganic Crystal Structure Database
IME	Instituto Militar de Engenharia
ISO	International Organization for Standardization
MEV	Microscópio eletrônico de varredura

RESUMO

A busca por uma estética mais natural e melhores propriedades mecânicas na área odontológica impulsionou a pesquisa por novos materiais. Verifica-se atualmente um significativo aumento da aplicação de diferentes tipos de zircônia na odontologia, como subestruturas ou como próteses monolíticas. Apesar de suas excelentes propriedades, a expansão de sua aplicação na odontologia necessita de maiores estudos para avaliar seu comportamento a longo prazo, considerando sua possível degradação no meio bucal.

O objetivo deste trabalho foi caracterizar zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS) submetidas ao envelhecimento hidrotérmico em autoclave em diferentes meios: solução salina 0,5 g/l, flúor sem álcool e flúor com álcool. Antes e após a degradação, foram realizados ensaios de flexão em quatro pontos, rugosidade superficial, difração de Raios X, determinação da densidade e microscopia para comparar as transformações ocorridas na microestrutura e na resistência do material. De forma complementar foi analisada a possível pigmentação da zircônia degradada.

Os resultados mostraram que a zircônia Zr-TRANS não apresentou fase monoclinica após a degradação, não sofreu transformação de fase com a degradação hidrotérmica e a média do percentual de fase cúbica foi de 64,5. Após o ensaio de flexão verificou-se aumento do percentual de fase cúbica de cerca de 9%, exceto para o subgrupo de zircônia Zr-TRANS-ND. A zircônia YTZP-ND apresentou 100% de fase cúbica antes e após o ensaio de flexão. Após a degradação houve formação de fase monoclinica, não havendo diferença significativa para os subgrupos YTZP-F e YTZP-SS, variando de 27,3% a 30,9%. No subgrupo YTZP-FA verificou-se formação de apenas 21% de fase monoclinica antes do ensaio de flexão, contudo, após a fratura o percentual de fase monoclinica foi de 30,3. A zircônia YTZP apresentou maior resistência à flexão que a zircônia Zr-TRANS, com aumento da resistência à flexão quando degradada. Para ambos os grupos, de zircônia YTZP e Zr-TRANS, houve influência da rugosidade na resistência à flexão e na possibilidade de pigmentação do material. Verificou-se que após a degradação a zircônia YTZP apresentou maior rugosidade devido ao aumento da porosidade e transformação de fase. A resistência à flexão para o grupo YTZP aumentou com a degradação. A zircônia Zr-TRANS apresentou fase cúbica totalmente estabilizada e menor resistência mecânica que a YTZP. A degradação induziu a alteração da cor da zircônia por pigmentação.

ABSTRACT

The search for a more natural aesthetics and better mechanical properties in the dental area stimulated the search for new materials. There is currently a significant increase in the application of different types of zirconia in dentistry, as substructures or as monolithic prostheses. Despite its excellent properties, the expansion of its application in dentistry requires further studies to evaluate its long-term behavior, considering its possible degradation in the oral environment.

The objective of this work was to characterize conventional zirconia (YTZP) and high translucency (Zr-TRANS) submitted to autoclave hydrothermal aging in different media: saline solution 0.5 g / l, fluorine without alcohol and fluorine with alcohol. Before and after the degradation, four-point flexural tests, surface roughness, X-ray diffraction, density determination and microscopy were performed to compare the transformations occurred in the microstructure and in the strength of the material. In a complementary way the possible pigmentation of the degraded zirconia was analyzed.

The results showed that Zr-TRANS zirconia showed no monoclinic phase after degradation, did not undergo phase transformation with hydrothermal degradation and the mean cubic phase percentage was 64.5. After the flexural test, the percentage of cubic phase increased by about 9%, except for the Zr-TRANS-ND zirconia subgroup. YTZP-ND zirconia showed 100% cubic phase before and after the flexure test. After degradation, there was a monoclinic phase formation, with no significant difference for the YTZP-F and YTZP-SS subgroups, ranging from 27.3% to 30.9%. In the YTZP-FA subgroup, only 21% of the monoclinic phase was formed before the flexural test, however, after fracture the percentage of monoclinic phase was 30.3. YTZP zirconia showed higher flexural strength than Zr-TRANS zirconia, with increased flexural strength when degraded. For both groups, zirconia YTZP and Zr-TRANS, there was influence of the roughness in the flexural strength and in the possibility of pigmentation of the material. It was found that after degradation YTZP zirconia presented higher roughness due to increased porosity and phase transformation. The flexural strength for the YTZP group increased with degradation. Zr-TRANS zirconia showed fully stabilized cubic phase and lower mechanical resistance than YTZP. The degradation induced the alteration of the zirconia color by pigmentation.

1. INTRODUÇÃO

As técnicas restauradoras e protéticas visam a reabilitação da função mastigatória e a recuperação harmoniosa da estética. Estas técnicas sofreram modificações significativas nos últimos anos devido à exigência crescente na sociedade, diferente do passado, onde havia apenas a preocupação com a reabilitação funcional. Com o desenvolvimento de novas técnicas e de materiais restauradores com excelentes características, possibilitou-se aliar tratamentos minimamente invasivos e mais conservadores com a estética e longevidade da restauração (SANTOS, ELIAS, 2007).

Neste contexto, as restaurações metalocerâmicas têm sido gradualmente substituídas por restaurações metal-free (livre de metal), em busca de uma estética mais natural. Em muitos casos de restaurações com subestrutura metálica há o comprometimento estético, devido à ausência de translucidez do metal e possível formação de um halo escurecido em região dentária e/ou gengival, comprometendo a estética final (KINA, 2005).

De acordo com Martins (2010), as cerâmicas odontológicas são os materiais mais indicados para a confecção de próteses dentárias, para restaurar a estética e funcionalmente os elementos perdidos. As cerâmicas permitem reproduzir as propriedades ópticas dos dentes naturais, com excelente estética e alta biocompatibilidade. Entretanto, muitas vezes suas propriedades mecânicas não são adequadas para suportar as cargas oclusais podendo haver falha da restauração (ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011). Há que se ressaltar que outros fatores influenciam no sucesso da restauração a longo prazo, além das propriedades mecânicas citadas anteriormente, tais como os defeitos incorporados durante seu processamento por diferentes métodos, e ainda, cargas cíclicas durante a mastigação (KELLY, 1989).

Nas últimas décadas, houve um avanço significativo na área odontológica com o desenvolvimento de novos materiais e tecnologias. O alto índice de sucesso dos implantes osseointegráveis permite atualmente reabilitar

pacientes edêntulos parciais e totais. Os sistemas CAD/CAM (computer aided design e computer aided manufacturing), também foram desenvolvidos e otimizaram o projeto e a produção de próteses cerâmicas metal free, unitárias ou múltiplas, obtendo-se restaurações altamente estéticas, quando comparadas a restaurações metálicas ou metalocerâmicas tradicionais. Dentre os benefícios dos sistemas CAD/CAM, pode-se citar a excelente adaptação, menor tempo de tratamento e previsibilidade. Contudo, esta tecnologia ainda não é acessível à grande parcela da população devido ao alto custo do material e dos equipamentos envolvidos (SANTOS, ELIAS, 2007).

Uma cerâmica que se destaca atualmente no mercado odontológico é a zircônia. Dentre suas características, uma das mais expressivas é a tenacidade à fratura. Seu emprego na produção de próteses odontológicas visa otimizar as propriedades mecânicas em restaurações sujeitas a maiores cargas mastigatórias. No caso da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP), a resistência à flexão é de aproximadamente 900 a 1200 MPa (ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011), sendo estes valores muito superiores à resistência das cerâmicas empregadas tradicionalmente.

A alta resistência mecânica da zircônia faz dela um excelente material para atender aos modernos sistemas de produção. Mas, devido à sua opacidade e dificuldades de ajustes proximais e oclusais, a aplicação mais indicada tem sido para a confecção de copings e posterior aplicação de cerâmica de revestimento (BISPO, 2015). Contudo, o recobrimento da zircônia com cerâmicas de revestimento, muitas vezes apresenta delaminação. Para solucionar estes problemas, são pesquisadas as zircônias monolíticas de alta translucidez, com características mais naturais, resistência adequada e que permitem a confecção de restaurações com espessuras mínimas, permitindo um tratamento mais conservador (MONACO *et al.*, 2013; REKOW *et al.* 2011).

Todavia, embora a zircônia venha sendo empregada amplamente na odontologia, atualmente há a preocupação com sua degradação. A degradação da zircônia, conhecida como "envelhecimento hidrotérmico", leva a uma perda das propriedades mecânicas e ocorre através da transformação espontânea e

progressiva da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica (ELIAS, 2014).

No processo de degradação, inicialmente ocorre um aumento da rugosidade superficial que leva à formação de micro trincas, permitindo que a umidade atinja camadas mais internas do material. O processo de transformação de fase propaga-se para o seu interior através dos contornos de grãos e favorece o surgimento de trincas maiores que poderão comprometer as propriedades mecânicas do material (CHEVALIER *et al.*, 2007).

Considerando que a zircônia ainda é um material relativamente novo na odontologia, não houve tempo suficiente para se analisar os efeitos de sua degradação na resistência do material, considerando o meio intraoral e as cargas mecânicas a que está submetida (ARATA, 2016).

Sabe-se que a redução do tamanho médio do grão ou o aumento do percentual de óxido estabilizante influencia no comportamento da zircônia parcialmente estabilizada e melhora sua resistência à degradação. Contudo, a modificação destes parâmetros requer atenção pois está diretamente relacionado à metaestabilidade da fase tetragonal, diretamente associada à tenacidade à fratura do material (ZOLOTAR, 1995; PINHEIRO, 2008; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

Apesar do grande número de publicações que analisam as propriedades da zircônia, as constantes inovações e alterações dos produtos exigem novas pesquisas. Novos tipos de zircônia foram desenvolvidos com mudanças na microestrutura para melhorar as propriedades mecânicas e estéticas. Com as novas ofertas de zircônia, houve aumento de suas aplicações, tais como a sua utilização como material restaurador sem a necessidade de cerâmica de recobrimento. Em consequência, o presente trabalho é relevante para avaliar o desempenho da zircônia a longo prazo.

2. OBJETIVO

O objetivo deste trabalho é avaliar a influência da degradação na microestrutura e na resistência mecânica de dois tipos de zircônias tradicional (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS) indicadas para restaurações de infraestrutura e restaurações de dentes. A degradação foi realizada em autoclave, pelo período de 20 horas, em solução salina, flúor com álcool e flúor sem álcool.

Objetivo geral

Avaliar a influência da degradação nas propriedades de zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS).

Objetivos específicos

- Avaliar a influência da degradação nas transformações de fases de zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS);
- Avaliar a influência da degradação na rugosidade superficial de zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS);
- Analisar a resistência à flexão de zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS) degradadas;
- Verificar a possibilidade de alteração de cor de zircônias convencionais (YTZP) e de alta translucidez (Zr-TRANS) degradadas.

3. REVISÃO DE LITERATURA

A zircônia é amplamente usada nas áreas médicas e odontológicas. Na odontologia, inicialmente, era utilizada apenas para a confecção de infraestruturas devido às suas ótimas propriedades mecânicas e excelentes resultados estéticos quando comparada às subestruturas metálicas.

Com o desenvolvimento de zircônias pigmentadas e com maior translucidez, foi possível aumentar suas aplicações com resultados estéticos mais naturais. Todos os avanços alcançados pelo material permitem que a zircônia seja usada na confecção de próteses dentárias sem a necessidade de recobrimento.

Contudo, sua aplicação sem recobrimento cerâmico, requer que se tenha atenção devido a relatos de falhas associadas ao envelhecimento hidrotérmico, ou seja, sua degradação a baixas temperaturas e em ambiente úmido. Esta degradação está relacionada à transformação de fase (T-M) tetragonal para monoclinica (CHEVALIER, 1999), levando ao aumento do tamanho dos grãos (de 3 a 5%), aumento da rugosidade superficial e surgimento de micro trincas que afetam suas propriedades mecânicas (PEREIRA *et al*, 2016).

3.1. ESTRUTURA CRISTALINA

A crescente busca pela estética das próteses dentárias, levou a substituição das subestruturas metálicas das restaurações por materiais cerâmicos. Dentre outras vantagens dos materiais cerâmicos, pode-se citar excelentes propriedades funcionais, biocompatibilidade e resistência química. Quando utilizados como subestrutura, em substituição ao metal, empregam-se cerâmicas de maior tenacidade à fratura (MORAES, 2004). Além disso, cerâmicas estruturais devem apresentar elevada resistência mecânica a altas

temperaturas, estabilidade dimensional, elevada dureza, boa resistência ao ataque químico e ao desgaste (REZENDE, 1997).

Embora seja um material com excelentes características e que permite muitas aplicações, a zircônia apresenta algumas características peculiares e que requerem atenção. A zircônia pode apresentar estrutura cristalina monoclinica, tetragonal e cúbica. A zircônia pura à temperatura ambiente apresenta estrutura cristalina monoclinica (PICONI, 1999). Com o aquecimento ela sofre transformações de fase martensíticas. A transformação martensítica é adifusional e reversível e alterando a estrutura para tetragonal (ZOLOTAR, 1995; KELLY e DENRY, 2008).

Entre a temperatura ambiente até aproximadamente 1170°C a zircônia possui estrutura monoclinica. Acima de 1170°C ocorre uma transformação de monoclinica para tetragonal, que permanece até atingir a temperatura de 2370°C. Em temperaturas superiores à 2370°C ocorre uma nova transformação e sua estrutura cristalina passa a ser cúbica, até atingir a temperatura de fusão, cerca de 2680°C, ilustrado na FIG. 3.2. Segundo Gallino, a zircônia é empregada em diferentes segmentos industriais, de acordo com suas características microestruturais. Ainda segundo o autor, outras duas fases ortorrômbicas foram observadas quando submetidos a pressões acima de 3 e 20 GPa, respectivamente (GALLINO, DI VALENTIN *et al.*, 2011).

De acordo com Stevens (1986), a zircônia cúbica apresenta a estrutura cristalina da fluorita (CFC). Teufer em 1962, verificou em seus estudos que a célula unitária de zircônia tetragonal apresenta uma distorção das posições do oxigênio em relação a célula unitária cúbica, enquanto as posições da pseudofluorita não se deslocam, sendo chamada célula de Teufer. O esquema da FIG. 3.1 mostra as respectivas células (BUTZ, 2009).

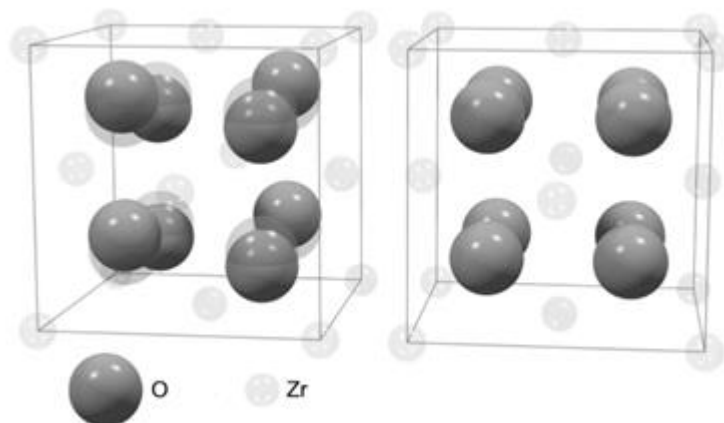


FIG 3.1 Desenho esquemático da célula unitária tetragonal de ZrO₂ (à esquerda) e estrutura do tipo fluorita da célula unitária cúbica (à direita) (BUTZ, 2009).

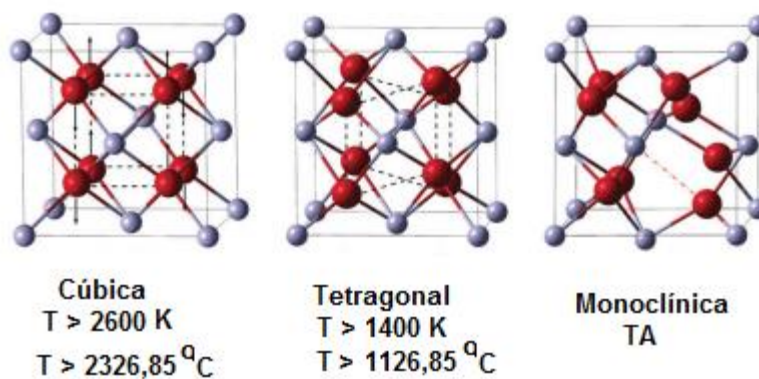


FIG 3.2 Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica. Imagem adaptada de (GALLINO, DI VALENTIN et al., 2011).

Durante o resfriamento da zircônia pura a partir de temperaturas a partir de 2370°C, há a transformação da fase cúbica para tetragonal (C – T) e de tetragonal para monoclinica (T – M). Estas transformações ocorrem sem difusão, sendo consideradas transformações martensíticas. O aumento de volume presente na transformação da fase tetragonal para monoclinica (T – M), prejudica algumas aplicações do material, por induzir a formação de trincas que podem acarretar falhas catastróficas (SUBARRAO, 1981).

Ruff *et al.* (1929, apud LUGHI & SERGO, 2010) e Passerini (1929, apud LUGHI & SERGO, 2010), verificaram que as fases tetragonal e cúbica podem

ser estabilizadas à temperatura ambiente através da adição de óxidos estabilizadores, permitindo novas aplicações do material.

3.2. TRANSLUCIDEZ DA ZIRCÔNIA

A luz visível é uma onda eletromagnética com comprimento de onda entre 400 nm (violeta) e 700 nm (vermelho). Durante o dia, o homem é mais capaz de perceber um comprimento de onda de 555 nm.

Quando incide sobre uma superfície, a luz pode ser refletida, absorvida ou transmitida (ZHANG, 2014). A absorção ocorre pela transferência de energia de um fóton para um elétron de valência, excitando-o (FRENCH *et al.*, 1994).

Quando a luz é transmitida para o interior da zircônia, esta pode sofrer dispersão, que gera um espalhamento de luz interno devido a presença de poros, impurezas, defeitos e contornos de grãos. Estudos mostram que uma quantidade de poros, da ordem de 0,05% com a diminuição de aproximadamente 200 a 400 nm, pode reduzir significativamente a translucidez do material (KLIMKE *et al.*, 2011; YAMASHITA & TSUKUMA, 2011). Tong *et al.* (2016) afirmam que pode-se aumentar a translucidez da zircônia, reduzindo-se a porosidade pelo aumento da temperatura de sinterização. A presença de impurezas também pode reduzir a translucidez por apresentarem um índice de refração diferente da zircônia. Defeitos pontuais, como vacâncias de oxigênio, também podem absorver a luz e reduzir a translucidez. Contudo, este defeito pode ser eliminado pela reposição do oxigênio através de tratamento térmico (ZHANG, 2011).

O cristal de zircônia Y-TZP é birrefringente, pois os cristais tetragonais são anisotrópicos, ou seja, a refração e transmissão da luz variam de acordo com a orientação cristalográfica. A birrefringência ocorre devido à descontinuidade do índice de refração nos contornos dos grãos, como ilustrado na figura 3.3. Nos casos em que os contornos de grãos adjacentes não

apresentem a mesma orientação cristalográfica, há a redução da transmitância da luz devido ao espalhamento (KLIMKE *et al.*, 2011).

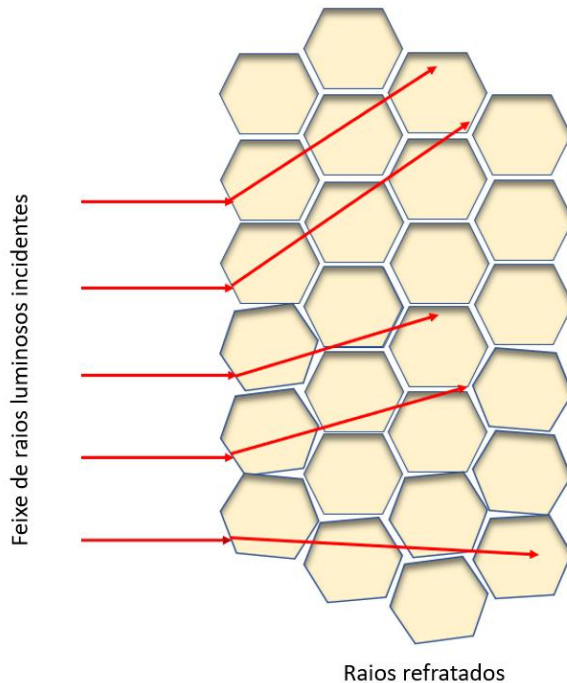


FIG 3.3 Representação da birrefringência do material devido à anisotropia dos grãos de zircônia tetragonal.

Como o mercado odontológico exige materiais com melhores propriedades estéticas, há um grande interesse das pesquisas para se obter uma zircônia com alta translucidez e boas propriedades mecânicas. Para tal, as pesquisas são focadas em desenvolver uma zircônia cúbica totalmente estabilizada, contendo uma quantidade igual ou maior que 8%mol de Y_2O_3 . Esse interesse pode ser explicado devido ao índice de refração isotrópico deste material. Portanto, não haverá espalhamento e otimizará a translucidez (ALANIZ *et al.*, 2009; ZHANG, *et al.*, 2011; ZHANG, *et al.*, 2011(2)). Zhang *et al.* (2016), afirmam que para reduzir a opacidade, pode-se aumentar o percentual de ítria e aumentar o percentual de fase cúbica. Contudo, a resistência da zircônia cúbica totalmente estabilizada por ítria é equivalente a dois terços da resistência da zircônia tetragonal parcialmente estabilizada com ítria.

3.3. ESTABILIDADE DA ESTRUTURA CRISTALINA

Óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃, CeO₂, entre outros, podem ser adicionados na zircônia como estabilizantes ou dopantes para estabilizar as fases tetragonal e cúbica da zircônia à temperatura ambiente (KELLY, 2008). A concentração do agente estabilizador ou dopante influencia no desempenho do material sob fadiga.

Para concentrações de 3 a 5% em peso de ítria obtém-se a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada. Neste caso, a zircônia tetragonal será estável à temperatura ambiente. Contudo, quando submetida a tensões, esta fase pode se transformar em monoclinica, acompanhada de um aumento de volume (Andreiuolo *et al.*, 2011). Este mecanismo, conhecido como “tenacificação por transformação”, é o principal responsável pelas propriedades mecânicas superiores da zircônia (DENRY, 2008; PICONI, 1999).

Quando a quantidade de dopante é de cerca de 8 a 12%, obtém-se a fase cúbica totalmente estabilizada à temperatura ambiente que inviabiliza a transformação de fase tetragonal-monoclinica. Neste caso, não ocorre a tenacificação por transformação de fase e o seu desempenho mecânico é reduzido (OLIVEIRA, 1997).

Outros fatores também podem influenciar na estabilidade da zircônia, como o tamanho dos grãos. Grãos maiores que 0,8 µm transformam-se espontaneamente e menores que 0,2 µm não produzem quaisquer efeitos na tenacificação (ANDREIUOLO *et al.*, 2011). Reduzir o tamanho médio do grão ou aumentar o percentual de óxido estabilizante podem influenciar no comportamento da zircônia parcialmente estabilizada e melhorar sua resistência à degradação. Entretanto, as alterações destes parâmetros devem ser controladas pois podem influenciar a metaestabilidade da fase tetragonal. Reduzindo-se o tamanho médio do grão para valores menores que 0,2 µm (200 nm) pode-se inibir a transformação de fase induzida por tensão e aumentar a

concentração de dopante pode prejudicar as propriedades mecânicas do material (ZOLOTAR, 1995; PINHEIRO, 2008; ANDREIUOLO *et al.*, 2011).

O aumento da temperatura de sinterização também influencia nas características do material. Afeta diretamente não só o tamanho médio de grão, mas também resulta em aumento do percentual de fase cúbica presente. Conforme apresentado no diagrama de fases da FIG. 3.4, as fases cúbica e tetragonal coexistem na faixa de temperatura de sinterização da 3Y-TZP (1400°C -1600°C). Portanto, dependendo da temperatura e tempo de patamar de sinterização, pode-se ter a presença de grãos cúbicos com 6-7 %mol de ítria coexistindo com grãos tetragonais contendo menos de 2 %mol de ítria (ZHANG *et al.*, 2014, CHEVALIER, DEVILLE *et al.*, 2004).

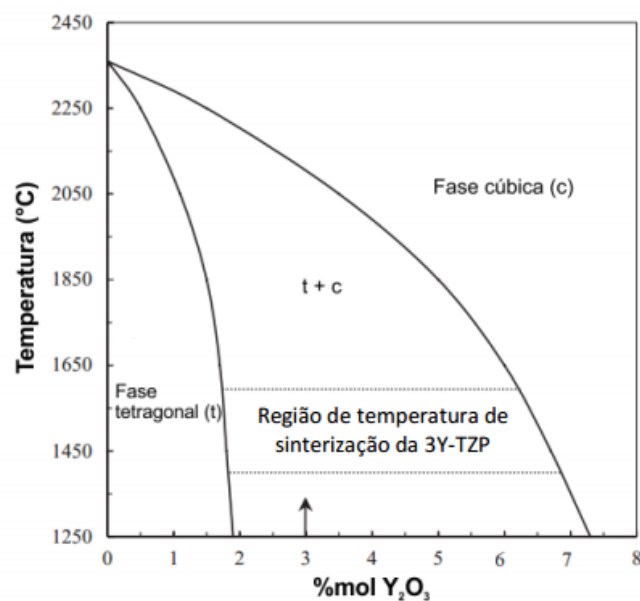


FIG 3.4 Diagrama de Fases 3Y - TZP (CHEVALIER, DEVILLE *et al.*, 2004).

3.4. MECANISMOS DE AUMENTO DA RESISTÊNCIA E TENACIDADE À FRATURA

Dentre os mecanismos responsáveis pela transformação de fase (T-M) da zircônia e os que conferem maior resistência ao material está a transformação

de fase induzida por tensões (transformation toughening), jateamento com óxido de alumínio (Al_2O_3) ou sílica (SiO_2), ou ainda, a degradação (ou envelhecimento) a baixas temperaturas (LUGHI, 2010).

Estudos mostraram que a resistência à degradação da zircônia parcialmente estabilizada com ítria pode ser otimizada com a adição de percentuais de Al_2O_3 , entre 0,15 e 0,25% em peso. É preciso ter atenção, pois percentuais maiores que 0,25% em peso aceleraram o processo de degradação (ZHANG, VANMEENSEL, INOKOSHI *et al.*, 2015). De acordo com os autores, o aumento da resistência pode ser explicado pela segregação de Al^{3+} nos contornos dos grãos. Contudo, a alumina apresenta baixa solubilidade na zircônia e no máximo 0,25% de Al_2O_3 pode se dissolver na matriz de zircônia segregando Al^{3+} nos contornos dos grãos. Caso um maior percentual de Al_2O_3 se dissolva na matriz de zircônia haverá a formação de uma segunda fase, que gerará tensões trativas que favorecem as transformações de fase (HODGSON, CAWLEY *et al.*, 1999; ZHANG, VANMEENSEL, INOKOSHI *et al.*, 2015).

No caso da tenacificação por transformação de fase, conforme ilustrado na FIG. 3.5, o mecanismo de aumento da resistência se dá pelas forças compressivas geradas pelo aumento de volume na transformação (T-M), dificultando a propagação das trincas (BISPO, 2015).

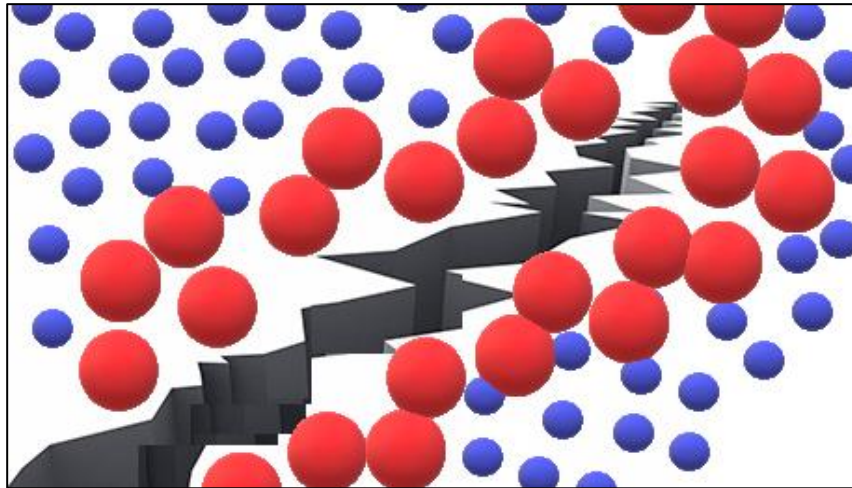


FIG 3.5 Ilustração da tenacificação por transformação de fase. Imagem elaborada pelo próprio autor.

De acordo com Bispo (2015), com o aumento de volume da zircônia, o limite elástico dos materiais pode ser excedido originando micro trincas. Estas micro trincas também atuam tenacificando o material, tendo em vista que quando uma trinca encontra estas micro trincas, ela muda de direção, perdendo energia como mostrado na FIG. 3.6.

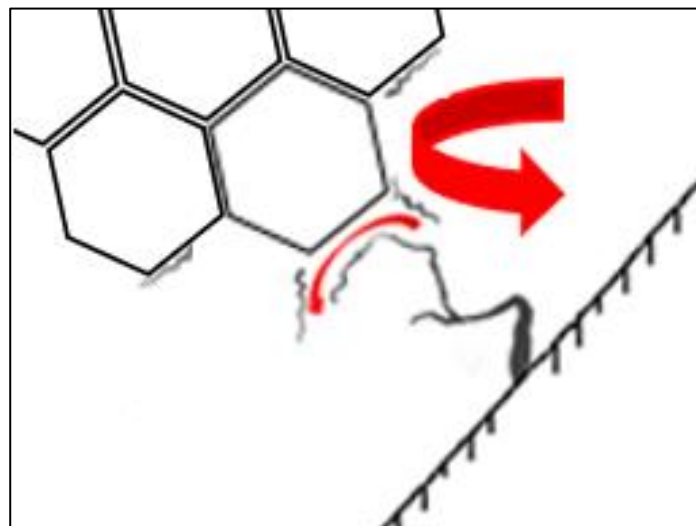


FIG 3.6 Ilustração da tenacificação por transformação de fase. Desenho do autor.

O emprego da zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) na odontologia está associado às suas melhores propriedades mecânicas e à possibilidade de apresentar estabilidade com as transformações induzidas pelas

tensões que ocorrem durante o polimento, desgaste e com os movimentos mastigatórios (BRUTON, 1999).

Tong *et al.* (2016), reduziram a porosidade através do aumento da temperatura de sinterização e pela concentração de alumina na composição. Obtiveram zircônias mais estéticas e com maior translucidez que podem ser indicadas para dentes posteriores. De forma semelhante, Zhang *et al.* (2016), reduziram ainda mais a opacidade da zircônia com o aumento do percentual de ítria (5 a 6% em peso), permitindo sua aplicação em dentes anteriores. Zhang *et al.* obtiveram uma zircônia com maior translucidez e com um maior percentual de fase cúbica. No entanto, a zircônia apresentou menor resistência e tenacidade reduzidas em relação à zircônia parcialmente estabilizada. Este resultado foi associado à fase cúbica que é estável e não apresenta a tenacificação por tensão.

3.5. DEGRADAÇÃO DA ZIRCÔNIA

A degradação das propriedades mecânicas da zircônia é conhecida como "envelhecimento hidrotérmico" e ocorre através da transformação espontânea e progressiva da fase tetragonal metaestável para monoclinica (T-M) (ELIAS, 2014).

KOBAYASHI *et al.* (1981) mostraram que a zircônia parcialmente estabilizada contendo 4,5 a 6,0% em moles de Y_2O_3 e sinterizada à 1400°C apresenta as fases cúbica (C) e monoclinica (M), antes e após o envelhecimento e que suas propriedades mecânicas são mantidas mesmo após a degradação. Além disso, apresentam resistência à flexão e resistência ao choque térmico 2 ou 3 vezes maiores, quando comparados com zircônias com 8% molar ítria. Para zircônias com 4,5% em moles de ítria, sinterizadas a 1700°C e degradadas, observou-se a segregação de M-ZrO₂ (zircônia monoclinica) nos contornos de grãos e discreto aumento de volume, levando à formação de trincas nestas regiões. Para zircônias com 5,0% em moles de ítria, os resultados foram

inexpressivos, mantendo-se os mesmos resultados encontrados com 8,0% em moles de zircônia totalmente estabilizada. Neste estudo, a fase tetragonal não foi observada.

Após os estudos de Kobayashi *et al.* (1981), vários pesquisadores tentaram explicar os mecanismos envolvidos na transformação tetragonal-monoclínica, conhecida como envelhecimento ou degradação a baixa temperatura (LTD). Verificaram ainda, que o aumento das tensões internas associado à penetração de líquidos na estrutura cristalina pode desencadear a transformação de fases (Yoshimura *et al.*, 1987).

Chevalier *et al.* (2007) descreveram os processos envolvidos na transformação de fase e a cinética do envelhecimento. A transformação tetragonal para monoclínica na zircônia é de natureza martensítica. A mudança de estrutura cristalina ocorre sem troca de calor, sem difusão e envolve o movimento cooperativo simultâneo de átomos em distâncias inferiores a um diâmetro atômico. No início do envelhecimento ocorre a concentração de tensões devido a penetração de água, aumento da rugosidade superficial, a formação de micro trincas e a umidade atinge camadas mais internas do material. O processo de transformação se propaga através dos contornos de grão, favorecendo o surgimento de trincas maiores que comprometem as propriedades mecânicas do material, conforme mostrado na FIG. 3.7. De acordo com Guo (2004), na degradação hidrotérmica inicia-se a transformação (T-M) gradual e irreversível. Segundo o autor, neste processo, mesmo após o aumento de volume dos grãos devido a transformação (T-M), pode haver a formação de novas micro trincas, causando deslizamento de grãos, aumento da rugosidade, trincas, entre outros defeitos.

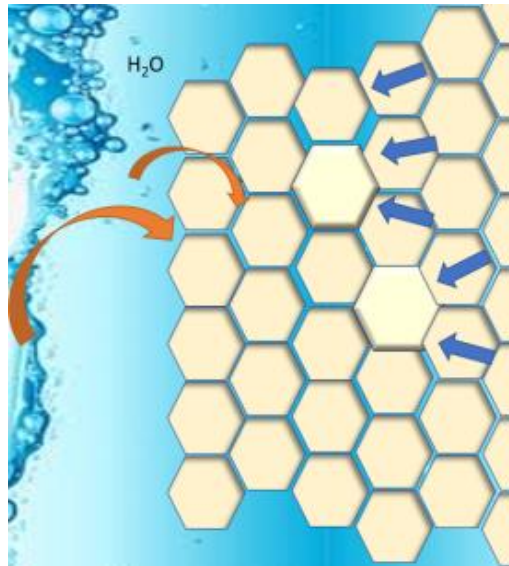


FIG 3.7 O surgimento de rugosidades e micro trincas superficiais facilitam a penetração de água nas camadas mais profundas causando o enfraquecimento do material internamente.

Fonte: Autor

De acordo com Lawson (1995), o envelhecimento da zircônia ocorre lentamente à temperatura ambiente, contudo pode ser acelerado quando exposto a temperaturas entre 200-300°C. Kim e colaboradores analisaram a influência da degradação da zircônia em sua microestrutura e resistência à flexão. A análise foi realizada com cerâmica VITA In-Ceram® YZ, zircônia parcialmente estabilizada com ítria, degradada em autoclave por um período de 10 horas a diferentes temperaturas. O estudo foi realizado com temperatura inicial de 75°C estendendo-se até 200°C, com incrementos de 25°C. Após o ensaio de flexão, verificou-se que para temperaturas maiores que 150°C houve um decréscimo na resistência de cerca de 100 MPa. Contudo, para temperaturas inferiores a 125°C observou-se um aumento na resistência à flexão. Quanto às fases encontradas após a degradação, verificou-se que o percentual de fase monoclinica aumentou com a elevação da temperatura (KIM *et al*, 2010).

Muñoz (2017) realizou um estudo que avaliou a degradação de diferentes tipos de zircônia e cerâmicas de revestimento. Em seus resultados verificou que houve transformação parcial de fase monoclinica nas zircônias de infraestrutura e nas zircônias para dentes posteriores. A zircônia de alta translucidez não apresentou formação de fase monoclinica. Verificou ainda que

o envelhecimento hidrotérmico não provocou alterações nas propriedades ópticas. Porém, o envelhecimento mecânico isolado ou associado ao envelhecimento hidrotérmico reduziu a reflexão, translucidez e aumentou a opacidade, fato observado principalmente na zircônia de alta translucidez. Sabet *et al.* (2017), verificaram que os parâmetros de translucidez da zircônia são mais afetados pela temperatura final do processo de sinterização.

Pereira e colaboradores (2016) realizaram um estudo no qual observaram o efeito da degradação em autoclave (20 horas / 2 bar / 134°C) em diferentes cerâmicas Y-TZP e verificaram a redução na resistência à flexão relacionado ao aumento da fase monoclinica, quando o percentual desta era maior que 50%.

Prado (2018), avaliou a cinética de degradação de zircônias odontológicas de alta translucidez, realizada através de um reator isotérmico à 134 °C. Verificou que a degradação ocorre de fora para dentro, com rápida transformação de fase tetragonal-monoclinica (T-M) e se estabiliza, formando um platô, após um período de 26 horas. Verificou ainda que o percentual de fase monoclinica foi maior nas camadas superficiais do material, diminuindo nas camadas mais profundas. O autor relata ainda que, em geral, a degradação superficial da zircônia pode apresentar sinais característicos, tais como o desligamento de grãos de zircônia em regiões que sofrem degradação, destaque das linhas de polimento das amostras e presença de artefatos originados de grãos que sofreram falhas durante a transformação T – M (tetragonal para monoclinica). Com relação à zircônia de alta translucidez, a zircônia convencional apresentou maior nível de degradação superficial e maior tamanho dos grãos.

Flinn e colaboradores (2017), avaliaram a resistência mecânica e a formação de fase monoclinica de zircônias translúcidas com altos teores de ítria ($9,75 \pm 1,22$, $10,91 \pm 0,73$, $10,95 \pm 0,29$ e $8,27 \pm 0,93$). O envelhecimento foi realizado em intervalos de tempo de 5, 50, 100, 150 e 200 horas, a 134°C e 0,2 MPa, sendo realizado o ensaio de flexão em 4 pontos. Verificou-se que as zircônias estabilizadas com $9,75 \pm 1,22$ e $8,27 \pm 0,93$, apresentam um aumento significativo, chegando a aproximadamente 60 e 70% de fase monoclinica nas primeiras 50 horas de envelhecimento, estabilizando-se após esse período, enquanto os outros dois grupos chegaram a cerca de 30% de fase monoclinica

estabilizando-se depois de um período de 100 horas. Para a resistência à flexão os autores avaliaram a influência do percentual de fase monoclinica, mostrando que as zircônias com percentual de fase monoclinica de aproximadamente 30%, não apresentaram decréscimo na resistência à flexão, enquanto os que apresentaram os percentuais de 60 e 70 aproximadamente, apresentaram significativa redução.

Muñoz (2017) avaliou a degradação em diferentes tipos de envelhecimento: mecânico, hidrotérmico e a associação de ambos. Sua análise foi realizada em zircônias com diferentes graus de translucidez, onde suas indicações eram de zircônia de infraestrutura (ZrI), zircônia monolítica indicada para dentes posteriores (ZrP) e zircônia monolítica indicada para dentes anteriores (ZrA).

TAB 3. 1 Porcentagem das fases cristalinas nas zircônias de acordo ao tipo de envelhecimento avaliado através da análise por difração de raios-X. Adaptado de Muñoz (2017).

	Envelhecimento	Tetragonal	Cúbica	Monoclinica	Total
ZrI	Controle	88,86	11,14	0,00	100,00
	Hidrotérmico	64,61	10,50	24,89	100,00
	Mecânico	88,06	11,94	0,00	100,00
	Hidrotérmico + Mecânico	54,84	20,47	24,68	100,00
ZrA	Controle	81,04	18,96	0,00	100,00
	Hidrotérmico	78,42	21,58	0,00	100,00
	Mecânico	82,31	17,69	0,00	100,00
	Hidrotérmico + Mecânico	87,16	12,84	0,00	100,00
ZrP	Controle	100,00	0,00	0,00	100,00
	Hidrotérmico	49,91	10,38	39,71	100,00
	Mecânico	100,00	0,00	0,00	100,00
	Hidrotérmico + Mecânico	58,45	11,68	29,87	100,00

Como pode ser observado na tabela 3.1, o autor observou que para o grupo ZrA não houve formação de fase monoclinica quando submetidas a nenhum dos envelhecimentos propostos, enquanto os grupos ZrI e ZrP apresentaram

transformação parcial. A resistência à flexão de ZrI e ZrP foi semelhante e superior à resistência de ZrA, sendo observado que apenas ZrA apresentou redução da resistência após envelhecimento mecânico isoladamente ou associado ao envelhecimento hidrotérmico. Além disso, ZrI e ZrP apresentaram limite de resistência à fadiga superior à ZrA. Com relação à opacidade, verificou-se que o tratamento hidrotérmico isoladamente não interferiu na translucidez dos materiais analisados. O envelhecimento mecânico, isolado ou associado ao hidrotérmico, gerou aumento da opacidade dos três materiais sendo mais acentuado na ZrA. (MUÑHOZ, 2017).

Mukaeda e colaboradores (2010), analisaram a degradação da zircônia em saliva artificial em função do pH e da presença de fluoretos. Os autores observaram que os meios com pH ácido e fluoretos apresentam maior grau de degradação pela formação de HF, que por sua vez formará YF_3 , através da remoção de íons Y^{3+} da zircônia. Estes resultados foram mais expressivos em cerâmicas com granulação nanométricas do que para as micrométricas. O comportamento é inverso quando a zircônia está exposta apenas à água aquecida, indicando a influência do pH e do fluoreto. Além disso, os autores verificaram que o grau de suscetibilidade à degradação pode ser relacionado ao tamanho dos grãos, tendo em vista que a zircônia com grãos nanométricos foi mais suscetível à degradação do que zircônias com que grãos micrométricos.

De acordo com Zhang *et al.* (2017), apesar da zircônia parcialmente estabilizada com ítria (Y-TZP) apresentar maior tenacidade à fratura quando comparada a outras cerâmicas odontológicas, sua degradação hidrotérmica pode comprometer seu desempenho a longo prazo. A degradação hidrotérmica pode ser reduzida, contudo em geral há uma perda significativa na resistência à fratura. Em seu estudo, os autores verificaram que tanto o óxido de lantânio (La_2O_3) quanto o óxido de alumínio (Al_2O_3) retardam a cinética de envelhecimento.

Amarante *et al.* (2019), avaliaram o efeito da rugosidade superficial na resistência à flexão de corpos de prova de ZrO_2 estabilizados com ítria em concentrações de 3 e 5%mol. Para a realização da análise, os corpos de prova foram polidos ou jateados com alumina (Al_2O_3). Por meio da difração de Raios X

a fase tetragonal foi identificada em todas as amostras. Verificou-se que o jateamento com alumina na superfície da zircônia estabilizada com 3 %mol de ítria, a rugosidade (verificada pelo parâmetro R_a) foi cerca de 16 - 26 vezes maior que na superfície polida e para a zircônia estabilizada com 5 %mol de ítria, a rugosidade foi 38 vezes maior. Em seguida, foram realizados ensaios de resistência à flexão, os quais verificaram que as superfícies jateadas de ambas as zircônias, 3mol% Y_2O_3 ZrO_2 e 5mol% Y_2O_3 ZrO_2 , apresentaram redução na resistência à flexão de aproximadamente 21-23% e 37,5%, respectivamente. Os autores verificaram ainda que R_z ou PV podem estar relacionados a defeitos que se estendem mais profundamente no material e os consideram mais confiáveis que R_a para indicar a influência da rugosidade nas propriedades mecânicas dos materiais. De acordo com os autores, a forma mais eficiente de se avaliar a influência da rugosidade sobre as propriedades mecânicas é realizar a análise conjunta dos parâmetros R_a (média aritmética dos valores absolutos das alturas do perfil ao longo do comprimento avaliado), R_z (média aritmética das ordenadas dos cinco picos mais altos e os cinco vales mais profundos ao longo do comprimento da amostra) e Pv (valores médios de pico e vale medido na amostra) e que a profundidade da rugosidade gerada pelo processo de jateamento por alumina é o fator preponderante na redução da resistência à flexão.

3.6. DIFRAÇÃO DE RAIOS-X (DRX) PARA IDENTIFICAÇÃO DA ESTRUTURA CRISTALINA DAS ZIRCÔNIAS

De acordo com o site de Física Moderna da UFRGS, Max Von Laue (1912), idealizou que seria possível alcançar a difração de raios X usando uma estrutura cristalina como rede tridimensional, conforme a FIG. 3.9. que mostra um feixe de raios X incidindo sobre planos cristalinos, com distância interplanar d e ângulo de incidência θ .

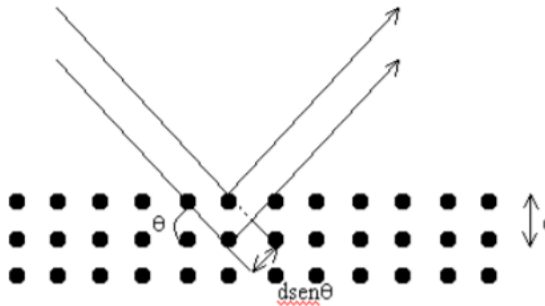


FIG 3.8 Ilustração da difração de raio X em uma estrutura cristalina.

Feixes refletidos por dois planos subsequentes apresentarão o fenômeno da difração. Caso a diferença entre seus caminhos ópticos seja um número inteiro de comprimentos de onda, os picos das ondas coincidem e têm-se uma superposição construtiva, permitindo observar-se um feixe de raios X.

As experiências iniciais foram realizadas por Walter Friedrich e Paul Knipping. Posteriormente, William Henry Bragg e William Lawrence Bragg, demonstraram uma relação que se tornaria fundamental para a análise de estruturas cristalinas por difração de raios X, a Lei de Bragg, dada por:

$$2.d.\text{sen}\theta = n.\lambda$$

Onde:

d - Distância interplanar;

θ - Ângulo de incidência;

λ - Comprimento de onda da radiação utilizada;

n - Número inteiro.

Através da equação proposta por Bragg, foi possível descobrir os ângulos onde os picos de intensidade máxima de difração estavam localizados, permitindo identificar a estrutura cristalina.

Rietveld (1969), desenvolveu uma metodologia que permitiu a extração de informações dos difratogramas de materiais policristalinos. Este método consiste de uma simulação matemática que permite o refinamento de estruturas cristalinas para materiais monocristalinos e policristalinos, permitindo a análise quantitativa das fases presentes no material.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma abaixo ilustra as etapas seguidas no desenvolvimento deste estudo.

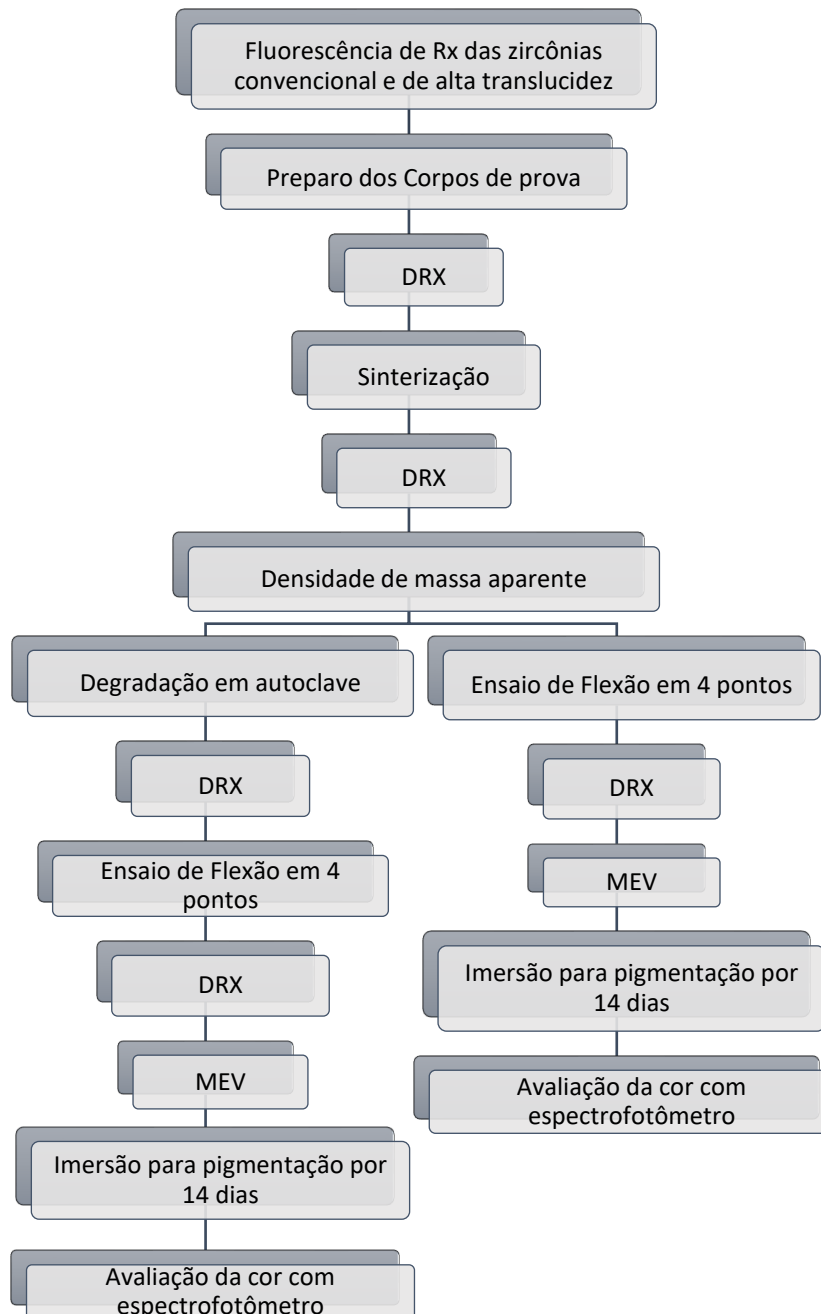


FIG 4.1 Fluxograma das etapas de desenvolvimento do estudo.

4.1. MATERIAL ANALISADO

No presente trabalho, foram utilizados pós de zircônias da empresa Tosoh Corporation (Tóquio, Japão). Os pós de zircônia de dois grupos foram enviados para a empresa ProtMat Materiais Avançados Ltda. (Juiz de Fora, Brasil) onde foram compactados e pré-sinterizados na forma de blocos.

Pode-se observar que o pó de Zpex Smile possui maior percentual de Y_2O_3 e menor teor de Al_2O_3 .

A TAB. 4.1 apresenta a composição e as propriedades físicas dos pós de zircônia informadas pelo fabricante.

TAB 4.1 Composição química e propriedades físicas dos diferentes tipos de pós de zircônia.

		ZPEX SMILE (Zr-TRANS)	3YSB-E (YTZP)
ZrO₂+HfO₂+Y₂O₃+Al₂O₃		>99,9	>99,9
Y₂O₃	%p (%mol)	9,3 (5,4%)	5,2 (3,0)
Al₂O₃	%p	0,05	0,25
SiO₂	%p	≤0,02	≤0,02
Fe₂O₃	%p	≤0,01	≤0,01
Na₂O	%p	-	≤0,04
Tamanho médio da partícula	nm	90	600
Área específica de superfície	(m ² /g)	10	7
Densidade a verde	g/cm ³	3,26	3,14
Densidade após a sinterização	g/cm ³	6,04	6,07
Dureza	HV	1250	1250
Resistência à flexão	MPa	600	1400
Tenacidade à fratura	MPa.m ^{1/2}	2,4	5

Para confirmar as informações do fabricante, a composição química das amostras foi determinada com o emprego do espectrômetro PANalytical (Zetium, Holanda), com o auxílio do Software Epsilon 3 Omnia versão 1.6ª, disponível no laboratório de Biomateriais do IME pela técnica de fluorescência de Raios X.

4.2. CONFECÇÃO DOS BLOCOS DE ZIRCÔNIA

Foram confeccionados blocos de zircônia ZPEX SMILE (Zr-TRANS) pré-sinterizados com dimensões de 40 x 19 x 6 mm e discos pré-sinterizados de zircônia 3YSB-E (YTZP) com 16 mm de espessura, dos quais foram feitos os 80 corpos de prova para os ensaios realizados nesta pesquisa, distribuídos de acordo com a TAB. 4.2.

TAB 4.2 Distribuição dos corpos de prova de zircônia confeccionados de acordo com o tipo de degradação.

	Zircônia Translúcida (ZR-TRANS)	Zircônia Convencional (YTZP)
Não degradado	10	10
Degradação em flúor sem álcool	10	10
Degradação em flúor com álcool	10	10
Degradação em solução salina	10	10

4.3. PREPARO DOS CORPOS DE PROVA

O corte dos corpos de prova foi realizado utilizando-se um dispositivo composto por um micromotor BELTEC LB 100 (BELTEC INDÚSTRIA E COMÉCIO DE EQUIPAMENTOS ODONTOLÓGICOS LTDA, Araraquara, SP) com capacidade de até 30.000 rpm, que foi fixado sobre uma base de madeira, na qual foi adaptada uma barra de metal para orientar o corte. Para os cortes,

foram utilizados discos diamantados com diâmetro de 19 mm e 0,20 mm de espessura (da empresa American Burrs) para o corte dos blocos da zircônia translúcida. Para o corte da zircônia convencional, com espessura maior que a zircônia translúcida, foi utilizado um disco de corte diamantado com 30 mm de diâmetro (da empresa Oem), indicado para o corte de vidros. O dispositivo empregado para os cortes dos corpos de prova é mostrado na FIG. 4.2.



FIG 4.2 Foto da máquina de corte e batente de silicone.

O preparo dos corpos de prova para o ensaio de flexão seguiu as recomendações da norma ASTM C1161-08, indicada para a determinação da resistência mecânica à flexão de materiais cerâmicos avançados à temperatura ambiente. Optou-se pelos corpos de prova com a configuração A para a confecção dos corpos de prova (FIG. 4.3).

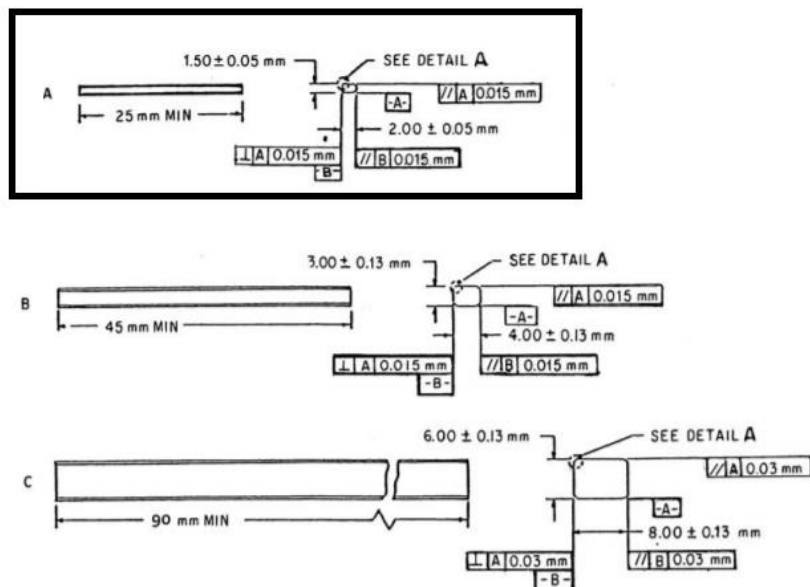


FIG 4.3 Dimensões e tolerâncias descritas na norma ASTM C1161-08 para os corpos de prova para flexão (ASTM, 2008a).

Segundo a norma ASTM C1161-08, o corpo de prova deve apresentar as dimensões descritas na TAB. 4.3.

TAB 4.3 Dimensões dos corpos de prova recomendadas pela norma ASTM C1161-08 para a configuração A.

Configuração	Largura (mm)	Espessura (mm)	Comprimento (mm)
A	2,0±0,05	1,5±0,05	25

A norma recomenda uma tolerância de paralelismo longitudinal de $\pm 0,015$ mm. A norma também orienta quanto à necessidade de confecção de um chanfro de 45° com $0,12 \pm 0,03$ mm de largura ou arredondamento das arestas longitudinais, conforme especificações da FIG. 4.4.

Para a confecção do chanfro foi produzida uma base em silicone de adição Adsil (Coltene), com uma angulação de 45° em relação ao disco de corte permitindo o adequado desgaste para confecção dos chanfros.

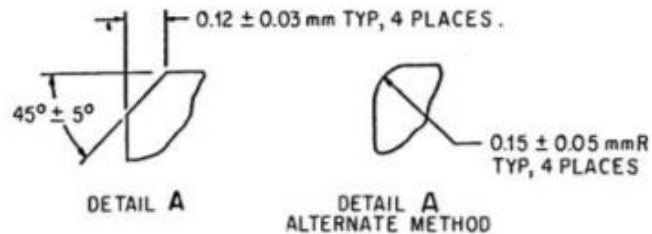


FIG 4.4 Esboço do chanfro nas arestas longitudinais do corpo de prova de acordo com a norma ASTM C1161-08 (ASTM, 2008a).

Após o corte, os corpos de prova foram lixados com lixas de carboneto de silício com granulometrias de 600, 1200 e 2500 mesh. As dimensões foram medidas com um paquímetro digital STARRETT - Modelo 799 com precisão de 0,01 mm.

4.4. PROCESSO DE SINTERIZAÇÃO

Os corpos de prova foram sinterizados no forno modelo NBD 1700C (Nobody Materials Science and Technology Co., LTD, China).



FIG 4.5 Forno NBD 1700C (Nobody Materials Science and Technology Co., LTD, China).

Ambas as zircônias, Zpex Smile e 3YSB-E foram sinterizadas à temperatura de 1500°C, conforme curva de sinterização mostrada na FIG. 4.6.

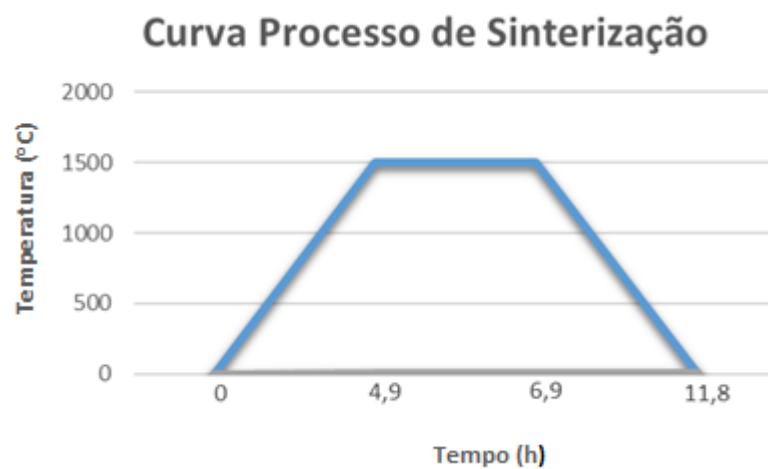


FIG 4.6 Ciclo de sinterização das zircônias dos Zpex Smile e 3YSB-E.



FIG 4.7 Parte dos corpos de prova da zircônia 3YSB-E sinterizados e com marcação para ensaio de flexão.

4.5. DEGRADAÇÃO

Dados da literatura mostram que a degradação hidrotérmica da zircônia influencia nas propriedades mecânicas e na transformação de fases. No presente trabalho, um grupo de amostras foi exposto à atmosfera de soluções de flúor com e sem álcool. O objetivo foi analisar a influência do flúor e do álcool usados como estabilizantes no enxaguatório bucal, na degradação.

A degradação foi realizada em Autoclave Cristófoli Vitale Class – 12 litros, por um período de 20 horas, à temperatura variando no intervalo de 129 °C a 132 °C e pressão de esterilização de 1,7 a 1,9 kgf/cm², de acordo com o fabricante. As amostras foram separadas em grupos a serem degradadas em diferentes meios: solução salina (0,5 g/l), antisséptico bucal com 0,02% de fluoreto de sódio (sem álcool) e antisséptico bucal com 0,02% de fluoreto de sódio (21,6% de álcool). O volume de solução de degradação foi completado após cada ciclo da autoclave para todos os meios de degradação uniformemente.

Para facilitar a identificação os corpos de prova foram divididos em dois grupos: Zr-TRANS e YTZP.

- Zr-TRANS: Zircônia de alta translucidez (aproximadamente 50%) com denominação comercial Zpex Smile® e indicada para restaurações de dentes anteriores (TOSOH);
- YTZP: zircônia parcialmente estabilizada com itria (3% mol) com denominação comercial 3YSB-E, indicada para restaurações de infraestrutura extensas (TOSOH).

Os dois grupos principais foram subdivididos nos seguintes grupos secundários ou subgrupos:

- Zr-TRANS-ND (grupo controle): zircônia do grupo Zr-TRANS não degradada;
- Zr-TRANS-F: zircônia do grupo Zr-TRANS submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em antisséptico bucal com flúor (sem álcool);
- Zr-TRANS-FA: zircônia do grupo Zr-TRANS submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em antisséptico bucal com flúor e aproximadamente 21,60% de álcool;
- Zr-TRANS-SS: zircônia do grupo Zr-TRANS submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em solução salina a 0,5 g/l;
- YTZP-ND (grupo controle): zircônia do grupo YTZP não degradada (grupo controle);
- YTZP-F: zircônia do grupo YTZP submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em antisséptico bucal com flúor (sem álcool);
- YTZP-FA: zircônia do grupo YTZP submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em antisséptico bucal com flúor e aproximadamente 21,60% de álcool;
- YTZP-SS: zircônia do grupo YTZP submetida a envelhecimento hidrotérmico por 20 horas em solução salina a 0,5 g/l.

4.6. CARACTERIZAÇÃO DO MATERIAL E ENSAIOS REALIZADOS

4.6.1. Técnica de Espectroscopia por Fluorescência de Raios-X

A composição química das amostras foi determinada com o emprego do espectrômetro PANalytical (Zetium, Holanda), com o auxílio do Software Epsilon 3 Omnia versão 1.6^a, disponível no laboratório de Biomateriais do IME pela técnica de fluorescência de Raios X.

A técnica de espectroscopia de fluorescência de raios X (XRF) foi empregada para identificar os constituintes dos materiais. Sua ampla utilização pode ser explicada por ser um equipamento portátil, manuseio simples, baixo custo e por ser o ensaio não destrutivo (FERRETTI, 2009).

De acordo com o site Geochemical Instrumentation and Analysis, a análise de elementos por fluorescência de raios X se dá pela interação dos átomos com a radiação. Os materiais podem ser ionizados, e quando recebem os raios incidentes com radiação de alta energia, como os raios X, os átomos do material absorvem a energia dos raios X, liberando elétrons de camadas mais internas e se ligando a elétrons de orbitais de energia superior, havendo a liberação de energia. Esta energia liberada é emitida na forma de raios X característicos dos átomos presentes no material.

4.6.2. Difração de Raios X e Refinamento de Rietveld

A caracterização das fases cristalinas foi realizada empregando-se a técnica de difração de raios-X (DRX). A análise foi realizada no pó de zircônia, nas peças pré-sinterizadas, após a sinterização, após a degradação e após a fratura. A análise foi realizada em todos os grupos e em diferentes estágios, para avaliar as possíveis transformações de fases.

Para o ensaio de DRX foi utilizado o difratômetro PANalytical X'Pert PRO com detector X'Celerator do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF) e difratômetro PANalytical X'Pert PIXcel (IME). A varredura foi realizada de acordo com os parâmetros apresentados na TAB. 4.4.

TAB 4.4 Parâmetros de varredura das amostras utilizados na difração de raios-X.

	PANalytical
PARÂMETRO	VALOR
Configuração	Θ -2 Θ
Anodo	Cu
K-Alpha 1 (Å)	1,540598
K-Alpha 2 (Å)	1,544426
K-Beta 1 (Å)	1,39225
Energia no tubo	45 mA, 40 kV
Faixa angular ($^{\circ}2\Theta$)	25 $^{\circ}$ a 65 $^{\circ}$
Passo angular ($^{\circ}2\Theta$)	0,0167 $^{\circ}$

A identificação das fases cristalinas foi realizada comparando-se os difratogramas obtidos com padrões constantes nos bancos de dados disponíveis nos PDF2-2004 do ICDD (*International Centre for Diffraction Data*) e COD-Jan2012 (*Crystallography Open Database*) através do *software High Score Plus* versão 3.0e (3.0.5) 2012 da PANalytical.

O método de Rietveld foi utilizado para a quantificação das fases e para o refinamento da estrutura cristalina. Nesta análise, empregou-se o *software HighScore Plus* versão 3.0e (3.0.5) 2012 da PANalytical. As fichas CIF - *Crystallographic Information File* foram empregadas para obtenção dos dados cristalográficos. Foram utilizadas as fichas CIF 72955, CIF 72694 e CIF 66785 para as fases cúbica, monoclínica e tetragonal, respectivamente.

A análise foi realizada no pó de zircônia, nas peças pré-sinterizadas, após a sinterização, após a degradação e após a fratura, sendo aplicada em todos os subgrupos.

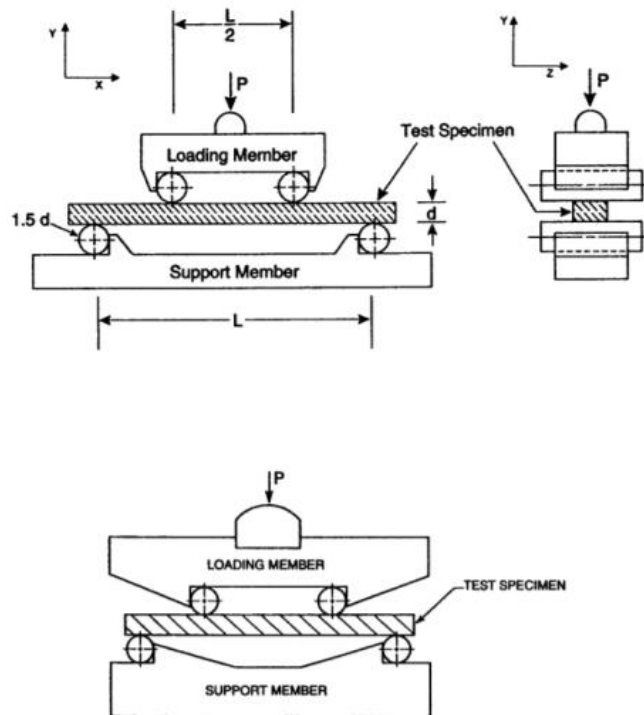
4.6.3. Resistência Mecânica à Flexão

O ensaio de flexão foi realizado utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC modelo DL-10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA, São José dos Pinhais, PR, Brasil) com taxa de carregamento de 0,2 mm/min e célula de carga de 1.000 N. Mostra-se na FIG. 4.8 um dos corpos de prova sendo ensaiado.

Foi realizado o ensaio de flexão em quatro pontos seguindo as recomendações da norma ASTM C 1161-08, a qual padroniza os métodos de ensaios de resistência à flexão de cerâmicas à temperatura ambiente. A distância entre os roletes de suporte foi de 20 mm (configuração A). Foram utilizados roletes de apoio cilíndricos para reduzir o atrito entre os componentes e o corpo de prova. A aplicação da carga foi feita de forma simétrica, tendo seus pontos de aplicação a $\frac{1}{4}$ das extremidades do corpo de prova (FIG. 4.8 e FIG. 4.9).



FIG 4.8 Ensaio de flexão em quatro pontos realizado na máquina universal de ensaios EMIC modelo DL-10000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA, São José dos Pinhais, PR, Brasil).



NOTE 1—Configuration:

A: $L = 20$ mm

B: $L = 40$ mm

C: $L = 80$ mm

NOTE 2—Load is applied through a ball which permits the loading member to tilt as necessary to ensure uniform loading

Schematics of Two Semiarticulating Four-Point Fixtures Suitable for Flat and Parallel Specimens. Bearing Cylinders Are Held in Place by Low Stiffness Springs, Rubber Bands or Magnets

FIG 4.9 Esquema do ensaio de flexão em quatro pontos seguindo as recomendações da norma ASTM C 1161-08.

A análise das amostras após a fratura foi baseada na norma ASTM C1322, que classifica o tipo de fratura com base no tipo de falha (FIG. 4.9).

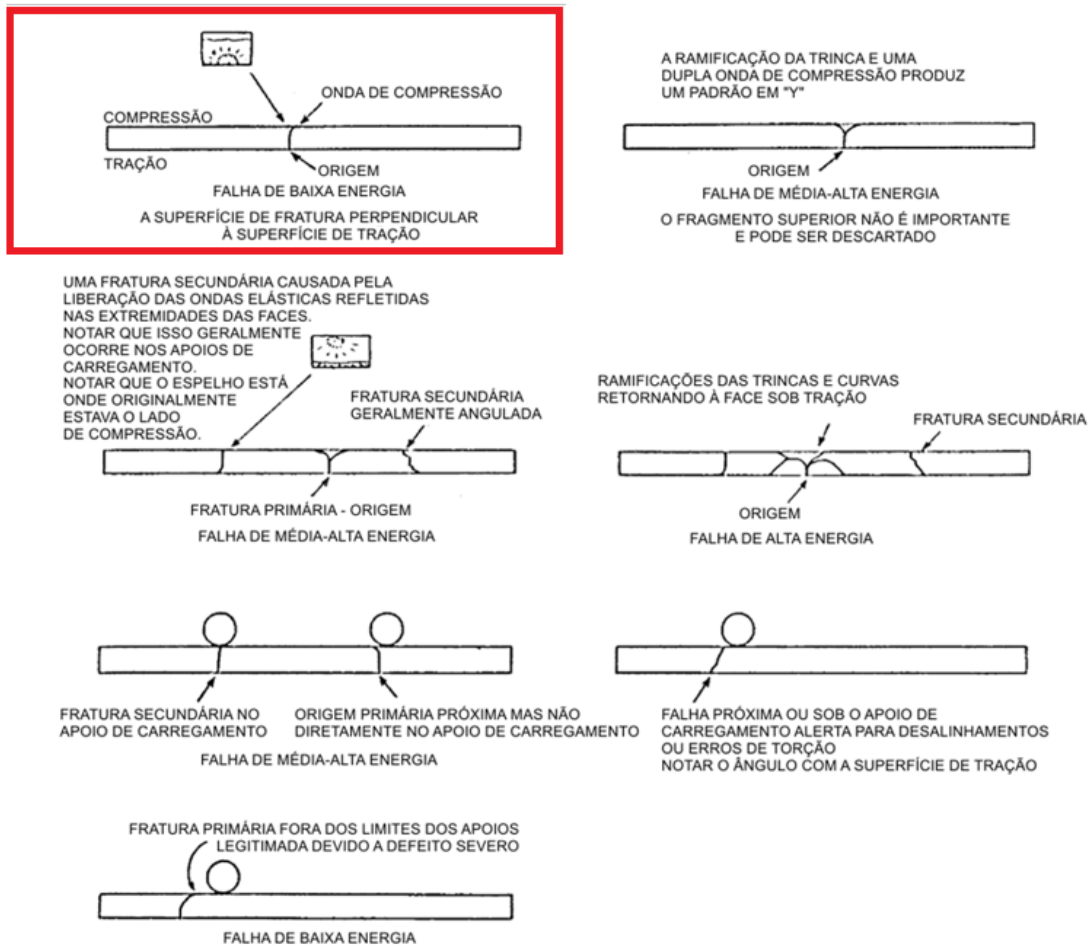


FIG 4.10 Classificação dos padrões de fratura de acordo com a norma ASTM C1322 (ASTM, 2010).

A análise estatística de Weibull foi realizada para analisar os resultados do ensaio de flexão. Considerando as variações de resistência mecânica das amostras de um mesmo grupo de materiais cerâmicos, a análise estatística de Weibull deve ser empregada para quantificar a resistência mecânica de materiais cerâmicos. Por ser um material frágil, sua resistência mecânica está diretamente relacionada à presença de falhas em regiões submetidas a altas tensões (PINHEIRO *et al.*, 2014).

A distribuição de Weibull é obtida através da relação apresentada na Equação 1:

$$F = 1 - \exp \left[- \left(\frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (1)$$

Onde:

F = probabilidade de falha;

σ = tensão de ruptura;

σ_0 = constante de normalização (correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é 63,2 %) e

m = módulo de Weibull.

Com a distribuição de Weibull pode-se avaliar a homogeneidade e qualidade do material através de parâmetros como a resistência característica (σ_0) e o módulo de Weibull (m), que correspondem à probabilidade de falha sob um determinado nível de tensão. O módulo de Weibull é um indicativo da reprodutibilidade da resistência mecânica do material. O valor de m está relacionado à homogeneidade do material. Quanto maior é o módulo de Weibull, menor é a dispersão dos valores de resistência mecânica.

4.6.4. Análise da Rugosidade Superficial

Esta análise foi realizada para verificar possíveis alterações na rugosidade superficial dos corpos de prova com a degradação. A rugosidade da zircônia é um parâmetro que influencia no desempenho das próteses dentárias. Para a análise da rugosidade, foram utilizados 3 corpos de prova fraturados no ensaio de flexão de cada subgrupo de zircônias degradadas, obtendo-se imagens de regiões distintas.

A análise da rugosidade foi realizada com um rugosímetro por interferometria óptica Zygo NewView 7100 (Zygo Corporation, Connecticut, Estados Unidos), disponível no laboratório de biomateriais do Instituto Militar de Engenharia (FIG. 4.11).



FIG 4.11 Rugosímetro por interferometria óptica Zygo NewView 7100 (Zygo Corporation, Connecticut, Estados Unidos). Fonte: <http://www.lao.cz/data/ke-stazeni/datasheet-7100-d834.pdf>

Para a avaliação da rugosidade e posterior análise, observaram-se as recomendações das normas ABNT ISO 4288:2008 e ABNT ISO 4287:2002, indicadas para avaliação de rugosidade e de seus parâmetros, respectivamente.

4.6.5. Tamanho Médio de Grão

Estudo realizado por Mukaeda et al. (2010) analisaram a degradação de zircônias micrométricas e nanométricas em saliva ácida contendo fluoretos. Os pesquisadores concluíram que a suscetibilidade à degradação está diretamente relacionada ao tamanho dos grãos e as zircônias com grãos nanométricos são mais suscetíveis à degradação do que zircônias com grãos micrométricos.

No presente trabalho, o tamanho médio de grão foi determinado em corpos de prova sinterizados antes e após o ensaio de flexão. Foi realizado um ataque térmico (1400°C por 15 minutos a uma taxa de 20°C/minuto) para revelar os grãos de zircônia e em seguida as amostras foram recobertas com platina, para análise no Microscópio Eletrônico de Varredura com Fonte de Emissão de Campo (MEV-FEG), no próprio Instituto Militar de Engenharia (IME). Em cada

corpo de prova foram analisadas as áreas próximas à fratura e distantes da mesma.

O tamanho médio de grão foi determinado pelo método do diâmetro de Feret médio através da análise automática de imagem utilizando o *software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.)*. Mostra-se na FIG. 4.13 a morfologia de uma das amostras analisadas.

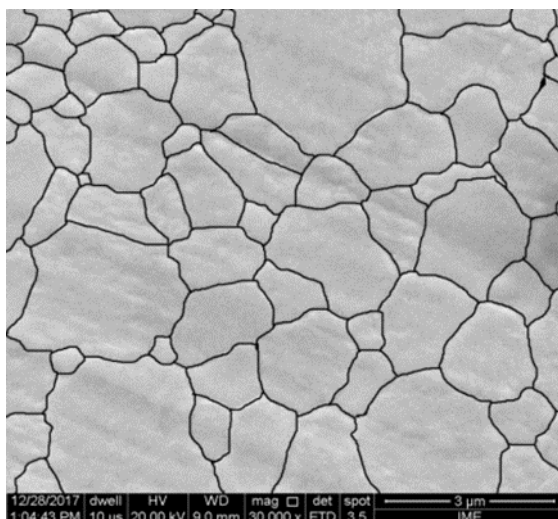


FIG 4.12 Morfologia da amostra preparadas para análise com o software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.).

4.7. ANÁLISE DA PIGMENTAÇÃO

Para a determinação da variação da cor com a degradação foi empregado um espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos), cedido pela empresa Smart Solutions, conforme FIG. 4.14.



FIG 4.13 Espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos) utilizado na determinação da cor.

Para avaliar a pigmentação, os corpos de prova dos dois grupos, YTZP e Zr-TRANS, foram colocados em recipientes com café e com vinho tinto, por um período de 14 dias. Após a exposição, as amostras foram limpas em água por 3 minutos. A verificação da cor foi feita com os corpos de prova ainda úmidos, considerando a umidade do meio bucal.

Para a melhor visualização das cores foi utilizada a escala VITA Toothguide 3D-MASTER.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. TÉCNICA DE ESPECTROSCOPIA POR FLUORESCÊNCIA DE RAIOS-X

Verificou-se pela técnica de espectroscopia por fluorescência de Raios-X que as zircônias dos dois grupos apresentam composição estatisticamente similar à descrita pelo fabricante (Tosoh), como pode ser visto na TAB 5.1.

TAB 5.1 Composição química das zircônias dos Grupos Zr-TRANS e YTZP informada pelo fabricante dos pós (Tosoh) e determinada no presente trabalho.

Características Químicas	Grupo Zr-TRANS		Grupo YTZP	
	ZPEX SMILE (%p) (Tosoh)	Fluorescência (%p)	3YSB-E (%p) (Tosoh)	Fluorescência (%p)
$ZrO_2+HfO_2+Y_2O_3+Al_2O_3$	>99,9	>99,9	>99,9	>99,9
Y_2O_3	9,3	10,42	$5,2 \pm 0,2$	5,2
Al_2O_3	0,05	0,0479	$0,25 \pm 0,1$	0,25
SiO_2	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$	$\leq 0,02$
Fe_2O_3	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$	$\leq 0,01$
Na_2O	-	-	$- \leq 0,01$	-

5.2. DETERMINAÇÃO DA DENSIDADE

A determinação da densidade de massa aparente foi realizada através do princípio de Arquimedes. Pesou-se as amostras em uma balança de precisão (Gehaka modelo AG200 (Ind. e Com. Eletro-Eletronica Gehaka Ltda., Brasil). Em seguida, colocou-se zetaágua desionizada à temperatura ambiente, a qual foi medida por um termopar tipo K acoplado ao multímetro Fluke 179 (Fluke Corporation - Washington, USA).

Para determinar a densidade relativa primeiramente foi determinada a densidade de massa aparente dos corpos de prova sinterizados (ρ_{sint}), dada pela equação abaixo:

$$\rho_{sint} = \frac{M_2}{M_1} \times \rho_{H_2O(T)} \quad (5.1)$$

onde:

ρ_{sint} Densidade de massa aparente dos corpos de prova sinterizados,

M_1 Massa do corpo imerso suspenso pelo fio de nylon,

M_2 Massa do corpo imerso repousando no fundo do recipiente,

$\rho_{H_2O(T)}$ Densidade da água na temperatura T_{amb} .

A massa M_1 foi determinada com o corpo de prova totalmente imerso e suspenso pelo fio de nylon. A massa M_2 foi determinada com o corpo de prova totalmente imerso e em repouso no fundo do recipiente. As medidas foram feitas para 10 corpos de prova.

A densidade relativa (ρ_{Rel}) foi calculada com emprego da equação 5.2. De acordo com o fornecedor do pó de zircônia o valor da densidade de massa aparente teórica da zircônia é $6,04 \text{ g/cm}^3$.

$$\rho_{rel} = \left(\frac{\rho_{sint}}{\rho_{teor}} \right) \times 100\% \quad (5.2)$$

onde:

ρ_{Rel} Densidade relativa,

ρ_{sint} Densidade de massa aparente dos corpos de prova sinterizados,

$\rho_{Teórica}$ Densidade de massa aparente teórica da zircônia = $6,04 \text{ g/cm}^3$, para a translúcida e $6,07 \text{ g/cm}^3$ para a convencional.

$$\rho_{H_2O(T)} = 1 \text{ g/cm}^3$$

Mostra-se na TAB 5.2 os valores calculados das densidades relativas das zircônias dos grupos Zr-TRANS e YTZP.

TAB 5.2 Densidade relativa média e desvio padrão das zircônias dos grupos Zr-TRANS e YTZP não degradadas.

	$\rho_{rel}[\%]$	D. Padrão	ρ_{sint}	D. Padrão
Zr-TRANS	98,29	0,80	5,94	0,05
YTZP	96,26	2,11	5,82	0,13

Os valores encontrados corroboram os valores informados pela empresa Tosoh, que são de densidade sinterizada de $6,05 \text{ g/cm}^3$ para a zircônia do grupo YTZP $6,08 \text{ g/cm}^3$ para a zircônia do grupo Zr-TRANS.

5.3. DIFRAÇÃO DE RAIOS X

5.3.1. Espectros de difração de raios-X da zircônia ZR-TRANS:

Mostra-se nas FIG. 5.1 a FIG. 5.19 os espectros obtidos nos ensaios de difração.

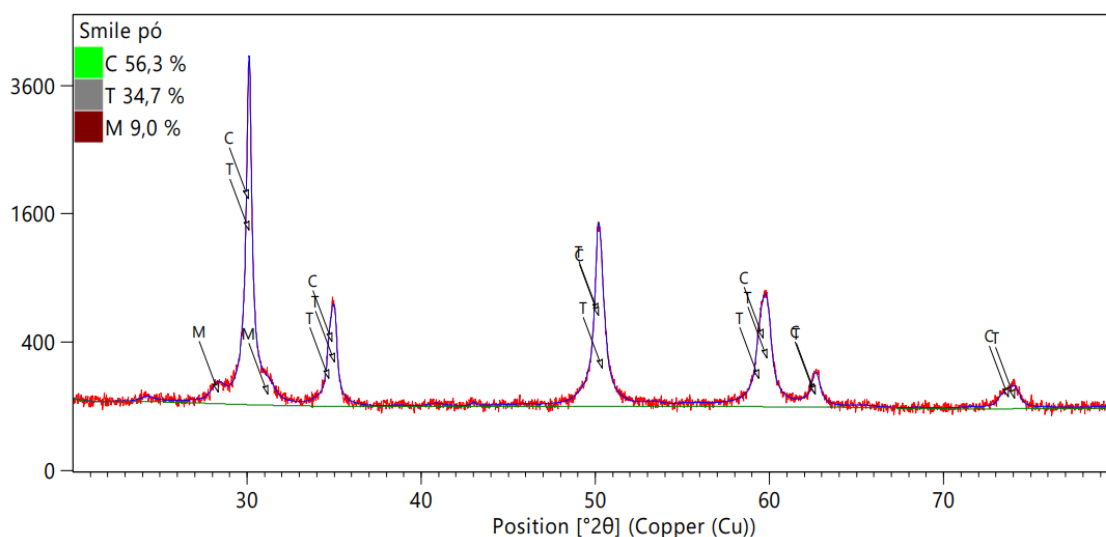


FIG 5.1 Difratoograma de raios-X do pó de zircônia do grupo Zr-TRANS

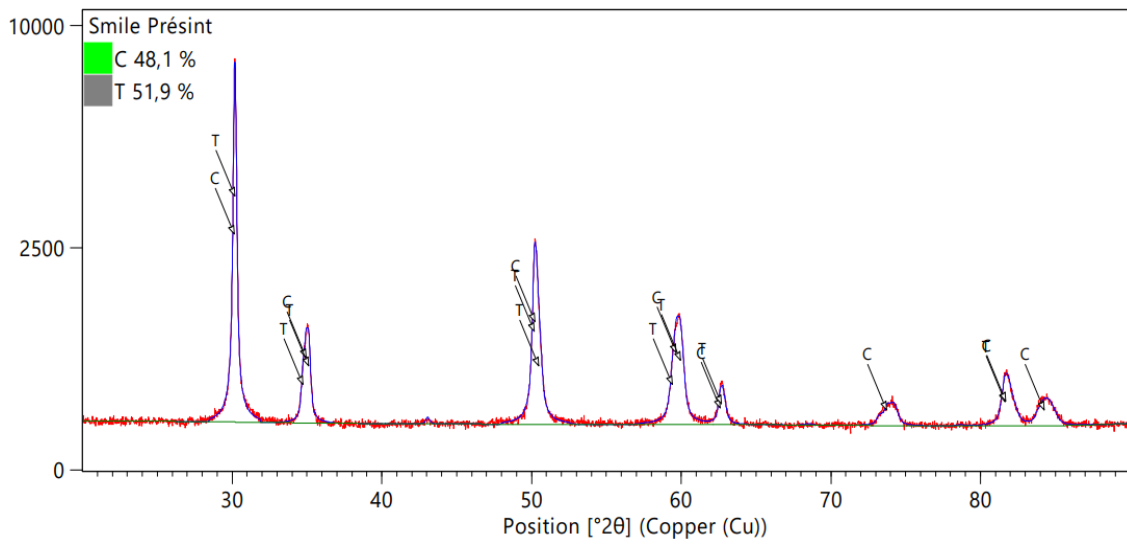


FIG 5.2 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS pré-sinterizada.

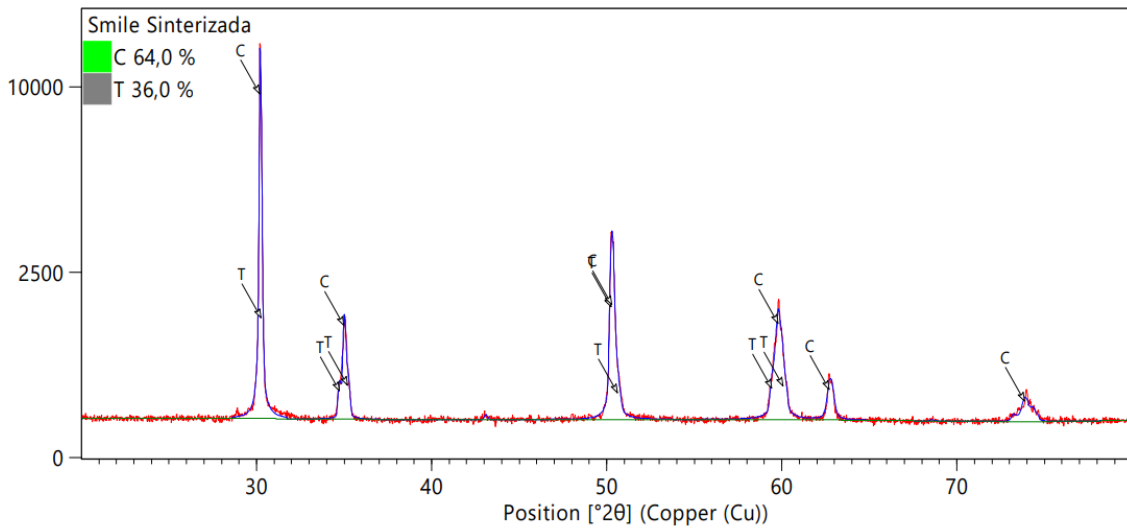


FIG 5.3 Difratoograma de raios-X do grupo Zr-TRANS-ND sinterizado.

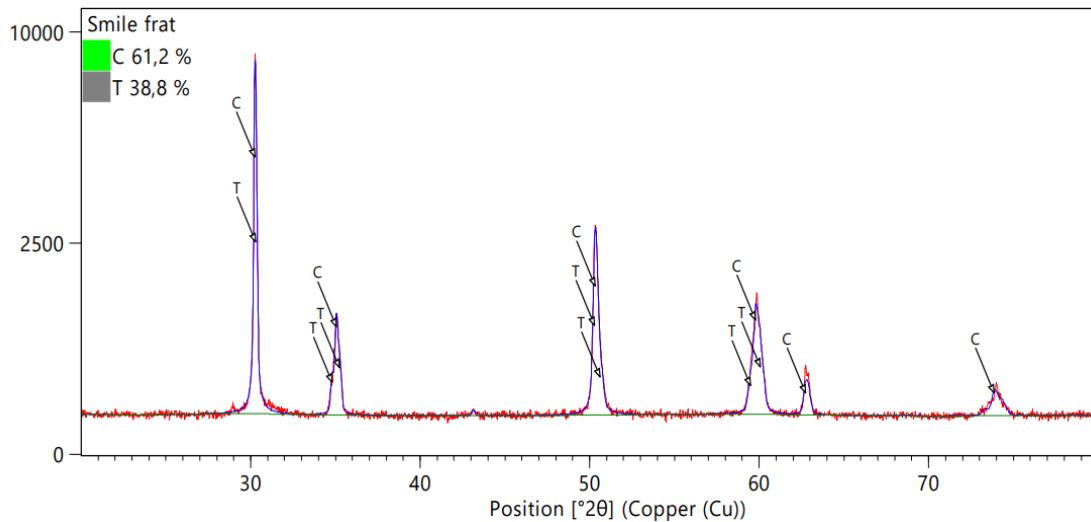


FIG 5.4 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS-ND após a fratura.

TAB 5.3 Percentual das fases encontradas na zircônia do grupo Zr-TRANS não degradada.

	Zircônia do grupo Zr-TRANS			
	Pó	Pré-sinterizada	Sinterizada	Após a fratura
Monoclínica (%)	9	-	-	-
Tetragonal (%)	34,7	51,9	36	38,8
Cúbica (%)	56,3	48,1	64	61,2

Em todas as amostras do grupo de zircônia Zr-TRANS verificou-se a presença de picos cúbicos intensos. Em todos os difratogramas a intensidade do resíduo foi baixa.

Não foi identificada a presença de fase monoclínica nas amostras pré-sinterizadas e nas sinterizadas, somente no pó da zircônia.

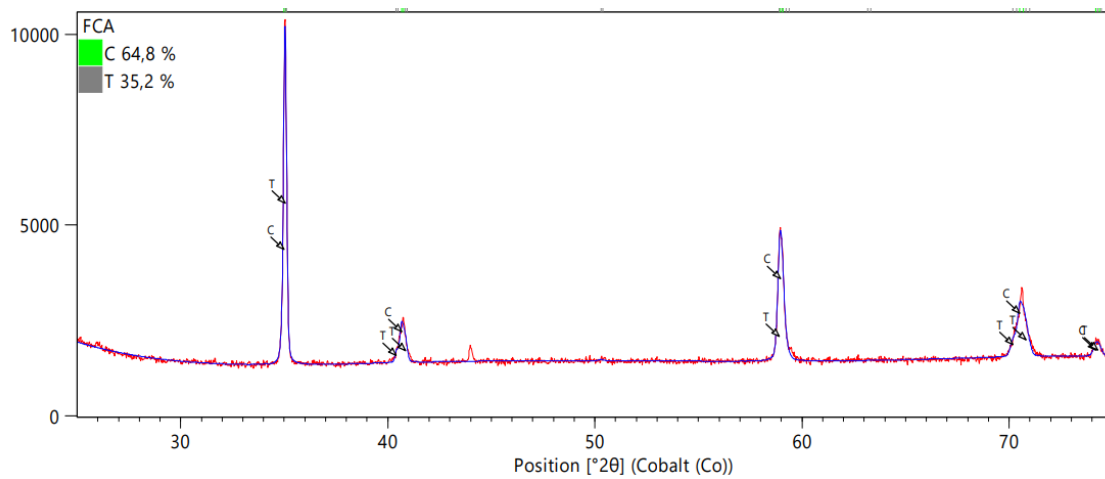


FIG 5.5 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-FA após a degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.

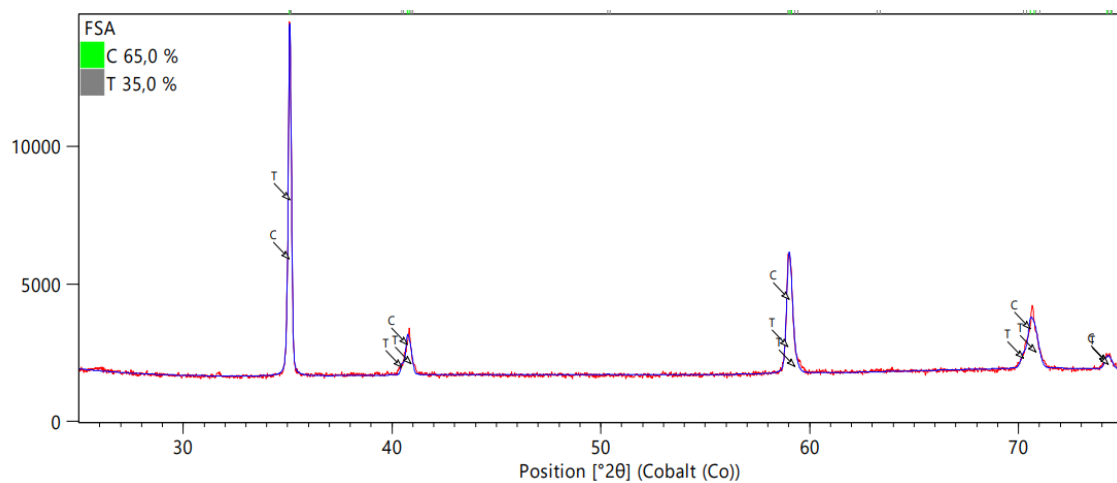


FIG 5.6 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-F após a degradação em solução contendo flúor.

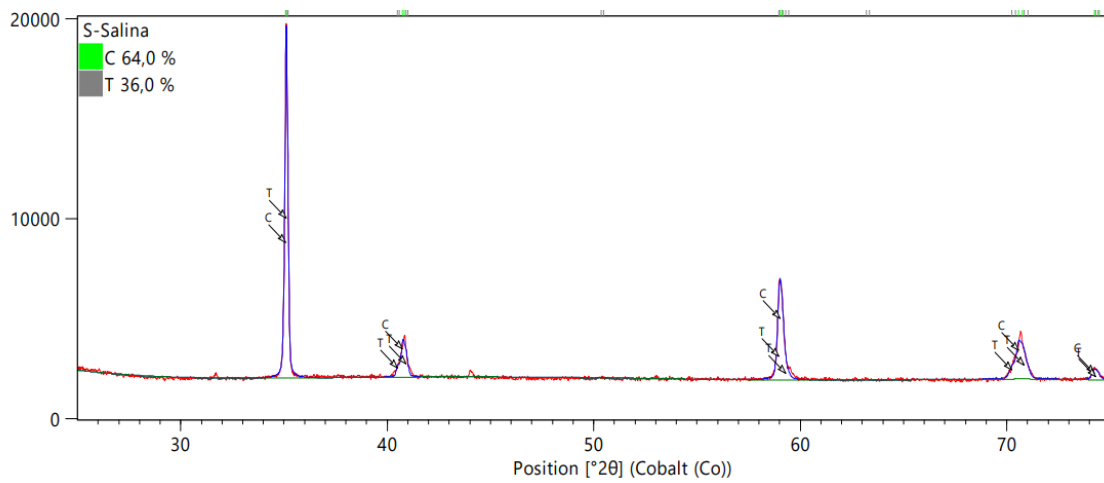


FIG 5.7 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo Zr-TRANS-SS.

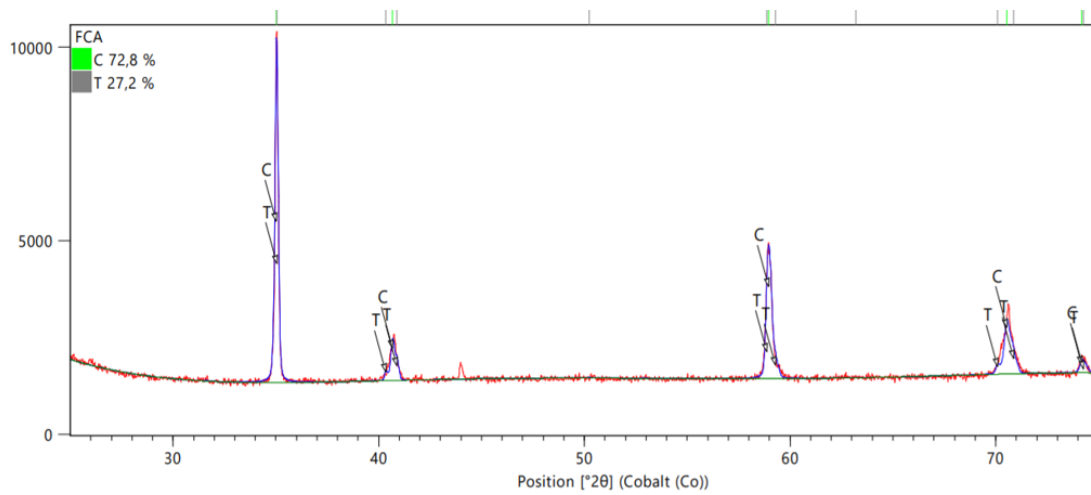


FIG 5.8 Difratoograma de raios-X das zircônias do grupo Zr-TRANS-FA após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.

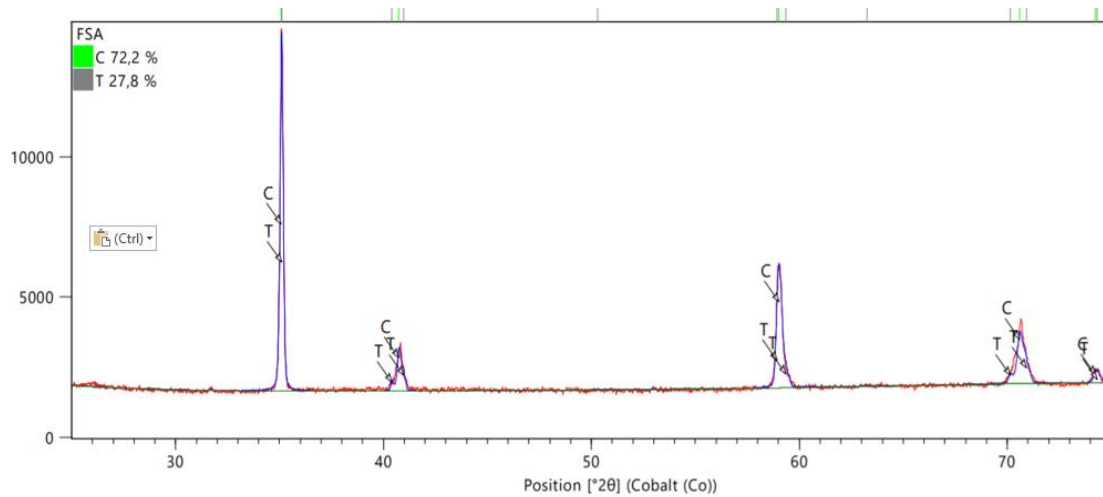


FIG 5.9 Difratoograma de raios-X das zircônias do grupo Zr-TRANS-F após o ensaio de flexão.

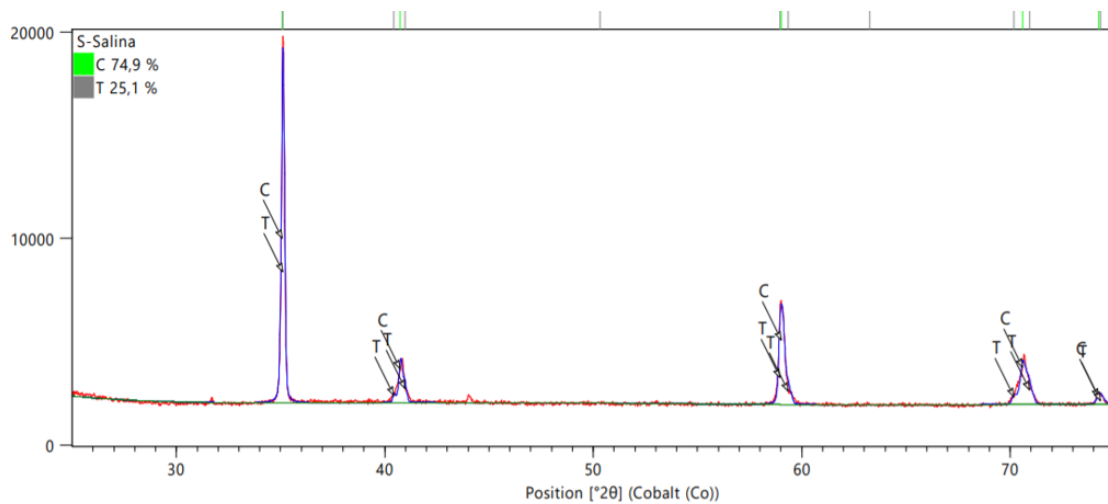


FIG 5.10 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo Zr-TRANS-SS após ensaio de flexão

Resultados encontrados para a zircônia do grupo Zr-TRANS:

TAB 5.4 Percentuais das fases cristalinas do grupo de zircônia Zr-TRANS na difração de raios-X.

Não degradada	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	-	-
Tetragonal	36,0	38,8
Cúbica	64,0	61,2
Flúor sem álcool	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	-	-
Tetragonal	35,0	27,8

Cúbica	65,0	72,2
Flúor com álcool	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	-	-
Tetragonal	35,2	27,2
Cúbica	64,8	72,8
Solução salina	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	-	-
Tetragonal	36,0	25,1
Cúbica	64,0	74,9

Como pode ser observado na TAB.5.4, não houve degradação hidrotérmica e tampouco influência das tensões mecânicas na transformação de fase para a zircônia do grupo Zr-TRANS.

Os resultados das análises de difração de raios-X mostraram ausência da fase monoclínica no grupo Zr-TRANS após a degradação das amostras antes e após o ensaio de flexão. Com relação às fases tetragonal e cúbica deste grupo, verificou-se que a degradação hidrotérmica não induziu à mudanças estatisticamente significativas nos percentuais das fases, para os diferentes subgrupos. Estes resultados corroboram com os obtidos por Muñhoz em 2017, o qual avaliou a degradação de zircônias indicadas para dentes anteriores, posteriores e de recobrimento. Muñhoz realizou a degradação através de ciclagem mecânica, envelhecimento hidrotérmico e associação de ambos os métodos, observando que na zircônia para dentes anteriores não apresenta formação de fase monoclínica quando submetidas a nenhum dos envelhecimentos propostos.

Após a degradação da zircônia Zr-TRANS verificou-se o aumento da fase cúbica após a fratura, para os subgrupos degradados.

5.3.2. Espectros de difração de raios-X da zircônia YTZP:

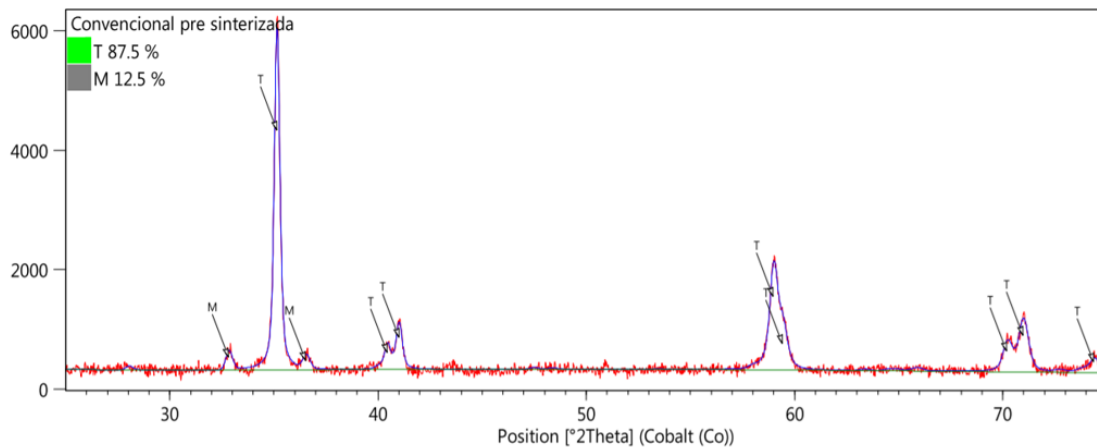


FIG 5.11 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo YTZP-ND pré-sinterizada.

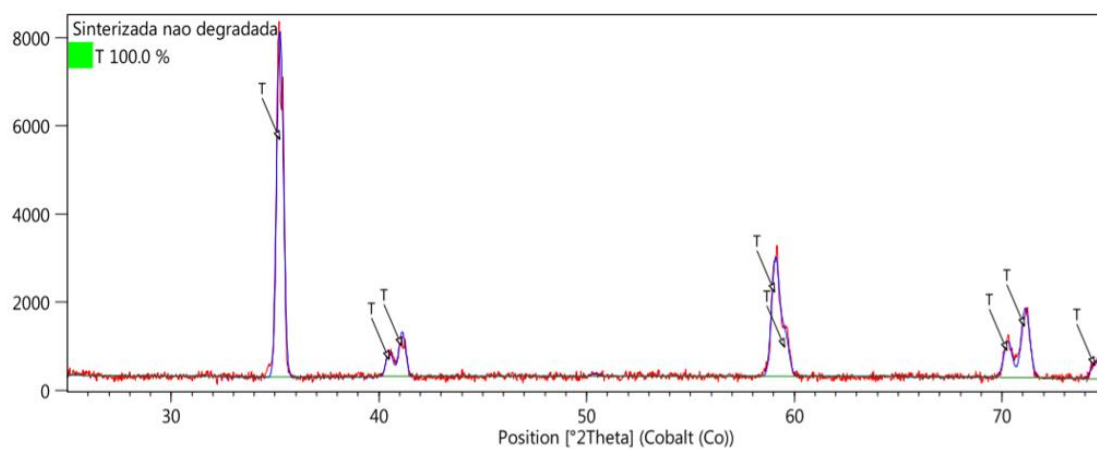


FIG 5.12 Difratoograma de raios-X da zircônia do grupo YTZP-ND sinterizada.

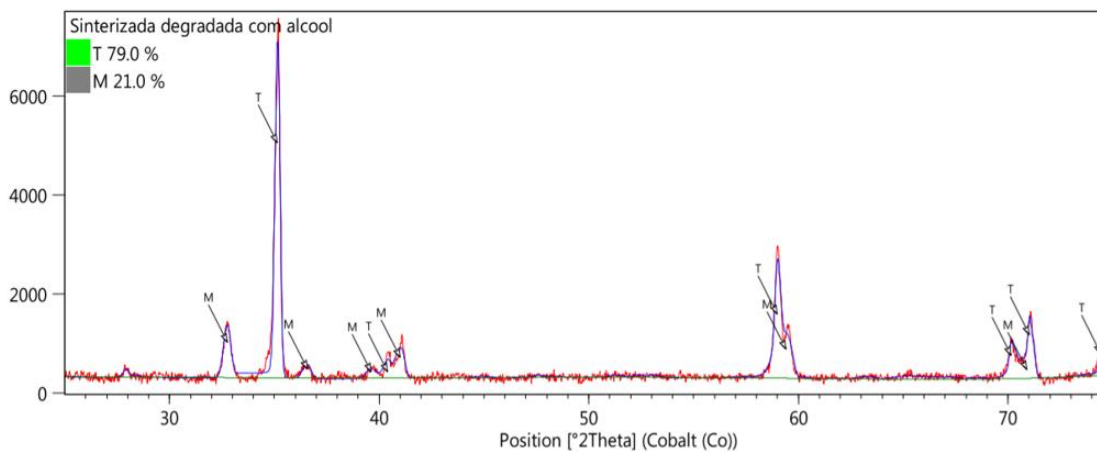


FIG 5.13 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-FA antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.

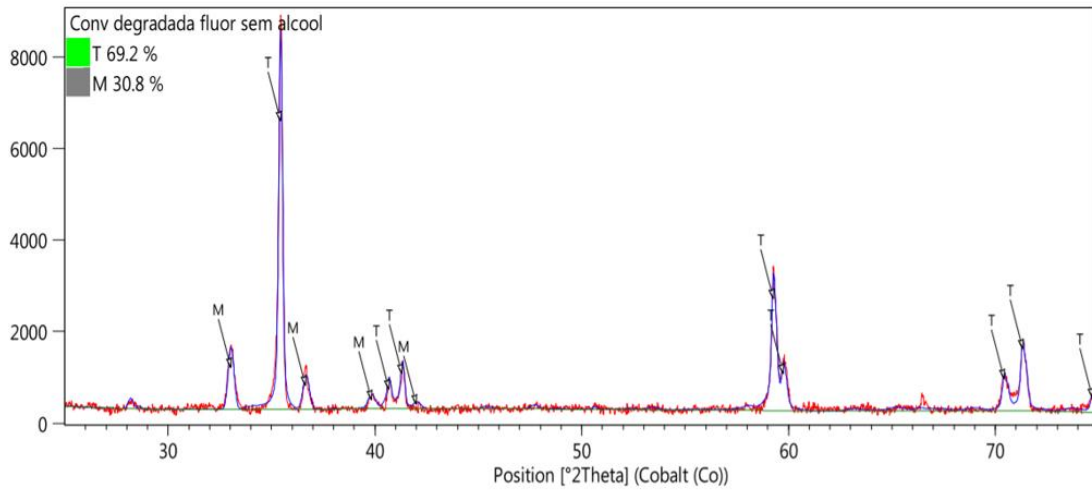


FIG 5.14 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZF antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.

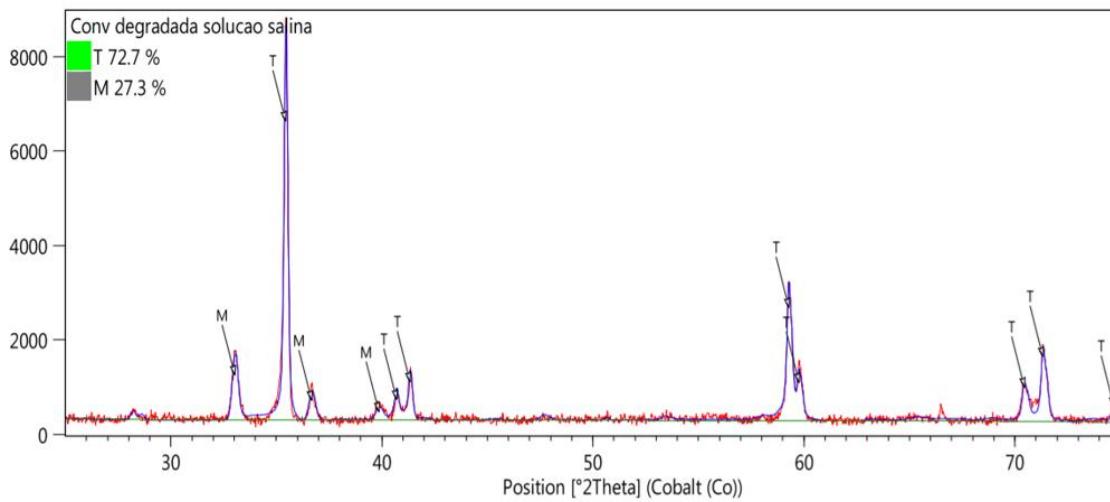


FIG 5.15 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-SS antes da degradação hidrotérmica e antes do ensaio de flexão.

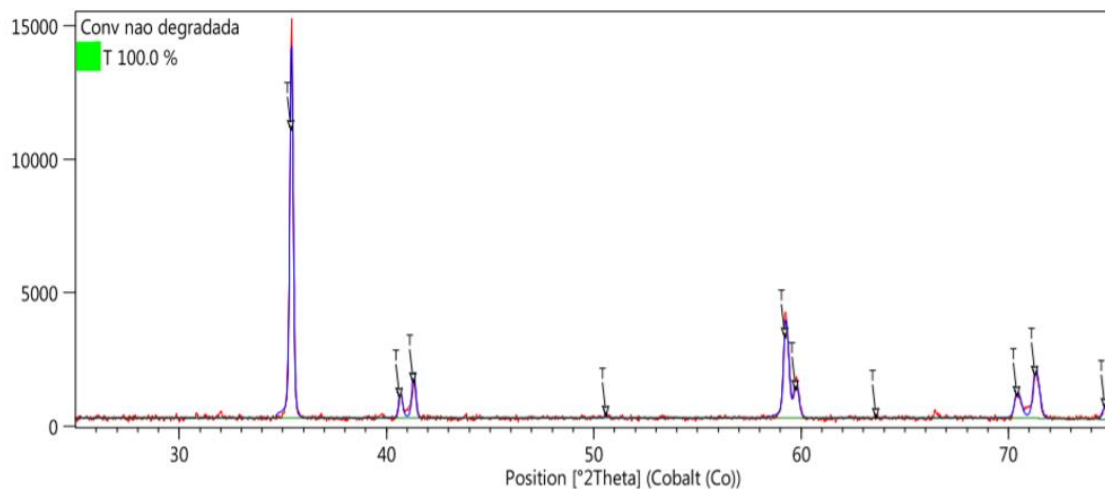


FIG 5.16 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-ND após o ensaio de flexão.

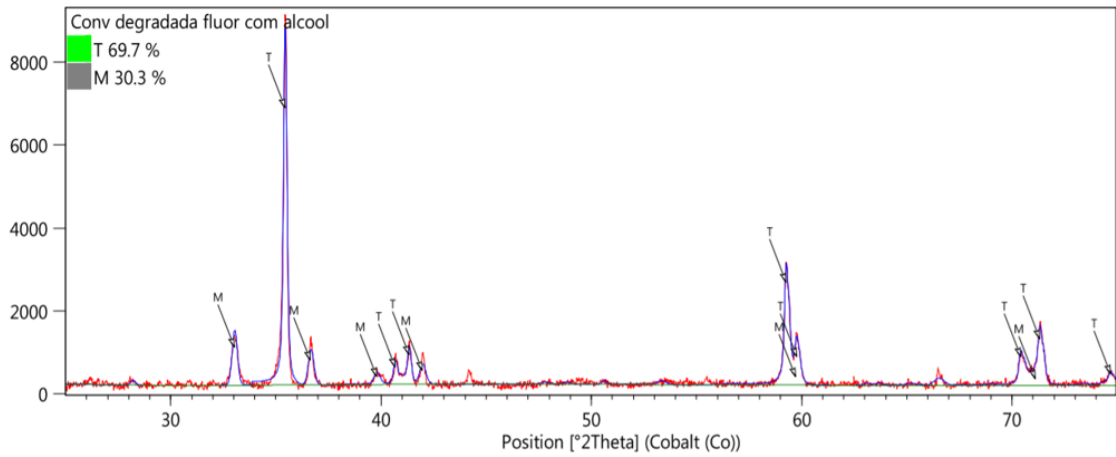


FIG 5.17 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-FA após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.

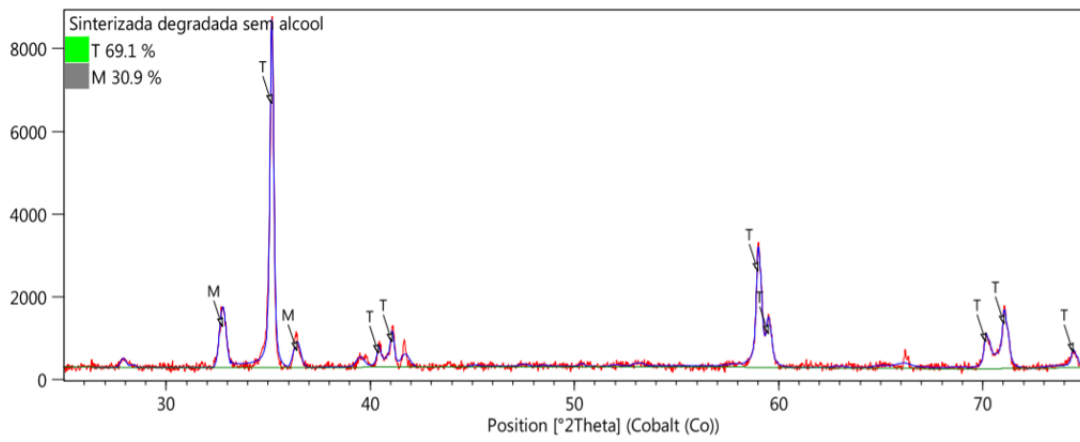


FIG 5.18 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-F após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão.

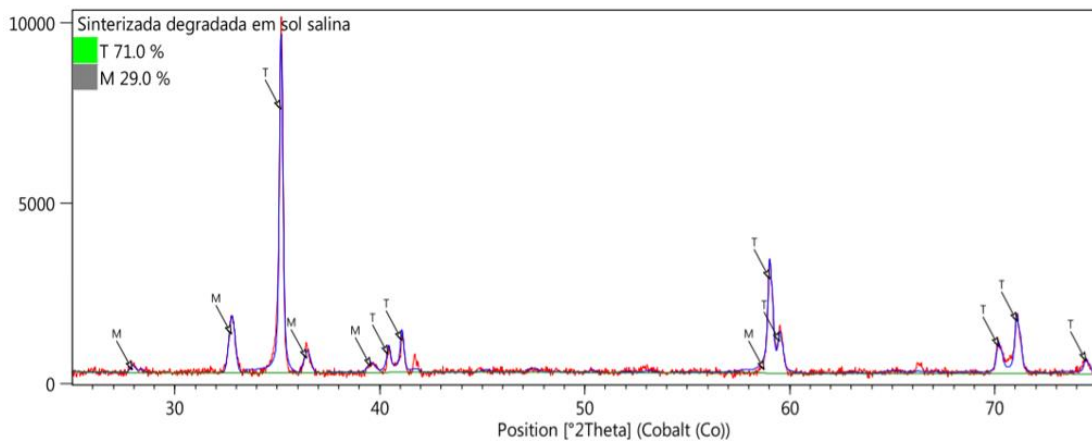


FIG 5.19 Difratoograma de raios-X da zircônia do subgrupo YTZP-SS após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão

TAB 5.5 Resultados encontrados para o grupo YTZP após a degradação hidrotérmica e após o ensaio de flexão

Não degradada	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	-	-
Tetragonal	100	100
Cúbica	-	-
Flúor sem álcool	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	30,8	30,9
Tetragonal	69,2	69,1
Cúbica		
Flúor com álcool	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	21,0	30,3
Tetragonal	79,0	69,7
Cúbica	-	-
Solução salina	Antes da fratura (%)	Após a fratura (%)
Monoclínica	27,3	29,0
Tetragonal	72,7	71,0
Cúbica	-	-

A degradação hidrotérmica da zircônia YTZP induziu alterações nos percentuais das fases. Houve transformação de fase tetragonal-monoclínica (T-M) em todos os subgrupos YTZP, exceto para o YTZP-ND, mesmo após a fratura por flexão. Estes resultados corroboram os obtidos por Muñoz (2017), o qual verificou que ocorre uma transformação parcial da fase tetragonal para monoclínica (T-M) nas zircônias parcialmente estabilizadas.

Não houve diferença significativa entre os subgrupos YTZP-F e YTZP-SS. Para o subgrupo YTZP-FA, a degradação hidrotérmica foi menos expressiva, com 21% de transformação de fase. A influência das tensões oriundas no ensaio de flexão na transformação (T-M) só foi observada no grupo YTZP-FA.

Mukaeda et al (2010) avaliaram a degradação de cerâmicas de ZrO_2 estabilizadas com Y_2O_3 , expostas a meios ácidos e à fluoretos. Os autores

concluíram que as cerâmicas de ZrO₂ estabilizadas com Y₂O₃ podem degradar na presença de pH ácido e de fluoretos, além da influência da microestrutura do material. Uma explicação para tal comportamento seria a formação de YF₃, o qual desestabiliza a fase tetragonal e induz a transformação para monoclinica.

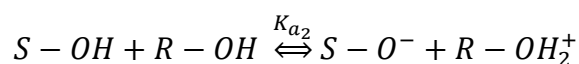
Marcos *et al.* (2001) verificaram que tanto em meio aquoso quanto etílico, a superfície da zircônia torna-se mais ácida que o meio. A diferença entre o pH pode ser explicada pelo alto valor de potencial zeta negativo do etanol que é de -28,5 mV enquanto o da água foi de 7,0mV, conforme TAB. 5.6. O alto valor de potencial zeta (potencial eletrocinético) negativo evidencia a reatividade da superfície do ZrO₂ com o etanol, considerando que o potencial zeta do etanol deveria ser pequeno em relação ao da água, haja vista o valor das constantes dielétricas (ϵ_r): 24,3 a 25°C e 78,24, para etanol e água, respectivamente (VAN DER HOEVEN & LYKLEMA, 1992).

TAB 5.6 Potencial Zeta e pH de equilíbrio de dispersões de ZrO₂ em água e etanol.

Material	Solvente	pH ou $p a_H$	ζ (mV)
ZrO ₂	Água	5,0	7,0
ZrO ₂	Etanol	4,9	-28,5

Durante a reação da superfície da zircônia com o etanol pode ocorrer a liberação de um íon H⁺ adsorvido na superfície da zircônia para o etanol ou pela adsorção de íons etóxidos do etanol (solvente) na superfície da zircônia (MARCOS *et al.*, 2001).

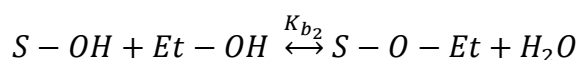
Considerando que o íon ativo do etanol é o H⁺, teremos a reação abaixo:



Neste caso, como a superfície da zircônia perde íons H⁺ adsorvidos para o etanol, há a formação de cargas negativas na superfície do óxido e a um pH ácido.

Nos casos em que as cargas superficiais são geradas pela adsorção de íons etóxidos do solvente (ligados pelo zircônio superficial e o oxigênio do grupo etóxido) na superfície da zircônia, verifica-se que quando ocorre a ligação do íon

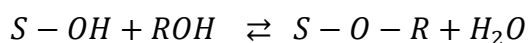
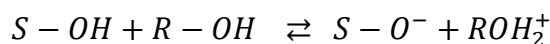
etóxido e radicais OH fortemente ligados à superfície da zircônia (que surgem a decomposição da água), há o estiramento da ligação do grupo OH ligado à superfície da zircônia e desaparecimento das vibrações. Estas reações são verificadas através do espectro de infravermelho do pó de zircônia com etanol, sugerindo que está havendo uma reação de condensação entre os grupos hidroxila superficiais e as moléculas de etanol (MARCOS *et al.*, 2001):



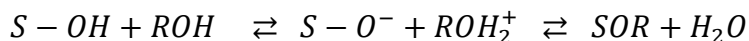
Os autores verificaram que tanto o pH como o p_{aH} final das suspensões de ZrO_2 (2% em volume) revelaram o comportamento ácido da superfície do pó com relação à água e ao álcool.

Considerando que o álcool adsorve íons H^+ da superfície da ZrO_2 , a zircônia ficará com maior eletronegatividade, ZrO_2^- .

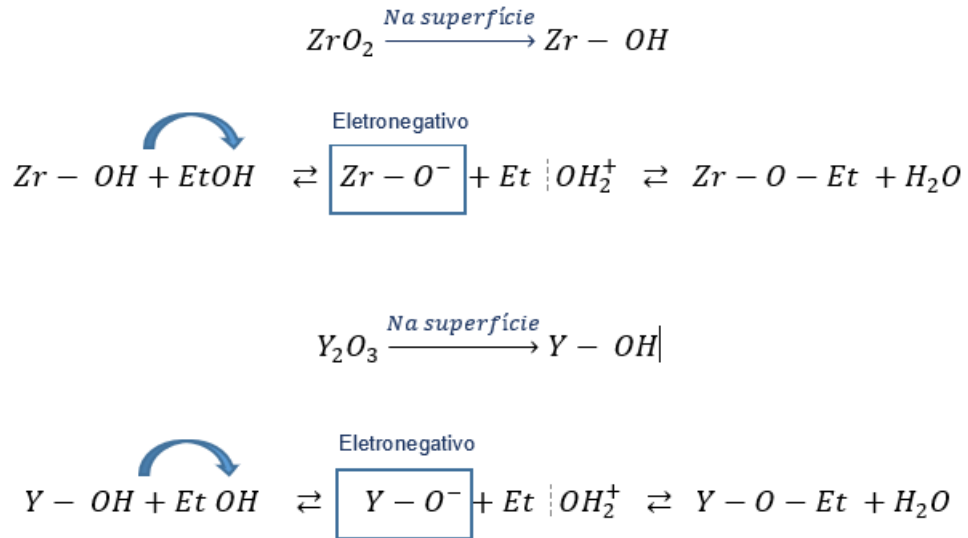
Portanto, a partir do mecanismo geral:



Esquema de mecanismo proposto:



Desta forma, o seguinte comportamento é proposto para a zircônia e para a ítria, respectivamente:



Através dos resultados encontrados para a zircônia e considerando que o zircônio e o ítrio fazem parte dos elementos de transição, infere-se que o comportamento da ítria será semelhante ao da zircônia. Sendo assim, o Y_2O_3 , liberaria íons H^+ de sua superfície para o álcool e tendo sua eletronegatividade aumentada e conseqüentemente, com uma ligação mais forte entre seus átomos, dificultado sua interação com o flúor (F^-). Estas reações reduzem a degradação da zircônia pelo flúor.

5.4. ANÁLISE DA RUGOSIDADE SUPERFICIAL

A análise da rugosidade foi feita com o objetivo de avaliar a influência dos diferentes meios de degradação na rugosidade superficial da zircônia dos grupos, relacionando-a com as propriedades do material.

Com base nas normas ABNT ISO 4288:2008 e ABNT ISO 4287:2002, indicadas para avaliação de rugosidade e de seus parâmetros, foi considerado o parâmetro P_v , que corresponde à distância entre o eixo x e o ponto mais baixo

dos vales do perfil, cujo valor será considerado quanto à tenacidade à fratura como o comprimento da trinca (a).

A medida da rugosidade superficial foi feita nos corpos de prova submetidos aos diferentes tipos de degradação. Os parâmetros medidos são mostrados nas TAB. 5.7 e TAB 5.8.

TAB 5.7 Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade dos corpos de prova do Grupo Zr-TRANS.

	Rugosidade grupo Zr-TRANS			
	AMOSTRA	R _a (μm)	R _z (nm)	P _v (μm)
Zr-TRANS -ND	MÉDIA	0,543	1049,5	Não avaliada
	D. PADRÃO	0,021	118,08	Não avaliada
Zr-TRANS -SS	MÉDIA	0,591	22394,86	28,427
	D. PADRÃO	0,138	3062,04	6,030
Zr-TRANS -FA	MÉDIA	0,543	24182,46	33,584
	D. PADRÃO	0,132	8575,23	11,225
Zr-TRANS -F	MÉDIA	0,677	29529,73	40,752
	D. PADRÃO	0,087	11423,36	15,105

TAB 5.8 Média e desvio padrão dos parâmetros de rugosidade dos corpos de prova do Grupo YTZP.

	Rugosidade grupo YTZP			
	AMOSTRA	R _a (μm)	R _z (nm)	P _v (μm)
YTZP-ND	MÉDIA	0,826	42595,83	54,135
	D. PADRÃO	0,161	19447,75	19,053
YTZP-SS	MÉDIA	1,099	25563,97	31,441
	D. PADRÃO	0,250	5361,4	5,841
YTZP-FA	MÉDIA	0,799	28290,67	38,102
	D. PADRÃO	0,080	3111,36	5,786
YTZP-F	MÉDIA	0,596	20672,28	28,828
	D. PADRÃO	0,053	3387	7,398

Para analisar a influência da degradação hidrotérmica na rugosidade dos diferentes grupos de zircônia, realizou-se a análise de variância ANOVA para

verificar a existência de diferença estatística significativa entre os grupos testados.

TAB 5.9 Análise de variância ANOVA para a rugosidade (R_a) da zircônia degradada nos diferentes meios.

ANOVA- RUGOSIDADE (R_a)						
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	P-Valor	F crítico
Modelo	3	2,035639	0,678546	49,72612	6,94E-13	2,866266
Erro	36	0,491244	0,013646			
Total	39	2,526884				

A análise de variância ANOVA indicou a existência de diferença estatística significativa entre os grupos testados, tendo em vista que o valor de F foi maior que o valor de F crítico, fato confirmado com o valor de P-valor ($> 0,05$).

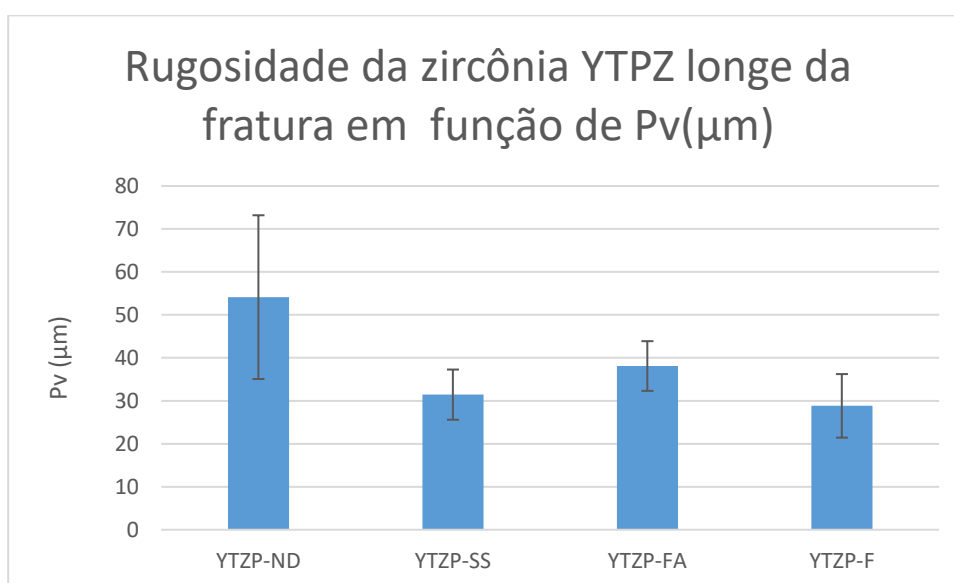


FIG 5.20 Variação do parâmetro de rugosidade $P_v(\mu\text{m})$ da zircônia YTPZ em relação à distância da região de da fratura.

A análise do gráfico da FIG. 5.20, mostra que a rugosidade variou de forma crescente nas amostras YTZP-F, YTZP-SS, YTZP-FA e YTZP-ND.

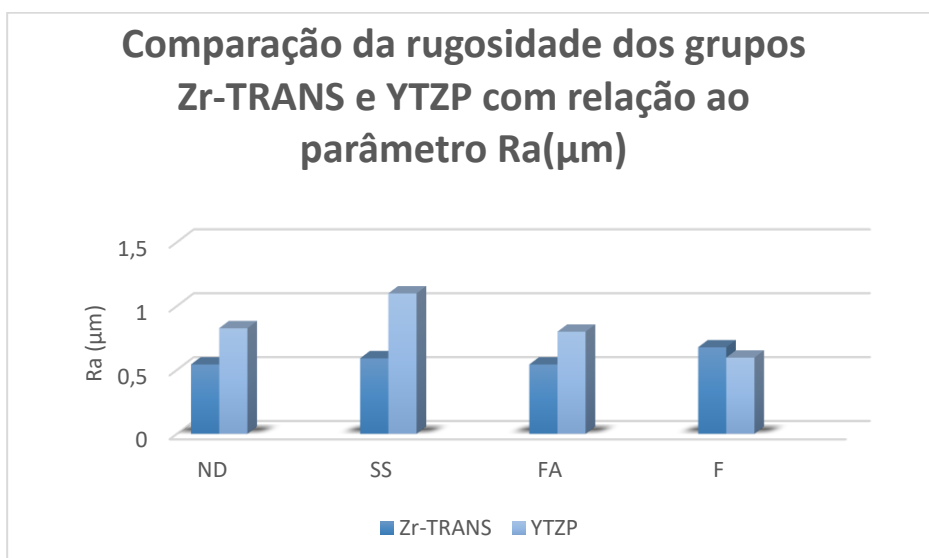


FIG 5.21 Variação do parâmetro de rugosidade Ra entre os grupos Zr-TRANS e YTZP antes e após a degradação

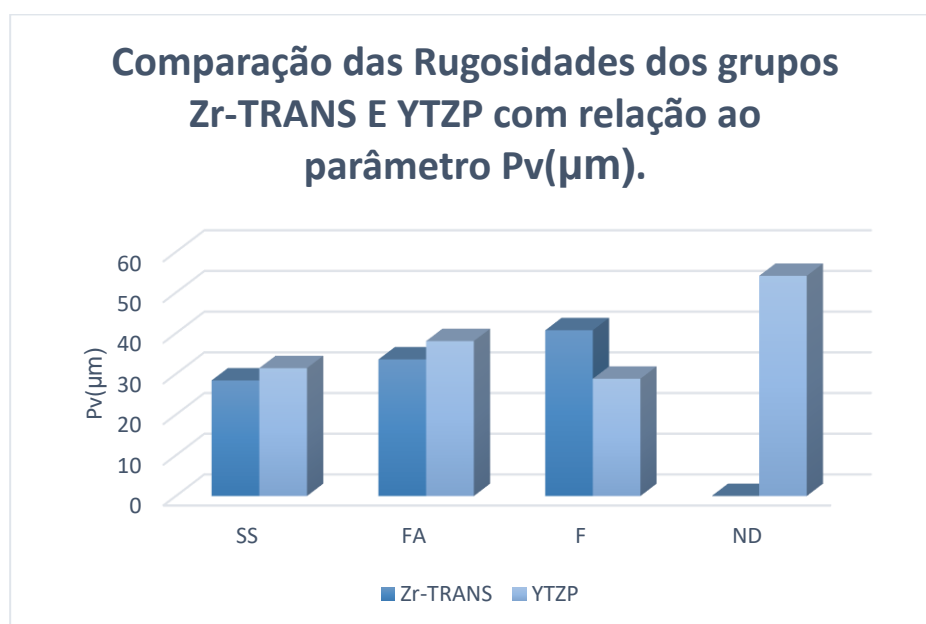


FIG 5.22 Variação do parâmetro de rugosidade Pv dos grupos Zr-TRANS e YTZP antes e após a degradação.

Com base no gráfico mostrado na FIG. 5.21 verifica-se que o parâmetro da rugosidade R_a foi maior para todas as amostras do grupo YTZP em relação ao grupo Zr-TRANS. Somente o subgrupo YTZP-F que apresentou diferença não

significativa, sendo de 0,596 μm e 0,677 μm , respectivamente, como pode ser visto nas TAB. 5.7 e TAB. 5.8, respectivamente.

A maior rugosidade do grupo YTZP verificada nos demais grupos podem ser relacionada à degradação hidrotérmica. A zircônia do grupo YTZP apresentou degradação hidrotérmica significativa, enquanto a zircônia do grupo Zr-TRANS não degradou.

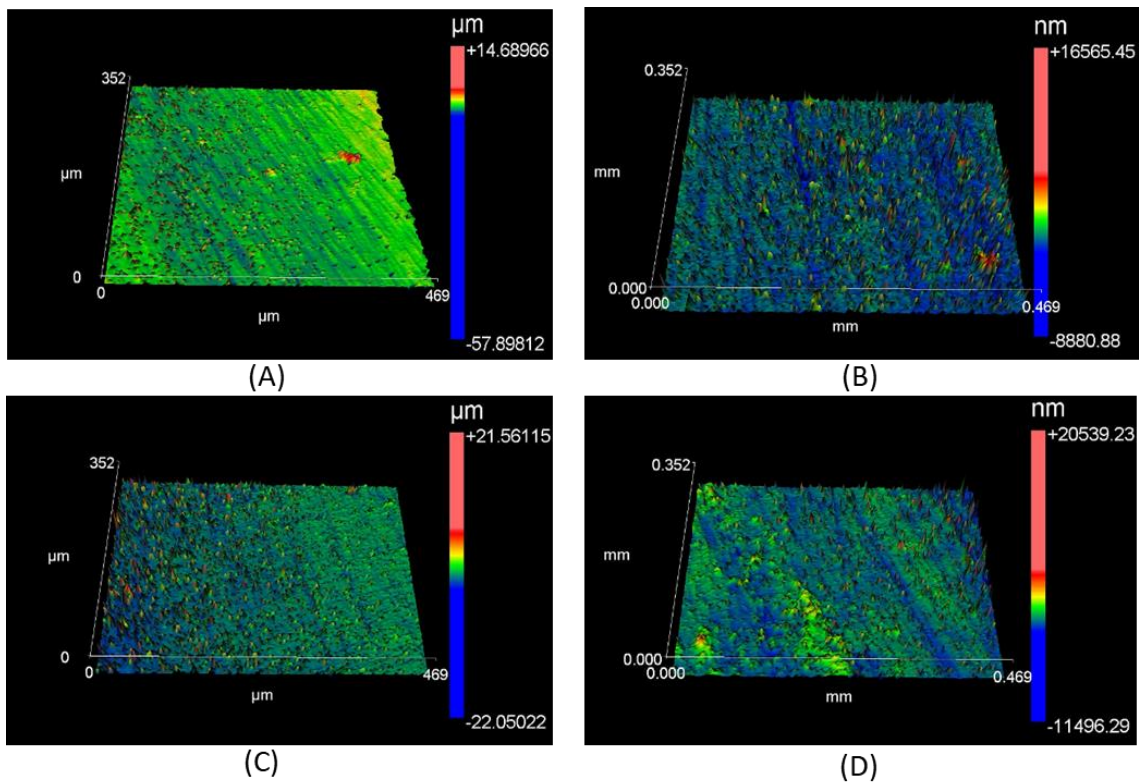


FIG 5.23 Perfil 3D da rugosidade das amostras dos grupos YTZP (A); YTZP-SS (B); YTZP-FA (C) e, YTZP-F (D).

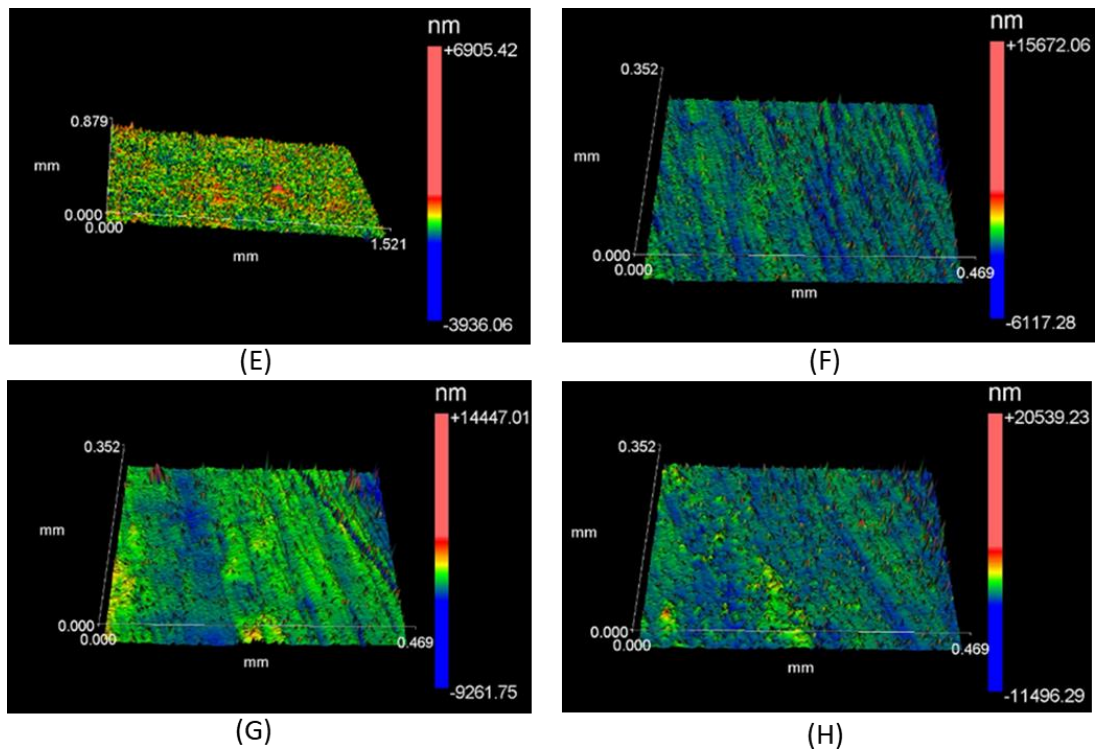


FIG 5.24 Perfil 3D da rugosidade das amostras dos grupos Zr-TRANS (E); Zr-TRANS-SS (F); Zr-TRANS-FA (G) e, Zr-TRANS-F (H).

Os resultados mostraram que a rugosidade superficial foi menor para o grupo Zr-TRANS submetido à degradação hidrotérmica. No entanto, os resultados da difração de raios X mostraram que não houve degradação hidrotérmica no grupo Zr-TRANS ou transformação de fases (em relação à FIG 5.21). Esta possível incoerência nos resultados pode ser associada à técnica de análise. A medida da rugosidade é feita somente na superfície da amostra e a difração de raios-X analisa várias camadas abaixo da superfície. Possivelmente, as alterações da zircônia ocorreram em uma camada extremamente fina que não foi detectada pela difração de raios-X.

Da mesma forma, analisando conjuntamente a degradação hidrotérmica e a rugosidade para a zircônia do grupo YTZP, verificamos que a rugosidade superficial, foi maior para o grupo degradado, o qual apresentou transformação tetragonal-monoclínica (T-M). Este resultado indica que houve a difusão de líquido para as camadas internas que, por sua vez, induziu a transformação de fases. Este resultado corrobora os obtidos por Prado (2018), o qual verificou que

a zircônia convencional apresenta maior degradação em relação à zircônia de alta translucidez.

5.5. RESISTÊNCIA À FLEXÃO

A análise da resistência à flexão das amostras após a fratura foi baseada nas recomendações da norma ASTM C1322. Mostra-se a FIG 5.27 os tipos de fratura das amostras. Verificou-se que os corpos de prova fraturaram na área entre os roletes de aplicação de carga e que as fraturas iniciaram na região que sofreu esforços trativos. As fraturas foram do tipo.

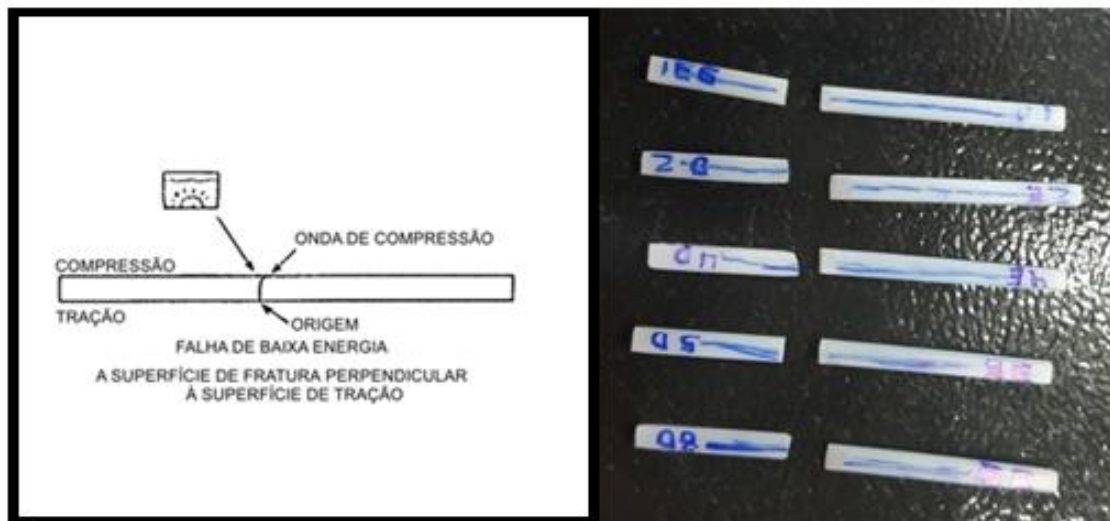


FIG 5.25 Imagem de alguns corpos de prova fraturados por flexão 4-pontos.

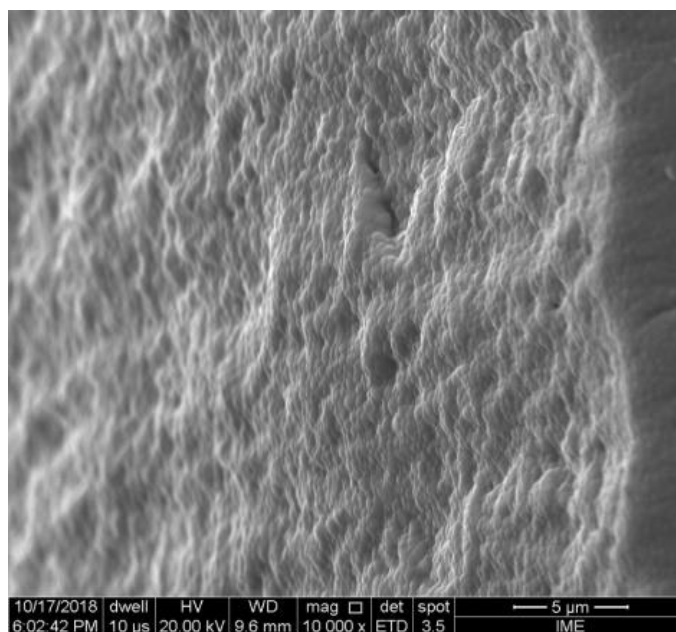


FIG 5.26 Morfologia característica da superfície de fratura verificada no grupo YTZP-SS.

5.5.1. Grupo Zr-TRANS.

A resistência à flexão das amostras do grupo Zr-TRANS é mostrada na TAB.

5.9.

TAB 5.10 Resistência à flexão 4-pontos da zircônia Zr-TRANS (MPa).

	Zr-TRANS-ND	Zr-TRANS-FA	Zr-TRANS-F	Zr-TRANS-SS
Média	439,23	306,5	268,92	299,89
Desv Pad	67,39	42,85	56,63	51,34

TAB 5.11 Análise de variância ANOVA para resistência à flexão para o grupo Zr-TRANS.

ANOVA - Resistência à flexão (YTZP)						
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	P-Valor	F crítico
Modelo	3	168822	56273,99	10,16777	5,43E-05	2,866266
Erro	36	199243,6	5534,544			
Total	39	368065,5				

A análise de variância ANOVA indicou que existe diferença estatisticamente significativa entre os subgrupos Zr-TRANS-ND, Zr-TRANS -SS, Zr-TRANS -FA E Zr-TRANS -F, considerando que o valor de F foi maior que o valor de F crítico, fato confirmado com o valor de P-valor ($> 0,05$). Pelo Teste de Tukey identificou-se que a diferença está localizada no subgrupo Zr-TRANS-ND em relação aos outros subgrupos Zr-TRANS. (TAB. 5.10).

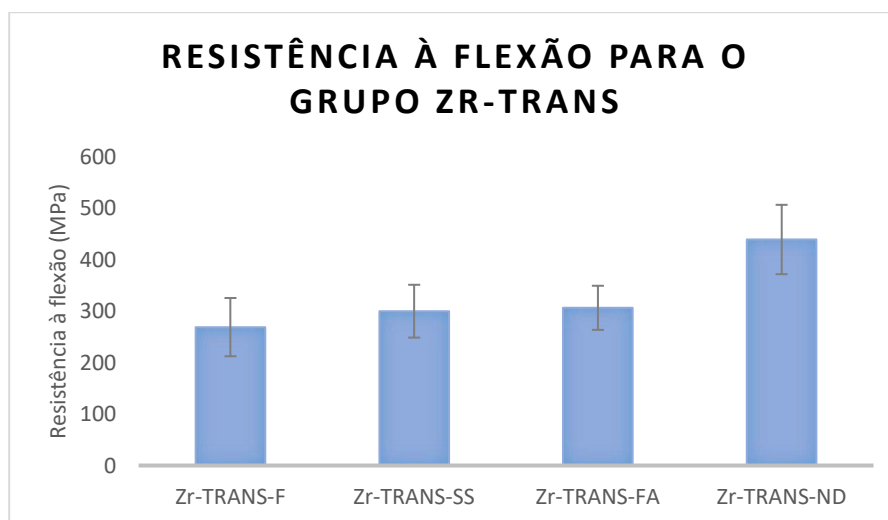


FIG 5.27 Resistência à flexão para o grupo Zr-TRANS

Verifica-se no gráfico acima, que não há uma diferença estatisticamente significativa na resistência à flexão dos grupos Zr-TRANS-F, Zr-TRANS-SS e Zr-TRANS-FA.

A variação da resistência mecânica com o percentual das fases no grupo Zr-TRANS é mostrada na FIG. 5.29. Pode-se observar a influência do percentual da fase cúbica, e conseqüentemente, da fase tetragonal na resistência à flexão.

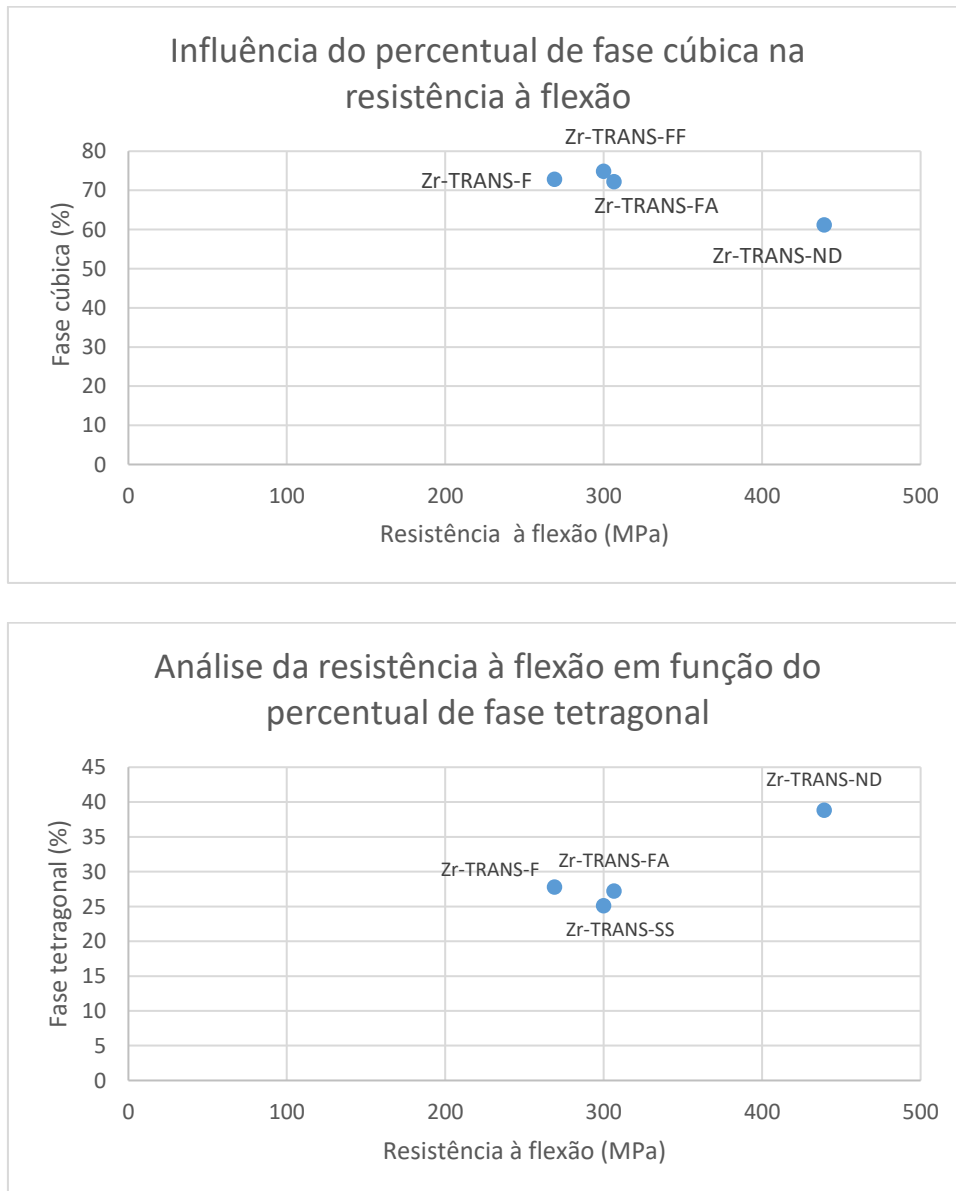


FIG 5.28 Relação do percentual de fase cúbica com a resistência à flexão para a zircônia Zr-TRANS.

Pode-se observar ainda na FIG. 5.29, que a resistência à flexão 4-pontos da zircônia do grupo Zr-TRANS aumenta com a redução de fase cúbica. Como apenas as fases tetragonal e cúbica estão presentes com percentuais

estatisticamente iguais, antes e após a flexão, conclui-se que o aumento da fase cúbica reduz a resistência à flexão.

Mostra-se na FIG. 5.30 a probabilidade de fratura por flexão 4-pontos da zircônia em função da tensão aplicada. Com base na inclinação das retas e na análise de Weibull, as retas mostradas indicam que há maior probabilidade de previsão de fratura das amostras dos subgrupos Zr-TRANS-FA e Zr-TRANS-SS.

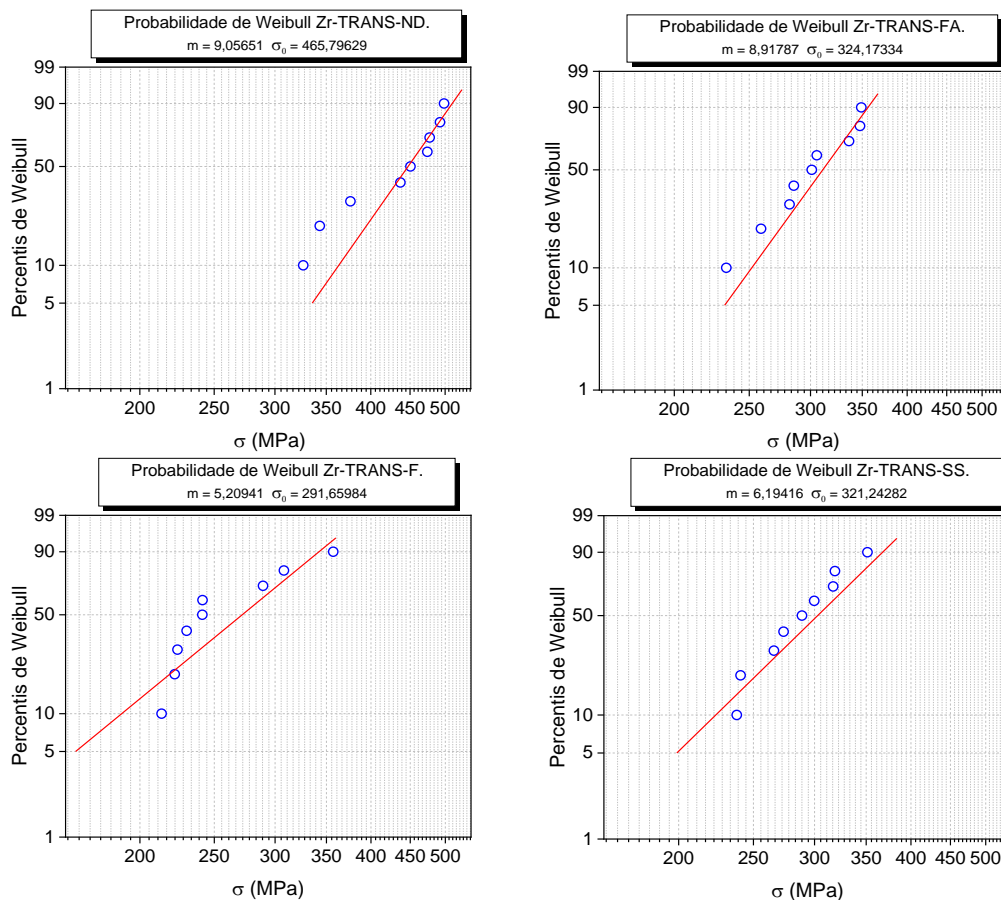


FIG 5.29 Probabilidade de fratura por flexão 4-pontos da zircônia Zr-TRANS-ND, Zr-TRANS-FA, Zr-TRANS-F, Zr-TRANS-SS com a tensão.

Para o grupo Zr-TRANS, não houve diferença significativa entre os percentuais de fases formadas com a degradação hidrotérmica e o ensaio de flexão não influenciou na transformação de fases. Verificou-se que ocorreu a

redução da resistência à flexão das amostras do grupo Zr-TRANS degradadas. Neste caso, a redução da resistência pode estar relacionada aos defeitos inerentes ao material, e à rugosidade, como será visto durante esta análise.

Como já era esperado, a resistência à flexão do grupo Zr-TRANS foi menor que para o grupo YTZP para todos os subgrupos.

5.5.2. Grupo YTZP

Mostra-se na TAB. 5.10 os valores da resistência à flexão 4-pontos após a degradação dos diferentes subgrupos da zircônia YTZP.

TAB 5.12 Resistência à flexão 4-pontos da zircônia degradada do Grupo YTZP (MPa).

	YTZP-ND	YTZP-FA	YTZP-F	YTZP-SS
Média	941,94	1056,65	1121,53	1012,81
Desv Pad	164,99	148,96	178,74	60,67

TAB 5.13 Análise de variância ANOVA para resistência à flexão para o grupo YTZP.

ANOVA - Resistência à flexão (YTZP)						
	Graus de Liberdade	Soma dos Quadrados	Quadrado Médio	F	P-Valor	F crítico
Modelo	3	176553,8	58851,28	1,774232	0,169504	2,866266
Erro	36	1194120	33170,01			
Total	39	1370674				

A análise de variância ANOVA indicou que não existe diferença estatística significativa entre os subgrupos YTZP-ND, YTZP-SS, YTZP-FA E YTZP-F,

considerando que o valor de F foi menor que o valor de F crítico, fato confirmado com o valor de P-valor ($> 0,05$) e pelo Teste de Tukey (TAB. 5.12).

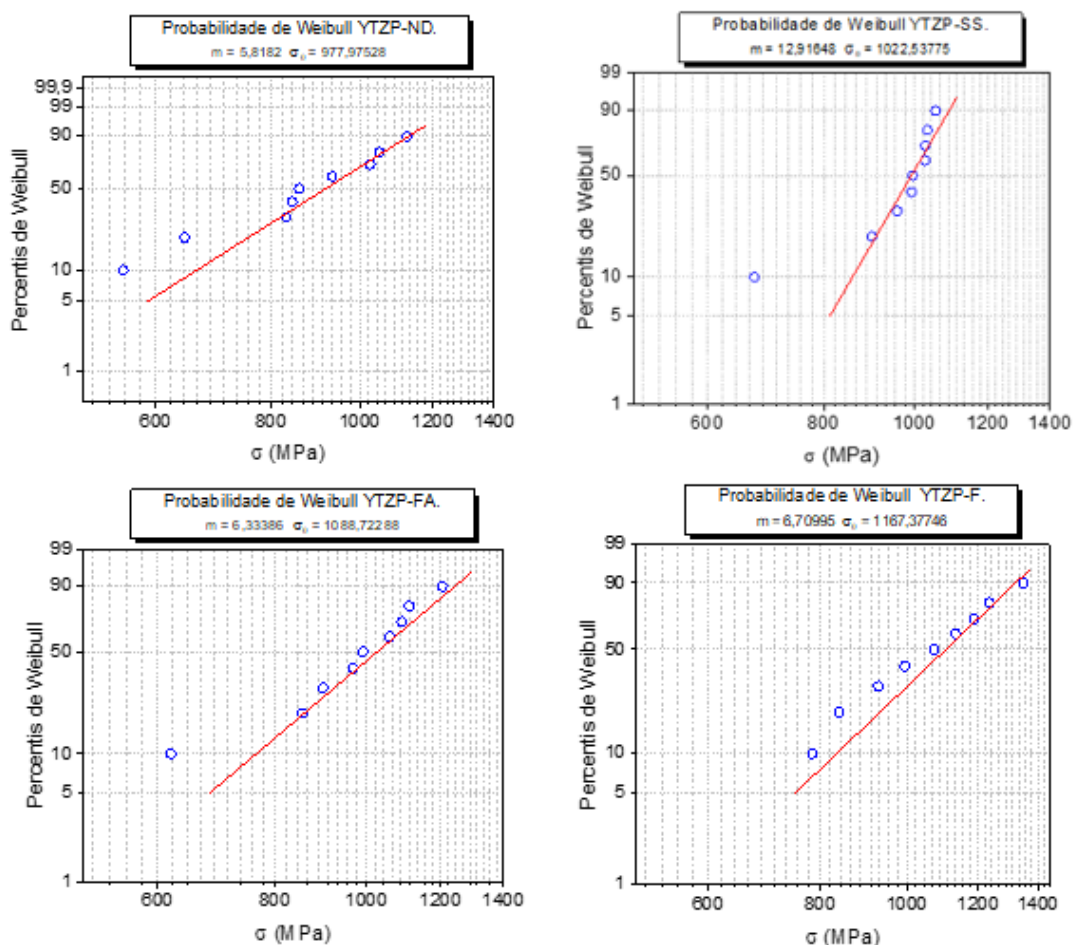


FIG 5.30 Probabilidade de fratura por flexão 4-pontos da zircônia YTZP-ND, YTZP-FA, Zr-YTZP-F, YTZP-SS com a tensão aplicada.

Com base nos resultados mostrados na FIG. 5.31, a maior possibilidade de fratura entre as amostras YTZP é para o subgrupo Zr-TRANS-SS.

Após a degradação, a resistência à flexão da zircônia YTZP aumenta. Esta variação não foi estatisticamente significativa, sendo um pouco mais pronunciada para a zircônia YTZP-FA. Uma hipótese para este fato, é que a maior resistência à flexão pode estar relacionada ao maior percentual da fase tetragonal após a degradação hidrotérmica. Esta variação do percentual de fase pode ser associada à presença do álcool na composição do flúor.

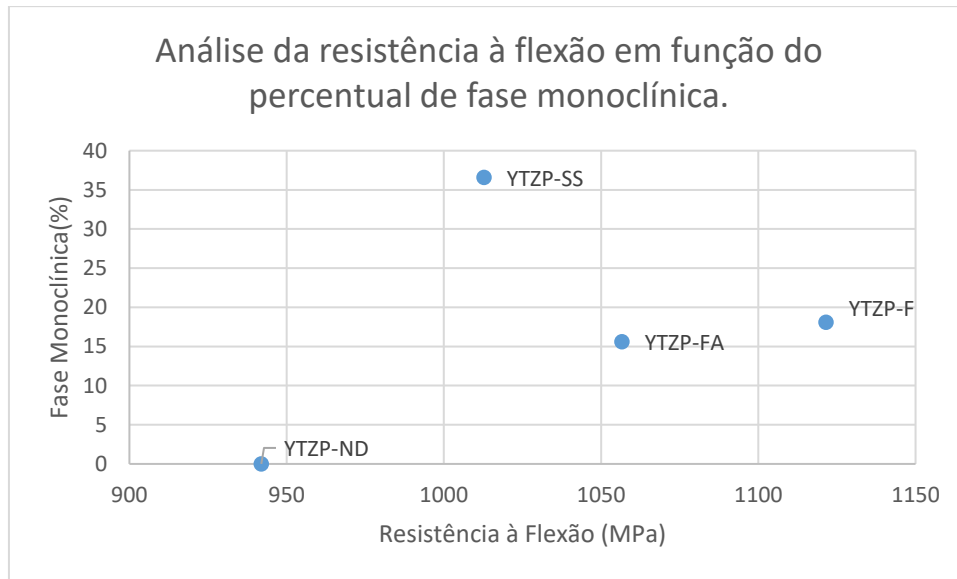


FIG 5.31 Gráfico da relação da resistência à flexão pelo percentual de fase monoclinica para a zircônia YTZP.

Com base na análise da FIG. 5.32, pode-se inferir que o percentual de fase monoclinica até 30,8% não interfere na resistência mecânica. Este resultado corrobora com os apresentados por Pereira et al (2016), os quais verificaram os efeitos da degradação da zircônia Y-TZP, observando redução na resistência à flexão somente para percentuais de fase monoclinica maiores que 50%.

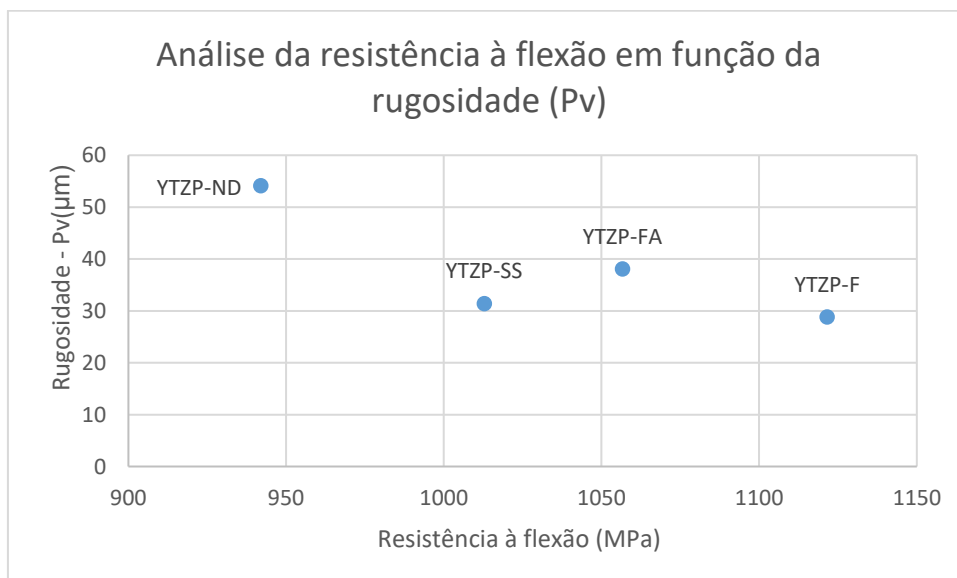
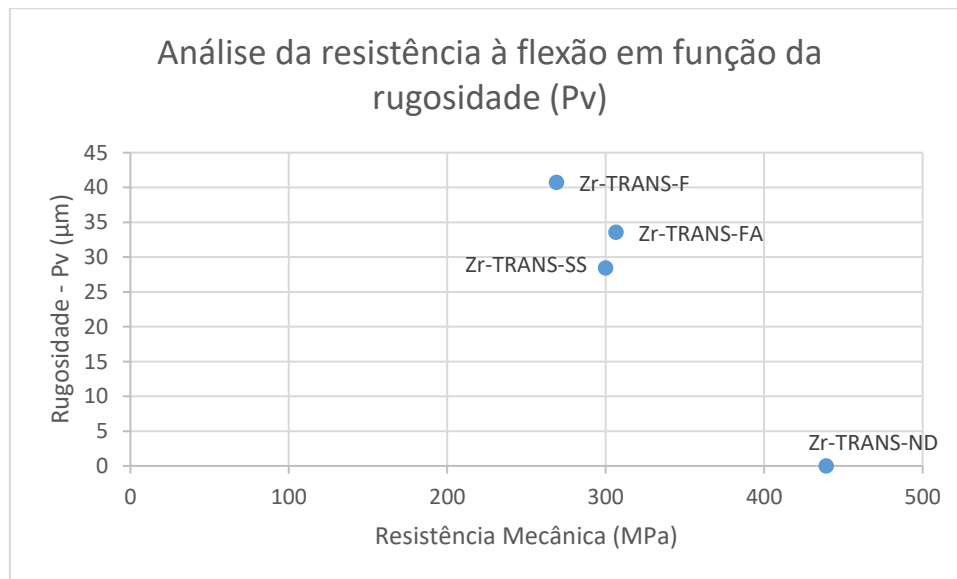


FIG 5.32 Gráfico da relação rugosidade (Pv) com a resistência à flexão para as zircônias Zr-TRANS e YTZP.

Comparando-se a resistência à flexão com a rugosidade em relação ao parâmetro Pv, tanto para o grupo Zr-TRANS como para o YTZP, verifica-se que o aumento da rugosidade está diretamente relacionado à redução da resistência. Para as zircônias do grupo Zr-TRANS, a resistência à flexão reduziu com o aumento da rugosidade, exceto para o subgrupo Zr-TRANS-FA. Pode-se observar que para as amostras do grupo Zr-TRANS, o subgrupo Zr-TRANS-ND apresentou maior resistência à flexão.

O grupo Zr-TRANS, não apresentou degradação hidrotérmica e degradação mecânica. Portanto, não há alterações significativas nas fases presentes. Além disso, observando-se a FIG. 5.33, pode-se verificar que a variação de resistência mecânica e rugosidade dos subgrupos Zr-TRANS-SS e Zr-TRANS-FA não foram significativas.

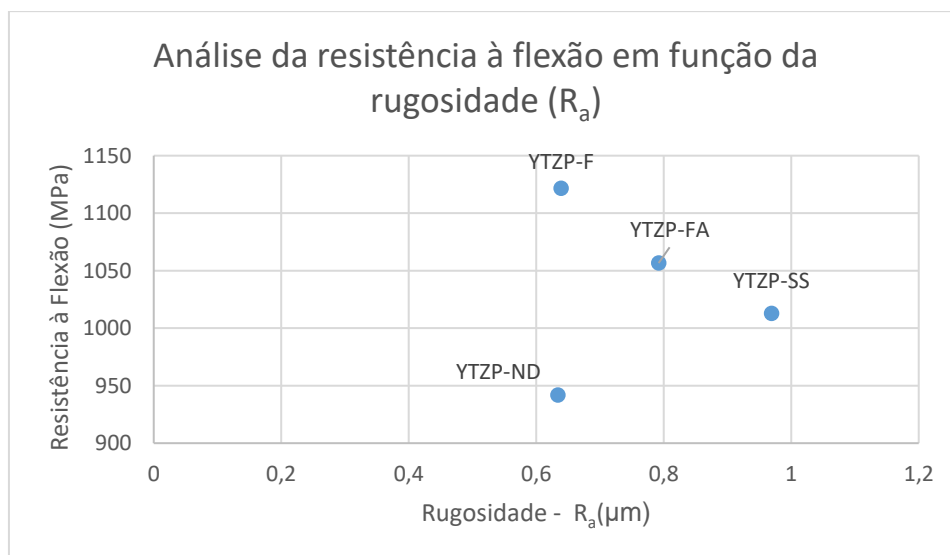


FIG 5.33 Gráficos da relação rugosidade em função dos parâmetros Pv e Ra com a resistência à flexão para a zircônia YTZP.

Para YTZP e Zr-TRANS, a relação da resistência à flexão com a rugosidade em função do parâmetro Pv mostrou que a resistência à flexão foi significativamente reduzida com o aumento da rugosidade, exceto para os subgrupos YTZP-SS e YTZP-FA. Para o subgrupo YTZP-FA, uma hipótese para tal comportamento pode ser devido ao percentual de fase tetragonal presente, cerca de 79%, maior que o percentual dos demais subgrupos YTZP (FIG. 5.34). Este resultado corrobora o apresentado por Amarante *et al.* (2019), os quais associaram a redução da resistência à flexão de zircônias estabilizadas com ítria ZrO_2 (3mol%) ou ZrO_2 (5mol%), ao aumento da rugosidade superficial. De acordo com os autores, dentre os diversos parâmetros analisados os parâmetros R_a , R_z e PV são os que exercem maior influência.

5.6. ANÁLISE DO TAMANHO MÉDIO DE GRÃO

O tamanho médio do grão foi avaliado através de imagens obtidas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de zircônia antes e após a degradação nos diferentes meios e antes e após o ensaio de flexão. O contorno dos grãos foi delimitado e as imagens foram analisadas com software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.). Mostra-se na FIG. 5.35 um exemplo da morfologia da superfície da amostra.

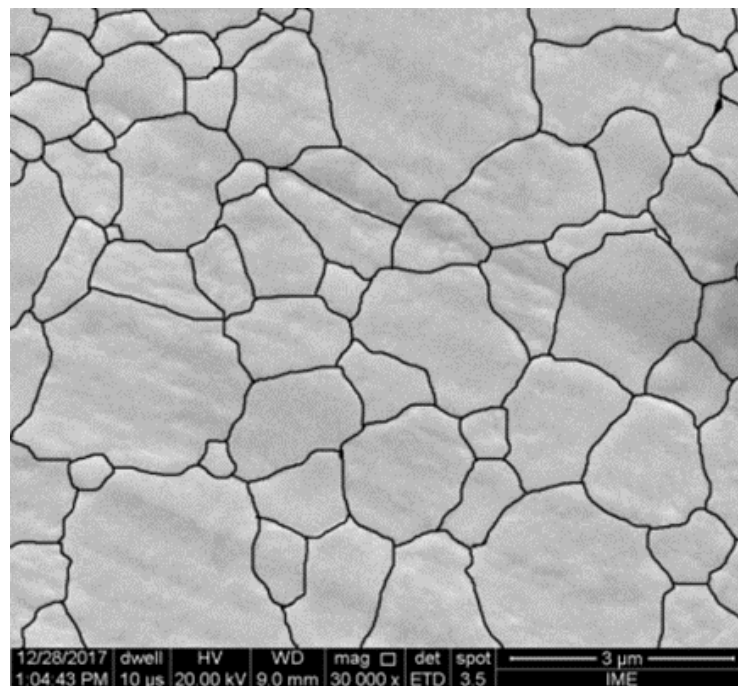


FIG 5.34 Morfologia da superfície da amostra após ataque térmico obtida por MEV para medida do tamanho de grão com o emprego do software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.).

Nas imagens abaixo pode-se perceber a diferença microestrutural dos dois grupos de zircônia analisados, YTZP e Zr-TRANS não degradados.

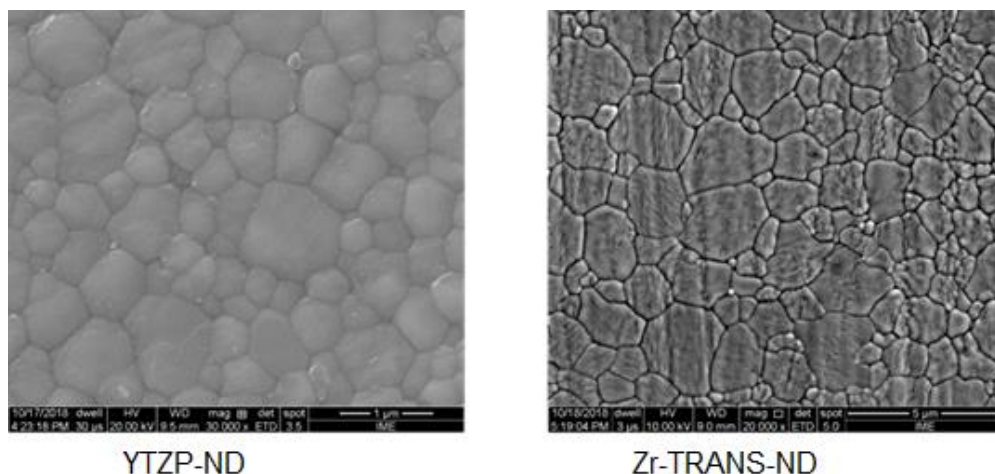


FIG 5.35 Morfologia da superfície das amostras YTZP e Zr-TRANS após ataque térmico obtidas por MEV.

Mostra-se na FIG. 5.36 a distribuição de tamanho de grão das amostras de zircônia Zr-TRANS e YTZP. Pode-se observar diferença nos padrões de distribuição dos tamanhos dos grãos. O grupo Zr-TRANS apresentou maior variação no tamanho de grão, os quais variaram entre $1,68 \pm 0,45 \mu\text{m}$ e $4,59 \pm 1,25 \mu\text{m}$. O tamanho médio dos grãos da zircônia Z-TRANS foi menor e apresentou distribuição entre $0,00252047 \mu\text{m}$ e $1,0861164 \mu\text{m}$.

A análise das áreas dos grãos com o software Image-pro Plus 6.0 mostrou que os dois grupos de zircônia, Zr-TRANS e YTZP, apresentam padrões de distribuição distintos. O grupo YTZP apresentou crescimento gradual e contínuo dos tamanhos dos grãos, com o tamanho do menor grão sendo $0,00252047 \mu\text{m}$ e o maior de $1,0861164 \mu\text{m}$. Já o grupo Zr-TRANS mostrou grande dispersão, apresentando um padrão bimodal, sendo distribuído em grupos de $1,68 \pm 0,45 \mu\text{m}$ e $4,59 \pm 1,25 \mu\text{m}$.

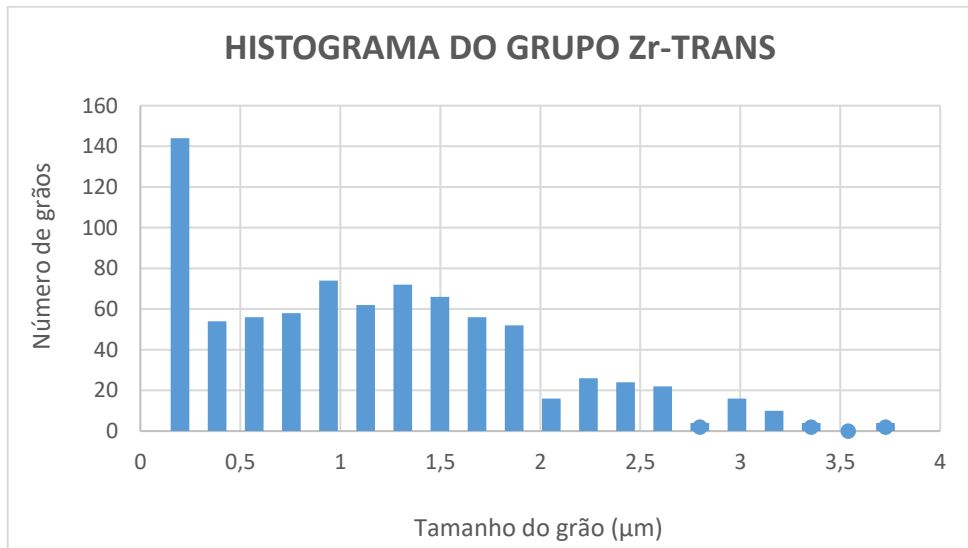


FIG 5.36 Distribuição dos tamanhos de grão da zircônia do grupo Zr-TRANS.

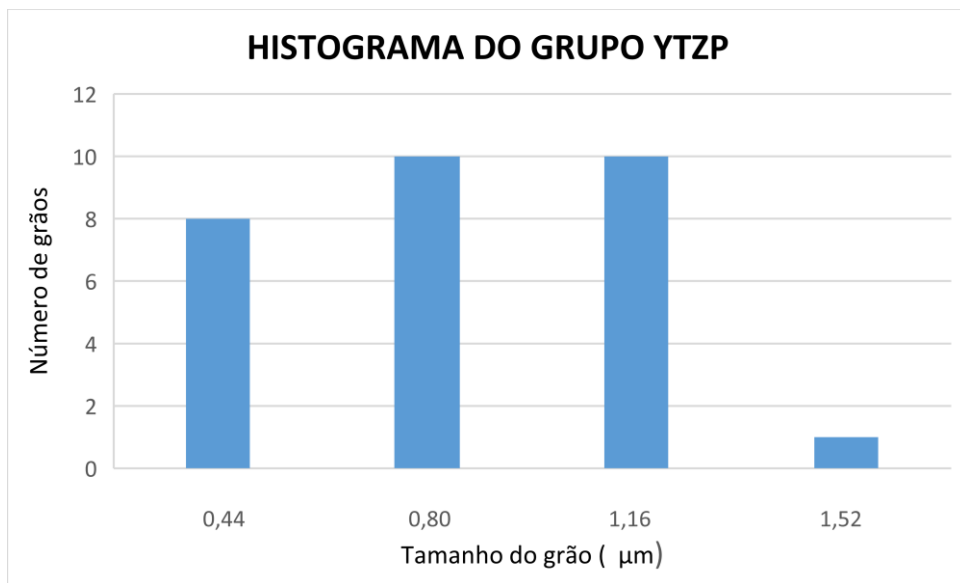


FIG 5.37 Distribuição dos tamanhos de grão das amostras de zircônia do grupo YTZP.

Mostra-se nas TAB. 5.11 e TAB. 5.12 as áreas médias dos grãos nas regiões próximas e distantes da superfície de fratura.

TAB 5.14 Média de tamanho dos grãos para o grupo Zr-TRANS.

MÉDIA DA ÁREA DOS GRÃOS Zr-TRANS				
	Próximo à fratura (μm)	Desvio Padrão	Longe à fratura (μm)	Desvio Padrão
Zr-TRANS-ND	1,38	1,09	1,23	1,39
Zr-TRANS-F	1,63	1,18	1,25	2,27
Zr-TRANS-FA	1,62	2,12	1,24	1,27
Zr-TRANS-SS	1,30	1,51	1,10	1,36

TAB 5.15 Média de tamanho dos grãos para o grupo YTZP.

MÉDIA DA ÁREA DOS GRÃOS YTZP				
	Próximo à fratura (μm)	Desvio Padrão	Longe à fratura (μm)	Desvio Padrão
YTZP-ND	1,18	0,16	1,16	0,15
YTZP -F	1,18	0,15	1,17	0,15
YTZP -FA	1,15	0,12	1,14	0,15
YTZP -SS	1,19	0,15	1,16	0,14

Para todos os grupos, o tamanho médio dos grãos foi ligeiramente maior nas regiões próximas à fratura. Este resultado não pode ser associado à transformação de fase induzida por tensões mecânicas, principalmente na zircônia do grupo Zr-TRANS. Para o grupo YTZP, não houve transformação significativa devido à flexão, mas o discreto aumento de volume pode estar relacionado à transformação tetragonal-monoclínica (T-M).

No grupo YTZP, o valor médio, para todos os subgrupos foi menor que $0,2 \mu\text{m}$, entretanto cerca de 25% dos grãos do subgrupo YTZP-ND apresentaram área maior que $0,2 \mu\text{m}$. De acordo com ZOLOTAR, 1995; PINHEIRO, 2008 e ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011, a redução do tamanho do grão da zircônia parcialmente estabilizada pode melhorar a resistência à degradação, contudo, pode inibir a transformação de fases induzida por tensão.

Segundo Andreiuolo (2011), grãos de zircônia tetragonal maiores que 0,8 μm transformam-se espontaneamente e menores que 0,2 μm não produzem quaisquer efeitos na tenacificação. Reduzir o tamanho médio do grão ou aumentar o percentual de óxido estabilizante podem influenciar no comportamento da zircônia parcialmente estabilizada melhorando sua resistência à degradação. Entretanto, as alterações destes parâmetros devem ser controladas pois podem influenciar a metaestabilidade da fase tetragonal. Reduzindo-se o tamanho médio do grão abaixo de 0,2 μm (200 nm) pode-se inibir a transformação de fase induzida por tensão e o aumento da concentração de dopante pode prejudicar as propriedades mecânicas do material (ZOLOTAR, 1995; PINHEIRO, 2008; ANDREIUOLO, GONÇALVES *et al.*, 2011).

Para valores de 8 a 12 % em peso, obtém-se a fase cúbica totalmente estabilizada que inviabiliza a transformação de fase tetragonal-monoclínica, e, portanto, não há a tenacificação por transformação (KELLY, 2008; OLIVEIRA, 1997).

Zhang *et al.* (2016) analisaram a zircônia com percentual de ítria de 5 a 6% em peso para reduzir a opacidade da zircônia. Contudo, a fase cúbica é estável e não sofre tenacificação por tensão, apresentando, portanto, resistência e tenacidade reduzidas em relação à zircônia parcialmente estabilizada.

Para as zircônias utilizadas neste estudo, o grupo YTZP que é parcialmente estabilizada e o grupo Zr-TRANS apresenta fase cúbica totalmente estabilizada. A resistência à flexão do grupo Zr-TRANS foi menor.

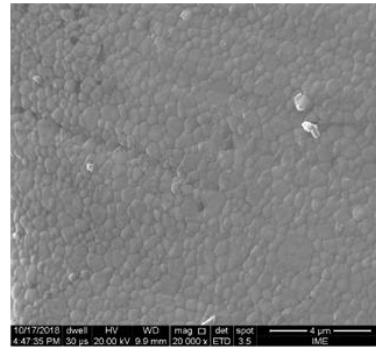
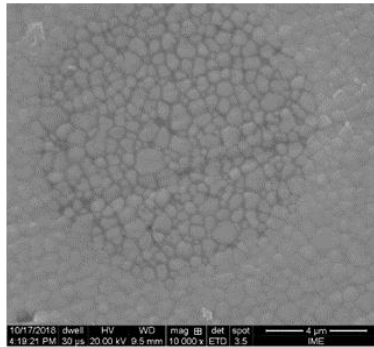
Nas figuras 5.39 e 5.40 são apresentadas algumas imagens das micrografias para os subgrupos Zr-TRANS e YTZP.

Microscopia grupo YTZP

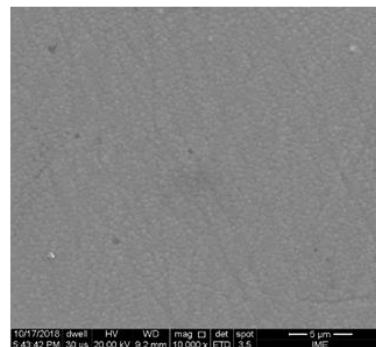
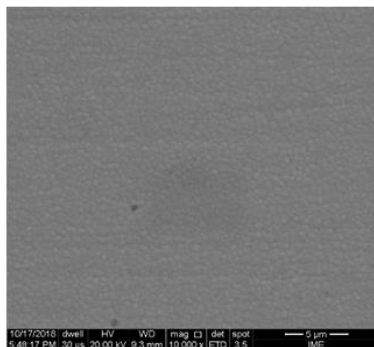
Longe da Fratura

Próximo da Fratura

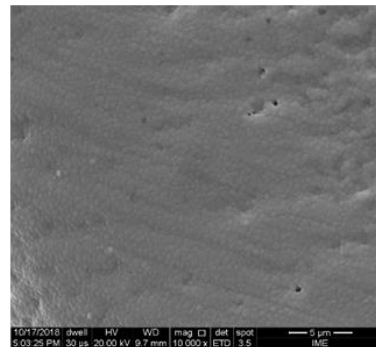
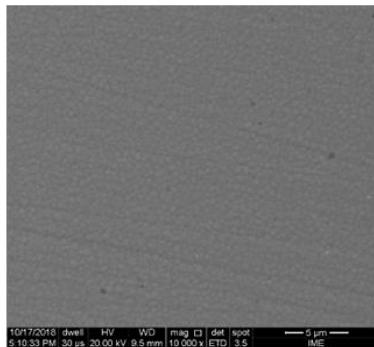
YTZP-ND



YTZP-F



YTZP-FA



YTZP-SS

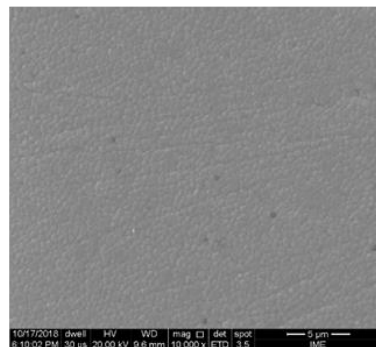
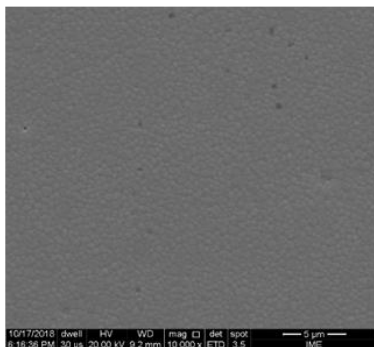


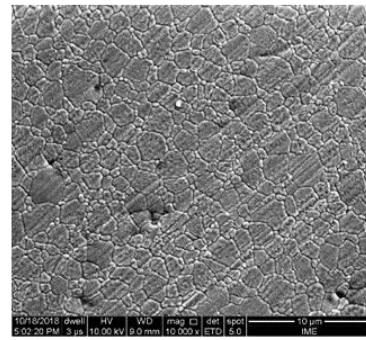
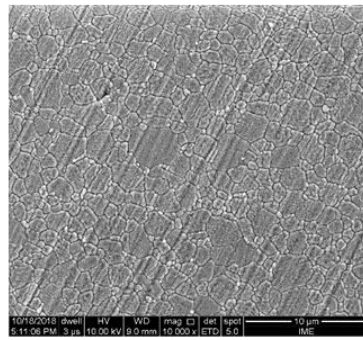
FIG 5.38 Micrografias da superfície das amostras do grupo YTZP submetidos a diferentes meios de degradação.

Microscopia grupo Zr-TRANS

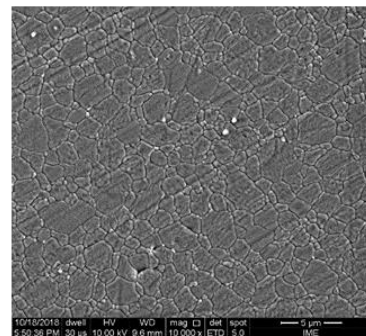
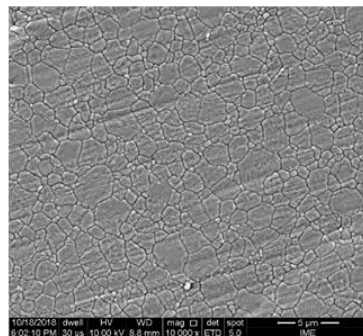
Longe da Fratura

Próximo da Fratura

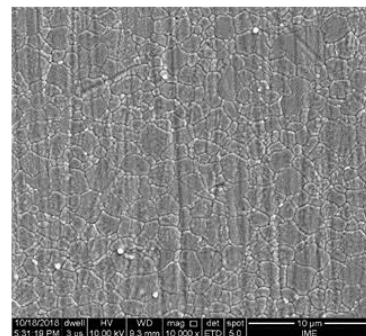
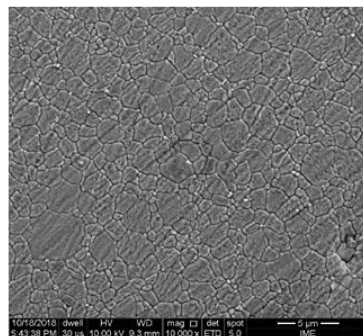
Zr-trans-ND



Zr-trans-F



Zr-trans-FA



Zr-trans-SS

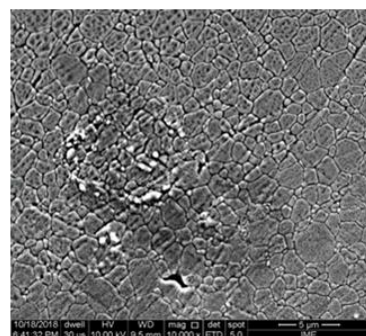
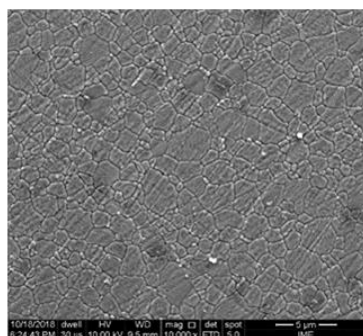


FIG 5.39 Micrografias da superfície das amostras do grupo Zr-TRANS submetidos a diferentes meios de degradação.

A análise microscópica permitiu evidenciar algumas peculiaridades das zircônias. Para o grupo YTZP, pôde-se observar imagens como as mostradas nas figuras 5.41 a 5.46.

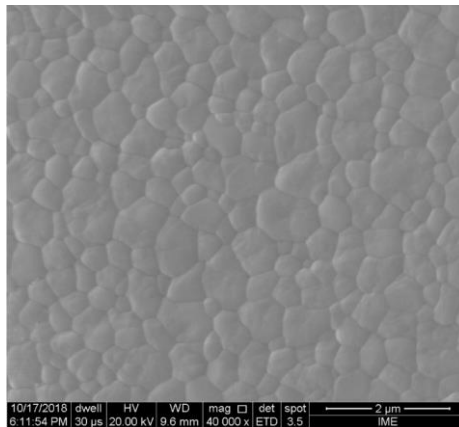


FIG 5.40 Micrografia da superfície das amostras de zircônia YTZP-ND obtida por MEV.

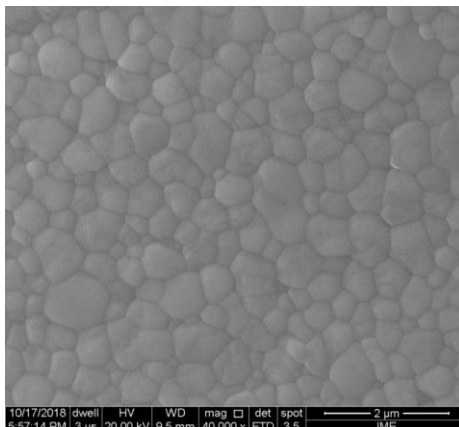


FIG 5.41 Micrografia da superfície das amostras da zircônia YTZP-F obtida por MEV.

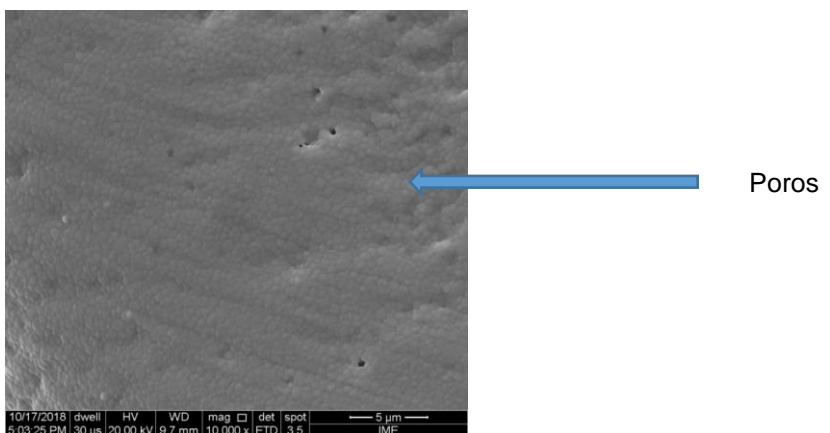


FIG 5.42 Micrografia da superfície das amostras da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.

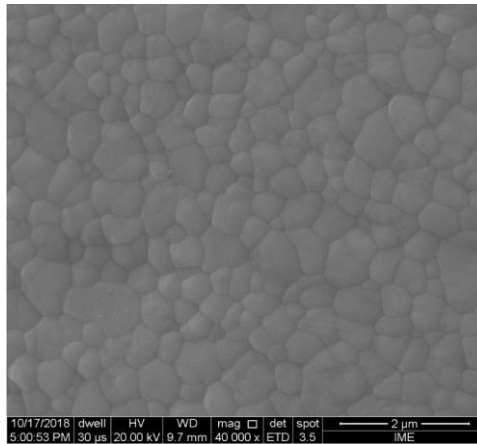


FIG 5.43 Micrografia da superfície da amostra da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.

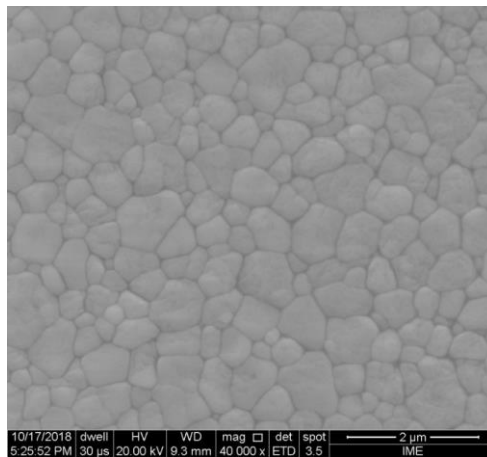


FIG 5.44 Micrografia da superfície da amostra da zircônia YTZP-FA obtida por MEV.

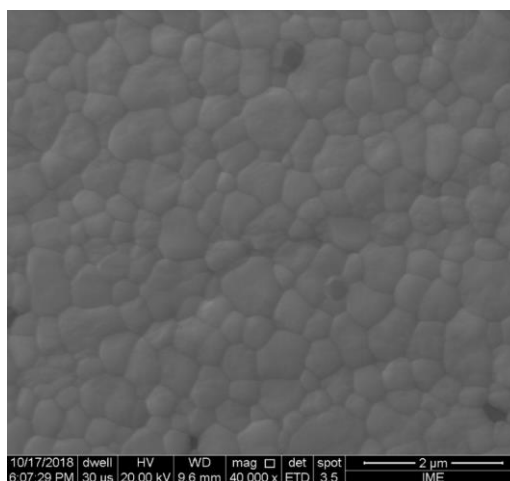


FIG 5.45 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia YTZP-SS obtida por MEV.

Observa-se na figura 5.46 a precipitação de Al_2O_3 nos contornos dos grãos.

Pode-se observar na zircônia do grupo YTZP degradada a presença de poros. Segundo Prado (2018), a degradação superficial da zircônia pode apresentar artefatos originados de grãos que sofreram falhas durante a transformação T–M (tetragonal para monoclínica).

O mesmo comportamento foi observado na zircônia do grupo Zr-TRANS, a qual apresentou a presença de trincas e poros, como pode ser observado na FIG 5.47.

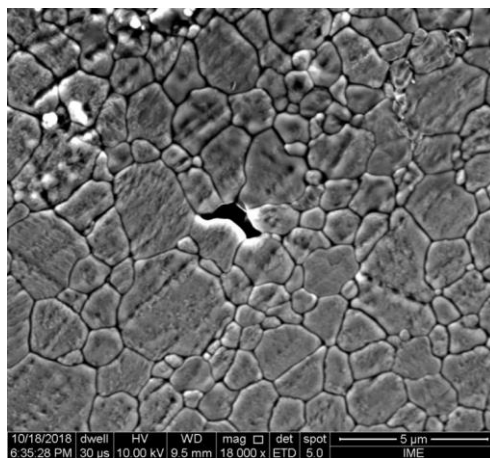


FIG 5.46 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-SS próximo da área de fratura obtida por MEV.

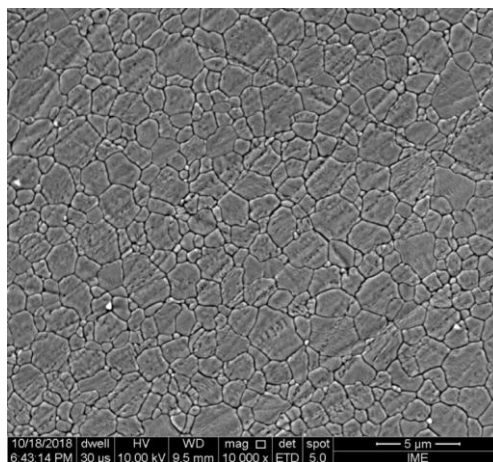


FIG 5.47 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-SS longe da área de fratura obtida por MEV.

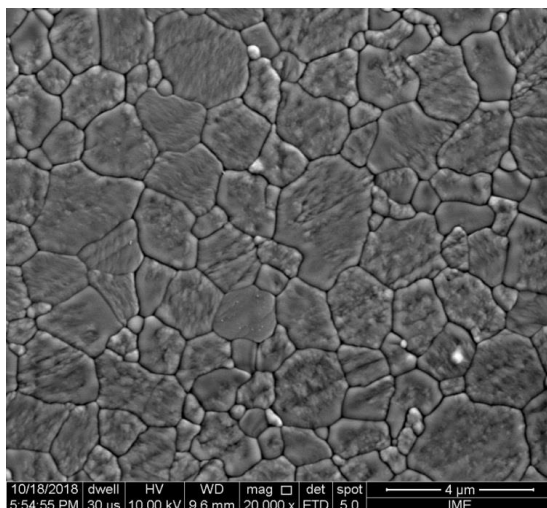


FIG 5.48 Micrografia da superfície das amostras da Zircônia Zr-TRANS-F obtida por MEV.

5.7. ANÁLISE DA PIGMENTAÇÃO

A análise da possível pigmentação após a imersão nas soluções foi realizada considerando o fenômeno de degradação do material. Analisou-se a influência da rugosidade superficial e a formação de micro trincas que se propagam para camadas mais internas do material. Metodologia semelhante foi usada por CHEVALIER (2007).

A variação da cor foi verificada com espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos) e para facilitar a identificação visual, empregou-se a escala VITA Toothguide 3D-MASTER.

Os corpos de prova dos grupos, YTZP e Zr-TRANS, foram imersos em café e vinho tinto por um período de 14 dias. Após esse período, foram limpos em água por 3 minutos e verificou-se a cor com os mesmos ainda úmidos.

As cores usadas para referência com o espectrofotômetro são mostradas na FIG 5.50.

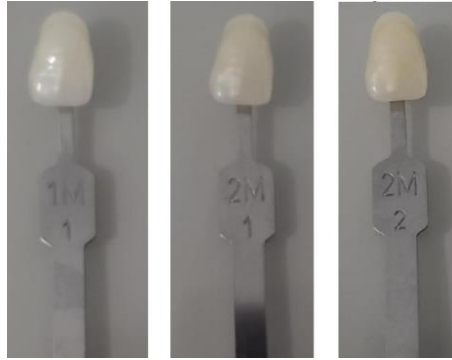


FIG 5.49 Cores identificadas com o espectrofotômetro digital Easyshade Vita (Wilcos) na escala VITA Toothguide 3D-MASTER.

Primeiramente, verificou-se com o espectrofotômetro as cores dos corpos de prova não degradados (antes da imersão). Para a zircônia do grupo YTZP a cor indicada foi 2M1C, como visto na FIG 5.51 (A). Para a zircônia do grupo Zr-TRANS o espectrofotômetro não conseguiu registrar nenhuma cor FIG 5.51 (B).

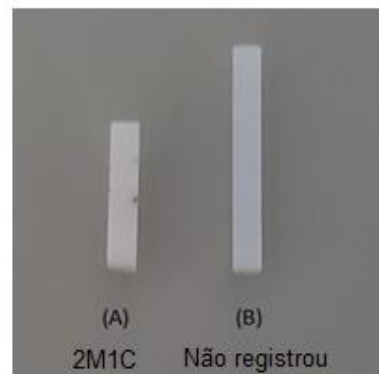


FIG 5.50 Zircônias dos grupos YTZP-ND (A) e Zr-TRANS-ND (B) antes da imersão.

As FIG 5.52 e FIG 5.53 mostram os corpos de prova dos grupos Zr-TRANS e YTZP, após imersão em café e vinho.

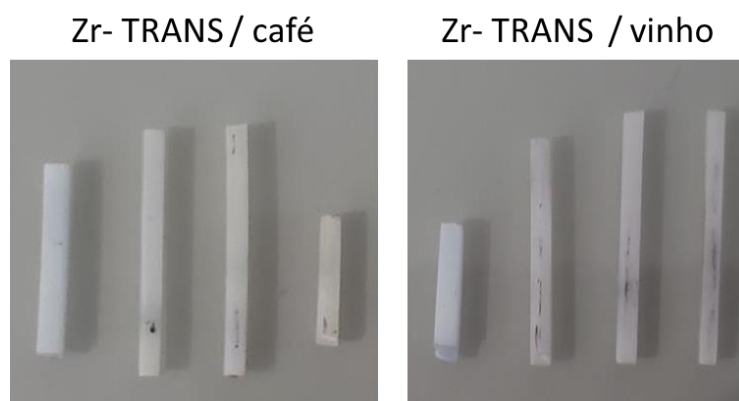


FIG 5.51 Zircônias do grupo Zr-TRANS imersas em café e vinho organizadas da esquerda para a direita em Zr-TRANS-ND, Zr-TRANS-F, Zr-TRANS-FA, Zr-TRANS -SS, respectivamente.

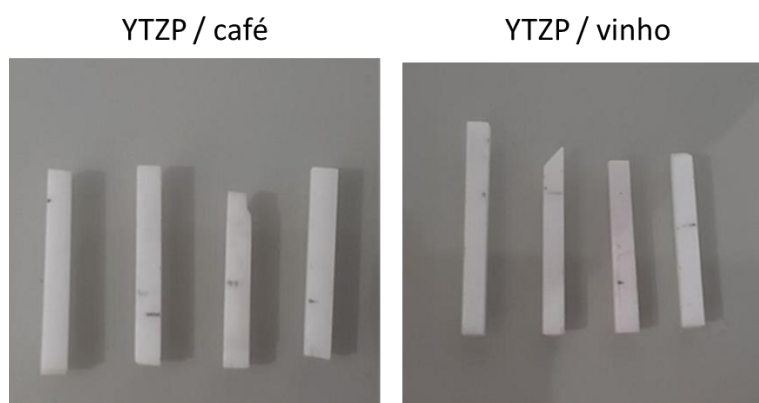


FIG 5.52 Zircônias do grupo YTZP imersas em café e vinho organizadas da esquerda para a direita em YTZP-ND, YTZP-F, YTZP-FA, YTZP-SS, respectivamente.

Mostra-se nas TAB 5.13 e TAB 5.14 os parâmetros relacionados à cor das amostras.

TAB 5.16 Avaliação da escala de cores Vita Toothguide 3D-MASTER identificadas nos corpos de prova imersos em vinho tinto.

Resultado encontrado para os corpos de prova imersos em vinho tinto			
YTZP		Zr-TRANS	
YTZP-ND não imerso	2M1C	Zr-TRANS não imerso	Sem registro
YTZP-ND	2M1C	Zr-TRANS-ND	Sem registro
YTZP-F	2M2C	Zr-TRANS-F	2M2C
YTZP-FA	2M2C	Zr-TRANS-FA	2M2C
YTZP-SS	2M1C	Zr-TRANS-SS	2M2C

TAB 5.17 Avaliação da escala de cores Vita Toothguide 3D-MASTER identificadas nos corpos de prova imersos em café

Resultado encontrado para os corpos de prova imersos em café			
YTZP		Zr-TRANS	
YTZP-ND não imerso	2M1C	Zr- TRANS não imerso	Sem registro
YTZP-ND	2M1C	Zr- TRANS -ND	Sem registro
YTZP-F	2M1C	Zr- TRANS -F	1M1
YTZP-FA	2M2C	Zr- TRANS -FA	1M1
YTZP-SS	2M1C	Zr- TRANS SS	1M1

Para a zircônia do grupo Zr-TRANS o espectrofotômetro não conseguiu determinar a cor para a Zr-TRANS-ND antes e após a imersão, pode-se inferir que tal fato se deve à sua alta translucidez. Para os demais subgrupos Zr-TRANS, verificou-se alteração de cor, sendo que para os corpos de prova imersos em café a cor registrada foi 1M1 e para os mergulhados em vinho tinto a cor registrada foi 2M2C.

Para a zircônia do subgrupo YTZP-ND o espectrofotômetro registrou a mesma cor 2M1C, tanto para o corpo de prova antes quanto após a imersão em café e vinho. Ou seja, o subgrupo YTZP-ND não apresentou pigmentação. Para os demais subgrupos imersos em vinho tinto, apenas apresentaram alteração de cor os subgrupos YTZP-F e YTZP-FA, para os quais a cor registrada foi 2M2C.

Para os subgrupos YTZP imersos em café o único subgrupo que apresentou alteração de cor foi o YTZP-FA, sendo registrada a cor 2M2C.

A alteração na cor dos corpos de prova para os dois grupos foi perceptível a olho nu, como ilustrado nas FIG. 5.54 e FIG. 5.55.



FIG 5.53 Imagens para avaliação da alteração de cor para a zircônia Zr-TRANS: zircônia não degradada, 1M1 para todos os subgrupos degradados e imersos em café e para todos os subgrupos degradados e imersos em vinho tinto, respectivamente



FIG 5.54 Imagens para avaliação da alteração de cor para a zircônia YTZP: zircônia não degradada, cores 2M1 e 2M2 verificadas em todos os subgrupos degradados e imersos em vinho tinto, respectivamente

Para o grupo YTZP, as amostras imersas em café e em vinho tinto apresentaram graus de alteração de cor semelhantes. Por outro lado, o grupo Zr-TRANS apresentou diferenças significativas para os dois meios de imersão.

Com esta análise pode-se concluir que a imersão das amostras em líquidos induz a alteração de cor da zircônia devido a difusão de pigmentos. Contudo, não foi possível relacionar a variação da cor com a rugosidade superficial da zircônia. Um bom exemplo pode ser dado para a zircônia do grupo YTZP-SS imersa em vinho, a qual não apresentou alteração de cor em relação à YTZP-ND (não imersa em café ou vinho), embora tenha apresentado maior rugosidade superficial.

Considerando que o tempo de imersão foi de apenas 14 dias, possivelmente, outros resultados podem ser encontrados após a imersão durante tempos maiores.

6. CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados obtidos no presente trabalho pode-se concluir que:

- a) As densidades das zircônias dos grupos YTZP-ND e Zr-TRANS-ND a sinterização a 1500°C foram 96,26% e 98,19%, respectivamente.
- b) A zircônia Zr-TRANS não sofre transformação de fase com a degradação hidrotérmica.
- c) A degradação da zircônia YTPZ influencia nos percentuais das fases. Houve transformação de fase tetragonal-monoclínica em todos os subgrupos YTZP, exceto para o YTZP-ND, mesmo após a fratura. Não houve diferença significativa entre os subgrupos YTZP-F e YTZP-SS, enquanto para o subgrupo YTZP-FA, a degradação hidrotérmica foi menos expressiva.
- d) O grupo YTZP imerso em álcool contendo flúor (YTZP-FA) apresentou menor degradação hidrotérmica e a influência da tensão na transformação (T-M) só foi observada no subgrupo YTZP-FA.
- e) Após a degradação a zircônia YTZP apresentou maior rugosidade devido ao aumento da porosidade e transformação de fase.
- f) A resistência à flexão para o grupo YTZP aumentou com a degradação. A zircônia Zr-TRANS apresentou fase cúbica totalmente estabilizada e menor resistência mecânica que a YTZP.
- g) A degradação induziu a alteração da cor da zircônia por pigmentação.

7. REFERÊNCIAS

- ALANIZ, J.E.; PEREZ-GUTIERREZ, F.G.; AGUILAR, G.; GARAY, J.E. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia. **Opt Mater.** v 32 p. 62–68, 2009.
- AMARANTE, J. E. V. et al. Roughness and its effects on flexural strength of dental yttria-stabilized zirconia ceramics. **Materials Science & Engineering A**, 2019, v 739, p. 149-157, 2019.
- ALANIZ, J.E.; PEREZ-GUTIERREZ, F.G.; AGUILAR, G.; GARAY, J.E. Optical properties of transparent nanocrystalline yttria stabilized zirconia. **Opt Mater.** v 32 p. 62–68, 2009.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. **Rev. bras. odontol.**, v. 68, n. 1, p. 49-53, 2011.
- ARATA, Anelyse. **Degradação a baixa temperatura da y-tzp odontológica: análise microestrutural e avaliação das propriedades mecânicas.** 2016. Tese (Doutorado em Ciências). Instituto de pesquisas energéticas e nucleares, Universidade de São Paulo, 2016.
- ARAS, W. M. F., LEÓN, B.L.T. Tratamento de superfície e cimentação adesiva de cerâmicas aluminizadas: revisão de literatura. **Revista de Odontologia da UNESP**, v. 38(2). p. 93-8, 2009.
- ASTM. **Standard Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature: ASTM International. C1161-08:** 1-16 p. 2008a.
- ASTM. **Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics: ASTM International. C1322 – 05b:** 1-52 p. 2010.
- ASTM. **Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade.** 2002.
- ASTM. **Especificações geométricas do produto (GPS) Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade.** 2008.
- BISPO, L. B Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. **Rev. bras. odontol.**, Rio de Janeiro, v. 72, n. 1/2, p. 24-9, jan./jun. 2015.

- BUTZ, B. **Yttria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications**. Tese de Doutorado. Karlsruhe Institutes für Technologie, Germany, 2009.
- BRUTON, PA. Procera All-ceramic crown: a new approach to na old problem. **Br Dent J**. v. 186(9), p 430-4, 1999.
- CALLISTER, William D. Jr. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: **LTC**, 2000.
- CHEVALIER, J.; CALES, B.; DROUIN, J. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.82, n.8, p.2150-2154, 1999
- CHEVALIER, J. et al. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol yttria stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials**, v. 25, p. 5539-5545, 2004.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. **Annual Review of Materials Research**, v. 37, n. 1, p. 1-32, 2007.
- DENRY, I.; KELLY, J. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, v. 24, n. 3, p. 299-307, 2008.
- ELIAS, C. N. et al. Degradation and Mechanical Properties of Zirconia 3-Unit Fixed Dental Prostheses Machined on a CAD/CAM System. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 11, n. 3, p. 513-523, 2014.
- ELIAS, C. N.; SANTOS, C. D. Próteses cerâmicas produzidas por usinagem CAD/CAM. **Revista ImplantNews**, v. 7, n. 3, p. 183-190, 2010.
- FERRETI, M. Princípios e aplicações de espectroscopia de fluorescência de Raios X (FRX). **Revista CPC**, São Paulo, n. 7, p. 74-98, nov. 2008/abr. 2009 Disponível em: http://www.usp.br/cpc/v1/imagem/conteudo_revista_conservacao_arquivo_pdf/maferretti.pdf> Acesso em 09 nov. 2018.
- FLINN, B.D.; RAIGRODSKI, A.J.; MANCL, L.A.; TOIVOLA, R.; KUYKENDALL, T. Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations. **J Prosthet Dent**. v.117(2), p. 303-309, 2017.
- FRENCH, R.H.; GLASS, S.J.; OHUCHI, F.S.; XU, Y.N.; CHING, W.Y. Experimental and theoretical determination of the electronic-structure and optical-properties of 3 phases of ZrO₂. **Phys Rev B**. v. 49, p. 5133– 514, 1994.

- GALLINO, F.; DI VALENTIN, C.; PACCHIONI, G. Band gap engineering of bulk ZrO₂ by Ti doping. **Phys Chem Chem Phys**, v. 13, n. 39, p. 17667-75, Oct 21 2011. ISSN 1463-9084 (Electronic) 1463-9076 (Linking). Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21897973> >. Acesso em: 09 nov. 2018.
- GUO, X. Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules. **Chem Mater**. 2004; 16(21): 3988–94.
- HODGSON, S. N. B.; CAWLEY, J.; CLUBLEY, M. The role of Al₂O₃ impurities on the microstructure and properties of Y-TZP. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 93, p. 85-90, 1999.
- INOKOSHI, M. et al. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. **Dent Mater**, v. 30, n. 6, p. 669-78, 2015.
- KELLY, R.; DENRY, I. **Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. DENTAL MATERIALS**, v. 24, p. 289-298, 2008.
- KELLY, J. R.; CAMPBELL, S. D.; BOWEN, H. K. **Fracture-surface analysis of dental ceramics** J. Prosthet. Dent. v. 62, p 536-541, 1989.
- KIM, J.W.; COVEL, N.S.; GUESS, P.C.; REKOW, E.D.; ZHANG, Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. **J Dent Res**.v. 89(1), p. 91-5, 2010.
- KINA, S. Cerâmicas Dentárias. **R. Dental Press. Estét.**v. 2(2), p.17, 2005.
- KLIMKE, J.; TRUNEC, M.; KRELL, A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: Influence of scattering caused by birefringence. **J Am Ceram Soc**. v. 94, p. 1850–1858, 2011.
- KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase-Change and Mechanical-Properties of ZrO₂-Y₂O₃ Solid Electrolyte after Aging. **Solid State Ionics**, v. 3-4, p. 489-493, 1981. Disponível em: < <Go to ISI>://WOS:A1981ML07700095 > Acesso em: 09 novembro 2018.
- LAWSON, S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**. v.15, p. 485-502, 1995.
- LISTERINE® TOTAL CARE FRESH MINT ANTICAVITY MOUTHWASH. Listerine professional [on line], United States. 2018. Disponível: <https://www.listerineprofessional.com/products/fluoride-mouthwash->

rinse/total-care-fresh-mint#inactive-ingredients Acesso em 17 fevereiro 2019.

LISTERINE® TOTAL CARE ZERO ANTICAVITY MOUTHWASH. Listerine professional [on line], United States. 2018. Disponível: <https://www.listerineprofessional.com/products/fluoride-mouthwash-rinse/total-care-zero#active-ingredients>. Acesso em 17 fevereiro 2019.

LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. **Dent Mater**, v. 26, n. 8, p. 807-20, 2010. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/20537701> > Acesso em: 09 novembro 2018.

MARCOS, P. J. B.; CASTRO, R. H. R.; GOUVÍA, D. Estudo de suspensões de zircônia e magnésia em etanol (Study of zirconia and magnesia suspensions in ethanol) **Cerâmica**, v. 47, p. 304, 2001.

MARTINS, L. M. Comportamento Biomecânico das Cerâmicas Odontológicas. **Cerâmica**, São Paulo, v. 56, n. 338, p. 148-155, 2010.

MONACO C, CALDARI M, SCOTTI R. AIOP Clinical Research Group. Clinical evaluation of 1,132 zirconia-based single crowns: a retrospective cohort study from the AIOP clinical research group. **Int J Prosthodont**, v. 26(5), p. 435-42, 2013.

MORAES, M. C. C. D. S. E. B. D. **Microestrutura e propriedades mecânicas de Compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. Tese de Doutorado. Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.

MUKAEDA, L. E. et al. Efeito da degradação em meio aquoso de componentes cerâmicos a base de ZrO_2 tetragonal para uso odontológico. **Materials Science Forum**, v. 660-661, p. 879-884, 2010. Disponível em: < www.scientific.net/MSF.660-661.879 > Acesso em: 09 novembro 2018.

MUÑHOZ, E. M. **Efeito do envelhecimento mecânico e da degradação hidrotérmica sobre a microestrutura, propriedades ópticas e mecânicas da zircônia monolítica indicadas para prótese sem cobertura de porcelana**. Tese de doutorado Universidade Estadual Paulista, Araraquara, 2017.

OLIVEIRA, A. P. A. **Influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia**. Tese de doutorado. PUC-RJ, 1997

PEREIRA, G.K.R.; VENTURINI, A.B.; SILVESTRI, T.; DAPIEVE, K.S.; MONTAGNER, A.F.; SOARES, F.Z.M.; VALANDRO, L.F. Low-temperature

- degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.55, p.151-163, 2016.
- PICONI, C., MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial, a review. *Biomaterials.* v.20, p. 1-25, 1999.
- PINHEIRO, B. C. A., ESTEVÃO, G. M., VITOR, R. R. Aplicação da Estatística de Weibull na Avaliação da Tensão de Ruptura a Flexão de Revestimento Cerâmico. **Revista de estatística UFOP**, vol III(3), 2014.
- PRADO, P. H. C. O. **Cinética de degradação de zircônias odontológicas com alta translucidez** - São José dos Campos : [s.n.], 2018. 92 f. : il. Dissertação (Mestrado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp)
- REKOW ED, SILVA NRFA, COEHLO PG, ZHANG Y, GUESS P, THOMPSON VP. Performance of dental ceramics: challenges for improvements. **J Dent Res.** v.90(8); p. 937–952, 2011.
- REZENDE, D. T. **Influência da adição de zircônia na tenacidade à fratura do nitreto de silício obtido via sinterização normal.** Dissertação de mestrado, PUC-Rio de Janeiro, 1997.
- RIETVELD, H.M. A Profile Refinement Method for Nuclear and Magnetic Structures. **J.Appl.Cryst.** v. 2, p. 65-71, 1969.
- RUFF O, EBERT F. Refractory ceramics: I. The forms of zirconium dioxide. **Z Anorg Allg Chem.** v.180, p.19–41, 1929.
- SABET, H., WAHSH, M., SHERIFC, A., SALAHD, T. Effect of different immersion times and sintering temperatures on translucency of monolithic nanocrystalline zirconia. **Future Dental Journal.** v. 4, n. 1, p. 84-89, 2018.
- SANTOS, C. D.; ELIAS, C. N. Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias. **Rev. Bras. Implant**, v. 13, n. 3, p. 13-16, 2007.
- STEVENS, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Trans Brit Ceram Soc**, 80, p 81-85, 1981.
- SUBARRAO, E. C. Zirconia: an overview. In: Heuer AH, Hobbs LW, editors. *Science and technology of zirconia.* Columbus, OH: **The American Ceramic Society**; p. 1–24, 1981.
- TEUFER, G. The crystal structure of tetragonal ZrO₂. **Acta Crystallogr.**, v. 15, p. 1187, 1962.

- TONG, H.; TANAKA, C.B.; KAISER, M.R.; ZHANG, Y. 2016. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high translucency. **Ceram Int.** 42(1 Pt B):1077–1085
- TONG, H.; TANAKA, C.B.; KAISER, M.R.; ZHANG, Y. Characterization of three commercial Y-TZP ceramics produced for their high translucency. **Ceram Int.** v. 42, p.1077–1085, 2016.
- TOSOH [online]. Disponível: <https://www.tosoh.com/our-products/advanced-materials/zirconia-powders> [capturado em 05 junho 2018].
- TOSOH [online]. ZIRCONIA POWDER Disponível: [file:///C:/Users/Ana-Desktop/Desktop/DOUTORADO%20NOFA%20FASE/ARTIGOS/141225-Zpex%20Smile-brochure%20\(1\)%20\(1\).pdf](file:///C:/Users/Ana-Desktop/Desktop/DOUTORADO%20NOFA%20FASE/ARTIGOS/141225-Zpex%20Smile-brochure%20(1)%20(1).pdf) [capturado em 09 novembro 2018].
- VAN DER HOEVEN, P. H. C.; LYKLEMA, J. Electrostatic stabilization in non-aqueous media, **Adv. Colloid Interfac. Sci.** v. 42, p. 205-277, 1992.
- YAMASHITA, I.; TSUKUMA, K. Light scattering by residual pores in transparent zirconia ceramics. **J Ceram Soc Jpn.** v. 119, p. 133–135, 2011.
- YOSHIMURA, M.; NOMA, T.; KAWABATA, K.; SOMIYA, S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. **J. Mater. Sci.** v. 6, p. 465–467, 2011.
- ZHANG, F. et al. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. **Dent Mater**, v. 32, n. 12, p. e327-e337, 2016. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/27697332> > Acesso em: 09 novembro 2018.
- ZHANG, F. et al. Highly-translucent, strong and aging-resistant 3Y-TZP ceramics for dental restoration by grain boundary segregation. **Acta Biomater**, v. 16, p. 215-22, 2015. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25662163> > Acesso em: 09 novembro 2018.
- ZHANG, F. et al. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2453-2463, 2014.
- ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dent Mater**, v. 30, n. 10, p. 1195-203, 2014. Disponível em: < <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/25193781> > Acesso em: 09 novembro 2018.
- ZHANG, F. et al. Grain-Boundary Engineering for Aging and Slow-Crack-Growth Resistant Zirconia. **Journal of Dental Research**. p.1- 6, 2017.

ZHANG, H.B.; LI, Z.P.; KIM, B.N.; MORITA, K.; YOSHIDA, H.; HIRAGA, K.; SAKKA, Y. Highly infrared transparent nanometric tetragonal zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. **J Am Ceram Soc.** v. 94, p. 2739–2741, 2011.

ZHANG, H.B.; LI, Z.P.; KIM, B.N.; MORITA, K.; YOSHIDA, H.; HIRAGA, K.; SAKKA, Y. Optical properties and microstructure of nanocrystalline cubic zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. **J Am Ceram Soc.** v. 94, p. 2981–2986, 2011.

ZHANG, H.B.; KIM, B.N.; MORITA, K.; YOSHIDA, H.; HIRAGA, K.; SAKKA, Y. Effect of sintering temperature on optical properties and microstructure of translucent zirconia prepared by high-pressure spark plasma sintering. **Sci Technol Adv Mater.** v. 12, 2011.

ZOLOTAR, M. S. **Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico.** Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP, 1995.