



AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DA Y-TZP ODONTOLÓGICA: ANÁLISE
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Anelyse Arata

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

São Paulo

2016

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DA Y-TZP ODONTOLÓGICA: ANÁLISE
MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Anelyse Arata

**Tese apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Doutor em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

Orientadora:

Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2016

DEDICATÓRIA

A Deus,

Eu agradeço a oportunidade única de aprendizado que me foi dada. Pelo seu amor incondicional e por me guiar e amparar em todos os momentos da minha vida. Pelas lições de vida ensinadas nesta jornada chamada doutorado. A ele dedico meu trabalho e minha vida.

A meu marido Blake James Fraser Found

Muito obrigada pelo amor incondicional e suporte para realização desta tese, sem sua ajuda e compreensão seria simplesmente impossível finalizar este trabalho. A vitória é sua também. Muito obrigada por toda a paciência e companheirismo que teve durante todas as etapas deste estudo. Agradeço a Deus por tê-lo colocado em minha vida. (*Thank you very much, I really love you*)

A minha mãe Damaris Obara Arata

Eu já mencionei no mestrado e volto a afirmar no doutorado, obrigada por todo o amor, carinho e esforço que sempre colocou para minha vida e por meus estudos. Se hoje eu estou aqui é porque tive uma mãe que sempre investiu com muito carinho em minha vida. Muito obrigada por estar do meu lado em todos os momentos. Sempre será o modelo de mulher que quero me tornar.

Ao melhor professor e pai do mundo Eduardo Itaru Arata

Muito obrigada por estar do meu lado, sempre ajudando desde pequenas coisas como contornar grãos e me dar infinitas caronas para São Paulo, para eu não precisar dirigir cansada. O sr. é o meu modelo de professor de excelência, um dia eu chego lá. Muito obrigada por investir em minha vida.

A minha querida e amada irmãzinha Yasmin Priscila Arata

Querida eu tenho orgulho de ser tua irmã, pelo teu esforço, pela tua fé e pelo teu amor. Muito obrigada por ser tão especial em minha vida. Muito obrigada pelo companheirismo e risadas nos momentos que eu achava que eu não iria conseguir. Muito obrigada de ser a melhor irmã do mundo.

AGRADECIMENTOS ESPECIAIS

A meus avós maternos Marlene Obara e Takenobu Obara

Muito obrigada por me acolher, amparar e sempre orar por mim mesmo em situações difíceis. Vocês sempre me ensinaram que o mais importante nessa vida é amar a Deus, amar a família e trabalhar com excelência tendo fé que Deus está sempre ao nosso lado. O apoio de vocês foi fundamental para conseguir estar aqui hoje. A oração diária e constante de vocês me ajudaram a persistir. Muito obrigada por cada abraço, sorriso e momentos de louvor. Amo muito vocês e sou grata a Deus por tê-los em minha vida.

A meus avós paternos Kazuko Arata (*In memoriam*) e Sumu Arata

Gostaria de agradecer infinitamente a minha avó Kazuko Arata (*In Memoriam*) que me acolheu em sua casa durante os 2 primeiros anos deste doutorado. Muito obrigada por todo o carinho que cuidou de mim. O tempo não poderá apagar as memórias construídas neste tempo de convivência. Sou muito grata a Deus por ter tido a oportunidade de estar junto com minha avó, aprendendo com o seu jeito dócil e teimoso de ser. Oditian tenho orgulho de dizer que sou sua neta, muito obrigada por ter me acolhido em sua casa. Com você eu aprendi a perseverar, muito obrigada por ser um modelo de dedicação e esforço para alcançar as metas traçadas em nosso caminho.

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

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

Aos meus tios Suely Arata Horiuchi, Gilberto Horiuchi, Aurea Arata e Odilon Guimarães Barros

Muito obrigada pelo suporte e torcida quanto a minha caminhada acadêmica. Por todas as comidinhas, dias de mortadela e cuidado. O doutorado permitiu estar mais perto de vocês sendo uma grande contribuição para minha vida.

A minha orientadora, Profa. Dolores Ribeiro Ricci Lazar

Agradeço por todo apoio e orientação. Nesta vida corrida, com muitos projetos e trabalhos, muito obrigada por permitir que eu crescesse no entendimento desta tese e por apoiar todas as ideias por mais loucas que pudesse ser. No início deste doutorado eu entrei como uma aluna, hoje com toda certeza posso dizer que eu saio daqui com um entendimento muito maior da área de engenharia de materiais. Muito obrigada por acreditar no meu trabalho.

A minha co-orientadora Grace Mendonça Dias de Souza

Muito obrigada por me aceitar na Universidade de Toronto. A sua contribuição e tempo dispendido em me treinar para a apresentação do ADM 2016 em Chicago, foi fundamental para que conseguíssemos o segundo lugar no Paffenbargen. Muito obrigada pela paciência e amizade.

Ao Dr. Nelson Batista de Lima

Muito obrigada por me orientar e auxiliar em todas as etapas de elaboração desta tese. Sua contribuição foi fundamental para a realização desta pesquisa. Muito obrigada pelo entendimento, paciência, cafezinhos e amizade. E que venham muitos outros trabalhos.

Ao Dr. Valter Ussui

Muito obrigada pela amizade, cuidado e contribuição na elaboração desta tese. Muito obrigada pelo esforço e dedicação a este trabalho. A fase de doutorado passa, mas a amizade construída ficará para sempre.

Ao meu orientador de mestrado Rubens Nisie Tango

Muito obrigada pela amizade e por me apoiar na decisão de fazer o doutorado na área de engenharia de materiais. O seu apoio me fez ser uma pesquisadora melhor.

AGRADECIMENTOS

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, pela oportunidade de realizar este trabalho.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa sanduíche concedida.

Ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPQ) pela bolsa concedida.

À empresa 3M-ESPE por conceder o material utilizado nesta tese

Ao Dr. Walter Kenji Yoshito pela amizade e importante colaboração durante a realização das atividades experimentais.

Ao aluno de doutorado Lucas de Pretto, amigo que ajudou a “dentista” a passar no crédito de física nuclear, muito obrigada pela paciência e pela sua grande contribuição neste trabalho.

Ao aluno de mestrado Jefferson Matsui Matsui, muito obrigada pela amizade, companheirismo e ajuda na elaboração experimental deste trabalho. Nesses tempos de correria a sua ajuda foi fundamental. Muito obrigada por todos os dadinhos, paçocas e calpis.

Aos amigos e companheiros de laboratório de Insumos Guilherme Cordeiro, André Piaggio e Sandra Cunha, muito obrigada amizade e consideração. Esse tempo de IPEN ficará em meu coração.

Aos técnicos de laboratório e pesquisadores do CCTM, Glaussion A. Ferreira, Celso Vieira de Moraes, Marcelo Alves de Oliveira, muito obrigada pela amizade e por todas as análises realizadas para a elaboração desta tese.

Ao grupo Peregrinação Gastronômica, Larissa Otubo, Nildemar A Messias, Renê de Oliveira, Flavia Rodrigues de Oliveira Silva, Valter Ussui e Rafael Henrique Lazzari Garcia, muito obrigada pela amizade, companheirismo e muitas risadas. O tempo aqui no IPEN passou voando. Muito obrigada pelas análises realizadas para a finalização desta tese.

Ao Dr. Anderson Zanardi de Freitas, pela colaboração com a elaboração desta pesquisa.

Ao Marcos Antonio Scapin, pelas análises de fluorescência realizadas para este trabalho.

Ao pesquisador prof. João Paulo do Instituto Nacional de Pesquisa Espaciais (Inpe) por sempre me receber e permitir todas as análises realizadas por DRX, fundamentais para elaboração desta tese, muito obrigada pela amizade.

Ao Dr. Jian Wang que pacientemente colaborou com as análises de resistência realizadas neste trabalho, meus profundos agradecimentos.

Ao Prof. Tit. Marco Antonio Bottino, agradeço pelo apoio a esta pesquisa. Meus sinceros agradecimentos.

Aos amigos de colegial Rodrigo, Márcio, Giovani, Carlos Vinícius, Luis Fernando, Carla, Carlinha, Erica, Pedro, Aline, Luis Guilherme, Paula, pela grande amizade, carinho e por todo os bons momentos de descontração.

Aos meus amigos de pós-graduação Sabrina Feitosa, Carol Cotes, Priscila Cristoforides, Suzana Salazar, Marina Amaral, Lucas Hian e Tiago Moreira Bastos Campos, pela amizade e suporte em todo o período de doutorado.

A Jean Fraser e Dalton Drake, pelas orações e apoio emocional, meus sinceros agradecimentos.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadorado exame de qualificação, disciplina de tópicos especiais e defesa da tese, Luis Antonio Genova, Paulo Francisco Cesar, Humberto Naoyuki Yoshimura, Juliana Marchi, Tarcísio Paes-Junior, Rubens Nisie Tango, Marina Amaral, Ana Helena Bressiani e Nelson Batista de Lima, por terem dedicado parte do seu tempo para avaliação deste trabalho.

“Os caminhos da sabedoria são caminhos agradáveis, e todas as suas veredas são paz. A sabedoria é árvore que dá vida a quem a abraça; quem a ela se apega será abençoado.”

Terceiro Rei de Israel – Salomão
960 a.C

DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DA Y-TZP ODONTOLÓGICA: ANÁLISE MICROESTRUTURAL E AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

Anelyse Arata

RESUMO

O objetivo deste estudo foi a Y-TZP odontológica submetida ao envelhecimento hidrotérmico acelerado (EH). Especificamente: a) determinar a curva cinética de transformação de fase tetragonal para monoclinica; b) calcular a velocidade de crescimento da frente da camada transformada durante o EH; c) avaliar a relação entre a porcentagem de fase monoclinica e profundidade da transformação de fase com a resistência à flexão biaxial (FB); d) avaliar o efeito da associação do EH e fadiga na resistência à FB. Discos sinterizados (YZ- Vita YZ, LP-Lava Plus) foram submetidos ao EH a 120°C, 130°C e 150°C e analisados por difração de raios X (DRX). Uma amostra por grupo foi analisada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tomografia de coerência óptica (OCT) para calcular a profundidade de transformação de fase e a velocidade da frente de transformação. Grupos de (YZ, LP e LA-Lava) foram submetidos ao EH (150°C) por (n=10): 0, 5, 25, 70 e 140 horas. Após o EH os grupos de YZ foram novamente divididos (n=10): com e sem ciclagem mecânica, todas as cerâmicas foram submetidas ao teste de flexão biaxial (ISO 6872) e análise de variância 1 fator (ANOVA) ($\alpha=0,05$) para comparar os resultados. Os resultados de DRX indicam que a Y-TZP apresenta um comportamento sigmoidal de transformação de fase devido à limitação da profundidade de penetração dos raios X (~6,3 μm). As análises de MEV e OCT confirmaram o crescimento linear da frente de envelhecimento em função do tempo para todas as temperaturas. O ANOVA 1-fator demonstrou redução de 10-19% da resistência à FB após 140 horas de envelhecimento (150°C) para todas as cerâmicas, havendo correlação negativa entre profundidade da camada transformada e resistência à FB. Extrapolando os resultados de profundidade para 37°C foi calculado que a frente de transformação de fase levaria 1053 e 2104 anos para atingir a profundidade de 62,67 μm e 85,55 μm responsáveis pela diminuição da resistência mecânica da YZ e LP, respectivamente. A associação do EH com a ciclagem mecânica não apresentou efeitos deletérios para a YZ. O OCT foi validado como método preciso, fácil e rápido para avaliação da camada transformada e estudos de cinética.

Palavras chaves: Y-TZP odontológica; mecanismos de envelhecimento; microestrutura; resistência mecânica.

**Y-TZP DENTAL CERAMIC LOW TEMPERATURE DEGRADATION:
MICROSTRUCTURAL ANALYSIS AND MECHANICAL PROPERTIES
EVALUATION**

Anelyse Arata

ABSTRACT

The aim of this study was to evaluate the aging behavior of a dental Y-TZP submitted to an accelerated hydrothermal aging (HA). Specifically: a) determine the kinetic curve of tetragonal to monoclinic phase transformation (t-m); b) calculate the speed of the front of phase transformation zone growth during the HA; c) evaluate the relationship between percentage of monoclinic phase and depth of phase transformation with the biaxial flexural strength (BF); d) evaluate the effect of the association of HA and fatigue at the BF. Sintered discs of dental Y-TZP (YZ- Vita YZ, LP- Lava Plus) were submitted to HA at 120°C, 130°C and 150°C and analyzed by X-ray diffraction analysis (XRD). One specimen of each group was submitted to scanning electron microscopy (SEM) and optical coherence tomography (OCT) to calculate the phase transformation depth and the speed of the front transformation zone. Groups (YZ, LP and LA-Lava) were divided according to the aging time (n=10): 0, 5, 25, 70 and 140 hours (150°C/3.01 bar). After the HA the YZ group was divided once again (n=10): with and without mechanical cycling, all ceramics were submitted to biaxial flexural strength test (ISO 6872) and one way analysis of variance (ANOVA) ($\alpha=0.05$) to compare the results. XRD results indicated that Y-TZP presented a sigmoidal behavior due to the limited depth of XRD penetration (~6.3 μm). SEM and OCT analysis confirmed a linear growth of the front as function of the time to all temperatures. One way ANOVA showed a decrease in mechanical strength (10-19%) after 140 hours of HA (150°C) for all ceramics. Extrapolating the depth of the transformed zone results to 37°C it was calculated that the front of the transformed zone would take around 1053 and 2104 years to reach 62.67 μm and 85.55 μm , depth that decreased the mechanical strength of the YZ and LP, respectively. The association of HA and mechanical cycling did not present a deleterious effect for the YZ. The OCT was validated as a precise, easy and fast method to evaluate the depth of the transformed zone and for kinetics studies.

Key-words: dental Y-TZP; ageing mechanisms; microstructure; mechanical resistance.

SUMÁRIO

	Página
1	INTRODUÇÃO..... 22
2	OBJETIVOS..... 27
3	REVISÃO DE LITERATURA..... 28
3.1	Considerações gerais sobre a transformação de fase da zircônia pura..... 29
3.2	Mecanismo de tenacificação da zircônia..... 29
3.3	Zircônia como um biomaterial..... 32
3.4	Zircônia na Odontologia..... 34
3.4.1	Resistência à fratura da Y-TZP submetida à fadiga..... 36
3.5	Processo de envelhecimento na Y-TZP..... 37
3.5.1	Processo de envelhecimento na Zircônia (Y-TZP) de aplicação odontológica..... 40
3.6	Zircônia monolítica..... 42
3.7	Métodos de quantificação de fase cristalina e caracterização das amostras Y-TZP submetidas ao envelhecimento..... 43
3.7.1	Análise quantitativa da porcentagem de fase cristalina..... 44
3.7.2	Modelo Cinético Linear..... 47
3.7.3	Análise topográfica após o envelhecimento..... 48
3.7.4	Análise por tomografia por coerência optica (OCT)..... 49
4.	MATERIAIS E MÉTODOS..... 53
4.1	Materiais empregados..... 54
4.2	Preparo das Amostras..... 54
4.3	Caracterização das cerâmicas sinterizadas..... 55
4.4	Estudos de envelhecimento..... 56
4.5	Caracterização microestrutural das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico pressurizado (EH)..... 58
4.5.1	Análise microestrutural por DRX – modelo sigmoidal..... 58
4.5.2	Análise topográfica..... 61
4.5.3	Análise microestrutural por DRX- Modelo linear..... 61
4.5.4	Análise da camada transformada por MEV - Modelo Linear..... 62
4.5.5	Análise da camada transformada por OCT - Modelo Linear..... 62
4.6	Caracterização mecânica das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico pressurizado (EH)..... 64

4.7	Caracterização mecânica das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica.....	65
5.	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	67
5.1	Estudo da degradação a baixa temperatura.....	67
5.2	Caracterização microestrutural das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura.....	68
5.3	Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica YZ de infraestrutura.....	74
5.3.1	Análise topográfica superfície.....	74
5.3.2	Análise microestrutural por DRX.....	77
5.3.3	Comportamento Linear.....	96
5.3.4	Tomografia por coerência óptica (OCT) como alternativa de análise não destrutiva para o cálculo da profundidade da camada de envelhecimento da YZ de infraestrutura.....	106
5.3.5	Relação entre o comportamento linear de envelhecimento e a resistência à flexão biaxial após o EH a 150°C.....	113
5.3.6	Relação entre a resistência à flexão biaxial após o EH a 150°C associado à ciclagem mecânica (CM).....	119
5.3.7	Comparação do grupo YZ de infraestrutura com ou sem ciclagem mecânica.....	122
5.4	Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica LP monolítica.....	127
5.5	Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica LA de infraestrutura.....	146
5.6	Comparação entre os grupos cerâmicos.....	151
6	CONCLUSÕES	157
	TRABALHOS PUBLICADOS.....	159
	REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	161

LISTA DE TABELAS

	Página
TABELA 1 - Descrição das nomenclaturas mais utilizadas para descrever as cerâmicas de zircônia ^{48,49}	30
TABELA 2 - Propriedades mecânicas das cerâmicas Y-TZP, tabela citada por Madfa et al.,2014 ¹⁸ retirada dos resultados obtidos por Piconi e Maccauro, 1999 ⁵⁴	33
TABELA 3 - Comparação das propriedades das cerâmicas Y-TZP e alumina ^{54,57}	33
TABELA 4- Cerâmicas utilizadas na odontologia: valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura ⁵⁸	35
TABELA 5 - Materiais utilizado neste estudo.	54
TABELA 6 - Composição Mássica das Cerâmicas YZ, LP e LA.....	69
TABELA 7 - Densidade relativa das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura.....	69
TABELA 8 – Resultados de tamanho de grão para as cerâmicas YZ, LP e LA.....	72
TABELA 9 – Comparação dos dados obtidos pela equação JMAK.....	83
TABELA 10 - Valores da constante de velocidade em função da temperatura de EH da YZ de infraestrutura.....	87
TABELA 11 - Comparação dos dados de transformação de fase obtidos por DRX e MEV do grupo YZ de infraestrutura.....	105
TABELA 12 - Comparação dos dados obtidos quanto à transformação de fase por DRX, MEV e OCT do grupo YZ de infraestrutura.....	113
TABELA 13 - Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$).....	114
TABELA 14 – Valores de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação de fase e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar.....	115
TABELA 15- Resultados de profundidade e resistência à flexão biaxial obtidos por EH a 150°C e estimativa a 37°C para atingir a profundidade da camada transformada observada no envelhecimento a 150°C.....	117

TABELA 16 – Energia de ativação aparente calculada pela profundidade da camada transformada obtida por MEV em diferentes temperaturas, taxas e estimativas de envelhecimento da cerâmica YZ.....	119
TABELA 17 - Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$).....	120
TABELA 18 – Valores de porcentagem de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar submetidos à ciclagem mecânica (MPa).....	121
TABELA 19 - Sumário da Análise de Variância dois fatores ($\alpha=0,05$).....	123
TABELA 20 – Média de resistência à flexão biaxial (MPa) para horas de EH.....	124
TABELA 21 - Estatística descritiva referente aos grupos com ou sem ciclagem mecânica.....	125
TABELA 22 - Teste de comparação por pares entre EH e CM.....	126
TABELA 23 - Valores da constante de velocidade em função da temperatura de envelhecimento da LP monolítica.....	129
TABELA 24 - Comparação dos dados obtidos quanto a transformação de fase por DRX e MEV do grupo LP monolítica.....	141
TABELA 25 – Comparação dos resultados obtidos por MEV e OCT para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica.....	142
TABELA 26 - Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$).....	142
TABELA 27 - Resultados de transformação de fase, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar (MPa).....	143
TABELA 28 - Tempo de envelhecimento hidrotérmico a 37°C estimado para atingir a profundidade da camada transformada observada no envelhecimento a 150°C.....	145
TABELA 29 - Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$).....	149
TABELA 30 – Valores de porcentagem de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar.....	149
TABELA 31 - Sumário da Análise de Variância dois fatores ($\alpha=0,05$).....	152
TABELA 32 - Estatística descritiva referente à caracterização mecânica dos grupos com ou sem ciclagem mecânica.....	152
TABELA 33 – Média de resistência à flexão biaxial dos grupos YZ, LP e LA.....	153
TABELA 34 – Média de resistência à flexão biaxial dos grupos controles e envelhecidos por 5 e 140 horas a 150°C.....	153

TABELA 35 – Interação entre tipo de cerâmica e envelhecimento hidrotérmico.....	154
TABELA 36 - Comparação do comportamento de EH da YZ de infraestrutura e LP monolítica.....	155

LISTA DE FIGURAS

	Página
FIGURA 1 - Representação das estruturas cristalinas da zircônia correspondente aos grupos espaciais: a) cúbica; b) tetragonal; c) monoclinica ¹¹ ..	29
FIGURA 2 -Diagrama de fases do sistema zircônia-íttria retirado do artigo de Chevalier et al.,2007 ³⁰ , tendo em base o diagrama de fase apresentado por Scott, 1975 ¹⁰ .	31
FIGURA 3 - Representação do processo de tenacificação da Y-TZP frente à passagem da trinca (figura retirada e modificado do artigo de Piconi e Maccauro, 1999 ⁵⁴	32
FIGURA 4 - Esquema do mecanismo de envelhecimento pela ação do ambiente úmido ⁶⁵	37
FIGURA 5 - Esquema modificado do artigo de Chevalier et al. (2006) ¹³ demonstrando a deformação dos grãos ocorrida pelo cisalhamento.....	38
FIGURA 6 - Diagrama simples de um arranjo óptico de OCT, adaptado ⁸⁷	50
FIGURA 7 - Imagem de OCT da palma da mão. É possível identificar diferentes estruturas da pele, como o estrato córneo (A), a epiderme (B) e derme (C), além de glândulas sudoríparas (D) ⁸⁸	51
FIGURA 8 - Fluxograma panorâmico dos estudos de degradação a baixa temperatura da YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura realizados neste trabalho.....	53
FIGURA 9 – Fluxograma do estudo do mecanismo de degradação a baixa temperatura a YZ de infraestrutura e LP monolítica.....	56
FIGURA 10- Fluxograma do estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial do grupo YZ de infraestrutura. Os números em frente das siglas significam o tempo de envelhecimento (h) em reator hidrotérmico (EH) a 150°C.....	57
FIGURA 11.- Fluxograma do estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial dos grupos LP monolítico e LA de infraestrutura estudados. Os números em frente das siglas significam o tempo de envelhecimento (h) em reator hidrotérmico (EH) a 150°C.....	57
FIGURA 12 – Micrografia obtida por MEV-FEG da YZ de infraestrutura controle (corte transversal)	70
FIGURA 13 – Micrografia obtida por MEV-FEG da LP monolítica controle (corte transversal).....	70

FIGURA 14 – Micrografia obtida por MEV-FEG da LA de infraestrutura controle (corte transversal).....	71
FIGURA 15 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica YZ de infraestrutura.....	72
FIGURA 16 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica LP monolítica.....	73
FIGURA 17 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica LA de infraestrutura.....	73
FIGURA 18 - Micrografia, obtidas por MEV, das superfícies da amostra controle (sem envelhecimento hidrotérmico) ⁴¹	74
FIGURA 19 - Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas a 130°C, referentes ao grupo YZ de infraestrutura: a) 6 horas; b) 8 horas; c) 10 horas; d) 12 horas; e) 30 horas; f) 40 horas ⁴¹	75
FIGURA 20 - Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas a 150°C, referentes ao grupo YZ de infraestrutura: (a, b) 2 horas; (c, d) 4 horas; (e, f) 35 horas.....	76
FIGURA 21- Micrografias obtidas por MFA dos grupos YZ de infraestrutura antes e após o envelhecimento a 150°C: (a) Controle; (b) 2 horas; (c) 35 horas.....	77
FIGURA 22 - Difratogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).....	78
FIGURA 23 - Difratogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).....	79
FIGURA 24 - Difratogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).....	80
FIGURA 25 - Difratogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C(m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).....	80
FIGURA 26 - Relação de transformação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica do grupo YZ de infraestrutura, determinada pelo método de Rietveld em função do tempo de envelhecimento a 150°C.....	81
FIGURA 27 - Relação de transformação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica do grupo YZ de infraestrutura, determinada pelo método de Rietveld em função do tempo de envelhecimento a 130°C ⁵	82

FIGURA 28 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C.....	83
FIGURA 29 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C.....	84
FIGURA 30 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C ⁴¹	84
FIGURA 31 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	85
FIGURA 32 - Difractogramas das amostras YZ de infraestrutura envelhecidas a 130°C em reator hidrotérmico pressurizado. Deconvolução dos picos (tetragonal, monoclinico e cúbico) realizada após o refinamento de Rietveld ⁴¹	86
FIGURA 33 - Gráfico do Ln(b) em função da temperatura de EH da YZ de infraestrutura, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da transformação de fase monoclinica do modelo sigmoidal e extrapolação para temperatura corporal a 37°C.....	87
FIGURA 34 - Valores extrapolados para 37°C da fração de fase monoclinica transformada em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico da YZ de infraestrutura.....	88
FIGURA 35 – Profundidade máxima de penetração do raio X (μm) para a Y-TZP. Os valores foram calculados para as fases tetragonal, monoclinica e cúbica em 30° (2 θ) e irradiação CuK α	90
FIGURA 36 - Ilustração representando a camada de transformação de fase com profundidade menor que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2 θ) e irradiação CuK α	91
FIGURA 37 - Ilustração representando a camada de transformação de fase com mesma profundidade que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2 θ) e irradiação CuK α	91
FIGURA 38 - Ilustração representando uma camada de transformação de fase com profundidade maior que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2 θ) e irradiação CuK α	92

FIGURA 39 - Ilustração do modelo sigmoidal da transformação de fase t-m e sua relação com a profundidade da camada transformada determinada por MEV. A porcentagem de fase monoclinica foi calculada para EH em 130°C e 150°C. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2θ) e irradiação CuKα.....	93
FIGURA 40 - Ilustração da influência do ângulo de incidência na profundidade de penetração do raio X. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raios X foram calculados para a fase monoclinica fixando diferentes ângulos de incidencia e irradiação CuKα.....	94
FIGURA 41 - Resultados da fração de fase monoclinica de acordo com o ângulo de incidência, profundidade de penetração do raio X e tempo de envelhecimento hidrotérmico a 150°C. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raios X foram calculados para a fase monoclinica fixando diferentes ângulos de incidência e irradiação CuKα.....	95
FIGURA 42 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a) 0h; b) 5h; c) 25h; d) 70h e e) 140h.....	97
FIGURA 43 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a) 140h; b) 280h; c) 357h.....	98
FIGURA 44 - Micrografias, obtidas por MEV e FEG-SEM, do corte transversal de uma amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C durante 140 horas, comparando a camada transformada, a interface entre as camadas transformada e não transformada e a camada não transformada.....	99
FIGURA 45 - Micrografias, obtidas por MEV e FEG-SEM, do corte transversal de uma amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C durante 140 horas, comparando a microestrutura da camada transformada e a camada não transformada.....	100
FIGURA 46 - Comparação dos dados de DRX e MEV da transformação de fase t-m: a curva de Avrami (●) apresenta estabilização da fase monoclinica em 15 horas de EH e a curva linear (■) demonstra que a frente da camada transformada avança para a infraestrutura da cerâmica de modo progressivo.....	101
FIGURA 47 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C) a: a) 0h; b) 48; c) 60h; d) 84h; e) 138h e f) 346h.....	102
FIGURA 48 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a) 0h; b) 106h; c) 174h; d) 451h.....	103
FIGURA 49 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a) 451h; b) 802; c) 1139h (mesma barra de aumento para todos os grupos.....	103

FIGURA 50 - Profundidade da camada transformada medida por MEV em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas. O coeficiente angular (S) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.....	104
FIGURA 51 - Gráfico do $\text{Ln}(S)$ em função da temperatura de EH que permitiu, pela equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C	105
FIGURA 52 - Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)35h; d)70h; e)140h e f) 280h.....	108
FIGURA 53 - Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C): a)84h; b)108h; c)138h; d)338h.....	108
FIGURA 54 - Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) em: a)172h; b)451h; c)802h e d)1139h.....	109
FIGURA 55 - Comparação da profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por MEV e OCT para cerâmica YZ de infraestrutura.....	110
FIGURA 56 – Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por OCT para cerâmica YZ de infraestrutura. O coeficiente angular das retas (S- slope) corresponde à velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.....	111
FIGURA 57 - Gráfico do $\text{Ln}(\text{slope})$ em função da temperatura de EH obtidos pela análise de OCT, que permitiu, pela equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da YZ de infraestrutura.....	112
FIGURA 58 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm\text{IC}_{95\%}$ para cada tempo de envelhecimento do grupo YZ de infraestrutura submetido ao envelhecimento a 150°C	114
FIGURA 59 - Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras YZ de infraestrutura submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C (R^2 Linear = 0,61).....	116
FIGURA 60 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm\text{IC}_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento associado a ciclagem mecânica do grupo YZ de infraestrutura.....	120
FIGURA 61 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm\text{IC}_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento da YZ de infraestrutura independente da ciclagem mecânica.....	123

FIGURA 62 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm IC_{95\%}$ dos grupos YZ de infraestrutura sem ciclagem mecânica e com ciclagem mecânica.....	124
FIGURA 63 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monolítica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C.....	127
FIGURA 64 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monolítica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C.....	128
FIGURA 65 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monolítica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C.....	128
FIGURA 66 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monolítica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	129
FIGURA 67 - Gráfico do Ln(b) em função da temperatura de EH da LP monolítica, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da transformação de fase monoclinica do modelo sigmoidal e extrapolação para temperatura corporal a 37°C.....	130
FIGURA 68 - Valores extrapolados da fração de fase monoclinica transformada em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico a 37°C para a LP monolítica.....	131
FIGURA 69 - Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a)0h; b)451h; c)802h e d)1139h.....	132
FIGURA 70 - Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C) a: a)0h; b)48h; c)108h; d)178h e e)346h.....	133
FIGURA 71 - Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a)0h; b)25h; c)70h; d)70h e e)140h.....	134
FIGURA 72 - Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas da LP monolítica. O coeficiente angula (S-slope) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.....	135
FIGURA 73 - Gráfico do Ln (S) em função da temperatura de EH, que permitiu, por meio da aplicação da equação de Arrhenius a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da LP monolítica.....	136
FIGURA 74 - Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C): a)74h; b)401h; c)802h e d)1139h.....	137

FIGURA 75 - Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C): a)48h; b)108h; c)178h e d)338h.....	137
FIGURA 76 – Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)70h e d)140h.....	138
FIGURA 77 - Comparação da profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas, calculadas por MEV e OCT para cerâmica LP monolítica.....	139
FIGURA 78 - Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por OCT para a cerâmica LP monolítica. O coeficiente angular (S- slope) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.....	140
FIGURA 79 - Gráfico do $\text{Ln}(S)$ em função da temperatura de EH obtido pela análise de OCT, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da LP monolítica.....	141
FIGURA 80 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm\text{IC}_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento hidrotérmico do grupo LP monolítica.....	143
FIGURA 81 - Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras LP monolítica submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C.....	144
FIGURA 82 - Fração de fase monoclinica transformada do grupo LA de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°.....	146
FIGURA 83 – Micrografias, obtidas por MEV das cerâmicas LA de infraestrutura, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a)0h; b)25h; c)70h e d)140h.....	147
FIGURA 84 – Micrografia da cerâmica LA de infraestrutura, obtida por MEV, da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico durante 25 horas (150°C).....	148
FIGURA 85 – Imagens da cerâmica LA de infraestrutura, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)70h e d)140h.....	148
FIGURA 86 - Média de resistência à flexão biaxial $\pm\text{IC}_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento hidrotérmico do grupo LA de infraestrutura.....	150
FIGURA 87 - Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras LA de infraestrutura submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C.....	151

1 INTRODUÇÃO

Nos processos de restauração dentária, buscam-se materiais biocompatíveis, estéticos e que tenham apropriadas propriedades mecânicas. A próteses cerâmicas com infraestrutura metálica são altamente utilizadas pela comunidade odontológica, porém, podem apresentar halo acinzentado na margem gengival fazendo com que estas sejam menos estéticas. Os elementos do metal quando próximos ao tecido gengival pode atingir altas concentrações, pois estes não são diluídos pela saliva¹, e muitas vezes estão associados com alergias². Além disso, as porcelanas queimadas sobre o metal não apresentam uma distribuição homogênea de luz refletida³, diminuindo a translucidez e consequente estética da coroa⁴. Assim as cerâmicas livres de metais estão sendo utilizadas devido a sua biocompatibilidade e estética, apresentando melhor adaptação marginal da gengiva quando comparadas com materiais restauradores a base de metal⁵⁻⁷.

Dentre os materiais cerâmicos livres de metal empregados na odontologia, as cerâmicas à base de zircônia são utilizadas como infraestruturas de próteses fixas ou utilizada em coroas monolíticas, pois, apresentam estética, biocompatibilidade, alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e baixa taxa de desgaste comparadas as cerâmicas odontológicas com alto conteúdo vítreo e até cerâmicas mais cristalinas como o dissilicato de lítio⁸.

A adição de 3mol% de ítria à zircônia possibilita a estabilização da fase tetragonal evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal → monoclinica (t-m). Esse material, conhecido como zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (*Y-TZP - yttria tetragonal zirconia polycrystal*) apresenta excelentes propriedades mecânicas como elevadas tenacidade à fratura e resistência mecânica e baixa taxa de desgaste⁸⁻¹⁷. Assim, a Y-TZP têm sido utilizada como infraestrutura de próteses fixas, implantes dentários, pilares para próteses sobre implantes, pinos intrarradiculares e *brackets* ortodônticos^{18,19}.

No caso das infraestruturas de próteses fixas unitárias, a Y-TZP é cimentada à estrutura dentária e o aspecto estético é dado pela cerâmica de cobertura aplicada, que pode ser feldspática, de dissilicato de lítio dentre outras. No entanto, a cerâmica de cobertura pode apresentar falhas por delaminação^{20,21}. Neste sentido, coroas monolíticas de Y-TZP foram recentemente introduzidas ao mercado com a proposta de melhora estética (translucidez) comparada à Y-TZP utilizada para infraestrutura, não havendo necessidade da aplicação da cerâmica de cobertura²².

Os elevados valores de resistência à fratura destes materiais são consequência do mecanismo de reforço por transformação, onde durante a propagação de uma trinca, na região de sua ponta, ocorre a transformação da fase tetragonal para monoclinica que, acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, oferece resistência à passagem da trinca, e é responsável pelo reforço mecânico^{13,15}.

A aplicação da Y-TZP mostrou algumas limitações, como a degradação em ambiente úmido a baixa temperatura²³, caracterizada pela transformação de fase t-m acelerada que pode levar a degradação da Y-TZP²⁴. Este fenômeno foi observado em temperatura corporal quando em contato com água e fluidos corpóreos, sendo um processo dependente do tempo de exposição, denominada degradação à baixa temperatura²⁵.

O processo de envelhecimento da Y-TZP foi encontrado em superfícies de cerâmicas mantidas em temperatura entre 250 °C e 500 °C²⁶ em ambiente aquoso. A transformação de fase t-m acelerada²³ induz o crescimento do grão em 3-5% em volume, gerando destacamento dos grãos, superfície rugosa e microtrincas levando ao decréscimo do desempenho mecânico do material²⁷, como a diminuição do módulo de Young e dureza²⁸ e resistência à flexão biaxial²⁹, podendo levar à falha catastrófica do material²³.

Falhas precoces de prótese de fêmur foram encontradas *in vivo* (37°C), decorrentes do método de processamento adotado, fato este que gerou um impacto negativo para a utilização da Y-TZP na área biomédica³⁰. O cenário de falhas precoces encontrados na literatura para prótese de fêmur, levantaram o questionamento pela comunidade odontológica em relação a degradação a baixa

temperatura para próteses e implantes de Y-TZP utilizados na odontologia^{28,29,31-33}. Estudos de envelhecimento *in vitro* foram realizados, porém, baseando-se na energia de ativação encontrada por Chevalier et al. (1999)²³ para próteses de fêmur, qualquer alteração no comportamento da Y-TZP odontológica pode levar ao erro de interpretação dos resultados encontrados, pois o envelhecimento hidrotérmico está associado com a microestrutura da Y-TZP²³.

Por ser um material relativamente novo na odontologia, comparado as próteses metalocerâmicas, poucos estudos clínicos a longo prazo foram realizados para verificar a taxa de sobrevivência destas próteses³⁴⁻³⁷. Estudos clínicos de 3 a 13 anos, acompanhando a reabilitação de pacientes próteses com infraestrutura de Y-TZP recobertas por uma cerâmica de cobertura, verificaram que a causa maior de falha encontrada para este sistema foi a falha coesiva da cerâmica de cobertura³⁵⁻³⁷. Entretanto, clinicamente não se sabe o efeito do envelhecimento hidrotérmico a longo prazo em cerâmicas a base de Y-TZP odontológicas na resistência do material. Associado a este fato, por ser um material novo no mercado, não há estudos clínicos avaliando as causas de falhas de coroas Y-TZP monolíticas em curto ou longo prazo. Além disso, estudos demonstram que há grande variação na sensibilidade da zircônia à degradação *in vivo* como consequência do tipo de microestrutura da Y-TZP²³. Fatores como o teor e o tipo de estabilizante, tensão residual e o tamanho de grãos podem influenciar no comportamento da Y-TZP frente ao envelhecimento³⁸.

A técnica de caracterização física mais utilizada para estudar os processos de transformação de fase é a difração de raios X que permite a identificação de fase cristalina após o envelhecimento hidrotérmico (ISO 13356)³⁸. Apresenta vantagens de ser um método não destrutivo e relativamente rápido³⁰. A transformação de fase t-m é martensítica por cisalhamento entre os planos tetragonal (101) para o plano monoclinico ($\bar{1}11$) gerando orientação preferencial entre estes planos³⁰. A quantificação da porcentagem de fase monoclinica pode ser realizada pela equação de Garvie e Nicholson³⁹ que utiliza o valor da área integrada dos picos referentes aos planos ($\bar{1}11$), (101) e (111). Porém, quando a análise é realizada utilizando somente estes planos os valores de quantidade de fase monoclinica são superestimados em 20%, e não é possível distinguir a fase tetragonal da fase cúbica. Para corrigir estes fatos é necessária a varredura mais

extensa do perfil de difração (20° à 80° em 2θ) e o cálculo das áreas integradas de todos os picos. O método do refinamento de Rietveld é utilizado para quantificação pois tem como vantagem o refinamento simultâneo da estrutura cristalina e parâmetros do perfil de difração, de forma que o ajuste seja feito de maneira automática e dinâmica; todas as reflexões do padrão de difração são incluídas na análise, ocasionando menor influência dos efeitos de extinção e orientação preferencial, que tendem a afetar apenas algumas reflexões mais intensas⁴⁰. Além disso, é possível incluir a fase cúbica existente nesse sistema⁴¹. O método de Rietveld permite a correção de parâmetros como deslocamento dos difratogramas em função da posição da amostra no equipamento, alargamento, altura e sobreposição dos picos, orientação preferencial, além de detectar mudanças no parâmetro de rede de cada fase^{40,41}. A contagem de fundo é determinada com maior precisão pelo ajuste polinomial em todo o padrão e as quantidades relativas das fases em uma mistura são calculadas a partir dos seus fatores relativos de escala, utilizando expressões mais simples e valores absolutos das composições mássicas dos componentes podem ser obtidos com a utilização de padrões internos.

Trabalhos da literatura identificaram o crescimento e saturação da porcentagem de fase monoclinica após o envelhecimento hidrotérmico, como sendo um processo cuja taxa de reação resulta em uma curva sigmoideal. Entretanto, recentes evidências sobre crescimento da zona de transformação de fase sugerindo um comportamento linear⁴²⁻⁴⁴ levaram ao questionamento da validade do processo sigmoideal de transformação de fase e a influência do mecanismo de envelhecimento hidrotérmico (EH) nas propriedades mecânicas da Y-TZP. O comportamento sigmoideal observado na literatura pode ser resultante da limitação da profundidade de penetração dos raios X na amostra²⁴. Para contornar esta limitação tem sido utilizadas técnicas destrutivas para analisar a microestrutura após o envelhecimento⁴³. Técnicas de análise não destrutiva com maior capacidade de avaliação da microestrutura ainda estão sendo exploradas. Deve-se considerar, no entanto, que o comportamento da Y-TZP varia de acordo com a sua microestrutura (tamanho de grão, quantidade de ítria, densidade dentre outras)²³, de forma que os parâmetros de degradação a baixa temperatura devem ser determinados especificamente para cada cerâmica Y-TZP.

Estudos de fadiga também são extremamente importantes na odontologia pois os materiais restauradores estão sob constante carga cíclica no momento da mastigação, sendo este o fator que mais age sobre estes materiais. Para isso é necessário que o material restaurativo tenha resistência à fadiga. Wiskott et al. (1995)⁴⁵ partem do pressuposto que em 3 períodos de mastigação por dia, durante 15 minutos cada, a uma taxa de mastigação de 60 ciclos por minuto (1 Hz), levaria uma pessoa a mastigar 2.700 vezes por dia. Os autores sugerem que os testes de fadiga em materiais restauradores devem ser realizados no mínimo em 10^6 ciclos⁴⁵. Entretanto, testes *in vitro*, dificilmente preveem casos onde há a presença de hábitos parafuncionais, entre dente antagonista e material restaurador.

A Y-TZP odontológica apresenta diminuição do módulo de Young e dureza após o envelhecimento em vapor d'água (140°C, pressão atmosférica), havendo forte correlação com o aumento de fase monoclinica e declínio das propriedades mecânicas²⁸. Por outro lado, foi observado que a Y-TZP comercial, quando submetida a 5 milhões de ciclos em flexão biaxial (100N), ao envelhecimento em autoclave ou ciclagem térmica, apresenta transformação de fase t-m na superfície sem alteração na resistência e na microestrutura³¹. Contudo, a associação dos métodos não foi estudada e os testes de envelhecimento acelerado em ambiente hidrotérmico pressurizado não preveem carregamentos cíclicos, como os encontrados no sistema mastigatório.

Considerando-se os diferentes resultados discutidos na literatura, o comportamento de degradação da cerâmica Y-TZP aplicada na odontologia ainda requer esclarecimentos, sobretudo no caso de coroas monolíticas, cuja fabricação e aplicação é mais recente. Assim, é necessário o estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico e seu mecanismo na cinética de transformação de fase e resistência mecânica de Y-TZP odontológicas utilizadas para infraestrutura e como coroas monolíticas. Além disso, os estudos *in vitro* com a associação de técnicas de envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica podem indicar o comportamento *in vivo*, a longo prazo, de cerâmicas de Y-TZP odontológicas.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste estudo foi avaliar o efeito do envelhecimento hidrotérmico *in vitro* e o mecanismo da cinética de transformação de fase em reator hidrotérmico pressurizado, com associação ou não à ciclagem mecânica, na microestrutura e resistência à flexão biaxial de duas Y-TZP comerciais utilizadas para infraestrutura e uma Y-TZP comercial utilizada para coroas monolíticas. Especificamente:

- a) calcular a energia de ativação de transformação de fase tetragonal para monoclinica das cerâmicas Y-TZP comerciais submetidas ao envelhecimento hidrotérmico (EH), utilizando-se o Método de Rietveld, para refinamento dos dados obtidos por difração de raios X, e por medidas de profundidade da camada transformada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e tomografia por coerência óptica (OCT).
- b) relacionar a quantidade de fase monoclinica transformada e a profundidade da camada de transformação de fase em diferentes tempos de envelhecimento hidrotérmico (EH) com a resistência à flexão biaxial.
- c) associar o envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado e a ciclagem mecânica quantificando a fase monoclinica transformada, a profundidade da camada transformada e o impacto destas na resistência à flexão de uma Y-TZP de infraestrutura.
- d) estudar e validar o OCT como novo método de análise não destrutiva para avaliar a profundidade da camada transformada e calcular a cinética de transformação de fase da Y-TZP após o envelhecimento hidrotérmico.

3 REVISÃO DE LITERATURA

Na área odontológica é observado o aumento da demanda por estética tanto em restaurações diretas como indiretas. Como consequência houve o aumento na busca por materiais para restaurações indiretas. Inicialmente as cerâmicas de alto conteúdo vítreo foram inseridas no mercado sendo utilizadas como cerâmicas de cobertura sobre uma infraestrutura metálica, em caso de coroas, ou em corpo único em caso de inlays (restaurações protéticas indiretas sem proteção de cúspides) e onlays (restaurações protéticas indiretas com proteção de cúspides). Porém, além de apresentarem dificuldade na estética em dentes anteriores na região de margem cervical foi observada a necessidade de cerâmicas que possuíssem propriedades mecânicas elevadas para suportar as forças de mastigação, principalmente quando submetidas a uma carga cíclica. Para isso materiais como dissilicato de lítio e zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) foram introduzidas no mercado por serem cerâmicas altamente cristalinas. Como consequência da sua microestrutura estas cerâmicas apresentam maior resistência mecânica, quando comparadas com as cerâmicas vítreas⁴⁶.

A Y-TZP tem sido amplamente utilizada na odontologia. Porém, em muitos aspectos ainda é difícil obter-se uma conclusão embasada sobre o efeito do envelhecimento *in vivo* na sua resistência. Por se tratar de um material relativamente novo na área odontológica poucos estudos *in vivo*, foram realizados sobre as propriedades a longo prazo deste material que encontra-se sob contato constante com a saliva e sob ação de cargas mecânicas como a da mastigação. Por isso, é necessária a busca intensa de respostas em relação ao comportamento da Y-TZP para a comunidade odontológica.

3.1 Considerações gerais sobre a transformação de fase da zircônia pura

A denominação zircônio se refere ao metal, enquanto que zircônia refere-se ao dióxido de zircônio (ZrO_2). A zircônia pura apresenta o fenômeno chamado de polimorfismo, onde possui a mesma composição, porém, arranjos atômicos diferentes, sendo encontrada em diferentes estruturas cristalográficas ³⁸. A forma monoclinica é estável até 1170°C, a fase tetragonal encontra-se entre as temperaturas de 1170°C até 2370°C, cúbica de 2370°C até a sua temperatura de fusão em 2710°C (FIG.1) ⁴⁷.

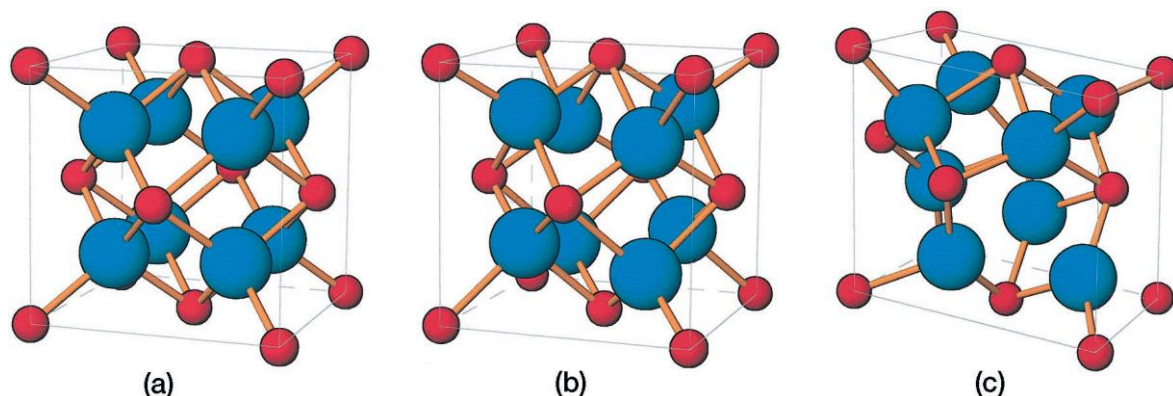


FIGURA 1- Representação das estruturas cristalinas da zircônia correspondente aos grupos espaciais: a) cúbica; b) tetragonal; c) monoclinica¹¹.

A zircônia apresenta transformação de fase martensítica de tetragonal para monoclinica (t-m) durante o processo de resfriamento. A transformação t-m ocorre por cisalhamento entre os planos cristalográficos (ocorrendo trocas das coordenadas da posição dos parâmetros de rede em relação ao transporte de átomos) ¹⁴. Associada a esta transformação ocorre o aumento de volume entre 3 à 5% originando trincas e desintegração da zircônia pois o limite elástico e resistência deste material é excedido ⁴⁸.

3.2 Mecanismo de tenacificação da zircônia

Para evitar o trincamento da zircônia são adicionados dopantes como a ítria e/ou aditivos para estabilizar as fases tetragonal ou cúbica da zircônia à temperatura ambiente. Na Tabela 1 estão descritos as nomenclaturas mais utilizadas para descrever a zircônia estabilizada ^{48,49}.

Tabela 1- Descrição das nomenclaturas mais utilizadas para descrever a zircônia^{48,49}.

Abreviação	Nomenclatura	Descrição
TZP <i>Tetragonal zirconia polycrystal</i>	Zircônia tetragonal policristalina	Fase tetragonal estabilizada à temperatura ambiente
PSZ <i>Partially stabilized zirconia</i>	Zircônia parcialmente estabilizada	Fase cúbica com pequenas porções de fase tetragonal e monoclinica em temperatura ambiente
FSZ <i>Fully stabilized zirconia</i>	Zircônia totalmente estabilizada	Fase cúbica estabilizada em temperatura ambiente

De uma maneira geral, a zircônia tetragonal policristalina (*TZP*) é um material adequado para aplicações com alta solicitação mecânica e condições extremas de desgaste, pois apresenta valores relativamente elevados de tenacidade à fratura e de resistências mecânica e à abrasão, decorrentes do mecanismo de reforço por transformação^{9,10}.

A adição de óxidos como ítria, magnésia, céria, alumina, dentre outros possibilitam o retardamento da transformação de fase t-m. No início de 1972, a comunidade científica descobriu que a utilização de óxidos como MgO, La₂O₃, Al₂O₃ e Y₂O₃ desfavorece a tensão da fase monoclinica à temperatura ambiente, e por sua vez favorece estruturas mais simétricas como a fase tetragonal e cúbica o que torna estas fases metaestáveis⁵⁰.

Dentre os diversos óxidos utilizados, a ítria é considerada um dos dopantes mais efetivos para estabilização da zircônia⁵¹. Este fato deve-se à sua extensa faixa de solubilidade nas estruturas tetragonal e cúbica (FIG.2)^{9,11}. Além disso, a transformação eutetóide, à baixa temperatura no campo tetragonal, possibilita a retenção desta fase, à temperatura ambiente, quando a microestrutura é controlada¹⁰. Esta composição apresenta propriedades mecânicas favoráveis para a sua utilização na odontologia.

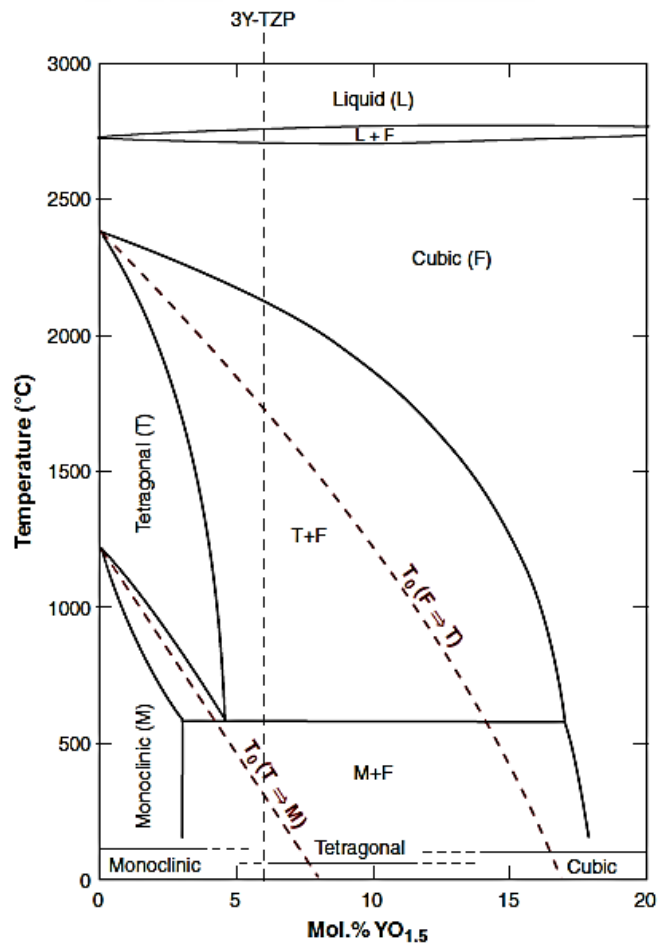


FIGURA 2- Diagrama de fases do sistema zircônia-ítria retirado do artigo de Chevalier et al.,2007³⁰, tendo em base o diagrama de fase apresentado por Scott, 1975¹⁰.

As propriedades encontradas na Y-TZP estão relacionadas com a transformação de fase t-m, que pode ser afetada por meio de diversos fatores como a quantidade de ítria, o tamanho dos grãos, presença de umidade, adição de outros óxidos ^{26,52}. A tensão provocada durante a propagação de uma trinca neste material provoca a transformação de fase t-m, que combinada com o aumento de volume dos grãos em até 5%, provoca uma pressão no local da propagação da trinca dificultando a sua propagação. Este processo é chamado de tenacificação por meio da transformação de fase ^{24,48}, ocorrendo o aumento da resistência do material. Além disso, o aumento da resistência contra a propagação da trinca aumenta com a profundidade da trinca (FIG.3)⁵³.

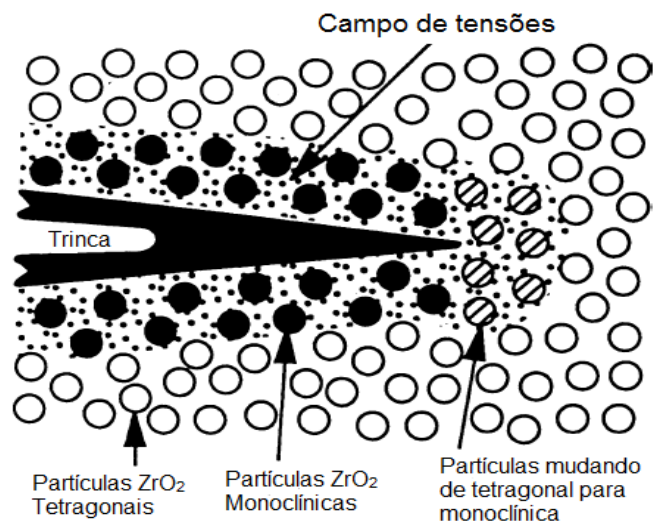


FIGURA 3- Representação do processo de tenacificação da Y-TZP frente à passagem da trinca (figura retirada e modificado do artigo de Piconi e Maccauro, 1999 ⁵⁴).

3.3 Zircônia como um biomaterial

A alumina foi umas das primeiras cerâmicas utilizadas como biomaterial para próteses ortopédicas. Contudo a busca por materiais cerâmicos de melhor performance mecânica e elevada tenacidade à fratura levaram a comunidade científica a buscar novos materiais. Em 1988, Christel et al. ⁵⁵ apresentaram a zircônia estabilizada por ítria na comunidade médica para utilização em implantes ortopédicos, dez anos após a descoberta do mecanismo de reforço por transformação de fase por Garvie et al.,(1975)⁵⁶.

Testes *in vitro* das cerâmicas de Y-TZP demonstraram resistência mecânica à flexão de 900 à 1200 MPa, associado ao baixo módulo de Young (200 GPa)⁵⁵. Procedimentos de esterilização e envelhecimento em solução salina não afetaram a resistência à flexão do material. Testes *in vivo* também foram realizados, onde cilindros de Y-TZP foram implantados em ratos durante 12 semanas. Além da, biocompatibilidade tecidual ⁵⁵, foi observado a possibilidade de cultura celular com ausência de mutação celular, ausência de reações adversas quando implantada em osso ou inserida em músculos. Conseqüentemente, a Y-TZP apresentou-se como um material altamente atrativo para utilização em implantes biomédicos ⁸.

A Y-TZP é um material com boas propriedades biomecânicas, apresentando melhores resultados dentre os óxidos cerâmicos, devido ao mecanismo de tenacificação resultante da transformação de fase t-m, aumentando a resistência à propagação da trinca ¹³ (TAB.2).

TABELA 2- Propriedades mecânicas das cerâmicas Y-TZP, tabela citada por Madfa et al.,2014¹⁸ retirada dos resultados obtidos por Piconi e Maccauro, 1999⁵⁴

Propriedades mecânicas	Valores
Densidade	6,05 g/cm ³
Dureza	1200 HV ou 11,8GPa
Resistência à flexão	900-1200 MPa
Resistência à compressão	2000 MPa
Tenacidade à fratura	7-10 MPam ^{1/2}
Módulo de Young	210 Gpa
Coefficiente de expansão térmica	11x10 ⁻⁶ 1/K

A comparação entre as propriedades mecânicas das cerâmicas Y-TZP e alumina estão apresentadas na Tabela 3.

TABELA 3- Comparação das propriedades das cerâmicas Y-TZP e alumina ^{54,57}

Propriedades Mecânicas	Al ₂ O ₃	Y-TZP
Densidade (g.cm ⁻³)	3,98	6,05
Dureza Hv (GPa)	23	11,8
Tenacidade à fratura K _{1c} (MPa.m ^{1/2})	5	7
Módulo de Young (GPa)	400	210

3.4 Zircônia na Odontologia

A procura por materiais estéticos tem crescido na odontologia, cada vez mais os pacientes procuram tratamentos cujos materiais se assemelhem mais com a estética do dente. O sistema bem estabelecido de próteses cerâmicas com infraestruturas metálicas tem apresentado alguns problemas quanto à este quesito, devido a dificuldades de translucidez da cerâmica de cobertura quando aplicada sobre o metal. Apesar de apresentarem boa resistência mecânica, quando utilizados na região de dentes anteriores muitas vezes apresentam um halo acinzentado na região da margem cervical do dente. Isso pode se dar por um afinamento na espessura da gengiva livre marginal ou por perda óssea, que causam a transparência e visibilidade da borda da infraestrutura metálica. Implantes que possuem a região de transmucoso metálico exposto também podem apresentar falhas estéticas na região da gengival cervical²⁰.

Visando minimizar os problemas estéticos encontrados neste tipo de prótese, materiais cerâmicos livres de metais começaram a ser utilizados na clínica odontológica. O sistema mastigatório é extremamente complexo, diante disso, o material utilizado deve apresentar alta performance mecânica devido às forças mastigatórias, deve suportar forças cíclicas de tração e compressão causadas pela mastigação e mudanças bruscas de temperatura e pH. Além disso, o material deve ser inerte à presença de umidade como a do ambiente oral⁴.

Muitas cerâmicas comerciais são utilizadas na odontologia (TAB.4), dentre elas, a Y-TZP apresenta-se com os melhores resultados quanto à resistência à flexão e tenacidade a fratura apresentando estabilidade química e dimensional⁵⁸.

TABELA 4- Cerâmicas utilizadas na odontologia: valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura⁵⁸.

Sistema (fabricante)	Material de infraestrutura	Resistencia à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura K_{IC} (MPa/m^{1/2})
E-max (Ivoclar)	Dissilicato de Lítio	300-400	2,8-3,5
InCeram Alumina (Vita Zahnfabrik)	Alumina infiltrada com vidro	236-600	3,1-4,6
InCeram Zirconia (Vita Zahnfabrick)	Alumina infiltrada com vidro com 35% de zircônia parcialmente estabilizada por ítria	421-800	6,0-8,0
Procera AllCeram (Nobel Biocare)	Alumina densamente sinterizada	487-699	4,5-6,0
Cercon (Dentsply Ceramco)	Y-TZP	900-1200	9,0-10,0
DCS-Precident DC-Zirkon (Dentsply Austenal)	Y-TZP	900-1200	9,0-10,0
Lava (3M ESPE)	Y-TZP	900-1200	9,0-10,0

A coloração branco opaco da zircônia faz com que seja um material atrativo para ser utilizado com infraestrutura de próteses livres de metal em situações de dificuldade estética, prótese parcial fixa, pilares protéticos e restaurações implanto-suportadas⁵⁸, além de facilitar a avaliação durante controles radiográficos⁸.

Na área da implantodontia o uso de pilares protéticos em zircônia melhorou a estética, apresentando propriedades mecânicas e biológicas satisfatórias⁵⁹. Apesar de estudos clínicos, de até 3 anos, indicarem bom índice de sucesso clínico³⁴, avaliações clínicas em longo prazo devem ser realizadas para validar a confiabilidade da zircônia para utilização odontológica⁸. Estudos focados na adesão à cerâmica, nos procedimentos de cimentação, no envelhecimento hidrotérmico e desgaste de pilares de zircônia também devem ser realizados para melhor entendimento da aplicação da Y-TZP para comunidade odontológica.

A adaptação marginal de prótese fixas à base de zircônia é aceitável para a aplicação clínica. O grande problema frequentemente encontrado clinicamente é a delaminação da cerâmica de cobertura aplicada sobre a infraestrutura de Y-TZP. Apesar do mecanismo de adesão entre a cerâmica de

cobertura e a Y-TZP ainda ser objetivo de estudos, alternativas vêm sendo apresentadas para evitar o processo de delaminação. Dentre elas as coroas de zircônia monolíticas, possuindo alta translucidez ²⁰.

3.4.1 Resistência à fratura da Y-TZP submetida à fadiga

Pittayachawan et al. (2007) ⁶⁰ observaram a resistência à flexão e propriedades de fadiga de cerâmicas Y-TZP odontológica (Lava), as amostras de Y-TZP foram submetidas à fadiga com 500.000 ciclos a 37°C, 2 Hz, com carga de 50 a 80% da média de resistência à flexão (MPa). Foram encontrados os valores de resistência à flexão biaxial de aproximadamente 1100 MPa, dureza de 12,7GPa e Módulo de Weibull de 9-12,9. O limite de fadiga variou de 60-65% da média da resistência à flexão biaxial (600 N). O mesmo procedimento foi realizado por Pittayachawan et al. (2009) ⁶¹, a resistência média à flexão biaxial foi de 823,3 (+/- 114,7) MPa e Módulo de Weibull de 8,3. A resistência necessária para fratura em 63,2% dos espécimes foi de 871,2 MPa. A falha dos espécimes ocorreu em menores números de ciclos a uma força acima de 70% da média de resistência à flexão biaxial. Contudo, a Y-TZP em sua maioria é utilizada em um desenho geométrico muito mais complexo que um disco para flexão biaxial e por muitas vezes em sistemas onde outros tipos de cerâmicas são aplicadas em sua superfície. O sistema de infraestrutura de Y-TZP recoberta por dissilicato de lítio é muito utilizado na clínica odontológica. Tsalouchou et al., 2008, ⁶² submeteram coroas deste sistema à ciclagem mecânica (50.000 ciclos, carga entre 20 e 200 N, 1 Hz) até causar a falha. As imagens em MEV demonstraram falha coesiva dentro do material de cobertura e nenhuma fratura na infraestrutura de Y-TZP. Os autores recomendaram que estudos do método de processamento e acabamento das cerâmicas de cobertura em contato com o ambiente oral e sujeitas à degradação química e física deveriam ser realizados. A natureza e composição química da zircônia pode ter tido efeito sobre a transformação de fase da zircônia antes e depois da sinterização. Em contrapartida, a Y-TZP quando submetida à 12.000.000 de ciclos mecânicos em flexão biaxial apresentou perda significativa de resistência mecânica ⁶³.

3.5 Processo de envelhecimento na Y-TZP

O processo de envelhecimento da Y-TZP foi observado em superfície de cerâmicas mantidas em temperatura entre 100 °C e 500 °C^{26,52}. O grande problema encontrado na Y-TZP é a possibilidade da energia de ativação ser suficiente para iniciar a transformação de fase t-m quando em contato com a água em temperatura ambiente ou fluidos corpóreos²⁵. O processo de envelhecimento acelerado pelo aumento volumétrico do grão em aproximadamente 4% gera destacamento dos grãos criando superfície rugosa e microtrincas podendo levar à falha catastrófica do material (FIG.4)^{23,64}. Esse processo foi observado em meio aquoso e em temperaturas elevadas (200-300°C), condições estas muitas vezes empregadas em processos de esterilização de próteses ortopédicas, provocando desintegração da peça cerâmica^{13,15,38}.

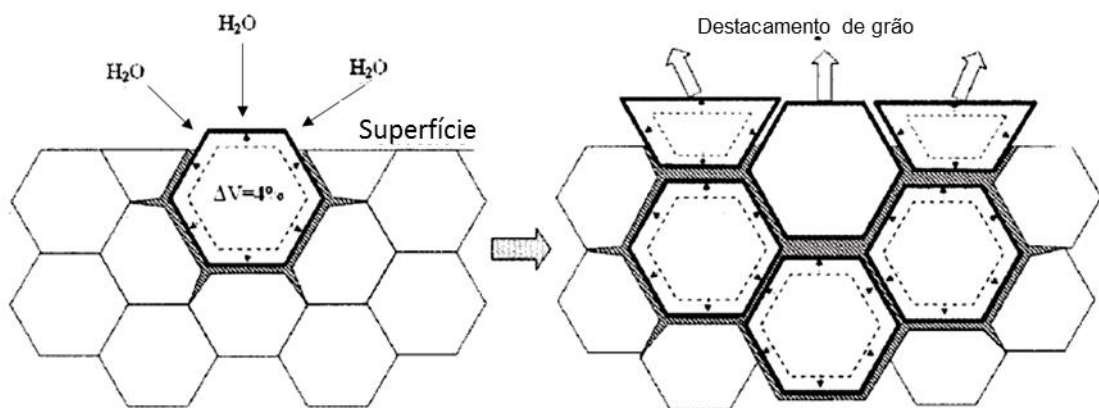


FIGURA 4- Esquema do mecanismo de envelhecimento pela ação do ambiente úmido⁶⁵.

É provável que o aumento da tensão interna associado com a penetração de água na infraestrutura seja ponto de gatilho para o início de transformação. Eventos em cascata ocorrem com a transformação propagando primeiro dentro do grão e depois invadindo a superfície pelo mecanismo de nucleação e crescimento (N-C) (FIG.5)²⁴.

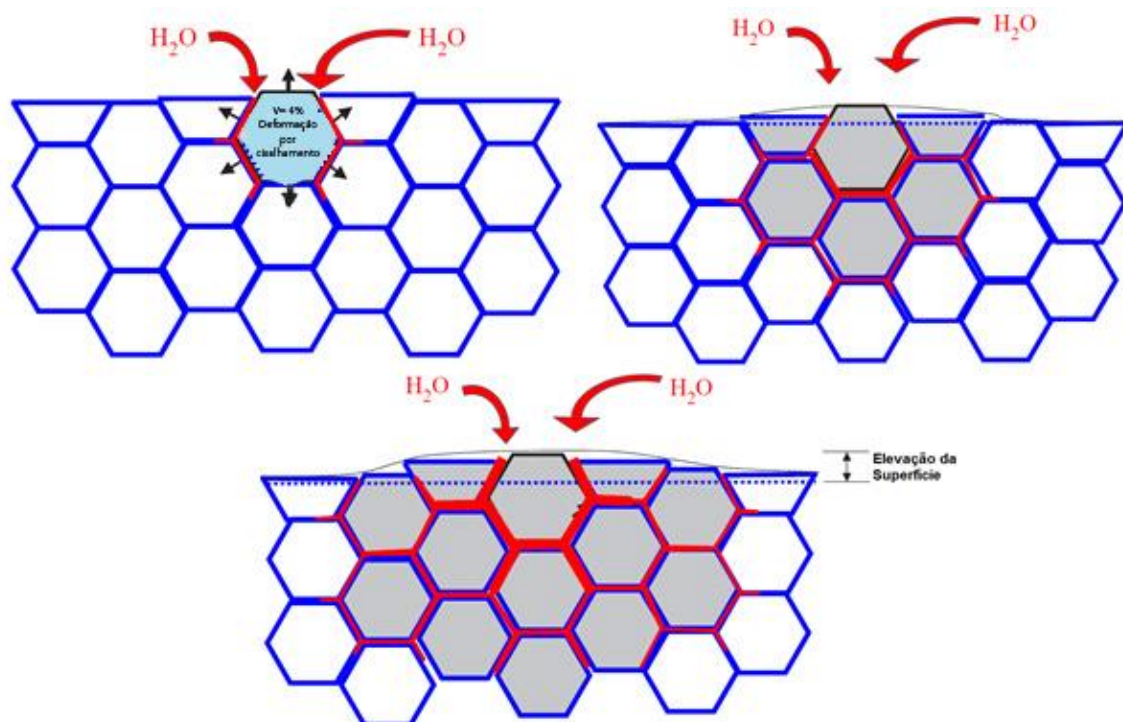


FIGURA 5- Esquema modificado do artigo de Chevalier et al. (2006)¹³ demonstrando a deformação dos grãos ocorrida pelo cisalhamento.

Falhas precoces de prótese de fêmur foram encontradas *in vivo* (37°C). O grande problema ocorrido foi a troca do procedimento de sinterização feito antes em fornos do tipo caixa para fornos do tipo túnel. Provavelmente o método de processamento levou à diferente microestrutura da Y-TZP. As falhas precoces podem ter acontecido devido à combinação de fatores como tensão residual, baixa densidade na infraestrutura, taxa de envelhecimento inesperada e defeitos na região de tensão máxima. As falhas ocorreram somente em 7 lotes, sendo um fato isolado no caso da utilização da Y-TZP em prótese de fêmur. Porém, a ocorrência *in vivo* gerou um impacto negativo para o emprego da Y-TZP na área biomédica³⁰. Lughì e Sergo (2010)³⁸ estudaram a degradação à baixa temperatura da zircônia em revisão crítica dos aspectos relevantes à odontologia. Os autores verificaram que os principais fatores que afetam o fenômeno de envelhecimento são o teor e o tipo de estabilizante, tensão residual e o tamanho de grãos.

Apesar do fenômeno de degradação à baixa temperatura ter sido relatado desde 1981 por Kobayashi⁶⁶, atualmente, o seu mecanismo ainda continuava em discussão. Piconi et al. (1998)⁶⁷, realizaram estudos *in vitro* com barras de Y-TZP envelhecidas com solução Ringer (solução salina) à 37 °C (500 - 8850 horas). Após o envelhecimento as amostras foram submetidas ao teste de

flexão de 4 pontos. Mesmo após um ano de envelhecimento não foi observada a diminuição da resistência das amostras (980 MPa), sendo que os resultados foram independentes do tempo de envelhecimento. Para comparar os resultados obtidos *in vitro* os autores implantaram cilindros de Y-TZP em músculos do quadríceps em um entalhe do fêmur de coelhos. Após 6 meses de envelhecimento foi possível observar pequena diferença quanto a rugosidade das amostras implantadas causadas pelo envelhecimento hidrotérmico.

Chevalier et al. (1999)²³ estudaram o envelhecimento da Y-TZP de aplicação biomédica realizado em água destilada em diferentes temperaturas de 70 °C a 100 °C (banhos termostatizados $\approx 2^\circ\text{C}$) e em vapor a 120°C e 130°C, a 2 bar. As amostras foram analisadas por DRX, antes e após o envelhecimento, para determinar o teor de fase monoclinica. A análise por DRX, após o envelhecimento, demonstrou que a quantidade de fase monoclinica aumentou de acordo com o tempo, por um processo de nucleação e crescimento, atingindo a estabilização da transformação de fase em aproximadamente 88%. Após 5 horas os pontos de nucleação inicial apresentaram pequeno aumento de tamanho de formato cônico, sugerindo que a transformação efetivamente ocorreu de um grão para os grãos vizinhos. Verificou-se que a propagação do início da transformação do grão até os grãos adjacentes foi relacionada com micro ou nanotrincas ao redor dos grãos transformados. A transformação procedeu da superfície para dentro da microestrutura do material. O mecanismo de nucleação e crescimento para transformação de fase monoclinica variou com o tempo em todas as temperaturas. A equação de Mehl–Avrami–Johnson (MAJ) foi utilizada para correlacionar a quantidade de fase monoclinica em função do tempo. Essa equação é utilizada para transformação isotérmica, que ocorre pelo processo de nucleação e crescimento, em função do tempo em ligas metálicas e metais. Por meio desta equação foi possível a predição da fração monoclinica na superfície envelhecida da cerâmica Y-TZP para um determinado tempo à baixa temperatura.

O envelhecimento da Y-TZP pode ter a influência não somente do tipo de processamento em que a cerâmica é submetida como no acabamento de superfície que é dado na amostra e tensão residual. Imagens obtidas em microscopia de força atômica (MFA) demonstraram que a transformação de fase após envelhecimento em autoclave à 140°C (3 bars) gera relevo de superfície em

riscos induzidos pelo polimento. A presença destes riscos é prejudicial à sensibilidade ao envelhecimento, agindo como agentes de nucleação e acelerando a degradação de superfície. Os grãos monoclinicos crescem ao longo dos riscos sendo a largura de transformação constante. O risco criado, tanto pela usinagem como pelo polimento, possui tensão homogênea ao seu redor. A sensibilidade ao envelhecimento é diretamente ligada ao tipo e quantidade de tensão residual. Procedimentos de polimento mais grosseiros produzem camada de tensão compressiva que é benéfica para a resistência ao envelhecimento. Já superfícies lisas contribuem para o processo de nucleação ao redor dos riscos devido ao dano plástico/elástico da tensão residual⁶⁸.

A utilização de cerâmicas de zircônia monolíticas na odontologia como alternativa para evitar o processo de delaminação das cerâmicas de cobertura ainda vêm sendo estudada ²⁰. Porém, é necessário estudar o processo de envelhecimento neste sistema. O aumento da translucidez pode ser consequência do aumento do tamanho dos grãos da zircônia. No processo de sinterização há a segregação da ítria para o contorno de grão tetragonal facilitando a transformação de fase t-m ⁶⁹. Se houver grande quantidade de fase cúbica neste sistema pode aumentar a quantidade de fase monoclinica quando exposta ao meio bucal. Além disso, a maior quantidade de fase cúbica tem impacto na transformação de fase t-m onde os grãos de fase cúbica incorporam ítria na rede aumentando o parâmetro de rede, o que deixa os grãos tetragonais menos estáveis e influencia diretamente no aumento de fase monoclinica do sistema ^{41,65}.

3.5.1 Processo de envelhecimento na Zircônia (Y-TZP) de aplicação odontológica

A avaliação da degradação hidrotérmica da Y-TZP (IPS e.max ZirCAD) foi realizada em autoclave (122 °C, 2 bars), cada grupo recebeu diferentes tipos de tratamento de superfície antes do envelhecimento como: usinagem pelo sistema CAD-CAM, jateamento com partículas de alumina, lixamento com discos diamantados de diferentes granulações. Foi observado que a superfície usinada com CAD-CAM, sem tratamento posterior, apresentou inicialmente maior resistência à degradação, mas com o aumento do tempo de tratamento em

autoclave houve aumento da taxa de degradação comparada às superfícies lixadas e jateadas. A degradação hidrotérmica acelerada é atribuída ao dano causado pela usinagem CAD-CAM e à ausência de tensões compressivas na superfície do material totalmente sinterizado³³.

Pensava-se que a Y-TZP poderia apresentar perda de resistência mecânica causada pela ação da degradação à baixa temperatura, ciclagem mecânica e térmica podendo influenciar o sucesso em longo prazo das restaurações dentárias. Contudo, a Y-TZP quando submetida a diferentes métodos de envelhecimento como ciclagem mecânica entre 1 à 5 milhões de ciclos, termociclagem, armazenagem em água (200 dias /36°C), autoclavagem (134 °C, 3 bars/ 8 horas) e armazenagem em água destilada (64 dias;80°C) e a combinação entre a ciclagem mecânica, térmica e armazenagem em água durante 200, não apresentou diferença nos valores de resistência à flexão biaxial³¹. O tipo de tratamento não teve significância estatística nos valores de resistência mecânica. Este fato pode ser explicado devido à zona de transformação não ter se estendido em profundidade dentro microestrutura do material. Apesar da Y-TZP demonstrar transformação de fase t-m em sua superfície após diferentes tratamentos hidrotérmicos, sua microestrutura não foi afetada. A diminuição da capacidade de suportar cargas de todas as restaurações cerâmicas observadas em estudos anteriores após a combinação de ciclagem mecânica, térmica e armazenagem em longo prazo em água à temperatura corporal pode não ser atribuída à degradação das infraestruturas cerâmicas, mas à fadiga tanto da cerâmica de cobertura, da interface infraestrutura-cobertura ou ambas³¹. Em contrapartida, com o aumento dos ciclos de ciclagem mecânica (12 milhões de ciclos) foi possível observar a diminuição da resistência mecânica em flexão biaxial quando comparado a discos submetidos à ciclagem térmica, termomecânica e envelhecimento em autoclave⁶³. O grupo envelhecido em autoclave apresentou maiores valores de fase monoclinica comparado ao grupo submetido à ciclagem mecânica. Contudo, a transformação de fase monoclinica causada pelo envelhecimento hidrotérmico não diminuiu a resistência mecânica da Y-TZP⁶³.

Amostras de Y-TZP odontológicas foram avaliadas quanto à dureza e módulo de Young antes e após o envelhecimento hidrotérmico (vapor d'água, 140°C, pressão atmosférica) durante 26, 96 e 168 horas. Foi observado a

estabilização da fase monoclinica em 96 horas com formação de placas martensíticas nos contornos dos grãos. Após o envelhecimento por 168 horas houve diminuição dos valores de módulo de Young (163 GPa) e dureza (12,5 GPa) comparado ao grupo controle (237 GPa, 18,8GPa respectivamente), correspondendo à redução de até 30% do módulo de Young e dureza. Houve forte correlação entre o aumento de fase monoclinica e declínio das propriedades mecânicas. A causa mais provável para este fato é o surgimento de microtrincas com a formação de fase monoclinica²⁸.

Em geral os estudos sobre a relação quantidade de fase monoclinica / perda de resistência mecânica da Y-TZP ainda são inconclusivos. Apesar de alguns estudos demonstrarem perda das propriedades mecânicas ²⁸, em contrapartida, Borchers et al. (2010), não observou deterioração, mas a melhora das propriedades mecânicas ³¹. Entretanto, em alguns trabalhos a porcentagem de fase monoclinica superficial não alterou a resistência da cerâmica Y-TZP, contudo, o fator crítico foi observado na Y-TZP submetida à fadiga mecânica acarretando em perda da resistência⁶³. Além disso, é necessário o estudo detalhado da associação de porcentagem de fase monoclinica transformada em amostras submetidas à fadiga, nas propriedades mecânicas da Y-TZP. As amostras submetidas ao jateamento que apresentaram maiores valores de resistência à flexão biaxial⁷⁰ podem apresentar perda de resistência mecânica quando submetidos à fadiga associada ao contato direto com fluídos orais. Por isso, é essencial o estudo da influência de cada fator isolado e sua relação com a transformação de fase t-m nas propriedades de resistência mecânica da Y-TZP.

3.6 Zircônia monolítica

A utilização da Y-TZP na odontologia aumentou devido à sua alta resistência mecânica. Normalmente a Y-TZP é utilizada como infraestrutura em coroas fixas unitárias ou com múltiplos elementos, sendo recoberta com uma cerâmica de cobertura. Entretanto, problemas de adesão entre a infraestrutura e a cerâmica de cobertura, provocam a delaminação da cerâmica de cobertura, ou falhas coesivas da própria cerâmica de cobertura promovem o lascamento desta^{35,71}. Assim, a busca por materiais que reduzem o risco de delaminação ou

lascamento levou a produção da Y-TZP monolítica^{32,72-74}, cerâmica esta que apresentou menor taxa de desgaste no esmalte comparado com as cerâmicas de cobertura e com esmaltes antagonistas⁷⁵⁻⁷⁸. Porém, poucos estudos foram realizados quanto à sua estabilidade ao envelhecimento hidrotérmico. Usualmente a cerâmica Y-TZP monolítica tem sua superfície glazeada³². O esmalte do dente antagonista desgasta o *glaze* em aproximadamente 6 meses⁷⁹. Cattani-Lorente et al. (2016)³², estudaram o comportamento de envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP monolítica e a sua influência nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade. Os autores concluíram que a Y-TZP monolítica é susceptível à degradação a baixa temperatura, apresentando decréscimo nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade.

3.7 Métodos de quantificação de fase cristalina e caracterização das amostras Y-TZP submetidas ao envelhecimento

Para a análise de amostras de Y-TZP submetidas ao envelhecimento inúmeras técnicas podem ser utilizadas como difração de raios X (DRX), Raman dentre outras. Deville et al (2005)²⁴ envelheceu as amostras de Y-TZP a 134°C, 2 bars. Para análise quantitativa de transformação de fase foi utilizada a técnica de DRX em 2 θ de 27° a 33° graus e a quantidade de fase monoclinica encontrada foi calculada de acordo com o método de Garvie e Nicholson. A propagação da transformação de fase t-m da superfície para a infraestrutura da cerâmica foi seguida por MEV em um corte transversal e a caracterização superficial foi realizada com interferometria optica (IO) e MFA. Os autores verificaram que a taxa de transformação de fase monoclinica cresceu progressivamente até atingir patamar após 12 horas de envelhecimento a 134°C. Micrografias demonstraram que a profundidade de penetração da transformação foi de 4 μ m após 11 horas e 11 μ m após 16 horas a 134 °C. Tanto o MEV quanto o MFA permitiram observações locais da propagação de degradação, respectivamente, em volume e na superfície. Todas as técnicas apresentaram limitações. Assim, faz-se necessária a associação das técnicas para compreender melhor o processo de envelhecimento.

3.7.1 Análise quantitativa da porcentagem de fase cristalina

A técnica mais utilizada para estudar os processos de transformação de fase é a difração de raios X que permite a identificação de fase cristalina formada. Esta análise é preconizada pela ISO 13356. Porém, há algumas limitações quanto à técnica, como por exemplo, pequenas quantidades de fase monoclinica resultantes da transformação de fase inicial dificilmente são identificadas com a precisão, pois a relação intensidade e taxa de ruído são semelhantes. A identificação de fases cristalinas pode também ser avaliadas por espectroscopia Raman. Os métodos térmicos como análise térmica diferencial (DTA), calorimetria diferencial de varredura (DSC), dilatométrica térmica, podem prover evidências da temperatura de transformação t-m, mas são limitados somente à transformação no momento de ocorrência do experimento não servindo para estudos de envelhecimento³⁸.

Deville et al (2005)²⁴ relatam a dificuldade de identificação da fase monoclinica em quantidades inferiores a 5%. Além disso, a difração de raios X é uma análise superficial atingindo de 5 à 10 μ m em profundidade dependendo do material²⁴. Essa limitação da técnica pode levar a uma interpretação errada da quantidade de fase transformada. Quando a camada transformada é mais profunda que a profundidade de penetração dos raios X, o envelhecimento pode não ser acompanhado por esta técnica³⁰. Porém, é possível melhorar a qualidade da avaliação em pequenos tempos de envelhecimento utilizando ângulo de incidência rasante de um a cinco graus (2θ), fazendo com que a profundidade de penetração seja menor, de 5 μ m à 30 $^\circ$ para 0,3 μ m à 1 $^\circ$, radiação CuK α . Utilizando o ângulo rasante pode-se aumentar a taxa de sinal da superfície, aumentando aparentemente a quantidade de fase monoclinica, pois, a profundidade de análise é menor. Variando-se este parâmetro é possível acessar o perfil de profundidade da concentração de fase monoclinica³⁰.

Como vantagens a análise de difração de raios X é um método não destrutivo, podendo ser utilizada como primeiro passo para investigar a sensibilidade ao envelhecimento em qualquer tipo de zircônia. Além disso, a técnica é rápida permitindo a análise em áreas relativamente maiores³⁰.

Em termos de quantificação da porcentagem de fase monoclinica uma das contribuições mais relevantes para determinar o teor de fase monoclinica foi

dado por Garvie e Nicholson em 1972³⁹. Para isso é necessário o escaneamento entre 25° à 30° (2θ). A área integrada abaixo de cada pico é utilizada para o cálculo da porcentagem de fase monoclinica (equação 1):

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

Onde:

X_m= Fração de fase monoclinica

I_{m(-111)} 30° Intensidade do pico da fase monoclinica da zircônia

I_{m(111)} 28° Intensidade do pico da fase monoclinica da zircônia

I_{t(101)} 31,2° Intensidade do pico da fase tetragonal da zircônia

A partir dos dados obtidos por Garvie e Nicholson, Toraya et al (1984)⁸⁰ calcularam a concentração volumétrica da fração monoclinica (F_M)(equação 2):

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

Porém, muitas vezes a equação de Garvie e Nicholson é interpretada de maneira errônea. É utilizado a altura da intensidade dos picos e não a área integrada abaixo destes picos, podendo superestimar os valores de fração monoclinica em 10%⁴¹. Além disso, Chevalier et al (2007)³⁰ descrevem que a característica de transformação de fase t-m é martensítica por cisalhamento entre os planos tetragonal (101) para o plano monoclinico ($\bar{1}11$) gerando orientação preferencial entre estes planos. Quando a análise para quantificação é realizada utilizando somente estes planos, os valores de quantidade de fase monoclinica são superestimados em 20% comparado com o cálculo por altura de intensidade e 10% comparado com o cálculo da área integrada abaixo dos picos ambos calculados por Garvie e Nicholson. Para corrigir este fato é necessária a varredura mais extensa por análise por difração (20° a 80°) e o cálculo das áreas integradas de todos os picos. Utilizando o método do refinamento de Rietveld é possível integrar

a área abaixo de cada pico para o cálculo da porcentagem de cada fase. Além disso, é possível incluir a fase cúbica existente nesse sistema ⁴¹. O método de Rietveld permite a correção de parâmetros como deslocamento dos difratogramas em função da posição da amostra no equipamento, alargamento do pico, sobreposição de picos, orientação preferencial, altura de pico, além de detectar mudanças no parâmetro de rede de cada fase^{40,41}.

A concentração de fase monoclinica formada é utilizada na equação de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ) (equação 3 e 4) para o cálculo da relação entre o tempo de envelhecimento e a quantidade de fase monoclinica em saturações de 100% de fase monoclinica ⁸¹.

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

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

Onde:

X_m	Fração monoclinica
b	Taxa de Nucleação e crescimento
n	Característica espacial do processo de cristalização
t	Tempo (h)

Para valores abaixo de 100% de saturação a equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK) pode ser utilizada (equação 5)²⁴:

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

Onde:

V_{m0}	Quantidade de fase monoclinica inicial (%)
V_{mf}	Saturação da fase monoclinica (%)
b	Parâmetro dependente da taxa de nucleação e velocidade de crescimento nos núcleos monoclinicos
n	Exponente de Avrami- tipo de crescimento espacial do grão

Por meio do modelo proposto por Avrami é possível calcular a energia de ativação utilizando o parâmetro b calculado pela equação 5²³.

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

b	Constante de velocidade (%/h)
b_0	Fator pré-exponencial
Ea	Energia de ativação (kJ/mol)
R	Constante dos gases (J/mol.K)
T	Temperatura (K)

A energia de ativação é uma barreira de energia que os reagentes precisam superar para poder reagir⁸². No caso da Y-TZP, a energia de ativação é a energia necessária para o início da transformação de fase de tetragonal para monoclínica.

A energia de ativação determinada para a Y-TZP biomédica foi de 106 kJ/mol para energia de ativação do processo de envelhecimento²³. De acordo com o experimentos de Chevalier et al. (1999)²³ e Deville et al. (2005)²⁴ este valor de energia de ativação prevê que quando um corpo de prova de Y-TZP é submetido ao envelhecimento acelerado a 134°C durante uma hora, teoricamente, a transformação de fase t-m teria o mesmo efeito de um corpo de prova de Y-TZP exposto de 3 a 4 anos em ambiente, *in vivo* à 37°C. Porém, Chevalier et al. (1999)²³ sugere em sua conclusão que o comportamento da Y-TZP varia de acordo com a sua microestrutura (tamanho de grão, quantidade de ítria, densidade dentre outras). Por isso os parâmetros de degradação a baixa temperatura devem ser determinados especificamente para cada cerâmica Y-TZP.

3.7.2 Modelo cinético linear

A maioria dos estudos consideram que a cinética de envelhecimento hidrotérmico é uma evolução sigmoideal da transformação de fase monoclínica superficial em função do tempo, utilizando medidas obtidas por DRX e ajustadas pelo modelo MAJ como previamente mencionado^{23,28,81,83-85}. Baseado neste modelo a energia de ativação calculada foi de 106kJ/mol²⁴. Porém, alguns trabalhos sugerem que o comportamento da cinética de transformação de fase segue um

modelo linear, onde a camada da fase transformada cresce de maneira continua da superfície para a infraestrutura⁴²⁻⁴⁴.

Chevalier et al. (2011)⁴³, observaram o crescimento linear da camada de transformada em uma Y-TZP porosa submetida ao envelhecimento hidrotérmico. As amostras foram cortadas transversalmente, polidas e analisadas por MEV. Também foi realizada a análise por DRX para a quantificação da porcentagem de fase monoclinica transformada (calculada pela equação de Garvie e Nicholson modificada por Toraya), verificando o comportamento sigmoidal de transformação de fase. Entretanto, Keuper et al. (2013)⁴², discutem a influência da penetração do feixe de raios X nos resultados de porcentagem de fase transformada. Para isso, os autores analisaram amostras cortadas na secção transversal de Y-TZP envelhecidas a 134°C, utilizando os métodos de análises de feixe de íon focalizado (FIB/MEV), MEV, μ -Raman e DRX. Foi verificado que apesar da estabilização da porcentagem de fase monoclinica observada pela análise de DRX, a frente de transformação de fase continua a crescer acima do limite de penetração do DRX. Zhang et al. (2015)⁴⁴, comparou o comportamento de envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP com o uso das técnicas de DRX e μ -Raman. Através dos dados obtidos os autores verificaram resultados diferentes dependendo da técnica de análise. Os resultados de DRX demonstraram o comportamento sigmoidal de transformação de fase t-m. Entretanto, pela técnica de análise μ -Raman o comportamento observado de transformação de fase t-m da Y-TZP foi linear.

3.7.3 Análise topográfica após o envelhecimento

Lughi e Sergo (2010)³⁸ afirmam que métodos de avaliação da topografia de superfície (Interferometria Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura e Microscopia de Força Atômica) permitem avaliar alterações na superfície decorrentes da transformação t-m (superfícies planas apresentando elevações, por exemplo). Se a mesma amostra é observada antes e depois do envelhecimento, esta pode fornecer evidência indireta de envelhecimento, mas não pode ser utilizada para análise quantitativa do material de infraestrutura.

Tanto a interferometria óptica quanto a microscopia por força atômica apresentam-se mais sensíveis aos estados precoces de envelhecimento, oferecendo a visualização topográfica da superfície. Chevalier et al. (2007)³⁰ afirmam que a microscopia por força atômica oferece melhor resolução espacial em 3 direções (podendo chegar à resolução atômica). Porém, somente pequenas áreas (normalmente 50 x 50 μm^2) podem ser observadas, fazendo com que esta técnica seja mais qualitativa e não apropriada para análise estatística. É uma técnica não destrutiva e providencia mapas em relevo, nas quais a fração monoclinica pode ser determinada pela projeção dada na superfície da fase tetragonal. Os autores concluem que a MFA permite determinar a geometria e repartição da zona transformada e é útil para a compreensão dos primeiros estágios de transformação. Com a resolução permitida pela MFA, esta técnica torna-se uma ferramenta para detecção e caracterização dos primeiros instantes de transformação (t-m).

Deville et al. (2005)²⁴ verificam cortes transversais em MEV para seguir a propagação de transformação dentro do interior da Y-TZP. Os autores observaram pelos resultados de DRX a estagnação da cinética de envelhecimento após 12 horas de envelhecimento em autoclave a 134°C. Entretanto, a análise em MEV demonstrou que a transformação continuou se propagando no interior da microestrutura do material. Portanto, essa estagnação aparente foi relacionada com a limitação de análise pelo fato da análise de DRX ser limitada à superfície da amostra. A análise por MEV permitiu o acompanhamento da propagação da transformação na distância necessária abaixo da superfície. Essa técnica foi destrutiva, que é a sua maior desvantagem, o próprio corte das amostras pode levar à transformação de fase t-m. Os autores colocam que, tanto o DRX como MEV, são métodos tradicionalmente utilizados para seguir quantitativamente a transformação, apesar da baixa resolução das imagens de MEV, particularmente durante os primeiros estágios de transformação.

3.7.4 Análise por tomografia por coerência óptica (OCT)

A Tomografia por Coerência Óptica (OCT- Optical Coherence Tomography) é uma técnica tomográfica de alta resolução baseada em

interferometria de baixa coerência, desenvolvida em 1991 por Huang et al.⁸⁶. Normalmente, o OCT tem sua montagem baseada em um interferômetro de Michelson, como demonstrado na FIGURA 6⁸⁷.

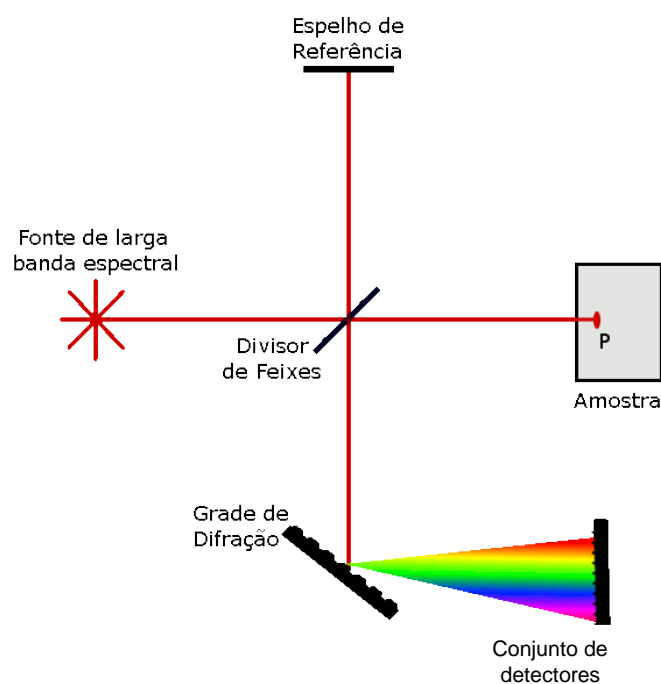


FIGURA 6 - Diagrama simples de um arranjo óptico de OCT, adaptado de De Pretto(2015)⁸⁷.

De maneira geral, uma fonte de luz é direcionada a um elemento óptico que divide o feixe em duas partes, uma direcionada a um ponto P na amostra e a outra a um espelho de referência. Esta parte direcionada ao espelho é, nele, refletida e retorna ao divisor de feixes. Na amostra, uma fração do feixe é refletida pela superfície, enquanto outra penetra em seu interior, sendo submetida a espalhamentos e absorções. Parte destes espalhamentos retornam ao divisor de feixes (chamados de retroespalhamentos). Com isso, a luz refletida pelo espelho é recombina com a luz refletida e retroespalhada pela amostra, produzindo um padrão de interferência. Tal padrão apresenta modulações de frequência em sua intensidade, relacionadas às profundidades em que ocorreram retroespalhamentos no interior da amostra. A decomposição do feixe recombina em suas diversas componentes espectrais, realizada por uma grade de difração, permite a análise dessas modulações de intensidade, registradas por um conjunto de detectores. Por

meio desta análise, é possível determinar as profundidades em que ocorre espalhamentos dentro da amostra, abaixo do ponto P. Ao repetir este procedimento para diferentes pontos, monta-se um mapa de estruturas internas à amostra, com base nos espalhamentos. Este mapa é um corte transversal da amostra, e são as imagens típicas de um sistema OCT, como exemplificado na Figura 7, que apresenta uma tomografia da palma de uma mão, obtida por OCT^{87,88}.

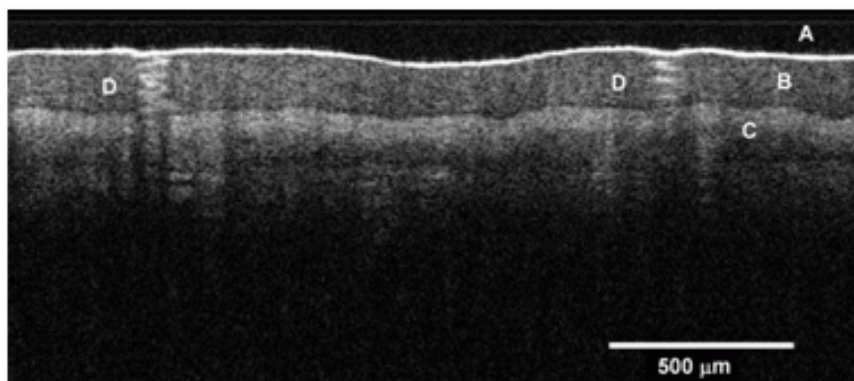


FIGURA 7 - Imagem de OCT da palma da mão, referente às estruturas da pele, como o estrato córneo (A), a epiderme (B) e derme (C), além de glândulas sudoríparas (D)⁸⁸.

A alta resolução da imagem pela técnica de OCT, permite a distinção de diversas camadas da pele, a partir da intensidade do sinal (cor do pixel). Estruturas distintas no interior das amostras geram diferentes espalhamentos, que são percebidos como variações da intensidade. As imagens podem, portanto, ser adquiridas sem contato, de maneira não invasiva, sem utilizar radiação ionizante e em tempo real⁸⁸.

O OCT preenche uma lacuna existente na relação resolução/profundidade de penetração para técnicas de análises similares, como microscopia confocal e ultrassom de alta frequência. A resolução típica de um sistema comercial é de menos de 10 micrômetros, com uma capacidade de penetração de 1 - 3 mm em tecidos moles, empregando comprimentos de onda da região do infravermelho próximo (750 - 1400 nm).

Dentre as suas diversas aplicações o OCT tem sido utilizado na odontologia em testes de microinfiltração e análise de trincas e microtrincas superficiais em materiais restauradores^{89,90}. Espera-se que a técnica de OCT pode

ser uma ferramenta útil para análise do envelhecimento hidrotérmico das cerâmicas de Y-TZP.

A literatura é controversa em relação ao comportamento do envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP e sua influência nas propriedades mecânicas. Além disso, o mecanismo de transformação de fase t-m deve ser estudado mais profundamente. Poucas pesquisas de envelhecimento hidrotérmico foram realizadas com a cerâmica Y-TZP monolítica para uso odontológico. Assim, é necessário o estudo do efeito do envelhecimento hidrotérmico em cerâmicas Y-TZP odontológico, o seu mecanismo e sua influência nas propriedades mecânicas.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

A visão geral da metodologia adotada neste estudo é apresentada no fluxograma da FIG.8.

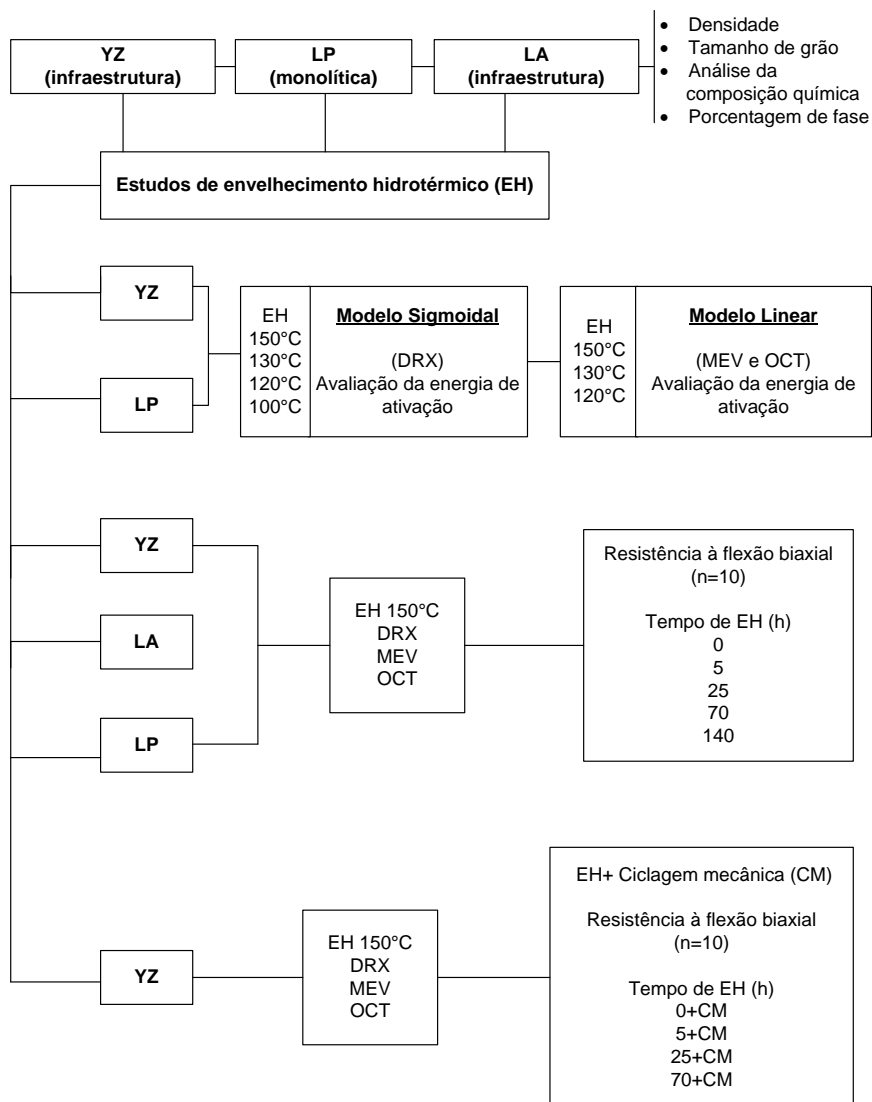


FIGURA 8 - Fluxograma dos estudos de degradação a baixa temperatura dos 3 materiais comerciais de Y-TZP avaliados neste trabalho.

4.1 Materiais empregados

Na TAB.5 são apresentadas as cerâmicas de Y-TZP de procedência comercial avaliadas neste estudo. A YZ foi selecionada por ser uma cerâmica utilizada como cerâmica de infraestrutura, o seu comportamento cinético frente ao envelhecimento hidrotérmico e resistência mecânica foi comparado com uma cerâmica de aplicação monolítica. Os estudos realizados para a cerâmica LAVA, utilizada como infraestrutura, foram somente realizados no intuito de comparar o seu comportamento frente ao envelhecimento hidrotérmico com as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica.

TABELA 5- Materiais utilizados neste estudo.

Cerâmicas	Aplicação	Nomenclatura	Fabricante
Vita In-ceram YZ	Infraestrutura	YZ de infraestrutura	VITA, Zahnfabrik, Alemanha
Lava Plus	Coroas monolíticas	LP monolítica	3M ESPE, Estados Unidos
Lava	Infraestrutura	LA de infraestrutura	3M ESPE, Estados Unidos

4.2 Preparo das Amostras

Blocos de Y-TZP pré sinterizados (YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura) foram arredondados e cortados discos de dimensões de 15 mm de diâmetro por 2 mm de espessura. As amostras foram regularizadas com lixas d'água de granulação 400 e 600, e receberam acabamento, de forma sequencial, com lixas d'água de granulação 1200, 2400 e 3000 (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil).

Os grupos YZ de infraestrutura e LA de infraestrutura foram sinterizados em forno tipo caixa (Lindberg, Blue M) a 1530°C por 2 horas de acordo com o recomendado pelo fabricante. A cerâmica LP monolítica foi sinterizada na temperatura de 1450°C por duas horas de acordo com o fabricante.

Neste presente estudo as amostras foram polidas na fase pré-sinterizada com lixas d'água de granulação de 500-5000 e após a sinterização não foi realizado nenhum procedimento de polimento para observar-se somente o efeito do EH. Este procedimento deve-se ao fato de que a degradação a baixa temperatura da Y-TZP está correlacionada com o tipo de estresse residual na superfície (compressivo ou de tração). Uma superfície rugosa leva a estresses compressivos benéficos para a resistência ao envelhecimento, enquanto procedimentos de polimento fino produzem transformação nucleada preferencial ao redor dos riscos devido aos estresses residuais de tração⁶⁸.

4.3 Caracterização das cerâmicas sinterizadas

A caracterização das cerâmicas sinterizadas foi realizada por meio de medidas de densidade aparente (método de Arquimedes), análises de difração de raios X (DRX) (Rigaku, Multiflex). A análise semiquantitativa da composição química de cada cerâmica foi realizada pela técnica de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (RX-3000, Rigaku).

Uma amostra de cada cerâmica foi cortada na secção transversal e polida com pastas diamantadas de polimento, granulação 15, 9, 6, 3 e 1 μ m (Mercapol, Presi, França). Após o polimento as cerâmicas foram submetidas ao tratamento térmico a 1200°C durante 1 hora em forno de micro-ondas (INIT, Fe-1700 de 1,4 kw, 2,45 GHz, susceptor SiC). A superfície polida foi analisada em microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (SEM-FEG) (modelo JSM-6701F, Jeol). Dez micrografias foram obtidas por cerâmica para a quantificação do tamanho médio de grão pela distância média entre pares de retas paralelas tangentes ao contorno projetado da partícula (diâmetro de Feret)⁹¹, utilizando o programa Image J 1.45S (National Institute of Health, EUA). Foi realizada a média e desvio padrão do total do tamanho de grãos de cada cerâmica, excluindo-se os grãos situados na região de bordas da micrografia.

4.4 Estudos de envelhecimento

Os estudos de envelhecimento das cerâmicas Y-TZP foram realizados por meio hidrotérmico e/ou ciclagem mecânica conforme descrito nas Figuras 9, 10 e 11).

O estudo da cinética do envelhecimento hidrotérmico foi realizado para os grupos: YZ de infraestrutura e LP monolítica de acordo com o fluxograma apresentado na Figura.9. Para efeito de comparação do grupo YZ de infraestrutura a cerâmica LA de infraestrutura foi submetida ao envelhecimento hidrotérmico somente a 150°C.

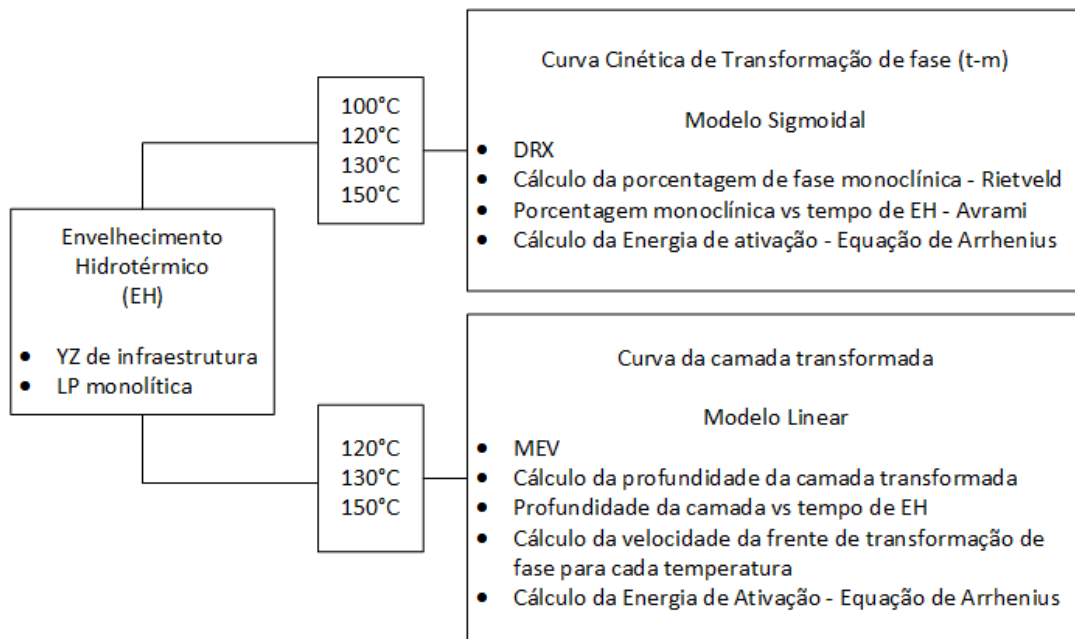


FIGURA 9 – Fluxograma do estudo do mecanismo de degradação a baixa temperatura a YZ de infraestrutura e LP monolítica.

O estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial da YZ de infraestrutura está descrito na Figura 10. Foi realizada a associação do envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica para a YZ de infraestrutura (FIG.10).

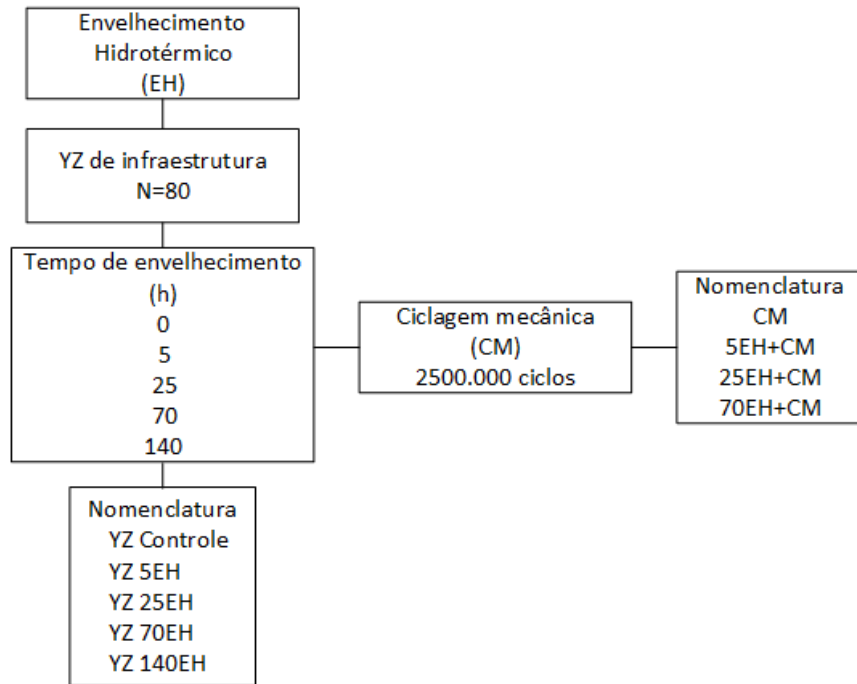


FIGURA 10- Fluxograma do estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial do grupo YZ de infraestrutura. Os números em frente das siglas significam o tempo de envelhecimento (h) em reator hidrotérmico (EH) a 150°C.

Tendo como parâmetro os resultados obtidos para o grupo YZ de infraestrutura foi realizado o estudo influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial para as cerâmicas LP monolítica e LA de infraestrutura (FIG.11).

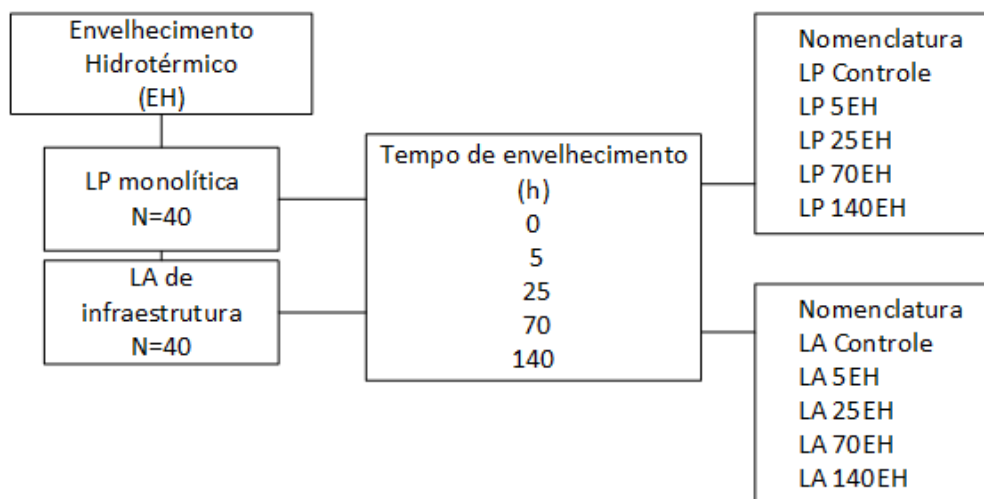


FIGURA 11.- Fluxograma do estudo da influência do envelhecimento hidrotérmico na resistência à flexão biaxial dos grupos LP monolítico e LA de infraestrutura estudados. Os números em frente das siglas significam o tempo de envelhecimento (h) em reator hidrotérmico (EH) a 150°C.

4.5 Caracterização microestrutural das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico pressurizado (EH)

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação da curva cinética de envelhecimento das amostras YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura. O ensaio de envelhecimento foi realizado em reator hidrotérmico pressurizado (Parr Instrument, modelo 4566 MiniReactor, Illinois, EUA) em água deionizada a 150° C para a LA de infraestrutura e 100°C, 120°C, 130°C e 150°C para os grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica. Quatro amostras foram retiradas de forma progressiva de acordo com o tempo de envelhecimento hidrotérmico até observar-se a estabilização da formação de fase monoclinica.

A norma ISO 13356:2008⁹² para implantes de Y-TZP preconiza o teste de envelhecimento hidrotérmico em autoclave (vapor d'água) a 134°C durante 5 horas baseado nos resultados obtidos por Deville et al.,2005²⁴. Porém, a Y-TZP de infraestrutura odontológica fica em contato íntimo com a saliva, como no caso de conectores e área de transmucoso de pilares de implante, nesse presente estudo utilizou-se o reator hidrotérmico pressurizado para permitir a amostra estar em contato com a água destilada em ebulição durante todo o processo de envelhecimento^{41,93}. Lucas et al. (2015)⁹⁴ observaram que as amostras de Y-TZP, imersas em água, aquecidas a atmosfera ambiente em 100°C por 3,5 dias apresentaram resultados estatisticamente semelhantes ao envelhecimento em autoclave por 5 horas (134°C,2 bars). Os autores observaram a transformação de fase t-m é acelerada com o aumento da temperatura.

4.5.1 Análise microestrutural por DRX – modelo sigmoidal

A determinação da porcentagem da transformação de fase da zircônia (tetragonal para monoclinica) induzida pelo envelhecimento térmico *in vitro* foi realizada por difratometria de raios X (Modelo X'pert Powder, PANalytical,.Holanda) , Cu-K α , $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$, 45 kV e 40 mA, 2 θ , 20° e 80°, passo angular de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos, para os grupos YZ de infraestrutura e LP

monolítica envelhecidos a 100°C, 120°C, 130°C e 150°C, e para o grupo LA de infraestrutura envelhecida a 150°C.

A quantificação da fração da zircônia tetragonal, monoclinica e cúbica das amostras foi realizada pelo método de Rietveld utilizando-se o programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra)⁴⁰. Este método é baseado na construção de um padrão de difração calculado, de acordo com um modelo estrutural, pela introdução direta dos dados cristalográficos, e é ajustado ao padrão observado experimentalmente, pelo método dos mínimos quadrados. A avaliação do progresso do refinamento e a concordância entre o perfil observado e o calculado é feita pela estimativa dos resíduos e dos indicadores de qualidade do ajuste. O índice de qualidade de refinamento, S^2 (GOF – Indicador da qualidade do ajuste - *goodness of fit indicator*), é calculado pelo quociente dos resíduos obtidos a partir das diferenças das intensidades calculadas e observadas. O resíduo R_{WP} considera o erro, associado a cada valor da intensidade, uma função do número de contagens, enquanto R_{EXP} é o erro esperado derivado do erro estatístico associado às intensidades medidas.

O cálculo da relação entre o tempo de envelhecimento e a quantidade de fase monoclinica foi realizado pela equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK)^{95,96} (equação 5)²⁴ para as temperaturas de 100°C, 120°C, 130°C e 150°C dos grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica e 150°C para a LA de infraestrutura.

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

Onde:

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

O logaritmo na base e do parâmetro $b - (\ln(b))$, obtido pela equação JMAK (equação 5) em cada temperatura, foi utilizado em função da temperatura ($1000/T$ em Kelvin), para calcular a constante de velocidade.

A constante de velocidade foi utilizada para o cálculo da energia de ativação das cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica (modelo sigmoidal), de acordo com o modelo proposto por Avrami (equação 6)²³.

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-Ea}{RT}\right) \quad (6)$$

Onde:

b	Constante de velocidade
b_0	Fator pré-exponencial
Ea	Energia de ativação
R	Constante dos gases
T	Temperatura (K)

Os dados da constante de velocidade foram utilizados para extrapolar a velocidade de transformação de fase para temperatura corporal a 37°C.

A profundidade máxima de penetração do feixe de raios X foi calculada com base na densidade das fases tetragonal, monoclinica e cúbica pelas equações 7 e 8⁹⁷.

$$K_x = \left(1 - e^{\frac{-2\mu x}{\sin \theta}}\right) \quad (7)$$

$$x = \frac{K_x \sin \theta}{2\mu} \quad (8)$$

Onde:

X	Profundidade de penetração do raio X (cm)
K_x	Intensidade total difratada (95%)
μ	Coeficiente de absorção linear
θ	Ângulo incidente e ângulo refratado

4.5.2 Análise topográfica

Uma amostra por tempo de envelhecimento a 150°C do grupo YZ de infraestrutura foi analisada por MEV (Philips XL30, EUA) para observar a topografia após o EH. Além disso, foi realizada a análise por microscopia de força atômica (Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, LAS-INPE), no modo contato, com ponta de nitreto de silício, área de 10µm x 10µm.

4.5.3 Análise microestrutural por DRX- Modelo linear

A comprovação do efeito sigmoidal resultante da porcentagem de fase monoclinica transformada em função da temperatura foi realizada por meio da análise de DRX, fixando-se o ângulo de incidência em 2°, 3°, 5°, 7° e 12° para as amostras de YZ de infraestrutura envelhecidas hidrotêrmicamente a 130°C durante 20, 30, 40 e 84 horas. A profundidade máxima de penetração do feixe de raios X foi calculada para cada ângulo de incidência pelas fórmulas 9 e 10⁹⁷.

$$K_x = e^{-\mu x \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin \beta} \right)} \quad (9)$$

$$x = \frac{K_x}{\mu \left(\frac{1}{\sin \gamma} + \frac{1}{\sin (2\theta - \gamma)} \right)} \quad (10)$$

Onde:

X – Profundidade máxima de penetração do raio X (cm)

K_x – Intensidade total difratada (95%)

μ – Coeficiente de absorção linear

γ – Ângulo incidente

β – Angulo refratado

2θ = γ+β

4.5.4 Análise da camada transformada por MEV - Modelo Linear

O estudo da linearidade da transformação de fase foi realizado por microscopia eletrônica de varredura. Uma amostra de cada tempo de EH dos grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica envelhecidos a 120°C, 130°C e 150°C e do grupo LA de infraestrutura envelhecido a 150°C, foi cortada e polida com pastas de polimento 15, 9, 6, 3 e 1 μm . Após o polimento foi realizada a análise em MEV (TM 3000, Hitachi), feixe retroespalhado, para observar a profundidade de envelhecimento. Foram obtidas 5 imagens da secção transversal de cada amostra envelhecida, sendo realizada a medida da profundidade da camada transformada em 3 pontos por micrografia utilizando o software Image J (EUA). Foi calculada a média e desvio padrão das profundidades obtidas.

O gráfico obtido de profundidade da camada transformada em relação ao tempo de envelhecimento foi utilizado para calcular a velocidade da frente de transformação de fase para cada temperatura ($\mu\text{m}/\text{h}$). Por meio do coeficiente angular - $\ln(s)$, referente a velocidade de propagação da frente de envelhecimento em cada temperatura estudada, em função da temperatura ($1000/T$) (K) foi calculada a constante de velocidade para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica e posterior energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius (equação 6). Os dados de velocidade de propagação da camada transformada foram transpostos para temperatura corporal (37°C).

4.5.5 Análise da camada transformada por OCT - Modelo Linear

O modelo linear da camada transformada foi verificado pela técnica de tomografia por coerência óptica (OCT). Quatro amostras de cada tempo dos grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica envelhecidas a 120°C, 130°C e 150°C e do grupo LA de infraestrutura envelhecido a 150°C foram submetidas à análise por tomografia de coerência óptica (OCP930SR, Thorlabs Inc.) com comprimento de onda central de 930 nm, banda espectral (FWHM) de 100 nm, resolução nominal de 6 μm (lateral e axial) no ar, resolução digital declarada de 3,09 μm (axial).

Durante as aquisições das imagens, as amostras foram posicionadas de tal maneira que a face envelhecida em contato direto com a água deionizada ficasse transversal ao feixe incidente, onde eventuais erros de angulação foram corrigidos através de software antes das análises. Uma região de 3 mm (lateral) foi amostrada para geração de imagens com 1024 pixels de largura e 512 pixels de altura. A resolução lateral declarada, para este caso, foi de 2,93 μm . Uma imagem deste tipo foi obtida para cada amostra.

A análise das imagens foi realizada com o auxílio do software ImageJ (National Institutes of Health). Com as ferramentas disponíveis, foi realizada calibração das escalas dos pixels das imagens, corrigido o ângulo da superfície (quando aplicável) e mensurada a profundidade de áreas de interesse. Para cada imagem, 5 regiões de interesse foram estabelecidas (uma na região central da imagem, uma em cada extremo lateral da imagem, e duas nos pontos intermediários entre os extremos laterais e o centro). A partir da média aritmética das 5 medidas foi obtido um valor de profundidade da camada transformada da amostra, bem como seu desvio padrão. Este procedimento foi repetido para todas as amostras.

Para efeito de comparação com o resultado observado por MEV, os dados de profundidade da camada transformada resultantes da análise de OCT em relação ao tempo de envelhecimento, para cada temperatura estudada, foram utilizados para calcular a velocidade da frente de transformação de fase para cada temperatura ($\mu\text{m}/\text{h}$). Por meio do logaritmo natural da velocidade obtida para cada temperatura estudada - $\ln(s)$, em função da temperatura ($1000/T$) (K) foi calculada a constante de velocidade para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica e posterior energia de ativação utilizando a equação de Arrhenius (equação 6). Os dados de velocidade de propagação da camada transformada foram transpostos para temperatura corporal (37°C).

A validação da análise do método de OCT para o cálculo da profundidade da camada transformada e posterior cálculo das velocidades da frente de transformação de fase para cada temperatura e energia de ativação foi realizada pela comparação entre os resultados obtidos por MEV e OCT.

4.6 Caracterização mecânica das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico pressurizado (EH)

Os grupos YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura, envelhecidos em reator hidrotérmico (EH) a 150°C em 0, 5, 25, 70h e 140h (n=10) foram submetidos à tomografia de coerência óptica para calcular a profundidade da camada transformada de cada amostra e posterior ensaio de resistência à flexão biaxial em máquina de ensaio universal, à velocidade de 1 mm/min e célula de carga de 1.000 Kg até o momento da fratura da amostra, de acordo com a norma ISO 6872. Para o cálculo da resistência à flexão de cada amostra foram adotadas as equações 11, 12 e 13 de acordo com a ISO 6872⁹⁸.

$$\sigma = -0,2397 \frac{P(X - Y)}{b^2} \quad (11)$$

Onde:

σ = Força máxima de tensão (MPa)

P = Total de carga necessária para causar a fratura (N)

b = Espessura da amostra na origem da fratura, (mm)

$$X = (1 + \nu) \ln \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 + \left[\left(\frac{1 - \nu}{2} \right) \left(\frac{r_2}{r_3} \right)^2 \right] \quad (12)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3} \right)^2 \quad (13)$$

Onde:

ν = Razão de Poisson

r1 = Raio do círculo do suporte (mm)

r2 = Raio da área da carga (mm)

r3 = Raio da amostra (mm)

Inicialmente procedeu-se a análise descritiva dos dados de flexão biaxial por meio do cálculo das medidas de resumo. A significância do envelhecimento hidrotérmico pressurizado sobre a resistência mecânica, das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura, foi avaliada por meio da Análise de Variância (ANOVA) 1 fator e Tukey, tendo-se como hipótese nula que o envelhecimento hidrotérmico não influenciará a resistência mecânica dos grupos testados. Para cada grupo cerâmico foi realizada a correlação de Pearson entre resistência e profundidade da camada transformada.

A comparação dos resultados de flexão biaxial dos grupos YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura, envelhecidos em reator hidrotérmico (EH) a 150°C em 0, 5, 25, 70h e 140h, foi realizada pela Análise de Variância (ANOVA) dois fatores e Tukey.

Os pressupostos do método, nomeados de distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p \geq 0,05$) e com o teste Levene ($p \geq 0,05$). As análises descritas foram realizadas com o auxílio do software IBM SPSS Statistics 21.0 considerando-se uma probabilidade de erro tipo I (α) de 0,05.

4.7 Caracterização mecânica das cerâmicas após o envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica

Os grupos YZ de infraestrutura envelhecidos em reator hidrotérmico (EH) a 150°C em 0, 5, 25, 70h e 140h ($n=10$) foram submetidos à tomografia de coerência óptica para calcular a profundidade da camada transformada e posterior ciclagem mecânica (CM) em máquina Simuladora de Mastigação (CS-4.2, Mechatronik, Universidade de Toronto, Canadá), por 2.500.000 de ciclos, 80N, 3 Hz em água destilada a 37°C. Após a CM as amostras foram analisadas por DRX e submetidas ao teste de flexão biaxial previamente descrito.

Inicialmente procedeu-se a análise descritiva dos dados de flexão biaxial por meio do cálculo das medidas de resumo. A significância do envelhecimento hidrotérmico pressurizado sobre a resistência mecânica das cerâmicas YZ de

infraestrutura foi avaliada por meio da Análise de Variância (ANOVA) 1 fator e Tukey, tendo-se como hipótese nula que o envelhecimento hidrotérmico com associação da ciclagem mecânica não influenciará a resistência dos grupos. Foi realizada a correlação de Pearson entre resistência dos grupos submetidos à ciclagem e profundidade da camada transformada.

A comparação dos grupos envelhecidos em reator hidrotérmico (EH) a 150°C em 0, 5, 25, 70h e 140h com ciclagem mecânica e sem ciclagem mecânica foi realizada por meio da Análise de Variância (ANOVA) 2 fatores e Tukey, tendo-se como hipótese nula que o envelhecimento hidrotérmico com ou sem associação da ciclagem mecânica não influenciará a resistência dos grupos.

Os pressupostos do método, nomeados de distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p \geq 0,05$) e com o teste Levene ($p \geq 0,05$). As análises descritas foram realizadas com o auxílio do software IBM SPSS Statistics 21.0 considerando-se uma probabilidade de erro tipo I (α) de 0,05.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A apresentação e discussão dos resultados de degradação a baixa temperatura iniciam-se com alguns esclarecimentos sobre as condições adotadas no estudo, as quais tiveram como base procedimentos adotados na literatura. A sequência do estudo também é brevemente apresentada para facilitar a compreensão do texto.

5.1 Estudos de degradação a baixa temperatura

O grupo YZ para cerâmicas de infraestrutura foi submetido ao envelhecimento hidrotérmico em várias temperaturas e estudos de fadiga sendo o grupo controle para efeito de comparação com os grupos LA infraestrutura e LP monolítico. Assim, a sinterização dos grupos YZ e LA de infraestrutura foi realizada nas mesmas condições (1530°C durante 2 horas) de acordo com o fabricante da VITA. A escolha do tempo de sinterização do grupo LP monolítico foi realizada de acordo com o fabricante, pois se trata de uma cerâmica de Y-TZP com temperatura de sinterização inferior (1450°C/2h) das utilizadas para infraestrutura.

As curvas cinéticas de transformação de fase t-m, analisadas por DRX, relativa ao processo de envelhecimento hidrotérmico foram acompanhadas a 100°C, 120°C, 130°C e 150°C. A partir dos resultados de porcentagem de fase monoclinica transformada em função do tempo e temperatura de envelhecimento hidrotérmico a energia ativação específica foi calculada utilizando-se a equação de Arrhenius para os grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica.

A profundidade da camada transformada foi acompanhada em 120°C, 130°C e 150°C, para os grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica. Os resultados obtidos permitiram calcular a velocidade da zona de transformação de fase da superfície para a infraestrutura. A velocidade da frente de transformação de fase

para cada temperatura permitiu o cálculo da energia de ativação das cerâmicas utilizando o modelo linear.

A curva cinética de transformação de fase t-m obtida por DRX e a profundidade da zona de transformação obtida por MEV do grupo LA foram analisadas somente na temperatura de EH a 150°C para efeito de comparação com o grupo YZ de infraestrutura.

Os grupos YZ de infraestrutura, LA de infraestrutura e LP monolítica foram submetidos a degradação à baixa temperatura a 150°C por 0, 5h, 25h, 70h e 140h. Após o EH todos os grupos foram submetidos ao teste de resistência à flexão biaxial. Somente o grupo YZ foi submetido ao teste de fadiga após o envelhecimento hidrotérmico por 0, 5h, 25h, e 70h. Após a fadiga os espécimes foram submetidos ao ensaio de flexão biaxial.

5.2 Caracterização microestrutural das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura.

A comparação das cerâmicas estudadas foi realizada quanto à composição, microestrutura e comportamento frente ao envelhecimento hidrotérmico.

Os resultados de espectrometria de fluorescência de raios X por dispersão de energia (TAB.6) revelaram que a porcentagem em massa de zircônio e ítrio foram semelhantes para as três cerâmicas estudadas. Entretanto, diferentes teores de alumina foram observados, sendo os menores valores relativos ao grupo LP monolítica.

TABELA 6- Composição Mássica das Cerâmicas YZ, LP e LA

	YZ	LP	LA
	Teor (%)		
ZrO ₂	82,5±0,1	82,6±0,1	82,5±0,1
Y ₂ O ₃	7,8±0,1	7,9±0,1	7,8±0,1
HfO ₂	7,1±0,1	7,1±0,1	7,0±0,1
Al ₂ O ₃	1,1±0,3	0,3±0,1	0,8±0,3

A densidade de cada cerâmica foi medida pelo método de Arquimedes. Os valores de densidade relativa das cerâmicas sinterizadas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura são apresentados na Tabela 7. Foram observados valores próximos de densificação (~98% em relação à densidade teórica).

TABELA 7 - Densidade relativa das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura

	$\rho_{relativa}$ (g/cm ³)	Desvio Padrão	$\rho_{relativa}$ (%)
YZ	6,01	0,01	98,5±0,18
LP	6,02	0,006	98,72±0,10
LA	6,01	0,03	98,44±0,60

* densidade teórica da Y-TZP (6,1 g/cm³)

Cada cerâmica do grupo controle foi cortada transversalmente, polida e atacada termicamente a 1200°C por meia hora em forno de micro-ondas. A superfície polida foi analisada por FEG-SEM sendo possível comparar a microestrutura dos grupos YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura (FIG. 12, 13, 14 respectivamente). As microestruturas das cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica foram semelhantes entre si, quando comparadas com a cerâmica LA de infraestrutura, que apresentou microestrutura diferenciada.

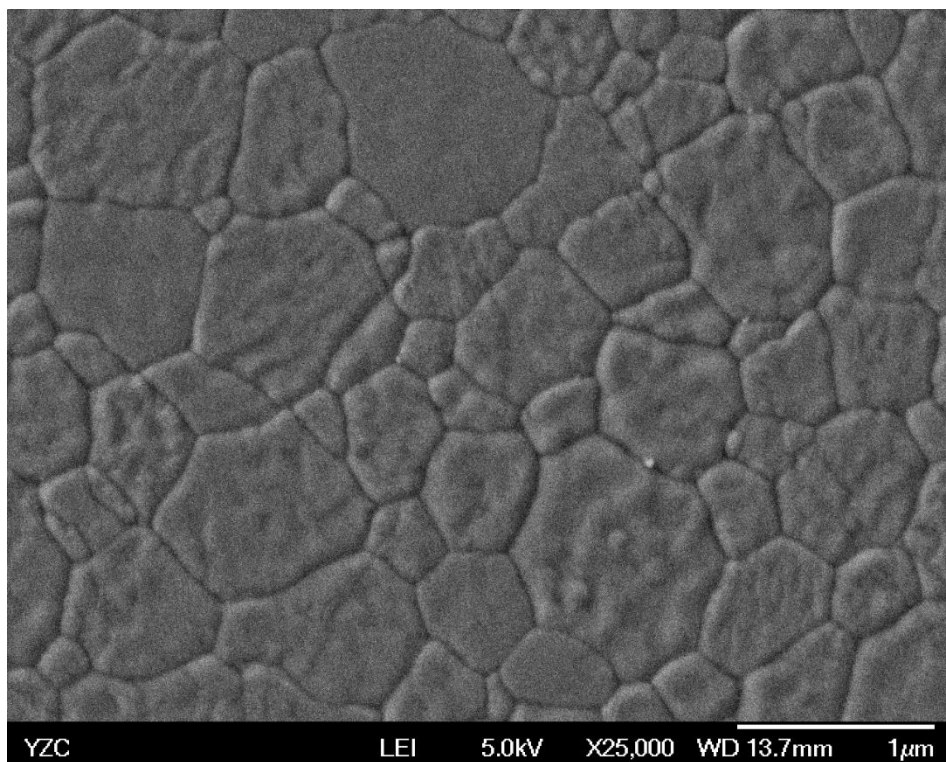


FIGURA 12 – Micrografia obtida por MEV-FEG da YZ de infraestrutura controle (corte transversal).

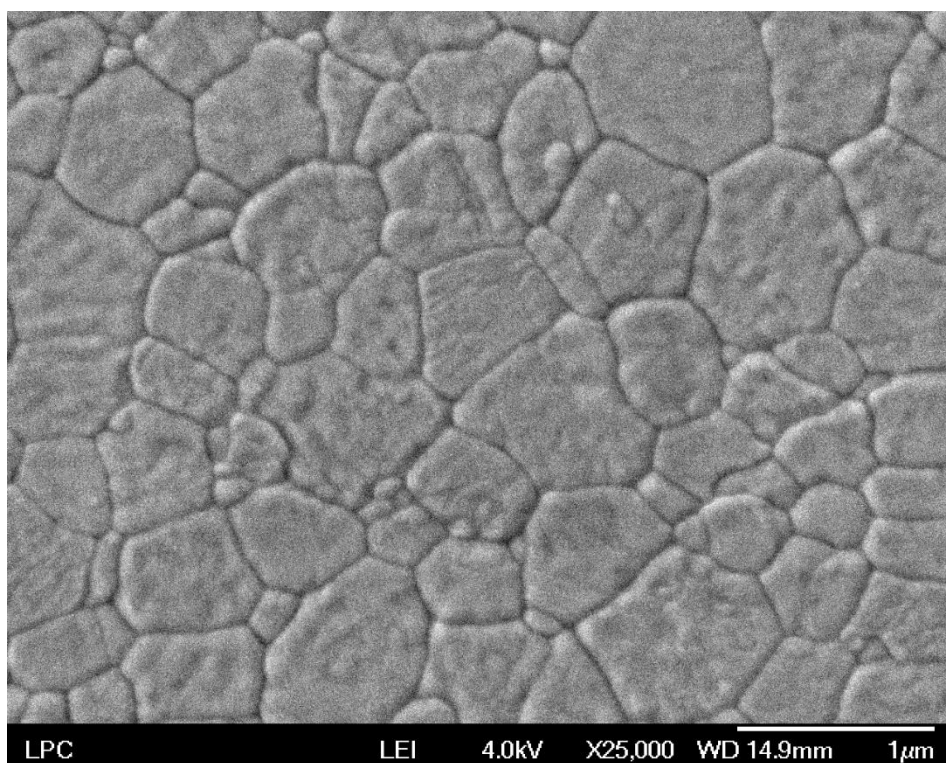


FIGURA 13 – Micrografia obtida por MEV-FEG da LP monolítica controle (corte transversal).

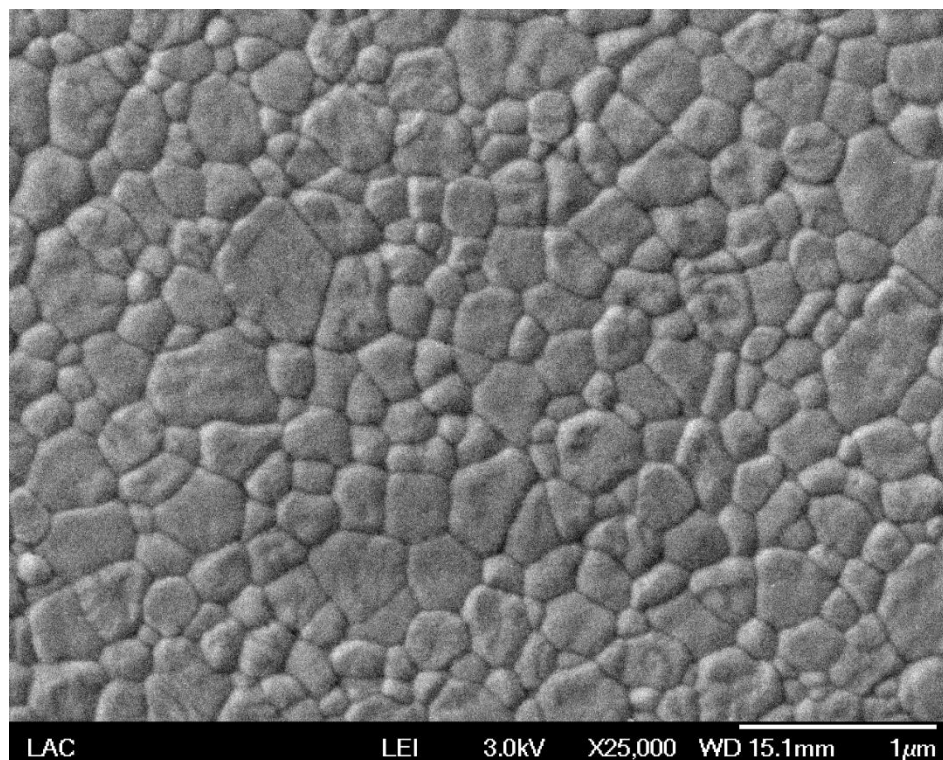


FIGURA 14 – Micrografia obtida por MEV-FEG da LA de infraestrutura controle (corte transversal).

A contagem do tamanho de grãos foi realizada para as três cerâmicas estudadas. Os valores médios de tamanho de grão calculados pelo diâmetro de Feret são apresentados na Tabela 8. As cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica apresentam valores semelhantes quanto ao tamanho médio de grão (~700-800 nm). A cerâmica LA de infraestrutura apresenta grãos notavelmente menores (~300 nm). Este resultado foi inesperado, pois acreditava-se que as cerâmicas de infraestrutura YZ e LA possuísem semelhanças quanto à microestrutura e que a cerâmica monolítica apresentasse grãos maiores devido ao apelo estético de translucidez empregado para este tipo cerâmica. Zhang et al. (2014)⁹⁹ relataram que a forma tradicional de minimizar o espalhamento de luz pelo contorno de grão é aumentando o tamanho dos grãos, condição esta que reduz o desempenho mecânico devido ao maior grau de transformação espontânea para a fase monoclinica. Entretanto, segundo esses autores, a redução drástica do tamanho de grão também pode propiciar o aumento da translucidez.

Tabela 8 – Resultados de tamanho de grão para as cerâmicas YZ, LP e LA

Cerâmica	Média de tamanho de grão (nm)	Desvio Padrão	n
YZ de infraestrutura	705	0,37	524
LP monolítica	778	0,81	637
LA de infraestrutura	331	1,22	1100

A distribuição e de tamanho médio de grãos das cerâmicas YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura são apresentados nas Figuras 15, 16 e 17 respectivamente.

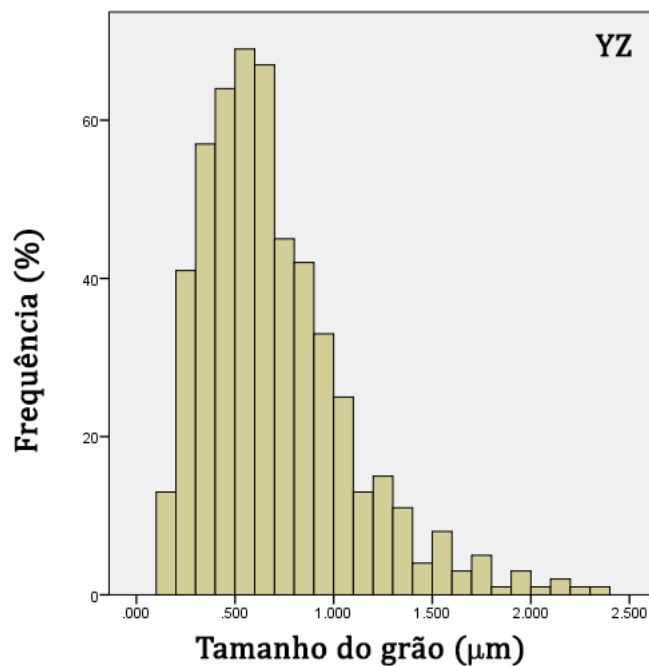


FIGURA 15 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica YZ de infraestrutura.

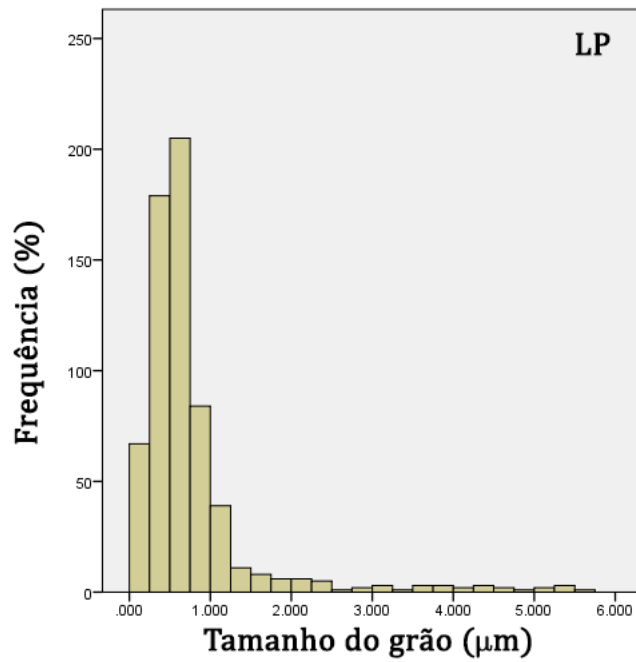


FIGURA 16 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica LP monolítica.

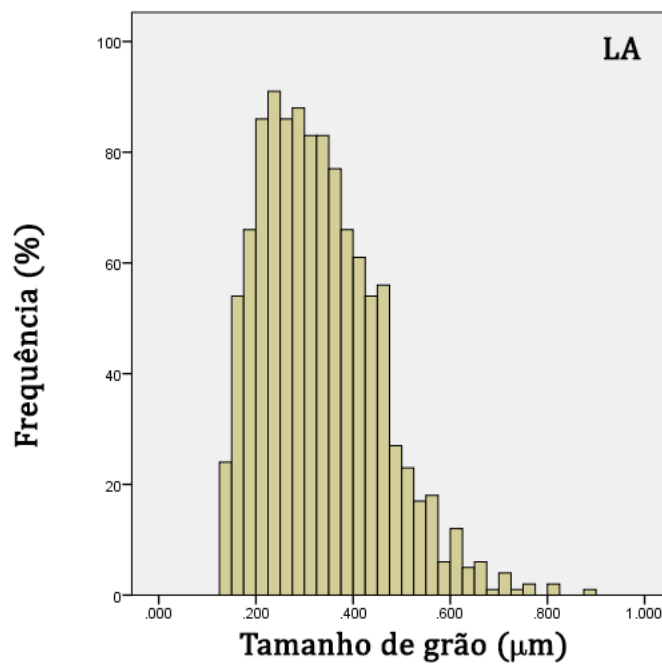


FIGURA 17 – Distribuição do tamanho de grão da cerâmica LA de infraestrutura.

5.3 Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica YZ de infraestrutura

5.3.1 Análise topográfica superfície

Na Figura 18 é apresentada a micrografia da superfície da YZ de infraestrutura antes do teste de envelhecimento hidrotérmico. Arata et al (2014), observaram um processo de pulverização inicial, de 6 horas a 10 horas de EH a 130°C (FIG.19a, 19b e 19c). Após 12 horas de EH o resíduo de grãos foi lixiviado com o tratamento hidrotérmico (FIG.19d, 19e e 19f).

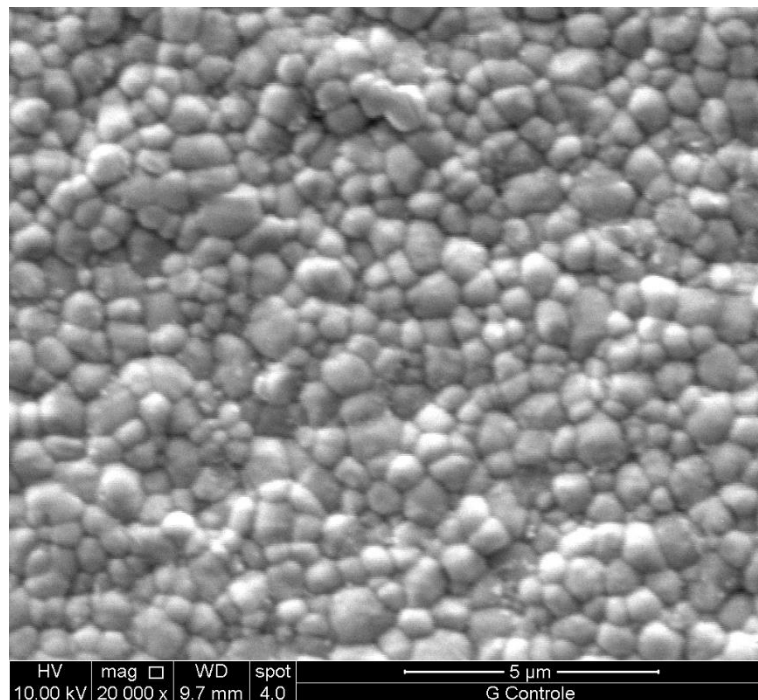


FIGURA 18- Micrografia, obtidas por MEV, das superfície da amostra controle (sem envelhecimento hidrotérmico)⁴¹.

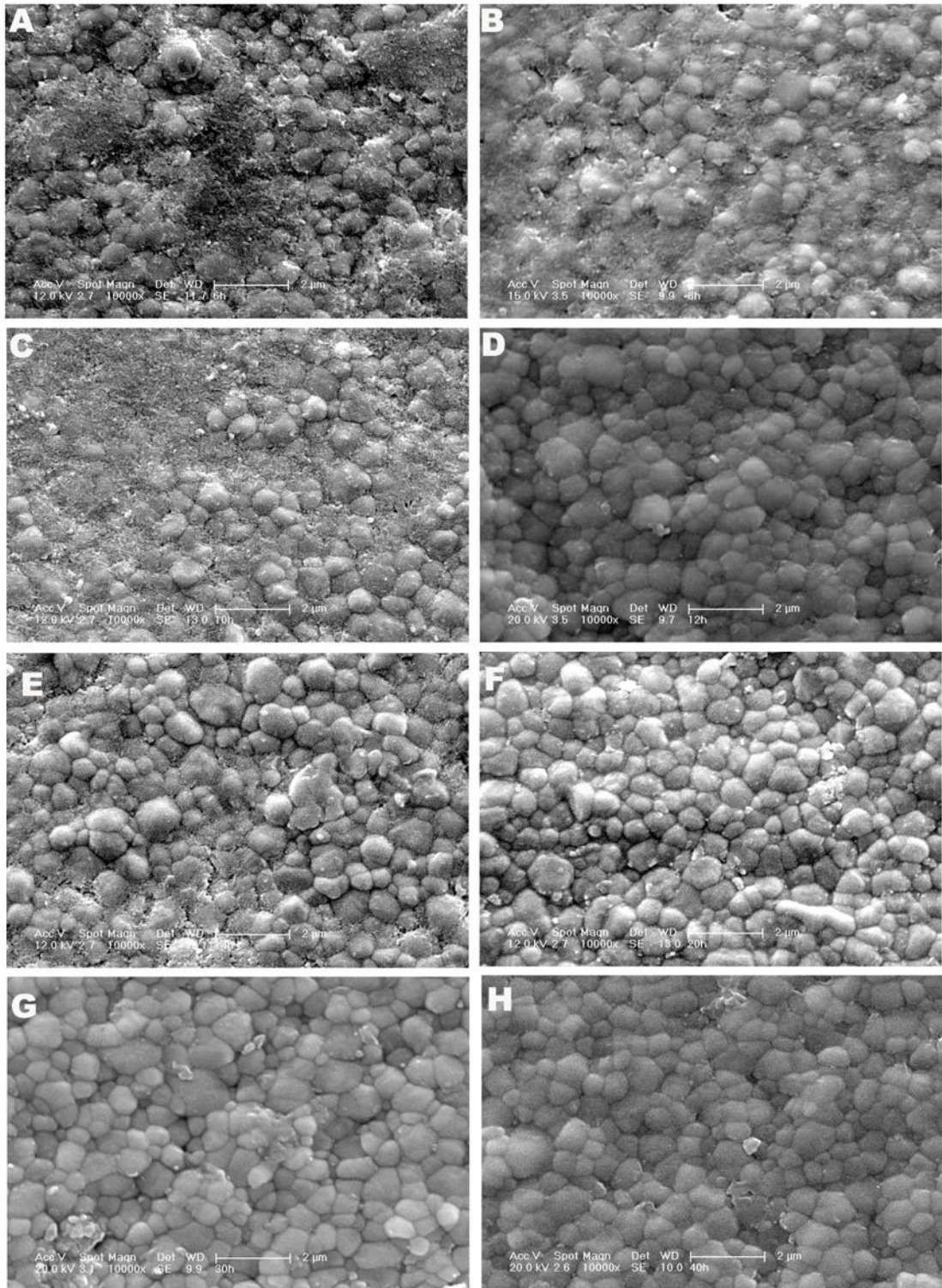


FIGURA 19- Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas a 130°C, referentes ao grupo YZ de infraestrutura: a) 6 horas; b) 8 horas; c) 10 horas; d) 12 horas; e) 30 horas; f) 40 horas⁴¹.

As imagens de MEV das superfícies envelhecidas a 150°C não demonstraram a ocorrência do processo de pulverização inicial em 2 horas de envelhecimento (FIG.20a e 20b), ao contrário do observado por Arata et al. (2014)⁴¹ quando a mesma cerâmica foi envelhecida a 130°C. Provavelmente com o aumento da temperatura não foi possível verificar o início deste comportamento. Tempos prolongados de envelhecimento aumentaram a quantidade de grãos desprendidos da superfície observados tanto por MEV (FIG. 20d e 20f) como por MFA (FIG.21). Porém, em menor magnificação, não foi possível observar diferenças significativas na superfície (FIG.20c e 20e).

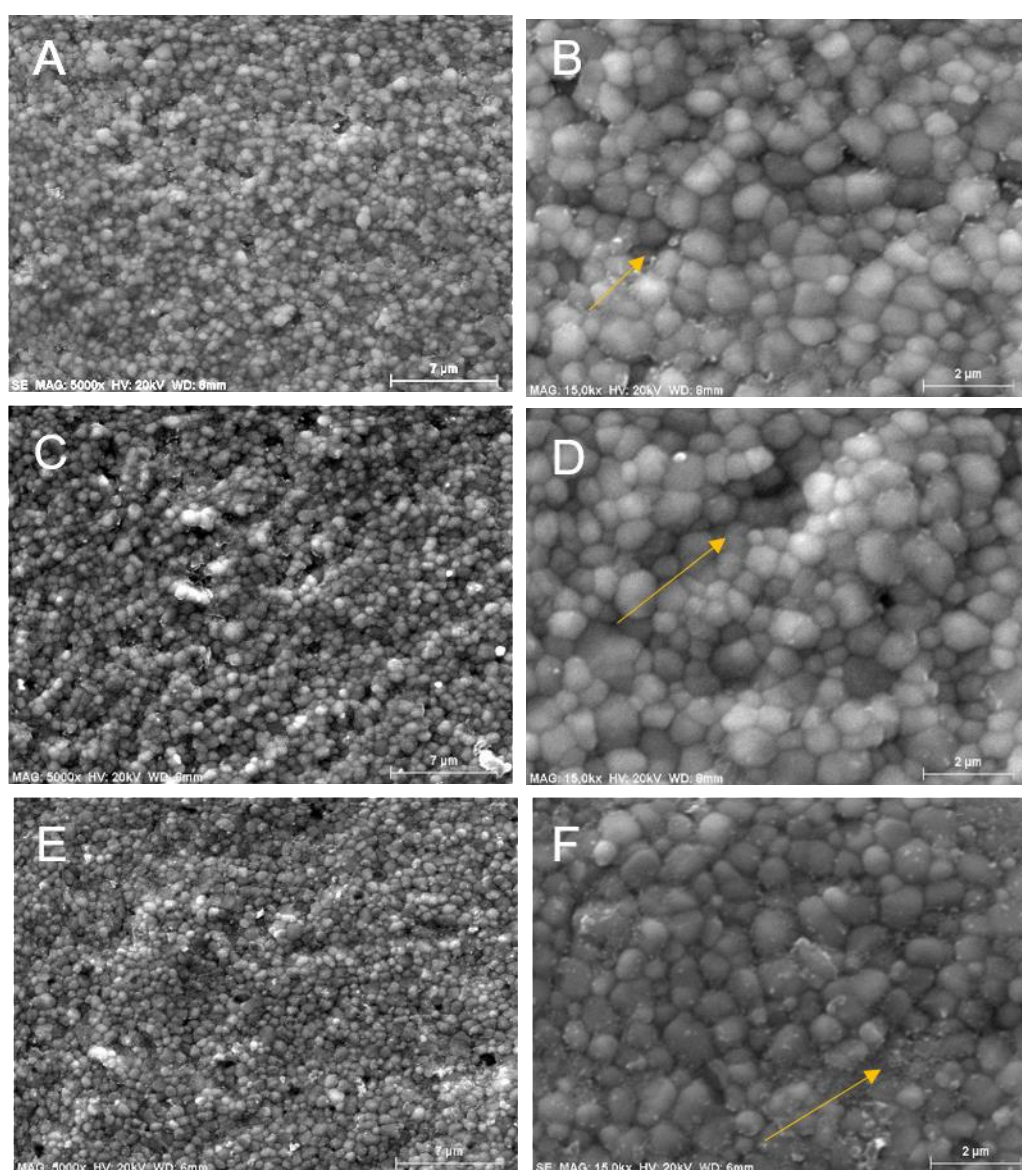


FIGURA 20- Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas a 150°C, referentes ao grupo YZ de infraestrutura: (a, b) 2 horas; (c, d) 4 horas; (e, f) 35 horas.

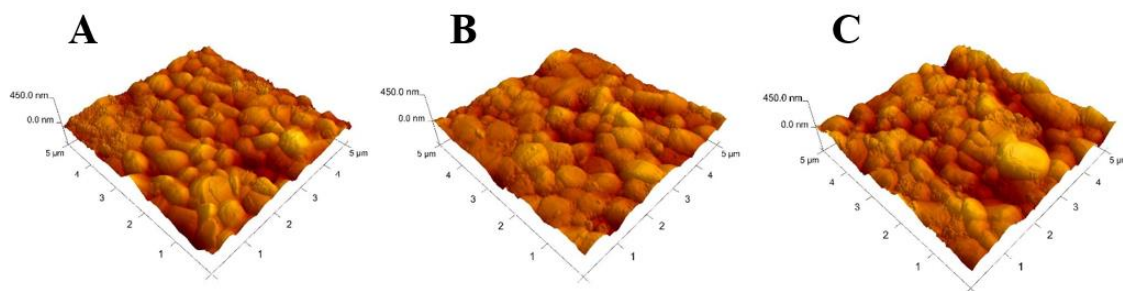


FIGURA 21- Micrografias obtidas por MFA dos grupos YZ de infraestrutura antes e após o envelhecimento a 150°C: (a) Controle; (b) 2 horas; (c) 35 horas.

5.3.2 Análise microestrutural por DRX

A comparação dos difratogramas dos grupos envelhecidos a 100°C, 120°C, 130°C e 150°C foi realizada baseada nos utilizados pela equação de Garvie e Nicholson, pico $(\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$ monoclinico em 28° e 31,2° (2θ), respectivamente, e o pico $(101)_t$ tetragonal em 30° (2θ). Por estes picos é possível observar o início da transformação de fase tetragonal para monoclinica, quanto maior o pico monoclinico em 28°, maior será a porcentagem de fase monoclinica encontrada na amostra, utilizando esta equação. Nos testes cinéticos de transformação de fase é possível ver o aumento de intensidade deste pico monoclinico em 28° e a sua inversão de intensidade com o pico tetragonal, situado em 30°. A transformação de fase t-m da zircônia é um processo com orientação preferencia do plano $(\bar{1}11)_m$, em relação aos outros planos monoclinicos. Por isso, o plano $(111)_m$ apresenta a mesma intensidade após a transformação de fase t-m inicial.

A partir dos resultados obtidos foi possível observar pela Figura 22 que em 100°C não houve a estabilização da transformação de fase t-m, mesmo após 448 horas de EH quando comparada as temperaturas 120°C, 130°C e 150°C (FIGs.23, 24 e 25), sendo necessário o envelhecimento por tempos mais prolongados para se observar a estabilização da transformação de fase monoclinica. Em todas as temperaturas estudadas, exceto 100°C, foi possível observar a inversão de intensidade entre os planos $(\bar{1}11)_m$ e $(101)_t$. Após a inversão de intensidades observa-se a estabilização da transformação de fase, sendo que a intensidade do plano $(\bar{1}11)_m$ em 28° não se altera com o aumento do tempo de envelhecimento hidrotérmico. O número de referência das fichas cristalográficas utilizadas para o óxido de zircônio das fases monoclinica, tetragonal e cúbica foram

retiradas do Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, sendo estes: 037-1484, 078-1808 e 089-6688 respectivamente.

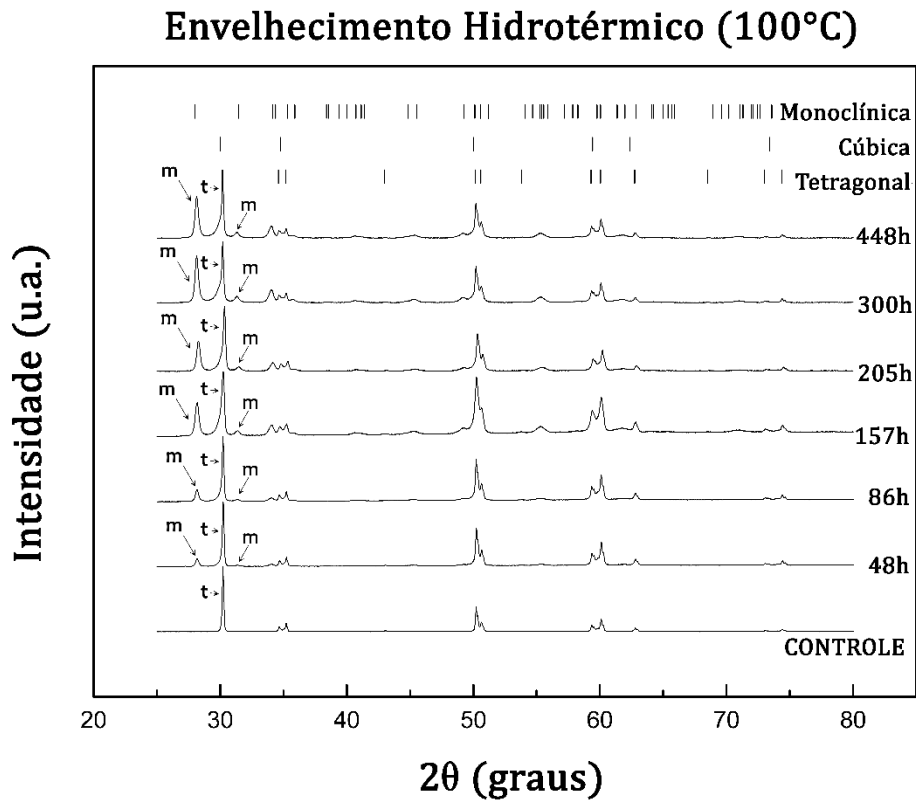


FIGURA 22- Difratoogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).

A Figura 23 apresenta o envelhecimento hidrotérmico a 120°C, foi possível observar a inversão dos picos em 2θ , tetragonal (30°) e monoclinico (28°) em 74 horas de envelhecimento, sugerindo maior quantidade de fase monoclinica. A estabilização da porcentagem de fase monoclinica foi observada a partir de 174 horas de envelhecimento.

Envelhecimento Hidrotérmico (120°C)

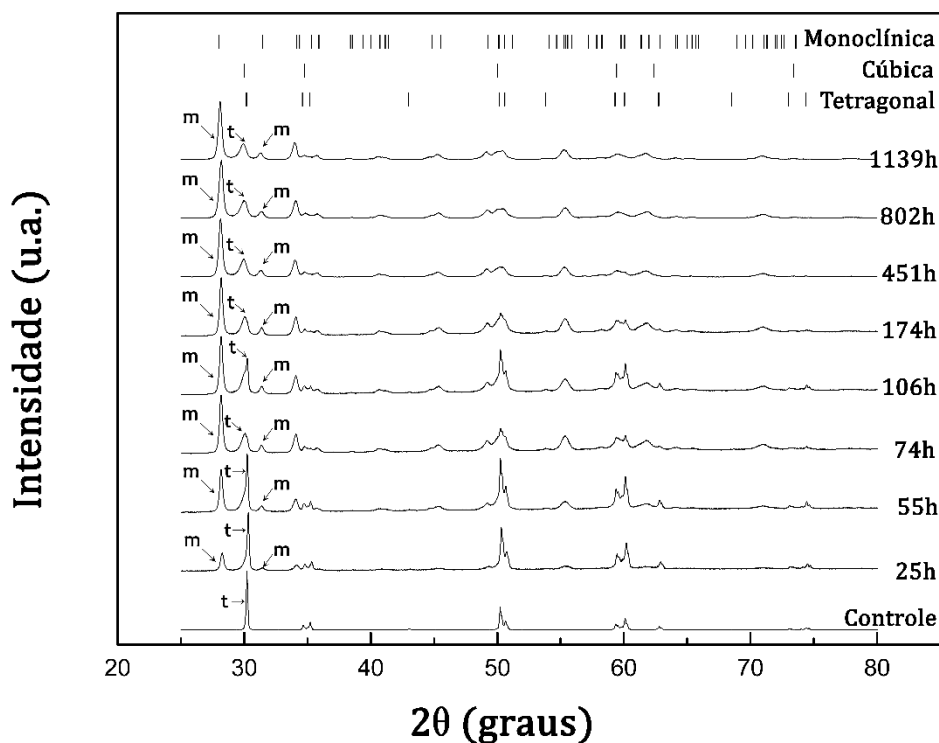


FIGURA 23- Difractogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).

A Figura 24 representa amostras de YZ envelhecidas hidrotérmicamente a 130°C. A altura igual dos picos tetragonal, referente ao plano (101) em 30° ao pico monoclinico, referente ao plano ($\bar{1}11$) foi observada em 30 horas de envelhecimento, o mesmo processo foi observado em 6 horas para as amostras envelhecidas a 150°C (FIG.25). A saturação de fase monoclinica (estabilização da transformação de fase monoclinica, representada pela estabilização da intensidade do plano ($\bar{1}11$) em 28° em função do tempo de envelhecimento, foi observada em aproximadamente 48 horas de EH a 130°C e 15 horas para as amostras envelhecidas a 150°C (FIG.24 e 25).

Envelhecimento Hidrotérmico (130°C)

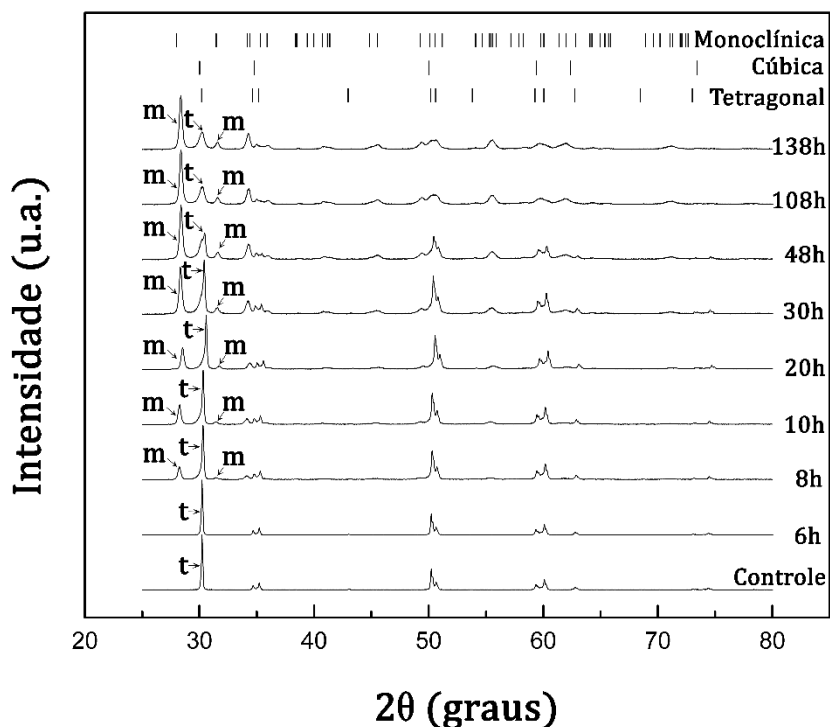


FIGURA 24- Difratoogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C (m= pico de fase monoclinica e t= pico de fase tetragonal).

Envelhecimento Hidrotérmico (150°C)

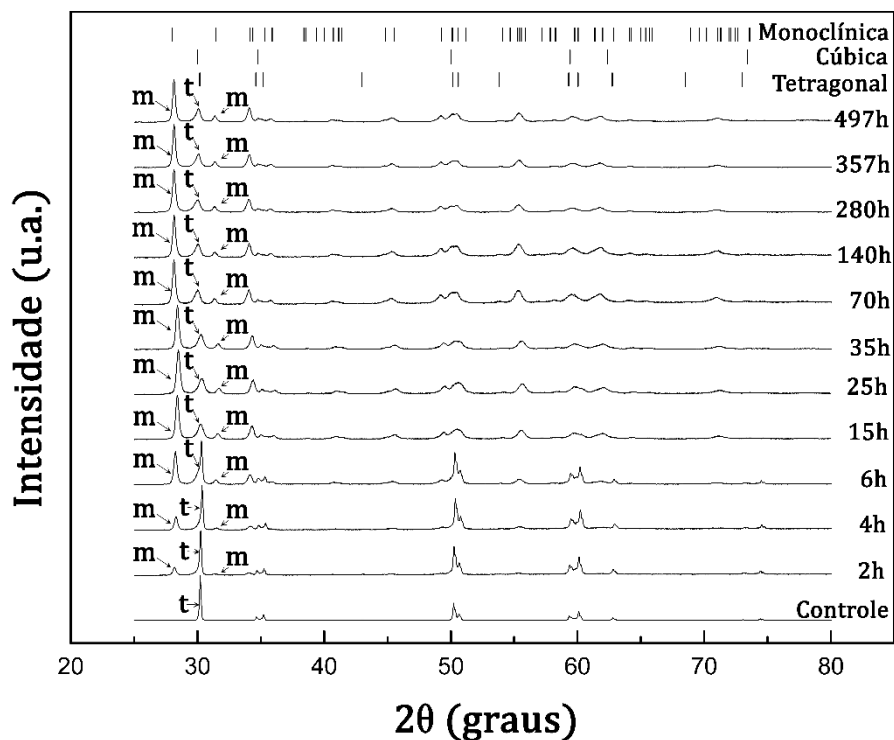


FIGURA 25- Difratoogramas das amostras cerâmicas Y-TZP (YZ de infraestrutura) envelhecida em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

Os difratogramas analisados pelo método de Rietveld indicaram a seguinte composição de fases para as amostras YZ de infraestrutura controle (ausência de EH): 0% de fase monoclinica, 77,77% de fase tetragonal e 21,88% de fase cúbica.

Um exemplo do comportamento de transformação de fase t-m pode ser visualizado no gráfico da FIG.17, de amostras submetidas ao EH a 150°C. Os dados de quantificação de fase obtidos pelo refinamento de Rietveld indicam que a estabilização de fase monoclinica ocorreu em 15 horas com 63% (± 5) (FIG.26). O mesmo comportamento de envelhecimento foi observado em amostras tratadas hidrotermicamente a 130°C determinada em trabalhos prévios ⁴¹. Porém, uma pequena instabilidade entre fase tetragonal e cúbica¹⁰⁰ pode ser observada. Isso pode ser explicado pela sobreposição dos picos tetragonal e cúbico. A quantificação da porcentagem de fase cúbica é outra vantagem do método, que permite que estas distorções na rede sejam resolvidas pelo refinamento, ao contrário dos demais métodos, que não detectam estas alterações (FIG.27).

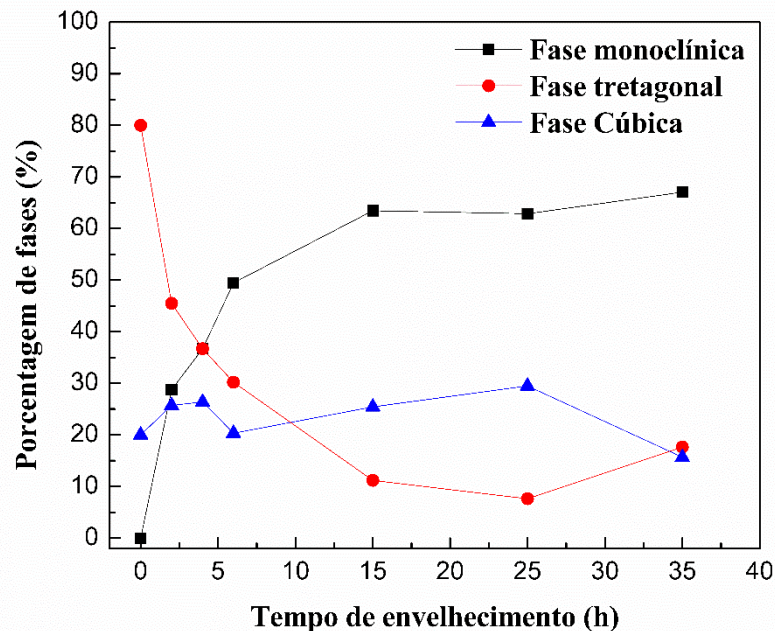


FIGURA 26- Relação de transformação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica do grupo YZ de infraestrutura, determinada pelo método de Rietveld em função do tempo de envelhecimento a 150°C.

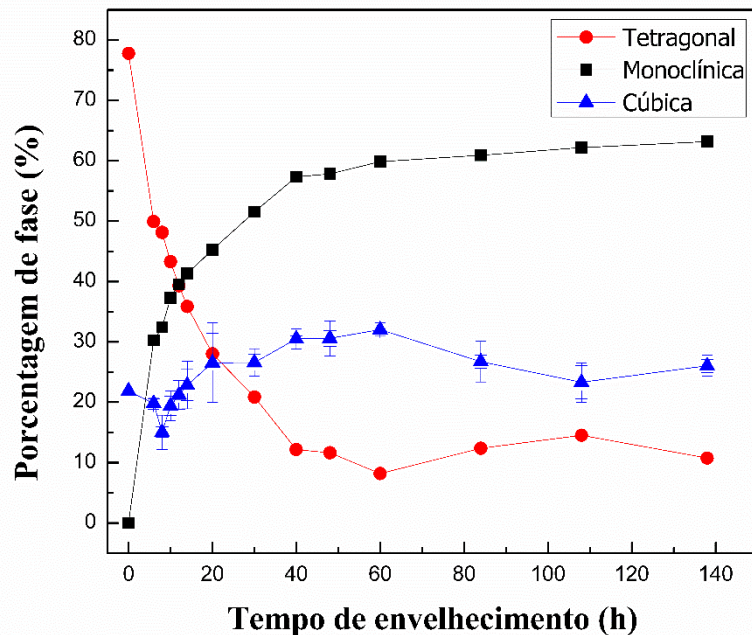


FIGURA 27- Relação de transformação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica do grupo YZ de infraestrutura, determinada pelo método de Rietveld em função do tempo de envelhecimento a 130°C⁴¹.

Nesta seção apresenta-se o procedimento para a obtenção da curva cinética de transformação de fase da YZ de infraestrutura como usualmente descrito na literatura. Empregou-se a equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK) (equação 5)²⁴, utilizada para saturações de fase monoclinica menores de 100%. Observando-se o $n=0,82$, $n=0,77$, $n=0,63$ e $n=0,83$ para 100°C, 120°C, 130°C e 150°C, respectivamente (TAB.9). Comparando as curvas dada pela equação de Avrami nota-se que o aumento da temperatura (150°C) de envelhecimento acelera a transformação de fase monoclinica comparada com a curva a 130°C, 120°C e 100°C (FIG.28, 29, 30 e 31). A estabilização da fase monoclinica ocorre entre 63-66% nas curvas de 120°C, 103°C e 150°C, sendo um processo sigmoidal (FIG. 29, 30 e 31).

TABELA 9 – Comparação dos dados obtidos pela equação JMAK

Envelhecimento Hidrotérmico	100°C	120°C	130°C	150°C
n	0,82	0,77	0,63	0,83
Porcentagem máxima de transformação de fase t-m (%)	55,28	65,05	63,93	66,94
Tempo de saturação da fase monoclinica (h)	-	174	48	15

n – expoente de Avrami, tipo de crescimento espacial do grão (equação 5)

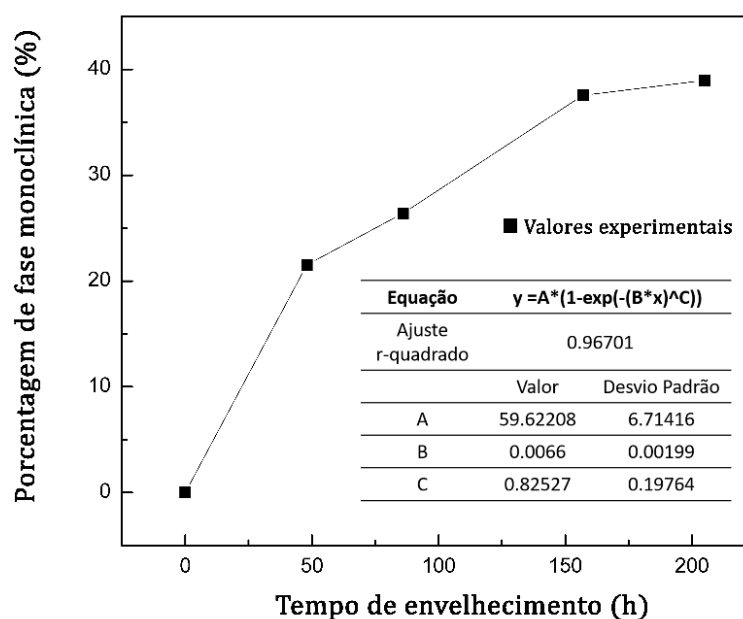


FIGURA 28- Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C.

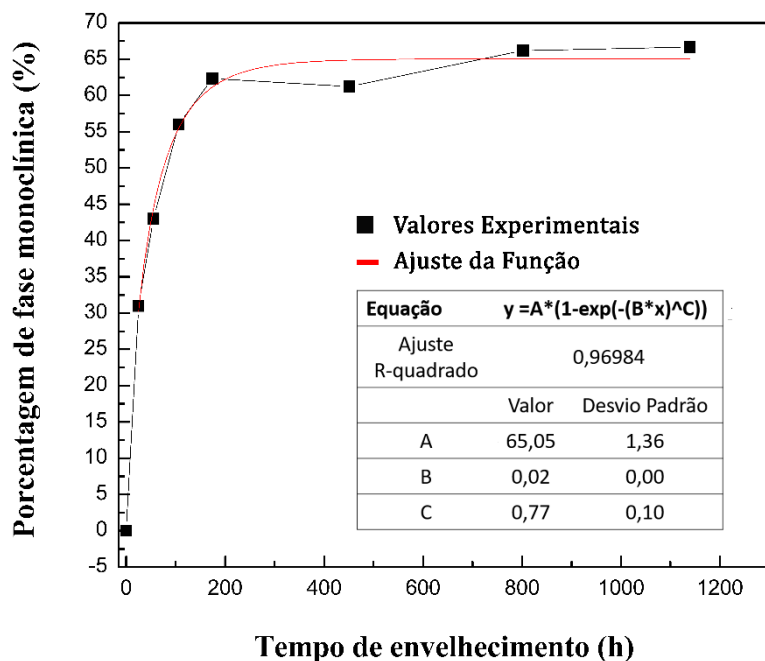


FIGURA 29- Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C.

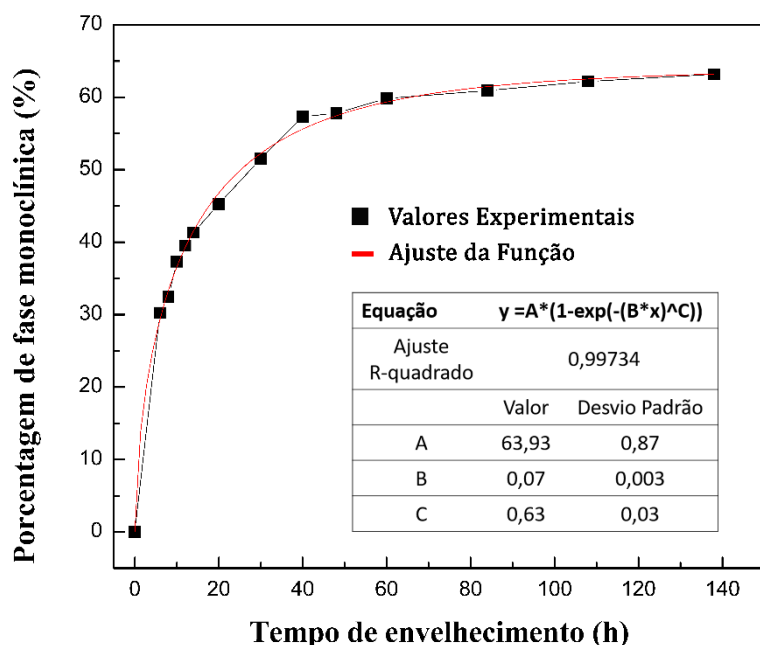


FIGURA 30- Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C⁴¹.

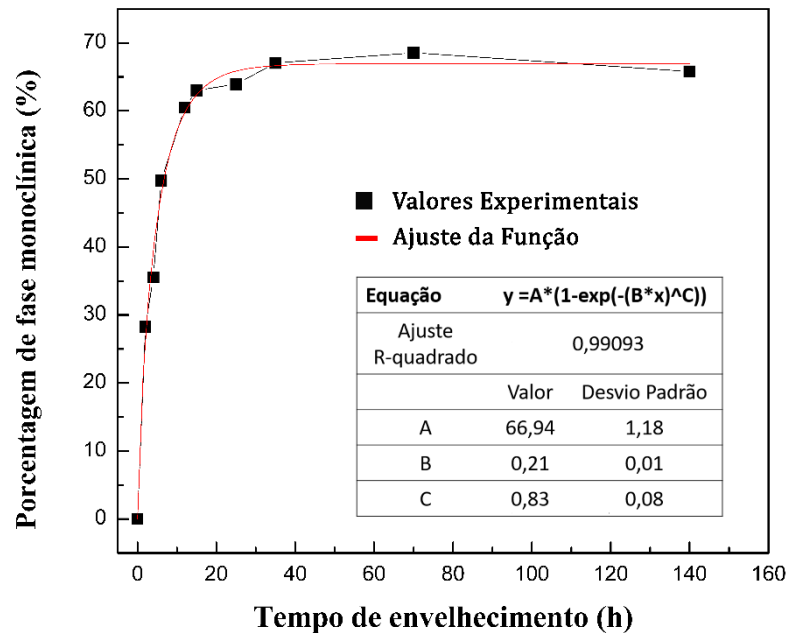


FIGURA 31- Fração de fase monoclinica transformada do grupo YZ de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

Arata et al. (2014)⁴¹, observaram a superestimaco dos valores de fase monoclinica em até 20% quando calculada pela equaco de Garvie e Nicholson. Este fato  consequência da orientaco preferencial dos planos (101)_t e (111)_m refletidos nos ângulos 28 e 30 graus, em 2θ, respectivamente, utilizados para o clculo nesta equaco³⁰. A orientaco preferencial ocorre devido ao cisalhamento dos planos durante a transformaco de fase t-m. Além disso, foi verificada a existência de fase cbica no sistema do grupo controle. Com o aumento do tempo de exposico ao envelhecimento para a temperatura de 130°C observou-se o alargamento do pico cbico. O refinamento do difratograma pelo método de Rietveld indicou o aumento do parmetro de rede desta fase, sugerindo a formaco da fase cbica pela entrada de ítria na rede de gros tetragonais. Foi realizada a deconvoluo dos picos tetragonal, monoclinico e cbico demonstrando o alargamento do pico cbico em consequência deste processo (FIG.32). Matsui et al. (2006)⁶⁹ observaram a segregaco do teor de ítria ao redor dos gros tetragonais durante a sinterizaco de 1100°C a 1700°C. Chevalier et al. (2004)⁶⁵ avaliaram o efeito da presena da fase cbica no envelhecimento, concluindo que esta tem um efeito deletério frente  transformaco de fase t-m, por causar uma instabilidade

nos grãos tetragonais que, durante os processos de envelhecimento hidrotérmico, pode acelerar a transformação de fase t-m. Supõe-se que a ítria encontrada ao redor do grão tetragonal entra para a rede da fase cúbica ocasionando o aumento do parâmetro de rede, promovendo a instabilidade dos grãos tetragonais e, conseqüentemente, favorece a transformação t-m.

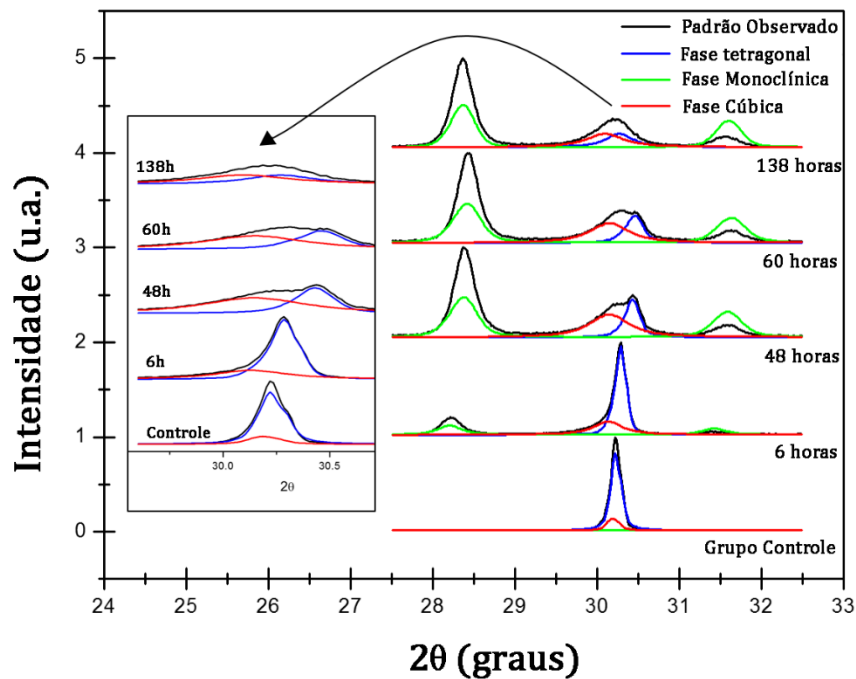


FIGURA 32- Difractogramas das amostras YZ de infraestrutura envelhecidas a 130°C em reator hidrotérmico pressurizado. Deconvolução dos picos (tetragonal, monoclínico e cúbico) realizada após o refinamento de Rietveld⁴¹.

A partir dos dados obtidos pela equação JMAK (FIG.28, 29, 30 e 31), foi possível calcular a constante de velocidade (b) nas temperaturas estudadas (TAB.10). Os valores de energia de ativação (E_a) do processo de envelhecimento com base nos dados de DRX foram determinados no gráfico $\ln(b) \times 1000/T(K)$, aplicando-se a equação de Arrhenius (equação 6)(FIG.33). O valor calculado para E_a foi de 93,15 kJ/mol.

TABELA 10- Valores da constante de velocidade em função da temperatura de EH da YZ de infraestrutura

EH (°C)	1000/T (K)	b	Ln(b)
100	2,68	0,0066	-5,02
120	2,54	0,02181	-3,82
130	2,48	0,07717	-2,56
150	2,36	0,2179	-1,52

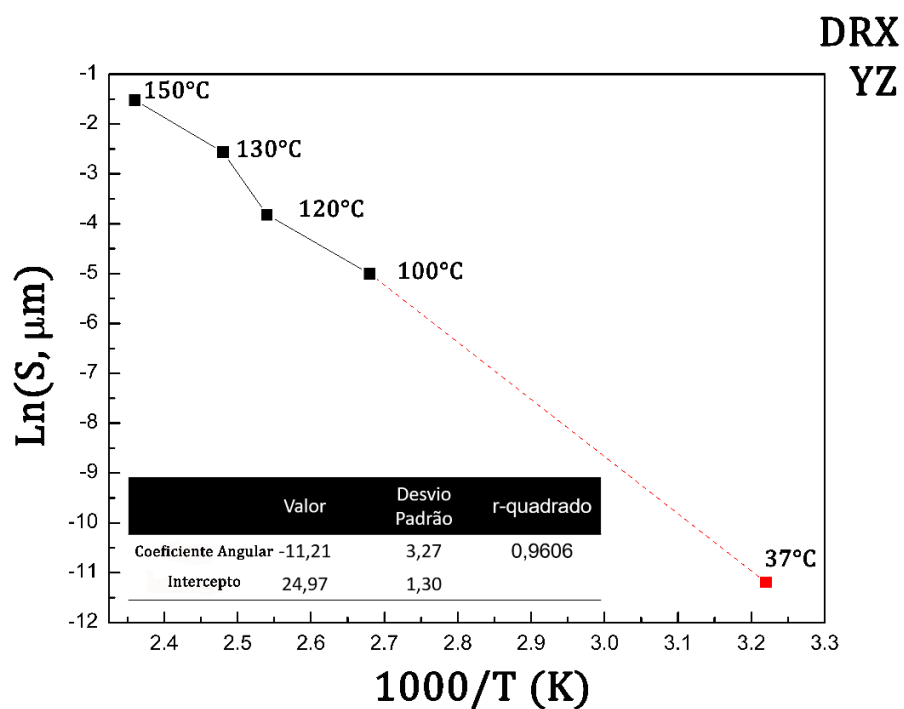


FIGURA 33- Gráfico do Ln(b) em função da temperatura de EH da YZ de infraestrutura, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da transformação de fase monoclinica do modelo sigmoidal e extrapolação para temperatura corporal a 37°C.

Os dados obtidos da constante de velocidade, porcentagem de fase média de saturação de fase monoclinica e o valor do expoente de Avrami (n) calculados para cada temperatura permitiram a extrapolação da curva de transformação de fase em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico para temperatura corporal a 37°C (FIG.34). Em 1 ano de envelhecimento hidrotérmico a 37°C a YZ de infraestrutura apresentará aproximadamente 10,77% de fase monoclinica. Clinicamente no tempo relevante de 5 anos, baseado nos resultados

teóricos obtidos neste estudo (sem levar em consideração ações de pH e fadiga), a Y-TZP estudada em contato com a saliva a 37°C apresentará 29,59% de fase monoclinica na superfície e em 10 anos aproximadamente 40,58%.

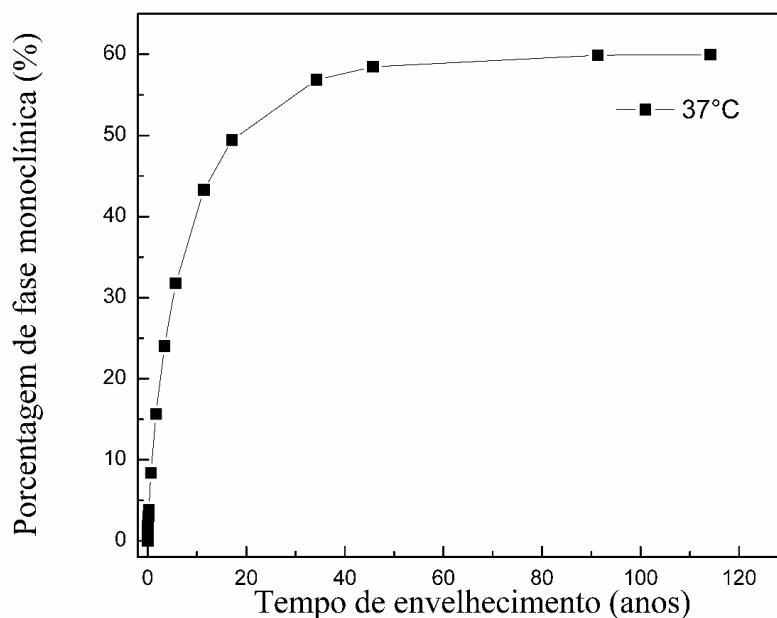


FIGURA 34- Valores extrapolados para 37°C da fração de fase monoclinica transformada em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico da YZ de infraestrutura.

Os estudos de envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP biomédica e odontológica tem como base a energia de ativação calculada por Chevalier et al. (1999)²³ de 106kJ/mol. A diferença entre os valores de energia de ativação podem ser provenientes do método de quantificação da porcentagem de fase monoclinica. Chevalier et al.²³ utilizaram o método de Garvie e Nicholson. Conforme Arata et al.(2014)⁴¹ os valores de transformação de fase monoclinica são superestimados em até 20% utilizando-se a equação de Garvie e Nicholson. Diferenças nestes valores podem ter influenciado no valor final de energia de ativação encontrado por Chevalier e colaboradores²³. Neste presente estudo utilizou-se o método de refinamento de Rietveld para o cálculo da porcentagem de fase monoclinica e posterior cálculo da energia de ativação (93,15kJ/mol), no intuito de diminuir o erro propagado pela orientação preferencial dos planos de fase monoclinica utilizados pela equação de Garvie e Nicholson⁴¹ (valores de fase monoclinica superestimados

em 20%). Outros fatores como a microestrutura da cerâmica, densidade, dentre outros podem alterar o comportamento da Y-TZP frente ao envelhecimento hidrotérmico²³, sendo que a energia de ativação deve ser calculada para cada Y-TZP.

Como já descrito anteriormente, a literatura sugere que a degradação a baixa temperatura da Y-TZP é um processo sigmoide^{23,24,28,32}. Por meio de análises de DRX observa-se o ponto de saturação da porcentagem de fase monoclinica transformada, estabilizando a porcentagem de fase monoclinica final em relação ao tempo e temperatura de envelhecimento. Porém, alguns estudos encontraram evidências de um mecanismo linear para o deslocamento da frente de degradação^{42,44}, levantando as seguintes questões: 1) A degradação a baixa temperatura é um processo sigmoide ou linear? 2) qual a implicação do mecanismo de degradação a baixa temperatura na resistência mecânica do material?

A questão chave que define este comportamento pode ser a profundidade de máxima penetração do DRX⁹⁷. Para esta verificação, escolheu-se o ângulo de 30° pois em torno desta região, os picos de um difratograma apresentam proporcionalidade entre si e a região de 28-31° (2θ) refere-se aos maiores picos de fase tetragonal e fase monoclinica, que são utilizados para quantificação da porcentagem de fase monoclinica pela equação de Garvie e Nicholson³⁹. Para o ângulo de 30° o resultado obtido foi de 6.3 μm de profundidade (FIG.35). Essa medida foi calculada assumindo-se uma amostra contendo 100% de fase monoclinica, considerando que a densidade da fase monoclinica é menor comparada com as fases tetragonal e cúbica (equações 7 e 8).

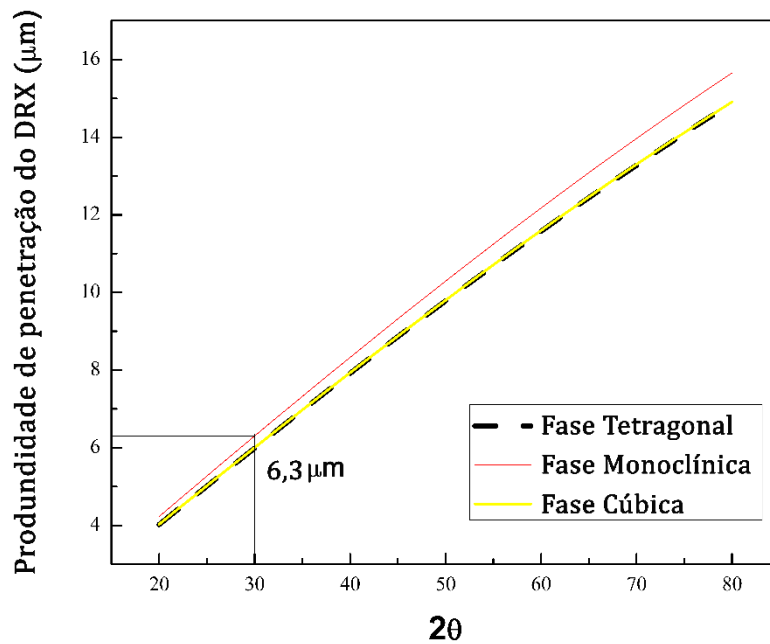


FIGURA 35 – Profundidade máxima de penetração do raio X (μm) para a Y-TZP. Os valores foram calculados para as fases tetragonal, monoclinica e cúbica em 30° (2θ) e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

Três desenhos esquemáticos, baseados nos resultados experimentais obtidos neste estudo, de amostras envelhecidas a 130°C foram feitos no intuito de explicar o processo sigmoidal da transformação de fase monoclinica observado após o envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP (FIG.36, 37 e 38). A Figura 36 representa uma amostra envelhecida a 25 horas apresentando uma profundidade da zona transformada de $2,65 \mu\text{m}$ medidas por MEV. Neste caso, a profundidade de leitura do DRX é maior que a camada transformada ($6,3 \mu\text{m}$). Os resultados da porcentagem de fase monoclinica são resultantes da média entre a camada transformada e a camada não transformada, diminuindo a porcentagem de fase monoclinica. O aumento da camada transformada aumentará a quantidade de fase monoclinica até a camada transformada atingir a mesma profundidade da máxima penetração do raio X (FIG 39).

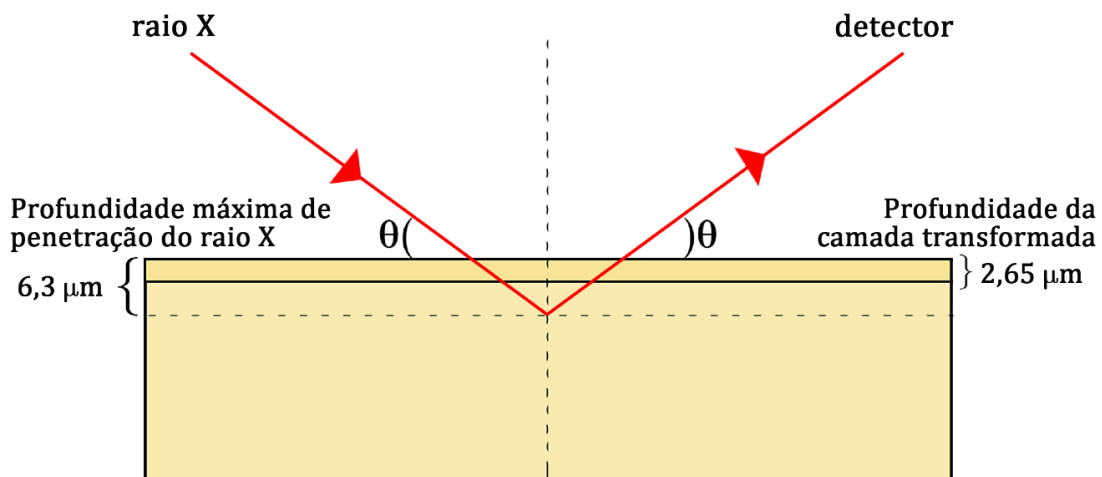


FIGURA 36- Ilustração representando a camada de transformação de fase com profundidade menor que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2θ) e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

A Figura 37 representa a amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico por 48 horas e a profundidade da camada transformada atingiu a mesma profundidade máxima de penetração do DRX de $6,3\mu\text{m}$. Quando a camada transformada é igual à profundidade máxima de leitura do DRX é possível observar o primeiro ponto de saturação na curva da porcentagem de fase monoclinica (FIG.39). Após 48 horas de EH é observada a estabilização da porcentagem de fase monoclinica na curva cinética de transformação de fase devido ao fato de que a camada transformada é igual ou maior que a penetração máxima do feixe de raio X, apesar da zona transformada estar crescendo.

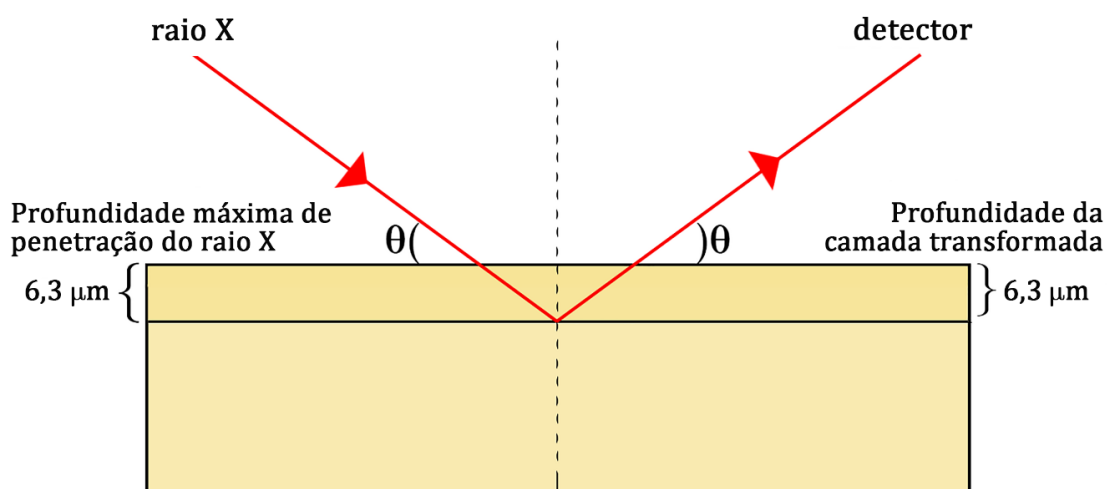


FIGURA 37- Ilustração representando a camada de transformação de fase com mesma profundidade que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2θ) e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

Em 84 horas de envelhecimento a zona de transformação de fase atingiu a profundidade de 10,25 μm , apresentando maior profundidade comparada à máxima penetração de raios X (6,3 μm), sendo observado a mesma porcentagem da fase monoclinica (FIG.38 e 39).

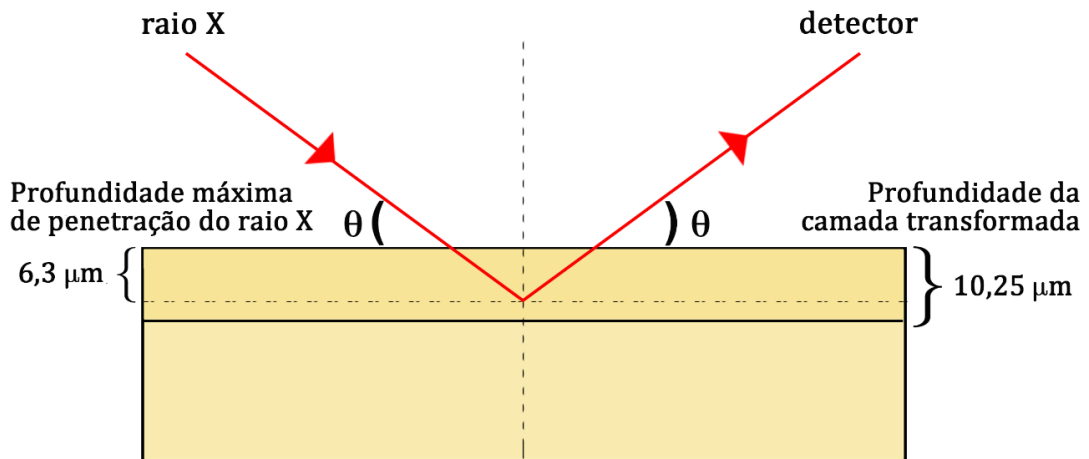


FIGURA 38- Ilustração representando uma camada de transformação de fase com profundidade maior que a penetração máxima do raio X (μm). Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2θ) e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

As ilustrações das Figuras. 28, 29 e 30 foram posicionadas em cada situação na curva cinética de transformação de fase (FIG.39). Devido à limitação da penetração do feixe de raios X, a análise, que é realizada na profundidade de no máximo, de 6.3 μm , representa uma média entre as camadas transformada e não transformada. Assim, verificou-se que cada ponto da curva cinética de transformação de fase não leva em consideração a profundidade de penetração do feixe de raios X. É conveniente ressaltar que apesar do crescimento da zona de transformação de fase a porcentagem de fase monoclinica a 6,3 μm de profundidade continua constante (aproximadamente 65%).

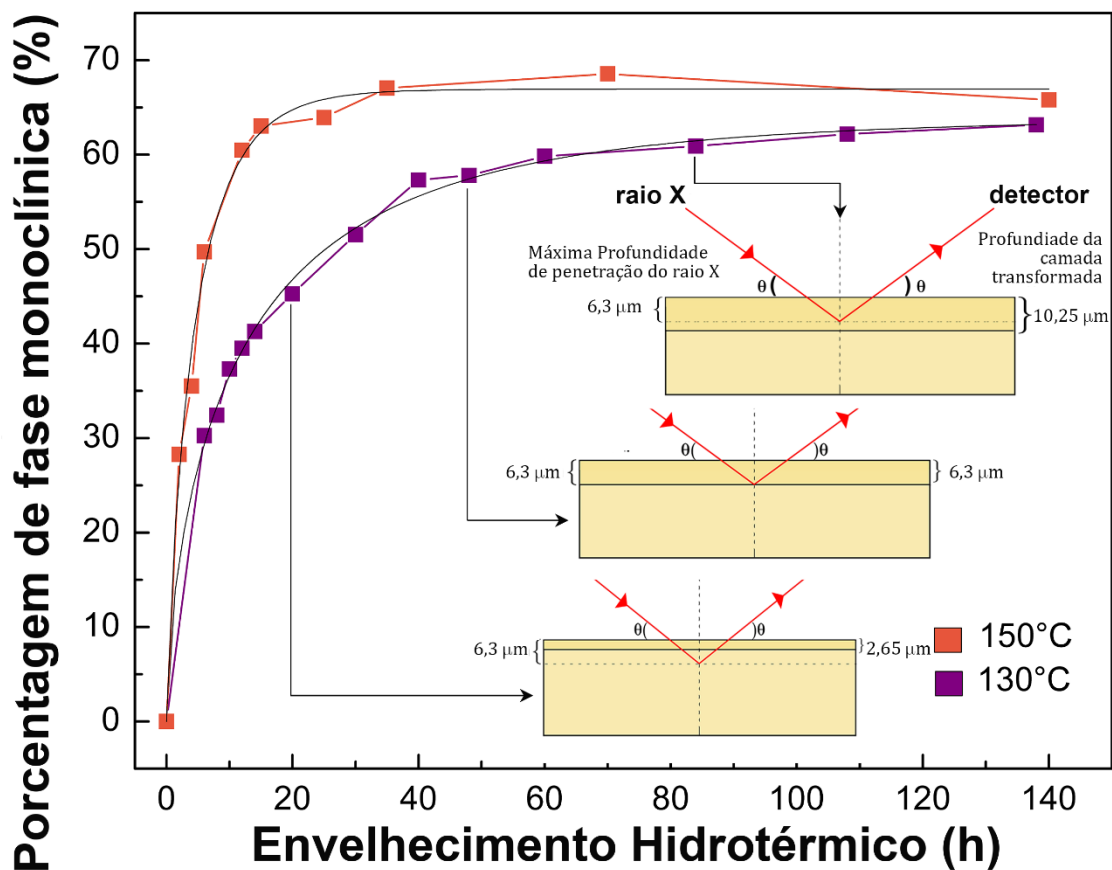


FIGURA 39- Ilustração do modelo sigmoidal da transformação de fase t-m e sua relação com a profundidade da camada transformada determinada por MEV. A porcentagem de fase monoclinica foi calculada para EH em 130°C e 150°C. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raio X foram calculados para a fase monoclinica em 30° (2θ) e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

Para verificar a veracidade do efeito observado, foi realizada a análise de DRX utilizando ângulos de incidência fixos, entre $2\text{-}12^\circ$, de forma que a profundidade de penetração do DRX situasse entre $2,27\ \mu\text{m}$ a $6,07\ \mu\text{m}$ (equações 9 e 10). Menores ângulos representam menor profundidade de penetração dos raios X (FIG.40).

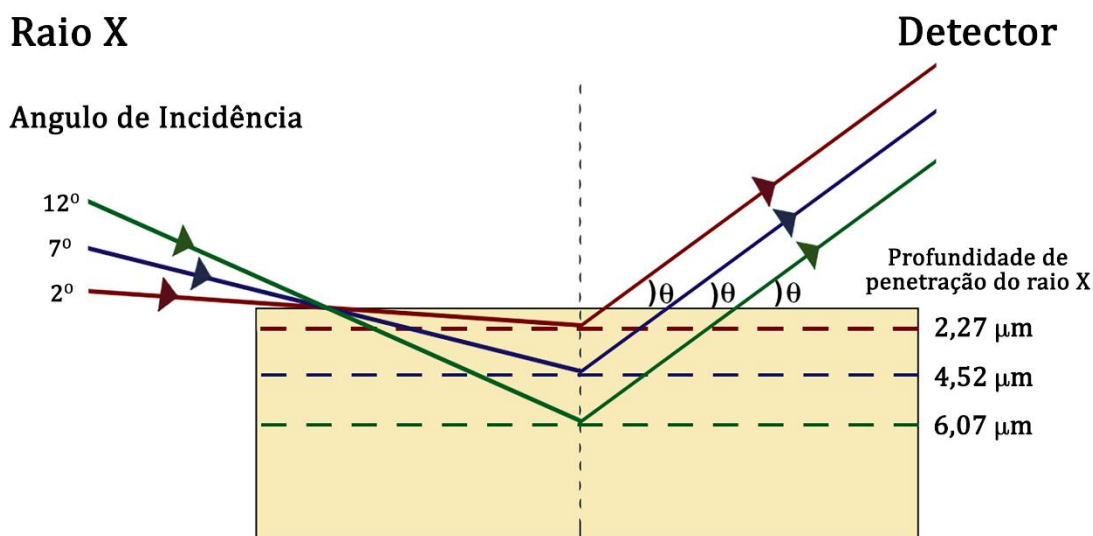


FIGURA 40- Ilustração da influência do ângulo de incidência na profundidade de penetração do raio X. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raios X foram calculados para a fase monoclinica fixando diferentes ângulos de incidência e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

No intuito de analisar a porcentagem de fase monoclinica unicamente da camada transformada, uma amostra submetida ao EH por 20 horas (130°C) e profundidade da camada transformada de aproximadamente $2,5 \mu\text{m}$, foi analisada fixando o ângulo de incidência em 2° (profundidade de penetração do raio X é de aproximadamente $2,27 \mu\text{m}$). Os dados do refinamento pelo método de Rietveld do difratograma obtido indicaram que a porcentagem de fase monoclinica é próxima aos grupos envelhecidos que atingiram a camada transformada igual ou maior que $6,3 \mu\text{m}$, profundidade máxima penetração do raio X (entre 65-68%). Por meio desta análise foi possível concluir que a camada transformada cresce em profundidade com aproximadamente 65% de fase monoclinica. Em 20 horas de EH, o aumento do ângulo de incidência e consequente aumento da profundidade de incidência do DRX ocasionou a diminuição da porcentagem de fase monoclinica, devido ao efeito da média entre as camadas transformada e não transformada. Desta forma, quanto maior o ângulo de incidência, maior a profundidade de penetração do raio X e menor a porcentagem de fase monoclinica (FIG.41).

O mesmo efeito foi observado para as amostras envelhecidas a 30 e 40 horas com profundidade da camada transformada de aproximadamente $3,70 \mu\text{m}$ e

5,21 μm , respectivamente. Entretanto, quanto maior o tempo de envelhecimento, maior é a camada transformada e menor é a variação da porcentagem de fase monoclinica (FIG.41).

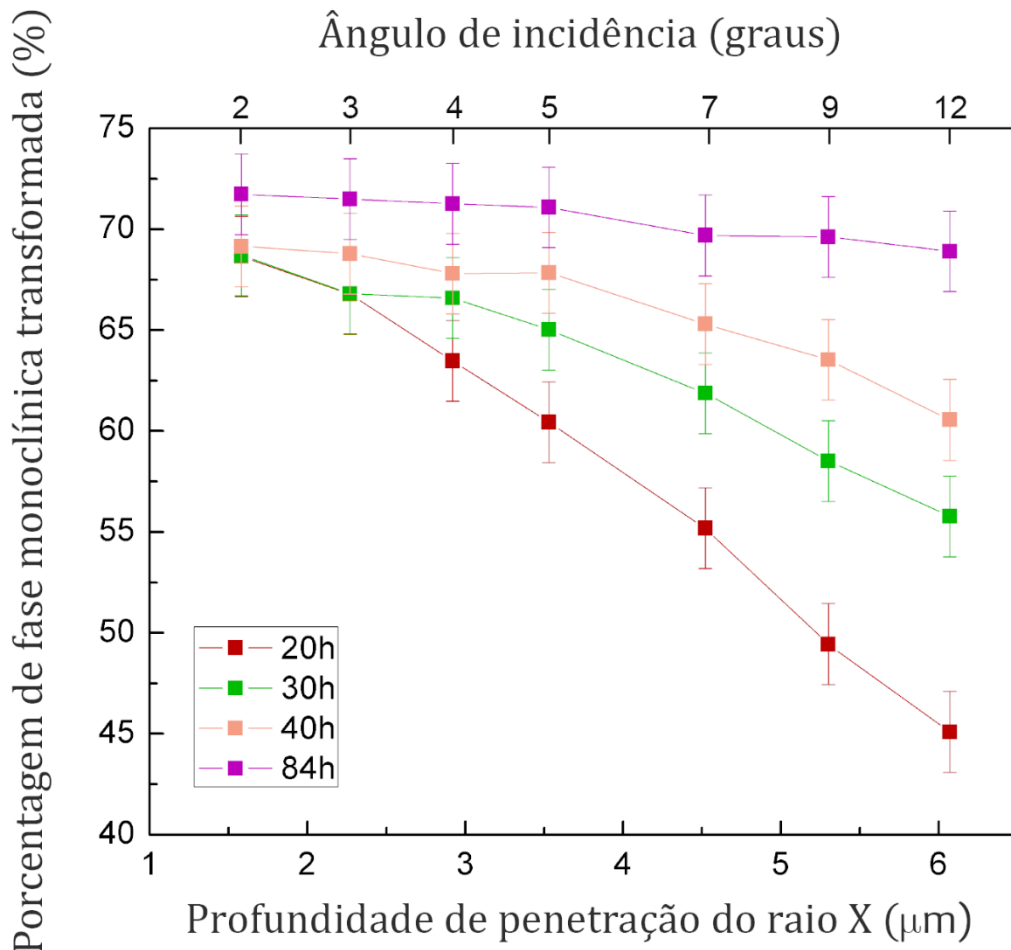


FIGURA 41- Resultados da fração de fase monoclinica de acordo com o ângulo de incidência, profundidade de penetração do raio X e tempo de envelhecimento hidrotérmico a 150°C. Os valores da profundidade de penetração do feixe de raios X foram calculados para a fase monoclinica fixando diferentes ângulos de incidência e irradiação $\text{CuK}\alpha$.

A amostra submetida ao EH por 84 horas, profundidade da camada transformada de 10,62 μm , apresentou os mesmos valores de porcentagem de fase monoclinica independente do ângulo de incidência do DRX. Assim, foi observado que para as amostras que atingiram o ponto de saturação observado pelo DRX, profundidades iguais ou maiores que 6,3 μm , a incidência de diferentes ângulos atingindo diferentes profundidades não alteram a porcentagem de fase monoclinica. Observou-se pelas análises de DRX em diferentes ângulos de incidência, profundidades de análise até 6 μm , que o envelhecimento hidrotérmico

é um processo de evolução homogênea, cuja porcentagem de fase monoclinica é constante em todas as camadas analisadas. Esses resultados indicam que o mecanismo sigmoidal é resultante da limitação da profundidade de análise de DRX (FIG.41).

Keuper et al.(2013)⁴², submetem amostras de Y-TZP ao envelhecimento hidrotérmico a 134°C de 2 a 200 horas. Após o EH os autores variam o ângulo de incidência de análise por DRX de 1° a 10° (representando uma profundidade entre ~0,4 a 4,2µm) considerando-se uma absorção de 99%. A porcentagem de fase monoclinica foi calculada pela equação de Garvie e Nicholson modificada por Toraya⁸⁰. Os autores observam que para uma profundidade menor que 400nm, o nível de saturação da fase monoclinica é de aproximadamente 73% em amostras envelhecidas por 12 horas. Os dados obtidos por Keuper et al. confirmam os resultados apresentados neste estudo. A camada transformada inicia-se com uma porcentagem fixa de fase monoclinica. As diferenças de porcentagem de fase monoclinica entre os estudos de Keuper et al. e o presente estudo são resultantes do método de quantificação.

5.3.3 Comportamento Linear

Recentes evidências quanto ao comportamento linear da camada transformada^{43,44} e os resultados obtidos por DRX neste presente estudo foram confirmados pelo estudo da profundidade da camada transformada em função da temperatura e tempo de EH. Uma amostra de cada tempo de EH envelhecido a 120°C, 130°C e 150°C foi cortada na secção transversal, polida e submetida à microscopia eletrônica de varredura.

Todas as temperaturas analisadas demonstraram um crescimento linear da zona de transformação de fase da superfície para a infraestrutura da YZ. Em 150°C de EH foi realizada a comparação do grupo controle com as amostras envelhecidas a 5h, 25h, 70h e 140h (FIG.42).

Poros são observados na camada transformada cuja frente de crescimento é linear da superfície para a infraestrutura do material de acordo com o tempo de envelhecimento, comportamento este diferente do comportamento

sigmoïdal observado por DRX, onde há a estabilização da transformação de fase. Após 140h de EH não foi possível visualizar o final da frente de transformação de fase (FIG.42e).

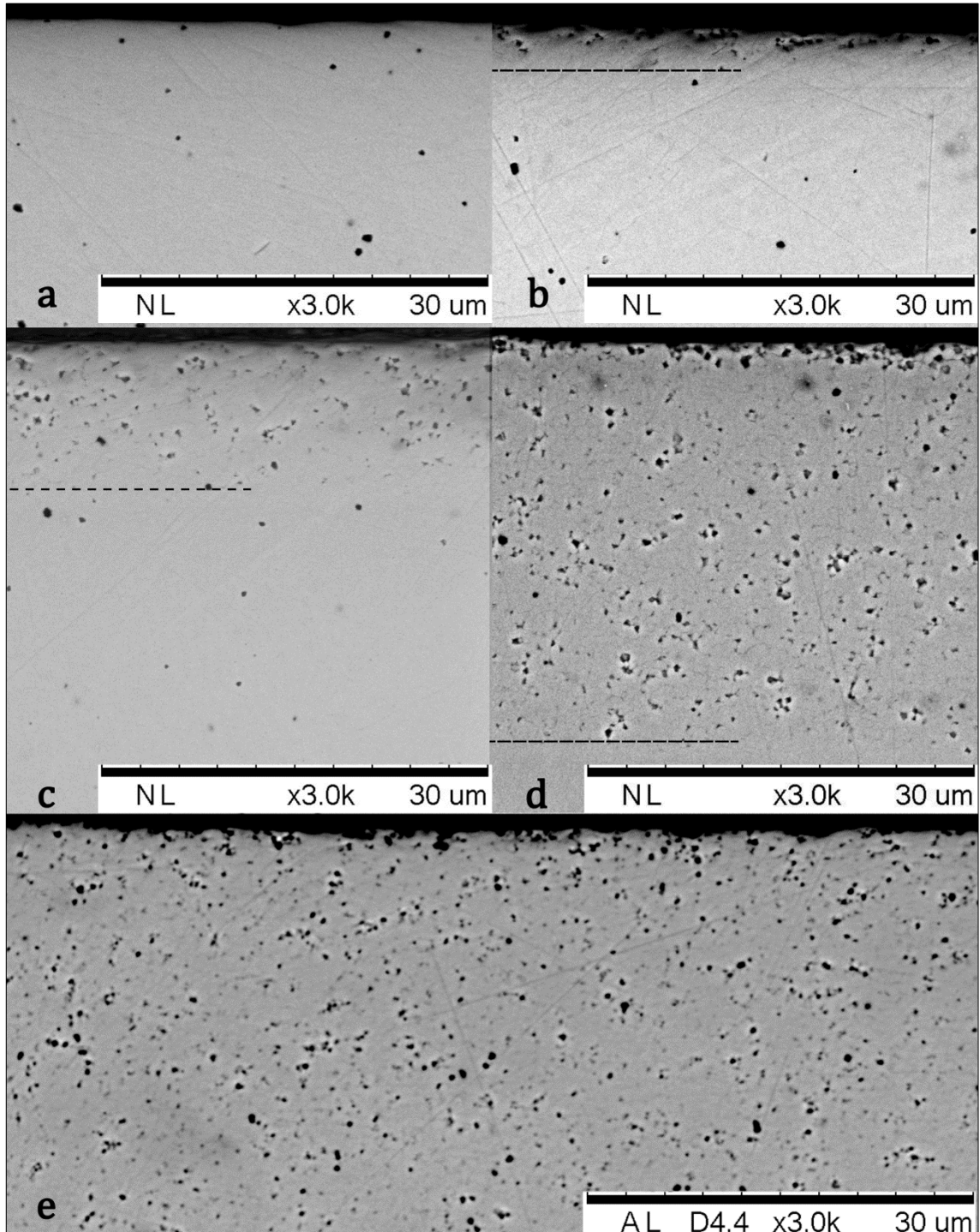


FIGURA 42- Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a) 0h; b) 5h; c) 25h; d) 70h e e) 140h.

A partir de 140h de EH a 150°C foi necessário utilizar menor magnificação a fim de compara as amostras envelhecidas a 140h, 280h e 357h (FIG.43). Para 280h e 357h de EH foi possível observar a profundidade da camada transformada utilizando menor magnificação. As micrografias apresentadas a seguir são relativas às faces superior e inferior da amostra inteira. É possível concluir que o EH ocorre em ambos os lados da cerâmica. Entretanto, devido à fragilidade resultante do EH é difícil manter a homogeneidade da espessura da camada transformada em ambas as superfícies, após o procedimento de polimento.

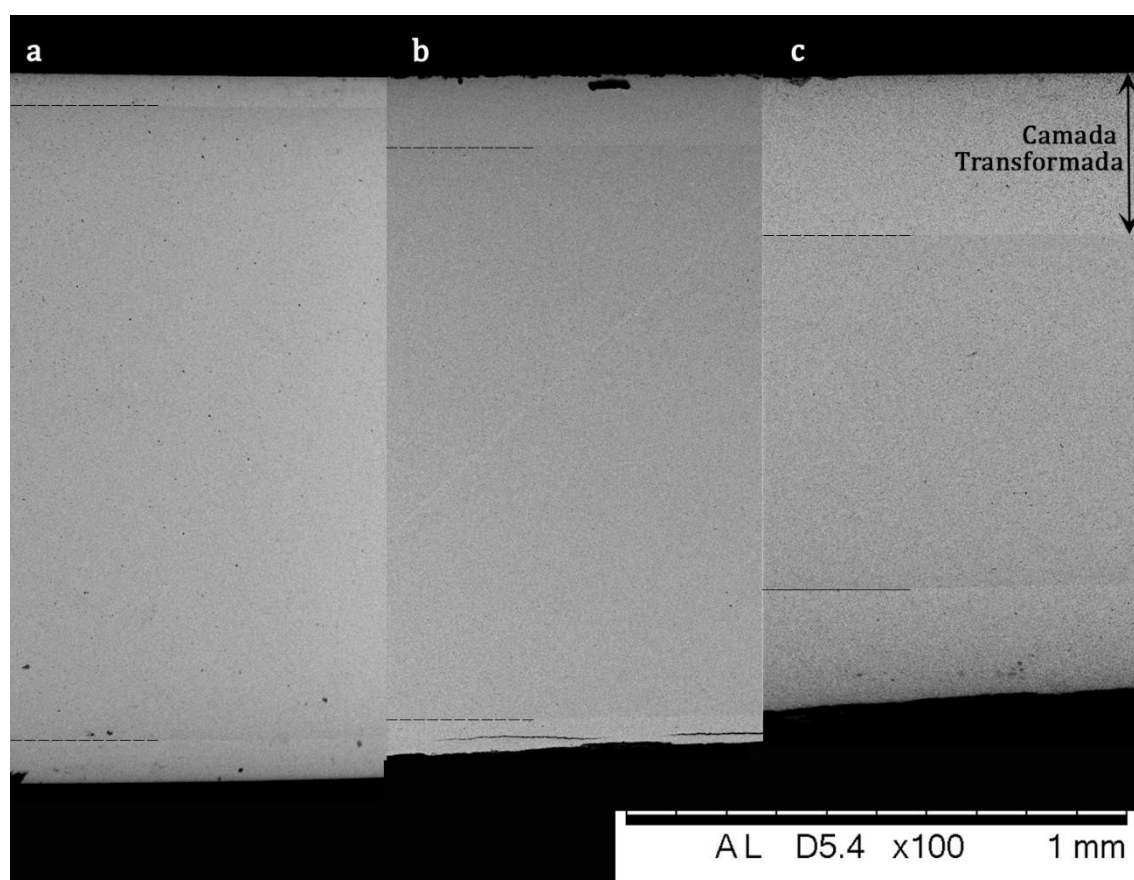


FIGURA 43- Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a) 140h; b) 280h; c) 357h.

Análises por MEV-FEG também foram realizadas para a observação mais detalhada dos grãos das regiões transformada e não transformada. Essas imagens são apresentadas na FIG.44, na qual também está apresentada uma micrografia da mesma magnitude obtida por MEV, em que todas as regiões da amostra envelhecida são observadas.

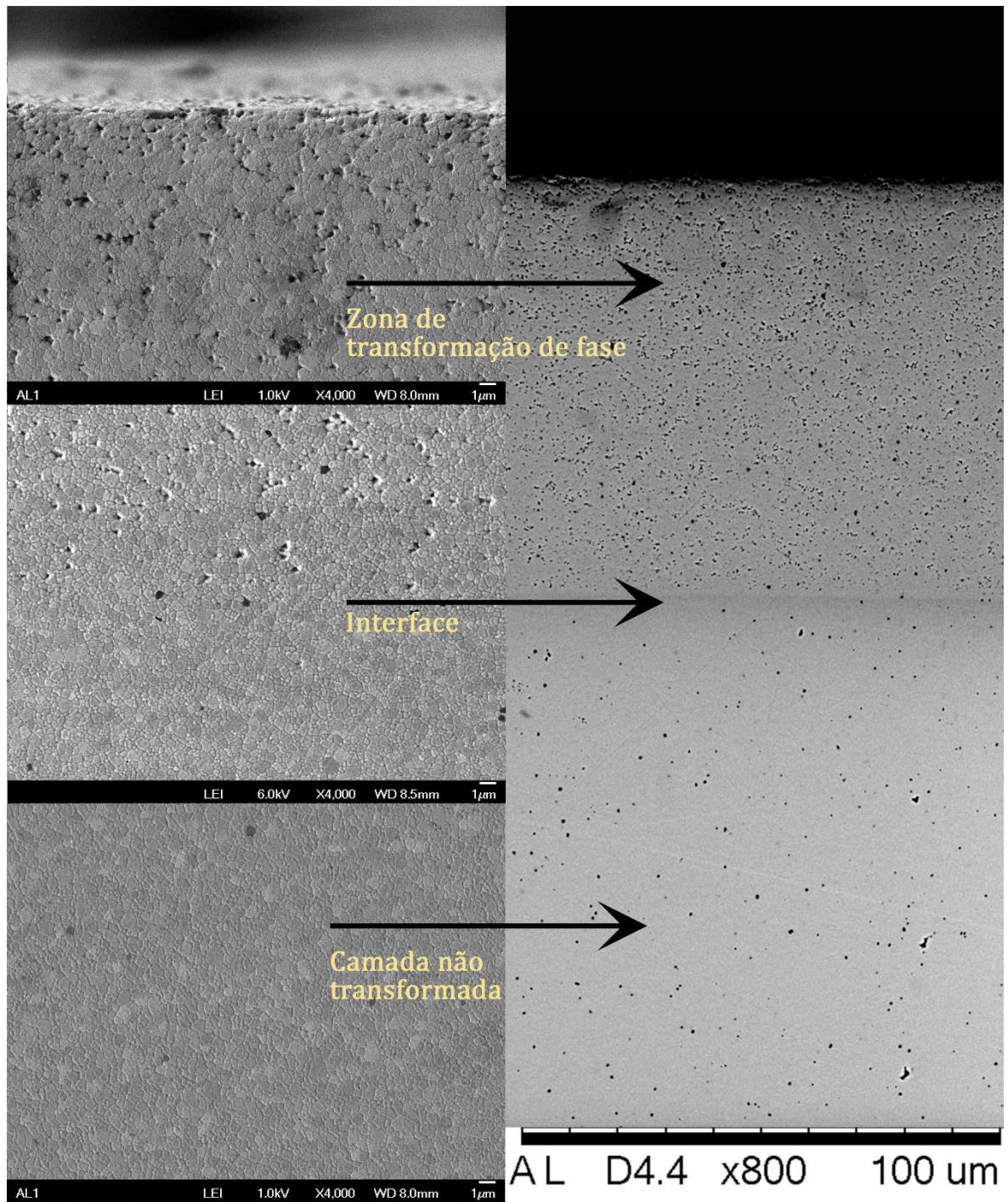


FIGURA 44- Micrografias, obtidas por MEV e FEG-SEM, do corte transversal de uma amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C durante 140 horas, comparando a camada transformada, a interface entre as camadas transformada e não transformada e a camada não transformada.

Em maior aumento (MEV-FEG), observou-se que a YZ de infraestrutura apresentou o destacamento de grãos e poros, provavelmente devido ao processo de polimento da amostra. Porém, o polimento não alterou a superfície da zona não transformada (FIG.45).

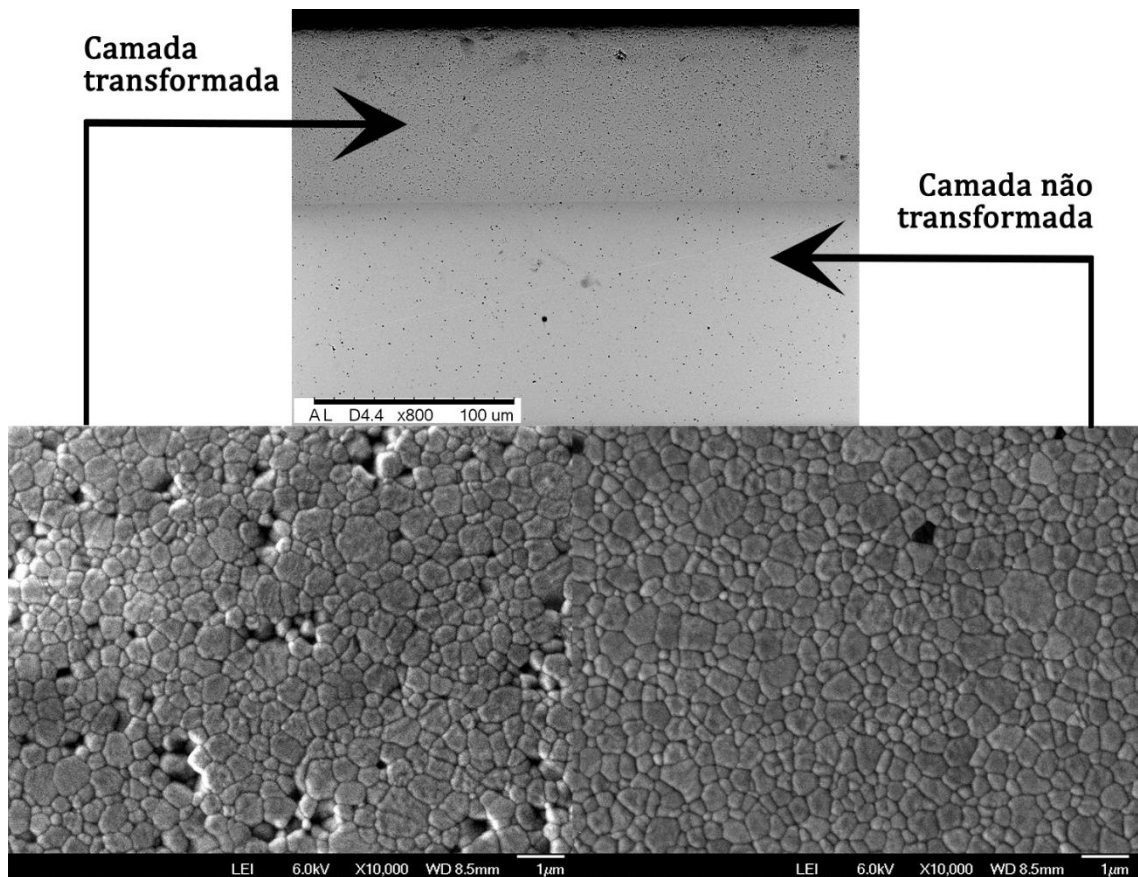


FIGURA 45- Micrografias, obtidas por MEV e FEG-SEM, do corte transversal de uma amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C durante 140 horas, comparando a microestrutura da camada transformada e a camada não transformada.

A observação da profundidade da camada transformada (FIG.46), em função do tempo de envelhecimento, demonstra que o processo de degradação não obedeceu ao comportamento sigmoidal de transformação de fase observado por DRX. Apesar da porcentagem de fase monoclinica ter se estabilizado em aproximadamente 65% em 15 horas de EH, a frente de envelhecimento observada por análises em MEV continuou progredindo tanto na superfície superior como na superfície inferior da amostra (FIG.46).

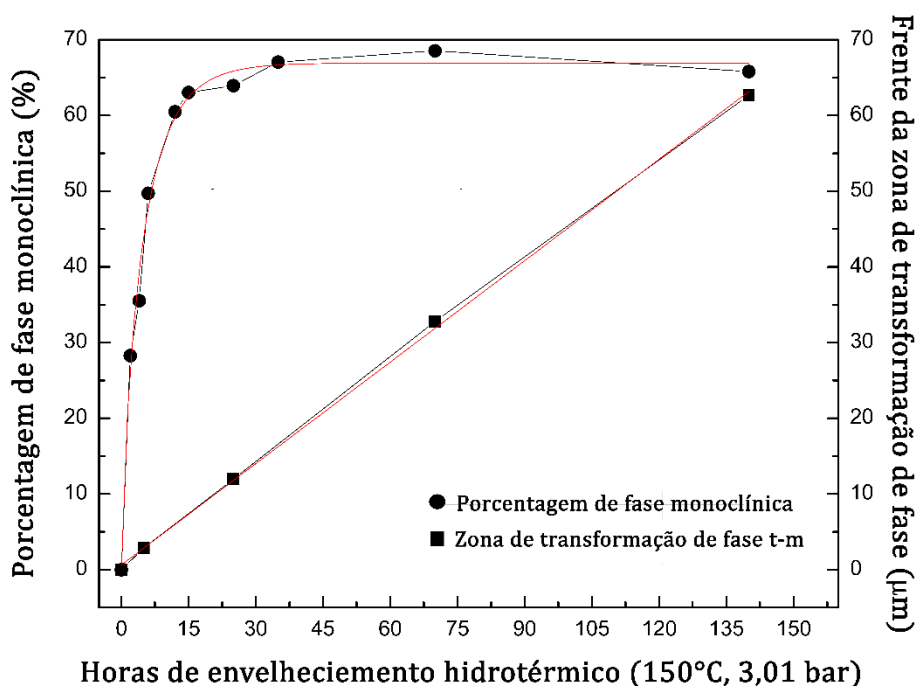


FIGURA 46- Comparação dos dados de DRX e MEV da transformação de fase t-m: a curva de Avrami (●) apresenta estabilização da fase monoclnica em 15 horas de EH e a curva linear (■) demonstra que a frente da camada transformada avança para a infraestrutura da cerâmica de modo progressivo.

O processo de transformação de fase descrito na literatura como processo sigmoidal é decorrente do fato da leitura do DRX para a Y-TZP ser realizada no máximo em 6,2µm de profundidade. A imagem visualizada por MEV demonstra que a profundidade da camada de envelhecimento pode ser maior que 6,2µm em algumas condições de envelhecimento. Kohorst et al.(2012)²⁹, também observaram, por MEV e DRX, que a frente de envelhecimento aumenta com o tempo de envelhecimento hidrotérmico. Os autores verificaram a estabilização da transformação t-m em 32 horas a 134°C (3 bars), acompanhando até 128 horas a estabilização da fase monoclnica superficial. Por ser considerado na literatura como sendo um processo de comportamento sigmoidal, os autores analisaram a profundidade até 128 horas. No presente estudo foi utilizada temperatura de 120°C, 130°C e 150°C de envelhecimento hidrotérmico, acelerando o processo de transformação t-m, assim foi possível observar o comportamento uniforme e contínuo do crescimento da camada de envelhecimento independente da

estabilização da transformação de fase monoclinica superficial analisada por DRX (FIG.47, 48 e 49 respectivamente).

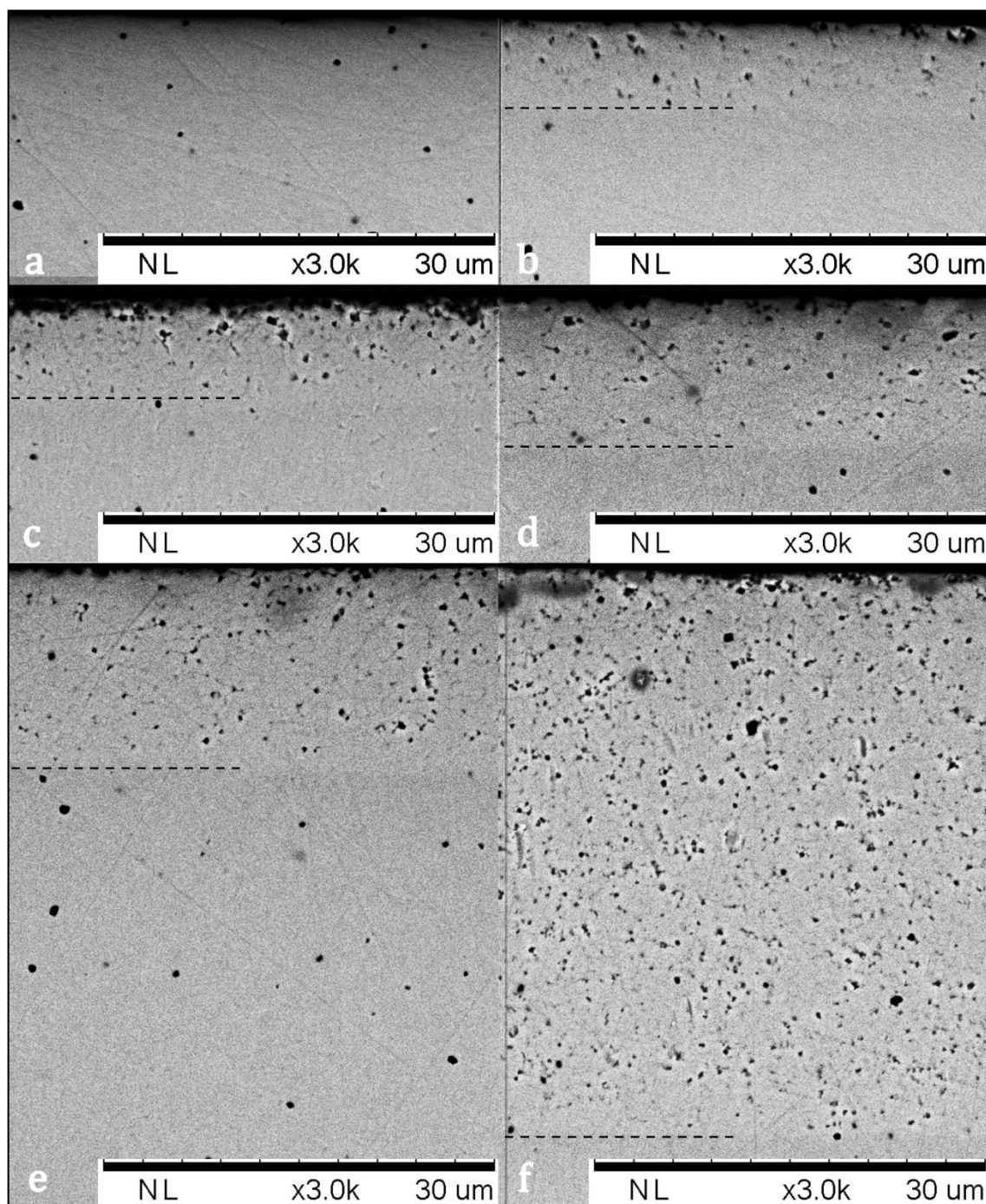


FIGURA 47 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C) a: a) 0h; b) 48; c) 60h; d) 84h; e) 138h e f) 346h.

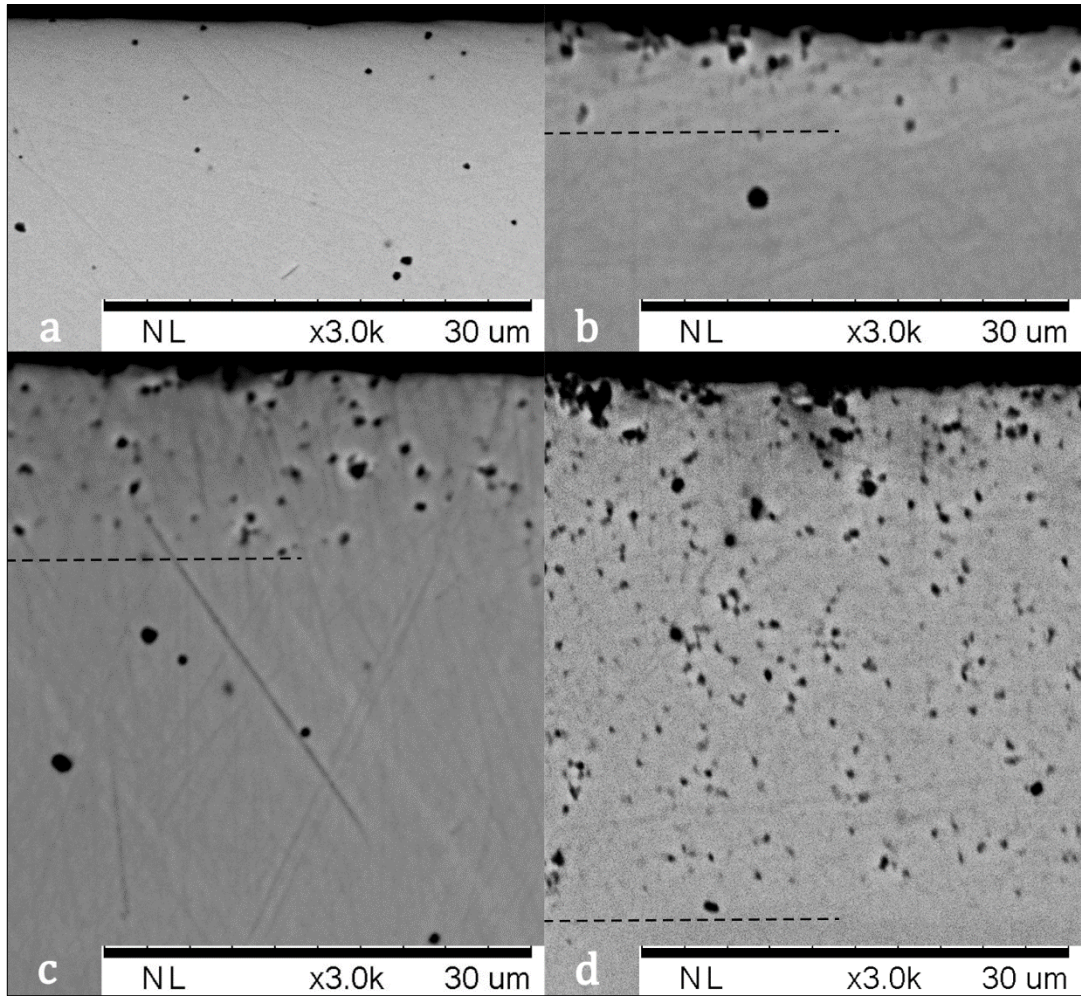


FIGURA 48 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a) 0h; b) 106h; c) 174h; d) 451h.

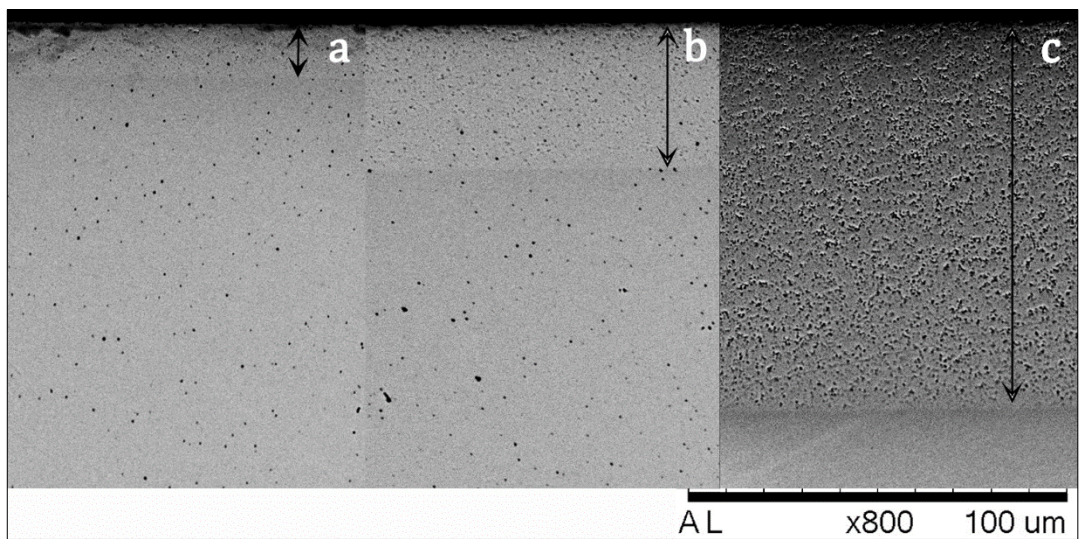


FIGURA 49 - Micrografias, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a) 451h; b) 802; c) 1139h (mesma barra de aumento para todos os grupos).

Com base nos valores de profundidades da zona de transformação de fase medidos após o envelhecimento hidrotérmico a 120°C, 130°C e 150°C, foi calculada a velocidade da frente de envelhecimento para cada temperatura (FIG.50).

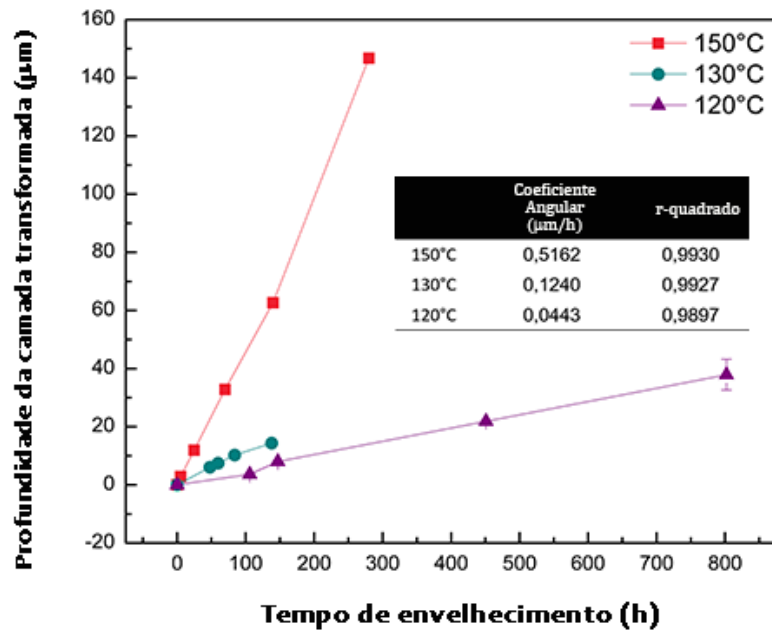


FIGURA 50- Profundidade da camada transformada medida por MEV em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas. O coeficiente angular (S) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.

Os dados de velocidade obtidos (FIG.51) da camada transformada foram extrapolados para temperatura corporal (37°C). A partir da reta obtida pelo $\ln(S)$ versus tempo de envelhecimento foi calculada a constante de velocidade e a energia de ativação aparente da Y-TZP utilizada neste presente estudo, empregando-se a equação de Arrhenius. A energia de ativação determinada do processo de envelhecimento foi de 110,93 kJ/mol.

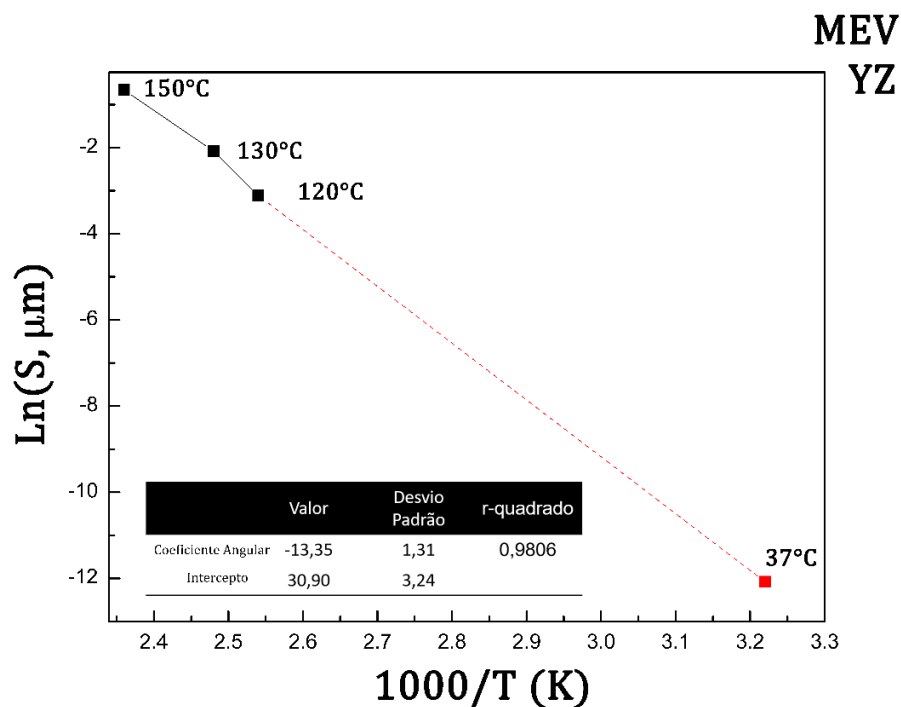


FIGURA 51- Gráfico do Ln (S) em função da temperatura de EH que permitiu, pela equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C.

Com base nos resultados obtidos foram comparados os dados da curva cinética de transformação de fase determinados por DRX e a curva cinética da velocidade da camada transformada utilizando a técnica de MEV (TAB.11).

TABELA 11 - Comparação dos dados de transformação de fase obtidos por DRX e MEV do grupo YZ de infraestrutura

	DRX	MEV
Patamar de estabilização da transformação de fase monoclinica	~65-70%	Não é verificada a estabilização
Energia de Ativação (kJ/mol)	93,15	110,93
Envelhecimento a 37 °C	10,77*	0,049**

* porcentagem de transformação de fase monoclinica em 1 ano

** profundidade da camada transformada (μm/ano)

Os dados observados dentre as técnicas de DRX e MEV demonstram que apesar de se atingir um patamar no valor de fase monoclinica transformada, verificado por DRX, o modelo cinético de transformação de fase segue um comportamento linear para a YZ de infraestrutura, verificado por MEV. Como já

mencionado, este patamar é atingido devido à limitação de profundidade do feixe de raios X.

O parâmetro b é utilizado para calcular a energia de ativação aparente do processo de envelhecimento considerando somente o modelo sigmoidal. Comparativamente o parâmetro S ($\mu\text{m/h}$), referente taxa de propagação da transformação, estima o tempo de vida da Y-TZP de maneira direta⁴⁴. Conforme Zhang et al. (2015) é preferível utilizar o parâmetro S ($\mu\text{m/h}$) para descrever o modelo cinético de envelhecimento da 3Y-TZP⁴⁴.

5.3.4 Tomografia por coerência óptica (OCT) como alternativa de análise não destrutiva para o cálculo da profundidade da camada de envelhecimento da YZ de infraestrutura

As técnicas de análises microestruturais propostas usualmente empregadas para a caracterização do envelhecimento *in vitro* da Y-TZP são a difração de raios X e a espectroscopia Raman. Como discutido anteriormente o DRX apresenta algumas limitações quando a profundidade da transformação de fase é maior que a penetração total do DRX. Além disso, para obter-se os difratogramas nos padrões adequados para a realização do refinamento pelo método de Rietveld é necessário maior tempo de análise, devido ao aumento do número de contagens por segundos. O gráfico precisa estar bem definido, para isso o tempo despendido para análise aumenta. Para contornar este problema utilizou-se neste presente estudo um detector linear que diminui o tempo de análise, mantendo um número alto de contagem por pico do difratograma. Mesmo neste caso, cada análise é realizada em média de 15-20 minutos por amostra.

Para ser estatisticamente representativo, os testes de cinética devem contemplar mais de uma amostra por tempo de envelhecimento. Assim, a limitação da técnica de DRX foi o tempo de análise. Zhang et al.(2015)⁴⁴, utiliza técnicas como o μ -Raman para a análise da profundidade da camada transformada, porém, foi necessário o corte transversal da amostra de Y-TZP e posterior polimento. Keuper et al.(2013)⁴², sugeriram a análise direta da profundidade da camada transformada, por meio do corte transversal da amostra, utilizando o feixe iônico

focalizado (FIB). Como desvantagem do método a preparação do corte transversal pelo FIB é demorada e apresenta alto custo. Devido a estes fatores somente algumas amostras foram analisadas no estudo de Keuper et al. (2013)⁴².

Em termos de análise microestrutural por MEV, usualmente as amostras envelhecidas são cortadas e polidas para medir a profundidade da camada de envelhecimento. Neste estudo, as amostras foram cortadas, embutidas em resina acrílica, polidas com pastas diamantadas até o ponto de espelho e então desembutidas da resina acrílica para posterior análise em microscopia eletrônica de varredura. Este processo demonstrou-se extremamente demorado. Também foi necessário o tratamento químico com água régia da amostra para a remoção dos resíduos de resina acrílica. Além disso, o próprio corte da amostra pode induzir a transformação de fase monoclinica. Tendo em vista as dificuldades encontradas neste estudo, investigou-se uma técnica de análise para calcular a profundidade da camada transformada sem a necessidade de corte e polimento da amostra, permitindo a análise de mais de uma amostra por tempo de envelhecimento. Neste sentido, a técnica de tomografia por coerência óptica (OCT) mostrou-se um método atrativo. Usualmente, na odontologia, esta técnica é utilizada na área de pesquisa de materiais odontológicos para análise de trincas superficiais e estudos de microinfiltração, não tendo sido utilizada para verificar a profundidade de transformação de fase.

Neste presente estudo, verificou-se a possibilidade de utilizar o OCT para análise da zona de transformação de fase e os resultados obtidos em amostras YZ de infraestrutura envelhecidas hidrotermicamente em 150°C, 130°C e 120°C são apresentados nas Figuras 52, 53 e 54. Foi possível observar uma linha opaca crescendo de acordo com o tempo de envelhecimento. A figura 52a representa uma amostra de YZ envelhecida a 150°C durante 5 horas. Como uma limitação do equipamento, não é possível observar a camada opaca em profundidade menores que ~5µm. Porém, em 25h e 35h (FIG.52b e 52c) observa-se o início do crescimento da linha opaca que aumenta em relação ao tempo sendo bem evidente em 70 , 140 e 280h de EH (FIG.52d, 52e, 52e 52f). Todas as imagens possuem as mesmas dimensões sendo possível comparar diretamente o tamanho da camada para cada temperatura.

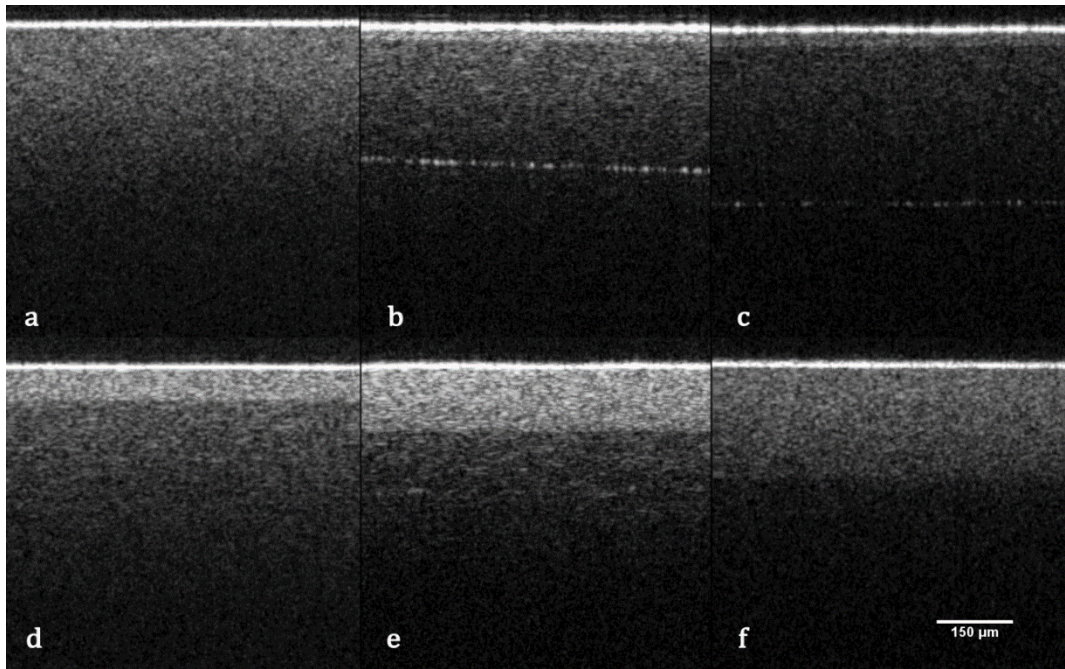


FIGURA 52- Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)35h; d)70h; e)140h e f) 280h.

O mesmo processo foi observado para as figuras 53 e 54 representando o EH da YZ de infraestrutura a 130°C e 120°C, respectivamente

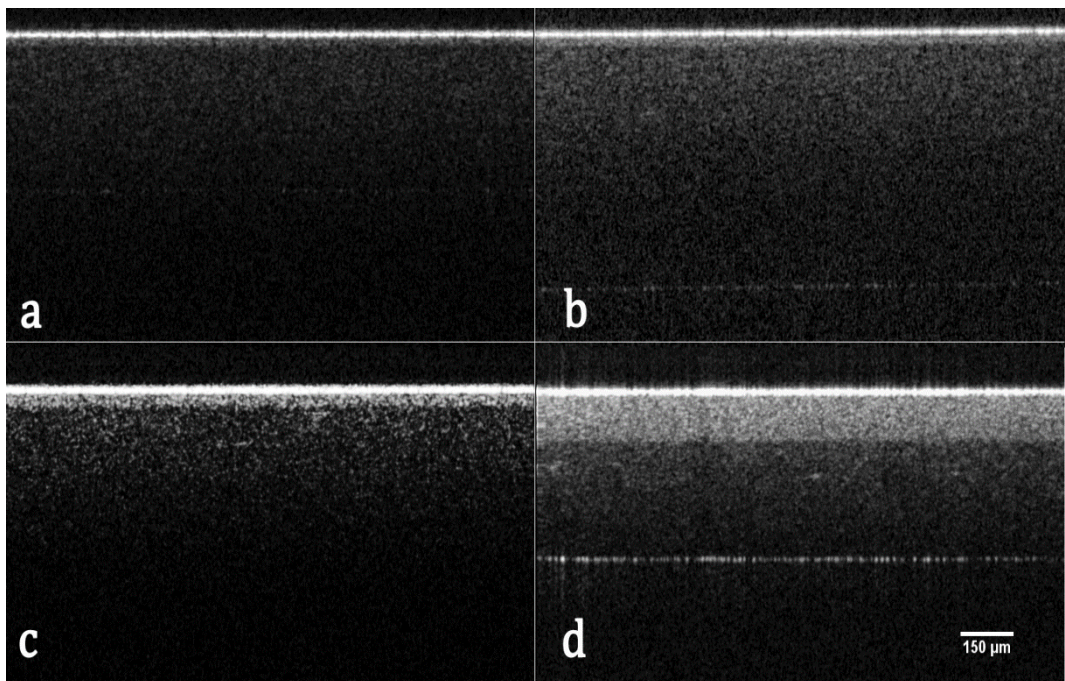


FIGURA 53- Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C): a)84h; b)108h; c)138h; d)338h.

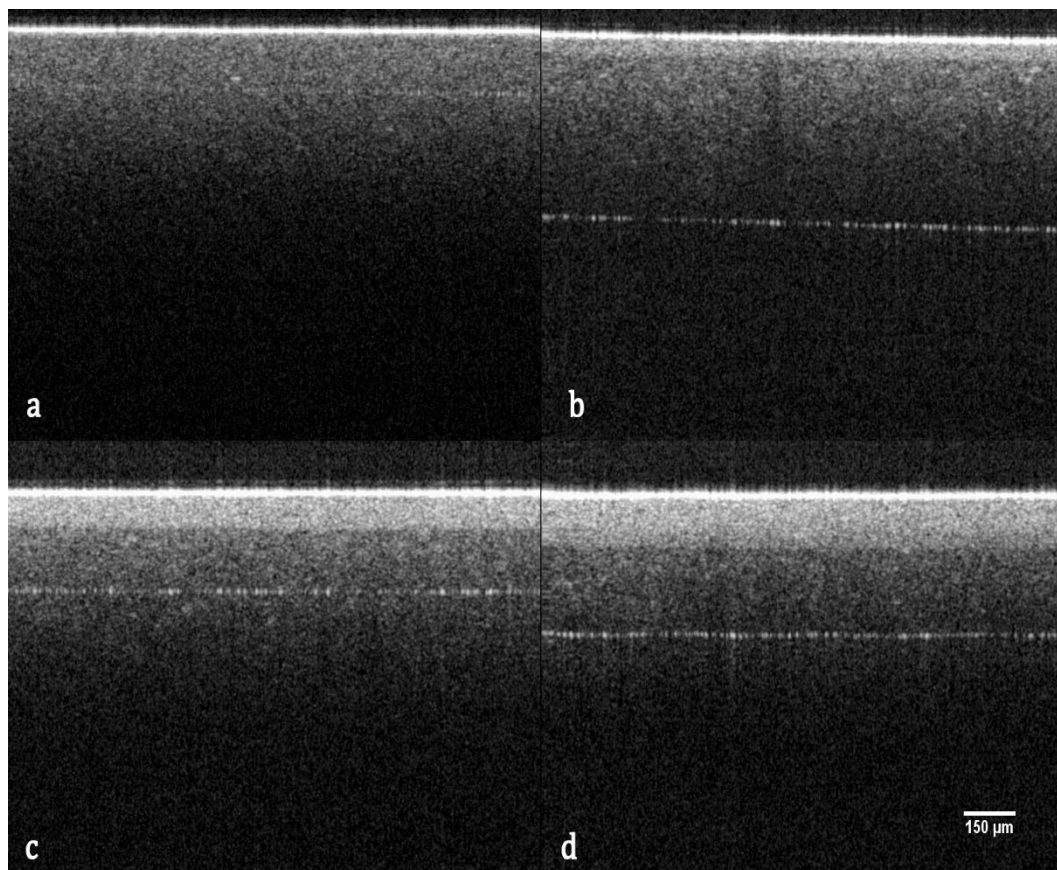


FIGURA 54- Imagens, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) em: a)172h; b)451h; c)802h e d)1139h.

As amostras que foram cortadas no eixo transversal e polidas para medir a profundidade da camada transformada em MEV foram analisadas por OCT (superfície exposta ao envelhecimento hidrotérmico, não cortada). Os valores de profundidade medidos por OCT foram divididos pelos respectivos valores de profundidade analisados em MEV e foi calculado o índice de refração médio da YZ de infraestrutura de 2,09, tendo como hipótese que o fenômeno observado em ambas as técnicas é o mesmo. Após estabelecer o índice de refração médio, todos os dados obtidos em OCT foram corrigidos pelo valor do índice calculado, obtendo-se os valores de profundidade (μm) da camada transformada para cada temperatura em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico. Para confirmar se a profundidade da camada opaca observada por OCT representa a camada de transformação de fase observada em MEV foi realizada a média e desvio padrão dos dados e a comparação da profundidade observadas por MEV (FIG.55). Baseado nos resultados obtidos observou-se que o OCT apresenta valores da profundidade da camada transformada semelhantes aos valores obtidos pelo corte

transversal das amostras de MEV. O comportamento cinético do crescimento da zona de transformação de fase apresentado pelas medidas de ambas as técnicas foi semelhante.

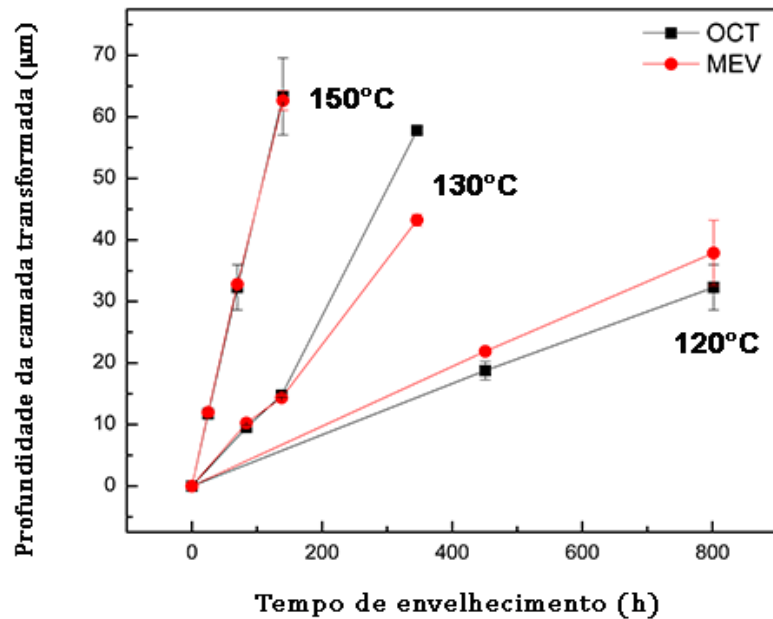


FIGURA 55- Comparação da profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por MEV e OCT para cerâmica YZ de infraestrutura.

Uma vez comprovada que a camada opaca observada por OCT representa a camada de transformação de fase observada por MEV, os dados obtidos por OCT de profundidades da zona de transformação de fase após o envelhecimento hidrotérmico a 120°C, 130°C e 150°C foram utilizados para calcular a velocidade da frente de envelhecimento para cada temperatura (FIG.56).

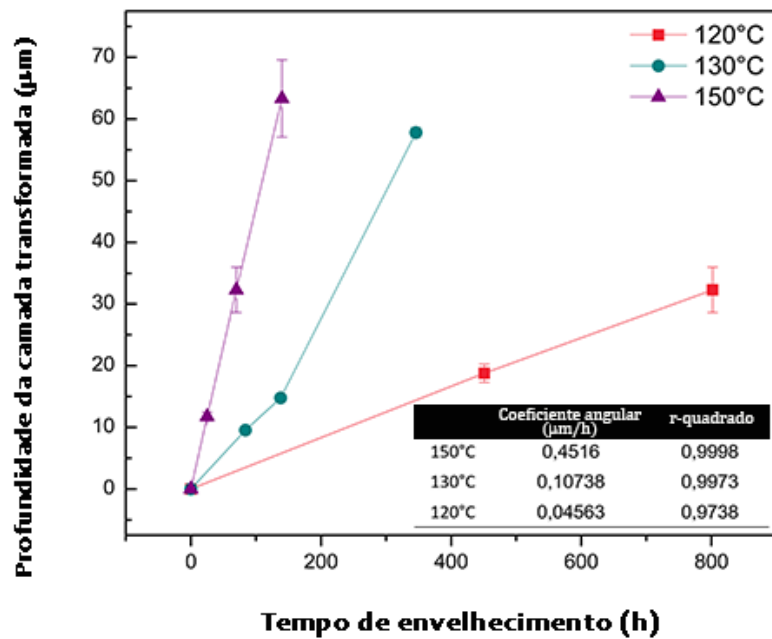


FIGURA 56 – Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por OCT para cerâmica YZ de infraestrutura. O coeficiente angular das retas (S) corresponde à velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m/h}$) para cada temperatura.

Os dados de velocidade obtidos por OCT da camada transformada foram extrapolados para temperatura corporal pela regressão linear do $\ln(S)$ pela temperatura $1000/T$ (37°C). A partir da reta obtida pelo $\ln(S)$ versus tempo de envelhecimento foi calculada a constante de velocidade e a energia de ativação aparente da Y-TZP utilizada neste presente estudo, utilizando a equação de Arrhenius (FIG.57). A energia de ativação determinada foi de $104,9 \text{ kJ/mol}$.

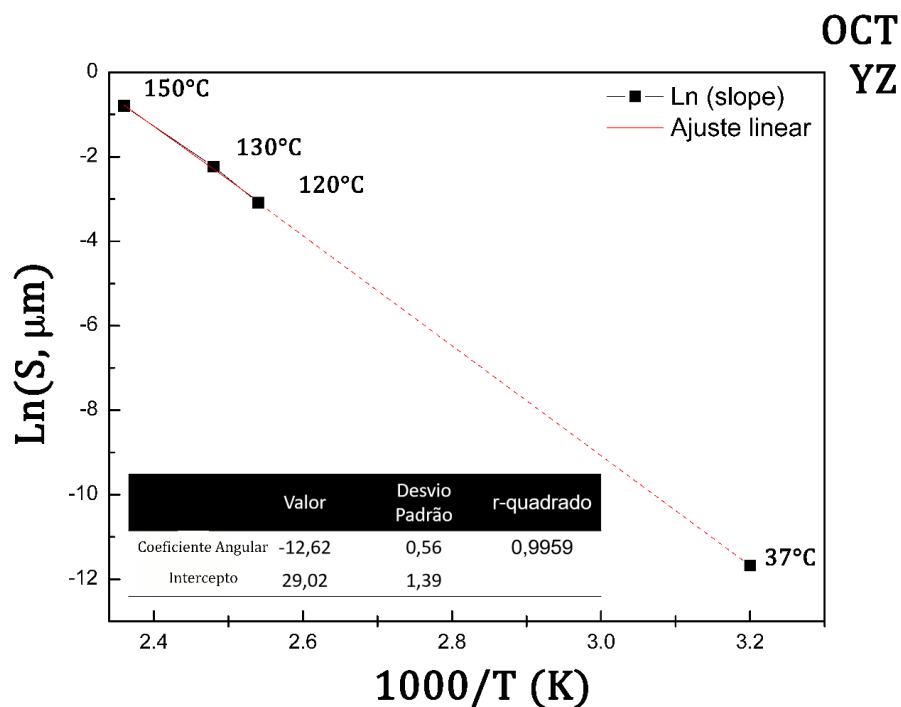


FIGURA 57 - Gráfico do Ln (S) em função da temperatura de EH obtidos pela análise de OCT, que permitiu, pela equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da YZ de infraestrutura.

A técnica de tomografia por coerência óptica apresentou-se um método rápido, diminuindo o tempo de análise para segundos. Ao colocar a superfície da amostra sob o feixe incidente, a análise gera resultados em tempo real. Assim, foi possível analisar mais de uma amostra por tempo de envelhecimento obtendo-se maior confiabilidade dos dados de profundidade. A comparação entre as técnicas DRX, MEV e OCT é apresentada na Tabela 12. Foi destacado que em ambas as técnicas de MEV e OCT não se observou a estabilização da camada transformada. A energia de ativação calculada por ambas técnicas é semelhante. Portanto, a técnica de OCT pode ser utilizada como alternativa para estudos de cinética frente ao envelhecimento hidrotérmico para aferir a profundidade da camada transformada da YZ de infraestrutura. Diferenças na microestrutura e densidade da Y-TZP pode alterar a dinâmica do EH. Também deve-se considerar que o índice de refração das amostras YZ, determinado neste trabalho, são específicos para o equipamento de OCT utilizado neste estudo.

TABELA 12 - Comparação dos dados obtidos quanto à transformação de fase por DRX, MEV e OCT do grupo YZ de infraestrutura

	DRX	MEV	OCT
Patamar de estabilização da transformação de fase monoclinica	~65-70%	Não é verificada a estabilização	Não é verificada a estabilização
Energia de Ativação (kJ/mol)	93,15	110,93	104,91
Envelhecimento a 37°C	10,77*	-	-
Taxa de envelhecimento a 37°C	-	0,04**	0,07**

* porcentagem de transformação de fase monoclinica em 1 ano
 ** profundidade da camada transformada (µm/ano)

Zhang et al.⁴⁴, afirmam que a camada envelhecida observada por MEV não corresponde diretamente à profundidade de transformação, uma vez que procedimentos de polimento podem induzir ao desaparecimento da área envelhecida. Entretanto, não se observou este fenômeno, para ambas as técnicas avaliadas neste presente estudo (MEV e OCT). No caso do uso da técnica de OCT as etapas de corte e polimento foram eliminadas, eliminando vieses quanto à preparação da amostra e sua influência na camada transformada. Por meio dos resultados obtidos foi possível observar que quanto maior a energia de ativação calculada, menor será a taxa de envelhecimento a 37°C, ou seja, menor será a velocidade de propagação da camada transformada.

5.3.5 Relação entre o comportamento linear de envelhecimento e a resistência à flexão biaxial após o EH a 150°C

Nesta etapa do estudo teve-se como variável independente o tempo de envelhecimento (h) em reator hidrotérmico pressurizado (Grupos 0, 5, 25, 70 e 140) e como variável dependente a resistência mecânica em flexão biaxial (MPa). Os resultados de resistência à flexão biaxial foram diferentes para os vários tempos de EH (FIG.58).

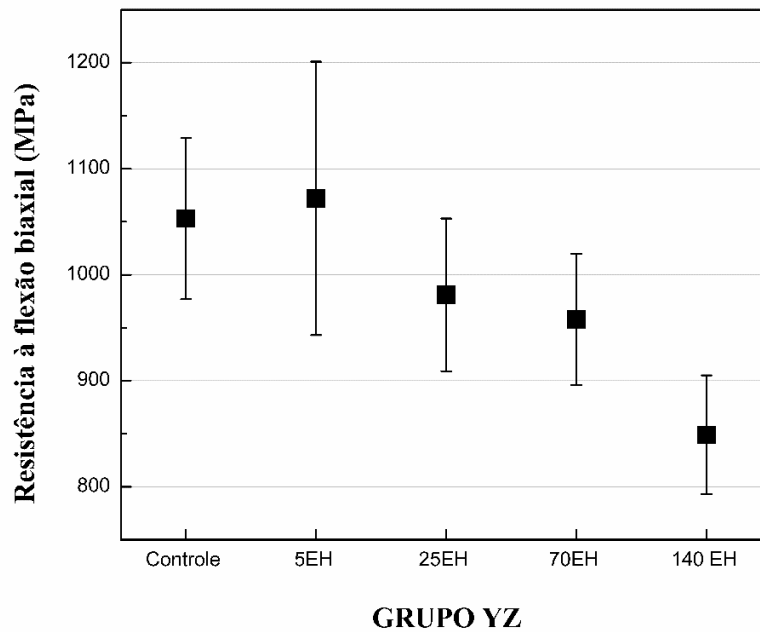


FIGURA 58- Média de resistência à flexão biaxial $\pm IC_{95\%}$ para cada tempo de envelhecimento do grupo YZ de infraestrutura submetido ao envelhecimento a 150°C.

Os pressupostos do método de Análise de Variância (ANOVA) 1 fator, nomeados de distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p > 0,51$) e com o teste Levene ($p = 0,30$). Na Tabela 13 é apresentado o resumo da ANOVA a qual apontou diferença estatística significativa entre os grupos experimentais ($p < 0,001$). As principais estatísticas descritivas e Tukey ($\alpha = 0,05$) estão demonstradas na Tabela 14. A hipótese nula em que o tempo de envelhecimento não alteraria a resistência à flexão foi rejeitada.

TABELA 13- Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha = 0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
Envelhecimento Hidrotérmico	4	313480,22	78370,05	11,25	<,001*
Erro	45	314176	6981,68		
Total	50	48957765			

*Diferença estatística no nível de 5%.

TABELA 14 – Valores de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação de fase e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar

Grupos	Transformação de fase monoclinica (%t-m)	Profundidade da zona de transformação de fase (MEV) (μm)	<i>n</i>	Resistência a flexão biaxial (MPa)	Intervalo de confiança (95%)	Desvio Padrão
0	0	0	10	1053 ^{ab}	998-1108	76,8
5	49,72	2,87	10	1072 ^a	980-1165	129,2
25	63,93	11,96	10	981 ^{ab}	929-1033	72,6
70	68,55	32,8	10	958 ^b	913-1002	62,3
140	65,8	62,67	10	849 ^c	809-889	56,0

*Letras iguais correspondem à semelhança estatística

*Letras diferentes correspondem à diferença estatística

A estabilização da transformação de fase da YZ de infraestrutura ocorreu em ~65-70% da fase monoclinica, por volta de 15 horas, porém, não houve alteração da resistência do material comparado ao grupo controle em até 25 horas de EH. Foi observada semelhança estatística entre o grupo controle e o grupo envelhecido a 5 horas.

Foi observado o decréscimo das propriedades de flexão biaxial no grupo envelhecido a 140h, com a profundidade da camada transformada de aproximadamente de 62 μm . Entretanto, o envelhecimento hidrotérmico não alterou as propriedades mecânicas dos grupos envelhecidos até 70 horas. A profundidade de transformação de fase, observada por MEV, em 25 horas (11,96 μm) e 70 horas (32 μm) não foi suficiente para alterar a resistência do material. É importante ressaltar que os grupos 25h, 70h e 140h apresentam a mesma porcentagem de fase monoclinica até 6,3 μm (profundidade máxima de análise por DRX).

Foi realizada a correlação de Pearson entre os dados de profundidade da camada transformada obtidos por OCT e a resistência à flexão biaxial. Foi possível verificar a correlação negativa ($r=-0,787$) estatisticamente significativa ($p<0,001^*$) entre a profundidade da camada e a resistência da YZ, considerando-se diferença estatística no nível de 5% ($\alpha=0,05$). Isto é, quanto maior a profundidade da camada menor a resistência à flexão biaxial da YZ (FIG.59)

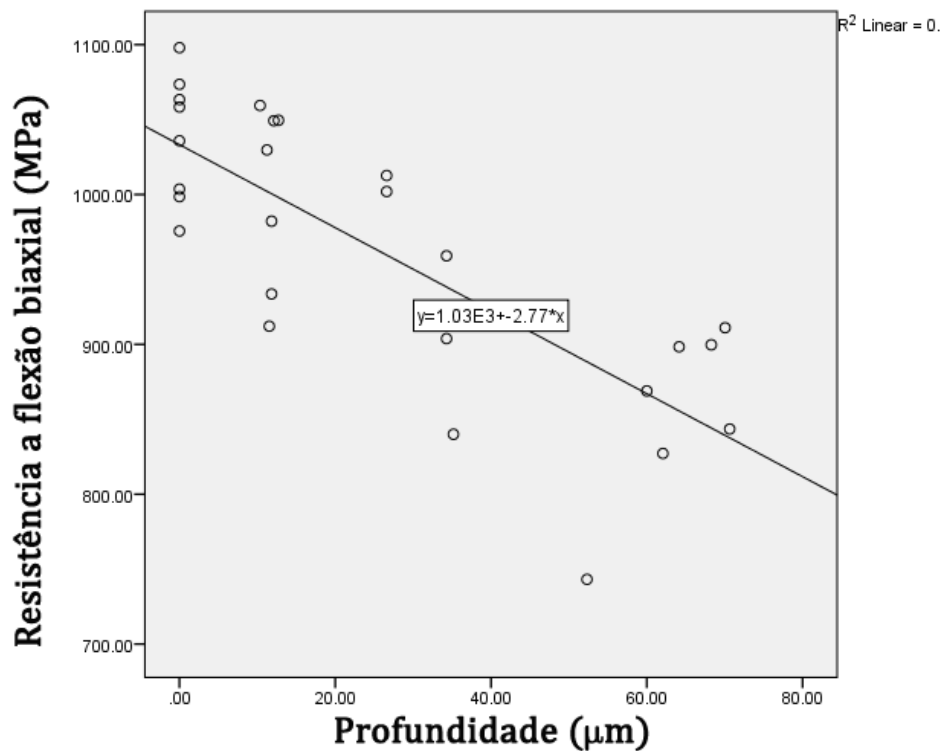


FIGURA 59- Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras YZ de infraestrutura submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C (R^2 linear=0,61).

Os resultados da Tabela 15 indicam o tempo estimado necessário de EH a 37°C para que a camada transformada chegue a profundidade observada por MEV e OCT para os grupos envelhecidos a 150°C. Como a expressão da dependência é exponencial, pequenas variações nos resultados da profundidade da camada, obtidos por MEV ou OCT geram a propagação do erro de forma exponencial, resultando em diferentes resultados para energia de ativação e diferença de velocidade de propagação da frente de envelhecimento a 37°C. Entretanto, em 37°C, apesar dos resultados da estimativa do tempo de EH serem diferentes entre o MEV e OCT, é necessário longos períodos de EH a 37°C para diminuir a resistência do material, ou seja tempos maiores que 803 anos de EH a 37°C (TAB.15).

TABELA 15- Resultados de profundidade e resistência à flexão biaxial obtidos por EH a 150°C e estimativa a 37°C para atingir a profundidade da camada transformada observada no envelhecimento a 150°C.

EH 150°C			Estimativa* EH 37°C	
Tempo de EH (h)	Profundidade (µm)	Resistência flexão biaxial (MPa)	MEV (ano)	OCT (ano)
140	62,67	846	1278	803
70	32,8	958	669	420
25	11,96	891	244	153
5	2,87	1072	58,5	36,7

Resistência a flexão biaxial referência =1053 MPa (grupo controle)
*Estimativa do tempo de EH a 37°C necessário para a YZ de infraestrutura atingir a profundidade da camada transformada medida no EH a 150°C

De acordo com a literatura o EH provoca decréscimo nas propriedades mecânicas da Y-TZP^{29,33,66}. As consequências do envelhecimento no comportamento de implantes de Y-TZP está associada com a rugosidade superficial levando ao aumento do desgaste, microtrincas, destacamento de grãos e possível falha prematura do sistema, quando as zonas de microtrincas atingem tamanho suficiente para ocorrer o crescimento subcrítico da trinca^{13,25,26}. Foi verificado a diminuição em 30% na dureza e módulo de Young da Y-TZP quando submetida ao envelhecimento em autoclave (140°C /168 horas) em uma profundidade de 6 µm de transformação de fase monoclínica²⁸. Harada et al. (2016)¹⁰¹ observaram que a Y-TZP envelhecida em menor tempo (5h, 134°C) não apresentou perda de dureza e tenacidade à fratura. Entretanto, quando envelhecida por tempos prolongados (100h, 134°C) ou temperaturas maiores que 134°C (5 e 20h à 180°C) as fraturas na camada superficial não permitiram a análise de dureza por Vickers. Em contrapartida, trabalhos na literatura estudando a degradação a baixa temperatura em autoclave demonstram que a indução de transformação de fase monoclínica não apresentou dano quanto à resistência do material^{70,102}. Borchers et al. (2010)³¹ verificaram que a Y-TZP submetida ao EH apresentou efeitos deletérios na superfície e transformação de fase t-m, porém não houve a influência no *bulk* do material. Pereira et al. (2015)¹⁰³ demonstraram o aumento da

resistência da Y-TZP quando submetida ao EH, dependente do acabamento de superfície. Isso se dá pela transformação de fase inicial na superfície gerando estresses compressivos benéficos aumentando a tenacidade à fratura desta cerâmica^{68,104}. O mesmo comportamento foi observado no envelhecimento da Y-TZP realizado a 127°C durante 12 horas representando 26% de fase monoclinica¹⁰⁵. Porém, Flinn et al. (2012)¹⁰⁶ observaram decréscimo significativo na resistência à flexão em espécimes envelhecidas após 200 horas a 134°C (0,2MPa) decorrente da transformação de fase t-m.

Os comportamentos divergentes frente à resistência da Y-TZP observados na literatura podem ser resultantes das diferenças de microestrutura, tamanho de grão, acabamento e densidade das Y-TZP de diversas procedências²³. As etapas de processamento (dentre estas a temperatura de sinterização) podem ter um papel importante na resistência à degradação da Y-TZP¹⁰⁷. A temperatura e o tempo de envelhecimento utilizado em cada trabalho podem ter alterado o comportamento da Y-TZP frente ao EH.

Após o estudo em que se verificou o comportamento linear de envelhecimento e a flexão biaxial da YZ de infraestrutura foram calculados os seguintes parâmetros: a energia de ativação aparente do processo de envelhecimento da YZ calculada foi de 110kJ/mol e a taxa de envelhecimento a 37°C igual a 0,04 µm por ano. Em 10 anos a frente de transformação de fase será de aproximadamente 0,49µm para este específico material. Com base nos resultados obtidos da amostra em que se observou 62 µm de profundidade da zona transformada, que apresentou decréscimo na resistência a flexão biaxial quando envelhecida a 140 horas a 150°C, foi extrapolado a frente de transformação de fase para 37°C, verificando-se que levará aproximadamente 1278 anos para atingir esta profundidade (TAB.16).

Por meio do presente estudo ficou evidente que o comportamento mecânico da Y-TZP submetida à degradação a baixa temperatura está relacionado não somente à porcentagem de fase monoclinica observada na superfície, mas com a profundidade da camada transformada e sua influência na resistência mecânica. É provável que as divergências encontradas na literatura quanto à resistência mecânica após o envelhecimento hidrotérmico sejam diretamente correlacionadas com a profundidade da camada transformada.

TABELA 16 – Energia de ativação aparente calculada pela profundidade da camada transformada obtida por MEV em diferentes temperaturas, taxas e estimativas de envelhecimento da cerâmica YZ

Energia de Ativação (kJ/mol)	110,93±1,0
Taxa de envelhecimento a 37 °C (µm/ano)	0,049
Estimativa de 10 anos de envelhecimento a 37 °C (µm)	0,49
Estimativa do tempo de vida da YZ a 37 °C (ano)*	~1278

* É o tempo necessário para a camada de transformação de fase atingir a profundidade de 62,67 µm que apresentaram efeito deletério na resistência a flexão biaxial da Y-TZP envelhecida a 150°C (tabela 11).

5.3.6 Relação entre a resistência à flexão biaxial após o EH a 150°C associado à ciclagem mecânica (CM)

Na Figura 60 é demonstrado o aumento da resistência à flexão biaxial da amostra submetida ao envelhecimento hidrotérmico por 5 horas associado à ciclagem mecânica, sendo observado o aumento da resistência mecânica. O grupo envelhecido a 70 horas associado à ciclagem mecânica apresentou valores de resistência mecânica semelhantes ao grupo controle (FIG.60).

Os pressupostos do método de Análise de Variância (ANOVA) 1 fator, distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p \geq 0,05$) e com o teste Levene ($p = 0,09$). O teste ANOVA 1 fator apontou diferença estatística significativa entre os grupos ($p < 0,001$) (TAB.17). A hipótese nula em que o EH associado à ciclagem mecânica não teve efeito na resistência à flexão biaxial foi rejeitada. As principais estatísticas descritivas e Tukey ($\alpha = 0,05$) são demonstradas na Tabela 18.

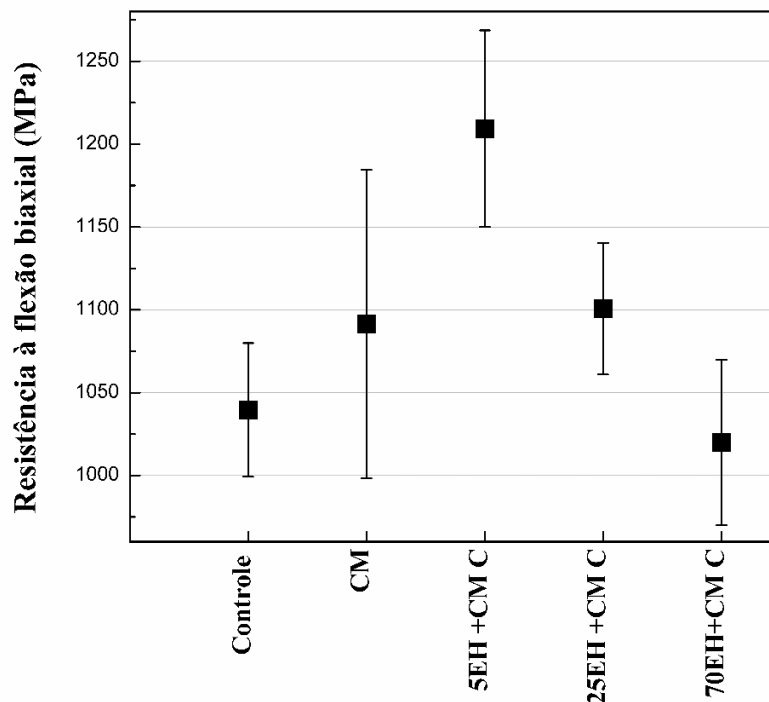


FIGURA 60- Média de resistência à flexão biaxial $\pm IC_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento associado a ciclagem mecânica do grupo YZ de infraestrutura.

TABELA 17- Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
EH	4	174124,21	43531,05	12,16	<.001*
Erro	35	125276,42	3579,32		
Total	40	48012984,9			

*Diferença estatística no nível de 5%.

O teste Tukey apontou diferença estatística entre o grupo 5EH+CM comparado ao grupo controle (sem envelhecimento hidrotérmico e sem ciclagem mecânica), apresentando maior resistência à flexão biaxial comparado ao grupo controle. O grupo controle sem ciclagem, controle com ciclagem mecânica, 25EH+CM e 70EH+CM foram estatisticamente semelhantes (TAB.18).

TABELA 18 – Valores de porcentagem de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar submetidos à ciclagem mecânica (MPa)

Grupos	Transformação de fase monoclinica	Profundidade da zona de transformação de fase (MEV)	n	Resistência à flexão biaxial	Intervalo de confiança	Desvio Padrão
	(%t-m)	(µm)		(MPa)	(95%)	
Controle	0	0	8	1039 ^a	1005-1073	40,3
CM	0	0	8	1091 ^a	1013-1169	59,3
5+CM	49,72	2,87	8	1209 ^b	1159-1258	39,6
25+CM	63,93	11,96	8	1100 ^{ab}	1067-1133	50,0
70+CM	68,55	32,8	8	1019 ^a	978-1061	93,1

*Letras iguais correspondem à semelhança estatística

*Letras diferentes correspondem à diferença estatística

Neste trabalho utilizou-se 2.500.000 ciclos em uma frequência de 3,6 Hz, 80N. Wiskott et al. (1995)⁴⁵ concluíram que testes *in vitro* de fadiga para materiais odontológicos devem ser de no mínimo 10⁶ ciclos. As forças de mastigação envolvem mais do que uma carga vertical, sendo extremamente complexas de maneira que a comparação de trabalhos experimentais com trabalhos clínicos fica limitada requerendo estudos *in vivo* para confirmação do comportamento do material observado *in vitro*.

No presente estudo as amostras submetidas a 5EH+CM apresentaram maior resistência à flexão biaxial comparado ao grupo controle. Provavelmente o EH associado a CM provocou a transformação de fase na superfície criando estresse compressivo benéfico para a Y-TZP aumentando a resistência¹⁰³. O grupo 70 EH+CM apresentou valores de resistência mecânica estatisticamente semelhantes comparado com o grupo controle. A ciclagem mecânica em 2.500.000 ciclos, associada ao EH, não apresentou efeitos deletérios na resistência à flexão biaxial para a YZ de infraestrutura. Estes resultados estão de acordo com Borba et al. (2016)¹⁰⁸. Os autores não observaram diferença estatística na resistência a flexão por três pontos em cerâmicas Y-TZP submetidas ao EH a 134°C por 4 horas ou ciclagem mecânica (1.00000 ciclos, 2Hz, 80N). Entretanto, Cotes et al. (2014)⁶³, observaram que a diminuição da resistência biaxial foi independente da

porcentagem de fase monoclinica em amostras submetidas à ciclagem mecânica (12.000.000 ciclos, 3,8Hz, 400N), envelhecimento hidrotérmico a 134°C (12h), ciclagem térmica (5°/55°C, 6.000 ciclos) e ciclagem termomecânica (5°/55°C, 1.200.000 ciclos). O grupo submetido ao envelhecimento hidrotérmico em autoclave apresentou os maiores valores de porcentagem de fase monoclinica (29.97%). Entretanto, o grupo submetido à ciclagem mecânica (10⁶ de ciclos mecânicos) apresentou diminuição significativa da resistência à flexão biaxial (781MPa) estatisticamente significativa comparado ao grupo controle (955MPa). Amaral et al. (2016)¹⁰⁹ observaram que o limite de fadiga diminui com o aumento do número de ciclos mecânicos. O grupo controle apresentou 922MPa de resistência à flexão biaxial. As discrepância no comportamento da Y-TZP frente à ciclagem mecânica encontrada no presente estudo pode ser relacionada ao número de ciclos realizados (2.5x10⁵) e força aplicada (80N) comparado aos estudos de Cotes et al.⁶³ (15x10⁶, 200N) e Amaral et al.¹⁰⁹ (10⁶ ciclos associado à 10², 10³, 10⁴, 10⁵ ciclos, 0,5Hz, 100N).

5.3.7 Comparação do grupo YZ de infraestrutura com ou sem ciclagem mecânica

A comparação entre o grupo YZ de infraestrutura com ou sem ciclagem mecânica (FIG.61) foi realizada pela Análise de Variância (ANOVA) 2 fatores. Os grupos apresentaram normalidade, Shapiro-Wilk ($p \geq 0,54$) para ciclagem mecânica e normalidade, Shapiro-Wilk ($p \geq 0,53$) para envelhecimento hidrotérmico e homogeneidade de variância Levene ($p = 0,20$). O teste ANOVA 2 fatores apresentou diferença estatística no envelhecimento hidrotérmico ($p < 0,001$) e para a ciclagem mecânica ($p < 0,001$). A interação entre EH e CM não apresentou diferença estatística ($p = 0,51$)(TAB.19).

TABELA 19 - Sumário da Análise de Variância dois fatores ($\alpha=0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
CM	1	75546,70	75546,700	21,589	,00002
EH	3	229429,06	76476,355	21,855	,000000002
CM*EH	3	8145,582	2715,94	,776	,51
Erro	56	195960,64	3499,297		
Total	64	73914395,83			

*Diferença estatística no nível de 5%.

Para o fator envelhecimento hidrotérmico o teste Tukey ($p=0,00002$) demonstrou a perda de resistência para os grupos envelhecidos a 70 horas. O envelhecimento em 25 horas apresentou semelhança estatística comparado ao grupo controle. O envelhecimento em 5 horas apresentou aumento da resistência à flexão comparado ao grupo controle (TAB.20). A transformação de fase t-m produzida pelo envelhecimento e ciclagem mecânica teve um efeito benéfico aumentando a resistência a flexão biaxial do material em 5 horas de EH (FIG.61).

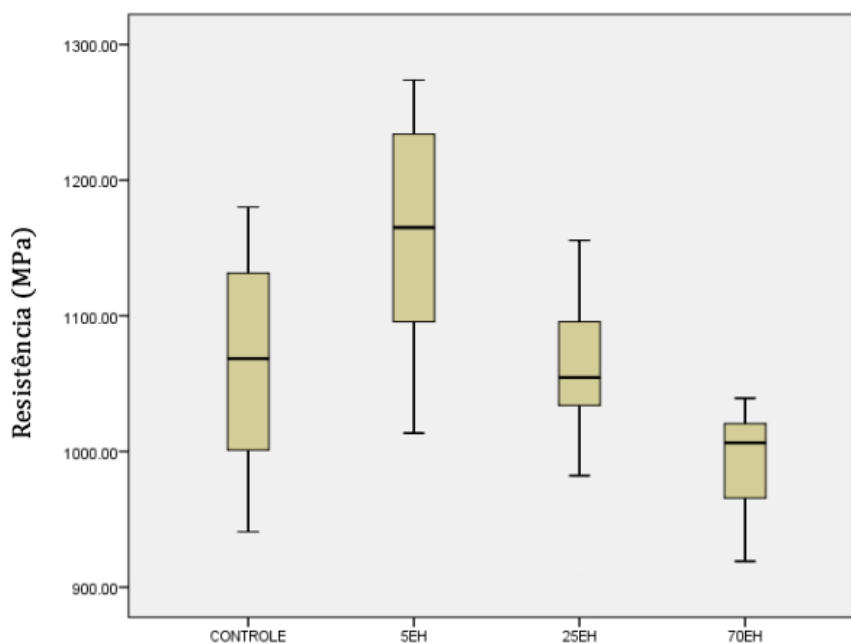


FIGURA 61- Média de resistência à flexão biaxial $\pm IC_{95\%}$ para cada hora de envelhecimento da YZ de infraestrutura independente da ciclagem mecânica.

TABELA 20 – Média de resistência à flexão biaxial (MPa) para horas de EH

Grupos	Amostras testadas	Resistência Mecânica (MPa)
Controle	16	1064 ^b (±75,0)
EH5	16	1165 ^a (±76,4)
EH25	16	1053 ^{cb} (±67,8)
EH70	16	999 ^c (±50,5)

*Letras iguais correspondem à semelhança estatística

*Letras diferentes correspondem à diferença estatística

O fator ciclagem mecânica apresentou diferença estatística ($p < 0,001$) (TAB.19). De uma maneira geral os grupos ciclados apresentaram maior resistência comparada aos grupos não ciclados (FIG.62 e TAB.21).

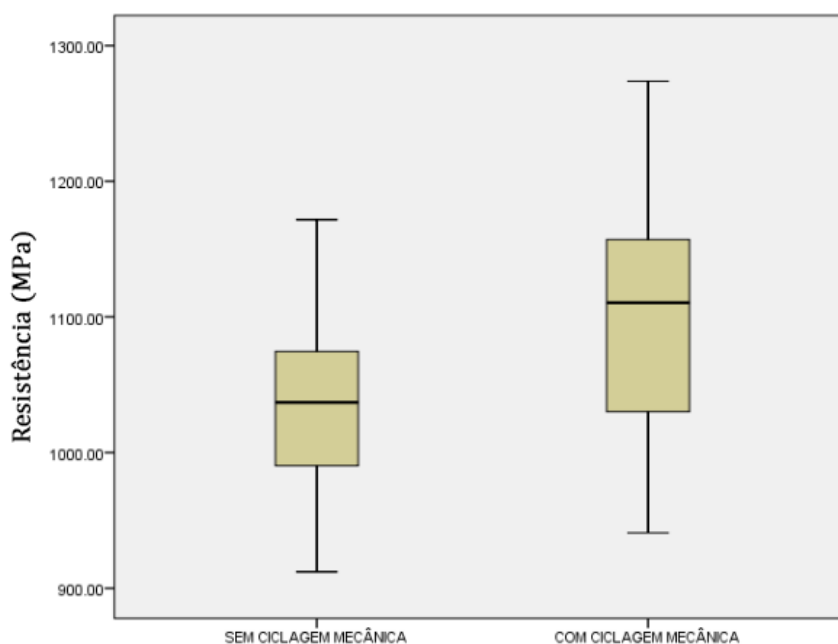


FIGURA 62- Média de resistência à flexão biaxial \pm IC_{95%} dos grupos YZ de infraestrutura sem ciclagem mecânica e com ciclagem mecânica.

TABELA 21- Estatística descritiva referente aos grupos com ou sem ciclagem mecânica

		Média	Desvio Padrão	N	Intervalo de confiança (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
Sem CM	Controle	1038,36	42,34	8	996	1180
	5EH	1121,71	67,99	8	1079	1163
	25EH	1006,74	57,09	8	964	1048
	70EH	979,59	45,27	8	937	1021
Com CM	Controle	1091,42	93,12	8	1049	1133
	5EH	1209,28	59,36	8	1167	1251
	25EH	1100,60	39,61	8	1058	1142
	70EH	1019,96	50,02	8	978	1061

A comparação dos efeitos da interação dos fatores tempo de envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica não apresentaram diferença estatística de acordo com o teste ANOVA 2 fatores (TAB.19) ($p=0,51$). Porém, comparando cada tempo de envelhecimento hidrotérmico com ou sem ciclagem mecânica, é possível observar, pelo teste pareado, diferença estatística no fator ciclagem mecânica no grupo 5EH e 25EH onde os grupos ciclados apresentaram maior resistência comparados aos grupos não ciclados (TAB.22). Não houve diferença estatística para os resultados com ciclagem mecânica e sem ciclagem mecânica relativos aos grupos controle e envelhecidos durante 70 horas.

TABELA 22- Teste de comparação por pares entre EH e CM

EH			Diferença media (I-J)	Desvio Padrão	Sig.	Intervalo de confiança (95%)	
						Limite inferior	Limite superior
CONTROLE	SEM CM	COM CM	-53,061	29,57	,078	-112,3	6,190
	COM CM	SEM CM	53,061	29,57	,078	-6,19	112,31
5EH	SEM CM	COM CM	-87,569*	29,57	,004*	-146,8	-28,31
	COM CM	SEM CM	87,569*	29,57	,004*	28,31	146,8
25EH	SEM CM	COM CM	-93,860*	29,57	,002*	-153,1	-34,609
	COM CM	SEM CM	93,860*	29,57	,002*	34,60	153,1
70EH	SEM CM	COM CM	-40,367	29,57	,178	-99,61	18,88
	COM CM	SEM CM	40,367	29,57	,178	-18,88	99,61

*Letras iguais correspondem a semelhança estatística
*Letras diferentes correspondem a diferença estatística
*Diferença estatística no nível de 5%.

No presente estudo a média da resistência à flexão biaxial do grupo YZ de infraestrutura foi de 1038,94 MPa. Conforme a literatura a Y-TZP apresenta valores de resistência à flexão de 900 à 1200 MPa^{55,58}. O envelhecimento hidrotérmico teve efeitos deletérios da transformação de fase t-m na resistência dos grupos envelhecidos a 140 horas em 150°C. A associação do envelhecimento hidrotérmico e ciclagem mecânica foi benéfica para a resistência do grupo 5EH+CM. Os cálculos prévios deste estudo verificam a 37°C a YZ de infraestrutura necessitará de 58 anos em contato com a saliva para atingir a profundidade da camada transformada de 2,8µm observada em 5 horas envelhecimento hidrotérmico em 150°C. Levando –se em consideração os cálculos de mastigação apresentados por Wiskott et al. (1995)⁴⁵, os 2.500.000 ciclos mecânicos em fadiga utilizados neste estudo presente são relativos a 2,5 anos de mastigação.

5.4 Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica LP monolítica

A LP monolítica apresentou comportamento de transformação de fase semelhante ao da YZ de infraestrutura. Para comparar os resultados foram realizados o envelhecimento hidrotérmico a 100°C, 120°C, 130°C e 150°C. Para cada tempo de envelhecimento foram realizados quatro análises de DRX. Os resultados da porcentagem de fase monoclinica em função do tempo de envelhecimento são apresentados nas Figuras 63, 64, 65 e 66.

A estabilização da porcentagem de fase monoclinica foi em aproximadamente 60% para o grupo envelhecido a 100°C em 300 horas. Entretanto, como discutido para a YZ de infraestrutura, esses resultados de aumento da porcentagem de fase monoclinica e sua estabilização são resultantes da limitação da profundidade de análise do DRX (FIG.39). Foi observada a estabilização em 60% também para as temperaturas: 120°C em 157 horas, 130°C em 48 horas e 150°C em 25 horas (FIG.64, 65 e 66, respectivamente).

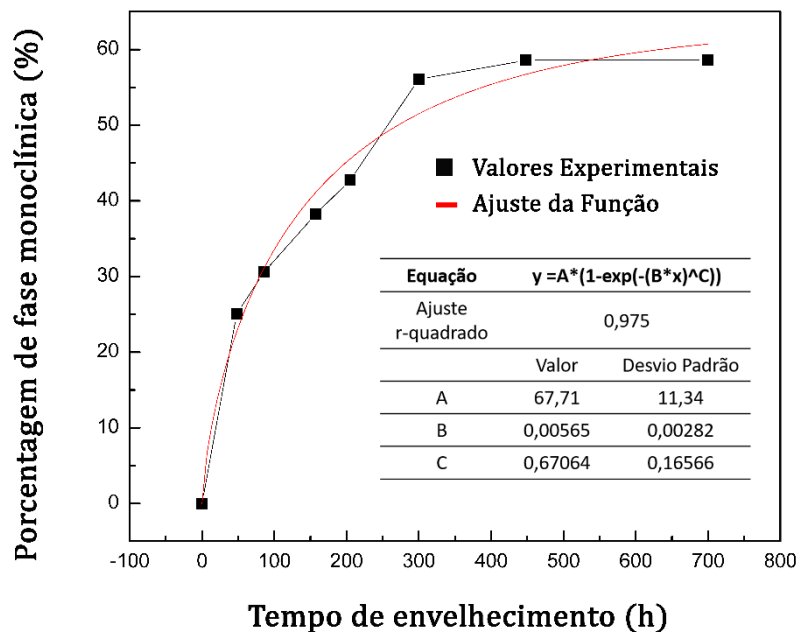


FIGURA 63- Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monolítica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 100°C.

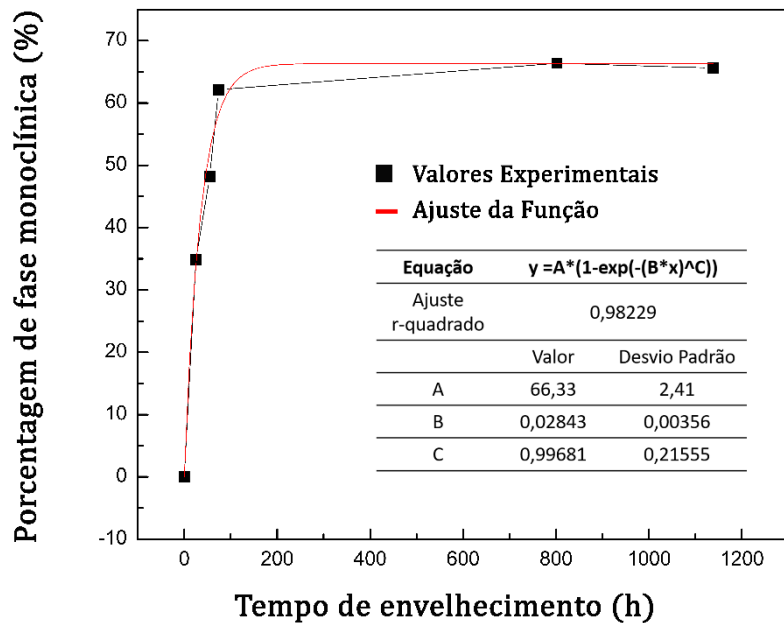


FIGURA 64- Fração de fase monoclínica transformada do grupo LP monoclínica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 120°C.

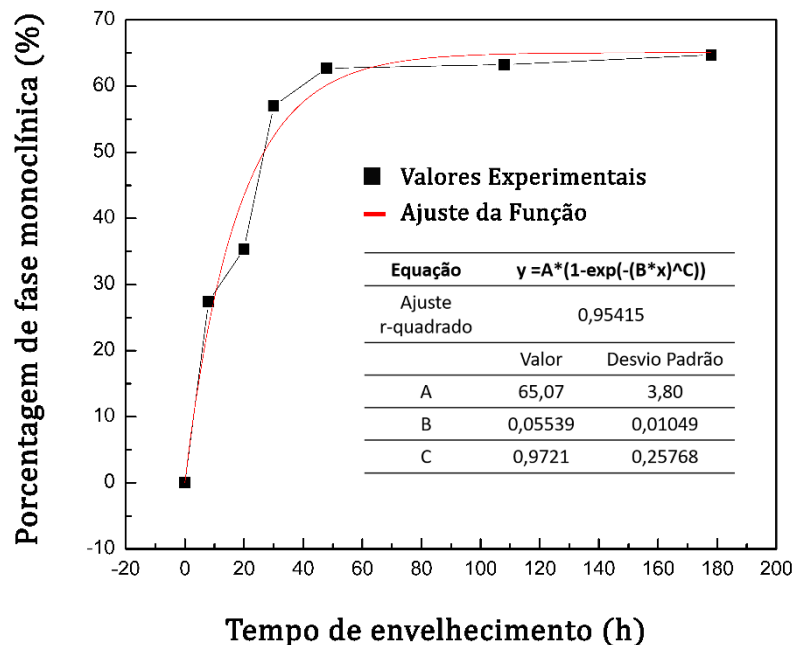


FIGURA 65- Fração de fase monoclínica transformada do grupo LP monoclínica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 130°C.

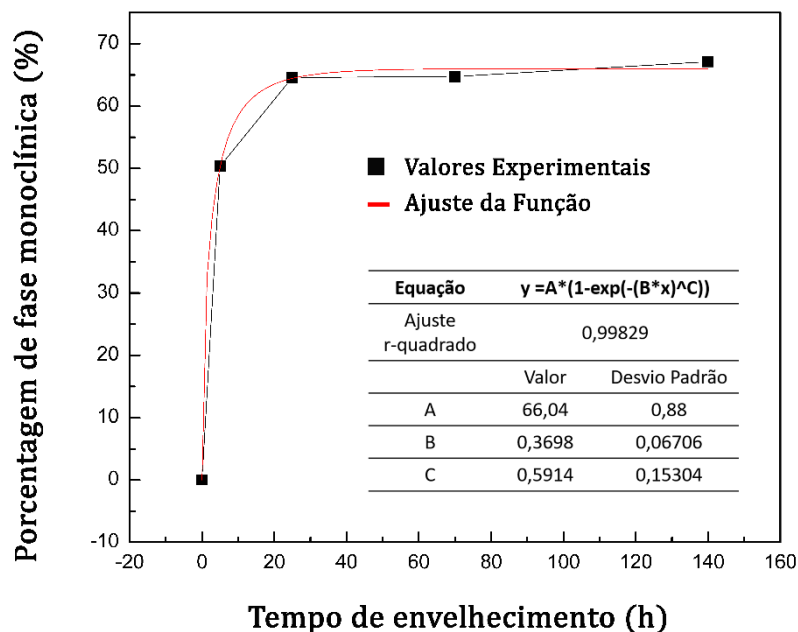


FIGURA 66- Fração de fase monoclinica transformada do grupo LP monoclinica quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

A partir dos dados obtidos pela equação JMAK (FIG.63, 64, 65, 66), foi calculada a constante de velocidade (b) nas temperaturas estudadas (TAB.23).

TABELA 23 - Valores da constante de velocidade em função da temperatura de envelhecimento da LP monoclinica

EH	1000/T (K)	b	Ln(b)
100	2,68	0,00565	-5,17
120	2,54	0,02843	-3,56
130	2,48	0,05539	-2,89
150	2,36	0,3698	-0,99

Por sua vez, o gráfico de Ln(b) em função da temperatura de envelhecimento hidrotérmico (FIG.67) permitiu calcular a energia de ativação aparente da transformação de fase monoclinica da LP utilizando a equação de Arrhenius, sendo esta 107,53 kJ/mol.

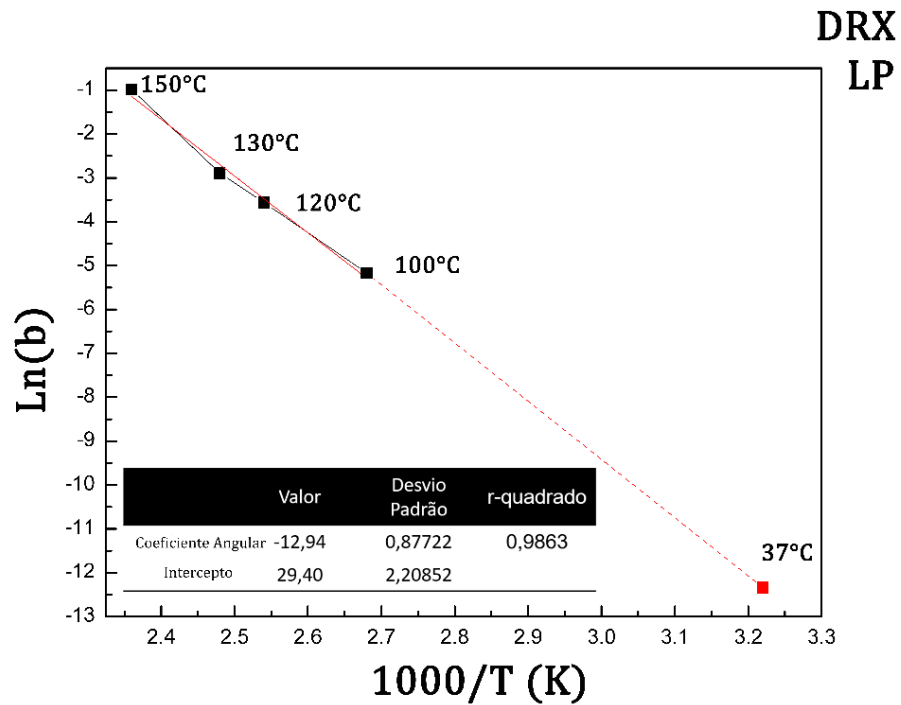


FIGURA 67- Gráfico do Ln(b) em função da temperatura de EH da LP monolítica, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da transformação de fase monoclinica do modelo sigmoidal e extrapolação para temperatura corporal a 37°C.

Utilizando os dados obtidos de porcentagem obtidos pela equação de Arrhenius foi extrapolada a curva de porcentagem de fase monoclinica em função do tempo de envelhecimento a 37°C (FIG.68). Em um ano de envelhecimento hidrotérmico a 37°C a porcentagem de transformação de fase monoclinica será de 4,21%. Após 5 e 10 anos de envelhecimento a LP monoclinica apresentará 15,6% e 24,20% de fase monoclinica, respectivamente.

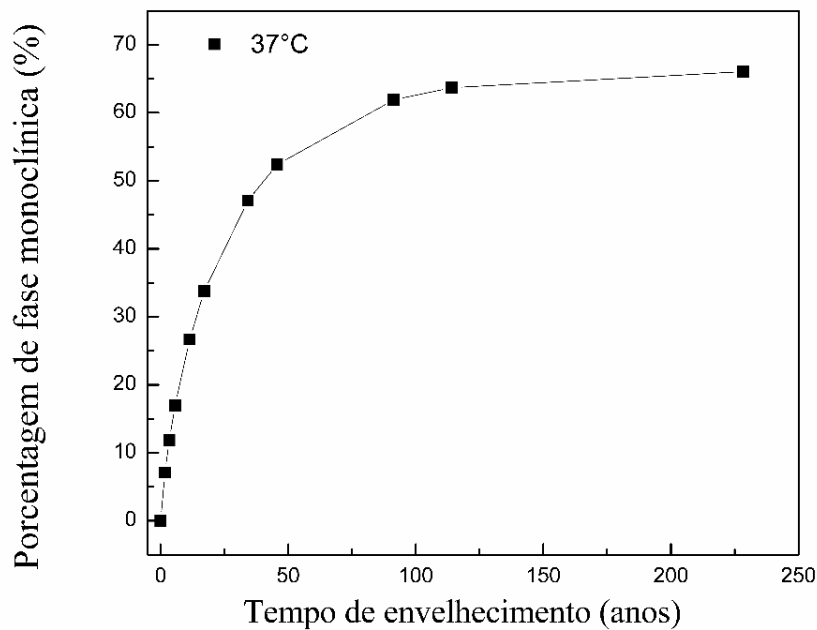


FIGURA 68 - Valores extrapolados da fração de fase monoclinica transformada em função do tempo de envelhecimento hidrotérmico a 37°C para a LP monoclinica.

Apesar dos modelos cinéticos lineares apresentados pela literatura^{42,44}, a comunidade científica ainda utiliza o modelo sigmoidal. Cattani-Lorente et al.(2015)³² avaliaram o envelhecimento hidrotérmico da cerâmica LP monoclinica e calcularam a energia de ativação aparente de aproximadamente 98 kJ/mol. Os valores apresentados neste presente estudo para a mesma cerâmica foram de 107,53 kJ/mol. Diferenças nos parâmetros b e n podem levar a discrepância dos resultados. Além disso, este presente estudo não leva em consideração a orientação preferencial para quantificação da porcentagem de fase monoclinica, o que ocorre quando se utiliza a equação de Garvie e Nicholson, superestimando os resultados de porcentagem de fase monoclinica em até 20%⁴¹. Os valores de fase monoclinica aumentam em 10% considerando-se os planos $(\bar{1}11)$ e (111) referentes à fase monoclinica orientados⁴¹.

Devidos às evidências de linearidade encontradas no modelo cinético de envelhecimento hidrotérmico da YZ de infraestrutura foi estudado o comportamento da LP monoclinica de acordo com o modelo linear, para efeito de comparação.

Os resultados de profundidade obtidos após o envelhecimento hidrotérmico em 120°C, 130°C e 150°C (FIG.69, 70 e 71, respectivamente) foram semelhantes comparado aos resultados obtidos para o grupo YZ de infraestrutura.

É possível observar o crescimento da camada transformada em função do tempo de envelhecimento para todas as temperaturas estudadas. A camada transformada apresentou áreas de destacamento de grãos, provavelmente resultantes do processo de polimento. Porém, a área não transformada permaneceu inalterada mesmo após o polimento.

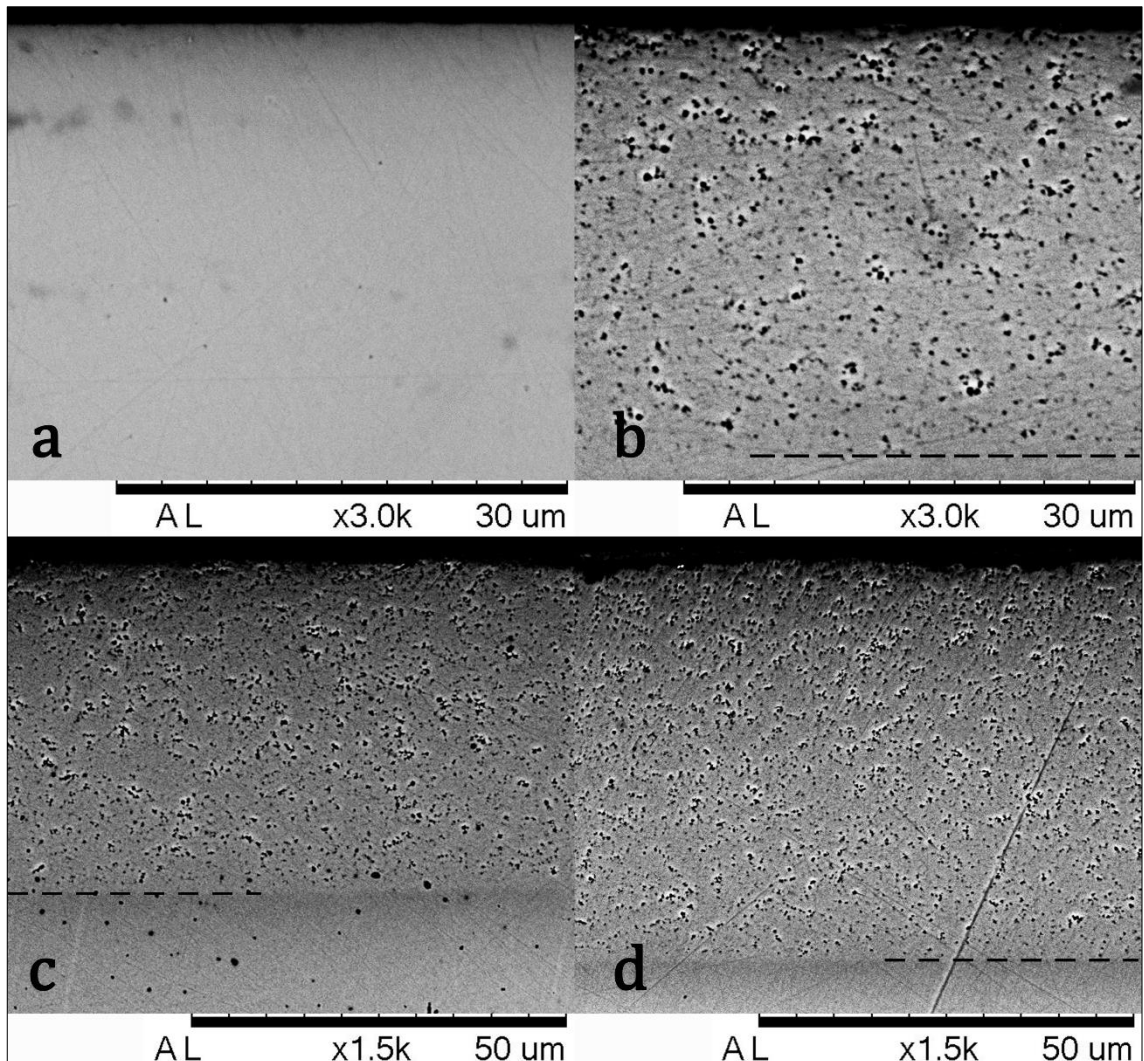


FIGURA 69- Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C) a: a)0h; b)451h; c)802h e d)1139h.

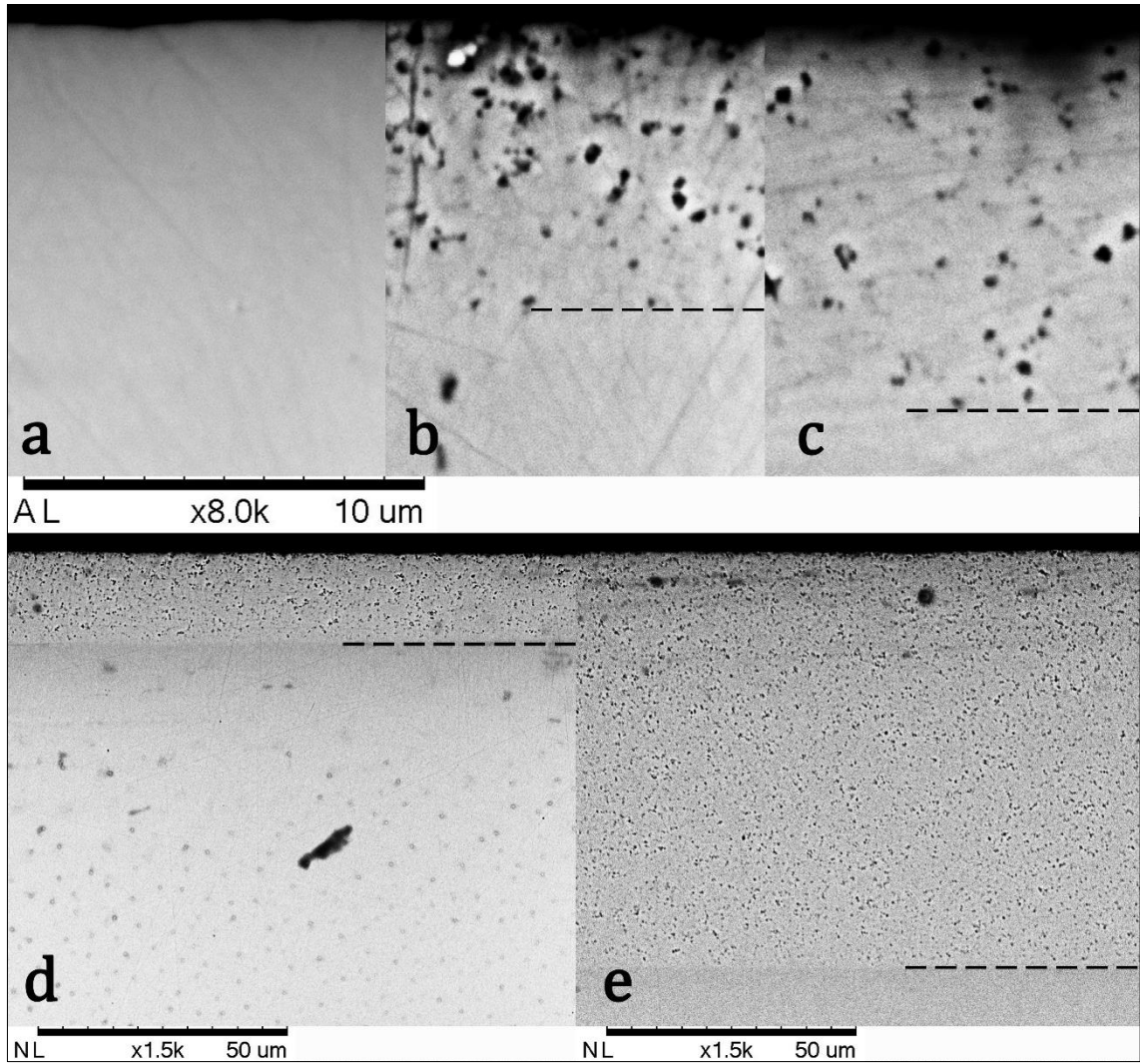


FIGURA 70- Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C) a: a)0h; b)48h; c)108h; d)178h e e)346h.

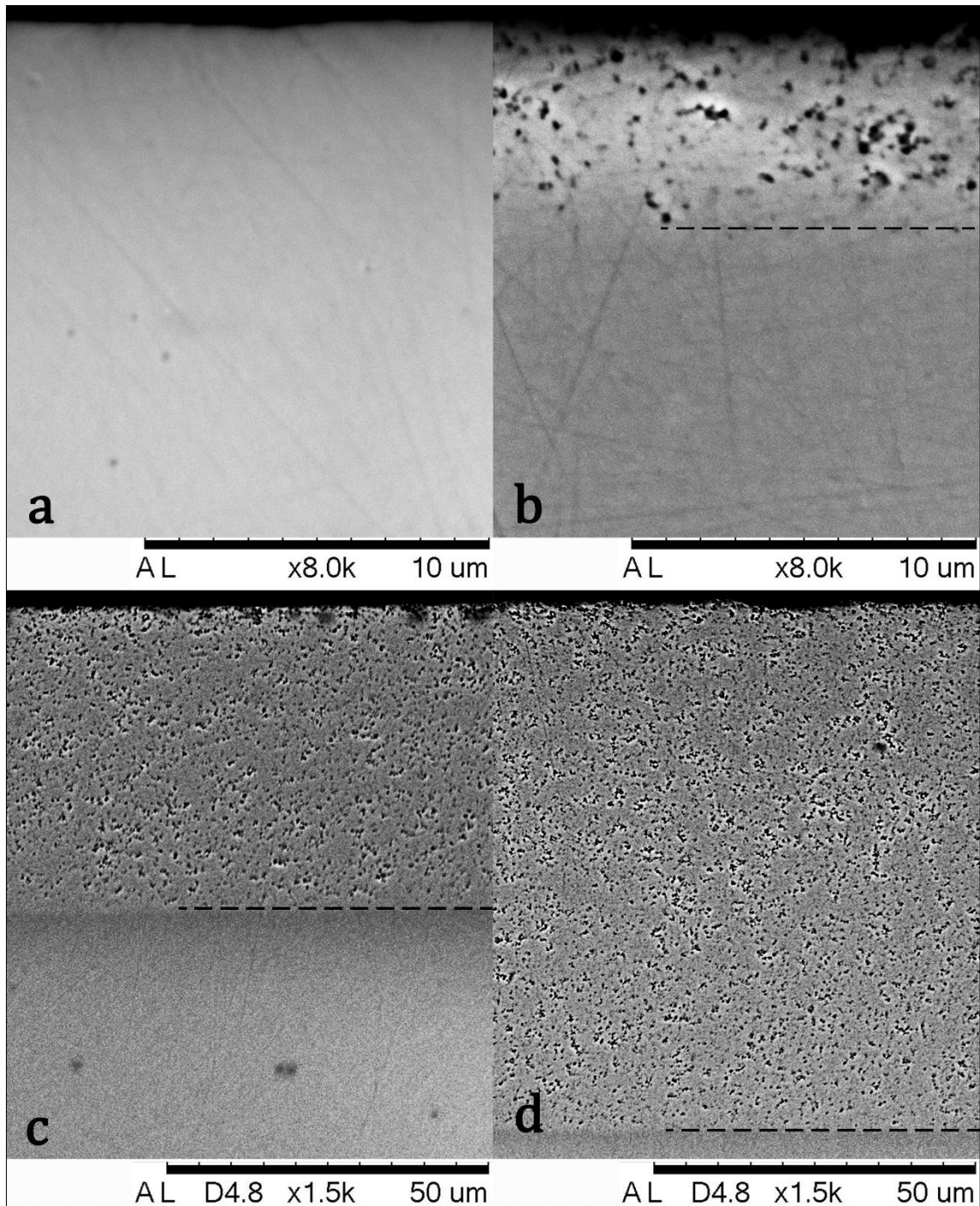


FIGURA 71- Micrografias da cerâmica LP monolítica, obtidas por MEV, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a)0h; b)25h; c)70h; d)70h e e)140h.

As velocidades da frente de transformação de fase foram calculadas para cada temperatura (FIG.72).

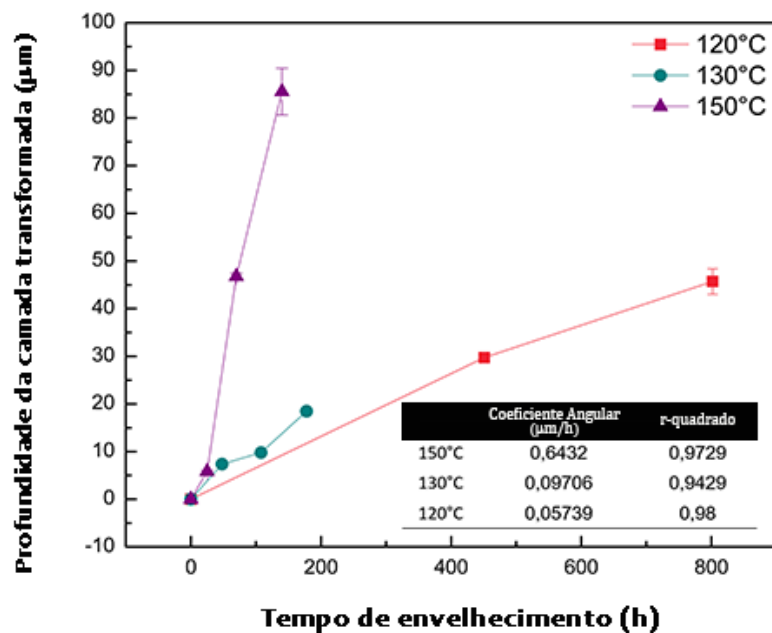


FIGURA 72- Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas da LP monolítica. O coeficiente angular (S) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m}/\text{h}$) para cada temperatura.

Pelo gráfico do $\text{Ln}(S)$ pela temperatura de envelhecimento hidrotérmico, os valores obtidos da constante de velocidade e intercepto para a cerâmica LP monolítica, foram semelhantes aos resultados encontrados para a cerâmica YZ de infraestrutura (FIG.73). Portanto, a energia de ativação aparente calculada pela equação de Arrhenius foi semelhante para ambas as cerâmicas estudadas, sendo de aproximadamente $114\text{kJ}/\text{mol}$. Também é coincidente a velocidade da frente de transformação de fase a 37°C ($0,04\mu\text{m}/\text{ano}$) e a profundidade da camada envelhecida em 10 anos em temperatura corporal foi estimada em $0,4\mu\text{m}$.

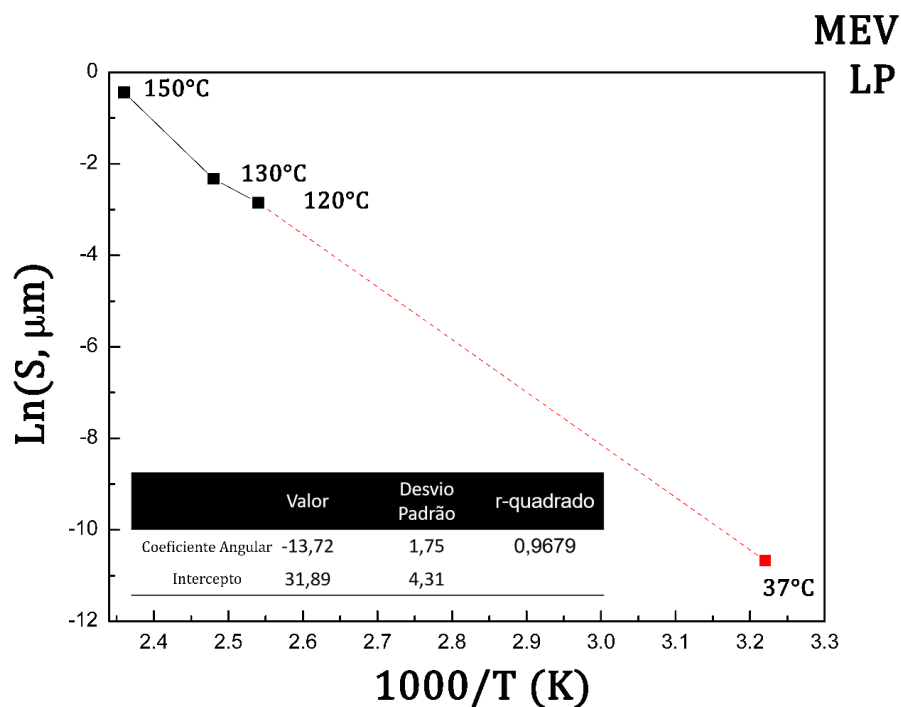


FIGURA 73- Gráfico do Ln (S) em função da temperatura de EH, que permitiu, por meio da aplicação da equação de Arrhenius a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da LP monolítica.

A comparação dos dados de MEV e OCT da profundidade da camada transformada em função do tempo e temperatura de envelhecimento para a YZ de infraestrutura validaram o método de análise de tomografia por coerência óptica para medir a profundidade da frente de envelhecimento e estudos de cinética para a Y-TZP. Com base neste resultado, a cerâmica LP também foi avaliada por OCT para confirmar essa validação.

Quatro amostras por tempo de envelhecimento a 120°C, 130°C, 150°C deste grupo foram analisadas (FIG.74, 75 e 76 respectivamente).

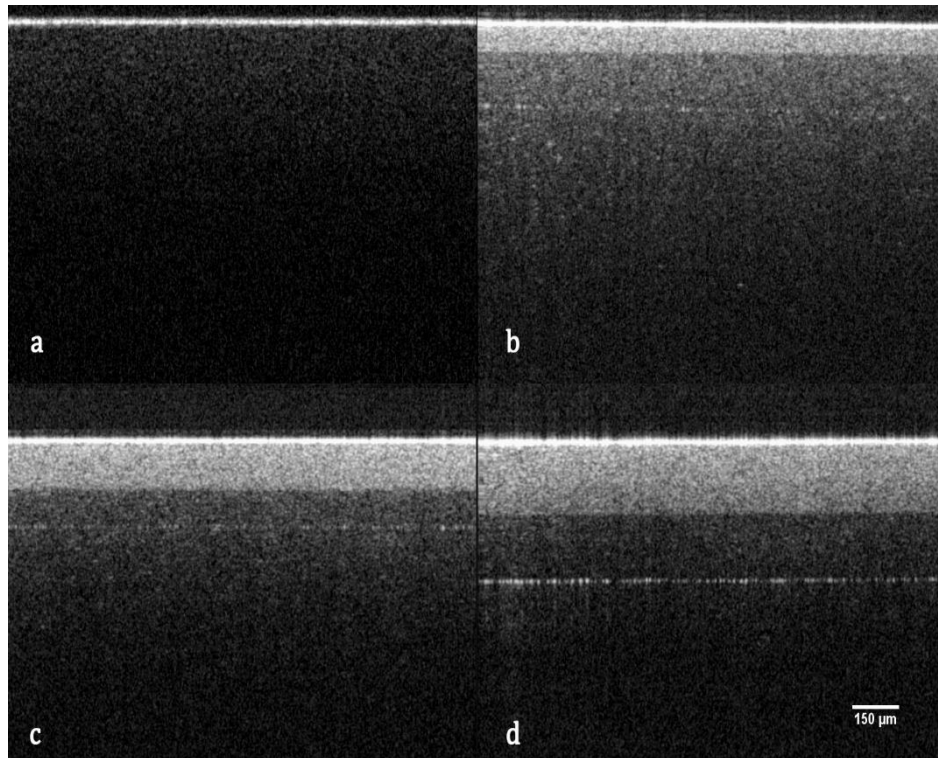


FIGURA 74 - Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (120°C): a)74h; b)401h; c)802h e d)1139h.

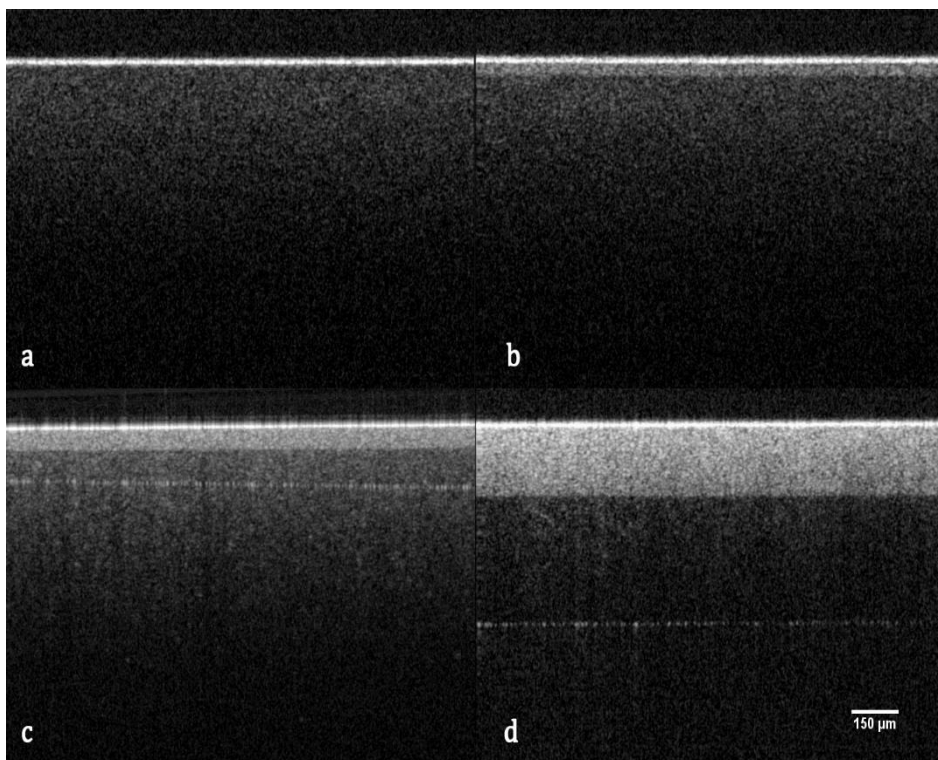


FIGURA 75 - Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (130°C): a)48h; b)108h; c)178h e d)338h.

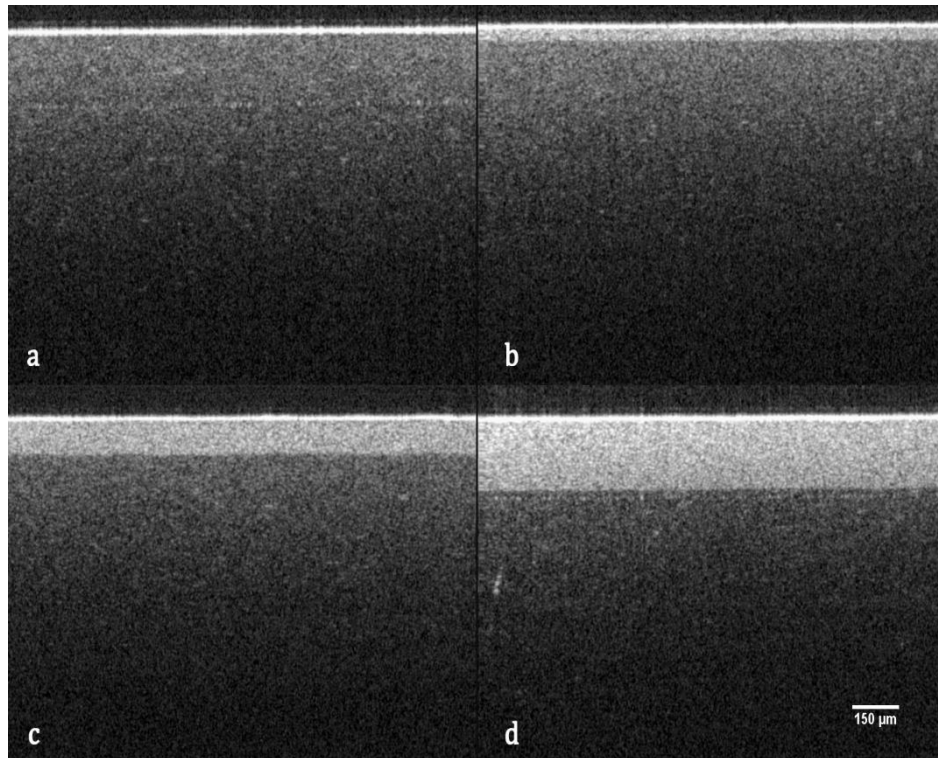


FIGURA 76 – Imagens da cerâmica LP monolítica, obtidas comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)70h e d)140h.

Os resultados de OCT obtidos para a LP monolítica demonstraram uma camada opaca crescendo de maneira linear da superfície da amostra para a infraestrutura. Cada amostra de LP que foi analisada em MEV, foi analisada novamente em OCT (superfície em contato com a água). Os dados de profundidade obtidos por OCT foram divididos pelos dados obtidos por MEV e foi calculado o índice de refração médio da LP monolítica sendo este igual 2,17. Utilizando este índice todos os dados obtidos por OCT foram corrigidos e o valor da profundidade obtida (μm) foi comparado com os resultados de MEV (FIG.77). Os dados de profundidade obtidos por OCT foram semelhantes aos resultados obtidos por MEV. Novamente foi possível concluir que a camada opaca observada por OCT é referente à camada de transformação de fase observada por MEV. Portanto, a análise de OCT pode ser utilizada para diferentes cerâmicas Y-TZP para o estudo da cinética de transformação de fase empregando-se o modelo linear.

As velocidades da frente de transformação de fase foram calculadas para cada temperatura utilizando as análises de OCT (FIG.78). De acordo com os

dados de ajuste da linearidade (r-quadrado) foram observados melhores ajustes em todas as temperaturas estudadas através da técnica de OCT, comparado com os resultados obtidos por MEV. Este fato deve-se à maior influência das condições preparo da amostra para observação em MEV, onde diferenças de angulação do corte, embutimento da amostra, dentre outras, podem alterar os resultados de medida de profundidade. Assim, a análise de OCT pode ser mais precisa, tendo como vantagem a eliminação de todas as etapas realizadas pelo operador e que podem modificar os resultados de profundidade, além do menor tempo de análise que permite avaliar um maior número de amostras, como descrito anteriormente.

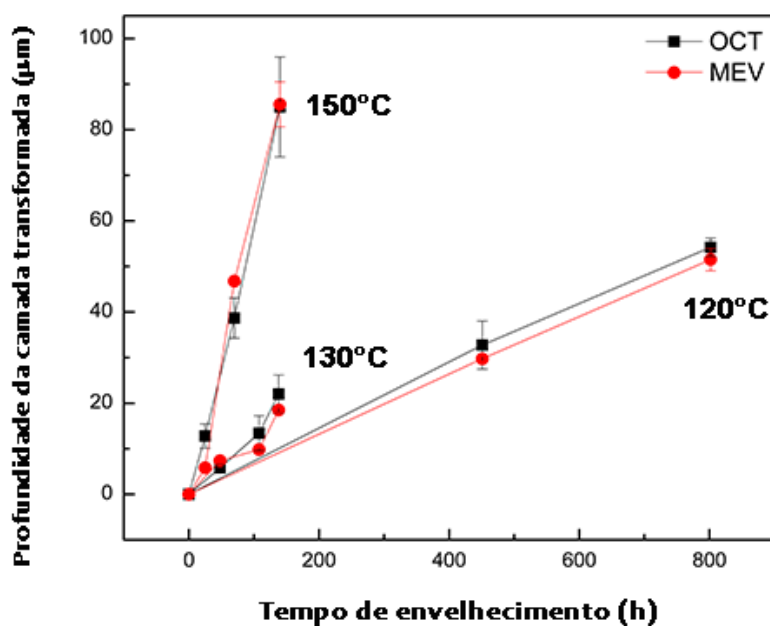


FIGURA 77- Comparação da profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas, calculadas por MEV e OCT para cerâmica LP monolítica.

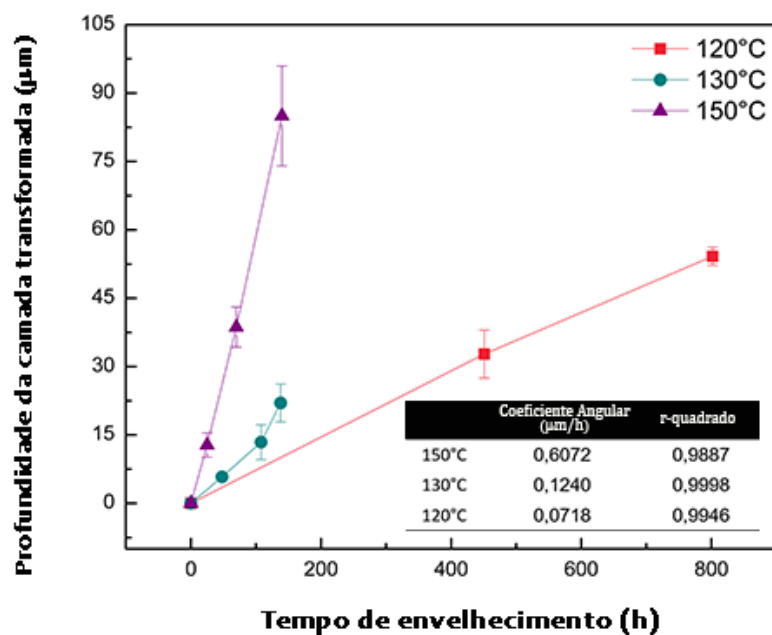


FIGURA 78- Profundidade da camada transformada vs tempo de envelhecimento hidrotérmico em diferentes temperaturas calculados por OCT para a cerâmica LP monolítica. O coeficiente angular (S) é a velocidade da frente de transformação de fase ($\mu\text{m}/\text{h}$) para cada temperatura.

Pelo gráfico do $\text{Ln}(S)$ em função da temperatura de envelhecimento hidrotérmico obtidos para os dados de OCT da cerâmica LP monolítica (FIG.79), foram observados valores semelhantes da constante de velocidade e interceptos calculados por OCT para a cerâmica YZ de infraestrutura.

A comparação dos dados de energia de ativação obtidos pelas técnicas de DRX, MEV e OCT para a LP monolítica estão descritas na Tabela 24.

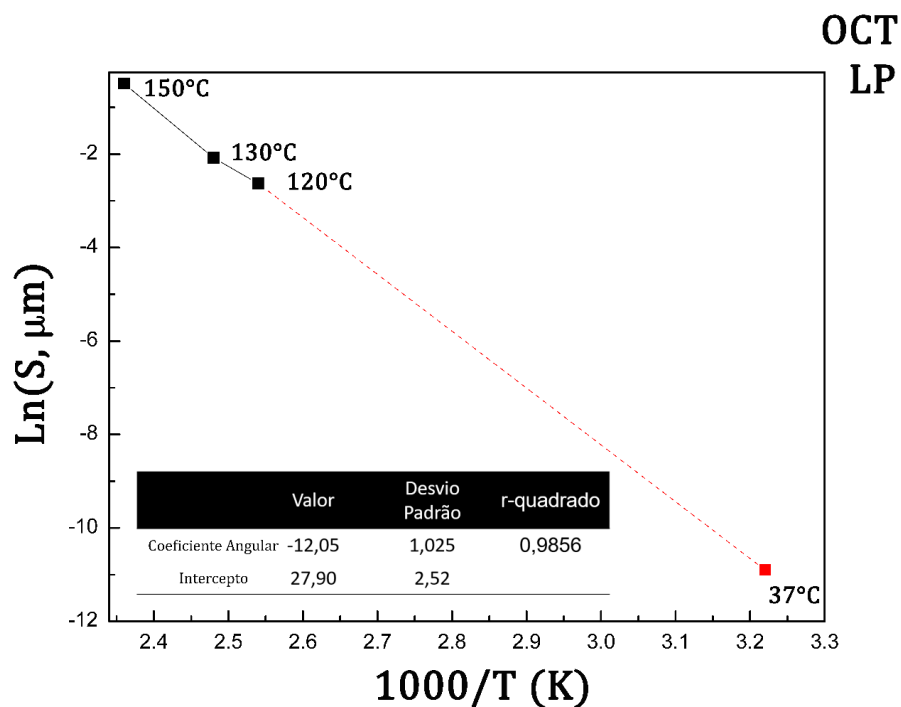


FIGURA 79 - Gráfico do Ln (S) em função da temperatura de EH obtido pela análise de OCT, que permitiu, pela aplicação da equação de Arrhenius, a determinação da energia de ativação aparente da frente de transformação de fase e extrapolação para temperatura corporal a 37°C da LP monolítica.

TABELA 24 - Comparação dos dados obtidos quanto a transformação de fase por DRX e MEV do grupo LP monolítica

	DRX	MEV	OCT
Estabilização da transformação de fase	~66,28%	Não é verificada a estabilização	Não é verificada a estabilização
Energia de Ativação (kJ/mol)	107,53	114	100,13
Envelhecimento a 37 °C	4,21*	0,04**	0,16**

* porcentagem de transformação de fase monoclinica em 1 ano
 ** profundidade da camada transformada (µm/ano)

A comparação dos dados obtidos por OCT e MEV para ambas cerâmicas estão descritos na Tabela 25.

TABELA 25 – Comparação dos resultados obtidos por MEV e OCT para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica

	YZ de infraestrutura		LP monolítica	
	MEV	OCT	MEV	OCT
Coeficiente angular	-13,35	-12,62	-13,72	-12,05
Intercepto	30,90	29,02	31,89	27,90
Correlação angular (r ²)	0,9806	0,9959	0,9679	0,9856
Energia de Ativação (kJ/mol)	110,9	104,9	114	100,13

A LP monolítica foi submetida ao EH durante 0, 5, 25, 70 e 140h a 150°C. Após o EH foi realizado o teste de flexão biaxial, e os dados obtidos foram submetidos ao teste estatístico ANOVA. Os pressupostos do método de a Análise de Variância (ANOVA) 1 fator, nomeados de distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p \geq 0,62$) e com o teste Levene ($p=0,04$). Como não foi observado homogeneidade de variância para os grupos, foi realizado a Análise de Variância (ANOVA) 1 fator com correção de Welch ($p=0,011$) e Brown Forsythe ($p=0,008$). Na Tabela 26 é demonstrado o resumo da ANOVA 1 fator na qual observou-se diferença estatística significativa entre os grupos experimentais ($p=0,004$). As principais estatísticas descritivas estão apresentadas na Tabela 27.

TABELA 26- Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
EH	4	146031,68	36507,92	4,609	0,004*
Erro	35	277230,5	7920,87		
Total	40	37004701,73			

*Diferença estatística no nível de 5%.

Pelo teste Dunnett T3 ($p=0,05$) foi possível observar que 140 horas de envelhecimento hidrotérmico diminuiu a resistência à flexão biaxial da LP monolítica (TAB.27). Os grupos envelhecidos a 70, 25 e 5 horas apresentaram valores de

resistência estatisticamente semelhantes ao grupo controle (independente da porcentagem de fase transformada) (FIG.80).

TABELA 27 Resultados de transformação de fase, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar (MPa)

Grupos (h)	Transformação de fase monoclinica (%)	Profundidade da zona de transformação de fase (μm)	n	Resistência a flexão biaxial (MPa)	Intervalo de confiança (95%)	Desvio Padrão
LP0	0	0	8	1059 ^{ab}	973-1164	135,8
LP5	50,36	-	8	954 ^{ac}	864-1044	107,6
LP25	64,61	5,83	8	989 ^{ab}	923-1055	78,98
LP70	64,64	46,76	8	902 ^{ac}	884-920	21,34
LP140	67,14	85,55	8	883 ^c	838-928	53,49

*Letras iguais correspondem à semelhança estatística

*Letras diferentes correspondem à diferença estatística

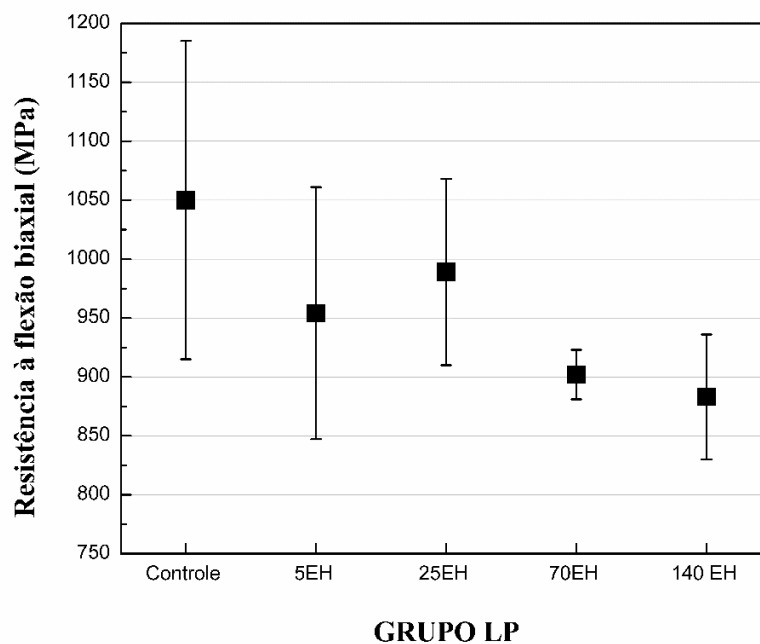


FIGURA 80 - Média de resistência à flexão biaxial \pm IC_{95%} para cada hora de envelhecimento hidrotérmico do grupo LP monoclinica.

Foi realizada a correlação de Pearson entre os dados de profundidade da camada transformada obtidos por OCT e a resistência à flexão biaxial. Foi possível verificar a correlação negativa ($r=-0,665$) estatisticamente significativa ($p=0,01$) entre a profundidade da camada e a resistência da LP, considerando-se diferença estatística no nível de 5% ($\alpha=0,05$), isto é, quanto maior a profundidade da camada menor a resistência à flexão biaxial da LP monolítica (FIG.81). O mesmo comportamento foi observado para a YZ de infraestrutura.

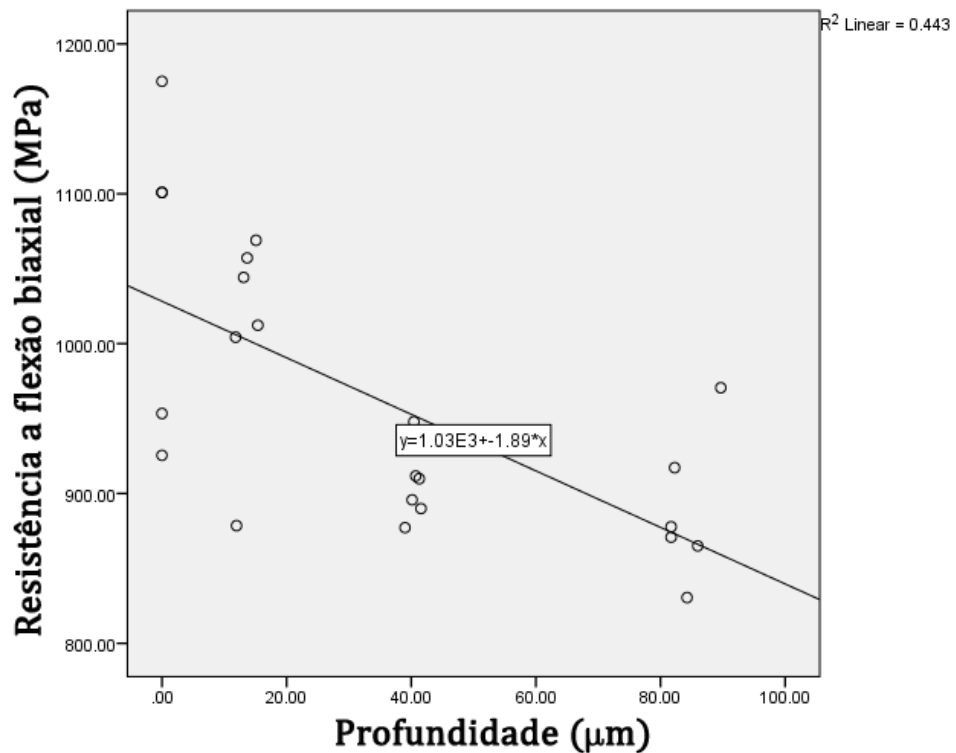


FIGURA 81 - Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras LP monolítica submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C.

Baseado nos resultados obtidos é possível concluir que o EH tem um efeito deletério na resistência da LP monolítica quando envelhecida a 150°C durante 140 horas. A profundidade da camada transformada tem influência direta na perda de resistência do material. Ambas cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica apresentam o comportamento cinético de transformação de fase linear da superfície para a infraestrutura.

Extrapolando os resultados obtidos para 37°C, foi calculado o tempo que a frente de transformação de fase levará para alcançar a profundidade da camada transformada observada durante 70 e 140 horas de envelhecimento hidrotérmico a 150°C (TAB.28).

Cattani-Lorente et al.³², observaram o decréscimo do módulo de elasticidade em aproximadamente 35,5% e de 30,85% nas propriedades de dureza, da Y-TZP monolítica, após o envelhecimento hidrotérmico a 134°C por 100 horas. Em dois anos de EH a 37°C estima-se que o módulo de elasticidade e a dureza irão ter o decréscimo de 10,8% e 9,4%, respectivamente. Os autores concluem que o envelhecimento sugerido por Chevalier et al.(2007)³⁰, 134°C durante 5 horas referente a 15-20 anos de EH a 37°C, subestima a degradação hidrotérmica da LP monolítica (calculada em 2-5 anos).

Os resultados apresentados neste presente estudo, demonstram que o efeito do envelhecimento hidrotérmico na resistência a flexão biaxial levará aproximadamente 2138 anos a 37°C (TAB.28). A perda de resistência nas propriedades de dureza e módulo de elasticidade encontrados por Cattani-Lorente et al.³² provavelmente deve-se a profundidade da camada transformada.

TABELA 28- Tempo de envelhecimento hidrotérmico a 37°C estimado para atingir a profundidade da camada transformada observada no envelhecimento a 150°C.

Resultados experimentais EH 150°C			Estimativa EH 37°C	
Tempo de EH (h)	Profundidade (µm)	Resistência à flexão biaxial (MPa)	MEV (ano)	OCT (ano)
140	85,55	883	2138	534
70	46,76	902	1169	292

Resistência a flexão biaxial referência =1059 MPa (grupo controle)

A estimativa de degradação para a YZ de infraestrutura e LP monolítica a 37°C, relacionando a profundidade da camada transformada que apresentou

efeito deletério nos resultados de resistência mecânica, demonstra que ambas cerâmicas apresentam resistência ao envelhecimento hidrotérmico em um período seguro para sua aplicação em próteses e implantes odontológicos. Esses resultados não levam em consideração efeitos de mudança de pH, fadiga e hábitos parafuncionais.

5.5 Estudo da degradação a baixa temperatura da cerâmica LA de infraestrutura

A cerâmica LA utilizada como infraestrutura de coroas foi estudada somente na condição de envelhecimento hidrotérmico a 150°C. Os resultados obtidos foram comparados com o comportamento da YZ de infraestrutura. A porcentagem máxima de transformação de fase encontrada para a LA foi de ~66% (FIG.82).

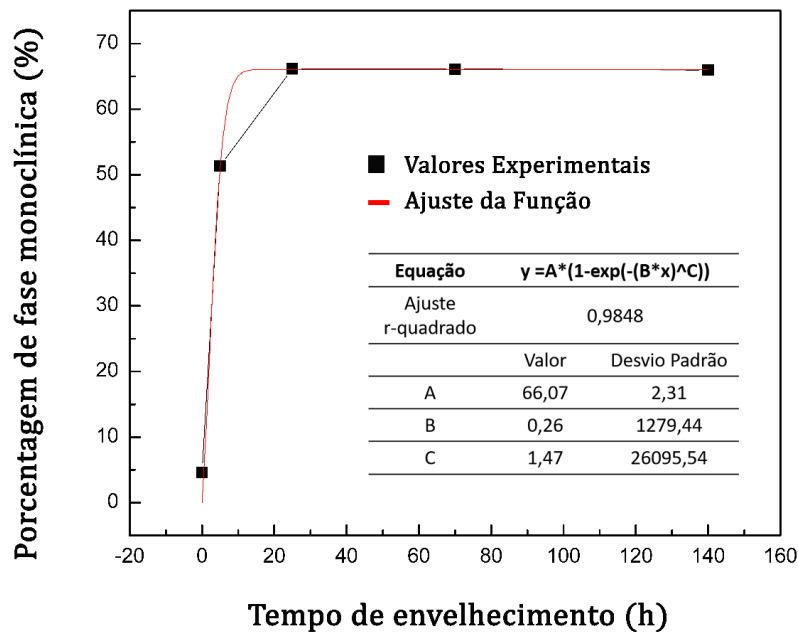


FIGURA 82- Fração de fase monoclinica transformada do grupo LA de infraestrutura quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

As micrografias obtidas por MEV, indicam que a cerâmica LA de infraestrutura também apresenta um comportamento linear quanto à frente de transformação de fase. Foi observado o crescimento da camada transformada com o aumento do tempo de envelhecimento hidrotérmico a 150°C (FIG.83).

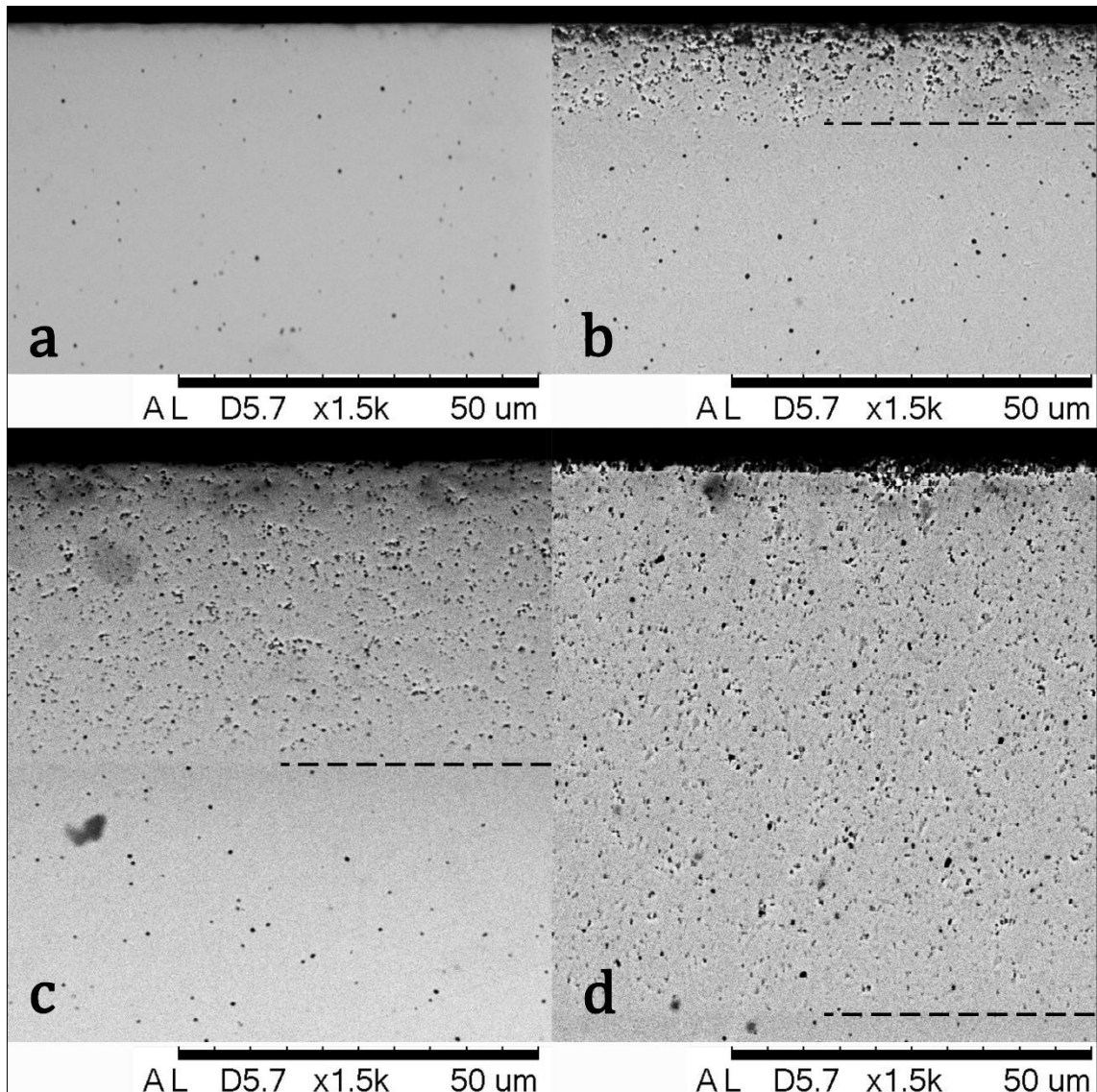
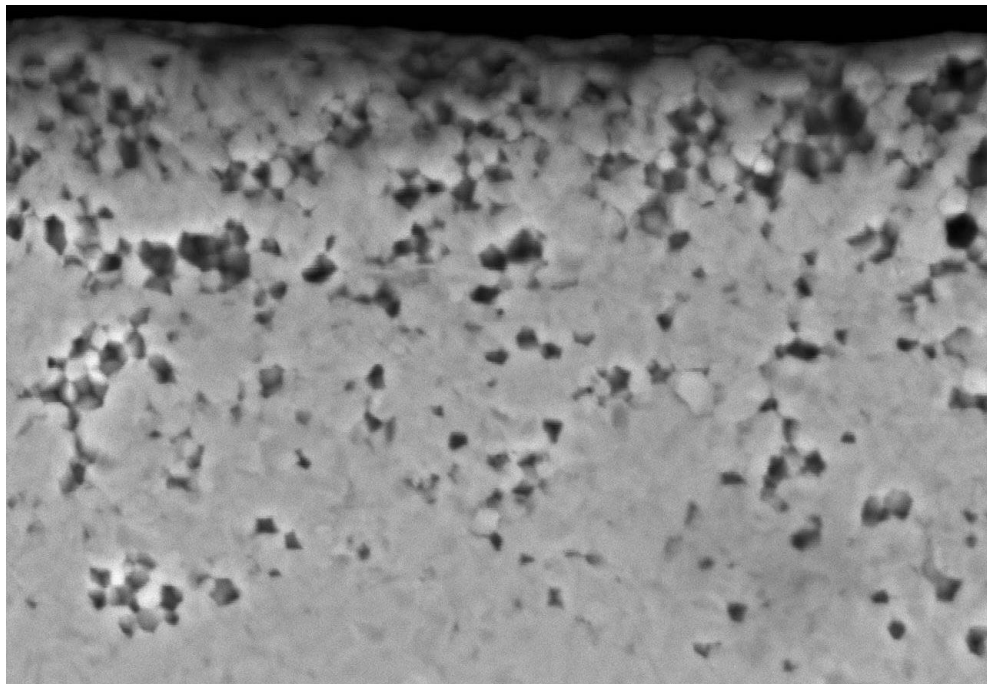


FIGURA 83 – Micrografias, obtidas por MEV das cerâmicas LA de infraestrutura, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C) a: a)0h; b)25h; c)70h e d)140h.

Na Figura 84, cujo MEV é correspondente a uma amostra envelhecida por 25 horas, são evidentes áreas de destacamento de grãos, provavelmente relacionadas com o processo de polimento da cerâmica. É verificada áreas de poros de formato poliedral indicando um provável destacamento de grãos.

A análise de OCT foi realizada para todas as amostras LA envelhecidas. Foi observada uma camada opaca, referente à camada de transformação de fase, crescendo linearmente com o aumento do envelhecimento hidrotérmico, como observado para os grupos YZ de infraestrutura e LP monolítica (FIG.85).



LA-150-250007

2016/07/13

NL D4.3 x10k

10 um

FIGURA 84 – Micrografia da cerâmica LA de infraestrutura, obtida por MEV, da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico durante 25 horas (150°C).

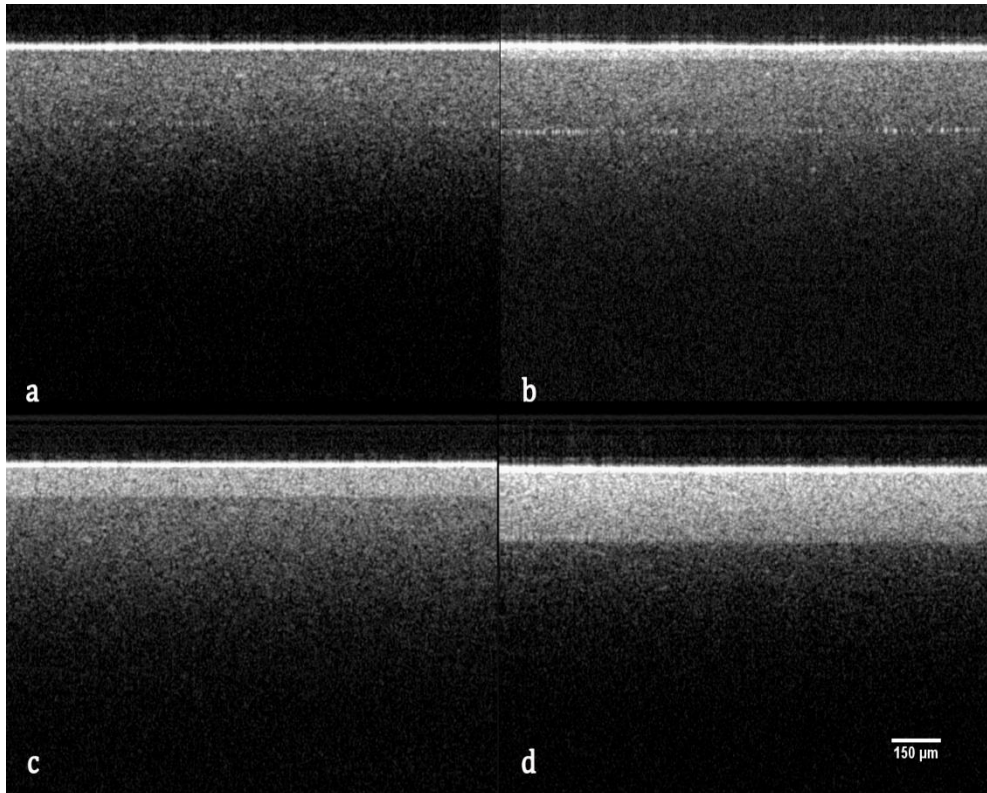


FIGURA 85 – Imagens da cerâmica LA de infraestrutura, obtidas por OCT, comparando a profundidade da camada transformada após o envelhecimento hidrotérmico (150°C): a)5h; b)25h; c)70h e d)140h.

A LA de infraestrutura foi submetida ao EH a 150°C durante 0, 5, 25, 70 e 140h. Após o EH foi realizado o teste de flexão biaxial, e os dados obtidos foram submetidos ao teste estatístico ANOVA 1 fator. Os pressupostos do método da Análise de Variância (ANOVA) 1 fator, nomeados de distribuição normal e homogeneidade de variância foram avaliados, respectivamente, com o teste de Shapiro-Wilk ($p \geq 0,05$) e com o teste Levene ($p = 0,116$). Na Tabela 29 é apresentado o resumo da ANOVA 1 fator na qual observou-se diferença estatística significativa entre os grupos experimentais ($p < 0,001$). A comparação entre os grupos foi realizada pelo teste Tukey ($p = 0,05$). As principais estatísticas descritivas estão apresentadas na Tabela 30.

TABELA 29- Sumário da Análise de Variância um fator ($\alpha=0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
Envelhecimento Hidrotérmico	4	354487,74	88621,93	40,32	<0,001*
Erro	35	76926,98	2197,91		
Total	40	45537910,94			

*Diferença estatística no nível de 5%.

TABELA 30 – Valores de porcentagem de transformação de fase monoclinica, profundidade da zona de transformação e média de resistência à flexão biaxial em função do tempo de envelhecimento a 150°C, 3,01 bar

Grupos	Transformação de fase monoclinica	Profundidade da zona de transformação de fase	n	Resistência à flexão biaxial	Intervalo de confiança	Desvio Padrão
(h)	(%t-m)	(μm)		(MPa)	(95%)	
LA0	4,6	0	8	1123 ^a	1160-1286	75,3
LA5	51,31	-	8	1108 ^b	1070-1145	45,2
LA25	66,12	13,92	8	994 ^c	961-1027	39,6
LA70	66,10	41,89	8	961 ^c	945-976	18,5
LA140	65,98	73,50	8	1022 ^c	992-1053	36,5

*Letras iguais correspondem à semelhança estatística

*Letras diferentes correspondem à diferença estatística

Na Figura 86 é demonstrada que a resistência à flexão biaxial foi diferente do grupo controle para todos os grupos submetidos ao envelhecimento

hidrotérmico. O envelhecimento hidrotérmico afetou de maneira negativa a resistência à flexão biaxial dos grupos envelhecidos a 5, 25, 70 e 140 horas. Este comportamento foi diferente do observado para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica que somente apresentaram perda estatisticamente significantes de resistência após 140 horas de envelhecimento comparadas aos respectivos grupos controles. Apesar da cerâmica LA de infraestrutura apresentar decréscimo de resistência biaxial após 5 horas de envelhecimento, os valores obtidos são superiores comparativamente aos obtidos para YZ e LP.

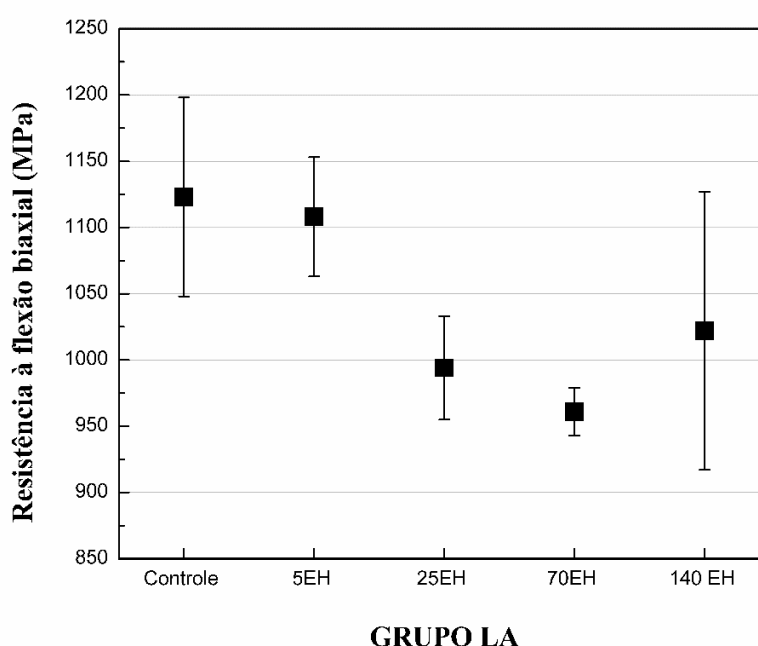


FIGURA 86 - Média de resistência à flexão biaxial \pm IC_{95%} para cada hora de envelhecimento hidrotérmico do grupo LA de infraestrutura.

Os dados da correlação de Pearson entre profundidade da camada transformada obtidos por OCT e a resistência à flexão biaxial demonstraram correlação negativa fraca ($r=-0,526$), porém, estatisticamente significante ($p=0,04$) entre a profundidade da camada e a resistência a flexão biaxial da LA de infraestrutura, considerando-se diferença estatística no nível de 5% ($\alpha=0.05$). Quanto maior a profundidade da camada menor a resistência à flexão biaxial (FIG.87). O mesmo comportamento foi observado para a YZ de infraestrutura e LP monolítica.

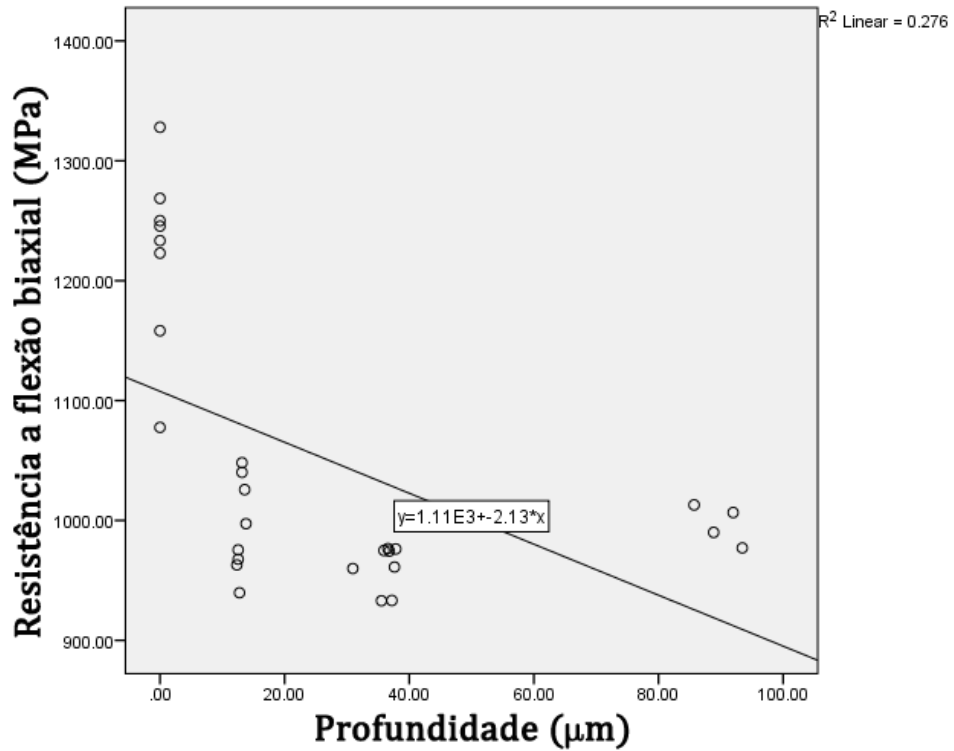


FIGURA 87- Gráfico de dispersão dos resultados de resistência à flexão biaxial e profundidade da camada transformada de amostras LA de infraestrutura submetidas ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C.

5.6 Comparação entre os grupos cerâmicos

A comparação entre o grupo YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura foi realizada pela Análise de Variância (ANOVA) 2 fatores para os grupos controle, envelhecidos por 5 e 140 horas. Os grupos apresentaram normalidade, Shapiro-Wilk ($p \geq 0,16$) para tipo de cerâmica e normalidade, Shapiro-Wilk ($p \geq 0,20$) para envelhecimento hidrotérmico e homogeneidade de variância Levene ($p = 0,56$). O teste ANOVA 2 fatores apresentou diferença estatística para o fator cerâmica ($p < 0,001$), para a fator envelhecimento hidrotérmico ($p < 0,001$) e para a interação dos fatores tipo de cerâmica e envelhecimento ($p < 0,001$) (TAB.31).

TABELA 31- Sumário da Análise de Variância dois fatores ($\alpha=0,05$)

Fonte de variação	gl	SQ	QM	F	p
Cerâmica	2	271535,857	135767,929	55,142	<0,001*
Envelhecimento Hidrotérmico	2	378420,446	189210,223	76,848	<0,001*
Cerâmica * EH	4	67052,392	16763,098	6,808	<0,001*
Erro	58	142804,009	2462,138		
Total	67	71244014,722			

*Diferença estatística no nível de 5%.

A comparação dos valores de resistência à flexão biaxial da YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura dos grupos controle, envelhecidos a 150°C durante 5 e 140 horas é descrita na Tabela 32.

TABELA 32- Estatística descritiva referente à caracterização mecânica dos grupos com ou sem ciclagem mecânica

		Média (MPa)	Desvio Padrão	N	Intervalo de confiança (95%)	
					Limite inferior	Limite superior
YZ de infraestrutura	Controle	1039	40,36	8	1005	1073
	5EH	1090	65,20	8	1035	1144
	140EH	873	29,75	8	848	897
LP monolítica	Controle	1019	66,73	7	957	1081
	5EH	1006	59,37	6	943	1068
	140EH	883	53,49	8	838	928
LA infraestrutura	Controle	1229	38,31	6	1189	1207
	5EH	1108	45,29	8	1070	1145
	140EH	1022	36,55	8	992	1053

O fator cerâmica apresentou diferença estatística nos valores de resistência entre os três grupos. Os resultados do teste Tukey ($p=0,05$) indicaram que o grupo LP monolítico apresentou os menores valores de resistência à flexão biaxial comparado ao grupo LA e YZ de infraestrutura. O grupo LA de infraestrutura apresentou os maiores valores de resistência, provavelmente devido a sua microestrutura constituída de grãos menores, comparada a microestrutura dos grupos YZ e LP (TAB.33).

TABELA 33– Média de resistência à flexão biaxial dos grupos YZ, LP e LA

Cerâmica	N	Média de Resistência (MPa)
LP	21	963 ^a (±86,11)
YZ	24	1000 ^b (±104,9)
LA	22	1110 ^c (±92,13)

***Letras iguais correspondem a semelhança estatística**
***Letras diferentes correspondem a diferença estatística**

O fator envelhecimento hidrotérmico apresentou diferença estatística de acordo com o teste ANOVA 2 fatores ($p < 0,001$) (TAB.31). O teste Tukey ($p = 0,05$) apontou semelhança estatística dos valores de resistência mecânica para os grupos controle e envelhecidos em 5 horas. Os grupos envelhecidos a 140 apresentaram menor valores de resistência à flexão biaxial como o observado anteriormente (TAB.34).

TABELA 34 – Média de resistência à flexão biaxial dos grupos controles e envelhecidos por 5 e 140 horas a 150°C

Cerâmica	N	Média de Resistência (MPa)
Controle	21	1087 ^a (±40,3)
5EH	24	1073 ^a (±65,2)
140EH	22	926 ^b (±29,7)

***Letras iguais correspondem à semelhança estatística**
***Letras diferentes correspondem à diferença estatística**

O teste ANOVA 2 fatores demonstrou diferença estatística entre a interação dos fatores cerâmica e envelhecimento hidrotérmico ($p < 0,001$) (TAB.31). Para facilitar a visualização dos resultados foi realizada a comparação pareada de todos os grupos analisados (TAB.35).

É observado que os grupos controles YZ de infraestrutura e LP monolítica apresentaram semelhança estatística comparado ao grupo LA de infraestrutura que apresentou os maiores valores de resistência mecânica. Com relação aos grupos envelhecidos durante 5 horas os grupos YZ de infraestrutura e LA infraestrutura apresentaram valores mais elevados estatisticamente semelhantes, comparados com o grupo LP monolítica. Quando envelhecidas a 140

horas, o grupo LA de infraestrutura apresentou maiores valores de resistência à flexão biaxial, estatisticamente diferentes comparado com os grupos YZ e LP.

TABELA 35 – Interação entre tipo de cerâmica e envelhecimento hidrotérmico

EH		Comparação Pareada				Intervalo de	
		Diferença media**	Desvio Padrão	Sig. ^b	confiança (95%)		
					Limite inferior	Limite superior	
CONTROLE	YZ	LP	20,235	25,68	,434	-31,17	71,64
		LA	-190,216*	26,79	<,001	-243,85	-136,57
	LP	YZ	-20,235	25,68	,434	-71,64	31,17
		LA	-210,450*	27,60	<,001	-265,71	-155,19
	LA	YZ	190,216*	26,79	,000	136,57	243,85
		LP	210,450*	27,60	<,001	155,19	265,71
5EH	YZ	LP	83,961*	26,79	,003	30,32	137,60
		LA	-18,104	24,81	,469	-67,76	31,55
	LP	YZ	-83,961*	26,79	,003	-137,60	-30,32
		LA	-102,065*	26,79	<,001	-155,70	-48,42
	LA	YZ	18,104	24,81	,469	-31,55	67,76
		LP	102,065*	26,79	<,001	48,42	155,70
140EH	YZ	LP	-10,349	24,81	,678	-60,01	39,31
		LA	-149,547*	24,81	<,001	-199,20	-99,88
	LP	YZ	10,349	24,81	,678	-39,31	60,01
		LA	-139,198*	24,81	<,001	-188,86	-89,53
	LA	YZ	149,547*	24,81	<,001	99,88	199,20
		LP	139,198*	24,81	<,001	89,53	188,86

Medidas baseadas na média marginal

*A diferença media é significativa no nível de 0,05

** (I-J)

A comparação dos resultados de resistência à flexão biaxial dos grupos YZ de infraestrutura, LP monolítica e LA de infraestrutura permite concluir que a cerâmica LA apresentou maior resistência à flexão biaxial, comparada ao grupo YZ e LP. Porém, apesar dos valores elevados de resistência mecânica, todas as

cerâmicas estudadas apresentaram diminuição da resistência à flexão após 140 horas de envelhecimento hidrotérmico.

A cerâmica translúcida de Y-TZP pode ser obtida por decréscimo no tamanho de grão ou a adição de agentes dopantes que irão segregar para o contorno de grão^{99,110}. Para a LP monolítica foi observada uma menor quantidade de alumina em sua composição comparada com a YZ e LA de infraestrutura. Provavelmente, a menor quantidade de alumina diminuiu a resistência da LP monolítica comparada com a YZ e LA de infraestrutura, resultados igualmente observados por Zhang et al.(2015)⁴⁴.

Para a avaliação global da influência do envelhecimento hidrotérmico na microestrutura das cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica, os resultados apresentados previamente foram sumarizados na Tabela 36.

TABELA 36- Comparação do comportamento de EH da YZ de infraestrutura e LP monolítica

	YZ de infraestrutura			LP monolítica		
	MEV	OCT	DRX	MEV	OCT	DRX
Patamar de fase monoclinica (%)	-	-	65,7	-	-	66,2
Energia de Ativação (kJ/mol)	110,93	104,9	93,1	114	100,13	107,5
Fase monoclinica em 1 ano (%)**	-	-	10,7	-	-	4,21
Fase monoclinica em 10 anos (%)**	-	-	40,5	-	-	24,2
Estimativa da profundidade da camada em 1 ano (µm)	0,04	0,07	-	0,04	0,16	-
Estimativa da profundidade da camada em 10 anos (µm)**	0,4	0,78	-	0,40	1,61	-
Estimativa do tempo de vida da YZ e LP (ano)**	1278	803	-	2138	534	-

* Tempo necessário para a camada de transformação de fase atingir a profundidade de 62,67 µm para YZ de infraestrutura e 85,55 µm para LP monolítica que apresentaram efeito deletério na resistência a flexão biaxial da Y-TZP envelhecida a 150°C (tabela 14 e 27)

** valores calculados para o EH a 37°C

O conhecimento da porcentagem de fase e profundidade da camada transformada é fundamental para a análise dos resultados de resistência mecânica da Y-TZP após o envelhecimento hidrotérmico. O modelo linear do crescimento desta camada nos dá indícios do comportamento cinético de envelhecimento das cerâmicas, sendo este semelhante tanto para a YZ de infraestrutura como para a LP monolítica. O método de tomografia por coerência óptica foi uma ferramenta extremamente rápida e eficaz para a análise da camada transformada. Os dados obtidos foram específicos para as cerâmicas deste estudo, entretanto, modificações na composição, rota de síntese e processamento podem alterar a microestrutura da Y-TZP e, conseqüentemente, a dinâmica do envelhecimento hidrotérmico.

6 CONCLUSÕES

Baseados nos resultados obtidos foi possível concluir que:

- Há uma relação de linearidade entre o envelhecimento hidrotérmico e a profundidade de transformação de fase da Y-TZP. O aumento da camada transformada em relação ao tempo e temperatura de envelhecimento hidrotérmico foi observado pelas técnicas de MEV e OCT.
- A profundidade de penetração de DRX limitada induziu erroneamente ao entendimento de que a transformação de fase t-m após o envelhecimento hidrotérmico é um processo sigmoidal.
- A resistência a flexão biaxial está diretamente relacionada com a profundidade da camada transformada, tempo e temperatura de envelhecimento hidrotérmico. Para a YZ de infraestrutura e LP monolítica houve o decréscimo da resistência à flexão biaxial em aproximadamente 19,37% e 16,62%, respectivamente, após 140 horas de envelhecimento a 150°C (3,01 bar). A LA de infraestrutura apresentou decréscimo da resistência a flexão biaxial em 1,3% após 5 horas e aproximadamente 15% após 25 horas de envelhecimento hidrotérmico a 150°C (3,01 bar).
- Os dados de energia de ativação permitiram calcular velocidade de propagação da camada transformada a 37°C, sendo esta de 0,04 μm por ano. Em 10 anos a frente de transformação de fase será de aproximadamente 0,4 μm para as cerâmicas YZ de infraestrutura e LP monolítica. Extrapolando os resultados de profundidade da camada transformada para 37°C foi calculado que a frente de transformação de fase levará aproximadamente 1278 anos para atingir 62 μm (YZ de infraestrutura) e 2138 anos para atingir 85,5 μm

(LP monolítica), profundidade esta que apresentou efeitos deletérios na resistência a flexão biaxial observada neste estudo.

- A técnica de OCT apresentou resultados confiáveis quanto à profundidade da camada transformada, sendo um método rápido, preciso e não destrutivo, fato este que a indica para estudos de cinética de transformação de fase induzida pelo envelhecimento hidrotérmico (modelo linear). Sendo uma técnica inovadora e eficaz para este tipo de análise.
- A porcentagem de fase monoclinica e a profundidade da zona de transformação de fase são informações críticas quanto a avaliação do efeito do envelhecimento hidrotérmico nas propriedades mecânicas da Y-TZP.
- A relevância clínica odontológica deste estudo foi a comparação das cerâmicas de infraestrutura e monolíticas. Ambas cerâmicas são resistentes ao envelhecimento hidrotérmico a 37°C em um período seguro para aplicação em ambiente úmido. A resistência da YZ de infraestrutura não foi afetada pelo envelhecimento associado à ciclagem mecânica (2.500.000 ciclos correspondente ao período de 2,5 anos de ciclagem *in vivo*). Os resultados obtidos representam os específicos materiais utilizados neste estudo. Diferenças de composições, síntese e processamento podem alterar a dinâmica de envelhecimento da Y-TZP. Estudos clínicos a longo prazo são necessários para o entendimento do comportamento da Y-TZP odontológica como material restaurador.

TRABALHOS PUBLICADOS

ARTIGOS COMPLETOS PUBLICADOS EM PERIÓDICOS

1. Arata A, Campos TM, Machado JP, Lazar DRR, Ussui V, Lima NB, Tango RN. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: A critical evaluation. J Dent. 2014 Aug 23.
2. Arata A, Campos TM, Machado JP, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Tango RN, Lazar DRR. Aging behaviour of commercial and synthesized dental Y-TZP ceramics. Materials Science Forum. 2015;820:297-302.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (COMPLETO)

1. Matsui JM, Arata A, Ussui V, Yoshito WK, Cunha SM, Lazar DRR. Avaliação da microestrutura de cerâmicas Y-TZP preparadas a partir de pós contendo íons cloreto e sulfato. In: 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015, Barra dos Coqueiros. Anais do 59 Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo: Associação Brasileira de Cerâmica, 2015. p. 1-10.
2. Matsui JM, Arata A, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Lazar DRR. Síntese de pós de Y-TZP por coprecipitação e tratamento solvotérmico. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais – CBECIMAT, 2014, Cuiabá. p. 1-8
3. Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Tango RN, Lazar DRR. Comportamento de envelhecimento de cerâmicas odontológicas Y-TZP de procedência comercial e sintetizada em laboratório In: 58º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2014, Bento Gonçalves.
4. Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Lazar DRR, Tango RN. Efeito do envelhecimento hidrotérmico na superfície da Y-TZP para utilização odontológica. In: 57º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2013, Natal.

TRABALHOS PUBLICADOS EM ANAIS DE EVENTOS (RESUMO)

1. Arata A, De Pretto LR, Ussui V, Lima NB, Freitas AZ, Machado JPB, Tango RN, De Souza GMD, Lazar DRR. Y-TZP low temperature degradation: A sigmoidal or a linear behavior? In: Academy of Dental Materials, 2016, Chicago. Doi:10.1016/j.dental.2016.08.208, 2013. v.32 p. e99
2. Arata A, Matsui JM, Kenji WK, Ussui V, Lima NB, Campos TMB, Machado JPB, Tango RN, De Souza GMD, Lazar DRR. Efeito do envelhecimento hidrotérmico pressurizado na resistência mecânica de amostras de 3Y-TZP de uso odontológico sintetizadas pela rota de coprecipitação. In: 60° Congresso Brasileiro de cerâmica, 2016, Águas de Lindóia. 2016, n 12-049, p1879.
3. Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Yoshito WK, Ussui V, Lima NB, Lazar DRR, Tango RN. Quantification methods evaluation of dental Y-TZP phase transformation after in vitro aging In: Academy of Dental Materials, 2013, Vancouver. Doi:10.1016/j.dental.2013.08.006, 2013. v.29. p.e3–

PRÊMIO

Segundo lugar pelo Paffenbarger Award 2016 - Y-TZP low temperature degradation: a sigmoidal or a linear behavior? In: Academy of Dental Materials Meeting, 2016, Chicago.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. BRUNE, D. Metal release from dental biomaterials. *Biomaterials*. v.7, n.3, p.163–175, 1986.
2. GÖKÇEN-RÖHLIG, B.; SARUHANOGU A.; CIFTER E.D.; EVLIOGLU G. Applicability of zirconia dental prostheses for metal allergy patients. *Int. J. Prosthodont*. v.23, n.6, p.562–5,2010.
3. FRADEANI, M.; REDEMAGNI, M. An 11-year clinical evaluation of leucite-reinforced glass-ceramic crowns: a retrospective study. *Quintessence Int*. v.33, n.7, p.503–10,2002.
4. SADOWSKY S. An overview of treatment considerations for esthetic restorations: a review of the literature. *J. Prosthet. Dent*. v.96, n.6, p.433–442, 2006.
5. ODÉN, A.; ANDERSSON, M.; KRYSTEK-ONDRACEK, I.; MAGNUSSON D. Five-year clinical evaluation of Procera AllCeram crowns. *J. Prosthet. Dent*. v.80, n.4, p. 450–6, 1998.
6. SULAIMAN, F.; CHAI, J.; JAMESON, L.M.; WOZNIAK, W.T. A comparison of the marginal fit of In-Ceram, IPS Empress, and Procera crowns. *Int. J. Prosthodont*. v.10, n.5, p.478–84, 1997.
7. YEO, I.S.; YANG, J.H.; LEE, J.B. In vitro marginal fit of three all-ceramic crown systems. *J. Prosthet. Dent*. v.90, n.5, p. 459–464, 2003.

8. MANICONE, P.F.; IOMMETTI, P.R.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics : Basic properties and clinical applications. *J. Dent.* v.35, p.819-826, 2007.
9. STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. 113 ed. Twickenham: Magnesium Elektron, Inc; 1986.
10. SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.* v.10, n.9, p.1527-1535, 1975.
11. HANNINK, R.H.J.; KELLY, P.M.; MUDDLE, B.C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. *J. Am. Ceram. Soc.* v.83, n.3, p.461-487, 2004.
12. ANDREWS, M.; FERBER, M.; LARA-CURZIO, E. Mechanical properties of zirconia-based ceramics as functions of temperature. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.22, n.14-15, p.2633-2639, 2002.
13. CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials*. v.27, n.4, p.535-543, 2006.
14. KELLY, J.R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dent. Mater.* v.24, n.3, p.289-298, 2008.
15. CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.29, n.7, p.1245-1255, 2009.
16. GOGOTSI, G.A.; GALENKO, V.I.; MUDRIK, S.P.; OZERSKY, B.I.; KHVOROSTYANY, V.V.; KHRISTEVICH, T.A. Fracture behaviour of Y-TZP ceramics: New outcomes. *Ceram. Int.* v.36, n.1, p.345-350, 2010.

17. WINCEWICZ, K.; COOPER, J. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources*. v.140, n.2, p.280-296, 2005.
18. MADFA, A.A.; AL-SANABANI, F.A.; AL-QUDAMI, N.H.; AL-SANABANI, J.S.; AMRAN, A.G. Use of Zirconia in Dentistry: An Overview. *Open Biomater. J.* v.5, n.1, p.1-7, 2014.
19. AMAT, N.F.; MUCHTAR, A.; YAHAYA, N.; GHAZALI, M.J. A Review of Zirconia as a Dental Restorative Material. *Aust. J. Basic Appl. Sci.* v.6, n.12, p.9-13, 2012.
20. MIYAZAKI, T.; NAKAMURA, T.; MATSUMURA, H.; BAN, S.; KOBAYASHI, T. Current status of zirconia restoration. *J. Prosthodont. Res.* v.57, n.4, p.236-261, 2013.
21. DAOU, E.E. The Zirconia Restoration Properties: A Versatile Restorative Material. *Dentistry*. v.04, n.04, p.1-6, 2014.
22. SABRAH, A.H.A.; COOK, N.B.; LUANGRUANGRONG, P.; HARA, A.T.; BOTTINO, M.C. Full-contour Y-TZP ceramic surface roughness effect on synthetic hydroxyapatite wear. *Dent. Mater.* v.29, n.6, p.666-673, 2013.
23. 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.
24. DEVILLE, S.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.* v.72B, n.2, p.239-245, 2005.
25. YOSHIMURA, M.; NOMA, T.; KAWABATA, K.; SŌMIYA, S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. *J. Mater. Sci. Lett.* v.6, n.4, p.465-467, 1987.

26. SATO, T.; SHIMADA, M. Crystalline Phase Change in Yttria-Partially-Stabilized Zirconia by Low-Temperature Annealing. **J. Am. Ceram. Soc.** v.67, n.10, p. c-212 - c-213, 1984.
27. 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.
28. CATTANI-LORENTE, M.; SCHERRER, S.S.; AMMANN, P.; JOBIN, M.; WISKOTT, H.W.A. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. **Acta Biomater.** v.7, n.2, p.858-865, 2011.
29. KOHORST, P.; BORCHERS, L.; STREMPER, J.; STIESCH, M.; HASSEL, T.; BACH, F.; HÜBSCH, C. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. **Acta Biomater.** v.8, n.3, p.1213-1220, 2012.
30. CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. **Annu. Rev. Mater. Res.** v.37, p.1-32, 2007.
31. BORCHERS, L.; STIESCH, M.; BACH, F.; BUHL, J.; HÜBSCH, C.; KELLNER, T.; KOHORST, P.; JENDRAS, M. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. **Acta Biomater.** v.6, n.12, p.4547-4552, 2010.
32. CATTANI-LORENTE, M.; DURUAL, S.; AMEZ-DROZ, M.; WISKOTT, H.W.A.; SCHERRER, S.S. Hydrothermal degradation of a 3Y-TZP translucent dental ceramic : A comparison of numerical predictions with experimental data after 2 years of aging. **Dent. Mater.** v.32, n.3, p.1-9, 2015.

33. 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, n.1, p.91-95, 2010.
34. BRULL, F.; WINKELHOFF, A.J.V.; CUNE, M.S. Zirconia Dental Implants: A clinical, Radiographic and Microbiologic Evaluation up to 3 Years. *Int. J. of Oral Maxillofac. Implants*, v.29, n.4, p.914–920, 2014.
35. SAILER, I.; PJETURSSON, B.E.; ZWAHLEN, M.; HÄMMERLE, C.H.F. A systematic review of the survival and complication rates of all-ceramic and metal-ceramic reconstructions after an observation period of at least 3 years. Part II: Fixed dental prostheses. *Clin. Oral Implants Res.* v.18, n.3, p.86–96, 2007.
36. HÅFF, A.; LÖF, H.; GUNNE, J.; SJÖGREN, G. A retrospective evaluation of zirconia-fixed partial dentures in general practices: An up to 13-year study. *Dent. Mater.* v.31, n.2, p.162–170, 2015.
37. AGUSTÍN-PANADERO, R.; ROMÁN-RODRÍGUEZ, J.L.; FERREIROA, A.; SOLÁ-RUÍZ, M.F.; FONS-FONT, A. Zirconia in fixed prosthesis. A literature review. *J. Clin. Exp. Dent.* v.6, n.1, p.e66–73, 2014.
38. 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.807-820, 2010.
39. GARVIE, R.; NICHOLSON, P. Phase analysis in zirconia systems. *J. Am. Ceram. Soc.* v.55, n.6, p.303-305, 1972.
40. YOUNG, R. *The Rietveld Method*. 1993. Monographs on Crystallography -. Oxford University, Oxford.

41. ARATA, A.; CAMPOS, T.M.B.; MACHADO, J.P.B.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; TANGO, R.N. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: A critical evaluation. **J. Dent.** v.42, n.11, p.1-8, 2014.
42. KEUPER, M.; EDER, K.; BERTHOLD, C.; NICKEL, K.G. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. **Acta Biomater.** v.9, p.4826–4835, 2013.
43. CHEVALIER, J.; LOH, J.; GREMILLARD, L.; MEILLE, S.; ADOLFSON, E. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. **Acta Biomater.** v.7, p.2986–2993, 2011.
44. ZHANG, F.; INOKOSHI, M.; VANMEENSEL, K.; VAN MEERBEEK, B.; NAERT, I.; VLEUGELS, J. Lifetime estimation of zirconia ceramics by linear ageing kinetics. **Acta Mater.** v.92, p.290-298, 2015.
45. WISKOTT, H.W.; NICHOLLS, J.I.; BELSER, U.C. Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications. **Int. J. Prosthodont.** v.8, n.2, p.105-116, 1995.
46. CONRAD, H.; SEONG, W.; PESUN, I. Current ceramic materials and systems with clinical recommendations: a systematic review. **J. Prosthet. Dent.** v.98, n.5, p.389-404, 2007.
47. KISI, E.H.; HOWARD, C.J. Crystal Structures of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Eng. Mater.** v.153-154, p.1-36, 1998.
48. ROSENTRITT, M. **A focus on zirconia: an in-vitro lifetime prediction of zirconia dental restorations.** 2008. Tese (doutorado) – Faculdade de Odontologia da Universidade de Amsterdam, Amsterdam.

49. BIRKBY, I.; STEVENS, R. Applications of Zirconia Ceramics. **Key Eng. Mater.** v.122-124, p.527-552, 1996.
50. GARVIE, R.C.; NICHOLSON, P.S. Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System. **J. Am. Ceram. Soc.** v.55, n.3, p.152-157, 1972.
51. TSUBAKINO, H. Isothermal tetragonal-to-monoclinic phase transformation in a zirconia-yttria system. **Mater. Trans.** v.46, n.7, p.1443-1451, 2005.
52. SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water. **J. Am. Ceram. Soc.** v.68, n.6, p.356-356, 1985.
53. FISCHER, H.; RENTZSCH, W.; MARX, R. R-Curve Behavior of Dental Ceramic Materials. **J. Dent. Res.** v.81, n.8, p.547-551, 2002.
54. PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials.** v.20, n.1, p.1-25, 1999.
55. CHRISTEL, P.; MEUNIER, A.; HELLER, M.; TORRE, J.P.; PEILLE, C.N. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially-stabilized zirconia. **J. Biomed. Mater. Res.** v.23, p.45-61, 1989.
56. GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R.T. Ceramic steel? **Nature.** v.258, n.5537, p.703-704, 1975.
57. HE, Y.J.; WINNUBST, A.J.A.; SCHIPPER, D.J.; BURGGRAAF, A.J.; VERWEIJ, H. Effects of a second phase on the tribological properties of Al₂O₃ and ZrO₂ ceramics. **Wear.** v.210, n.1-2, p.178-187, 1997.
58. BACHHAV, V.C.; ARAS, M.A. Zirconia-based fixed partial dentures : A clinical review. **Quintessence Int.** (Berl). v.42, n.2, p.173-188, 2011.

59. VAN BRAKEL, R.; NOORDMANS, H.J.; FRENKEN, J.; DE ROODE, R.; DE WIT, G.C.; CUNE, M.S. The effect of zirconia and titanium implant abutments on light reflection of the supporting soft tissues. ***Clin. Oral Implants Res.*** v.22, p.1172–1178, 2011.
60. PITTAYACHAWAN, P.; MCDONALD, A.; PETRIE, A.; KNOWLES, J.C. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava TM Y-TZP dental ceramic. ***Dent. Mater.*** v.23, p.1018-1029, 2007.
61. PITTAYACHAWAN, P.; MCDONALD, A.; YOUNG, A.; KNOWLES, J.C. Flexural strength, fatigue life, and stress-induced phase transformation study of Y-TZP dental ceramic. ***J. Biomed. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.*** v.88B, n.2, p.366-377, 2009.
62. TSALOUCHOU, E.; CATTELL, M.J.; KNOWLES, J.C.; PITTAYACHAWAN, P.; MCDONALD, A. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems. ***Dent. Mater.*** v.44, p.308-318, 2007.
63. COTES, C.; ARATA, A.; MELO, R.M.; BOTTINO, M. A.; MACHADO, J.P.B.; SOUZA, R.O. A. Effects of aging procedures on the topographic surface, structural stability, and mechanical strength of a ZrO₂-based dental ceramic. ***Dent. Mater.*** v.30, n.12, p.1-9, 2014.
64. GRANT, K.; RAWLINGS, R.; SWEENEY, R. Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. ***J. Mater. Sci. Mater. Med.*** v.12, p.557-564, 2001.
65. CHEVALIER, J.; DEVILLE, S.; MÜNCH, E.; JULLIAN, R.; LAIR, F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. ***Biomaterials.*** v.25, n.24, p.5539-5545, 2004.

66. KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing. ***Solid State Ionics***. v.3-4, p.489-493, 1981.
67. PICONI, C.; BURGER, W.; RICHTER, H.G.; CITTADINI, A.; MACCAURO, G.; COVACCI, V.; BRUZZESE, N.; RICCI, G.A; MARMO, E. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. ***Biomaterials***. v.19, n.16, p.1489-1494, 1998.
68. DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. ***Biomaterials***. v.27, n.10, p.2186-2192, 2006.
69. MATSUI, K.; OHMACHI, N.; OHGAI, M.; YOSHIDA, H.; IKUHARA, Y. Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. ***J. Ceram. Soc. Japan***. v.114, n.1327, p.230-237, 2006.
70. PAPANAGIOTOU, H.; MORGANO, S.; GIORDANO. RUSSEL A.; POBER, R. In vitro evaluation of low-temperature aging effects and finishing procedures on the flexural strength and structural stability of Y-TZP dental ceramics. ***J. Prosthet. Dent.*** v.96, n.3, p.154-164, 2006.
71. SWAIN, M.V. Unstable cracking (chipping) of veneering porcelain on all-ceramic dental crowns and fixed partial dentures. ***Acta Biomater.*** v.5, n.5, p.1668–1677, 2010.
72. MARTÍNEZ-RUS, F.; FERREIROA, A.; ÖZCAN, M.; BAROLOMÉ, J.F.; PRADÍES, G. Fracture resistance of crowns cemented on titanium and zirconia implant abutments: a comparison of monolithic versus manually veneered all-ceramic systems. ***J. Prosthet. Dent.*** v.109, n.6, p.1448-1455, 2013.

73. STAWARCZYK, B.; ÖZCAN, M.; SCHMUTZ, F.; TROTTMANN, A.; ROOS.; HÄMMERLE, C.H.F. Two-body wear of monolithic, veneered and glazed zirconia and their corresponding enamel antagonists. **Acta Odontol. Scand.** v.71, n.1, p.102–112, 2013.
74. ZHANG, Y.; LEE, J.J.W.; SRIKANTH, R.; LAWN, B.R. Edge chipping and flexural resistance of monolithic ceramics. **Dent. Mater.** v.29, n.12, p.1201-1208, 2013.
75. JANYAVULA, S.; LAWSON, N.; CAKIR, D.; BECK, P.; RAMP, L.C.; BURGESS, J.O. The wear of polished and glazed zirconia against enamel. **J. Prosthet. Dent.** v.109, n.1, p.22-29, 2013.
76. LAWSON, N.C.; JANYAVULA, S.; SYKLAWER, S.; MCLAREN, E.A.; BURGESS, J.O. Wear of enamel opposing zirconia and lithium disilicate after adjustment, polishing and glazing. **J. Dent.** v.42, n.12, p.1586-1591, 2014.
77. PARK, J.-H.; PARK, S.; LEE, K.; YUN, K.; LIM, H. Antagonist wear of three CAD/CAM anatomic contour zirconia ceramics. **J. Prosthet. Dent.** v.111, n.1, p.20-29, 2014.
78. CHONG, B.J.; THANGAVEL, A.; ROLTON, S.; GUAZZATO, M.; KLINEBERG, I. Clinical and laboratory surface finishing procedures for zirconia on opposing human enamel wear: A laboratory study. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.50, p.93-103, 2015.
79. DENRY, I.; KELLY, J.R. Emerging Ceramic-based Materials for Dentistry. **J. Dent. Res.** v.93, n.12, p.1235-1242, 2014.
80. TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. **J. Am. Ceram. Soc.** v.67, n.6, p.c-119 - c-121, 1984.

81. JOHNSON, W.A.; MEHL, R.F. Reaction kinetics in processes of nucleation and growth. *Trans. Am. Institute Mining, Metall. Pet. Eng.* v.135, p.416-441, 1939.
82. MORTIMER, R.G. **Physical Chemistry**. 2 ed. Harcourt: Academic Press; 2000.
83. CHEVALIER, J.; GRANDJEAN, S.; KUNTZ, M.; PEZZOTTI, G. On the kinetics and impact of tetragonal to monoclinic transformation in an alumina/zirconia composite for arthroplasty applications. *Biomaterials*. v.30, n.29, p.5279-5282, 2009.
84. FABBRI, P.; PICONI, C.; BURRESI, E.; MAGNANI, G.; MAZZANTI, F.; MINGAZZINI, C. Lifetime estimation of a zirconia-alumina composite for biomedical applications. *Dent. Mater.* v.30, n.2, p.138-142, 2014.
85. GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; EPICIER, T.; DEVILLE, S.; FANTOZZI, G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.24, n.13, p.3483-3489, 2004.
86. HUANG, D.; SWANSON, E.A.; LIN, C.P. Schuman, J.S.; Stinson, W.G.; Chang, W.; Hee, M.R.; Flotte, T.; Gregory, K.; Puliafito, C.A. Optical coherence tomography. *Science*. v.254, n.5035, p.1178-1181, 1991.
87. PRETTO, L R. De. ***Desenvolvimento de um algoritmo otimizado para caracterização de fluxos microfluídicos utilizando padrões de speckle presentes no sinal de Tomografia por Coerência Óptica***
Desenvolvimento de um algoritmo otimizado para caracterização de fluxos microfluído. 2015. Dissertação (mestrado) – Instituto de Pesquisas energéticas e Nucleares, São Paulo.

88. FREITAS, A.Z. DE; AMARAL, M.M.; RAELE, M.P. **Optical Coherence Tomography: Development and Applications**. In: Duarte FJ. (Ed). *Laser Pulse Phenomena and Applications*. Intech; cap20, 2010:409-432.
89. MONTEIRO, G.Q.M.; MONTES, M.A.J.R.; GOMES, A.S.L.; MOTA, C.C.B.O.; CAMPELLO, S.L.; FREITAS, A.Z. Marginal analysis of resin composite restorative systems using optical coherence tomography. **Dent. Mater.** v.27, n.12,p.e213-e223, 2011.
90. SAMPAIO, C.; RODRIGUES, R.; SOUZA-JUNIOR, E.; FREITAS, A.; AMBROSANO, G.; PASCON, F.; PUPPIN-RONTANI, R. Effect of Restorative System and Thermal Cycling on the Tooth-Restoration Interface – OCT Evaluation. **Oper. Dent.** v.41, n.2, p.162-170, 2016.
91. ALLEN, T. **Particle Size Measurement**. Delaware, Dover. Chapman and Hall,1990.
92. ISO 13356:2008(E). Implants for surgery - Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP). **Int. Stand.** 2008, 1-13, 2008.
93. ARATA, A.; CAMPOS, T.M.B.; MACHADO, J.P.B.; YOSHITO, W.K.; USSUI, V.; DE LIMA, N.B.; TANGO, R.N.; LAZAR, D.R.R. Aging Behavior of Commercial and Synthesized Dental Y-TZP Ceramics. **Mater. Sci. Forum.** v.820, p.297-302, 2015.
94. LUCAS, T.J.; LAWSON, N.C.; JANOWSKI, G.M.; BURGESS, J.O. Phase transformation of dental zirconia following artificial aging. **J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.** v.103, n.7, p.1519-1523, 2015.
95. TODINOV, M. On some limitations of the Johnson–Mehl–Avrami–Kolmogorov equation. **Acta Mater.** v.48, p.4217-4224, 2000.

96. FANFONI, M.; TOMELLINI, M. The Johnson-Mehl- Avrami-Kohnogorov model: A brief review. **Nuovo Cim. D.** v.20, n.7-8, p.1171-1182, 1998.
97. CULLITY, B.D.; STOCK, S.R. **Elements of X-Ray Diffraction: Pearson New International Edition.** 3ed. Massachusetts. Pearson Education Limited, 2013.
98. ISO 6872:2008(E). Dentistry - Ceramic materials. **Int.Stand.** p.1-24, 2008.
99. ZHANG, Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. **Dent. Mater.** v.30, n.10, p.1195-1203, 2014.
100. SWAIN, M.V. Impact of oral fluids on dental ceramics: What is the clinical relevance? **Dent. Mater.** v.30, n.1, p.33-42, 2014.
101. HARADA, K.; SHINYA, A.; GOMI, H.; HATANO, Y.; SHINYA, A.; RAIGRODSKI, A.J. Effect of accelerated aging on the fracture toughness of zirconias. **J. Prosthet. Dent.** v.115, n.2, p.215-223, 2016.
102. PEREIRA, G.K.R.; MULLER, C.; WANDSCHER, V.F.; RIPPE, M.P.; KLEVERLAAN, C.J.; VALANDRO, L.F. Comparison of different low-temperature aging protocols: its effects on the mechanical behavior of Y-TZP ceramics. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.60, p.324-330, 2016.
103. PEREIRA, G.K.R.; AMARAL, M.; CESAR, P.F.; BOTTINO, M.C.; KLEVERLAAN, C.J.; VALANDRO, L.F. Effect of low-temperature aging on the mechanical behavior of ground Y-TZP. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.45, p.183-192, 2015.
104. INOKOSHI, M.; VANMEENSEL, K.; ZHANG, F.; DE MUNCK, J.; ELIADES, G.; MINAKUCHI, S.; NAERT, I.; VAN MEERBEEK, B.; VLEUGELS, J. Aging resistance of surface-treated dental zirconia. **Dent. Mater.** v.31, n.2, p.182-194, 2015.

105. AMARAL, M.; VALANDRO, L.F.; BOTTINO, M.A.; SOUZA, R.O.A. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. **J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.** v.101, n.8, p.1387-1392, 2013.
106. FLINN, B.D.; DEGROOT, D.A.; MANCL, L.A.; RAIGRODSKI, A.J. Accelerated aging characteristics of three yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline dental materials. **J. Prosthet. Dent.** v.108, n.4, p.223-230, 2012.
107. WU, Z.; LI, N.; JIAN, C.; ZHAO, W.; YAN, J. Low temperature degradation of Al₂O₃-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceram. Int.** v.39, n.6, p.7199-7204, 2013.
108. BORBA, M.; DE ARAÚJO, M.D.; FUKUSHIMA, K.A.; YOSHIMURA, H.N.; GRIGGS, J.A.; DELLA BONA, Á.; CESAR, P.F. Effect of different aging methods on the mechanical behavior of multi-layered ceramic structures. **Dent. Mater.** p.1–7, 2016. (*article in press*)
109. AMARAL, M.; CESAR, P.F.; BOTTINO, M.A.; LOHBAUER, U.; VALANDRO, L.F. Fatigue behavior of Y-TZP ceramic after surface treatments. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.57, p.149-156, 2016.
110. XIONG, Y.; FU, Z.; POUCHLY, V.; MACA, K.; SHEN, Z. Preparation of transparent 3Y-TZP nanoceramics with no low-temperature degradation. **J. Am. Ceram. Soc.** v.97, n.5, p.1402-1406, 2014.