



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

PEDRO HENRIQUE CONDÉ OLIVEIRA PRADO

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO HIDROTÉRMICO E
MECÂNICO NA PERFORMANCE À FADIGA DE
ZIRCÔNIAS DE ALTA TRANSLUCIDEZ**

2021

PEDRO HENRIQUE CONDÉ OLIVEIRA PRADO

**EFEITO DO ENVELHECIMENTO HIDROTÉRMICO E
MECÂNICO NA PERFORMANCE À FADIGA DE
ZIRCÔNIAS DE ALTA TRANSLUCIDEZ**

Tese apresentada ao Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista (Unesp), Campus de São José dos Campos, como parte dos requisitos para a obtenção do título de DOUTOR, pelo Programa de Pós-Graduação em ODONTOLOGIA RESTAURADORA.

Área: Prótese dentária. Linha de Pesquisa: Desempenho de materiais reabilitadores protéticos.

Orientadora: Pesq. III Dr^a. Renata Marques de Melo Marinho

Coorientador: Dr. Tiago Moreira Bastos Campos

São José dos Campos

2021

Instituto de Ciência e Tecnologia [internet]. Normalização de tese e dissertação [acesso em 2021]. Disponível em <http://www.ict.unesp.br/biblioteca/normalizacao>

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

Prado, Pedro Henrique Condé Oliveira

Efeito do envelhecimento hidrotérmico e mecânico na performance à fadiga de zircônias de alta translucidez / Pedro Henrique Condé Oliveira Prado. - São José dos Campos : [s.n.], 2021.

72 f. : il.

Tese (Doutorado em Odontologia Restauradora) - Pós-Graduação em Odontologia Restauradora - Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos, 2021.

Orientadora: Renata Marques de Melo

Coorientador: Tiago Moreira Bastos Campos

1. Degradação. 2. Cerâmicas Odontológicas. 3. Zircônia. 4. Y-TZP. 5. Fadiga. I. Melo, Renata Marques de, orient. II. Campos, Tiago Moreira Bastos, coorient. III. Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia, São José dos Campos. IV. Universidade Estadual Paulista 'Júlio de Mesquita Filho' - Unesp. V. Universidade Estadual Paulista (Unesp). VI. Título.

BANCA EXAMINADORA

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

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Prof. Dr. Alexandre Luiz Souto Borges

Universidade Estadual Paulista (Unesp)

Instituto de Ciência e Tecnologia

Campus de São José dos Campos

Profa. Dra. Jaiane Bandoli Monteiro

Centro Universitário UNIFACIG

Campus Alfa Sul – Manhuaçu

Dr. João Paulo Barros Machado

Instituto Nacional de Pesquisas (INPE)

São José dos Campos

Prof. Dr. Luiz Felipe Valandro Soares

Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)

Centro de Ciências da Saúde

Campus de Santa Maria

São José dos Campos, 07 de julho de 2021.

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho à **Deus**, por ter me salvado, iluminado e direcionado no momento que mais precisei.

Aos meus pais **Cleusa Maria Barbosa Condé Oliveira Prado** e **Gevalci Oliveira Prado**, que nunca mediram esforços para me oferecer uma formação com dignidade e honra, sempre me orientando, acreditando e apoiando em todas as minhas escolhas. Se hoje estou aqui, é por vocês.

Aos meus irmãos **João Paulo Condé Oliveira Prado** e **Marco Aurélio Condé Oliveira Prado**. Vocês também fazem parte dessa trajetória, estando longe ou perto.

À minha namorada, **Natalli Krissa dos Santos**, que fez e faz meus dias serem muito mais leves.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao **Instituto de Ciência e Tecnologia da Universidade Estadual Paulista “Júlio de Mesquita Filho” – Unesp**, na direção da Profa. Dra. **Rebecca Di Nicoló**, por ter sido minha segunda casa nessa última década e ter me garantido uma formação de altíssima qualidade, além de todos os momentos e amigos valiosos que entraram na minha vida graças à esta instituição.

Ao atual **Programa de Pós-Graduação em Ciências Aplicadas a Saúde Bucal (CASB)**, coordenado pela professora **Luciane Dias**, na especialidade de **Prótese Dentária**, e a todos professores que contribuíram para minha evolução pessoal e profissional no decorrer de todos os créditos que cursei. Obrigado por todos os ensinamentos!

À minha orientadora **Renata Marques de Melo Marinho**, exemplo de pesquisadora, ética, que me acompanhou desde meu 3º ano da graduação, me iniciou e incentivou na ciência, que abriu meus caminhos para chegar até onde estou hoje. Obrigado por todo o carinho, compreensão, paciência, ensinamentos, correções de trabalhos, puxadas de orelha e por sempre estar aberta a me ouvir. Espero algum dia ser tão grande quanto você!

Ao meu coorientador **Tiago Moreira Bastos Campos**, por todo companheirismo, ajuda e prestatividade. Quem dera todos pudessem ter a companhia de alguém que realmente quer ver o negócio acontecer, que para toda dificuldade que surgia, nunca me deixou na mão e de pronto desenrolava uma outra via ou lugar para resolvermos.

À **Universidade Federal de Santa Maria (UFSM)**, principalmente em nome do professor **Luiz Felipe Valandro** e da doutoranda **Kiara Serafini Dapieve**, por toda a ajuda no delineamento deste projeto e por me acolher tão bem em sua instituição durante a minha ida à Santa Maria para execução da parte prática de fadiga mecânica. Sem vocês esse trabalho não seria possível. Agradeço também aos amigos que fiz compartilhando o laboratório durante esse tempo: **Ana Carolina Cadore, Fernanda Della Nora, Gabriel Kalil Pereira, Gabriela Ortigara, Rafaela Pilecco e Renan Vaz Machry**. Vocês me fizeram sentir em casa!

Ao **Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA)**, em nome do professor **Gilmar Patrocínio**, por ter cedido seu laboratório para o uso do reator hidrotérmico, difratômetro de Raios-X e MEV.

À **Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES)**, pela bolsa de estudos concedida durante todo o meu período de curso de 02/2018 a 07/2021, que me permitiu realizá-lo em dedicação exclusiva (88882.434258/2019-01).

À banca avaliadora, composta pelos professores **Alexandre Luiz Souto Borges, Jaiane Bandoli Monteiro, João Paulo Barros Machado e Luiz Felipe Valandro**, pelo aceite do convite para minha defesa de tese, prontidão e por cederem o tempo valioso de vocês para a leitura e correções deste exemplar, que com toda certeza influenciarão positivamente em nosso artigo, almejando uma publicação em periódico de grande prestígio.

Ao professor **Marco Antonio Bottino**, por toda a preocupação, dedicação e cuidado com a qualidade do nosso programa de pós. És um exemplo de profissional, pesquisador e uma gigante inspiração para mim.

Ao professor **Tarcísio Arruda de Paes Filho**, mentor e amigo que sempre acreditou no meu trabalho. Agradeço imensamente todos esses anos de aprendizado e confiança. Carregarei para sempre as lembranças do querido projeto de extensão “Dentaduras S.A.”.

Ao professor **Alexandre Luiz Souto Borges**, sempre bem-humorado, por toda a vivência e risadas, além de toda a dedicação pelo nosso PPGOR enquanto coordenador. Sua presença com certeza deixava o lugar mais leve. Agradeço também por ter me acolhido na disciplina de Prótese Total e no crédito de Bioengenharia durante meus anos de estágio docência.

Ao professor **João Maurício Ferraz da Silva**, mestre que tanto me ensinou desde a época da graduação. Grande modelo de pai, profissional, e que me inspira até hoje com seu trabalho.

A todos os professores das disciplinas de Materiais Dentários, Prótese e Implante: **Alberto Noriyuki, Guilherme Saavedra, Lafayette Nogueira, Osvaldo Daniel, Maximiliano Neisser, Paula Komori, Renato Nishioka, Rodrigo Máximo e Rubens Tango**. Tenho certeza de que aprendi com os melhores.

Aos ex e atuais “Renatetes”, nosso grande grupo de pesquisa que cresceu ano após ano e sempre permaneceu unido: **Amanda Ribeiro, Amir Dimashkieh, Ana Carolina Silva, Camila Rodrigues, Clarice Sabino, Dominique Toyama,**

Gabriela Ramos, Jaiane Monteiro, Jonas Rodrigues, Larissa Alves, Nathália de Carvalho Ramos, Patrícia Contreras, Pamella Ricco e Vandenberg Diniz.

Às minhas grandes amigas **Larissa Araújo Lopes Barreto** e **Elisa Donária Aboucauch Grassi**, por serem incríveis, pelo companheirismo e todos os ótimos momentos que passamos juntos durante meu doutorado. Vocês são luz.

Ao amigo **Cláudio Moreira Júnior**, meu parceiro de projetos, que embora tenhamos nos graduado juntos e seguido caminhos diferentes por um tempo, nunca me deixou esquecer que devemos sempre contar.

Aos amigos da Pós-Graduação do ICT-Unesp: **Aline Lins, Aline Barcelos, Amanda dal Piva, Amanda Rossato, Ana Carolina Marques, Ana Beatriz, Alana Barbosa, Cristiane Inagati, Elisa Kukulka, Fernanda Abu-Izze, Guilherme Scalzer, Guilherme Schmitt, Isabela Tanaka, Jean Miranda, Jefferson Matos, Jéssica Santos, João Tribst, Joyce Souza, Larissa Mendes, Laura Calvache, Laura Nadal, Leonardo Jiro, Leonardo Gomes, Lucas Tanaka, Luigi Sichi, Manassés Grangeiro, Marcela Penteado, Michele Sá, Murilo Rodrigues, Natália Gonçalves, Natália Rossi, Pedro Diamantino, Pollyanna Silva, Rossana Pignataro, Tabata Sato e Victória Lima.**

Aos amigos de república: **Victor Carias** e **Felipe Kenji**. Vocês foram como irmãos para mim. Todos os nossos momentos juntos serão guardados com muito carinho!

Aos funcionários da Seção Técnica de Pós-Graduação: **Bruno Shiguemitsu Marques Tanaka, Sandra Mara Cordeiro** e **Carolina Lourenço**

Rei, por sempre tirarem minhas dúvidas e estarem dispostos a ajudar a todos os alunos da Pós.

Aos técnicos do Laboratório de Materiais Odontológicos e Prótese, **Thaís Cachuté Paradella** e **Márcio Eduardo Marques**, por toda a prontidão e por sempre darem o melhor para manter nosso ambiente organizado e funcionando.

Aos técnicos e funcionários do “andar da prótese”: “**Fernandinho**” **Fontes**, **Lilian Vilela** e **Juliane Damasceno**, por sempre trazerem alegria e serem super prestativos durante as atividades clínicas e laboratoriais. **Marco Alfredo**, embora não faça mais parte desse grupo, obrigado por toda ajuda e apresentações musicais aos quais dividimos palco!

À minha namorada **Natalli Krissa dos Santos**, minha melhor amiga e companheira mesmo nos dias mais difíceis. Agradeço por ter entrado na minha vida e tê-la mudado completamente. Eu te amo!

Aos meus pais, **Cleusa Maria Barbosa Condé Oliveira Prado** e **Gevalci Oliveira Prado**, irmãos, **João Paulo Condé Oliveira Prado** e **Marco Aurélio Condé Oliveira Prado**, e parentes, por serem minha base e terem sempre me apoiado e incentivado durante todo o meu caminho até aqui.

Caso tenha esquecido de alguém...

...MUITO OBRIGADO À TODOS!

“A felicidade
é companhia

para quem sabe
por onde ir”

-Clarice Sabino

SUMÁRIO

RESUMO	15
ABSTRACT	16
1 INTRODUÇÃO	17
2 REVISÃO DE LITERATURA	21
2.1 Zircônia como um biomaterial.....	21
2.2 Zircônia no âmbito odontológico	22
2.3 Classificação dos materiais cerâmicos em gerações.....	24
2.4 O envelhecimento hidrotérmico da cerâmica e seus efeitos	27
2.5 Relevância dos ensaios de fadiga	31
3 PROPOSIÇÃO	33
4 MATERIAL E MÉTODOS.....	34
4.1 Confeção dos discos cerâmicos.....	35
4.2 Envelhecimento dos corpos de prova em reator hidrotérmico.....	37
4.3 Análise de transformação de fase	38
4.4 Teste de flexão biaxial com carga monotônica	39
4.5 Teste de flexão biaxial em fadiga	41
4.6 Análise fractográfica	42
4.7 Análise estatística	43
5 RESULTADOS.....	44
5.1 Análise de transformação de fase	45
5.2 Resistência à flexão em teste monotônico e fadiga	46
5.2.1 Teste de flexão biaxial com carga monotônica	48
5.2.2 Teste de flexão biaxial em fadiga	49
5.2.3 Taxas de sobrevivência	49
5.3 Análise Fractográfica.....	53

5.4 Análise da topografia em MEV	57
6 DISCUSSÃO	61
7 CONCLUSÃO	66
REFERÊNCIAS	67

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Fotomicrografias dos espécimes de zircônia.....	26
Figura 2 – Cinética de envelhecimento das zircônias VITA YZ, HT e TZI..	28
Figura 3 – Fotomicrografia dos espécimes YZ, HT e TZI	30
Figura 4 – Esquema de confecção dos discos de zircônia	35
Figura 5 – Demonstração do polimento das amostras	36
Figura 6 – Divisão dos espécimes em grupos	37
Figura 7 – Reator para degradação hidrotérmica (Laboratório de Materiais - ITA – CTA, São José dos Campos)	38
Figura 8 – Divisão dos espécimes em subgrupos	40
Figura 9 – Teste monotônico em meio aquoso na máquina de ensaio EMIC	40
Figura 10 – Máquina de fadiga Instron (UFMS-RS)	42
Figura 11 – Difrátogramas das 3 zircônias experimentais pré e pós envelhecimento associado à fadiga	44
Figura 12 – Comparação das médias em MPa dos valores de resistências obtidos em ensaio de flexão biaxial em meio aquoso em ensaio monotônico e fadiga <i>step-stress</i> para os grupos das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML.....	46
Figura 13 – Gráfico de contorno comparando a resistência característica e o módulo de Weibull dos grupos experimentais das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML.....	48
Figura 14 – Sobrevivência das zircônias experimentais	50
Figura 15 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras de VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML sem envelhecimento.....	54
Figura 16 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras de VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML com envelhecimento	55

Figura 17 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras de VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML após envelhecimento e fadiga alternados..... **56**

Figura 18 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia VITA YZ T em ampliações de 10.000 e 20.000 x **58**

Figura 19 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia INCORIS TZI em ampliações de 10.000 e 20.000 x **59**

Figura 20 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia KATANA UTML em ampliações de 10.000 e 20.000 x **60**

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Representação das gerações de zircônia comerciais	24
Tabela 2 – Dados da cinética de envelhecimento	29
Tabela 3 – Resultados da análise de Weibull do ensaio monotônico e dados de fadiga	32
Tabela 4 – Materiais utilizados no presente estudo	34
Tabela 5 – Dados de transformação T-M das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML pré e pós fadiga mecânica	45
Tabela 6 – Média da resistência flexural em ensaio monotônico e fadiga (MPa), módulo de Weibull e número de ciclos até falha com respectivos intervalos de confiança (IC).....	47
Tabela 7 – Taxas de sobrevivência – probabilidade dos espécimes de exceder as respectivas cargas de fadiga até falha (CFF) e número de ciclos até falha (CAF) sem propagação de trincas, com seus respectivos desvios-padrões	52

Prado PHCO. Efeito do envelhecimento hidrotérmico e mecânico na performance à fadiga de zircônias de alta translucidez [tese]. São José dos Campos (SP): Universidade Estadual Paulista (Unesp), Instituto de Ciência e Tecnologia; 2021.

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi avaliar a resistência à fadiga e ciclos até a falha de 3 zircônias odontológicas após envelhecimento hidrotérmico isolado e um novo protocolo alternado. Discos de zircônia “Y”Z T (VITA), INCORIS “T”ZI (Dentsply Sirona) e “K”ATANA UTML (Noritake Kuraray) (N=135) – 1^a, 2^a e 3^a gerações, respectivamente –, foram divididos em 9 grupos (n=15), com 3 tratamentos para cada zircônia: CF – Controle, somente com fadiga mecânica; EF – Envelhecido em reator hidrotérmico a 134 °C por 20 h + Fadiga; EFA: 4 passos de envelhecimentos de 5h alternados com fadiga. O teste de fadiga em flexão biaxial foi realizado com configuração de pistão sob 3 esferas, utilizando o método *step-stress* (carga inicial: 100 Mpa, *step*: 50 MPa/10.000 ciclos, frequência: 20 Hz). Os dados foram analisados através de teste Kaplan-Meier e Mantel-Cox com $\alpha=0,05$, além da análise de Weibull. Discos fraturados foram analisados em estereomicroscópio, Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) e Difrátômetro de Raios-X (DRX). O envelhecimento isolado com fadiga aumentou a resistência do grupo TEF (810 ± 76 MPa), enquanto diminuiu a do YEF (516 ± 38 MPa), o protocolo alternado aumentou a resistência apenas para a YZ T (730 ± 59 MPa). A KATANA UMTL não apresentou diferenças para ambos os tratamentos. Igualmente, foi a única a não sofrer transformação de fase T-M. O grupo TEF apresentou maior taxa sobrevivência à fadiga (147,000.00 ciclos). A origem de fratura para todos os espécimes deu-se no lado de tração em defeitos pré-existentes. Zircônias de 2^a geração possuem melhor comportamento mecânico e longevidade pós-envelhecimento e fadiga. Embora seja menos resistente, a KATANA UTML não sofreu degradação.

Palavras-chave: Degradação. Cerâmicas odontológicas. Zircônia. Y-TZP. Fadiga.

Prado PHCO. Effect of hydrothermal and mechanical aging on the fatigue performance of high-translucency zirconias [doctorate thesis]. São José dos Campos (SP): São Paulo State University (Unesp), Institute of science and technology; 2021.

ABSTRACT

This study aimed to evaluate the fatigue strength and cycles for failure of 3 dental zirconias after isolated and a novel hydrothermal and mechanical fatigue cycling aging protocol. “Y”Z T (VITA), INCORIS “T”ZI (Dentsply Sirona) and “K”ATANA UTML (Noritake Kuraray) zirconia discs (N=135), were divided into 9 groups (n=15), according to 3 proposed treatments for each zirconia: CF (control – only mechanical fatigue cycling); AF (aging in hydrothermal reactor at 134°C for 20 h + mechanical fatigue cycling); AFA (Alternating protocol: 4 steps of 5 h of hydrothermal aging intercalated with mechanical fatigue cycling). Mechanical fatigue aging was performed according to the step stress approach through biaxial flexural setup (piston-on-3-balls, initial strength: 100 MPa, step: 50 MPa/ci000, frequency: 20 Hz) until failure. Data were analyzed using Kaplan-Meier and Mantel-Cox test ($\alpha=0.05$), in addition to Weibull analysis. Fractured discs were analyzed in stereomicroscope, Scanning Electron Microscopy and X-Ray Diffraction. Continuous hydrothermal and mechanical fatigue cycling decreased the fatigue strength of YAF group (516 ± 38 MPa), while the alternating protocol increased it (730 ± 59 MPa). KATANA UTML showed no differences for both treatments and did not undergo T-M phase transformation. The TAF group showed the highest fatigue strength (810 ± 76 MPa) and cycles for failure (147,000.00 cycles). The fracture origin for all specimens was on the tensile side in pre-existing defects. INCORIS TZI zirconia have higher fatigue strength after hydrothermal and mechanical fatigue aging. Although less resistant, KATANA UTML did not suffer chemical degradation.

Keywords: Degradation. Dental ceramics. Zirconia. Y-TZP. Fatigue.

1 INTRODUÇÃO

A busca constante por materiais biocompatíveis, que apresentem alta resistência e tenacidade à fratura, possibilitando a execução de restaurações confiáveis e com baixos índices de falha, levou ao desenvolvimento de cerâmicas odontológicas com matriz totalmente cristalina, como as à base de alumina e de óxido de zircônia estabilizada por óxido de ítrio (Y-TZP) (Miyazaki et al., 2013).

Zircônia é um material inorgânico, polimórfico com três arranjos cristalográficos distintos: monoclínica, tetragonal e cúbica, sendo que em temperatura ambiente, a forma tetragonal, possui as melhores propriedades mecânicas dentre as 3 fases (Garvie et al., 1975). Para estabilizar a zircônia em sua fase tetragonal, dentre outros possíveis dopantes, 3-4% de óxidos de ítrio foram implementados à matriz cristalina (Garvie et al., 1975; Piconi e Maccauro, 1999), garantindo alta resistência à flexão, alta tenacidade à fratura e grande estabilidade química (Larsson et al., 1998). Além disso, possui um mecanismo tenacificador que desencadeia a mudança da fase tetragonal para monoclínica (T-M) frente a fissuras, causando o aumento volumétrico dos seus grãos em até 4-5%, denominado transformação martensítica (Larsson et al., 2007, Manicone et al., 2007). A capacidade da zircônia de se transformar sob estresse mecânico é um dos aspectos mais notáveis deste material e que lhe conferiu destaque entre outros materiais cerâmicos (Chevalier, Gremillard, Deville, 2007).

No ramo odontológico, zircônias são apresentadas na forma comercial de blocos ou pastilhas que podem ser passíveis de processamento por tecnologia CAD/CAM (Computer-Aided Design/Computer-Aided Manufacturing), para a confecção de restaurações intracoronárias, copings, pilares de implantes, coroas totais anteriores, posteriores e, inclusive, laminados cerâmicos ultrafinos

(Chevalier, Gremillard, Deville, 2007; Denry, Kelly, 2008; Koutayas et al., 2009; Souza et al., 2018), sendo estes últimos possíveis graças ao desenvolvimento e incorporação no mercado de zircônias dotadas de alta translucidez. Trata-se de materiais onde estudos atribuem a translucidez à variação microestrutural através do aumento do conteúdo de ítria, a fim de estabilizar o material em sua fase cúbica (mais estética) (Klimke et al., 2011; Zhang 2014). Segundo a literatura, outras possíveis alterações para obtenção de um material mais translúcido se baseiam na redução do conteúdo de alumina, na otimização dos parâmetros de sinterização, redução de porosidades e/ou criação de uma estrutura nanométrica ou com grãos maiores, mudando assim a refração de luz no material (Klimke et al., 2011; Kohorst et al., 2012; Zhang 2014; McLaren et al., 2017).

As primeiras limitações da zircônia Y-TZP foram observadas com os achados de Kobayashi e colaboradores (1981) que mostraram que as zircônias Y-TZP poderiam sofrer transformação martensítica na presença de ambiente úmido. Esse processo é conhecido como envelhecimento ou degradação em baixa temperatura (ou *Low Temperature Degradation* - LTD) (Kobayashi et al., 1981; Chevalier, Gremillard, Deville, 2007; Pereira et al., 2015; Pereira et al., 2016). A permeabilidade da água no material pode causar o aumento de tensões internas e acarretar no desencadeamento do início da transformação martensítica, levando ao destacamento dos grãos na superfície (Yoshimura et al., 1987), tornando-a mais rugosa e propensa a propagação de trincas e microfissuramento, com subsequente perda de resistência e aumento da possibilidade de causar uma falha catastrófica da peça protética (Chevalier et al., 1999).

Teoricamente, o LTD leva ao enfraquecimento estrutural do material, porém, esse mecanismo ainda não foi bem esclarecido. Na revisão sistemática e metanálise de Pereira e colaboradores (2015), os autores mostraram diversos estudos que realizaram análises das propriedades mecânicas e microestruturais

para diferentes marcas comerciais de zircônia Y-TZP após intervenção com LTD. Concluíram que alguns parâmetros de simulação de LTD com tempo acima 20 horas, pressão de 2 bars e temperatura de 134 °C afetaram significativamente a resistência à flexão, que está diretamente associada com a presença de mais de 50% de fase monoclinica na matriz cristalina. Porém, em alguns casos, mesmo nessas condições de LTD, ocorreu um aumento da resistência do material (Borchers et al., 2010; Amaral et al., 2013; Siarampi et al., 2014; Pereira et al., 2015). Isso mostra que existem muitos fatores que determinam a resistência do material e não apenas a quantidade de fase monoclinica formada na superfície.

Uma explicação plausível é que a transformação de fase martensítica não ocasiona apenas defeito estrutural, como também durante o aumento do tamanho dos grãos de tetragonal para monoclinico, gera tensões compressivas locais nas regiões de trincas com potencial de avanço, mantendo o equilíbrio mecânico e podendo levar ao aumento da resistência (Lughi e Sergo, 2010). Porém, foi constatado que o envelhecimento hidrotérmico da zircônia com subsequente transformação de fase T-M pode gerar dois efeitos dependendo de qual seja mais intenso: o aumento da tensão de compressão na superfície, que aumenta a resistência mecânica do material, e a formação de defeitos que diminui essa resistência (Prado et al., 2020).

Ao mesmo tempo, é importante saber como a zircônia translúcida, de microestrutura diferente das de geração anterior, se comportará ao contato direto com os fluidos bucais e impacto de forças oclusais associados, uma vez que Kelly e colaboradores em 1999 já destacaram que cerâmicas odontológicas se degradam mais agressivamente em certas condições da carga e umidade, sendo tal fato ilustrado pelas numerosas taxas de falha em restaurações devido à fadiga (Wiskott et al., 1995), cuja água, associada às cargas repetitivas, atua como catalizadora no processo de capilaridade, causando o bombeamento hidráulico no interior da

microestrutura e promovendo a quebra da coesão das bordas das trincas, processo conhecido como crescimento subcrítico (ou lento) de trincas (Zhang et al., 2013).

Dentre os desenhos experimentais *in vitro* envolvendo a avaliação de materiais em condição de fadiga, o ensaio acelerado *step-stress* é bastante útil para avaliar a confiabilidade, determinação de ciclos até a falha e taxas de sobrevivência de cerâmicas odontológicas em um curto período de teste com o uso de cargas incrementais, simulando o crescimento de trincas por contato no material a longo-prazo, garantindo que a falha ocorra o mais rápido o possível para avaliação da resistência à fadiga (Bonfante, Coelho, 2016, Kelly et al., 2017).

Tendo isso em vista e baseado em dados experimentais sobre o desempenho de zircônias odontológicas em situações de desgaste, foram utilizados zircônias convencionais, translúcidas e ultra-translúcidas (1^a, 2^a e 3^a gerações, respectivamente), para investigar a degradação em baixa temperatura e resistência à fadiga utilizando o método de *step-stress*, comparando-os com uma nova metodologia de ciclos de envelhecimento hidrotérmico alternados com fadiga mecânica, simulando mais fielmente a condição oral, bem como avaliar os impactos microestruturais desses materiais em questão após os tratamentos propostos.

2 REVISÃO DE LITERATURA

Para conduzir o leitor ao assunto do presente estudo, foi realizada uma revisão bibliográfica levantando um histórico e informações básicas das propriedades da zircônia parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) nas áreas médicas e odontológicas, bem como os impactos da degradação hidrotérmica desse material nas propriedades intrínsecas. A revisão de literatura foi dividida em tópicos para facilitar a compreensão dos estudos e referências utilizadas.

2.1 Zircônia como um biomaterial

Por definição, zircônia é um composto inorgânico com características não-metálicas (como a inércia química, elevada dureza e refratariedade). Na classificação criada por Valandro e Bottino, em 2008, a zircônia enquadra-se no grupo de cerâmicas odontológicas ácido-resistentes, ou seja, com uma matriz prevalentemente cristalina, e pouco ou nenhum conteúdo vítreo, o que a torna não passível de condicionamento com ácido fluorídrico.

Em 1989, uma zircônia parcialmente estabilizada com óxidos de ítrio (3Y-TZP) foi apresentada à comunidade médica por Christel e colaboradores, com a premissa de ser um material restaurador mais eficaz que a alumina (principal material de escolha em procedimentos de implantes ortopédicos da época), apresentando uma alta resistência à flexão (1200 MPa), e uma propriedade inédita, denominada mecanismo de tenacificação, fenômeno que induz a transformação de grãos metaestáveis de zircônia em fase tetragonal para grãos em fase

monoclínica, aumentando seu diâmetro e criando uma força contrária à direção de propagação da trinca, resultando na diminuição da incidência de falhas desse material (como fraturas ou delaminações).

Podemos afirmar que a zircônia é um material biocompatível pois permite o estabelecimento de cultura celular com a ausência de alterações celulares, além de não induzir respostas inflamatórias ou reações de corpo-estranho quando inseridas em músculos ou tecido ósseo, como comprovado pioneiramente por Christel e colaboradores (1989) em um estudo sobre a implantação de cilindros de alumina e Y-TZP em ratos, acompanhando-os por 12 semanas. Os ratos foram eutanasiados e o tecido foi avaliado, comprovando que a zircônia permaneceu estática aos tecidos adjacentes, não havendo diferenças significantes entre esse material e a alumina.

2.2 Zircônia no âmbito odontológico

A indicação da zircônia como material restaurador dá-se devido à sua alta resistência à flexão, ao desgaste, dureza e tenacidade, além de possuir uma grande gama de aplicações na área odontológica, principalmente como *copings* estéticos para coroas bilayers estratificadas em próteses parciais fixas, coroas monolíticas para dentes posteriores, *abutments*, infraestruturas ou barras para próteses tipo Protocolo de Branemark, e mais recentemente inclusive para laminados cerâmicos ultrafinos em região anterior (De Aza et al., 2002; Souza et al., 2018). Além de suas propriedades mecânicas superiores quando comparadas as outras cerâmicas cristalinas e vítreas, a Y-TZP possui a vantagem de apresentar uma cor primária próxima à da estrutura dental (branca), diferentemente dos metais antigamente

utilizados para finalidades restauradoras, como nas peças metalocerâmicas, com presença de *copings* metálicos.

Anteriormente, zircônias puras possuíam uma alta opacidade, restringindo sua aplicação para infraestruturas de próteses parciais fixas, necessitando de uma aplicação de uma porcelana estética que pudesse mimetizar a cor e forma dos dentes naturais dos pacientes. Uma sequência de estudos clínicos (Heintze et al., 2010; Anusavice et al., 2011; Almeida et al., 2013) demonstraram uma grande taxa de insucessos, apresentadas principalmente como lascamentos, delaminações e fraturas dessa porcelana de cobertura, incentivando um aprofundamento dos estudos correlacionando esses dois materiais, apontando que tais fenômenos estariam relacionados à concentração de tensões residuais nessa interface devido à diferença do coeficiente de expansão térmico da porcelana de cobertura e cerâmica base durante o resfriamento do conjunto após cristalização.

Para contornar os problemas de lascamentos da porcelana de cobertura, eliminando o potencial elo mais fraco, restaurações monolíticas de zircônia tornaram-se cada vez mais utilizadas, apresentando resultados clínicos com altas taxas de sucesso. No pretexto de aprimoramento de materiais, indústria e pesquisadores vêm desenvolvendo zircônias que apresentem características ópticas e estéticas aceitáveis, além de uma resistência compatível com as cerâmicas convencionais, apresentada atualmente como as "zircônias de alta translucidez".

2.3 Classificação dos materiais cerâmicos em gerações

Zhang e colaboradores em um estudo recente (2018), sugeriram a classificação desses novos materiais cerâmicos através da nomenclatura de gerações para facilitar o agrupamento deles, uma vez que se trata de evoluções de materiais prévios através da tentativa de melhorar tanto propriedades mecânicas quanto estéticas, na finalidade de obter restaurações mais confiáveis e com resultados clínicos com alta longevidade. A tabela completa com todos os materiais classificados até o momento segue abaixo (Tabela 1).

Tabela 1 – Representação das gerações de zircônia comerciais

Generation: Material	Manufacturer	Composition ^a	E, GPa	T, MPa·m ^{1/2}	S, GPa
Zirconia					
1					
Lava Frame	3M ESPE	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.2–1.5
Prettau Zirconia	Zirconzhan	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.2–1.4
KaVo Everest ZH	KaVo Dental	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.2–1.4
Vita YZ T	Vita Zahnfabrik	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.1–1.3
Zenostar MO	Wieland Dental	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.0–1.3
2					
Lava Plus	3M ESPE	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.1–1.3
Cercon ht	Dentsply Sirona	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.1–1.3
Vita YZ HT	Vita Zahnfabrik	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.0–1.2
Bruxir Full-Strength	Glidewell	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	1.0–1.2
Zpex	Tosoh	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	0.9–1.1
Zenostar T	Wieland Dental	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	0.9–1.1
Luxisse Dental	Heany	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	0.9–1.1
Katana HT/ML	Kuraray Noritake	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	0.9–1.1
inCoris TZI	Dentsply Sirona	3Y-TZP (< 15% c)	200–210	3.5–4.5	0.9–1.1
3					
Zpex 4	Tosoh	4Y-PSZ (> 25% c)	200–210	2.5–3.5	0.8–1.0
IPS e.max ZirCAD MT	Ivoclar Vivadent	4Y-PSZ (> 25% c)	200–210	2.5–3.5	0.8–0.9
Zenostar MT	Wieland Dental	4Y-PSZ (> 25% c)	200–210	2.5–3.5	0.6–0.8
Katana ST/STML	Kuraray Noritake	4Y-PSZ (> 25% c)	200–210	2.5–3.5	0.6–0.8
Lava Esthetic	3M ESPE	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.7–0.9
Cercon xt	Dentsply Sirona	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.7–0.8
DD cube X ²	Dental Direkt Materials	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.5–0.8
BruxZir Anterior	Glidewell	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.6–0.7
Prettau Zirconia	Zirconzhan	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.6–0.7
Katana UT/UTML	Kuraray Noritake	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.5–0.6
Zpex Smile	Tosoh	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.4–0.5
Luxisse +	Heany	5Y-PSZ (> 50% c)	200–210	2.2–2.7	0.4–0.5

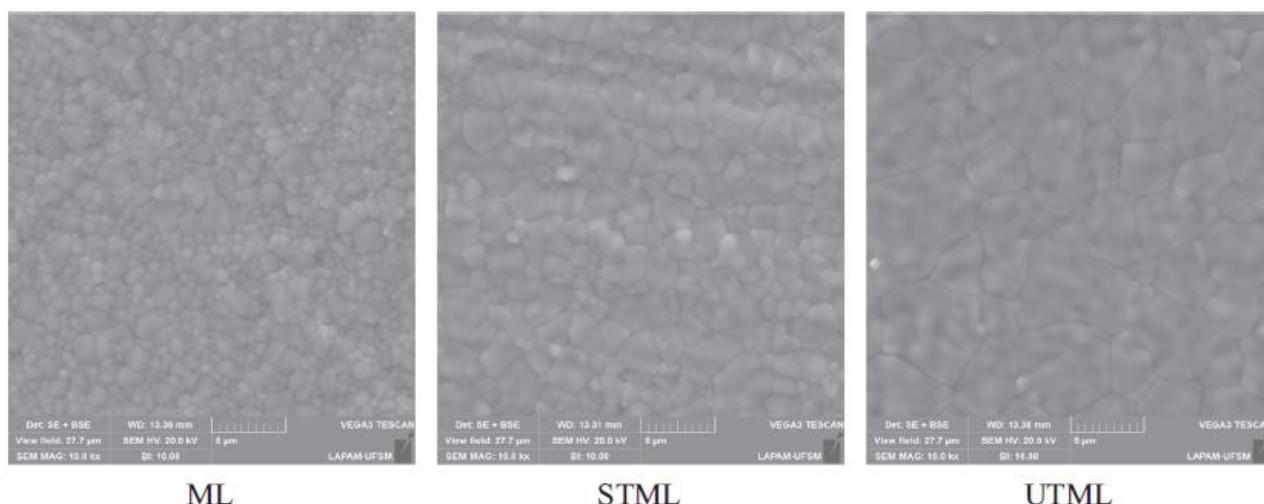
Fonte: Zhang e Lawn., 2018; Novel Zirconia Materials in Dentistry.

Assim como descrito em tópico anterior, a primeira geração consiste em zircônias puramente estabilizadas em fase tetragonal com 3 mol% de ítria em sua composição. Com alta opacidade e coloração predominantemente branca, possui grande resistência e indicações clínicas limitadas.

Alguns autores afirmam que é possível obter uma cerâmica translúcida através da diminuição ou aumento do tamanho dos grãos ou adicionando certos dopantes que possam separar as ligações intergranulares ou até mesmo modificando e aprimorando o método de compactação e processamento da zircônia, obtendo um material com pouco ou nenhum defeito, como por exemplo, poros ou bolhas de oxigênio aprisionados na matriz, dando então origem as zircônias translúcidas de 2ª geração (Zhang et al., 2014; Xiong et al., 2014).

Além dos métodos de compactação e cuidados na manufatura desses materiais, o próximo estágio de desenvolvimento levou à incorporação de fase transparente na matriz cristalina, a fim de reduzir sua opacidade. Tal fato foi concretizado a partir do aumento do conteúdo de ítria para a produção de zircônias parcialmente estabilizadas com 4 ou 5 mol% (4Y-PSZ ou 5Y-PSZ), aumentando a quantidade de fase cúbica e diâmetro dos grãos, tornando-a mais translúcida (Zhang et al., 2016) (Figura 1).

Figura 1 - Fotomicrografias dos espécimes de zircônia



Legenda: Micrografias de zircônias de 2ª geração (ML) e de 3ª geração (STML e UTML), contendo grãos de maior diâmetro.

Fonte: Pereira et al., 2018; Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations.

Embora inovadora, Zhang (2016 e 2018) afirma que o desenvolvimento desse material de 3ª geração criou outras lacunas, uma vez que este material translúcido, além de não ser tão resistente quanto suas gerações anteriores, possui o viés da fase cúbica presente em sua matriz não sofrer transformação martensítica de fase T-M, ou seja, acaba por perder seu mecanismo de tenacificação e equipara seus resultados de resistência aos de vitrocerâmicas, como o dissilicato de lítio. Complementando a conclusão de Zhang, Palmero, em sua revisão de 2015, apontou que o tamanho dos grãos na microestrutura possui ligação direta com a propriedade mecânica dos materiais cerâmicos, citando que a microdureza de materiais nanocristalinos pode ser de 2 a 10 vezes maior do que comparado a materiais com grãos maiores com mesma composição química, necessitando uma carga de tensão muito menor para a indução de deformação plástica e fratura no caso das zircônias, apontando mais uma teoria para a baixa resistência dessas novas cerâmicas.

Dado a relativa novidade desses novos materiais, mais estudos clínicos

com acompanhamentos à longo prazo utilizando esses materiais são necessários para avaliar os índices de falha com maior precisão (Christensen et al., 2016).

2.4 O envelhecimento hidrotérmico zircônia e seus efeitos

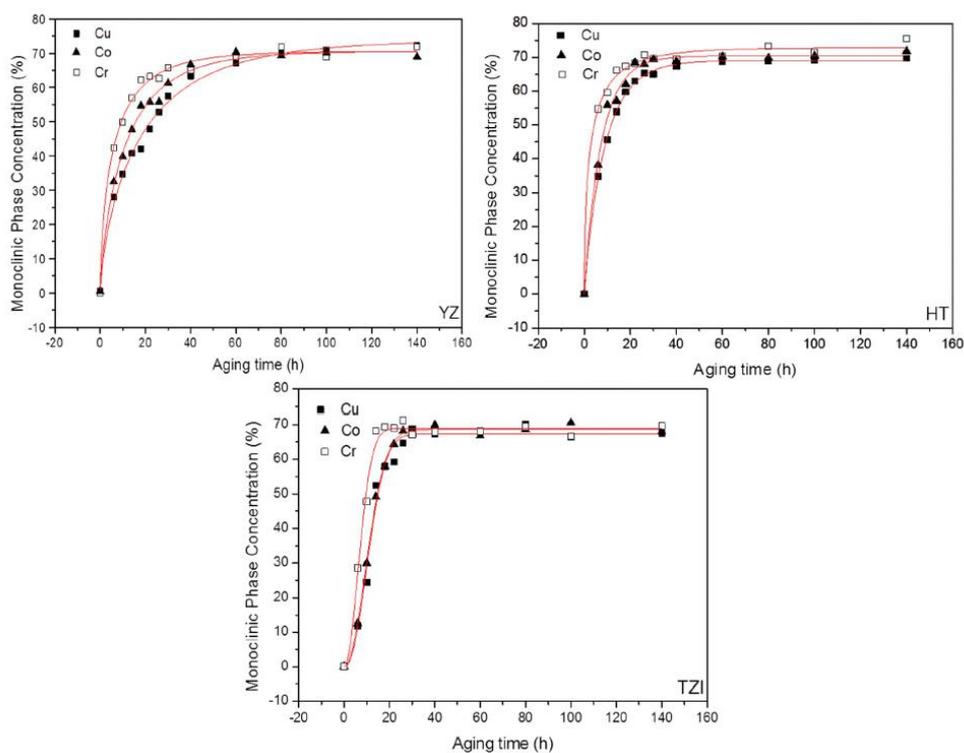
Kobayashi e colaboradores, em 1981, avaliaram um fenômeno que quando exposta à influência de líquidos em temperaturas entre 65 e 100 °C, a zircônia sofre um processo denominado degradação em baixa temperatura, caracterizado microscopicamente como uma mudança superficial das características granulares do material cerâmico. A presença de água em contato com a superfície da zircônia causa uma mudança espontânea de fase metaestável tetragonal para monoclinica, causando o descolamento dos grãos na camada exposta, tornando a superfície rugosa e irregular.

De acordo com Sato e Shimada, em 1984, esse processo de transformação de fase T-M está relacionado com a indução da oxidação superficial gerada pelo contato com a água, quebrando as ligações Zr-O-Zr e formando Zr-OH. Outra hipótese, citada por Lange (1986), é o de que a água promove a formação de $Y(OH)_3$, desestabilizando a fórmula Y_2O_3 e causando então a transformação de fase.

A literatura aponta que a susceptibilidade à degradação em baixa temperatura da zircônia parcialmente estabilizada por ítria é dependente de uma grande variedade de fatores, principalmente relacionados à temperatura e tempo de envelhecimento (Chevalier et al., 1999; Deville et al., 2005; Cattani-Lorente et al., 2016).

Prado e colaboradores, em estudo de 2020, avaliaram a cinética de envelhecimento em diferentes profundidades de 2 zircônias de alta translucidez (INCORIS TZI e VITA HT) e uma convencional (VITA YZ), utilizando diferentes tempos de envelhecimento, em intervalo de 0 a 140 horas em reator hidrotérmico, a fim de caracterizar uma curva ascendente de transformação de fase T-M através de análise de DRX. Os resultados podem ser observados abaixo (Figura 2 e Tabela 2).

Figura 2 – Cinética de envelhecimento das zircônias VITA YZ, HT e INCORIS TZI



Fonte: Prado et al., 2020; Degradation kinetics of high-translucency dental zirconias: Mechanical properties and in-depth analysis of phase transformation.

Tabela 2 – Dados da cinética de envelhecimento

Anode tubes and depths (μm)	JMAK's parameters	Vita YZ	Vita HT	InCoris TZI
Cr (7.202 μm)	b	0.147	0.309	0.117
	n	0.646	0.529	2.012
	Time needed to reach monoclinic phase saturation	26 h	14 h	13 h
	A	70.544	72.899	69.941
Co (14.122 μm)	b	0.082	0.136	0.076
	n	0.773	0.964	2.191
	Time needed to reach monoclinic phase saturation	30 h	22 h	24 h
	A	69.214	70.421	69.275
Cu (18.324 μm)	b	0.052	0.112	0.077
	n	0.742	0.941	2.045
	Time needed to reach monoclinic phase saturation	40 h	36 h	34 h
	A	68.894	69.085	68.589

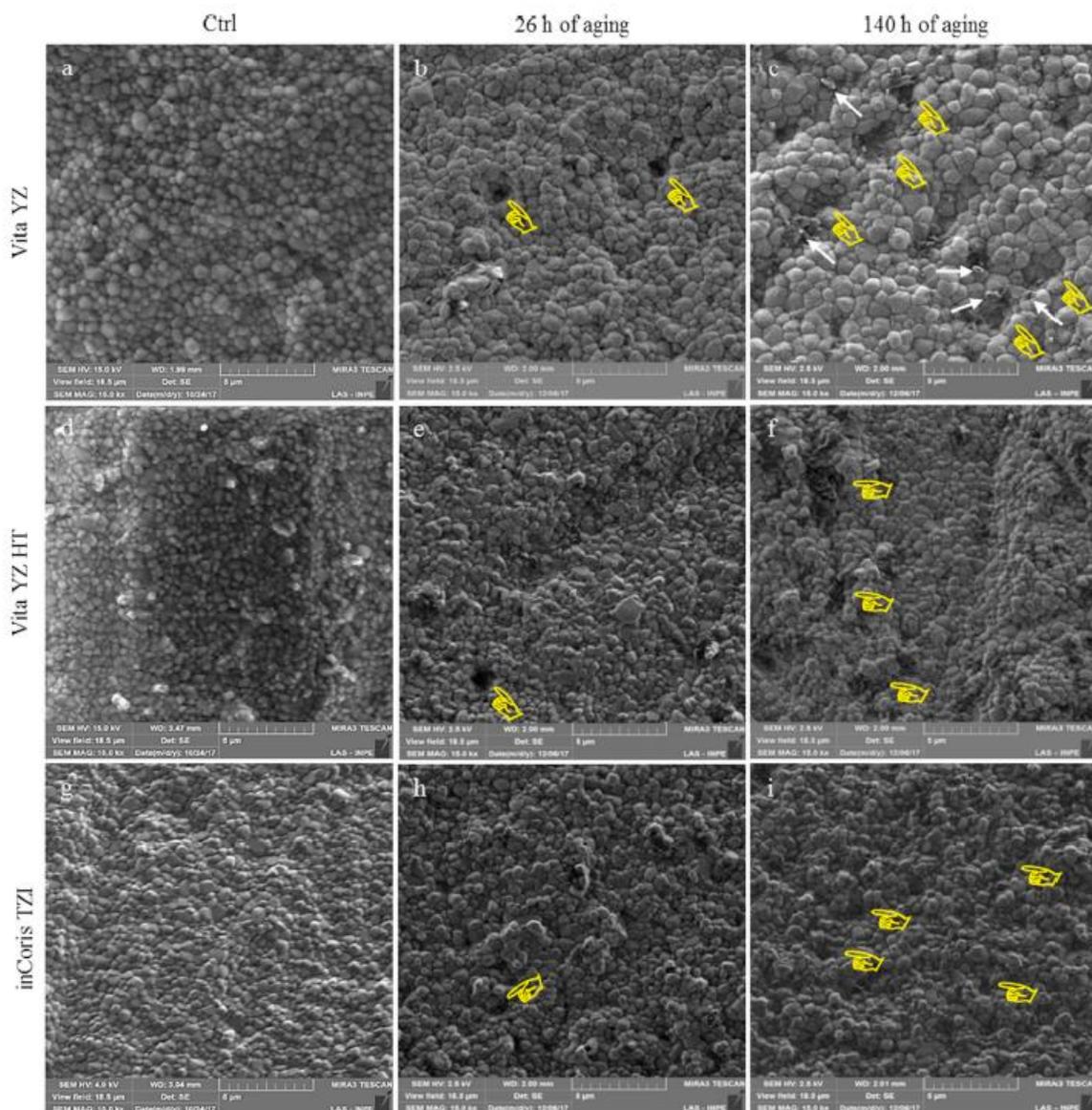
Fonte: Prado et al., 2020; Degradation kinetics of high-translucency dental zirconias: Mechanical properties and in-depth analysis of phase transformation.

Os autores concluíram que, de fato, o processo de envelhecimento e transformação T-M ocorre em sentido intrínseco, visto que encontrou-se maior concentração de fase monoclinica na superfície das zircônias e menores em direção ao centro das mesmas, onde após certo período de envelhecimento, a tendência foi de se atingir um platô de porcentagem de fase monoclinica. Inclusive, notou-se que as zircônias de alta translucidez são muito mais propensas à degradação hidrotérmica, visto que atingiram a máxima concentração de fase m em quase metade de tempo levado pela zircônia convencional.

Ainda podemos citar neste estudo os efeitos do envelhecimento hidrotérmico na superfície desses materiais avaliados através de micrografias (Figura 3), ao qual aumentou progressivamente o tamanho dos grãos até alcançar limite crítico de coesão deles na matriz cristalina, causando a ejeção e criação (juntamente com o agravamento) de microdefeitos nas camadas mais superficiais, podendo inclusive agir como zonas de fragilidade das restaurações. Os maiores

índices de aumento do diâmetro granular foram atribuídos a zircônia convencional de 1ª geração.

Figura 3 - Fotomicrografias dos espécimes de zircônia YZ, HT e TZI



Fonte: Prado et al., 2020; Degradation kinetics of high-translucency dental zirconias: Mechanical properties and in-depth analysis of phase transformation.

2.5 Relevância dos ensaios de fadiga

De um ponto de vista clínico e científico, a razão pela qual as restaurações fraturam advém de um processo denominado falha por fadiga, diretamente ligado ao Crescimento Lento (ou Subcrítico) de Trincas (CLT) na matriz do material restaurador, fenômeno correlacionado ao efeito da aplicação de cargas baixas e intermitentes na superfície das restaurações em presença de um ambiente úmido, onde defeitos incorporados no material (bolhas internas) atuam como áreas de fragilidade e facilitam a propagação da trinca pelo corpo do material até o ponto de falha catastrófica (Wiskott et al., 1995).

Das variadas metodologias *in-vitro* designadas à avaliação do limite de fadiga dos materiais restauradores, o *step-stress* vem tomando lugar como método consolidado na reprodução de aceleração da vida-útil até falha dos mesmos, descrevendo dados de resistência, confiabilidade e análise de sobrevivência em curtos períodos de teste, de forma previsível e confiável (Bonfante, Coelho, 2016; Kelly et al., 2017).

A literatura ainda se encontra escassa em estudos que comparem o comportamento em fadiga e taxas de sobrevivência entre as 3 gerações de zircônia, porém resultados promissores foram achados no trabalho de Pereira e colaboradores em 2018, ao qual testaram discos (12 x 1,2 mm) de 3 zircônias diferentes (KATANA ML, STML e UTML, Kuraray Noritake) utilizando a metodologia de ensaio monotônico e *step-stress* em máquina Instron, com uma carga inicial de 100 MPa e acréscimos de 50 MPa a cada 20.000 ciclos numa frequência de 20 Hz em amostras com e sem envelhecimento em autoclave (134 °C por 20 horas). Além disso, análises microestruturais de DRX e micrografias

também foram executadas. Os resultados de resistência obtidos no estudo encontram-se abaixo (Tabela 3).

Tabela 3 – Resultados da análise de Weibull do ensaio monotônico e dados de fadiga

Groups	Weibull analysis from monotonic biaxial tests (n = 15)		Fatigue (Step-stress, n = 10)	
	Mean Characteristic Strength (MPa)	Weibull Moduli	Mean Strength to Failure - MPa (SD)	Mean Number of Cycles to Failure (SD)
ML	889.9 (851.6 – 929.8) ^c	13.5 (8.6 – 20.7) ^a	605 (59.9) ^c	188,032 (22,610) ^c
ML Ltd	1045.6 (980.1 – 1115.4) ^d	9.2 (5.8 – 14.1) ^a	850 (57.7) ^d	288,317 (21,134) ^d
STML	507.6 (487.6 – 528.5) ^b	14.7 (9.4 – 22.6) ^a	370 (42.2) ^b	95,799 (16,286) ^b
STML Ltd	518.2 (493.1 – 544.5) ^b	11.9 (7.6 – 18.4) ^a	355 (28.4) ^b	93,063 (10,241) ^b
UTML	470.2 (431.4 – 512.5) ^{ab}	6.9 (4.4 – 10.6) ^a	300 (40.8) ^a	70,098 (15,388) ^a
UTML Ltd	430.3 (410.9 – 450.7) ^a	12.8 (8.1 – 19.7) ^a	265 (33.8) ^a	59,151 (15,895) ^a

Fonte: Pereira et al., 2018; Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations.

Os autores concluíram com esse estudo que a zircônia de 2^a geração (KATANA ML) apresentou melhores propriedades mecânicas (confiabilidade, resistência característica e taxas de sobrevivência) em comparação com as de 3^a geração (STML e UTML), sendo que estas, totalmente estabilizadas em fase cúbica e tetragonal, foram inertes ao envelhecimento em autoclave, enquanto houve transformação de fase T-M considerável para a zircônia ML. Além disso, nota-se a queda dos valores de resistência característica dos testes monotônicos para os de resistência à fadiga, explicado pelo acúmulo de danos que a peça recebeu durante o ensaio, com subsequente aumento de fragilidade da peça.

3 PROPOSIÇÃO

Os objetivos do presente estudo foram avaliar o impacto da fadiga mecânica cíclica pelo método *step-stress* associado à degradação hidrotérmica, comparando-o com um novo protocolo alternado, na resistência à fadiga e ciclos até falha de 3 gerações de zircônias odontológicas: VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML, bem como caracterizar suas propriedades microestruturais pré e pós-teste.

As hipóteses testadas foram as seguintes:

- H1: O envelhecimento hidrotérmico associado à ciclagem mecânica levará à uma transformação martensítica mais acelerada e acentuada nas zircônias de alta translucidez em relação à convencional de 1^a geração.
- H2: Os grupos que receberão o tratamento alternado de envelhecimento hidrotérmico e ciclos de fadiga terão menor taxa de sobrevivência do que os demais grupos.

4 MATERIAL E MÉTODOS

Os materiais que foram utilizados no presente trabalho, bem como seu fabricante e composição estão listados na tabela abaixo (Tabela 4).

Tabela 4 – Materiais utilizados no presente estudo

Classificação	Material	Fabricante	Composição (%)	Lote
1ª geração (convencional)	VITA YZ T	VITA, Alemanha	ZrO ₂ + HfO ₂ + Y ₂ O ₃ (≥ 99%) Óxido de ítria (Y ₂ O ₃ : > 3; ≤ 5%) Dióxido de háfnio (HfO ₂ < 5%) Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃ : ≤ 0.5%) Outros óxidos (≤ 0.5%)	50860
2ª geração (super-translúcida)	INCORIS TZI	Dentsply Sirona, USA- Alemanha	ZrO ₂ + HfO ₂ + Y ₂ O ₃ (≥ 99%) Óxido de ítria (Y ₂ O ₃ : > 4,5; ≤ 6%) Dióxido de háfnio (HfO ₂ < 5%) Óxido de alumínio (Al ₂ O ₃ : ≤ 0.5%) Outros óxidos (≤ 0.5%)	2016219517
3ª geração (ultra-translúcida)	KATANA UTML	Kuraray Noritake, Dental Inc., Japão	Óxido de zircônia (ZrO ₂ : 80-92%) Óxido de ítria (Y ₂ O ₃ : 8-10%) Outros óxidos (≤ 1%)	EACZR2024-05

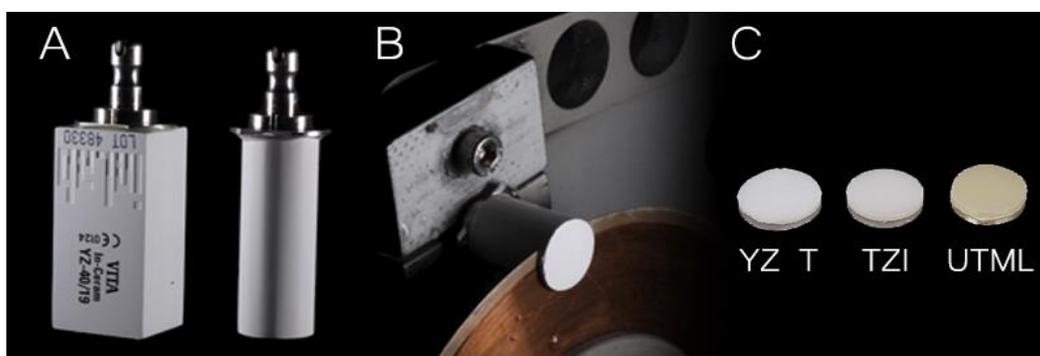
Fonte: Elaborada pelo autor.

4.1 Confeção dos discos cerâmicos

Blocos pré-sinterizados das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML para sistemas CAD/CAM foram arredondados através de desgastes laterais em máquina politriz até a obtenção de forma cilíndrica (diâmetro de 15 mm), sendo então seccionados em discos com 1,5 mm de espessura, com disco de corte diamantado Extec (Extec Corp., Enfield, CT, EUA) em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – Illinois, EUA).

Foram obtidos 51 corpos de prova de cada tipo de cerâmica VITA YZ T, KATANA UTML e INCORIS TZI, totalizando 153 amostras (18 para testes monotônico e 135 para teste quantitativo de fadiga). Os discos foram regularizados e polidos individualmente com um protocolo sequencial de lixas de SiC (Norton SaintGobain, São Paulo, Brasil) de granulação crescente de #400 à #1200 em máquina politriz (Arotec Ind. e Com. Ltda, Cotia, SP, Brasil). As etapas de confecção estão ilustradas na Figuras 4 e 5.

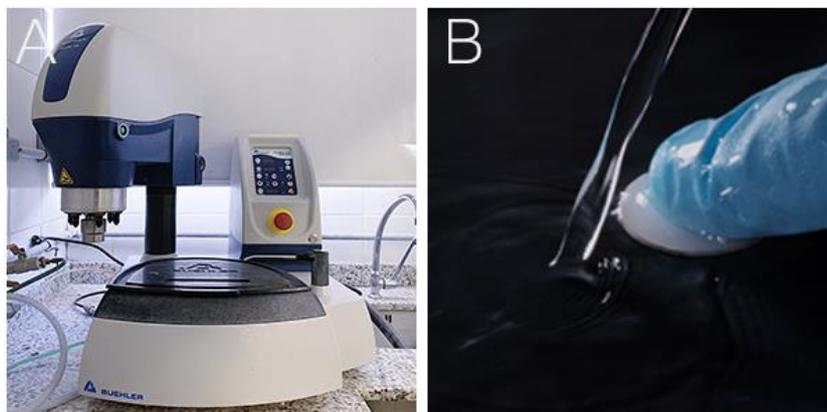
Figura 4 – Esquema de confecção dos discos de zircônia



Legenda: A) Blocos de zircônia arredondados, B) Corte com disco diamantado, C) Aparência dos discos após corte e sinterização.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Figura 5 – Demonstração do polimento das amostras

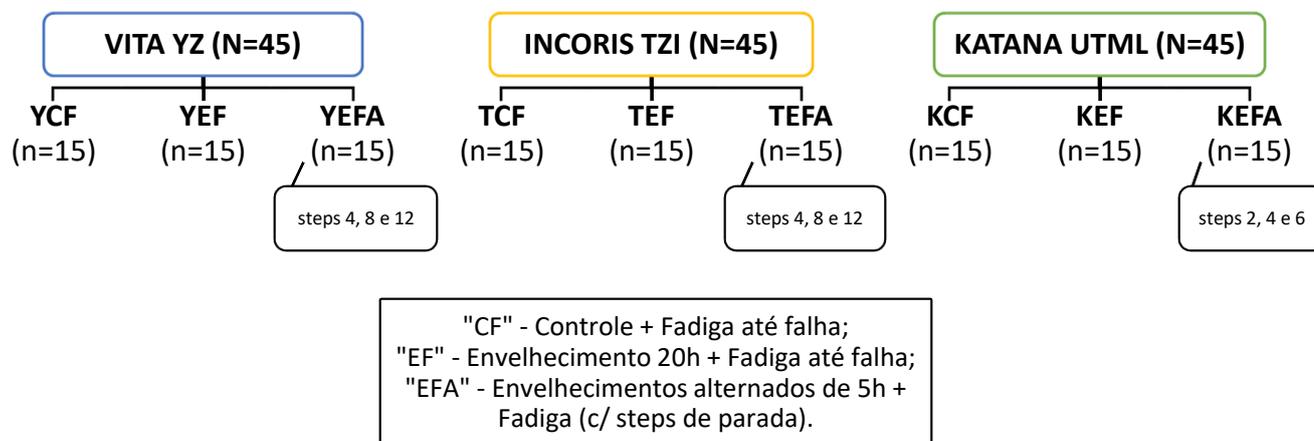


Legenda: A) Máquina poltriz utilizada para o polimento dos discos, B) Disco sendo polido em lixa de SiC.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Previamente à sinterização, os espécimes foram lavados em banho ultrassônico durante 15 minutos imersos em álcool isopropílico. A sinterização das cerâmicas foi realizada em forno específico (Zyrcomat T, Vita Zahnfabrik, Alemanha), respeitando o ciclo de queima recomendado pelo fabricante, sob ascensão e manutenção da temperatura de 1510 °C por 2 horas para as zircônias VITA YZ e INCORIS TZI, e temperatura de 1550 °C por 2 horas para a KATANA UTML. Posteriormente, os discos de cada material foram divididos aleatoriamente em 3 grupos com 15 espécimes cada, como listado na Figura 6.

Figura 6 – Divisão dos espécimes em grupos



Fonte: Elaborada pelo autor.

4.2 Envelhecimento dos corpos de prova em reator hidrotérmico

O envelhecimento das amostras foi realizado por imersão dos discos sinterizados em água deionizada em um reator isotérmico a 134 °C e pressão constante de 2 bars (Parr Instrument, modelo 4566, Illinois, EUA, Instituto de Tecnologia Aeronáutica, São José dos Campos) (Figura 7), respeitando o tempo de envelhecimento pré-estabelecido de 20 horas contínuas para os grupos terminados em “EF” e intercalados em 4 etapas de 5 horas para os grupos terminados em “EFA”. Os grupos controle, “CF”, não receberam qualquer tipo de tratamento.

Figura 7 - Reator para degradação hidrotérmica (Laboratório de Materiais - ITA - CTA São José dos Campos)



Fonte: Elaborado pelo autor.

4.3 Análise de transformação de fase

Para a determinação da porcentagem da transformação de fase tetragonal para monoclinica induzida pelo envelhecimento hidrotérmico e fadiga, foi utilizada a análise de Difração de Raios-X (DRX) (Modelo X'pert Powder, PANalytical, Holanda), irradiando a superfície da cerâmica com feixe de raios-X, monocromático, de Cu-K α ($\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA, com varredura entre 20° e 70°, passo angular de 0.02° e tempo de integração de 30 segundos.

Para quantificar a fração da zircônia monoclinica das amostras analisadas em DRX, foram utilizadas as intensidades dos picos em (111) monoclinica, (101) tetragonal e (-111) monoclinica. A intensidade dos picos foi obtida após a subtração da linha de base para diminuir a influência do equipamento na medida, uma vez que a linha de base pode mudar de um equipamento para outro. Após a

obtenção dos dados, estes foram enviados para uma unidade computadorizada e analisados por meio de gráficos.

O cálculo da quantificação da fração monoclinica das amostras foi realizado conforme a equação de Garvie e Nicholson (A), baseando-se na intensidade dos picos em 28°, 30° e 31° apresentados nos difratogramas:

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

Onde segundo a fórmula, temos:

$$X_m = \text{Fração monoclinica}$$

$$I_{m(-111)} \approx 31^\circ = \text{Intensidade do pico da ZrO}_2 \text{ monoclinica}$$

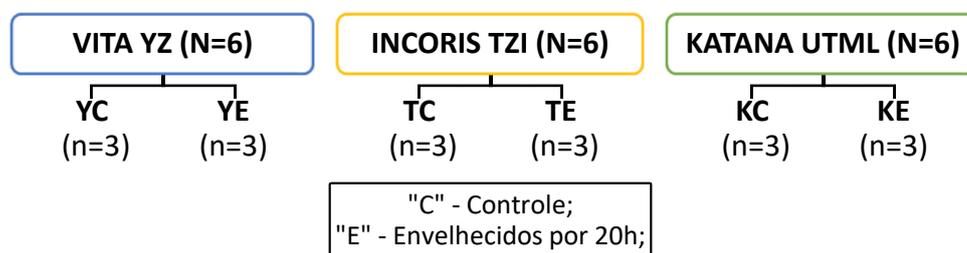
$$I_{m(111)} \approx 28^\circ = \text{Intensidade do pico da ZrO}_2 \text{ monoclinica}$$

$$I_{t(101)} \approx 30^\circ = \text{Intensidade do pico da ZrO}_2 \text{ tetragonal}$$

4.4 Teste de flexão biaxial com carga monotônica

Para facilitar o entendimento dos resultados do estudo, discos de cada grupo (n=3) foram reorganizados em 6 subgrupos seguindo os mesmos critérios da divisão anterior (Figura 6), porém, removendo o fator fadiga de sua nomenclatura, bem como o grupo alternado (Figura 8).

Figura 8 – Divisão dos espécimes em subgrupos



Fonte: Elaborado pelo autor.

Os discos foram então testados através de ensaio monotônico sob carga compressiva com amostras imersas em água destilada. Para isto, os discos confeccionados foram posicionados em uma base circular suportada por 3 esferas equidistantes de 3,2 mm de diâmetro à 10 mm umas das outras. Uma ponta romba fixada à máquina de teste universal (Emic DL-1000, Emic, São José dos Pinhais, PR, Brasil) aplicou uma carga de 1000 kg a uma velocidade de 1 mm/min sob o disco até o momento de sua fratura, determinando o fim do ensaio (Figura 9). A média dos valores de resistência máxima, em MPa, foi utilizada como parâmetro para caracterização dos materiais previamente ao ensaio de fadiga.

Figura 9 - Teste monotônico em meio aquoso na máquina de ensaio EMIC



Fonte: Elaborado pelo autor.

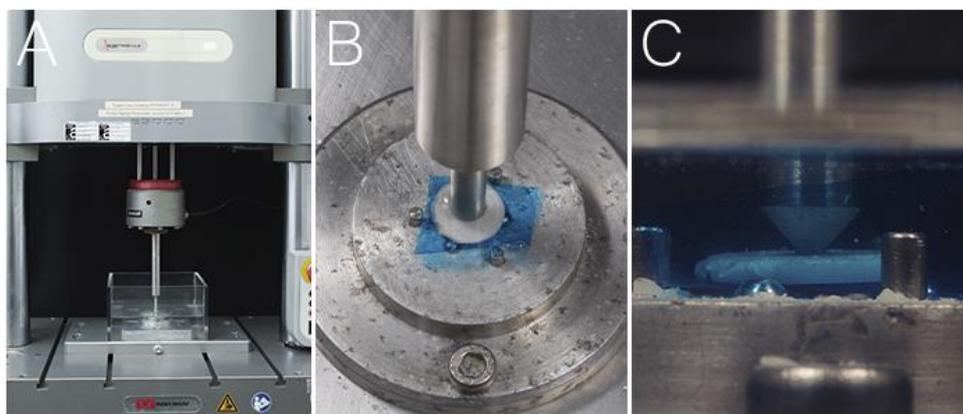
4.5 Teste de flexão biaxial em fadiga

Amostras (n=15) foram ensaiadas sob resistência à fadiga em flexão biaxial (pistão sob três esferas) com um aplicador de carga plano circular de tungstênio ($\varnothing=1.6$ mm) de acordo com a ISO 6872 em uma máquina eletrodinâmica (InstronElectroPuls E3000, Instron Corporation, Norwood, MA, USA) (Figura 10). O ensaio foi feito em ambiente aquoso (água destilada) utilizando o método *step-stress* com frequência de 20 Hz (Fraga et al., 2016; Dapieve et al., 2018).

Para este estudo, foram utilizados 2 protocolos de fadiga: Para os grupos terminados em “CF” e “EF” (Sem e com envelhecimento hidrotérmico pré-fadiga, respectivamente), inicialmente foi aplicado uma carga de 100 Mpa no centro das amostras por 5.000 ciclos para acomodação do maquinário e da relação entre pistão/amostra, seguido de incrementos de 50 Mpa a cada 10.000 ciclos até que houvesse falha catastrófica dos discos cerâmicos. Já para os grupos terminados em “EFA”, houve intercalação entre *steps* de ciclagem mecânica (fadiga) e envelhecimento em reator hidrotérmico, executado nos *steps* que representassem 25, 50 e 75% da média do número total de *steps* até a falha dos materiais dos grupos “EF”, dado obtido através de piloto prévio. Assim, para os grupos YEFA e TEFA, houve pausas entre os *steps* 4, 8 e 12; E para o grupo KEFA, 2, 4 e 8. O *step* de falha, bem como o número de ciclos, foram registrados para cada amostra.

A fim de minimizar danos que poderiam ser causados pelo contato do pistão com a cerâmica, uma tira de acetato foi interposta entre a ponta aplicadora e as amostras, além de uma fita de celofane para proteger o espécime da base metálica (Monteiro et. al, 2018).

Figura 10 – Máquina de fadiga Instron (UFSM-RS)



Legenda: A) Máquina de ensaio, B) Posicionamento do pistão no centro do disco, assentado sobre esferas equidistantes, C) Vista frontal do disco em ensaio.

Fonte: Elaborado pelo autor.

4.6 Análise fractográfica

A vistoria das amostras fraturadas ($n=2$) foi realizada primeiramente com o auxílio de estereomicroscópio (Discovery V20 Zeiss, Jena, Germany) para a identificação das marcas de fratura e determinação da origem de falha, confirmada posteriormente com imagens obtidas através de MEV em magnificação de 50 e 200 X (SEM Vega3, Tescan, Czech Republic).

Além disso, para a avaliação microestrutural da topografia dos espécimes, foi realizado o ensaio em MEV, utilizando magnificações de 10.000 e 20.000 X de uma amostra selecionada aleatoriamente de cada um dos grupos empregados no estudo para caracterização, mensuração do diâmetro e quantificação dos grãos da matriz cristalina, com o intuito de possibilitar discutir qualitativamente a

transformação superficial sofrida pelos tratamentos propostos de desgaste hidrotérmico e fadiga.

4.7 Análise estatística

Após o final do ensaio, dados foram representados por meio de estatística descritiva e testes de correlação, visando a comparação dos valores de transformação de fase, efeitos do teste de resistência à fadiga com a presença ou ausência de envelhecimento hidrotérmico e do novo protocolo alternado.

O número de ciclos e a resistência (MPa) correspondente à falha de cada espécime no teste de resistência à fadiga foi utilizado para a análise de sobrevivência de Kaplan-Meier e Mantel-Cox (Log Rank test) com nível de significância de 5% utilizando o software (IBM SPSS Software; IBM, Armonk, NY, EUA).

Para análise de Weibull, foi usada a distribuição biparamétrica, descrita por Quinn e Quinn (2010) através de software Minitab (Pennsylvania, USA):

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

$$\ln(1 - P_f) = -\left(\frac{\sigma}{\sigma_\theta}\right)^m \quad (\text{b})$$

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

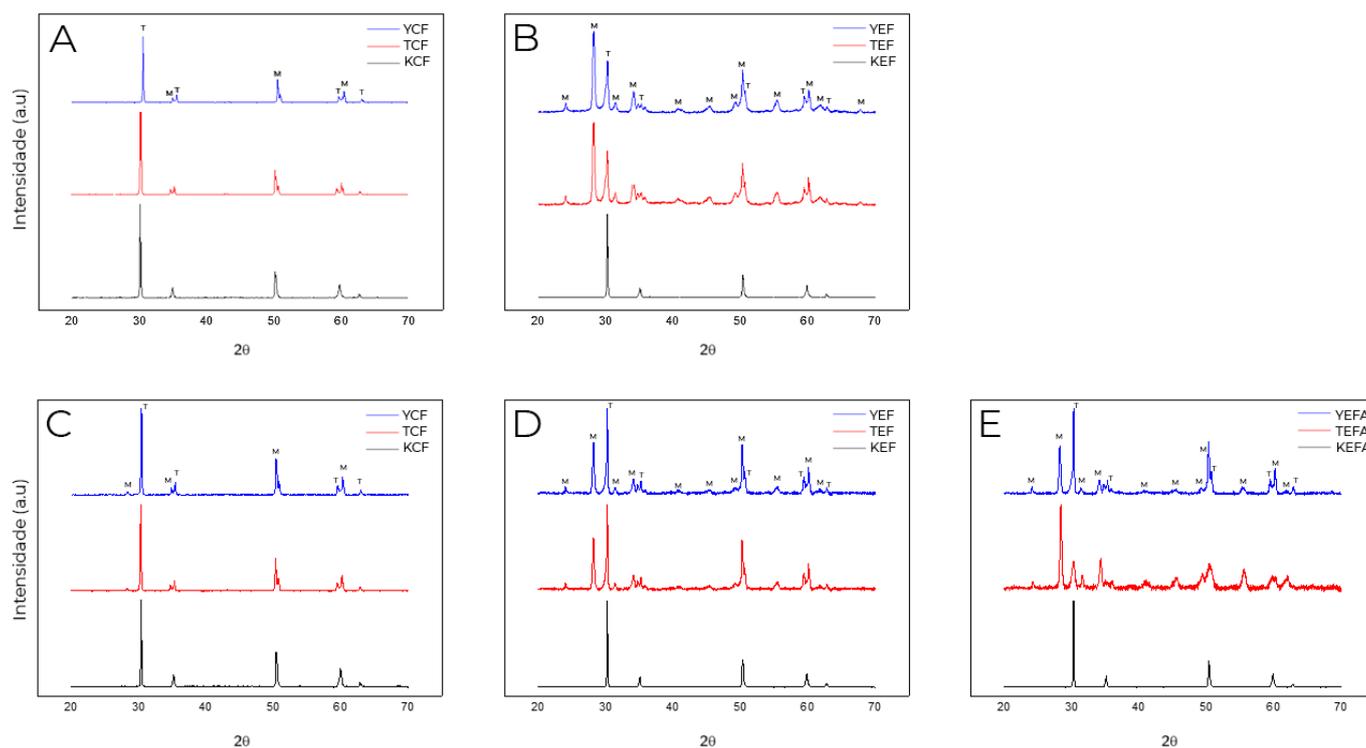
Onde a resistência característica σ_θ é o parâmetro de localização, e o módulo de Weibull, m , corresponde à forma do gráfico da distribuição. Quanto mais contida a distribuição, menor a dispersão dos dados, maior o módulo e, portanto, mais confiável o material.

5 RESULTADOS

5.1 Análise de transformação de fase

Os difratogramas, bem como porcentagem de transformação de fase T-M das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML encontram-se abaixo (Figura 11 e Tabela 5).

Figura 11 - Difratogramas das 3 zircônias experimentais pré e pós, com ou sem envelhecimento hidrotérmico associado à fadiga



Legenda: (A) Grupos controle – Pré-fadiga; (B) Grupos envelhecidos em reator hidrotérmico à 134 °C por 20h – Pré-fadiga; (C) Grupos controle – Pós-fadiga; (D) Grupos envelhecidos em reator hidrotérmico à 134 °C por 20h – Pós-fadiga; (E) Grupos envelhecidos com protocolo alternado – Pós-fadiga.

Fonte: Elaborada pelo autor.

Tabela 5 - Dados de transformação T-M das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML pré e pós fadiga mecânica

Material	Grupo	% de fase monoclinica (pré)	% de fase monoclinica (pós)
VITA YZ T	YCF	0	4,76
	YEF	47,87	53,29
	YEFA	-	39,14
INCORIS TZI	TCF	0	3,84
	TEF	50,72	55,72
	TEFA	-	60,47
KATANA UTML	KCF	0	0
	KEF	0	0
	KEFA	-	0

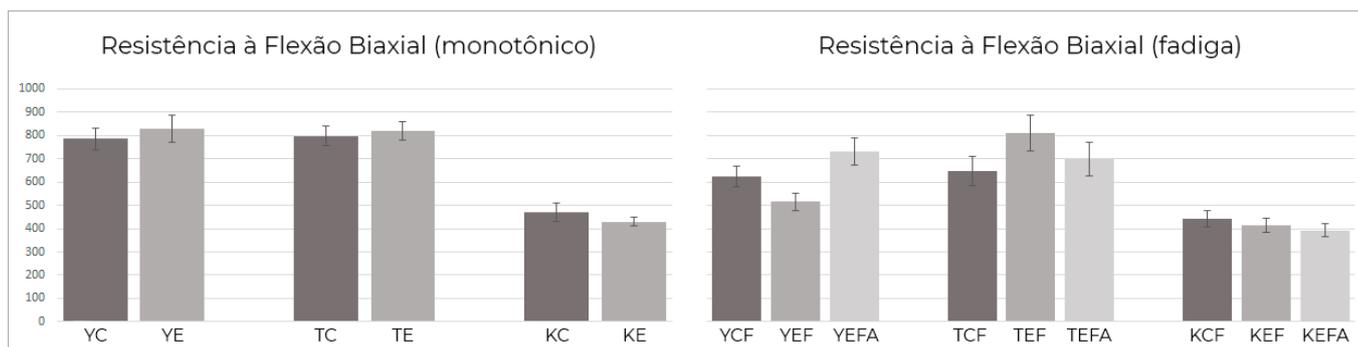
Fonte: Elaborado pelo autor.

Observa-se na Tabela 5 que as zircônias YZ T e INCORIS TZI possuem uma matriz policristalina de conformação majoritariamente tetragonal, onde seguido de tratamento hidrotérmico durante 20 horas, seja de forma contínua ou alternada, notou-se uma inversão dos picos de fase monoclinica (28 e 31°) e tetragonal (30°) nas zircônias VITA YZ T e INCORIS TZI, enquanto a zircônia KATANA UTML permaneceu isenta de transformação martensítica devido a ser estabilizado em fase cúbica (> 65-70%). Vale salientar que a zircônia de 1ª geração ao final de 20 horas em reator hidrotérmico (YEF), obteve menor índice de transformação martensítica quando comparado a de 2ª (TEF) (53,29% contra 55,72%).

5.2 Resistência à flexão em teste monotônico e fadiga

Gráficos e tabelas contendo os dados de resistência mecânica obtidos após ensaio das amostras até a falha em máquinas EMIC e INSTRON encontram-se abaixo (Figuras 12, 13 e Tabela 6).

Figura 12 - Comparação das médias em MPa dos valores de resistências obtidos em ensaio de flexão biaxial em meio aquoso em ensaio monotônico e fadiga *step-stress* para os grupos das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML



Legenda: CF- Controle; EF- Envelhecido por 20h; EFA – Envelhecimento e fadiga alternados.
Fonte: Elaborada pelo autor.

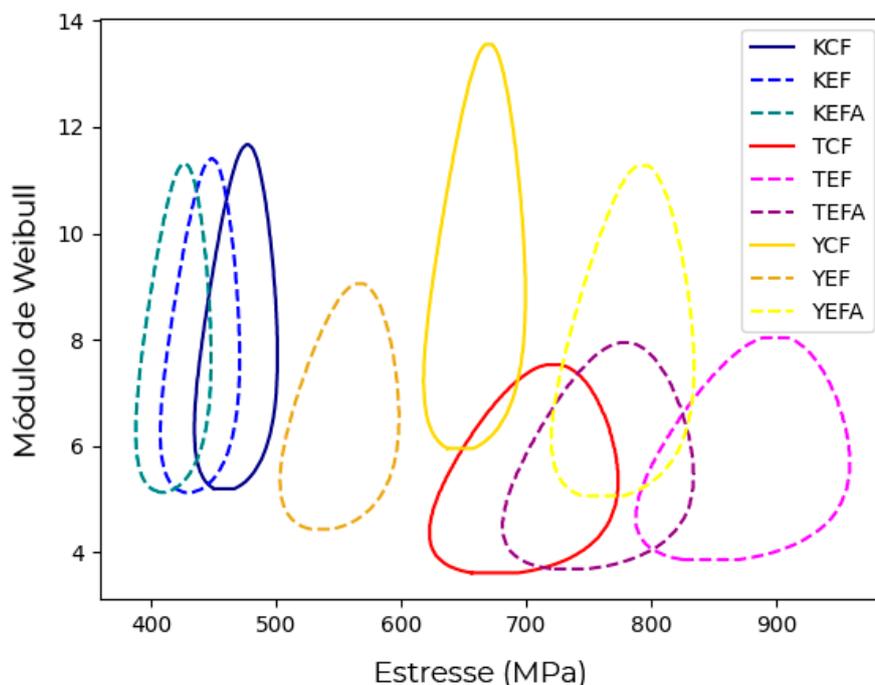
Tabela 6 - Média da resistência à flexão em ensaio monotônico e fadiga, módulo de Weibull e número de ciclos até falha com respectivos intervalos de confiança (IC)

GRUPOS	Médias em MPa (IC)	Módulo de Weibull (IC)	Ciclos até falha (IC)
YC	787,46 (742,60 – 830,34)	-	-
YCF	623,33 (579,64 – 667,02) ^B	9,30 (6,15 – 14,04) ^b	102.162,16 (94.051,44 – 110.272,87) [□]
YE	832,75 (763,74 – 884,89)	-	-
YEF	516,66 (478,81 – 554,52) ^C	6,57 (4,61 – 9,36) ^c	88.333,33 (80.762,39 – 95.904,27) [◇]
YEFA	730,00 (671,98 – 788,01) ^{AB}	7,80 (5,21 – 11,67) ^{ab}	131.000,00 (119.396,59 – 142.603,40) [□]
TC	793,90 (751,61 – 840,50)	-	-
TCF	646,42 (583,54 – 709,30) ^B	5,43 (3,59 – 7,54) ^b	114.285,71 (101.709,66 – 126.861,76) [□]
TE	820,80 (781,29 – 860,42)	-	-
TEF	810,42 (734,57 – 885,42) ^A	5,79 (3,83 – 8,08) ^a	147.000,00 (131.914,60 – 162.085,39) [◊]
TEFA	700,00 (627,16 – 772,83) ^{AB}	5,63 (3,84 – 8,24) ^{ab}	125.000,00 (110.432,82 – 139.567,17) [□]
KC	473,24 (433,34 – 515,25)	-	-
KCF	440,00 (405,25 – 474,74) ^D	8,07 (5,38 – 12,09) ^d	73.000,00 (66.050,58 – 79.949,41) [△]
KE	433,17 (409,11 – 446,76)	-	-
KEF	413,33 (382,39 – 444,27) ^D	7,93 (5,33 – 11,77) ^d	67.666,66 (61.478,44 – 73.854,88) [△]
KEFA	393,33 (363,29 – 423,37) ^D	7,93 (5,36 – 11,73) ^d	63.666,66 (57.658,43 – 69.674,89) [△]

*Letras e símbolos diferentes significam diferenças estatísticas dentro da mesma coluna.

**Grupos sem a letra F foram submetidos somente à ensaio monotônico | Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 13 – Gráfico de contorno comparando a resistência característica e o módulo de Weibull dos grupos experimentais das zircônias VITA YZ T, INCORIS TZI e KATANA UTML



Legenda: CF- Controle, em linha contínua; EF- Envelhecido por 20h, em linha tracejada; EFA – Envelhecimento e fadiga alternados, em linha tracejada. Sobreposições das linhas indicam semelhança estatística.

Fonte: Elaborada pelo autor.

5.2.1 Teste de flexão biaxial com carga monotônica

O grupo YE apresentou maiores resultados de resistência flexural quando comparado aos demais grupos ($832,75 \pm 58$ MPa), enquanto o grupo KE apresentou os menores valores ($433,17 \pm 20$ MPa). Não houve indicativo de diferença significativa entre os grupos de zircônia VITA YZ T e INCORIS TZI, e o fator “termociclagem” não demonstrou influência na alteração da resistência de nenhum dos 3 materiais, seja benéfica ou não.

5.2.2 Teste de flexão biaxial em fadiga

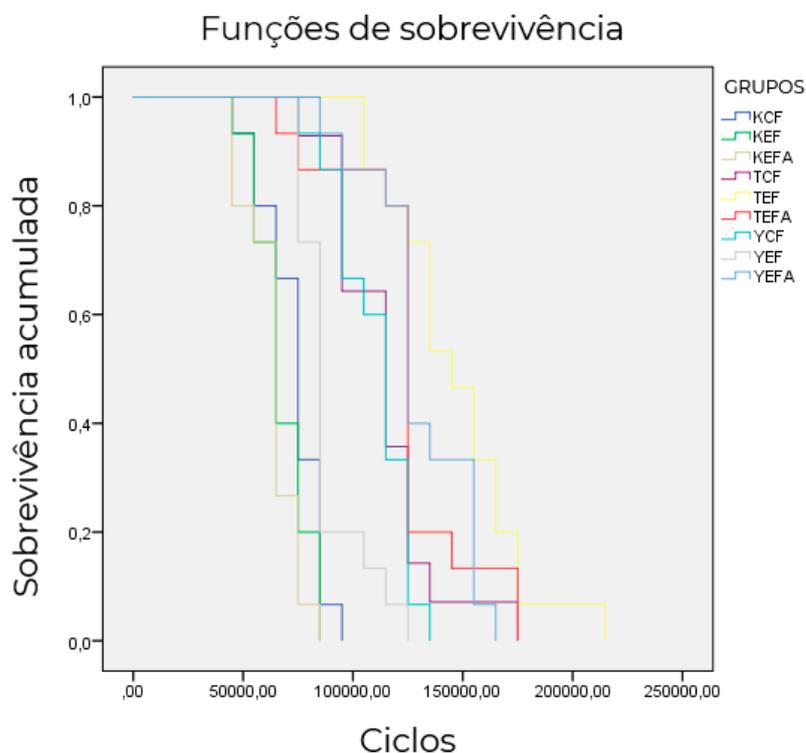
Os resultados obtidos no teste de fadiga apontam queda entre 10-20% na resistência dos materiais de 1ª e 2ª geração, e cerca de 4-5% no de 3ª quando comparados ao teste de flexão biaxial monotônico. Os maiores valores de resistência à fadiga e número de ciclos até a falha são atribuídos ao grupo TEF ($810,42 \pm 76$ MPa). Tanto as zircônias VITA YZ T quanto INCORIS TZI tiveram resultados superiores ao da KATANA UTML. O grupo KEF apresentou pior desempenho mecânico à fadiga ($413,33 \pm 32$ MPa). Diferentemente do teste monotônico, o fator envelhecimento hidrotérmico por 20 horas contínuas em reator apresentou diferença estatística antagonistas para as zircônias VITA YZ T e INCORIS TZI quando comparados aos seus grupos não envelhecidos, ou seja, houve queda de resistência para o grupo YEF ($516,66 \pm 38$ MPa) enquanto aumentou-se para o grupo TEF ($810,42 \pm 76$ MPa). Com relação ao protocolo alternado de envelhecimento hidrotérmico e fadiga, houve diferença estatística apenas para a zircônia VITA YZ T, com acréscimo de resistência de $623,33 \pm 44$ (YCF) para $730,00 \pm 58$ MPa (YEFA). Novamente, não houve influência dos tratamentos na KATANA UTML.

As representações bidimensionais da dispersão dos dados de resistência característica e módulo de Weibull estão na figura 13. O grupo YCF apresentou o maior valor de m (9,30) dentre os grupos experimentais, onde quanto maior, menor a discrepância e dispersão de valores dentro do grupo, e, portanto, mais confiável é o material, visto que temos uma previsibilidade mais acurada do limite de resistência. Valores próximos de 10 indicam grande confiabilidade.

5.2.3 Taxas de sobrevivência

A disposição gráfica dos dados de sobrevivência dos grupos experimentais está presente na Figura 14 e Tabela 7.

Figura 14 – Sobrevivência das zircônias experimentais



Fonte: Elaborado pelo autor.

É possível avaliar que a maior taxa de sobrevivência é dada para o grupo TEF, sendo notável que, com cargas maiores que 550 MPa (ou até 95.000 ciclos), todos os grupos de KATANA UTML, envelhecidas alternadamente ou não,

apresentaram probabilidade de sobrevivência de 0%, enquanto a zircônia TZI envelhecida (TEF) apresentou taxas de 100%, ou seja, nenhuma falha.

Assim como nos tópicos anteriores, foi observado que o envelhecimento contínuo ou alternado não apresentou diferença estatisticamente significativa na taxa de sobrevivência e quantidade de ciclos até a falha do material UTML, enquanto observamos dois efeitos para os outros materiais de 1ª e 2ª geração: Um aumento considerável da taxa de sobrevivência da INCORIS TZI para o grupo envelhecido continuamente por 20 horas pré-fadiga (TEF) ($147.000,00 \pm 15.000$ ciclos) e nenhuma mudança para o ciclo alternado (TEFA) ($125.000,00 \pm 15.000$ ciclos), quando comparados ao respectivo grupo não envelhecido hidrotérmicamente; E um decréscimo de ciclos até falha para o grupo YEF (88.333 ± 7.570 ciclos), porém com aumento para o grupo tratado alternadamente (YEFA) (131.000 ± 11.600 ciclos).

Tabela 7 - Taxas de sobrevivência – probabilidade dos espécimes de exceder as respectivas cargas de fadiga até falha (CFF) e número de ciclos até falha (CAF) sem propagação de trincas, com seus respectivos desvios-padrões

GRUPOS	CFF (MPa) / CAF																		
	250 / 35.000	300 / 45.000	350 / 55.000	400 / 65.000	450 / 75.000	500 / 85.000	550 / 95.000	600 / 105.000	650 / 115.000	700 / 125.000	750 / 135.000	800 / 145.000	850 / 155.000	900 / 165.000	950 / 175.000	1000 / 185.000	1050 / 195.000	1100 / 205.000	1150 / 215.000
YCF	1	1	1	1	0,93 (0,06)	0,86 (0,08)	0,86 (0,08)	0,60 (0,12)	0,33 (0,12)	0,06 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-
YEF	1	1	1	1	0,73 (0,11)	0,20 (0,10)	0,20 (0,10)	0,13 (0,08)	0,06 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-
YEFA	1	1	1	1	1	0,93 (0,06)	0,86 (0,08)	0,86 (0,08)	0,80 (0,10)	0,40 (0,12)	0,33 (0,12)	0,33 (0,12)	0,06 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-
TCF	1	1	1	1	0,92 (0,06)	0,92 (0,06)	0,64 (0,12)	0,64 (0,12)	0,35 (0,12)	0,14 (0,09)	0,07 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-	-	-
TEF	1	1	1	1	1	1	1	0,86 (0,08)	0,80 (0,10)	0,73 (0,11)	0,53 (0,12)	0,46 (0,12)	0,33 (0,12)	0,20 (0,10)	0,06 (0,06)	0,06 (0,06)	0,06 (0,06)	0,06 (0,06)	0,06 (0,06)
TEFA	1	1	1	0,93 (0,06)	0,86 (0,08)	0,86 (0,08)	0,86 (0,08)	0,86 (0,08)	0,80 (0,10)	0,20 (0,10)	0,20 (0,10)	0,13 (0,08)	0,13 (0,08)	0,13 (0,08)	0,0	-	-	-	-
KCF	1	0,93 (0,06)	0,80 (0,10)	0,66 (0,12)	0,33 (0,12)	0,06 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KEF	1	0,93 (0,06)	0,73 (0,11)	0,40 (0,12)	0,20 (0,10)	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
KEFA	1	0,80 (0,10)	0,73 (0,11)	0,26 (0,11)	0,06 (0,06)	0,0	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-

*Teste Kaplan Meier e Mantel-Cox. ** O símbolo ‘-’ indica ausência de espécimes sendo submetidos ao teste.

Fonte: Elaborado pelo autor.

5.3 Análise Fractográfica

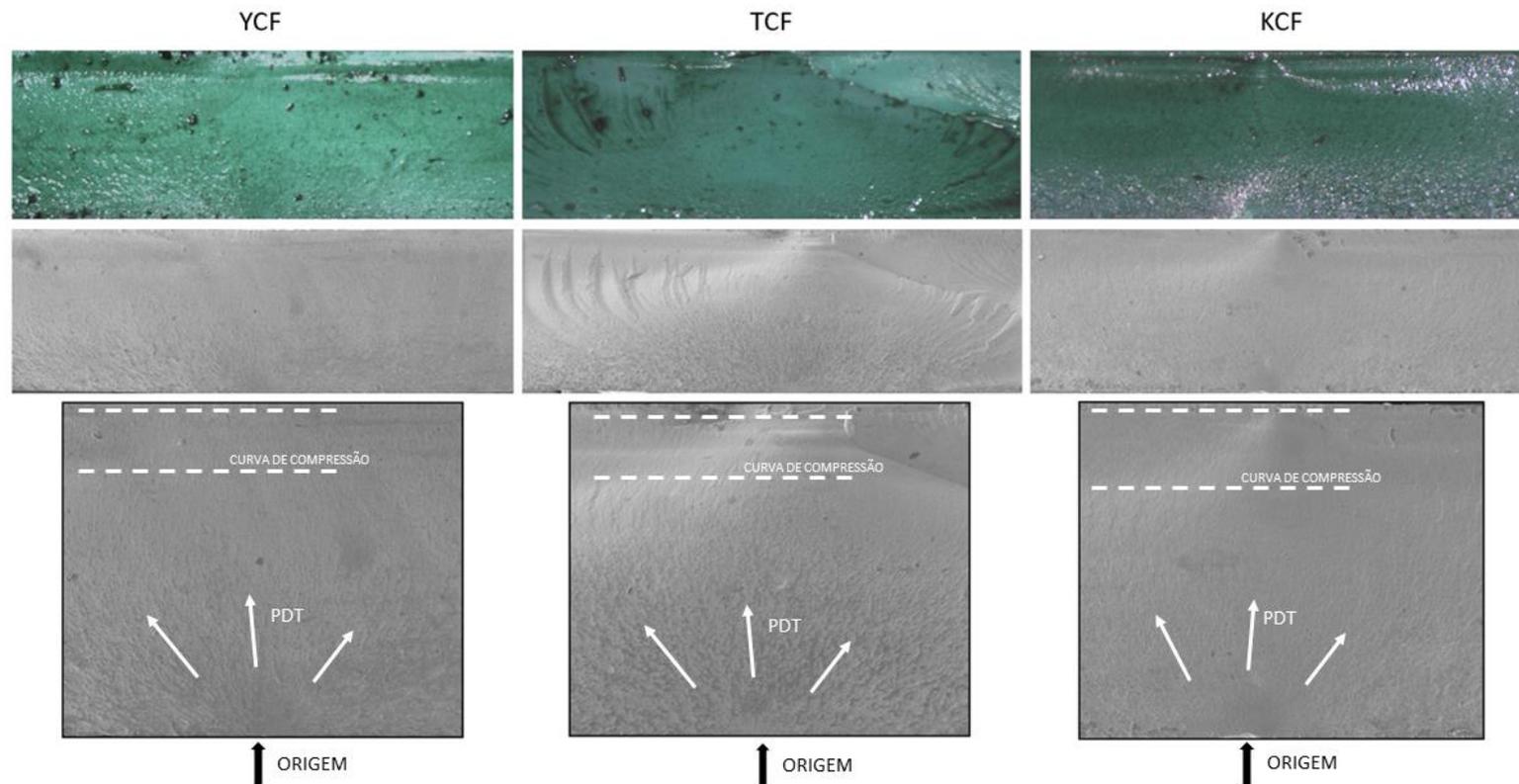
Montagens contendo imagens obtidas em análise de estéreomicroscopia e MEV estão dispostas nas figuras 15, 16 e 17. Para facilitar a visualização da superfície de fratura das zircônias, foi utilizado um marcador à base d'água de coloração contrastante durante análise em estéreomicroscópio.

Pode-se notar que a origem de fratura de todos os espécimes estudados deu-se na superfície oposta à de aplicação de carga, ou seja, na face de tração.

Supõe-se que as trincas deram início em zonas de fragilidade desses materiais, tais como micro defeitos contidos na microestrutura cristalina das zircônias (poros e/ou bolhas de oxigênio aprisionados).

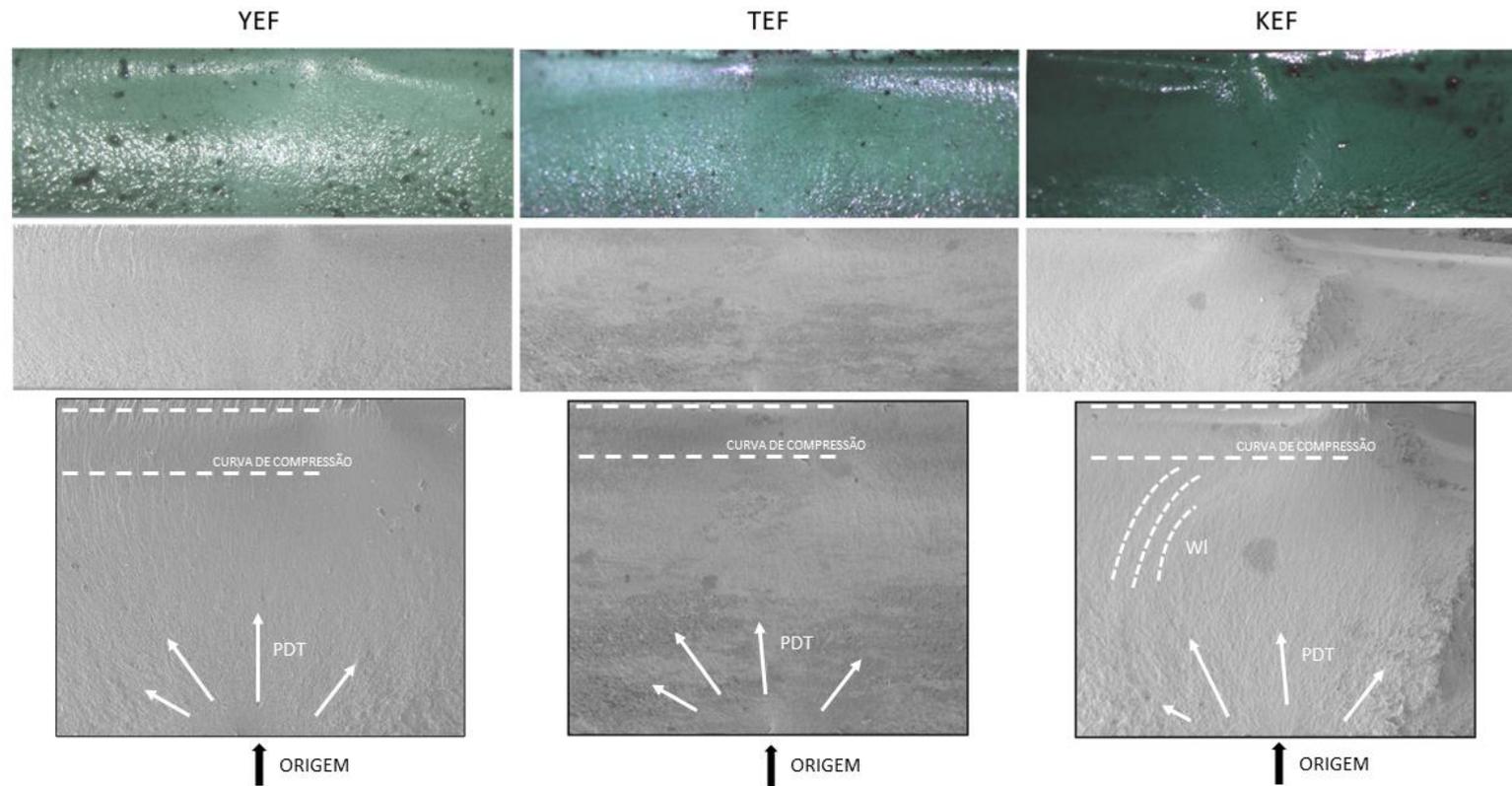
A hipótese da origem da fratura foi marcada através de sinais encontrados nas imagens, observando principalmente a orientação dos *hackles*, que geralmente apontam para o sentido de propagação da trinca (ou *pd* nas imagens) e convergem para uma pequena zona ausente de estriações, conhecida como espelho, ao qual contém o defeito originador. Outro achado notável nas imagens é a curva de compressão (*compression curl*), que, assim como o nome indica, trata-se de uma alteração da trajetória da trinca devido à aplicação de cargas na superfície contactante. Nos grupos alternados (EFA), podemos observar essas alterações de direção de forma mais proeminente, já que a posição de aplicação de carga pode ter sido alterada durante as etapas de ciclagem (destaque para o grupo TEFA – Figura 17).

Figura 15 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML sem envelhecimento hidrotérmico e após fadiga mecânica



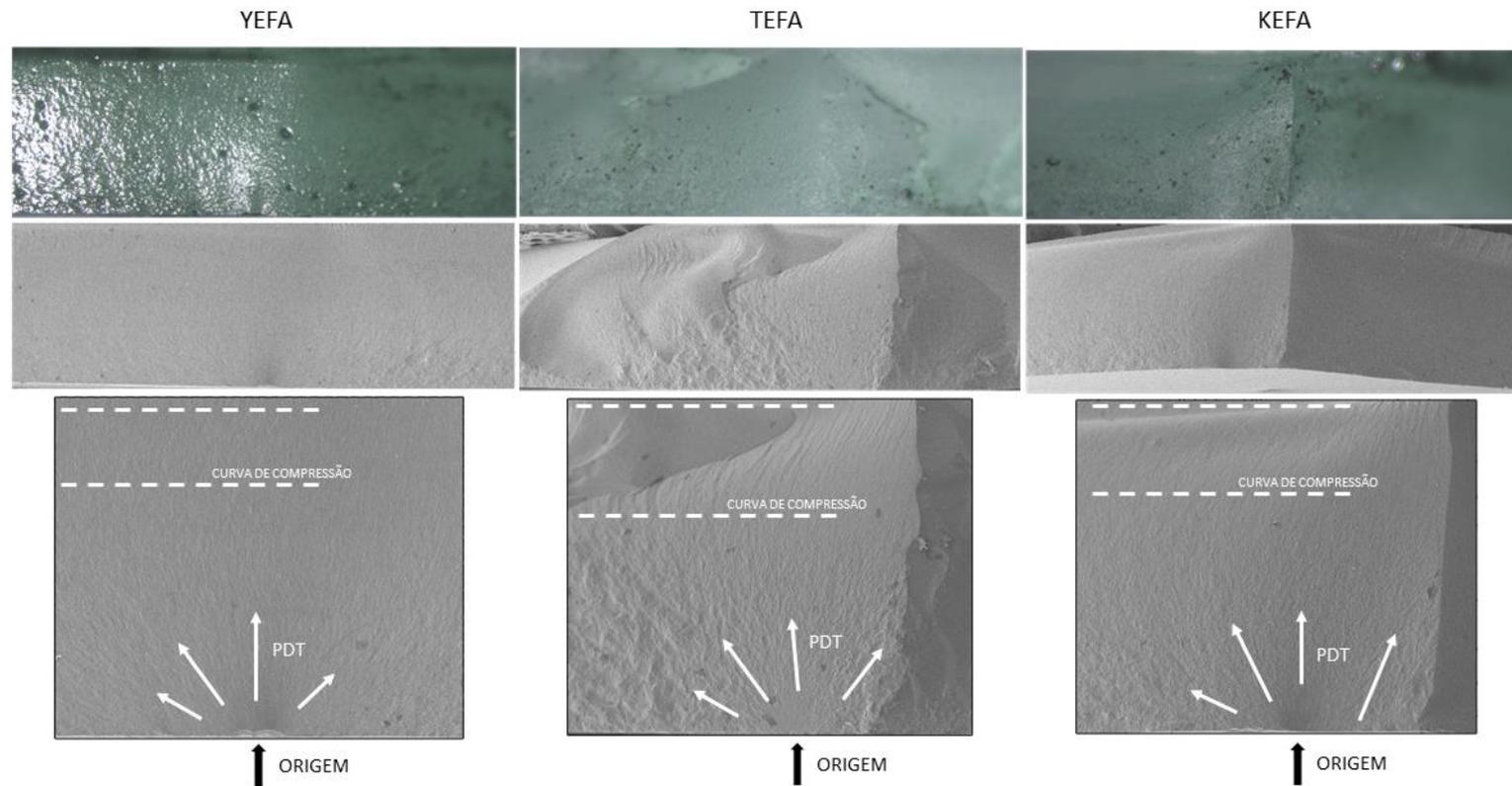
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 16 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML após envelhecimento em reator hidrotérmico por 20 horas e fadiga mecânica



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 17 – Estereomicroscopia (em verde) e micrografias das amostras VITA YZ, INCORIS TZI e KATANA UTML após protocolo alternado de envelhecimento hidrotérmico e fadiga mecânica



Fonte: Elaborado pelo autor.

5.4 Análise da topografia em MEV

Montagens contendo imagens da topografia dos diferentes grupos experimentais obtidas por MEV estão dispostas nas figuras 18, 19 e 20.

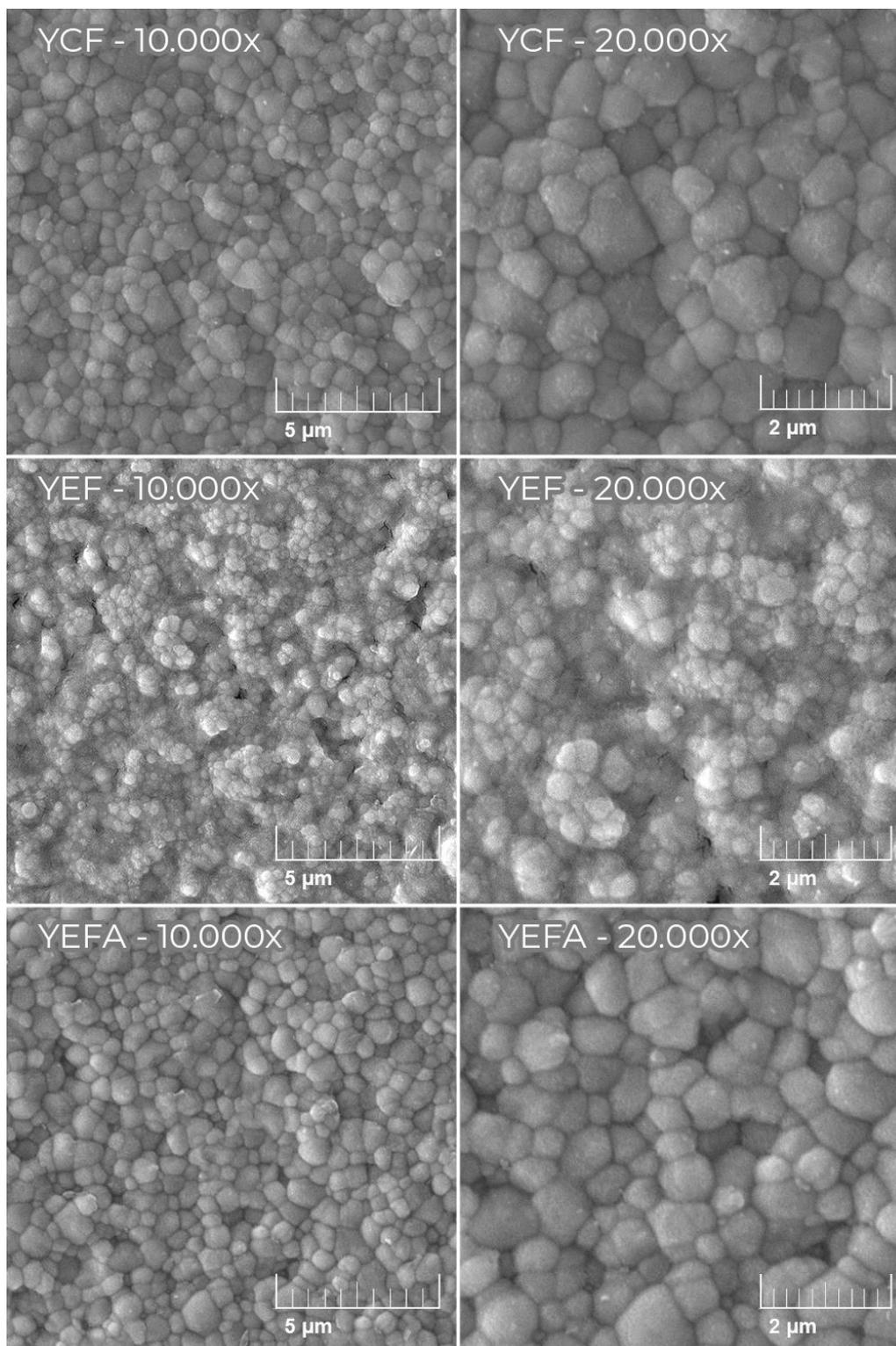
As micrografias dos grupos “CF” de todas as zircônias confirmaram a presença de uma matriz inteiramente cristalina de arranjo regular e limites bem definidos. Nota-se inclusive que o diâmetro granular da zircônia KATANA UTML é cerca de 180% maior comparado ao das zircônias YZ T e INCORIS TZI ($\cong 240$ nm, contra $\cong 85$ e $\cong 65$ nm, respectivamente)

O envelhecimento hidrotérmico de forma contínua previamente ao teste de fadiga causou aumento da irregularidade superficial no grupo YEF, demonstrado pela presença de lacunas e depressões, muito provavelmente ligadas à ejeção dos grãos monoclinicos após o aumento volumétrico advindo da transformação de fase T-M.

O tratamento alternado, visualmente, teve impacto de forma menos agressiva nos grupos experimentais “EFA”, já que por comparação, não observamos tantos defeitos superficiais quanto aos demais grupos “EF”

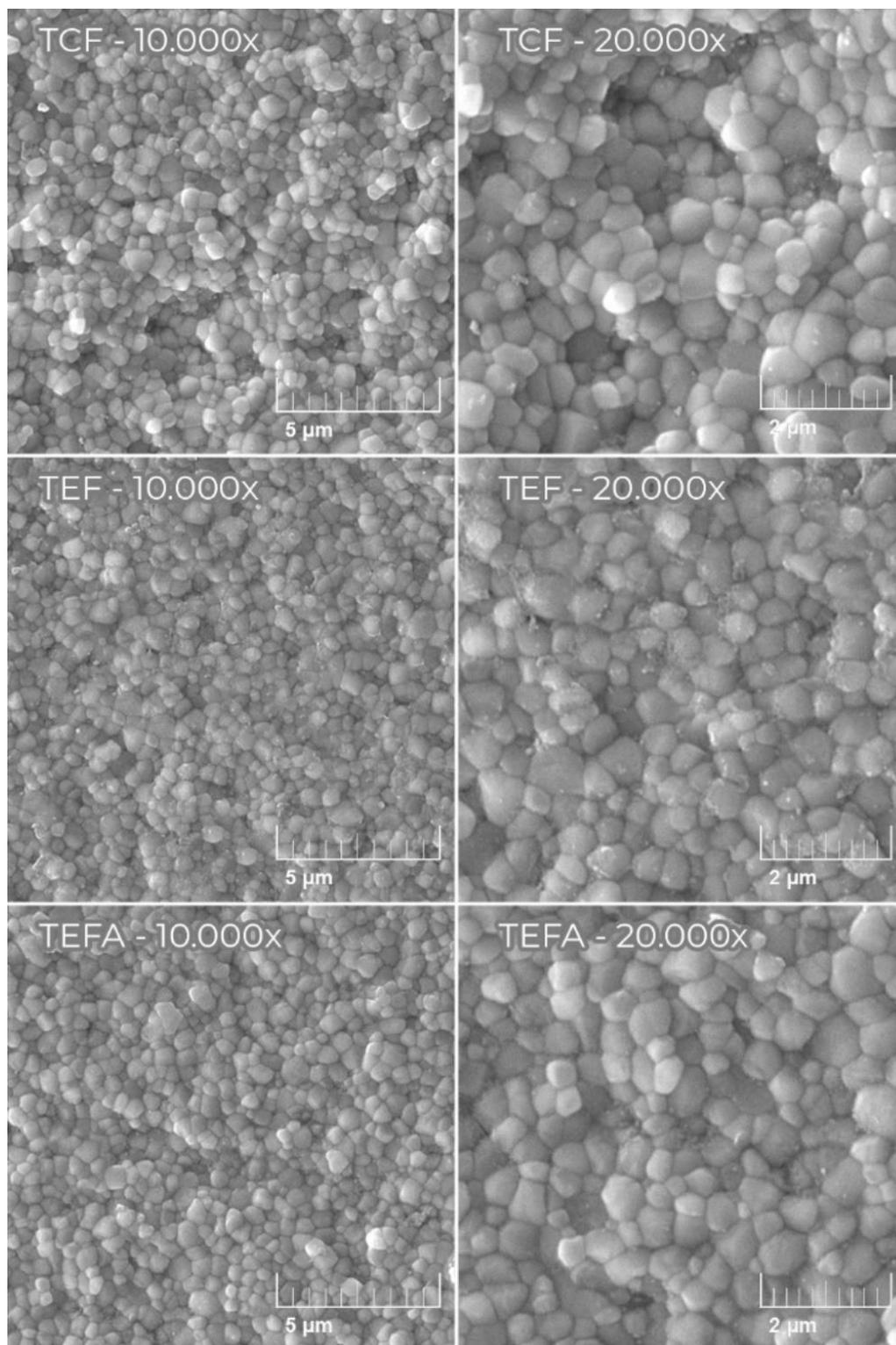
Os grupos envelhecidos da zircônia KATANA UTML aparentemente não sofreram alterações em sua organização microestrutural, tampouco apresentaram o fenômeno de pulverização superficial como nas zircônias de 1ª e 2ª geração.

Figura 18 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia VITA YZ T em ampliações de 10.000 e 20.000 x



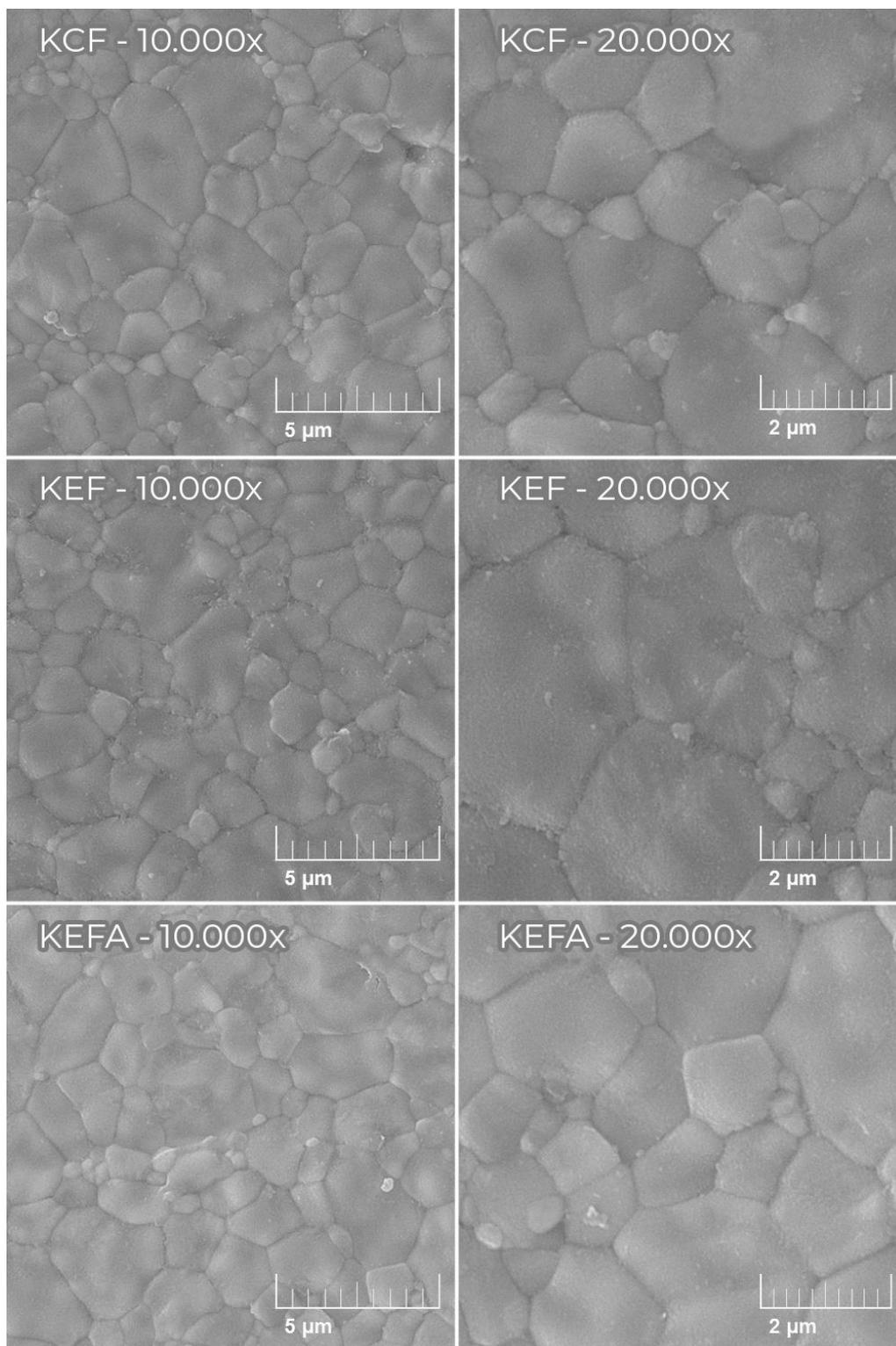
Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 19 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia INCORIS TZI em ampliações de 10.000 e 20.000 x



Fonte: Elaborado pelo autor.

Figura 20 – Microscopia dos grupos experimentais da zircônia KATANA UTML em ampliações de 10.000 e 20.000 x



Fonte: Elaborado pelo autor.

6 DISCUSSÃO

Este estudo avaliou os efeitos de um protocolo inédito de degradação em baixa temperatura associado à fadiga de zircônias odontológicas de 3 diferentes gerações, comparando-o com uma metodologia já fundamentada na literatura para avaliação de suas propriedades mecânicas e microestruturais, ao qual serão discutidas abaixo através de tópicos pontuais.

Embora já citada na literatura durante muitos anos como fator negativo para as zircônias odontológicas (Kobayashi et al., 1981; Piconi et al., 1998; Chevallier et al., 1999; Deville et al., 2005), a degradação hidrotérmica em baixa temperatura ainda é tópico atual quando nos referimos às novas zircônias ultratranslúcidas implementadas no mercado, com resistência e microestrutura ainda não muito exploradas e compreendidas. Em geral, definimos esse tratamento hidrotérmico como uma forma de simular a degradação química superficial que ocorreria com a peça protética instalada em boca, mas de forma acelerada *in vitro*. Embora alguns estudos relatem que, mesmo não linear, 1 hora de envelhecimento das zircônias a 134 °C possa equivaler entre 2,5-5 anos, e que 5 horas de 15-20 anos em um cenário de degradação em ambiente bucal à 37 °C (Cattani-Lorente et al., 2016), ainda não foi definido um consenso sobre tal estipulação comparada com a realidade clínica, já que a resposta a esse fator depende exclusivamente da susceptibilidade dos materiais ao mesmo (Zhang et al., 2015). Além disso, também não há conhecimento do quanto a associação dos fatores de degradação hidrotérmica e ciclagem mecânica influenciam na longevidade das zircônias odontológicas cronologicamente.

Tratando-se dos efeitos da corrosão química, vários são os fatores relacionados a tais resultados, estes principalmente ligados à microestrutura dos

materiais em questão, mais precisamente com o tamanho e densidade de grãos (Kohorst et al., 2012; Zhang et al., 2014; Palmero et al., 2015; Abreu et al., 2020), temperatura de sinterização do material (Zhang, Lawn, 2018), e quantidade de ítria e alumina em sua composição, que além de ditar a quantidade de energia necessária para ativar o processo de envelhecimento (Zhang et al., 2015), afeta diretamente as propriedades mecânicas e a vida útil desses materiais de forma experimental e clinicamente (Flinn et al., 2014).

Assim sendo, a H1 foi confirmada, demonstrando que de fato as zircônias de alta translucidez, ou de 2ª geração, embora possuam propriedades ópticas mais aceitáveis clinicamente que as convencionais, sofrem com a degradação em baixa temperatura de forma mais acelerada que as zircônias de 1ª geração devido principalmente ao tamanho de grão em sua microestrutura e conteúdo de alumina serem menores, fato confirmado através da comparação da taxa de conversão de fase T-M (53,29% contra 55,72%), caracterizada facilmente pela análise de DRX devido a ser uma transformação cristalográfica (embora limitada em quantificar com precisão porcentagens de transformação martensítica menores que 5%) (Deville et al., 2005). Foram observados resultados semelhantes de transformação de fase em estudos prévios (Arata et al., 2014; Flinn et al., 2014, 2017; Prado et al., 2020), corroborando com os achados deste trabalho. Portanto, em teoria, zircônias com grãos tetragonais como as de primeira geração, embora possuam uma área maior, necessitam de maior energia de ativação para o desencadeamento do processo de transformação de fase T-M.

A zircônia de 3ª geração KATANA UTML permaneceu isenta de transformação martensítica significativa em ambas as condições de envelhecimento precoce, devido principalmente ao seu alto conteúdo de ítria (cerca de 8-10%), que o estabiliza em sua fase cúbica de configuração isotrópica (McLaren et al., 2017), garantindo que zircônias parcialmente estabilizadas não

sofram com os impactos da degradação hidrotérmica. Porém, agora uma nova problemática ronda esses novos materiais, ou seja, por um lado aumentou-se a refração de luz no interior de sua microestrutura, tornando-o mais estético e com aplicabilidade clínica similar ao dissilicato de lítio (Harada et al., 2016; Zhang et al., 2019), mas por outro perdeu tanto grande parte de sua resistência à flexão (incluindo aqui a taxa de sobrevivência), quanto seu o mecanismo de tenacificação (Zhang et al., 2017; Pereira et al., 2018; Zhang et al., 2019), fator de diferenciação das zircônias em geral até a presente geração de outras cerâmicas odontológicas.

Reforçando o encontrado pela análise de DRX para as zircônias VITA YZ T e INCORIS TZI, foi notável nas microscopias a injúria superficial causada pelos tratamentos propostos, avaliado pelo fato dos grupos “CF” apresentarem uma conformação mais estável e regular dos grãos quando comparado com os demais “EF” e “EFA”, onde encontramos áreas com espaços que supostamente eram preenchidos com grãos tetragonais, que através do aumento volumétrico e concentração locais de forças compressivas nos limites intergranulares, acarretou no fenômeno de pulverização superficial, ejetando grãos monoclinicos e criando microdefeitos na matriz cristalina (Arata et al., 2014; Prado et al., 2020), ao qual aparentemente pode estar ligado com a perda significativa da resistência à fadiga do grupo YEF ($516,66 \pm 37$ MPa) durante o teste de fadiga, já que visualmente é a mais afetada comparando aos demais grupos experimentais (Figuras 18 e 19). Não houve mudanças microestruturais significantes na topografia da zircônia KATANA UTML e seus respectivos grupos.

Com relação a taxa de sobrevivência dos grupos experimentais, a H2 foi rejeitada, visto que os desfechos das amostras submetidas ao protocolo alternado de envelhecimento e fadiga foi de aumento ou manutenção da expectativa quando comparados aos seus respectivos grupos controle e envelhecidos por 20 horas

contínuas pré-fadiga. A hipótese originou-se da dúvida do comportamento das cerâmicas mediante cargas cíclicas, que acarretam na propagação de trincas no interior da microestrutura, e subsequente envelhecimento hidrotérmico, que através do processo físico de capilaridade e adsorção, teoricamente agravaria e desestabilizaria a organização tetragonal da matriz cristalina através do deslocamento de ítria, ocasionando a regressão cristalográfica para uma fase menos resistente (Yoshimura et al., 1987; Clarke et al., 2003). Embora algumas dúvidas possam surgir com relação a frequência de 20 Hz do teste de fadiga, ao qual parece demasiadamente alta, não permitindo uma janela de recuperação elástica do material e impedindo com que o envelhecimento fragilizasse ainda mais o interior das amostras, baseado no trabalho de Fraga e colaboradores, a resistência à fadiga de zircônias do citado estudo foi semelhante para as frequências de 2, 10 e 20 Hz, justificando a escolha dessa metodologia, cujo objetivo foi apenas acelerar a velocidade do teste.

Uma possível explicação é fundamentada na teoria que, embora todos os materiais cerâmicos para CAD/CAM sejam susceptíveis aos efeitos associados da degradação hidrotérmica e cargas cíclicas - reduzindo em até 40% o limite de tolerância para início de fratura -, zircônias policristalinas apresentam a menor propensão ao crescimento lento de trincas devido à sua microestrutura (Wendler et al., 2018). Porém, leva-se a crer que o envelhecimento contínuo pré-fadiga mecânica foi suficiente para fragilizar as amostras do grupo YEF, diminuindo sua taxa de sobrevivência tornando-as mais propensas a falhas, principalmente devido à grandes concentrações de tensões residuais nessa zircônia de 1ª geração, segundo o trabalho de Prado e colaboradores (2020).

Assim como no estudo de Pereira e colaboradores (2018), as zircônias de 2ª geração envelhecidas hidrotermicamente por 20 horas previamente à fadiga obtiveram maiores taxas de sobrevivência dentre as outras gerações estudadas

(KATANA ML – Pereira; INCORIS TZI – Prado, 2020), garantindo que de fato trata-se de materiais com alta resistência, confiabilidade e longevidade mesmo após degradação química.

Embora os mecanismos que possam levar à falha dos materiais cerâmicos já sejam bem conhecidos pela literatura, um maior entendimento sobre a atuação dinâmica desses fatores deve ser mais bem explorado.

Devemos apontar algumas perspectivas e limitações do presente estudo, cujo objetivo era avaliar *in vitro* a ação conjunta tanto do envelhecimento químico, quanto a fadiga mecânica que seria causada a longo prazo em ambiente oral. O uso de simplificação das peças protéticas em geometria simples e ausência da cimentação desses discos em algum substrato análogo à dentina (como a resina G10), causando a degradação de ambas as faces dos espécimes, acarretou numa representação direta não totalmente acurada. Porém, esse novo protocolo demonstrou-se promissor, uma vez que apresentou resultados compatíveis com metodologias já fundamentadas na literatura. Nós autores sugerimos a utilização desse ensaio alternado para estudos com restaurações complexas em mente, como coroas unitárias ou próteses fixas cimentadas, para melhor entender o comportamento do envelhecimento e fadiga simulados nesse tipo de situação.

7 CONCLUSÃO

Dado as limitações deste presente estudos, podemos concluir que:

- Zircônias de 2ª geração são mais susceptíveis à degradação hidrotérmica, porém possuem maior resistência e longevidade comparadas às zircônias de 1ª e 3ª geração;
- Zircônias ultra-translúcidas de 3ª geração, embora mais estéticas, não possuem mecanismo de tenacificação e apresentaram os piores resultados de resistência mecânica e sobrevivência dentre os grupos experimentais;
- O envelhecimento contínuo por 20 horas em reator hidrotérmico associado à fadiga afetou o limiar crítico da zircônia VITA YZ, causando efeitos deletérios na resistência e sobrevivência do material, porém, o mesmo tratamento apresentou efeito contrário na INCORIS TZI;
- O protocolo alternado de envelhecimento hidrotérmico e fadiga causou aumento da resistência e longevidade da zircônia VITA YZ T, porém não apresentou diferença para nenhum dos outros grupos experimentais;
- A alternância entre envelhecimento e fadiga apresentou resultados compatíveis com a literatura e realidade clínica e pode ser utilizado como parâmetro para metodologias futuras.

REFERÊNCIAS

- Abreu LG, Quintino MN, Alves MFRP, Habibe CH, Ramos AS, Santos C. Influence of the microstructure on the life prediction of hydrothermal degraded 3Y-TZP bioceramics. *J Mater Res Technol.* 2020; 9(5):10830-40 DOI: 10.1016/j.jmrt.2020.07.059
- Arata A, Campos TMB, Machado JPB, Lazar DRR, Ussui V, Lima NB et. al. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: a critical evaluation. *J Dent.* 2014;11:1487–94. DOI: 10.1016/j.jdent.2014.08.010
- Alghazzawi TF, Lemons J, Liu PR, Essig ME, Bartolucci AA, Janowski GM. Influence of low-temperature environmental exposure on the mechanical properties and structural stability of dental zirconia. *J Prosthodont.* 2012 Jul;21(5):363-9. DOI: 10.1111/j.1532-849X.2011.00838.x
- Amaral M, Valandro LF, Bottino MA, Souza RO. Low-temperature degradation of a Y-TZP ceramic after surface treatments. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.* 2013 Nov;101(8):1387-92. DOI: 10.1002/jbm.b.32957
- Bonfante EA, Coelho PG. A critical perspective on mechanical testing of implants and prostheses. *Adv Dent Res.* 2016;28(1):18-27 DOI: 10.1177/0022034515624445
- Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hübsch C, Kellner T, et. al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater.* 2010 Dec;6(12):4547-52. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.07.025
- Castkova K, Hadraba H, Cihlar J. Hydrothermal ageing of tetragonal zirconia ceramics. *Ceramics - Silikaty.* 2004;48:85-92.
- Cattani-Lorente M, Durual S, Amez-Droz M, Wiskott A, Scherrer 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.* 2016;32:394-402. DOI: 10.1016/j.dental.2015.12.015

Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(8):2150-4. DOI: 10.1111/j.1151-2916.1999.tb02055.x

Chevalier J, Gremillard L, Deville S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu Rev Mater Res.* 2007;37:1-32. DOI: 10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250

Christel PS. Zirconia: the second generation of ceramics for total hip replacement. *Bull Hosp Jt Dis Orthop Inst.* 1989;49(2):170-7.

Clarke IC, Manaka M, Green DD, Williams P, Pezzotti G, Kim Y, et al. Current status of zirconia used in total hip implants. *J Bone Jt Surg* 2003;85(4):73–84.

Dapieve KS, Guilardi LSF, Silvestri T, Rippe MP, Pereira GKR, Valandro LF. Mechanical performance of Y-TZP monolithic ceramic after grinding and aging: survival estimates and fatigue strength. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018;87:288-295 DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.07.041

Denry I, Kelly JR. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent Mater.* 2008 Mar;24(3):299-307. DOI: 10.1016/j.dental.2007.05.007

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.* 2005;72:239–45. DOI:10.1002/jbm.b.30123

Flinn BD, Raigrodski AJ, Singh A, Mancl LA. Effect of hydrothermal degradation on three types of zirconias for dental application. *J Prosthet Dent* 2014;12(6):1377–84. DOI: 10.1016/j.prosdent.2014.07.015

Flinn BD, Raigrodski AJ, Mancl LA, Toivola R, Kuykendall T. Influence of aging on flexural strength of translucent zirconia for monolithic restorations. *J Prosthet Dent.* 2017 Feb;117(2):303-9. DOI:10.1016/j.prosdent.2016.06.010

Fraga S, Pereira GKR, Freitas M, Kleverlaan CJ, Valandro LF, May LG. Loading frequencies up to 20 Hz as an alternative to accelerate fatigue strength tests in a Y-TZP ceramic. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016;61:79–86. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.01.008

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

Harada K, Raigrodski AJ, Chung KH, Flinn BD, Dogan S, Mancl LA. A comparative evaluation of the translucency of zirconias and lithium disilicate for monolithic restorations. *J Prosthet Dent.* 2016;116 (2):257–63. DOI: 10.1016/j.prosdent.2015.11.019.

Kelly JR. Clinically relevant approach to failure testing of all-ceramic restorations. *J Prosthet Dent.* 1999;81(6):652-61 DOI: 10.1016/s0022-3913(99)70103-4

Kelly JR, Cesar PF, Scherrer SS, Della Bona A, Van Noor R, Tholey M, et. al. ADM guidance-ceramics: fatigue principles and testing. *Dent Mater.* 2017;33(11):1192-204 DOI: 10.1016/j.dental.2017.09.006

Kim HT, Han JS, Yang JH, Lee JB, Kim SH. The effect of low temperature aging on the mechanical property & phase stability of Y-TZP ceramics. *J Adv Prosthodont.* 2009 Nov;1(3):113-7. <https://doi.org/10.4047/jap.2009.1.3.113>

Kim JW, Coval NS, Guess PC, Rekow ED, Zhang Y. Concerns of hydrothermal degradation in CAD/CAM zirconia. *J Dent Res.* 2010;89(1):91-5 DOI: 10.1177/0022034509354193

Klimke J, Trunec M, Krell A. Transparent tetragonal yttria-stabilized zirconia ceramics: influence of scattering caused by birefringence. *J Am Ceram Soc.* 2011;94:1850-8 DOI: 10.1111/j.1551-2916.2010.04322.x

Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of ZrO_2 - Y_2O_3 solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics.* 1981;3-4:489-93.

Kohorst P, Borchers L, Stempel T, Stiesch M, Hassel T, Bach FW. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. *Acta Biomater.* 2012;8:1213-20 DOI: 10.1016/j.actbio.2011.11.016

Koutayas SO, Vagkopoulou T, Pelekanos S, Koidis P, Strub JR. Zirconia in dentistry: part 2. Evidence-based clinical breakthrough. *Eur J Esthet Dent.* 2009;4(4):348-80. PMID: 20111760

Larsson C, Holm L, Lövgren N, Kokubo Y, Steyern PV. Fracture strength of four-unit Y-TZP FPD cores designed with varying connector diameter. An in-vitro study. *J Oral Rehabil.* 2007;34(9):702-9. DOI: 10.1111/j.1365-2842.2007.01770.x

Lughi V, Sergo V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent Mater.* 2010 Aug;26(8):807-20. DOI: 10.1016/j.dental.2010.04.006

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent.* 2007;35(11):819-26. DOI: 10.1016/j.jdent.2007.07.008

McLaren EA, Lawson N, Choi J, Kang J, Trujillo C. New high-translucent cubic-phase-containing zirconia: clinical and laboratory considerations and the effect of air abrasion on strength. *Compend Contin Educ Dent.* 2017;38:13-e16 PMID: 28586235

Miyazaki T, Nakamura T, Matsumura H, Ban S, Kobayashi T. Current status of zirconia restoration. *J Prost Res.* 2013 Oct;57(4):236-61. DOI: 10.1016/j.jpor.2013.09.001

Monteiro JB, Riquieri H, Prochnow C, Melo, RM, Valandro LF. Fatigue failure load of two resin-bonded zirconia-reinforced lithium silicate glass-ceramics: Effect of ceramic thickness. *Dent Mater.* 2018;34(6):891–900. DOI: 10.1016/j.dental.2018.03.004

Palmero, P. Structural ceramic nanocomposites: a review of properties and powders' Synthesis methods. *Nanomaterials.* 2015;5(2):656–96. DOI: 10.3390/nano5020656

Pereira GKR, Venturini AB, Silvestri T, Dapieve KS, Montagner AF, Soares FZM, et al. Low-temperature degradation of Y-TZP ceramics: A systematic review and meta-analysis. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2015 Mar;55:151-163. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.10.017

Pereira GKR, Silvestri T, Amaral M, Rippe MP, Kleverlaan CJ, Valandro LF. Fatigue limit of polycrystalline zirconium oxide ceramics: Effect of grinding and low-temperature aging. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016 Aug;61:45-54. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2016.01.006

Pereira GKR, Guilardi LF, Dapieve KS, Kleverlaan CJ, Rippe MP, Valandro LF. Mechanical reliability, fatigue strength and survival analysis of new

polycrystalline translucent zirconia ceramics for monolithic restorations. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2018;85:57-65. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2018.05.029

Piconi C, Maccauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials.* 1999;20(1):1–25. DOI:10.1016/s0142-9612(98)00010-6

Prado PHCO, Monteiro JB, Campos TMB, Thim GP, Melo RM. Degradation kinetics of high-translucency dental zirconias: Mechanical properties and in-depth analysis of phase transformation. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2020 Feb;102:151-63. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2019.103482

Preis V, Grumser K, Schneider-Feyrer S, Behr M, Rosentritt M. Cycle-dependent in vitro wear performance of dental ceramics after clinical surface treatments. *J Mech Behav Biomed Mater.* 2016 Jan;53:49-58. DOI: 10.1016/j.jmbbm.2015.08.009

Siarampi E, Kontonasaki E, Andrikopoulos KS, Kantiranis N, Voyiatzis GA, Zorba T, et al. Effect of in vitro aging on the flexural strength and probability to fracture of Y-TZP zirconia ceramics for all-ceramic restorations. *Dent Mater.* 2014 Dec;30(12):e306-16. DOI: 10.1016/j.dental.2014.05.033

Souza R, Barbosa F, Araújo G. Ultrathin Monolithic Zirconia Veneers: Reality or Future? Report of a Clinical Case and One-year Follow-up. *Oper Dent.* 2018;43(1):3–11. DOI: 10.2341/16-350-T

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. *J Mater Sci.* 1987;6:465-67.

Wendler M, Belli R, Valladares D, Petschelt A, Lohbauer U. Chairside CAD/CAM materials. Part 3: Cyclic fatigue parameters and lifetime predictions *Dent Mater.* 2018;34(6):910-21, DOI: 10.1016/j.dental.2018.03.024

Wiskott HW, Nicholls JI, Belser UC. Stress fatigue: basic principles and prosthodontic implications. *Int J Prosthodont.* 1995;8(2):105-16 PMID: 7575960

Zhang F, Vanmeensel K, Inokoshi M, Batuk M, Hadermann J, Van Meerbeek, et al. Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2-3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations. *J Eur Ceram Soc.* 2015;35:741-50 DOI: 10.1016/j.jeurceramsoc.2014.09.018

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

Zhang Y, Sailer I, Lawn BR. Fatigue of dental ceramics. *Dent Mater.* 2013;41(12):1135-47. DOI: 10.1016/j.jdent.2013.10.007.

Zhang Y. Making yttria-stabilized tetragonal zirconia translucent. *Dent Mater.* 2014;30(10):1195-203. DOI: 10.1016/j.dental.2014.08.375

Zhang Y, Kelly JR. Dental ceramics for restoration and metal veneering. *Dent. Clin North Am.* 2017;61:797-819. DOI: 10.1016/j.cden.2017.06.005

Zhang Y, Lawn BR. Novel zirconia materials in dentistry. *J Dent Res.* 2018;97(2):140–7. DOI: 10.1177/0022034517737483.