

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE
POLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA
ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

LAÍS GEVISIEZ DE ABREU

**EFEITO DO CRESCIMENTO DE GRÃOS NA
DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA DE
CERÂMICAS Y-TZP**



**VOLTA REDONDA, RJ
2020**

LAÍS GEVISIEZ DE ABREU

EFEITO DO CRESCIMENTO DE GRÃOS NA DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA DE
CERÂMICAS Y-TZP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Linha de pesquisa: Biomateriais.

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

VOLTA REDONDA, RJ

2020

LAÍS GEVISIEZ DE ABREU

EFEITO DO CRESCIMENTO DE GRÃOS NA DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA DE
CERÂMICAS Y-TZP

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação de Engenharia Metalúrgica, da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Linha de pesquisa: Biomateriais.

Aprovada em 08 de abril de 2020.

BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. Claudinei dos Santos (orientador)
Universidade do Estado do Rio de Janeiro – UERJ-UFF/PPGEM

Prof. Dr. Ladário da Silva
Universidade Federal Fluminense – UFF/PPGEM

Prof. Dr. José Eduardo Vasconcellos Amarante
Universidade Federal Fluminense – UFF/ISNF

VOLTA REDONDA, RJ

2020

*Dedico este trabalho ao meu filho, Heitor Pereira Gevisiez.
Que me mostrou que possui muito mais força e garra do que imaginei,
Amor da minha vida.*

AGRADECIMENTOS

Nesses dois anos de Mestrado, de muitas idas e vindas quando ainda não morava em Volta Redonda, de muito estudo e esforço, algumas pessoas foram fundamentais para que eu conseguisse realizar esse sonho. Por isso, expresso aqui um pouco da minha gratidão por elas. Primeiramente a minha mãe, professora e incentivadora de uma vida inteira, me ensinou a gostar do estudo e a buscar sempre além; à minha irmã Laura, que sempre esteve ao meu lado em qualquer decisão; ao meu Marido, apoiador e incentivador, mesmo que parecesse muito difícil e impossível, sempre acreditou no meu potencial, até mais do que eu mesma. Obrigada por desejarem sempre o melhor para mim.

Gostaria de agradecer especialmente ao meu orientador, Professor Claudinei dos Santos, por ser um ser humano incrível, compreensivo e sempre disposto a explicar e repetir quantas vezes fossem necessárias. A sua gentileza e tranquilidade ao transmitir conhecimento fez com que eu me apaixonasse mais ainda pela docência, sem sua orientação tenho certeza que nada disso seria possível.

Ao amigo Manuel, que sua carreira brilhe proporcionalmente a sua boa vontade, sua ajuda em todos os momentos foi imprescindível e fundamental para a conclusão deste trabalho. Tenho certeza que ainda verei seu nome em muitos lugares de destaque.

As amigas Manara, Gesinete, Letícia, Paula, Ingrid, que diretamente ou indiretamente sempre estiveram ao meu lado, apoiando e incentivando, contribuindo para que tudo se realizasse da melhor maneira possível. E todos aqueles envolvidos no projeto e ensaios nos laboratórios. Muito Obrigada

“Se você pode sonhar, você pode realizar”

Walt Disney

RESUMO

Neste trabalho, foi estudado o papel da microestrutura na degradação hidrotérmica de zircônia-tetragonal policristalina (Y-TZP). O pó comercial de ZrO_2 (3% mol. De Y_2O_3) foi compactado (100 MPa) e as amostras foram sinterizadas por 4h em diferentes temperaturas (1450 ° C, 1500 ° C, 1530 ° C ou 1600 ° C), atingindo densidade quase total e microestruturas com diferentes tamanhos de grãos, variando de $0,35 \pm 0,10 \mu m$ a $1,53 \pm 0,34 \mu m$). Testes de degradação hidrotérmica foram realizados em autoclave (134 ° C - 2 bar), variando o tempo de permanência entre 2 e 36 horas. O crescimento do tamanho de grão de ZrO_2 afetou consistentemente a taxa de degradação (envelhecimento) dessa cerâmica, que se tornou quatro vezes maior após 7 horas de exposição. Embora as amostras sinterizadas a 1450 ° C apresentem resistência à degradação hidrotérmica consistente com os requisitos padronizados, mesmo antes de 24 horas de exposição, as amostras sinterizadas a 1600 ° C apresentaram comportamento oposto, mostrando um platô de saturação que começa logo após 24 horas de exposição. Este comportamento identificado é discutido em função dos dados obtidos por difração de raios X e suas limitações, e análise microestrutural de seção transversal. Também são propostas equações para prever a degradação hidrotérmica em função do tamanho do grão.

Palavras-chave: Cerâmica Y-TZP. Degradação hidrotérmica. Crescimento de grãos. Taxa de envelhecimento.

ABSTRACT

In this work, the role of the microstructure on the hydrothermal degradation of polycrystalline zirconia-tetragonal (Y-TZP) was studied. Commercial ZrO_2 (3 mol.% Y_2O_3) powder was compacted (100 MPa), and the samples were sintered for 4h at different temperatures (1450 °C, 1500 °C, 1530 °C or 1600 °C), achieving nearly full density and microstructures with different grains size averages ranging on $0,35 \pm 0,10 \mu\text{m}$ to $1,53 \pm 0,34 \mu\text{m}$). Tests of hydrothermal degradation were carried out in autoclave (134 °C - 2 bar), varying the dwell time between 1 and 36 hours. The growing in ZrO_2 grain size consistently affected the rate of degradation (aging) of this ceramic, which became four times greater after 7h of exposure. Although the samples sintered at 1450 °C presented a hydrothermal degradation resistance consistent with standardized requirements, even before 24 hours of exposure, the samples sintered at 1600 °C presented an opposite behavior, showing a saturation plateau that begins just after 24 hours of exposure. This identified behavior is discussed as a function of data obtained by X-ray diffraction and its limitations, and cross-section microstructural analysis. Equations are also proposed to predict the hydrothermal degradation as a function of the grain size.

Keywords: Y-TZP ceramics. Hydrothermal degradation. Grain growth. Aging rate.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	15
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	17
2.1 Cerâmicas dentárias - Introdução.....	18
2.2 Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítrio (Y-TZP) como biomaterial.	19
2.3 Degradação da Y-TZP dentária	21
2.3.1 Tamanho de grão	22
2.3.2 Efeito das técnicas de sinterização na degradação	31
2.4 Mecanismo de degradação.....	33
3 MATERIAIS E MÉTODOS	38
3.1 Preparação das amostras.....	39
3.2 Caracterização das microestruturas	39
3.2.1 Densidade relativa.....	39
3.2.2 Difração de Raio-X	40
3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura	41
3.3 Degradação hidrotérmica	41
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	43
4.1 Degradação hidrotérmica	50
4.2 Efeito da microestrutura na degradação hidrotérmica	55
4.3 Previsão teórica de vida útil de uma prótese de Y-TZP	61
5 CONCLUSÕES	67
6 REFERÊNCIAS.....	68
7 APÊNDICE – Difrátogramas.....	77

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Imagem MEV de uma Y-TZP a 3% de mol sinterizada a 1550 ° C por 5 horas. A concentração de ítrio nos pontos A a D é dada na Tabela 1.	26
Figura 2 – Quantidade de fase monoclinica na superfície da Y-TZPs sinterizado a diferentes temperaturas e tempo de espera sujeito a envelhecimento a 134 ° C / 2 bar.	27
Figura 3 – Desenvolvimento da fase monoclinica para Y-TZP sinterizado a várias temperaturas e tempo de espera submetido a envelhecimento hidrotérmico a 134 ° C / 2 bar.	27
Figura 4 – Teores da fase monoclinica da zircônia após o envelhecimento em água destilada a 134 ° C para Tosoh Y-TZPs (TZ-3YSB-E e TZ-3YB-E) sinterizados por 2 h em diferentes temperaturas.....	28
Figura 5 – Densidade relativa de Y-TZPs de tamanho nanométrico e micronível após sinterização em diferentes temperaturas de sinterização e tempos de espera.	31
Figura 6 – Amostra cerâmica de ZrO ₂ dopado com 3 mol% de Y ₂ O ₃ em diferentes estágios: (a) como sinterizado, (b) após recozimento em vapor de água de 26 mbar a 250° C por 30 dias, e (c) micrografia eletrônica de varredura de fragmentos fraturados.	34
Figura 7 – Perfil da profundidade de transformação em ZrO ₂ dopado com Y ₂ O ₃ a 2 mol% após recozimento a 300 ° C ao ar durante 24 e 96 h, respectivamente.....	34
Figura 8 – Dependência do tempo da porcentagem de ZrO ₂ monoclinica nas camadas superficiais de 2, 3 e 4 %mol de amostras de ZrO ₂ dopado com Y ₂ O ₃ , enquanto recozido a 200 ° C em vapor de água de 15,4 bar.	35
Figura 9 – Tamanho crítico do grão tetragonal em função do teor de Y ₂ O ₃ . As amostras com um tamanho médio de grão abaixo do tamanho crítico do grão não apresentaram nenhum sinal de degradação após o recozimento a 300 ° C no ar por 1000 h.	36
Figura 10 – Dependência temporal da porcentagem de ZrO ₂ monoclinica nas camadas superficiais de amostras de ZrO ₂ dopadas com Y ₂ O ₃ a 3 mol% enquanto recozidas ao ar a 150, 175 e 250 ° C, respectivamente.....	36
Figura 11 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.....	38
Figura 12 – Difratômetro marca Panalytical® modelo Empyrean.....	40
Figura 13 – a) Parte externa Autoclave Cristofoli Vitale Class 12 litros b) Parte interna Cristofoli Vitale Class 12 litros	42
Figura 14 – Amostras inseridas na bandeja da autoclave.	42
Figura 15 – Densidade relativa das amostras Y-TZP, em função dos parâmetros de sinterização.	43
Figura 16 – a) Difratogramas de raios X das amostras após sinterização a 1450 ^o C-4h, 1500 ^o C-4h, 1530 ^o C-4h ou 1600 ^o C-4h. b) Destaque na região de 2θ entre 28,5 ^o e 32,5 ^o	44
Figura 17 – Diagrama de fases do sistema ZrO ₂ -Y ₂ O ₃	45

Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de ZrO ₂ (3%Y ₂ O ₃) sinterizadas em diferentes condições: a) 1450°C-4h, b) 1500°C-4h.	47
Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de ZrO ₂ (3%Y ₂ O ₃) sinterizadas em diferentes condições: c)1530°C-4h, d) 1600°C-4h.	48
Figura 20 – (e) Tamanho médio dos grãos em função da Temp. de sinterização.....	49
Figura 21 – Tamanho médio dos grãos e porosidade.....	50
Figura 22 – Difrátogramas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): a) 1450°C-4h, b) 1500°C-4h.	51
Figura 23 – Difrátogramas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): c) 1530°C-4h, d) 1600°C-4h.....	52
Figura 24 – Difrátogramas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): e) Sobreposição dos picos no intervalo (2θ) entre 27.5° e 32.0°.....	53
Figura 25 – Evolução do teor de fase ZrO ₂ monoclinica em função do tempo de degradação hidrotérmica em autoclave (134°C - 2bar).....	53
Figura 26 – Relação entre tamanho médio de grãos de ZrO ₂ (parâmetros de sinterização) e tempo de degradação com a fração de fase monoclinica superficial.	55
Figura 27 – Morfologia das superfícies das amostras de Y-TZP sinterizadas, após testes de degradação hidrotérmica por 36h (134°C-2bar): a) 1450°C-4h; b)1600°C-4h).....	59
Figura 28 – MEV da seção transversal das amostras sinterizadas e degradadas por 36h (134°C-2bar): a) 1450°C-4h; b)1500°C-4h; c) 1530°C-4h.....	61
Figura 29 – Teor de ZrO ₂ Monoclinico em função do tamanho de grão de ZrO ₂ para diferentes tempos de exposição em autoclave (134°C-2bar).....	62
Figura 30 – Teor de ZrO ₂ Monoclinico em função do tamanho de grão após 2h de degradação, equivalente a 6 anos de exposição em ambiente oral.....	63
Figura 31 – Teor de ZrO ₂ Monoclinico em função do tamanho de grão após 7h de degradação, equivalente a 21 anos de exposição em ambiente oral.....	64
Figura 32 – Teor de ZrO ₂ Monoclinico em função do tamanho de grão após 12h de degradação, equivalente a 36 anos de exposição em ambiente oral.....	64
Figura 33 – Difrátogramas de raios X de amostras de ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar).....	86

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Análise EDS da concentração de ítrio em regiões selecionadas, como mostrado na Fig. 1.	25
Tabela 2 – Resumo do desenvolvimento da fase monoclinica induzida pelo envelhecimento em Y-TZPs sem pressão sob sinterização sob várias condições....	29
Tabela 3 – Resumo do desenvolvimento da fase monoclinica induzida pelo envelhecimento para 3 mol% de Y-TZP com diferentes densidades relativas e tamanho de grão, conforme relatado por vários pesquisadores.....	30
Tabela 4 – Resumo das características da matéria-prima utilizada nesse estudo (dados do fabricante).	39

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

Corp.	Corporation
EDS	espectroscopia de dispersão de energia
Fig.	Figura
MEV	microscopia eletrônica de varredura
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo

LISTA DE SÍMBOLOS

Al	alumínio
C	carbono
Ce	cério
Cu	cobre
Fe	ferro
F_M	fração volumétrica de fase monoclinica
H	hidrogênio
h	profundidade de penetração [μm]
I	intensidade do feixe de raios X difratado
I_0	intensidade do feixe de raios X
K	potássio
m	fase monoclinica
Mg	magnésio
O	oxigênio
pH	potencial hidrogeniônico
Si	silício
t	fase tetragonal
T1	temperatura alta em que uma amostra é sinterizada (na sinterização em dois estágios)
T2	temperatura mais baixa para a qual se resfria uma amostra (na sinterização em dois estágios)
TMG	tamanho médio do grão
w	fração mássica do elemento ou componente
X_M	quantidade da fração de fase monoclinica
Y	íttria
Y-TZP	íttria (<i>Yttria Tetragonal Zirconia Polycrystal</i>)

Zr	zircônio
θ	ângulo de difração
μ	absorção de massa
ρ	massa específica [g/cm ³]

1 INTRODUÇÃO

Existem diversos materiais cerâmicos disponíveis para utilização como biomaterial, dentre eles a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) que tem sido muito estudada ao longo dos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como resistência à flexão e tenacidade a fratura (STEVENS, 1986; PICONI; MACCAURO, 1999). Esta cerâmica usualmente apresenta, em pressão atmosférica, três estruturas polimórficas (monoclínica, tetragonal e cúbica) em diferentes temperaturas.



Essas estruturas polimórficas se apresentam com diferentes propriedades mecânicas e podem ser estabilizadas a diferentes temperaturas também, por meio do acréscimo de óxidos metálicos como MgO, Y₂O₃ ou Ce₂O₃ em sua composição química. Destes óxidos a ítria (Y₂O₃) é a mais empregada, sendo a única que possui uma norma específica, onde o teste de degradação hidrotérmica é obrigatória visando seu uso final como implante ortopédico (ISO 13356, 2015). Com a adição de ítria na zircônia é possível à obtenção de uma fase metaestável estando a temperatura ambiente, que quando sofre estímulos termomecânicos passa por transformação de fase monoclínica com aumento de 3 a 5% no seu volume (CHEVALIER et al., 2009; RAMESH; SARA LEE; TAN, 2018). Esse mecanismo inibe a propagação de trincas pois gera tensões compressivas, e contribui de maneira importante para o aumento de sua tenacidade à fratura.

A zircônia-tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) se tornou referência como biomaterial, principalmente na odontologia. Um protocolo usualmente adotado em laboratórios de prótese é baseado no aumento da temperatura de sinterização para favorecer a translucidez da prótese de zircônia, que leva a um notável crescimento de grãos, porém pode reduzir a resistência mecânica e afetar a degradação hidrotérmica desse material (HABIBE 2011).

No entanto, este material pode ser suscetível à degradação hidrotérmica em ambiente úmido, apesar das temperaturas de transformação mais baixas do que as relacionadas durante a transformação de fase monoclínica tetragonal (1170 ° C) (SWAB, 1991; CHEVALIER et al., 2004; CHEVALIER, 2006). Esse processo de

degradação consiste na transformação da fase tetragonal metaestável em monoclinica, fazendo com que ocorra na superfície do material, microtrincas ou mesmo retiradas de grão devido ao aumento de volume do mesmo, dessa forma induz-se à progressiva perda das propriedades mecânicas, aceleração do desgaste do material, dentre outros fenômenos deletérios a suas propriedades (EICHLER et al., 2007).

O fenômeno de degradação hidrotérmica é um processo de envelhecimento e propagação de trinca que ocorre em presença de água ou vapor de água (GUO 2004). Chevalier e colaboradores (1999) estudaram os mecanismos de envelhecimento por degradação, associando várias variáveis nesse processo, como temperatura de sinterização, tamanho de grão, quantidade de estabilizador de zircônia.

A zircônia 3Y-TZP é estabilizada na forma tetragonal, metaestável, porém mais compacta. Contudo, na presença de água ou vapor de água, a zircônia tende a assumir sua forma mais estável, monoclinico, sendo uma das hipóteses a formação de Y-OH (GUO, 2004). Dessa forma favorecendo o mecanismo de nucleação e crescimento, o qual se inicia na superfície da amostra em direção ao seu interior, preferencialmente pelos contornos de grão. A nucleação ocorre nos grãos menos estáveis que a média, mas também em pontos de tensões residuais, arranhões ou poros residuais.

Existem outras duas hipóteses principais usadas para descrever a interação entre a zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP) e a água e definir os mecanismos que explicam a degradação hidrotérmica da Y-TZP:

Lange et. al em 1982, propuseram que o contato da água com grãos de zircônia tetragonal no material da superfície remova íons de ítria durante o processo de lixiviação, fornecendo uma desestabilização pontual da estrutura tetragonal e levando à nucleação da estrutura monoclinica. Segundo os autores, o núcleo monoclinico cresce devido à depleção de ítria até atingir um determinado tamanho crítico, e a partir deste momento será autocatalítico, e a transformação completa do grão ocorre sem a necessidade de difusão de ítria.

Yoshimura et. al. [11] relataram que a água é quimicamente absorvida na superfície cerâmica, levando à formação de hidróxido de zircônio e / ou ítrio. No entanto, considerou-se que esses compostos atuam como concentradores de tensão e que a tensão local aumenta com a migração de grupos de hidróxido para a rede

cristalina. Dessa maneira, os defeitos induzidos atuam como nucleadores para a transformação $t \rightarrow m$, seguindo os seguintes passos:

- 1) adsorção química de H_2O na superfície.
- 2) formação de $Zr-OH$ e / ou $Y-OH$ na superfície, induzindo a formação de locais de tensão.
- 3) migração de OH^- da superfície para a rede cristalina
- 4) nucleação da fase monoclínica nos grãos tetragonais

Há concordância entre essas duas teorias, que indicam que o processo de degradação em condições úmidas é iniciado a partir da quimisorção de água na superfície da zircônia, criando defeitos ocasionais de vaga, induzindo a lixiviação de íons metálicos dopantes e produzindo cristais com estrutura instável (HOU et al 2016).

No presente trabalho, estuda-se o efeito do tamanho de grão na degradação hidrotérmica de Y_2O_3 mol estabilizado a 3% (3Y-TZP) quando exposto a água deionizada, utilizando difração de raios-X associada à microscopia eletrônica de varredura. Modelos matemáticos correlacionando tempo de exposição e tamanho de grão são propostos para diferentes tempos de degradação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 Cerâmicas dentárias - Introdução

As cerâmicas utilizadas em odontologia apresentam propriedades químicas, mecânicas, físicas e térmicas que as diferem de outros materiais como metais e resinas acrílicas. Esses materiais são mais resistentes à corrosão que os polímeros e os metais. Normalmente as cerâmicas não reagem com a maioria dos líquidos, gases, substâncias alcalinas e ácidas, e também permanecem estáveis por um longo período. As cerâmicas odontológicas devem possuir uma resistência à flexão e tenacidade à fratura que variam de moderada a excelente dependendo da aplicação final que são destinadas. A maioria das cerâmicas são compostos de oxigênio com metais leves ou semimetals (metalóides) que possuem algumas propriedades dos metais e dos não-metais, mas geralmente são de natureza não-metálica. A zircônia (ZrO_2) tem exibido grande destaque entre as cerâmicas mais utilizadas, atraindo grande interesse entre os pesquisadores na área odontológica pela sua excelente utilização tanto funcional como também estética (ANUSAVICE, 2005).

O desenvolvimento de materiais cerâmicos avançados para fins odontológicos, começou a ser utilizado na década de 70 e tem obtido promissores resultados, ocorrendo uma constante evolução no desenvolvimento e aplicação destes materiais (TEIXEIRA et al., 2007).

Para aplicações na odontologia, é desejável que a cerâmica possua uma dureza menor que a do esmalte, e uma superfície de fácil polimento, para minimizar os danos que podem ser causados no esmalte, pela superfície cerâmica. Uma superfície cerâmica glazeada geralmente é considerada benéfica, por aumentar a estética e reduzir o potencial de abrasividade das superfícies cerâmicas. A suscetibilidade das cerâmicas à fratura friável é uma desvantagem, particularmente quando uma trinca e tensões de tração coexistem na mesma região de uma restauração cerâmica. Outros dois atributos importantes da cerâmica dental são a sua capacidade de mimetizar a aparência dos dentes naturais e suas propriedades específicas (baixa condutividade e difusividade térmica, e baixa condutividade elétrica). O resultado estético é de extrema importância para muitas restaurações unitárias. Neste aspecto, o material restaurador deve manter a qualidade de sua

superfície e característica estética por um longo tempo, preferivelmente por toda a vida do paciente (ANUSAVICE, 2005).

Dentre os materiais cerâmicos utilizados na odontologia, as cerâmicas à base de zircônia são utilizadas para infraestruturas de próteses fixas cimentadas ou na fabricação de coroas unitárias de cerâmica pura, pois, possuem estética, biocompatibilidade, alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica e baixa taxa de desgaste comparadas as cerâmicas odontológicas com alto conteúdo vítreo e até cerâmicas mais cristalinas como o dissilicato de lítio (MANICONE; ROSSI IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007).

A adição de 3%mol de óxido de ítrio, Y_2O_3 , à zircônia possibilita a estabilização da fase tetragonal evitando a expansão volumétrica espontânea que acompanha a transformação tetragonal » monoclinica (t » m) após a sinterização. Esse material é conhecido como zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP - yttria tetragonal zirconia polycrystal) e apresenta propriedades mecânicas excelentes como: elevadas tenacidade à fratura e resistência mecânica e baixa taxa de desgaste (WINCEWICZ; COOPER, 2005; MANICONE; ROSSI IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007). Deste modo, a Y-TZP têm sido utilizada com sucesso como infraestrutura de próteses fixas, pilares para próteses sobre implantes, implantes dentários, pinos intrarradiculares e bráquetes ortodônticos (AMAT et al., 2012; MADFA et al., 2014).

2.2 Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) como biomaterial.

A zircônia possui um mecanismo de aumento da tenacidade que a diferencia das demais cerâmicas odontológicas que é a transformação de fases. O aumento de tenacidade por transformação de fase tetragonal » monoclinica, culmina na obstrução da propagação da trinca através da zircônia estabilizada geralmente com 3% em mol de óxido de ítrio. Esta estabilização possibilita que a zircônia, que em temperatura ambiente estaria na fase monoclinica (estável) se mantenha na fase tetragonal (CHEVALIER, 2006). O processo que permite a obstrução da propagação da trinca acontece na presença de campos de tensões de tração na ponta da trinca (quando o material é submetido a uma tensão externa), que induz a desestabilização das partículas tetragonais e a ocorrência de uma transformação de fase displaciva (martensítica) para monoclinica. Esta transformação ocorre simultaneamente a um

aumento de volume (3-5%) do material, que gera uma tensão compressiva nas superfícies da trinca, dificultando sua propagação ou crescimento (RAIGRODSKI, 2004; MANICONE; ROSSI IOMMETTI; RAFFAELLI, 2007).

Em caso de estresse mecânico, a fase tetragonal reage transformando-se em monoclinica, e no mesmo instante a variação positiva de volume impede a propagação de trincas, fazendo que o material tenha aumento de resistência e de tenacidade. Por meio desse processo a zircônia Y-TZP atinge resistência à flexão variando de 900-1200 MPa e valores de tenacidade na base de 6-10 MPa/m^{1/2}. Com propriedades mecânicas que superam as outras cerâmicas, a zircônia Y-TZP possibilitou um aumento das indicações das próteses cerâmicas para próteses parciais fixas de mais de um elemento dentário em qualquer região da cavidade oral (RAIGRODSKI, 2004).

Como já exposto, a zircônia possui ótimas propriedades mecânicas, como a tenacidade à fratura e a resistência flexural, em parte graças a transformação da fase metaestável tetragonal para a fase monoclinica (LAWSON, 1995). Porém, a zircônia possui o déficit concernente a sua degradação hidrotérmica por envelhecimento quando sujeito a baixas temperaturas, em torno de 130-200 ° C (KOBAYASHI; KUWAJIMA; MASAKI, 1981), sendo que este fenômeno ocorre a partir da superfície da zircônia e degrada suas características mecânicas excelentes.

A zircônia, mesmo quando está estabilizada por óxido de ítrio, cério ou magnésio é susceptível em diferentes intensidades a degradação em várias situações de ambientes, como à umidade do ar, ao vapor d'água, e a outros fluidos; contudo, em ambiente aquoso o efeito pode ser mais intenso e ocorrer em curtos períodos de tempo (LAWSON, 1995). É de suma importância frisar que próteses unitárias cimentadas ou de vários elementos dentários podem ser confeccionadas sobre dentes que ainda apresentam vitalidade pulpar, onde os mesmos possuem uma certa umidade proveniente dos túbulos dentinários, sendo aqui interessante a capacidade do cimento entre a prótese e o dente, ser capaz de impedir que a superfície da zircônia entre em contato com este exsudato. Através do mesmo fenômeno (transformação da fase tetragonal-monoclinica) que pode por um lado beneficiar a Y-TZP melhorando suas propriedades mecânicas (WANG; STEVENS, 1989), pode-se levar a uma deterioração destas mesmas características mecânicas através do processo de envelhecimento (LAWSON, 1995). Assim, a degradação é resultado desse processo de transformação de fase, onde também ocorre o surgimento de micro trincas,

primeiro na superfície do material, sendo que a vapor d'água ou a água em si pode atuar potencializando este mecanismo de envelhecimento (YOSHIMURA, 1988).

Diante disso este processo de degradação acontece primeiramente em grãos localizados na superfície, com uma posterior cascata de eventos que leva a formação de microtrincas e tensões nos grãos adjacentes, favorecendo a entrada de água e promovendo a transformação de fase em um maior número de grão vizinhos. Finalmente ocorre a formação de uma superfície microrugosa associada a microtrincas mais extensas (CHEVALIER, 2006). As consequências deste envelhecimento em odontologia ainda não foram amplamente estudadas e estudos demonstram falhas na adesão da porcelana de revestimento, raramente expondo a infraestrutura de zircônia, de 6% (TINSCHERT et al., 2008) e 15,2% (SAILER et al., 2007) num período de 3 a 5 anos. Por outro lado, em ortopedia é um tópico controverso, pois se relaciona os insucessos (fraturas) de próteses de cabeça de fêmur ao envelhecimento da zircônia (CHEVALIER, 2006) associado ao atrito resultando do uso como prótese femural por exemplo.

2.3 Degradação da Y-TZP dentária

Diferentes grupos de pesquisadores têm enfatizado a singularidade da estrutura tetragonal para suprimir a propagação de trincas após geração de um campo de tensão, resultando em alta tenacidade, um mecanismo posteriormente conhecido como endurecimento por transformação (HANNINK; KELLY; MUDDLE, 2000; CHEVALIER et al., 2009; ELSHAZLY; EL-HOUT; ALI, 2011). A condição para o fortalecimento efetivo da transformação, é que os grãos tetragonais sejam retidos em um estado metaestável. No entanto, esta capacidade dos grãos tetragonais de sofrer a transformação de fase em resposta a alguma tensão aplicada também pode ser prejudicial particularmente quando a zircônia é exposta em ambiente úmido em baixas temperaturas variando de 100 a 300 °C (ELSHAZLY; EL-HOUT; ALI, 2011; ZHANG et al., 2014). Esse é o fenômeno conhecido como envelhecimento hidrotérmico ou degradação a baixa temperatura. O envelhecimento hidrotérmico resulta da transformação da fase tetragonal (t) para monoclinica (m) na superfície livre acompanhada de microtrincas, e conseqüente perda de resistência mecânica (SALEHI et al., 2010). O fenômeno da degradação também pode ocorrer no fluido

corporal à temperatura ambiente como observado em nas cabeças femorais de Y-TZP (MARRO et al., 2011).

Além dos implantes ortopédicos, o envelhecimento hidrotérmico também foi encontrado em ambientes orais devido a variações de temperatura, mudanças de pH, atividades bacterianas e exposição constante a cargas pesadas de mastigação (HARADA et al., 2016).

Nas últimas décadas pesquisadores se concentraram em vários fatores que poderiam influenciar o comportamento do envelhecimento hidrotérmico de Y-TZPs, tais como tamanho de grão (MASAKI, 1986; CHEN; LU, 1988; SINGH et al., 1996), temperatura de sinterização (CHEVALIER et al., 2004), técnica de sinterização (PRESENDA et al., 2015; RAMESH et al., 2018), conteúdo estabilizador (SATO; SHIMADA, 1985; TREDICI et al., 2016), pó inicial (DEVILLE et al., 2003; SMIRNOV et al., 2015) e o uso de auxiliares de sinterização ou dopantes (KANELLOPOULOS; GILL, 2002; RAMESH et al., 2008, 2016).

Em trabalhos anteriores, diferentes técnicas de sinterização e/ou pós de partida foram empregados para reduzir o tamanho de grão com o objetivo de aumentar a densificação e a resistência ao envelhecimento de Y-TZPs. Vários óxidos de metais de transição foram experimentados como contaminantes para Y-TZPs incluindo óxido de cobre (KANELLOPOULOS; GILL, 2002), óxido de ferro (SIVAKUMAR et al., 2016) e alumina (WU et al., 2013), que em alguma extensão foram eficazes em suprimir a transformação de fase ($t \rightarrow m$) induzida pelo envelhecimento. A co-dopagem de Y-TZP com diferentes contaminantes, por exemplo, alumina com sílica (SAMODUROVA et al., 2015) e óxido de magnésio com alumina (MESCHKE; DE PORTU; CLAUSSEN, 1993) também foram considerados benéficos na supressão de degradação a baixa temperatura.

2.3.1 Tamanho de grão

O tamanho dos grãos tem sido frequentemente associado à estabilidade dos grãos tetragonais, pois isso tem um efeito sobre o mecanismo de endurecimento por transformação de fase e o comportamento de envelhecimento dos Y-TZPs (LANGE, 1982; MASAKI, 1986; MUÑOZ-SALDAÑA et al., 2003; LI; WATANABE, 2005). Estes pesquisadores propuseram que existe um limite crítico de tamanho de grão, acima do

qual resultou na transformação da fase tetragonal para monoclinica, de forma espontânea.

Masaki (1986) estudou o comportamento de envelhecimento de Y-TZPs ao expor amostras em ar quente a 200 ° C por 2000 h, descobriu que a transformação de fase (t) a (m) foi suprimida em amostras com tamanhos de grão inferiores a 0,5 µm. Chen e Lu Chen et al (1988) propuseram um mapa de envelhecimento para descrever o comportamento de degradação a baixa temperatura de Y-TZP no ar e na água. Eles variaram as temperaturas de envelhecimento de 100 ° C a 500 ° C por diferentes períodos (30 h no ar e 1 semana na água) e descobriram que o tamanho crítico do grão para o ar era de 0,52 µm e para a água era de 0,37 µm. Este resultado indica que o envelhecimento hidrotérmico se torna mais severo quando exposto em água quente ou em condições de vapor do que no ar. Assim, esses estudos da degradação a baixa temperatura tem foco na exposição das amostras de zircônia sob condições hidrotermais, particularmente em condições de vapor superaquecido (LAWSON; GILL; DRANSFIELD, 1995; RAMESH; GILL; LAWSON, 1999; LI; WATANABE, 2005; UBENTHIRAN; THANIHAICHELVAN; SINGH, 2018).

O tamanho ideal do grão sob o qual a transformação da fase (t) para (m) induzida pelo envelhecimento pode ser evitada é difícil de prever devido às várias condições de processamento empregadas para preparar o Y-TZP e a quantidade de estabilizador de ítrio adicionada (usualmente entre 2-6 %mol) durante a preparação da matéria prima. Um consenso geral alcançado por muitos pesquisadores é que a degradação a baixa temperatura poderia ser suprimido, já que o teor de ítrio (Y₂O₃) excedia 3% mol. No entanto, 2,5-3% mol Y₂O₃ foram identificados como o melhor conteúdo estabilizador para reter a fase tetragonal no estado metaestável na matriz de zircônia, juntamente com alta densidade e boas propriedades mecânicas. Como o teor de ítria excede 3%mol, se observa um efeito de superestabilização dos grãos tetragonais, tornando-o mais estável, uma condição que não é favorável para o endurecimento da transformação e mais frequentemente promove o desenvolvimento de grãos cúbicos que exibem propriedades mecânicas mais baixas (SATO; SHIMADA, 1985; GUO, 2004; LI; WATANABE, 2005; PAUL; VAIDHYANATHAN; BINNER, 2011; ZHANG et al., 2015). Por outro lado o excesso de Y₂O₃, que leva ao aumento de fase cúbica, permite melhor translucidez, propriedade interessante para a Odontologia.

Implantes dentários feitos a partir de ZrO_2 (3%mol de Y_2O_3), denominado 3Y-TZP, são estudados desde 1999, especialmente após a falha de diversas cabeça femorais de Y-TZP detectadas na área ortopédica entre 2001 e 2002. Seguindo a recomendação de Chevalier, a ISO 13356, norma que identifica condições de processamento e propriedades ideais para fabricação de implantes dentários de Y-TZP, foi revisada em 2008, sendo que o tamanho crítico do grão foi reduzido de 0,6 μm para 0,4 μm (CHEVALIER, 2006). Lucas e colaboradores em 2015 estudaram a degradação de Y-TZPs comerciais com diferentes tamanhos de grão de acordo com a norma ISO 13356: 2008 revisada, expondo as amostras em vapor de água a 134 °C / 2 bar por 5 h. Eles descobriram que após o envelhecimento por 5 h, as amostras com um tamanho de grão de 0,428 μm produziram 4,03% de fase monoclinica "m- ZrO_2 ", enquanto que amostras com um tamanho de grão maior de 0,574 μm produziram um maior teor de fase "m" da ordem de 6,64%. No entanto, nenhuma mudança significativa foi observada no módulo de Young e dureza.

O tamanho do grão tetragonal está bem relacionado à temperatura de sinterização e à distribuição do ítrio. Um grupo de pesquisadores descobriu que a distribuição de íons Y^{3+} no interior de grãos é homogênea a uma temperatura de sinterização baixa (abaixo de 1300°C), distribuída entretanto de forma heterogênea à medida que a temperatura de sinterização aumenta além de 1350°C. Em altas temperaturas de sinterização, os grãos tetragonais dividiram-se em regiões ricas em íon Y^{3+} e depleção de íons Y^{3+} . Acredita-se que as regiões de depleção de íons Y^{3+} atuam como locais de nucleação para a formação de fase monoclinica durante o envelhecimento na presença de vapor d'água a 140°C / 36 bar por 48 h (MATSUI et al., 2006; WU et al., 2013). Além disso, em temperaturas de sinterização elevadas, o crescimento de grãos ocorreu e levou à formação de grandes grãos cúbicos, que se acredita serem ricos em ítrio. Assim, os grãos tetragonais com depleção de ítrio seriam vulneráveis a ataques de água ou hidroxila durante o envelhecimento (YAMASHITA; TSUKUMA, 2005; ELSHAZLY; EL-HOUT; ALI, 2011; PAUL; VAIDHYANATHAN; BINNER, 2011).

Chevalier et al. em 2004 utilizaram uma espectroscopia de dispersão de energia (EDS) para detectar o teor de Y_2O_3 em grãos selecionados em Y-TZP sinterizados por 5 horas a 1550 °C. Os resultados apresentados na Tabela 1 indicaram que os grandes grãos cúbicos nos pontos A e B da Figura 1 exibiram maiores

quantidades de ítrio, isto é, 5,5% mol e 5,0% mol, respectivamente, em comparação com os grãos tetragonais menores nos pontos C e D. Em altas temperaturas de sinterização, os grãos cúbicos são enriquecidos com ítrio que é extraída dos grãos tetragonais circundantes. Como resultado, esses grãos tetragonais deficientes em ítria seriam instáveis e vulneráveis ao ataque de hidroxila. Os autores também observaram que o envelhecimento a 134 °C / 2 bar por 24 horas no ambiente de vapor promoveu microtrincas de arrancamento de grãos e superfícies. Outros trabalhos também apoiaram essas descobertas e encontraram alto conteúdo de fase monoclinica ao longo do local de dano da superfície envelhecida de Y-TZP após exposição no vapor a 134 °C por 2 h (HALLMANN et al., 2012).

Tabela 1 – Análise EDS da concentração de ítrio em regiões selecionadas, como mostrado na Fig. 1.

REGIÃO	A	B	C	D
	centro de um grão cúbico	centro de um grão cúbico	grãos tetragonais na periferia de grão cúbico	grão tetragonal longe de cúbico grão
% DE ÍTRIA	5.5% mol	5.0 mol%	2.3 mol%	3.3 mol%

Fonte: Chevalier et al. 2004

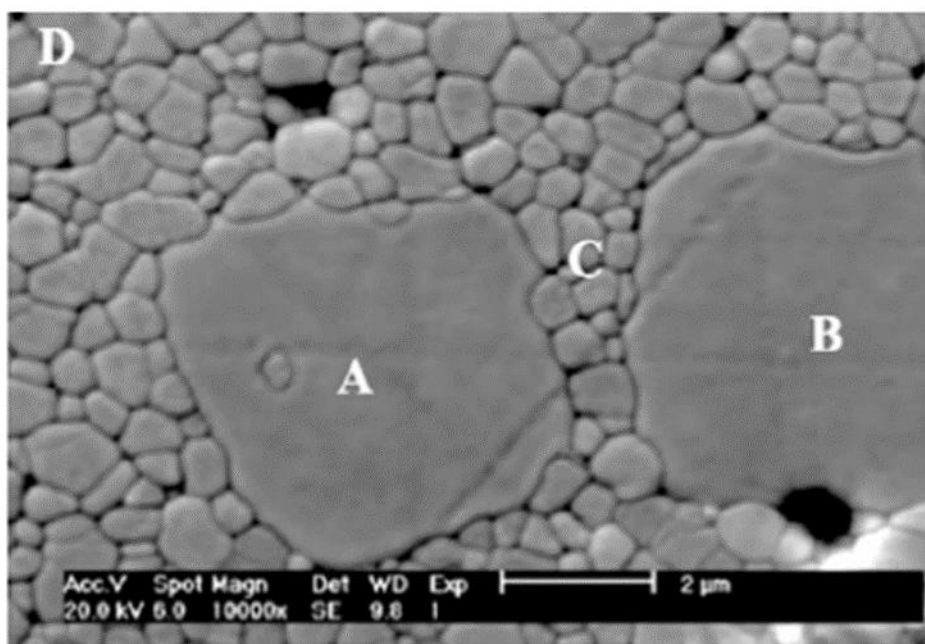


Figura 1 – Imagem MEV de uma Y-TZP a 3% de mol sinterizada a 1550 ° C por 5 horas. A concentração de ítrio nos pontos A a D é dada na Tabela 1.

Fonte: Chevalier et al. 2004

Os Y-TZPs sinterizados a temperaturas mais altas ($> 1350\text{ °C}$) também foram relatados como influenciador na cinética de transformação de fase durante o envelhecimento. Como mostrado tipicamente na Fig. 2 a alta temperatura de sinterização e o longo tempo de espera levaram a maiores taxas de transformação de fase monoclinico. Neste experimento, o tamanho de grão tetragonal aumentou de $0,4\text{ }\mu\text{m}$ para $0,9\text{ }\mu\text{m}$ quando a temperatura de sinterização aumentou de 1450 °C (2 h) para 1500 °C (5 h) (CHEVALIER et al., 2004). Da mesma forma, Zhang e colaboradores (2014), verificaram que a taxa de transformação de fase para amostras de 3Y-TZP sinterizadas a elevadas temperaturas de sinterização 1500 °C e uma combinação de temperatura elevada / tempo de isoterma longo, e. $1450\text{ °C} / 4\text{ h}$ durante o envelhecimento em vapor a $134\text{ °C} / 2\text{ bar}$ por 40 h foi rápido como ilustrado na Fig. 3. Uma curva de forma sigmoideal representando o desenvolvimento da fase monoclinica de até 80% foi observada para estas amostras.

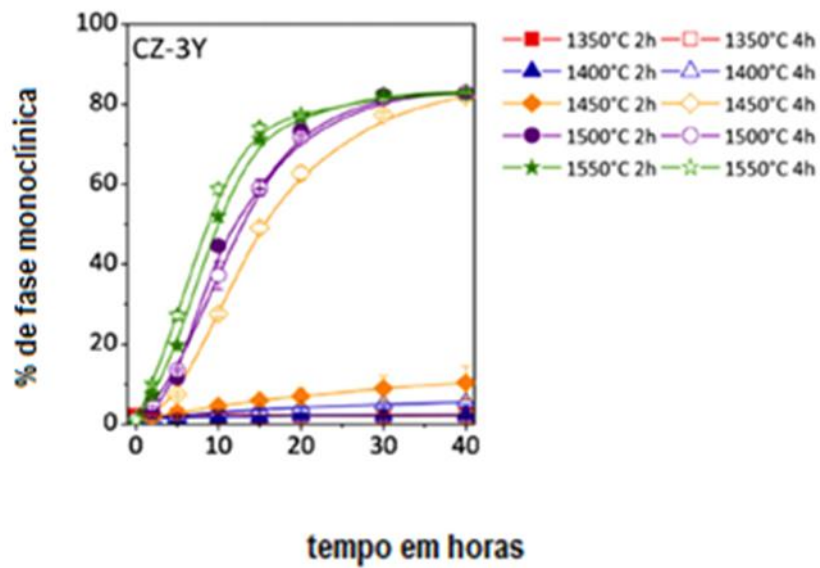


Figura 2 – Quantidade de fase monoclinica na superfície da Y-TZPs sinterizado a diferentes temperaturas e tempo de espera sujeito a envelhecimento a 134 ° C / 2 bar.

Fonte: Chevalier et al. 2004

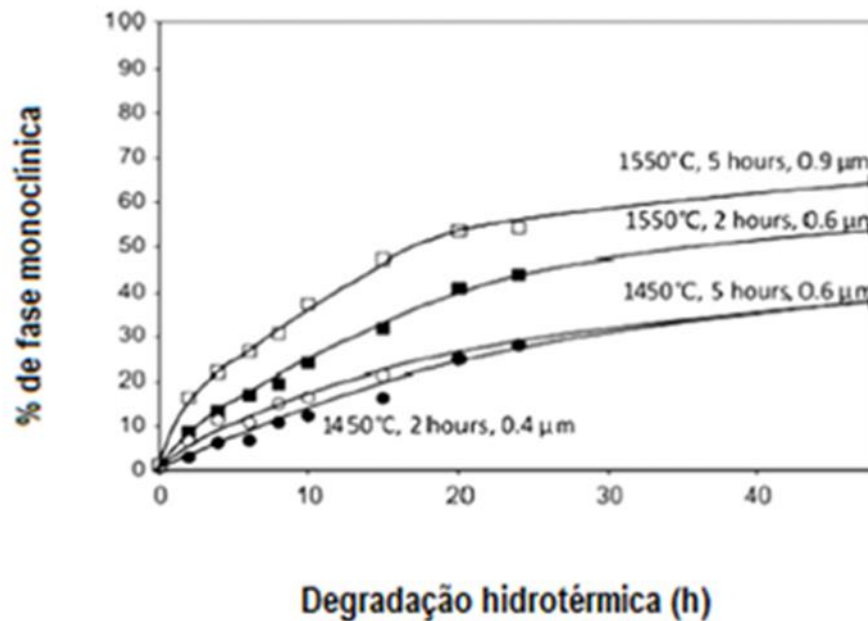


Figura 3 – Desenvolvimento da fase monoclinica para Y-TZP sinterizado a várias temperaturas e tempo de espera submetido a envelhecimento hidrotérmico a 134 ° C / 2 bar.

Fonte: Chevalier et al. 2004

Quanto maior a temperatura de sinterização maior a fase monoclinica formada (fig 3).

Hallmann et al. (2012) atribuíram as maiores taxas de transformação de fase de Y-TZPs sinterizadas a alta temperatura de 1600 ° C ao desenvolvimento de maiores

tensões de tração residual geradas na matriz de zircônia associada à formação de microestrutura de grãos com tamanho elevado. Eles passaram a explicar que os grãos tetragonais sinterizados a uma temperatura mais baixa de 1350 °C seriam mais esféricos que os grãos sinterizados a 1450 °C. Em contraste, os grãos são achatados e aumentados para o Y-TZP sinterizado a uma temperatura alta de 1600 °C. Os pesquisadores sugeriram que um Y-TZP estável poderia ser alcançado pela sinterização em temperaturas entre 1350 °C e 1450 °C. Eles descobriram que o tamanho do grão que era de 0,21 μm quando sinterizado a 1350 °C passou para 0,72 μm quando sinterizado a 1600°C.

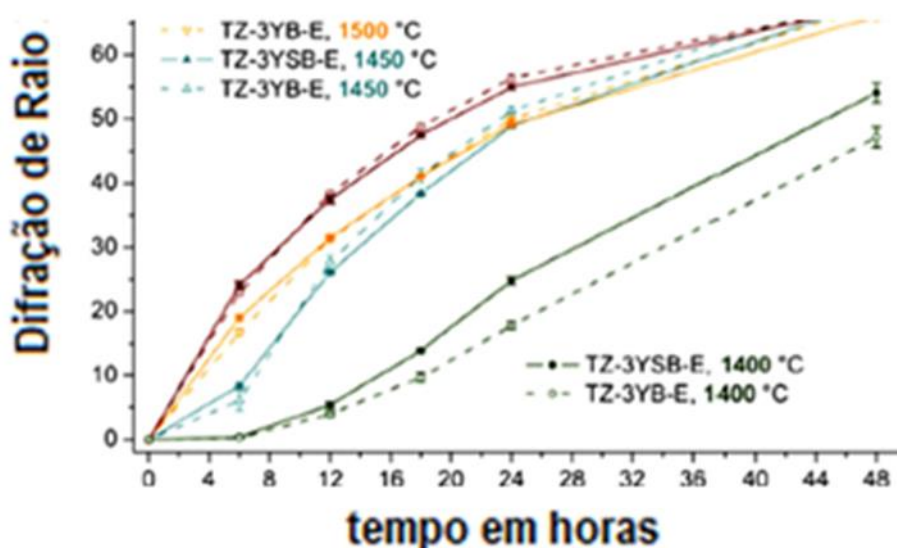


Figura 4 – Teores da fase monoclinica da zircônia após o envelhecimento em água destilada a 134 °C para Tosoh Y-TZPs (TZ-3YSB-E e TZ-3YB-E) sinterizados por 2 h em diferentes temperaturas.

Fonte: Chevalier et al. 2004

Kosmač e Kocjan (2012) estudaram o comportamento de degradação do Y-TZP fabricado pela empresa Tosoh, Japão (TZ-3YB-E e TZ-3YSB-E) após o envelhecimento em água destilada a 134 °C por 6–48 h. A Fig. 4 mostra que o teor da fase monoclinica aumenta com a elevação das temperaturas de sinterização através de qualquer ponto de partida. O envelhecimento das cerâmicas sinterizadas a 1400 °C foi diferente quando comparado às amostras sinterizadas a 1450 °C, 1500 °C e 1550 °C. Os pesquisadores acreditavam que o tamanho do grão não influencia significativamente o comportamento de degradação, porque eles notaram que os

tamanhos de grãos de Y-TZP sinterizados a 1400 °C e 1450 °C eram quase similares, cerca de 0,3 µm.

O desenvolvimento da fase monoclinica durante o envelhecimento em função das temperaturas de sinterização tem sido investigado por muitos pesquisadores e suas principais descobertas estão resumidas na Tabela 2. De um modo geral, os resultados demonstraram que a sinterização a temperaturas baixas de 1300°C e 1350 °C podem prevenir a degradação. Por exemplo, Bruni *et al.* (2015) sinterizado 3%mol Y-TZP (Saint-Gobain ZirPro, China) a diferentes temperaturas (1300, 1400, 1500) e descobriu que a sinterização a 1300°C deu um tamanho de grão de 0,35 µm e as amostras não exibiram nenhuma transformação de fase após o envelhecimento a 134 °C / 2 bar por 10 h. Da mesma forma, Wu *et al.* (2013) relataram que a sinterização de Y-TZP a 1400 °C produziu um tamanho de grão de 0,28 µm e foi mais resistente à degradação em comparação com amostras sinterizadas a altas temperaturas após envelhecimento em vapor d'água a 140 °C / 3,6 bar até 6 h. Por outro lado, há relatos indicando que pequenos tamanhos de grão de 0,28 µm e 0,30 µm não impediram a transformação da fase induzida pelo envelhecimento, como mostrado na Tabela 2.

Tabela 2 – Resumo do desenvolvimento da fase monoclinica induzida pelo envelhecimento em Y-TZPs sem pressão sob sinterização sob várias condições.

Matéria prima	Sinterização	Tamanho do grão (µm)	Condições do ensaio	% de fase "m"
Y-TZP (Saint-Gobain ZirPro)	1300 °C, 2 h	0.35	134 °C/2 bar, 10 h	0
3Y coated ZrO ₂	1350 °C, 2 h	0.13	134 °C/2 bar, 40 h	0
3Y coated ZrO ₂	1400 °C, 2 h	0.18	134 °C/2 bar, 40 h	0
3Y-TZP	1400 °C, 2 h	0.28	140 °C/3.6 bar, 6 h	3
Tosoh TZ-3YB-E	1400 °C, 2 h	0.28	134 °C, 48 h	45
Tosoh TZ-3YSB-E	1400 °C, 2 h	0.30	134 °C, 48 h	50
3Y coated ZrO ₂	1450 °C, 2 h	0.22	134 °C/2 bar, 40 h	10
Tosoh TZ-3YSB-E	1450 °C, 2 h	0.30	134 °C, 48 h	65
3Y-TZP	1450 °C, 2 h	0.30	140 °C/3.6 bar, 48 h	70
Tosoh TZ-3YB-E	1450 °C, 2 h	0.32	134 °C, 48 h	68
3Y-TZP	1450 °C, 2 h	0.33	140 °C/3.6 bar, 48 h	80
Tosoh 3Y-TZP	1450 °C, 2 h	0.40	134 °C/2 bar, 48 h	35
Tosoh TZ-3YB	1450 °C, 3 h	0.295	Steam, 72 h	80
3Y coated ZrO ₂	1450 °C, 4 h	0.25	134 °C/2 bar, 40 h	80
Tosoh TZ-3YB	1450 °C, 4 h	0.31	134 °C, 48 h	78
Tosoh 3Y-TZP	1450 °C, 5 h	0.60	134 °C/2 bar, 48 h	35
3Y-TZP	1500 °C, 2 h	0.38	140 °C/3.6 bar, 6 h	65
Tosoh TZ-3YSB-E	1500 °C, 2 h	0.44	134 °C, 48 h	63
3Y coated ZrO ₂	1550 °C, 2 h	0.40	134 °C/2 bar, 40 h	80
Tosoh TZ-3YB-E	1500 °C, 2 h	0.42	134 °C, 48 h	65
3Y-TZP	1550 °C, 2 h	0.46	140 °C/3.6 bar, 6 h	58
Tosoh 3Y-TZP	1550 °C, 2 h	0.60	134 °C/2 bar, 48 h	52
Tosoh TZ-3YB-E	1550 °C, 2 h	0.62	134 °C, 48 h	65
Tosoh TZ-3YSB-E	1550 °C, 2 h	0.62	134 °C, 48 h	65
Tosoh 3Y-TZP	1550 °C, 5 h	0.90	134 °C/2 bar, 48 h	62
3Y-TZP	1600 °C, 2 h	0.62	140 °C/3.6 bar, 6 h	55

Fonte: Chevalier 2004

Além da temperatura, o patamar de sinterização é outro fator interessante que influencia a taxa de transformação de fase e a formação da fase monoclinica durante

o envelhecimento. Zhang *et al.* (2014) mostraram que o patamar de sinterização prolongado de até 4 h a uma temperatura de sinterização de 1450 °C resultou em uma curva monoclinica de formato sigmoideal após o envelhecimento em um autoclave contendo vapor a 134 °C / 2 bar (ver Fig. 3). Essa observação está em contraste com os achados de Chevalier *et al.* 2004 que sugeriram que a sinterização a 1400 °C ou 1450 °C poderia prevenir o envelhecimento em zircônia.

Vários pesquisadores tentaram explicar o comportamento de envelhecimento do Y-TZP associando-o ao tamanho do grão tetragonal e à densidade relativa. A Tabela 3 resume o conteúdo da fase monoclinica de 3% de mol de Y-TZP com diferentes densidades relativas e tamanhos de grão.

Tabela 3 – Resumo do desenvolvimento da fase monoclinica induzida pelo envelhecimento para 3 mol% de Y-TZP com diferentes densidades relativas e tamanho de grão, conforme relatado por vários pesquisadores.

Matéria prima	Densidade relativa	Tamanho do grão (um)	Condição do ensaio	% de fase "m"
3Y-TZP Toronto, Canada	97.9	0.11	200 °C/16 bar, 6 h	11
3Y-TZP Toronto, Canada	97.8	0.21	200 °C/16 bar, 6 h	90
3Y-TZP Toronto, Canada	96.3	0.30	200 °C/16 bar, 6 h	97
3Y-TZP Toronto, Canada	96.7	0.38	200 °C/16 bar, 6 h	97
3Y-TZP Toronto, Canada	92.1	0.48	200 °C/16 bar, 6 h	97
3Y coated ZrO ₂	89.5	0.13	134 °C/2 bar, 40 h	0
3Y coated ZrO ₂	98.5	0.18	134 °C/2 bar, 40 h	0
3Y coated ZrO ₂	99.5	0.22	134 °C/2 bar, 40 h	10
3Y coated ZrO ₂	99.5	0.21	134 °C/2 bar, 40 h	10
3Y-TZP	97.8	0.33	140 °C/3.6 bar, 48 h	80
3Y-TZP Kyoritsu, Japan	99	0.40	180 °C/10 bar, 200 h	2.8
3Y-TZP Tosoh, Japan	99	0.47	180 °C/10 bar, 60 h	88
3Y-TZP Tosoh	98	0.30	140 °C/2 bar, 20 h	35
3Y-TZP Tosoh	99.7	0.31	134 °C, 48 h	78
Tosoh 3YSB-C Europe	99.8	0.52	140 °C/4 bar, 168 h	73.6

Fonte: Chevalier *et al.* (2004).

Eichler *et al.* (2007) relataram que existe um tamanho de grão crítico de 0,11 µm, pelo qual abaixo deste limite a transformação de fase não ocorrerá, existiu para Y-TZP quando exposta no vapor a 200 °C / 16 bar por 6 h. A densidade relativa da amostra foi de 97,9%. Zhang e colaboradores (2014) mostraram que um tamanho de grão tão pequeno só poderia ser obtido com baixas temperaturas de sinterização. Y-TZP com um tamanho de grão de 0,13 µm poderiam suprimir o envelhecimento a 134 °C / 2 bar por períodos de até 40 h, mas a amostra não teria atingido alta densidade quando sinterizada sem pressão a baixas temperaturas abaixo de 1350 °C. A maioria dos pesquisadores descobriu que a degradação hidrotérmica poderia ser suprimida pela obtenção de uma alta densidade relativa de mais de 97% e com um tamanho de grão inferior a 0,2 µm.

Em outro estudo, Palmeira *et al.* (2016) verificaram que nanopartículas de 3Y-TZP poderiam atingir alta densificação de 97% com granulometria de 0,2 μm quando sinterizadas a 1350 $^{\circ}\text{C}$. Para pós de tamanho micrón, uma densificação semelhante só poderia ser alcançada quando a sinterização é realizada a 1530 $^{\circ}\text{C}$, mas à custa de ter um tamanho de grão maior, ou seja, 0,4 μm , como mostrado na Fig. 5. O comportamento de degradação do Y-TZP, no entanto, não foi relatado pelos autores. Paul *et al.* (2011) relataram observação semelhante e mostraram que o pó de Y-TZP inicial de tamanho nano poderia suprimir a degradação sem o conteúdo de fase monoclinica detectado após exposição no vapor a 245 $^{\circ}\text{C}$ / 4 bar por 168 h. No entanto, zircônia de tamanho submicrónico experimentou degradação a baixa temperatura e registrou um conteúdo de fase monoclinica de 73,6% após o envelhecimento em vapor a 140 $^{\circ}\text{C}$ / 4 bar por 168 h.

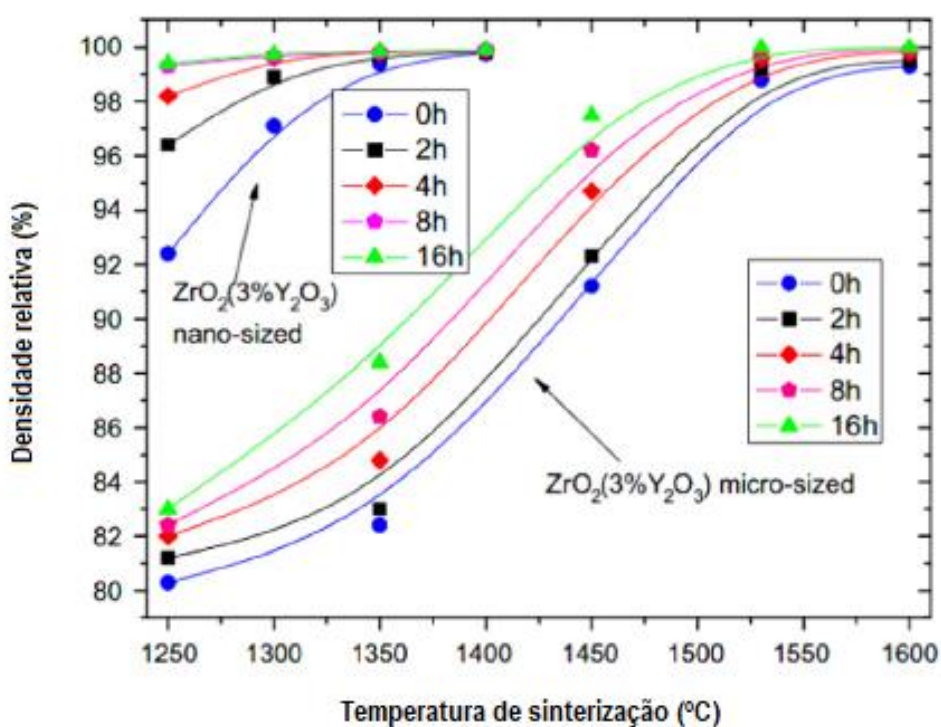


Figura 5 – Densidade relativa de Y-TZPs de tamanho nanométrico e micronível após sinterização em diferentes temperaturas de sinterização e tempos de espera.

Fonte: Chevalier et al. 2004

2.3.2 Efeito das técnicas de sinterização na degradação

Sinterização em dois estágios:

De acordo com Chen e Wang (2000) a sinterização em dois estágios é uma técnica onde a amostra é sinterizada em primeiro lugar a uma temperatura alta T1 para atingir uma densidade intermediária, seguida por resfriamento a uma temperatura mais baixa T2 e mantida nessa temperatura por período específico até que a densificação completa é alcançada. Para a sinterização em dois passos, a densidade intermediária deve estar acima de 70 a 75% da densidade teórica antes de prosseguir para T2. Esses pesquisadores mostraram que a densificação prosseguiu sem o crescimento de grãos durante o segundo passo da sinterização. Mazaheri *et al.* (2008) realizaram vários ciclos de sinterização em 3% mol de Y-TZP e descobriram que o efeito da sinterização em dois passos seria diminuído se as temperaturas selecionadas de T1 e T2 estivessem muito próximas uma da outra, por exemplo 1300 °C e 1250 °C, respectivamente. Os pesquisadores argumentaram que a densidade intermediária ótima deveria ser pelo menos 83% do valor teórico para que a densificação prosseguisse sem o crescimento de grãos.

Em um estudo anterior (SIVAKUMAR *et al.*, 2011) para determinar o comportamento de degradação em vapor superaquecido a 180 °C / 10 bar, dois perfis de sinterização foram selecionados para 3%mol de Y-TZP. Neste experimento, a temperatura T1 foi ajustada em 1400 °C e T2 em 1150 °C ou 1250°C e manteve-se por 1 min e 2 h, respectivamente.

Após o envelhecimento hidrotérmico por 50 h, as amostras sinterizadas em dois passos efetivamente impediram a transformação de fase. Para a sinterização à temperatura mais elevada T2, isto é, 1250 °C, o módulo de Young aumentou para 201 GPa juntamente com o aumento da densidade. Esse achado também foi apoiado pelo trabalho de Sutharsini *et al.* (2014), que revelaram que tamanho de grão menor de 0,29 µm produzido por sinterização em dois passos poderia suprimir a degradação a baixa temperatura em vapor superaquecido a 180°C / 10 bar por um período de até 24 h com conteúdo de fase monocínica mínimo detectado, ou seja, 0,3%. O perfil de sinterização utilizado por eles foi T1 a 1500 °C e T2 a 1200 °C, mantidos por 1 min e 3 h, respectivamente. Os pesquisadores também relataram que a dureza Vickers (12–14 GPa) não foi significativamente afetada pelo tempo de retenção da sinterização e temperaturas de sinterização da sinterização em dois passos (SIVAKUMAR *et al.*, 2011; SUTHARSINI *et al.*, 2014). Mais recentemente, Wei e Gremillard (2018) modificaram o método da sinterização em dois passos adicionando tratamento térmico

pós-sinterização em cerâmicas 3Y-TZP. Eles também descobriram que um pequeno tamanho de grão de 0,29 μm poderia atrasar a formação de monoclinicos induzida pelo envelhecimento quando comparada com as amostras sinterizadas convencionais, que tinham um tamanho de grão de 0,41 μm .

2.4 Mecanismo de degradação

É crucial manter uma concentração suficiente de vacâncias de oxigênio para estabilizar a estrutura tetragonal; a redução excessiva da concentração de vacância de oxigênio provoca a transformação tetragonal em monoclinica. Moléculas de água podem ser incorporadas na rede de ZrO_2 preenchendo as vacâncias de oxigênio, o que leva à formação de defeitos de prótons. Evidências experimentais e teóricas sustentam essa reação de defeito entre as vacâncias de oxigênio e as moléculas de água. É um mecanismo de degradação baseado nesta reação defeituosa explica satisfatoriamente todas as observações fenomenológicas. A taxa de difusão das vacâncias de oxigênio a baixas temperaturas não é alta o suficiente para causar a profundidade de degradação observada; Portanto, a difusão relativamente rápida de defeitos de prótons provavelmente controla o processo de degradação (GUO, 2004).

Embora os trabalhos sobre a degradação a baixa temperatura não estejam totalmente de acordo uns com os outros, as seguintes características da degradação têm sido geralmente aceitas:

(1) A transformação tetragonal para monoclinica procede da superfície para o interior. O processo de difusão controla a transformação como indicado na Figura 7. A expansão de volume que acompanha a transformação de fase trinca as amostras de ZrO_2 e o trincamento é intergranular (ver, por exemplo, Figura 6c) (GUO, 2004).

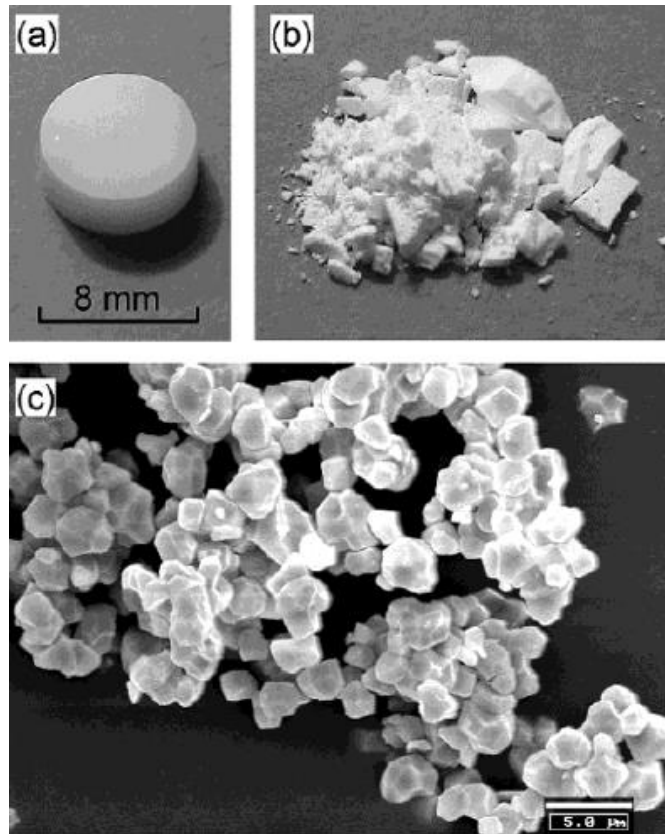


Figura 6 – Amostra cerâmica de ZrO_2 dopado com 3 mol% de Y_2O_3 em diferentes estágios: (a) como sinterizado, (b) após recozimento em vapor de água de 26 mbar a $250^\circ C$ por 30 dias, e (c) micrografia eletrônica de varredura de fragmentos fraturados.

Fonte: Guo (2004).

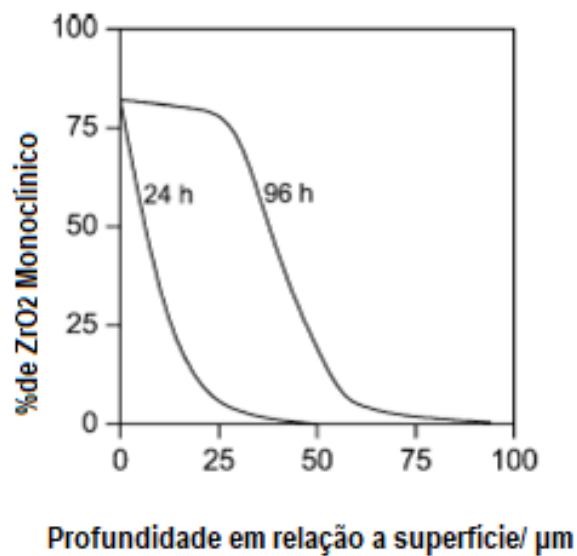


Figura 7 – Perfil da profundidade de transformação em ZrO_2 dopado com Y_2O_3 a 2 mol% após recozimento a $300^\circ C$ ao ar durante 24 e 96 h, respectivamente.

Fonte: Guo 2004.

(2) A degradação ocorre a temperaturas relativamente baixas e em temperaturas em torno de 250°C a degradação é mais pronunciada (GUO, 2004).

(3) De todos os principais constituintes do ar, apenas o vapor d'água provoca a transformação tetragonal em monoclinica. A taxa de degradação aumenta com o aumento da pressão de vapor de água e a degradação torna-se muito mais severa na presença de água. A adição ácida ou básica em solução aquosa não tem influência perceptível na formação do ZrO₂ monoclinico (GUO, 2004).

(4) A degradação é mais acentuada no caso de menor conteúdo dopante (ver, por exemplo, Figura 8) (GUO, 2004).

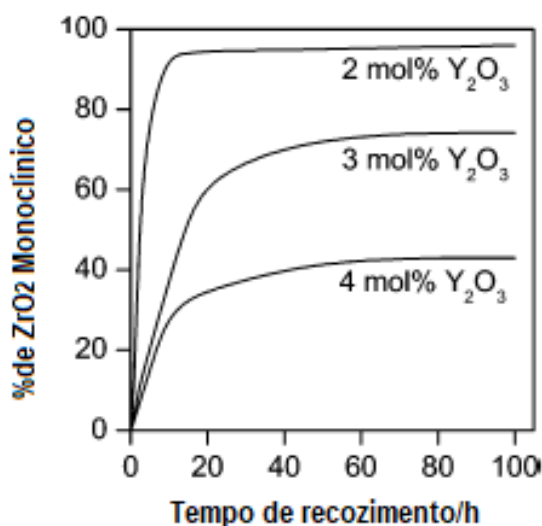


Figura 8 – Dependência do tempo da porcentagem de ZrO₂ monoclinica nas camadas superficiais de 2, 3 e 4 %mol de amostras de ZrO₂ dopado com Y₂O₃, enquanto recozido a 200 ° C em vapor de água de 15,4 bar.

Fonte: Sato e Shimada (1985).

(5) Diminuir o tamanho dos grãos retarda a degradação. Quando o tamanho do grão tetragonal está abaixo de um valor crítico, a degradação é significativamente retardada. O tamanho crítico do grão é dependente do nível de dopante; por exemplo, o tamanho crítico do grão aumenta de 0,2 a 0,6 μm se a concentração de Y₂O₃ aumentar de 2 para 5%mol (Figura 9) (GUO, 2004).

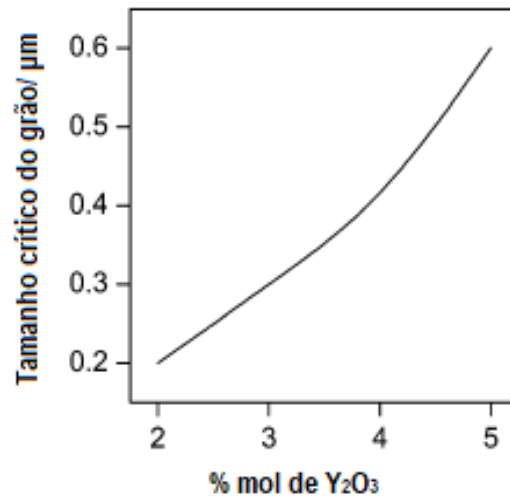


Figura 9 – Tamanho crítico do grão tetragonal em função do teor de Y₂O₃. As amostras com um tamanho médio de grão abaixo do tamanho crítico do grão não apresentaram nenhum sinal de degradação após o recozimento a 300 ° C no ar por 1000 h.

Fonte: Guo (2004).

(6) A quantidade de fase monoclinica aumenta com o tempo de emparelhamento e atinge a saturação após um tempo suficientemente longo, figura 10 (GUO, 2004).

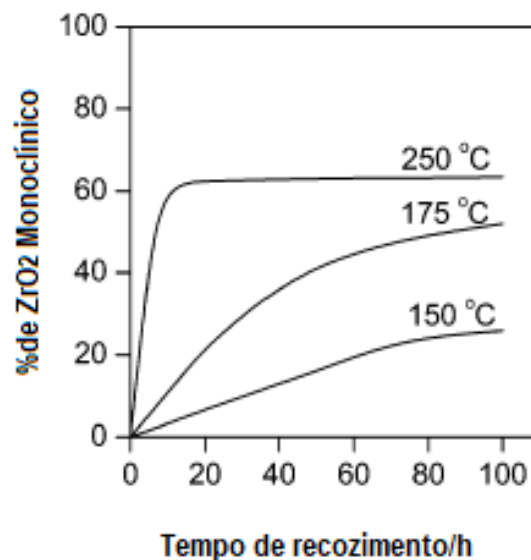


Figura 10 – Dependência temporal da porcentagem de ZrO₂ monoclinico nas camadas superficiais de amostras de ZrO₂ dopadas com Y₂O₃ a 3 mol% enquanto recozidas ao ar a 150, 175 e 250 ° C, respectivamente.

Fonte: Sato e Shimada (1985).

(7) Sob certas circunstâncias, as propriedades degradadas podem ser recuperadas por recozimento a altas temperaturas em vácuo ou em atmosfera seca,

e o recozimento retransforma a fase monoclinica de volta à fase tetragonal desde que a temperatura seja superior a 1170°C. Um mecanismo viável deve ser capaz de explicar os efeitos do teor de dopante e tamanho de grão e os fenômenos de saturação e re-transformação de fase monoclinica.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

O fluxograma representado na figura 11 apresenta as principais atividades desenvolvidas neste trabalho.

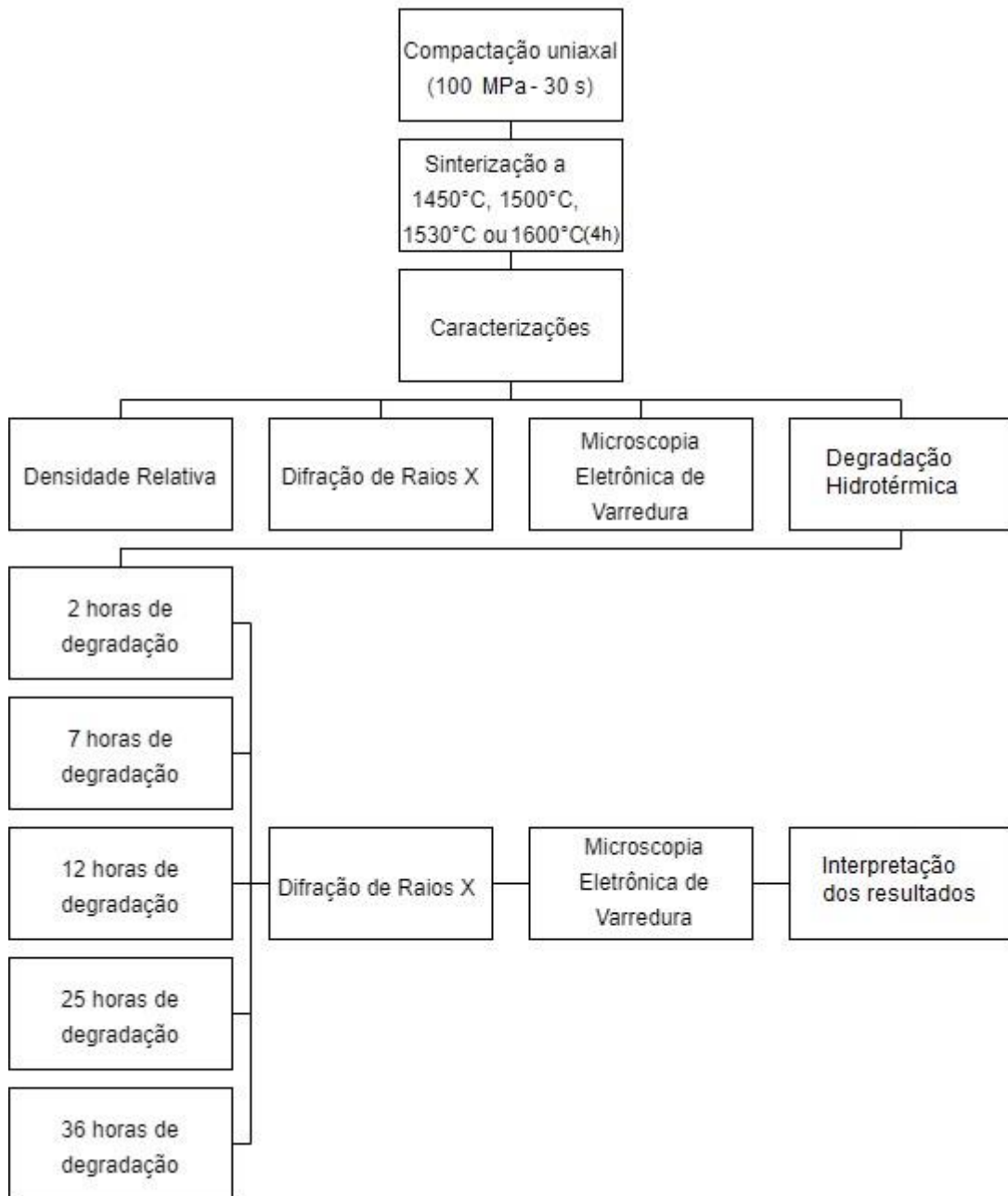


Figura 11 – Fluxograma das atividades realizadas neste trabalho.

Fonte: A autora.

3.1 Preparação das amostras

Nesta pesquisa foi utilizado um pó comercial de óxido de zircônio (ZrO_2), estabilizado com 3% mol de óxido de ítrio (Y_2O_3), designado TZ3YSB-E da empresa TOSOH Corp. (Japão).

As principais características físicas e microestruturais do material estão incluídas na Tabela 4. As amostras, foram compactadas por prensagem uniaxial, utilizando pressão de 100 MPa, por 60 s. Quatro amostras de aproximadamente $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$, foram confeccionadas, sendo em seguida sinterizadas.

Tabela 4 – Resumo das características da matéria-prima utilizada nesse estudo (dados do fabricante).

ZrO ₂ (3% mol Y ₂ O ₃)		Produzido por: Tosoh Corp. Japan	
Y ₂ O ₃ (peso%)	5.2	Tamanho da partícula (nm)	90
Al ₂ O ₃ (peso%)	0.25	Tamanho de cristalita (nm)	38
SiO ₂ (peso%)	<0.02	Binder (peso %)	3.0
Fe ₂ O ₃ (peso%)	<0.01	Área da superfície (m ² /g)	7.0
ZrO ₂ (peso%)	Saldo	Densidade (g/cm ³)	6.05

Fonte: Tosoh Corp. Japan.

Os corpos de prova foram sinterizados em forno MAITEC F1650, aplicando-se temperaturas de 1450°C, 1500 °C, 1530°C ou 1600°C, com um tempo de permanência de 240min (4h), repetido em todas as condições utilizadas nesse trabalho. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de 5°C/min respectivamente.

Após a sinterização, as amostras foram lixadas, polidas e retornadas ao tratamento térmico a 1200 ° C por 30 min. visando maximizar a quantidade de fase tetragonal (SIMBA et al 2016). Nesta etapa, foi adotada uma taxa de resfriamento de 2 ° C /min.

3.2 Caracterização das microestuturas

3.2.1 Densidade relativa

A densidade aparente das amostras de Y-TZP sinterizadas foi determinada pelo método de imersão, usando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa foi então

calculada a partir da relação entre densidade aparente e densidade específica do material ($6,05 \text{ g / cm}^3$).

3.2.2 Difração de Raio-X

As fases presentes nas matérias-primas sinterizadas foram identificadas por Difração de Raios-X, utilizando difratômetro marca Panalytical® modelo Empyrean (fig. 12), disponibilizado pela USP-EEL.



Figura 12 – Difratômetro marca Panalytical® modelo Empyrean

Fonte: Colaboração USP - EEL

Os parâmetros de análise utilizados foram: radiação Cu-K α com varredura entre 20° e 80° , com passo de $0,05^\circ$ e velocidade de 3s/ponto de contagem. Os planos cristalinos foram identificados utilizando o software X'pert Highscore, a partir de comparação com microfichas do arquivo JCPDS. A quantidade da fração de fase monoclinica (X_M) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos principais da fase monoclinica ($\bar{1}11$)_M e (111)_M e, ainda, do pico principal da fase tetragonal (101)_T, Equação (1) (TORAYA; YOSHIMURA; SOMIYA, 1984) Garvie et al 1972. A partir da utilização dos valores obtidos na equação (1) foi possível determinar a fração volumétrica de cada fase, utilizando a Equação (2).

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (1)$$

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

Em que: $(\bar{1}11)_M 2\theta = 28,0^\circ$; $(111)_M 2\theta = 31,2^\circ$; $(101)_T 2\theta = 30,0^\circ$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos $(\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$, no plano tetragonal $(101)_T$ (figuras 13 e 14).

3.2.3 Microscopia Eletrônica de Varredura

As superfícies das amostras foram recobertas com fina camada de ouro, através do metalizador Emitech K550X e observadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando microscópio EVO MA 10, Carl ZEISS, do laboratório multiusuário de microscopia eletrônica da EEIMVR-UFF. As amostras foram lixadas, polidas e em seguida atacadas termicamente para revelação microestrutural, a 1400°C com taxa de aquecimento de 15°C por min.

Depois da obtenção das imagens, uma quantidade de grãos da ordem de 300-500 grãos por condição de sinterização foi testada utilizando o Software Livre analisador de imagens, IMAGE J. Com isso os tamanhos médios de grão e seus respectivos desvios-padrão foram determinados.

3.3 Degradação hidrotérmica

Testes de degradação hidrotérmica, utilizando água deionizada, foram realizados por ciclagem sob pressão de 2 bar em autoclave, Cristofoli Vitale Class 12 litros (figuras 13 e 14), a $134^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$, por tempos acumulados de 16 min. Em intervalos de tempo de 2h, 7h, 12h, 24h e 36h. As amostras foram extraídas da autoclave, e suas superfícies foram submetidas a difração de raios X bem como os resultados foram submetidos a refinamento de Rietveld. Embora a taxa de degradação dependa das características microestruturais de cada material, uma hora de exposição nessas condições equivale à exposição em temperatura corporal por 3 a 4 anos (DEVILLE, 2005; ROY et al 2007).

Após o último ciclo de degradação, com exposição de 36 horas, as superfícies degradadas nas amostras foram revestidas com ouro para observação no MEV, modelo ZEISS EVO-10. Para analisar a profundidade da camada degradada no MEV, algumas amostras degradadas por 36 h foram cuidadosamente cortadas em suas seções transversais e suas superfícies foram levemente esmeriladas com areias de SiC e polidas com suspensão de diamante de 1 μm para posterior revestimento dourado. Para determinar a profundidade da camada transformada de ZrO_2 tetragonal a ZrO_2 monoclinico em amostras degradadas por 36 h, foram consideradas dez medições por amostra pertencentes à linha de base construída pela análise na zona afetada.



Figura 13 – a) Parte externa Autoclave Cristofoli Vitale Class 12 litros b) Parte interna Cristofoli Vitale Class 12 litros

Fonte: A autora



Figura 14 – Amostras inseridas na bandeja da autoclave.

Fonte: A autora

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

A Figura 15 apresenta os resultados de densidade relativa dos materiais sinterizados em função da temperatura de sinterização empregada. É possível observar um crescente aumento da densidade relativa do material associado ao aumento da temperatura utilizada na sinterização. Nota-se que, nas amostras sinterizadas a 1450°C-4h e 1500°C-4h, a densidade relativa é da ordem de 98.2% e 98.6% respectivamente, e que em temperaturas superiores (1530°C-4h e 1600°C-4h), a densificação alcança valores superiores a 99%. Em todos os casos, durante os ensaios de Arquimedes, porosidade aberta não foi observada por microscopia óptica. Os resultados demonstram que o patamar de isoterma utilizado na sinterização (4h), permitiu eficientemente, a ativação dos mecanismos de sinterização no estado sólido e consequente eliminação quase total dos poros presentes nos materiais (GERMAN, 1996).

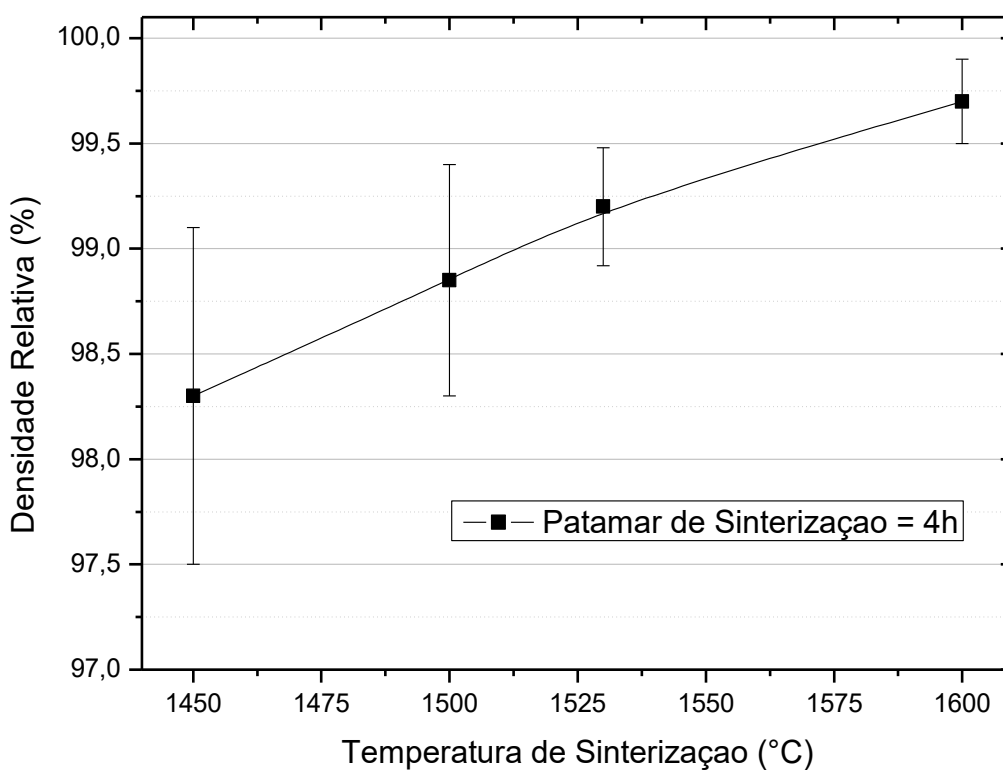


Figura 15 – Densidade relativa das amostras Y-TZP, em função dos parâmetros de sinterização.

Fonte: A autora

A Figura 16 (a) apresenta os resultados de análises de difração de raios X realizadas nas amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização. São apresentados, os difratogramas das condições de sinterização a 1450°C-4h, 1500°C-4h, 1530°C-4h e 1600°C-4h. A Figura 16 (b) destaca a região onde se encontram os planos cristalinos utilizados na quantificação de fases utilizando as equações (1) e (2).

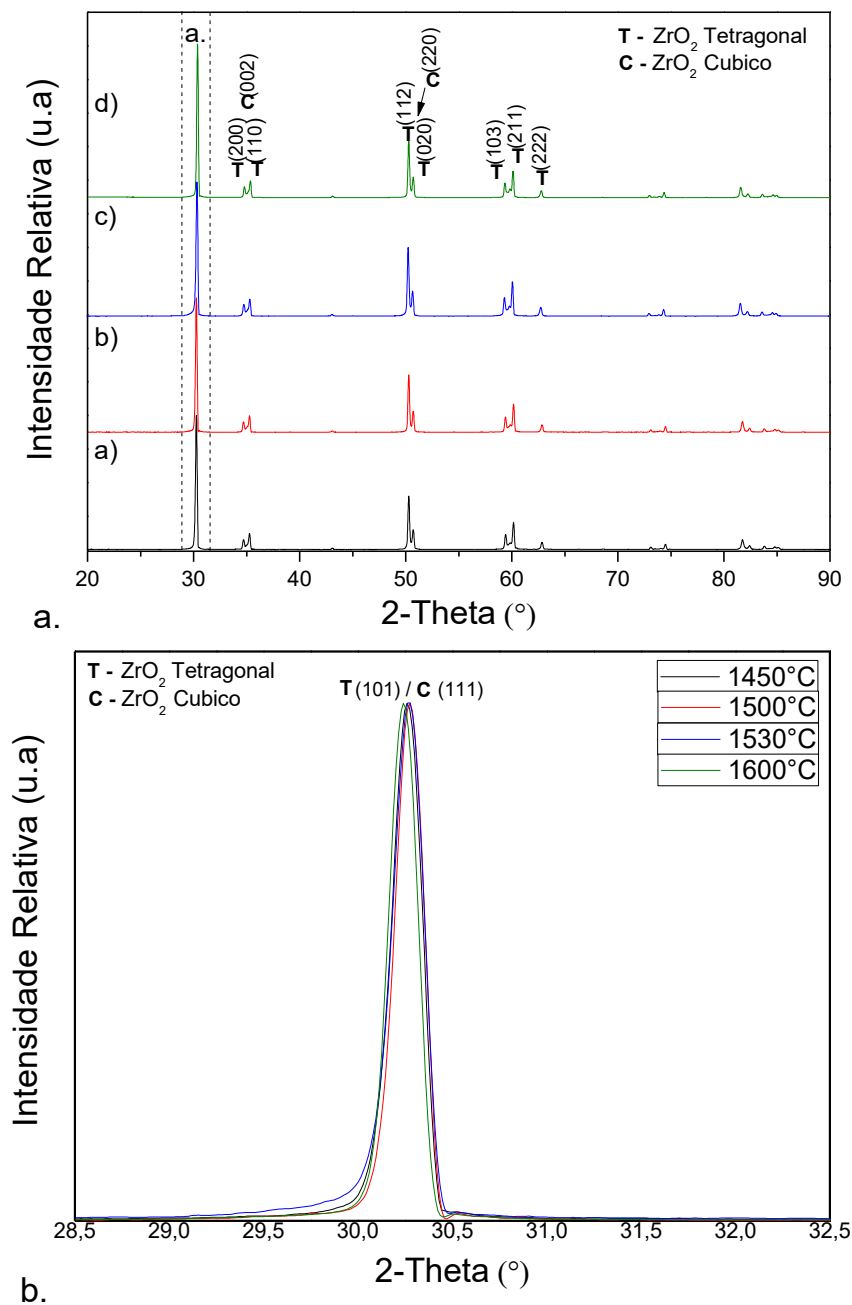


Figura 16 – a) Difratogramas de raios X das amostras após sinterização a 1450°C-4h, 1500°C-4h, 1530°C-4h ou 1600°C-4h. b) Destaque na região de 2θ entre 28,5° e 32,5°.

Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Figura 16 indicam a presença majoritária da fase ZrO_2 tetragonal, sem traços de fase ZrO_2 monoclinica, revelando que após a sinterização e subsequente tratamento térmico a $1200\text{ }^\circ\text{C}$ -15 min, houve total estabilização da zircônia. A estrutura tetragonal apresenta grande semelhança cristalográfica com a fase ZrO_2 cúbica, fazendo com que os picos cristalinos de seu espectro, possuam grande semelhança com as posições (2Θ) dos seus planos cristalinos difratados de ambos, dificultando a quantificação de cada uma dessas fases. Uma alternativa possível dessa estratificação é a análise do diagrama de fases do sistema binário ZrO_2 - Y_2O_3 e consequente uso da regra da alavanca. A Figura 17 apresenta o diagrama ZrO_2 - Y_2O_3 e os percentuais T:C (tetragonal:cúbico) calculados pela regra da alavanca. Os valores aproximados de fase cúbica em amostras sinterizadas entre 1450°C e 1600°C são da ordem de 25 a 35%, respectivamente, do total de grãos de zircônia presentes no material.

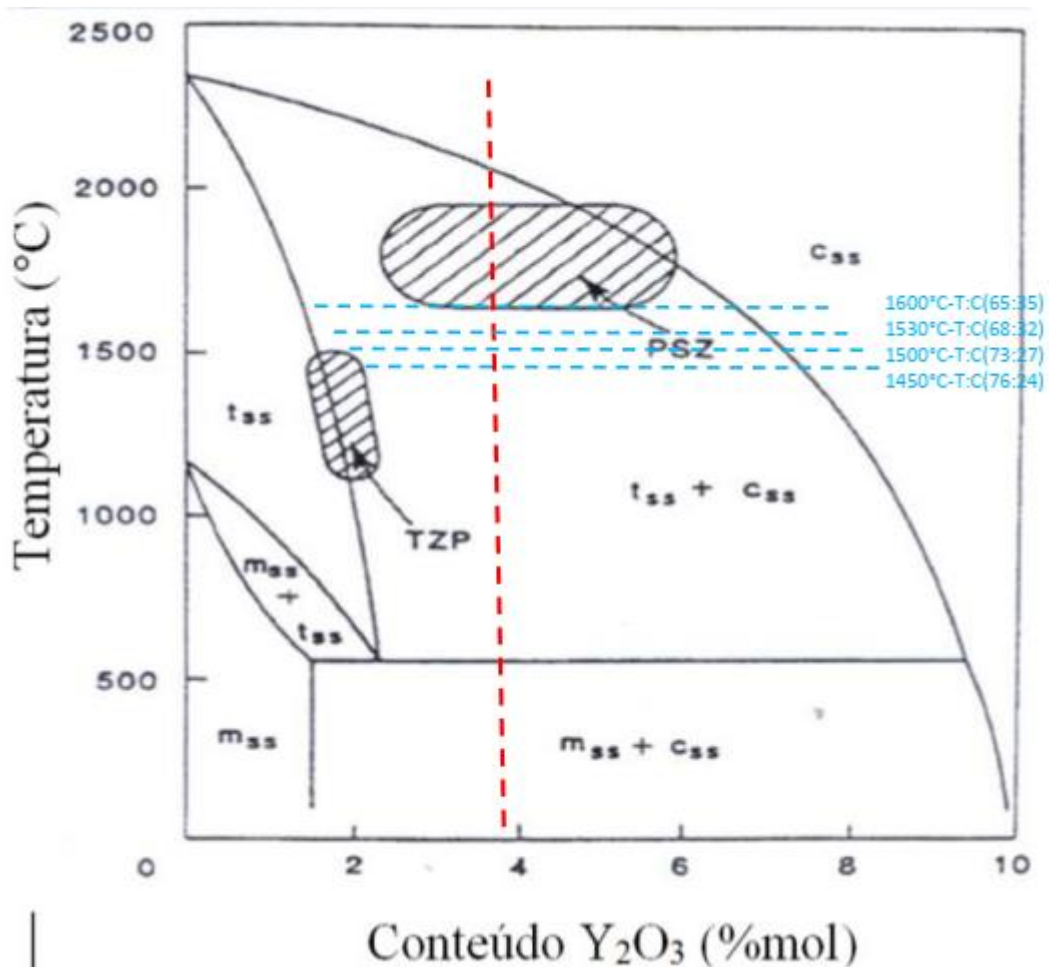


Figura 17 – Diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .

Fonte: A autora

As Figuras 18, 19 e 20 apresentam resultados das análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), nas amostras sinterizadas em condições diferentes de sinterização e o efeito da temperatura no tamanho médio de grãos. Um crescente aumento do tamanho de grão pôde ser observado, em função da elevação da temperatura de sinterização utilizada. Nota-se que, a 1450°C, o tamanho médio de grão é de 0,33 μm , enquanto a 1600°C os tamanhos de grão são da ordem de 1,53 μm , indicando aumento próximo a 5x em função do aumento da temperatura, fixando-se 4h de patamar de sinterização.

Nas Figuras 18 e 19 evidenciamos nas micrografias (MEV) tamanho médio dos grãos de $0,35 \pm 0,04 \mu\text{m}$, $0,86 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $1,05 \pm 0,07 \mu\text{m}$ ou $1,53 \pm 0,07 \mu\text{m}$, para amostras sinterizadas a 1450°C, 1500°C, 1530°C ou 1600°C respectivamente.

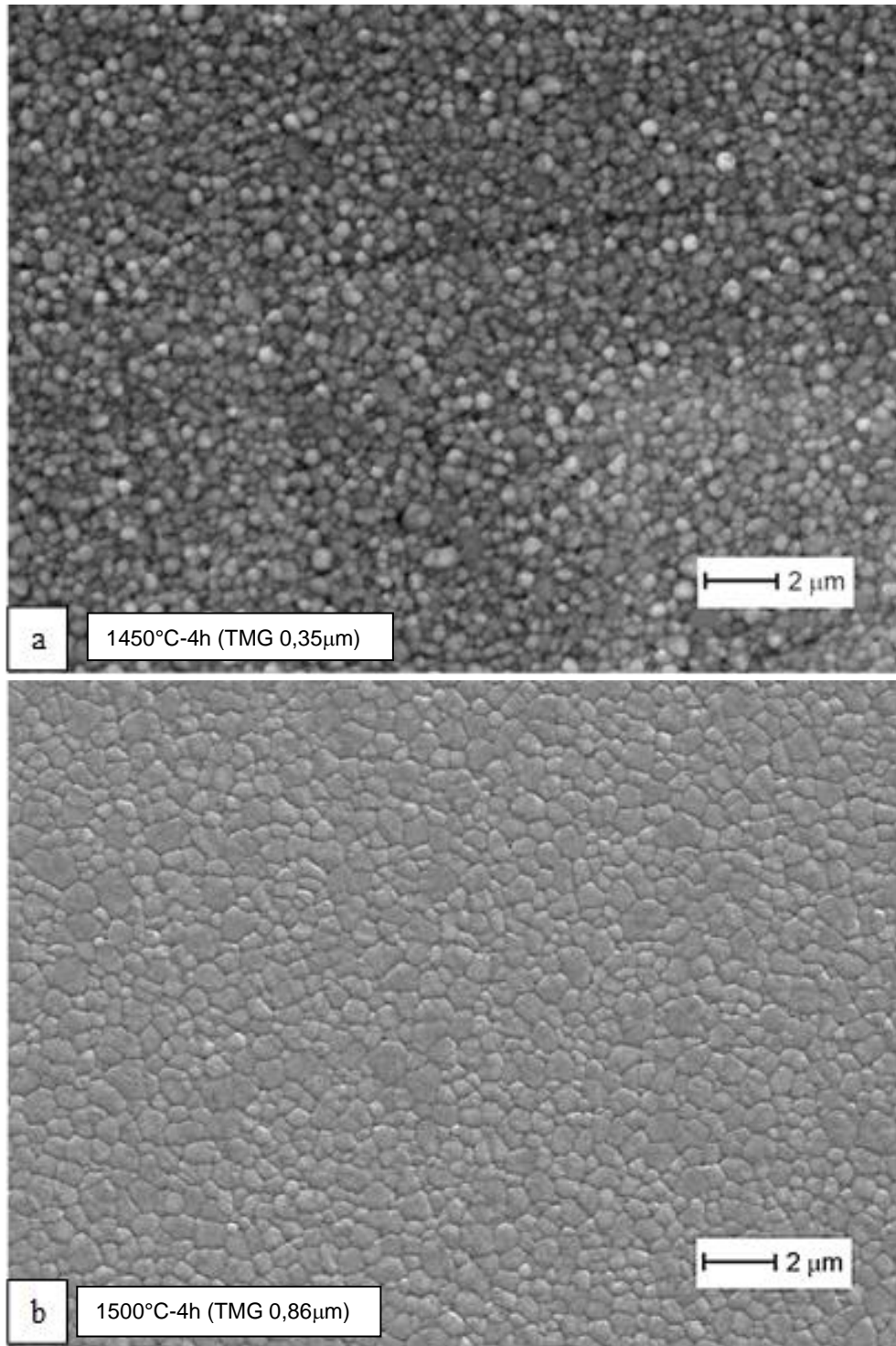


Figura 18 – Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) sinterizadas em diferentes condições: a) 1450°C-4h, b) 1500°C-4h.

Fonte: A autora.

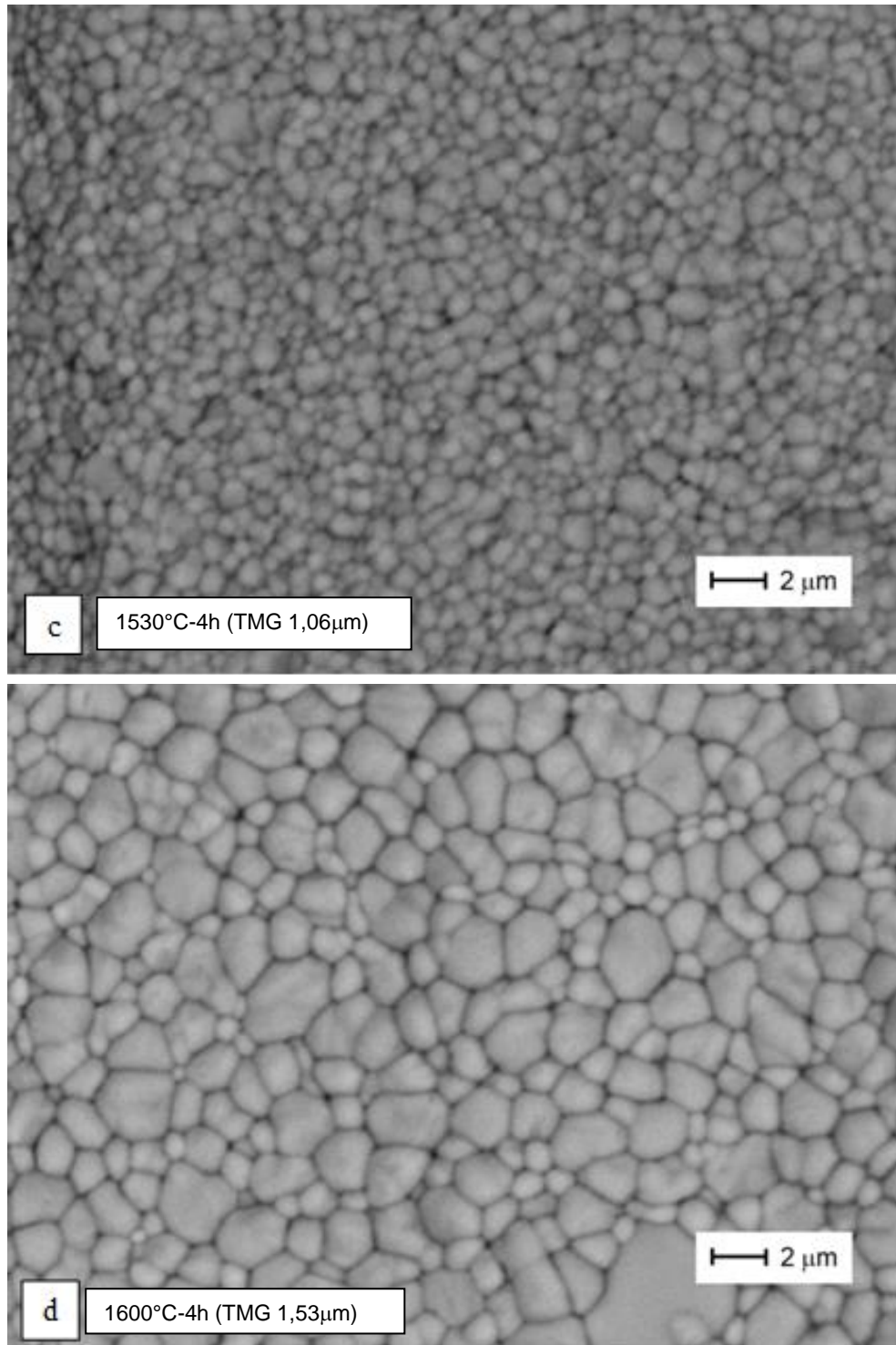


Figura 19 – Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de ZrO₂(3%Y₂O₃) sinterizadas em diferentes condições: c) 1530°C-4h, d) 1600°C-4h.

Fonte: A autora.

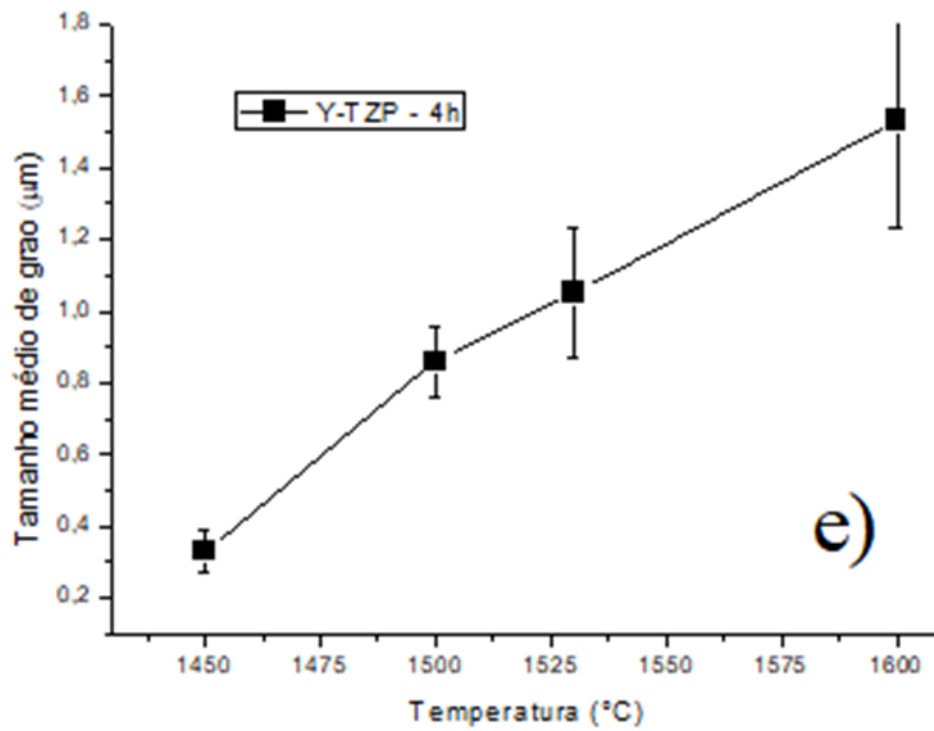


Figura 20 – (e) Tamanho médio dos grãos em função da Temp. de sinterização.

Fonte: A autora

A Figura 21 apresenta uma correlação entre o tamanho médio dos grãos de ZrO_2 e a porosidade residual em função das temperaturas de sinterização utilizadas nesse estudo.

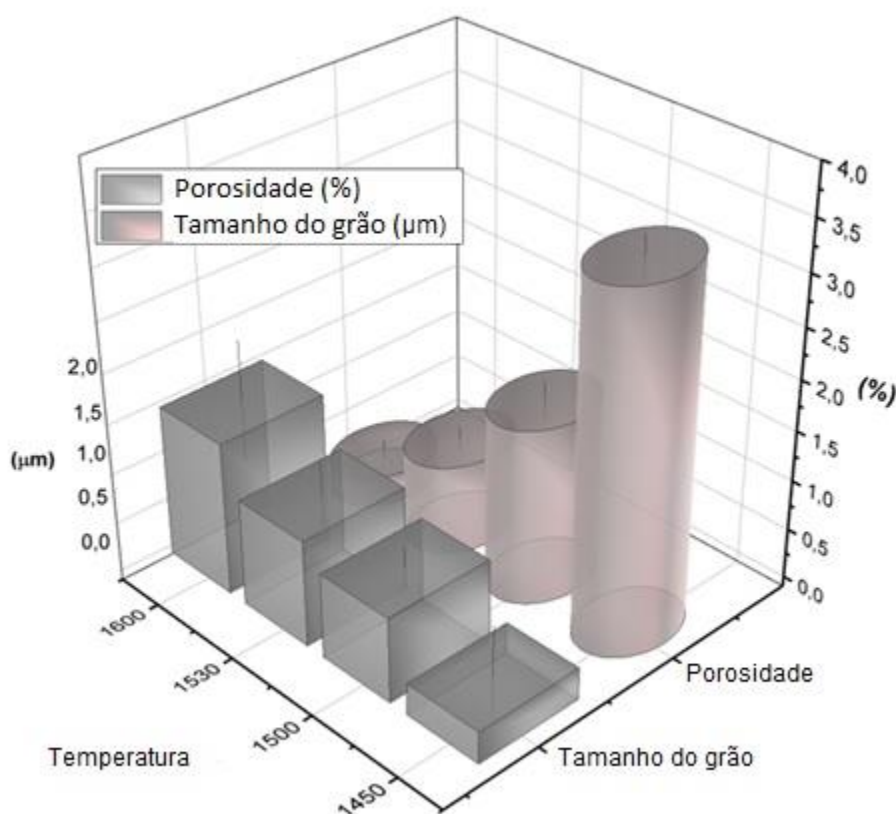


Figura 21 – Tamanho médio dos grãos e porosidade.

Fonte: A autora.

4.1 Degradação hidrotérmica

As Figuras 22,23 e 24 apresentam os resultados de difração de raios-X das amostras de Y-TZP sinterizadas em diferentes temperaturas, e degradadas em diferentes tempos de exposição em autoclave. Em consequência as Figuras 25 e 26 apresentam os resultados da quantificação de fase monoclinica em função do tempo acumulado de degradação a 134°C-2bar.

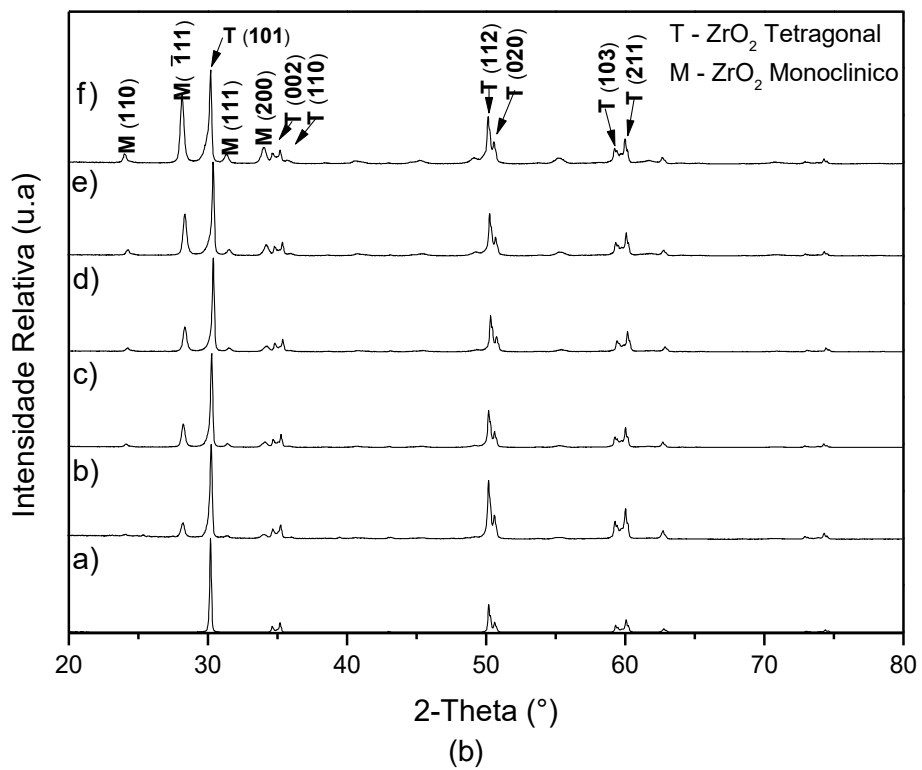
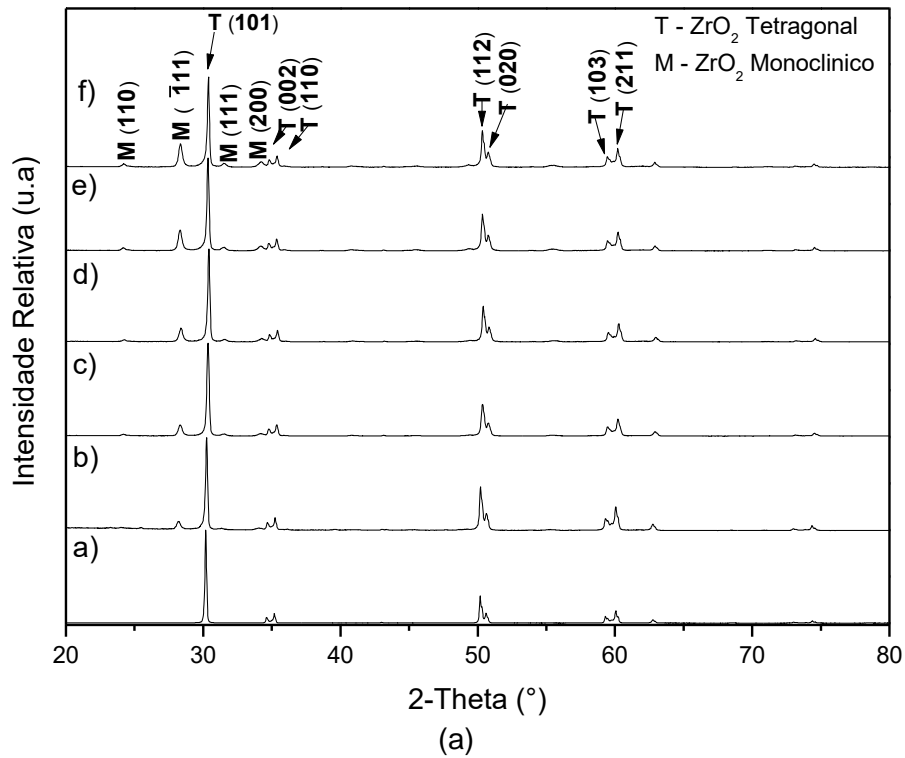


Figura 22 – Difractogramas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): a) 1450°C-4h, b) 1500°C-4h.

Fonte: A autora.

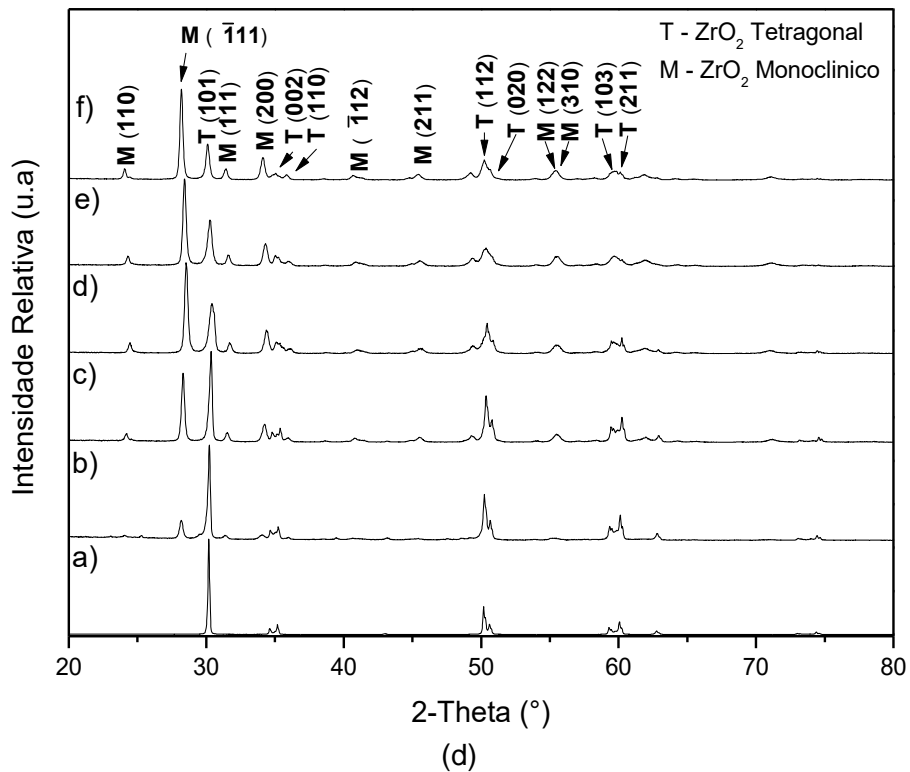
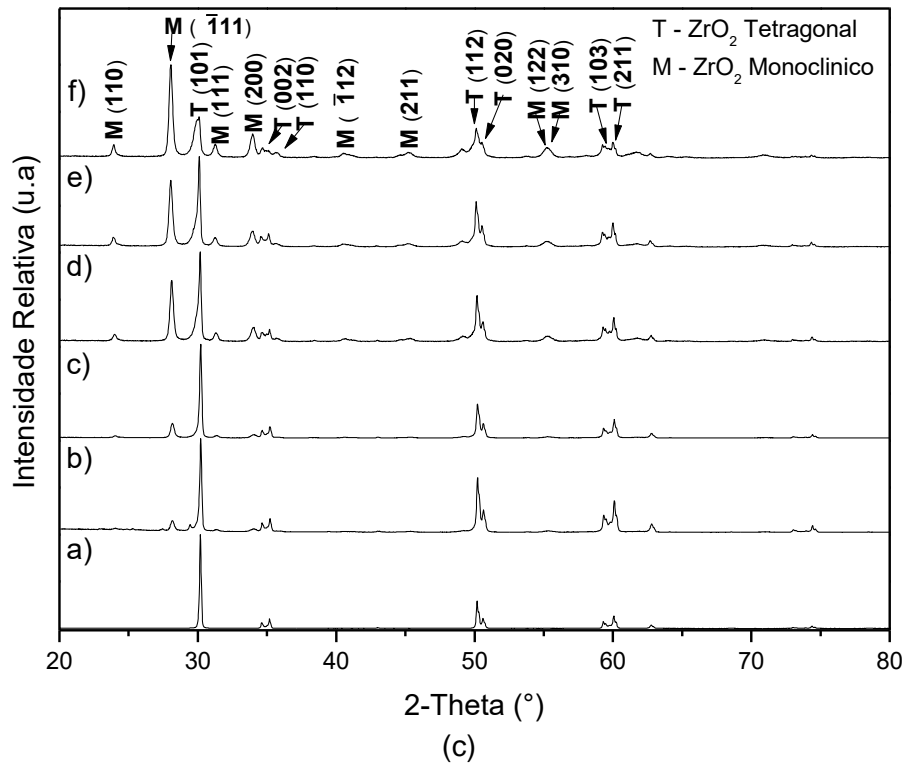


Figura 23 – Difractogramas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): c) 1530°C-4h, d) 1600°C-4h.

Fonte: A autora.

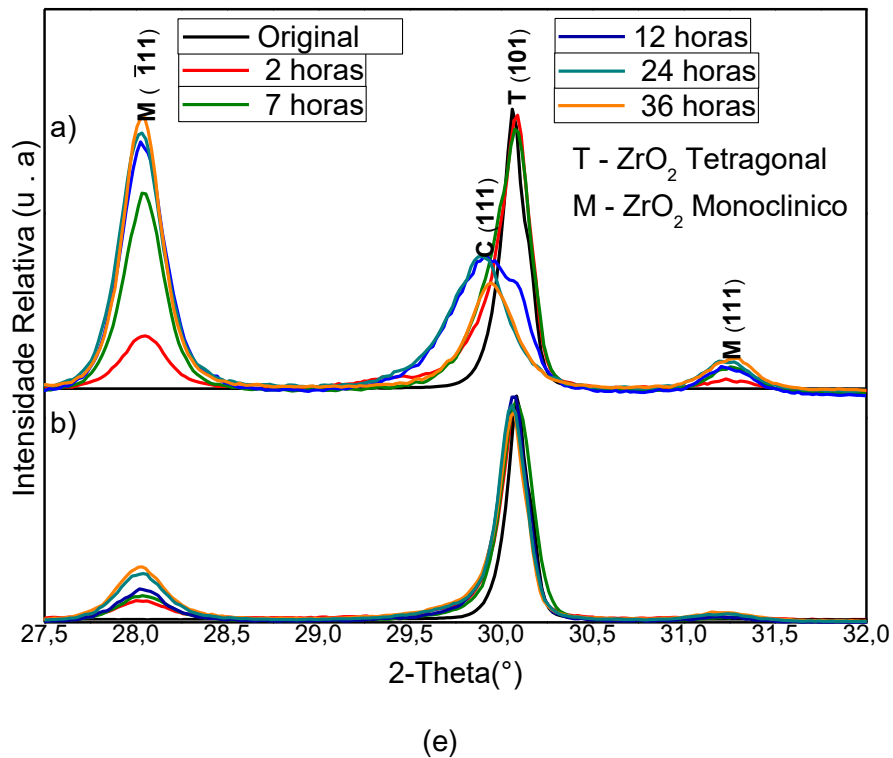


Figura 24 – Difratoformas de raios X de amostras de 3Y-TZP sinterizadas em diferentes condições, após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar): e) Sobreposição dos picos no intervalo (2Θ) entre 27.5° e 32.0°. A)1600°C B)1450°C

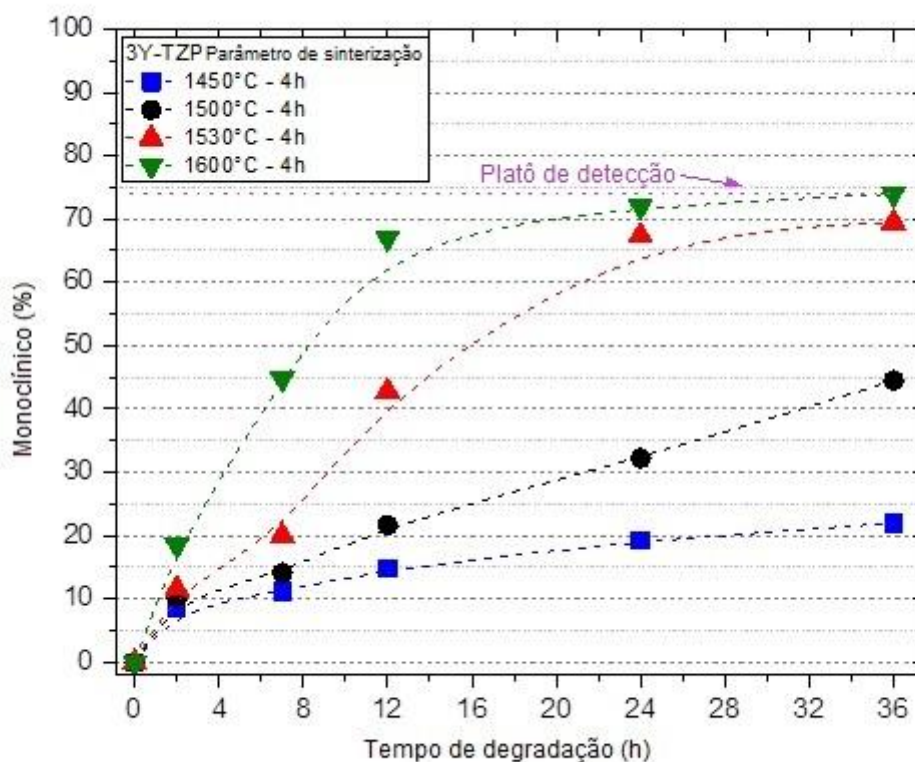
Fonte: A autora.

Figura 25 – Evolução do teor de fase ZrO₂ monoclinica em função do tempo de degradação hidrotérmica em autoclave (134°C - 2bar).

Fonte: A autora.

A análise dos difratogramas, Figuras 22 e 23, indicam que os picos de fase monoclinica (ZrO₂-m) aumentam em intensidade, como consequência direta do aumento do tempo de exposição à degradação, em todos materiais desenvolvidos nesse trabalho. Em detalhe, Figura 24(e) os picos referentes aos planos cristalinos da fase monoclinica, $(\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$ cujas posições em 2θ correspondem a 28.0o e 31.2o respectivamente, sofrem aumento da intensidade, e a quantificação de fases são calculadas utilizando as equações (1 e 2).

A Figura 25, mostra que, nas condições de degradação utilizadas neste trabalho (134°C- 2 bar) as amostras sinterizadas a 1530°C e 1600°C, sofrem transformação $t \rightarrow m$ em comportamento próximo a uma curva sigmoideal, a qual caracteriza mecanismo de nucleação e crescimento de grãos, conforme observado



por Chevalier et al. (2004). Além disso, nos limites experimentais utilizados nesse trabalho, as zircônias sinterizadas a 1450°C e 1500°C, não alcançaram o perfil de curvas sigmóides que confirmassem essa tendência, porém acredita-se que, para tempos mais longos de degradação, esse comportamento seria observado.

Nota-se ainda, que quando teores ao redor de 70 e 75% de fase monoclinica são alcançadas, a transformação $t \rightarrow m$ tende a uma estabilização dos teores de fase ZrO_2 -monoclinica para amostras sinterizadas a 1530°C e 1600°C, em tempos de degradação de 24 e 36 h, respectivamente.

Na verdade, esse comportamento é observado pois a técnica de difração de raios X para avaliar a transformação $t \rightarrow m$, possui limitação em respeito a profundidade de penetração atingida pelos feixes de raios X incidentes sobre a superfície da amostra (DEVILLE et al 2005). Assim, entende-se que o limite de detecção foi alcançado, não significando necessariamente, que o processo de degradação hidrotérmica tenha se reduzido ou interrompido. Esse comportamento (patamar máximo de fase monoclinica transformada), associado a limitação da técnica de difração de raios-X superficial de um corpo sólido também já foi observada em

trabalhos anteriores que estudaram degradação hidrotérmica (ZHANG et al 2014, ROY et al 2005) e associada a presença de uma quantidade considerável de fase ZrO_2 -Cúbica (CHEVALIER et al 2004) e grãos ZrO_2 -tetragonais de baixa transformabilidade (BUČEVAC et al 2017), indicam que a transformação de 70-75% de fase monoclinica representam o limite para o uso da técnica, nas condições dessa investigação.

4.2 Efeito da microestrutura na degradação hidrotérmica

A Figura 26 apresenta uma associação do efeito do tamanho médio dos grãos de ZrO_2 e do tempo de degradação hidrotérmica no teor de fase ZrO_2 monoclinica transformada.

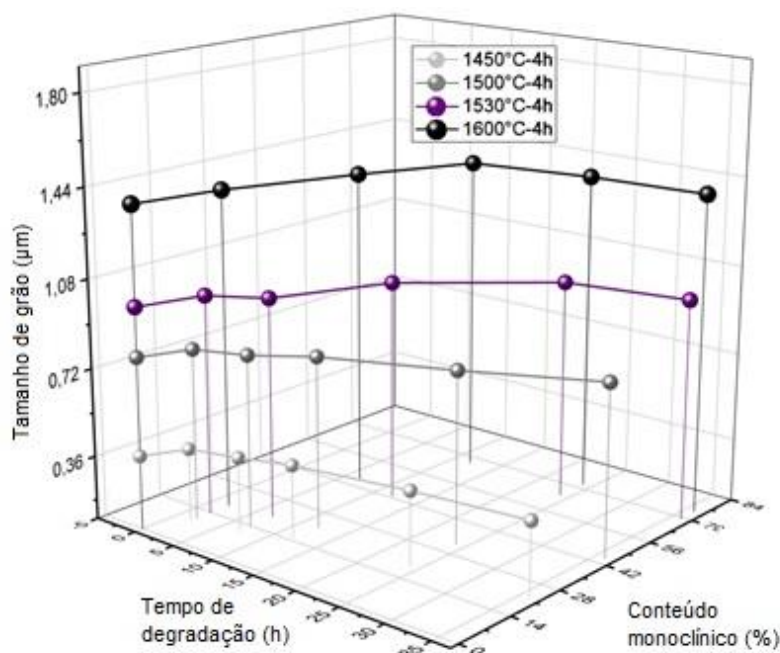


Figura 26 – Relação entre tamanho médio de grãos de ZrO_2 (parâmetros de sinterização) e tempo de degradação com a fração de fase monoclinica superficial.

Fonte: A autora.

A interpretação das quantificações apresentadas na Figura 26, mostra que amostras sinterizadas a $1450^{\circ}C-4h$, contendo grãos de zircônia em sua grande maioria tetragonais e de tamanho médio de $0,35 \pm 0,10 \mu m$ apresentam teores de fase monoclinica da ordem de 8,5%, após 2h de exposição a degradação, enquanto, no mesmo tempo de degradação em autoclave, as amostras sinterizadas a $1600^{\circ}C-4h$

apresentam 18,5% de fase monoclinica, representando um aumento de 2,2 vezes no crescimento da fase monoclinica em função de um aumento de 4,5 vezes no tamanho médio dos grãos de ZrO_2 .

À medida que o tempo de degradação aumenta, a relação de fase monoclinica transformada apresenta uma taxa maior de crescimento em relação ao tamanho médio dos grãos de ZrO_2 : Amostras sinterizadas a $1450^\circ C$ -4h apresentam 14,8% de fase ZrO_2 -monoclinica após 12h de degradação, enquanto nessas mesmas condições de degradação, as amostras sinterizadas a $1600^\circ C$ -4h (TMG de $1,53 \pm 0,34 \mu m$) apresentam 67% de fase ZrO_2 -monoclinica, sendo observado que a degradação é da ordem de 4,5 vezes superior, quando o tamanho médio de grãos aumenta nessa mesma ordem. Assim sendo, é comprovado nesse trabalho que o aumento no tamanho de grãos de ZrO_2 acelera a degradação hidrotérmica da zircônia comparativamente apresentando microestruturas mais refinadas.

Alguns trabalhos anteriores (GUO et al., 2002; CAMPOSILVAN et al., 2018) avaliaram os mecanismos de degradação hidrotérmica em Y-TZP e demonstraram que o aumento do tamanho médio dos grãos de ZrO_2 tetragonal leva a uma degradação hidrotérmica e consequente transformação $t \rightarrow m$, mais pronunciada que em microestruturas mais refinadas. Os autores desses trabalhos concluíram que a propagação da fase monoclinica (e o subsequente microtrincamento da superfície resultante da expansão volumétrica dos grãos monoclinicos) durante a degradação é acompanhada pelos mecanismos de transformação de fase, onde a desestabilização da fase tetragonal por ataque de água ou vapor de água é necessário para ativar esses mecanismos. Esse parece ter sido o fenômeno observado nesse presente estudo. As alterações superficiais geradas na superfície dos corpos sinterizados durante o processo de envelhecimento *in vitro* levam ao mecanismo de depleção de ítrio que ocorre na interação com a água (BORCHERS et al., 2010). Os autores concluíram que ainda se deve pesquisar sobre a quantidade ideal de vacâncias de oxigênio que podem estabilizar a fase tetragonal de cerâmicas Y-TZP sem comprometer a resistência estética e a degradação a baixa temperatura.

Como esperado, observou-se uma cinética mais acentuada para o crescimento de grãos de t- ZrO_2 nas amostras sinterizadas a $1600^\circ C$ - 4h quando comparadas com as outras amostras sinterizadas a $1450^\circ C$ - 4h, com maior volume de ítria próximo ao contorno de grão e favorecendo a nucleação e crescimento de fissuras em c- ZrO_2

(MATSUI et al 2006). As microestruturas refinadas de amostras sinterizadas a 1450°C-4h apresentaram uma matriz de grãos de t-ZrO₂ e uma distribuição homogênea de grãos de c-ZrO₂ de tamanhos semelhantes. Por outro lado, a microestrutura da amostra sinterizada a 1600 ° C-4h exibiu menores quantidades de grãos de c-ZrO₂ com uma razão volumétrica ligeiramente maior dispersa em uma matriz de grãos t-ZrO₂ grosseiros, que são mais capazes de apresentar a depleção de ítria próxima ao grãos de t-ZrO₂ (CHEVALIER et al 2004). Conseqüentemente, as amostras sinterizadas a 1600°C são mais suscetíveis de serem degradadas devido aos seguintes fatos:

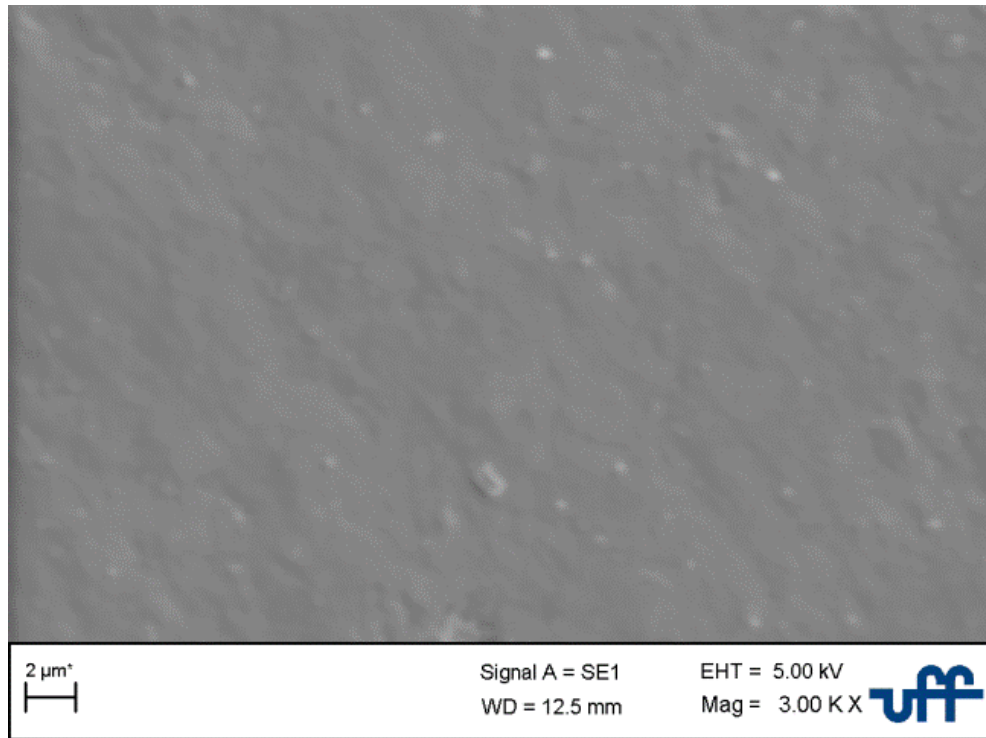
O aumento do tamanho médio dos grãos nas amostras sinterizadas a 1600 ° C é acompanhado por uma redução significativa da densidade dos grãos, e ocorre uma região de ligação química menos estável. Calculado a esta baixa estabilidade, espera-se que as regiões de contornos de grão sejam afetadas com depleção de ítria, usando os efeitos sobre os grãos transformados.

Acredita-se que os grãos de fase tetragonal próximos à fase cúbica possuam uma menor concentração de ítria, sendo mais suscetíveis à transformação martensítica (CHEVALIER et al 2004). Esta teoria é reforçada por outros autores que afirmam que o aumento da temperatura de sinterização é acompanhado por um aumento da cinética de difusão de íons dos grãos de fase tetragonal para regiões de contorno triplo, sendo este o mecanismo de formação e crescimento da fase ZrO₂ cúbica (MATSUI et al 2006). Espera-se que as amostras sinterizadas a 1600 ° C fiquem em fase tetragonal, próximas a regiões de contorno triplo, e sejam mais pobres em ítria nessa região e por conseqüência se transformem mais facilmente.

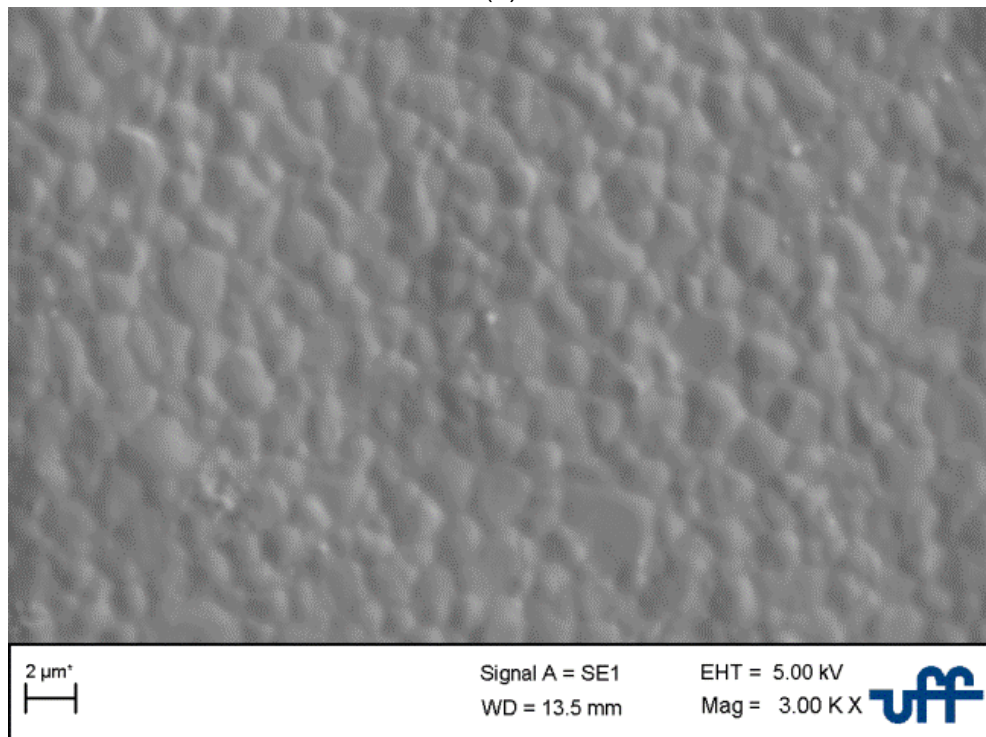
Comparativamente, a densidade de contornos de grão é menor nas amostras sinterizadas a 1600 °C-4h. Assim, a transformação parcial ou total de um grão da fase ZrO₂-Tetragonal interage diretamente com uma fração percentual relativamente maior de regiões de contorno de grão, tomando por base a quantidade total de contornos existentes no material. Desta forma, o mecanismo de microtrincamento possui um efeito mais agressivo nas amostras sinterizadas a 1600°C, uma vez que a fração volumétrica do material afetada pela transformação de um grão é significativamente maior.

A Figura 27 apresenta micrografias revelando a topografia das superfícies polidas das amostras sinterizadas a 1450°C-4h (TMG = 0,35±0,10µm) e 1600°C-4h

(TMG = $1,53 \pm 0,34 \mu\text{m}$), após degradação hidrotérmica por 36h. É observado que o impacto da compressão gerada entre os grãos tetragonais originais, e os grãos monoclinicos recém transformados (que sofrem expansão de 3 - 5%vol, durante a transformação $t \rightarrow m$), provoca um efeito em alto relevo, que em casos mais severos levará a um arrancamento dos grãos superficiais, fato não observado nesse trabalho.



(a)



(b)

Figura 27 – Morfologia das superfícies das amostras de Y-TZP sinterizadas, após testes de degradação hidrotérmica por 36h (134°C-2bar): a) 1450°C-4h; b) 1600°C-4h).

Fonte: A autora.

A Figura 28 apresenta micrografias das seções transversais das amostras após 36h de degradação hidrotérmica. Em ambas as amostras, sinterizadas em diferentes

temperaturas, e apresentando conseqüentemente diferentes tamanhos de grão, uma região deteriorada, iniciada na superfície e que atinge o núcleo da amostra, é característica da maioria dos grãos monoclinicos transformados. Na medida que o tamanho de grão aumenta de tamanho, a profundidade da região degradada (representado nas figuras pela altura h) aumente proporcionalmente. Assim, pode ser observado que para grãos com tamanho médio de $0,35 \mu\text{m}$, a altura da região degradada é aproximadamente de $2,8$ a $3,00 \mu\text{m}$. Para tamanhos de grão de $0,85 \mu\text{m}$ (amostras sinterizadas a 1500°C), a altura da região monoclinica é de $4,8$ a $5,2 \mu\text{m}$.

O limite de detecção de uma fase medida a partir da superfície de um corpo sólido (bulk), é dado pela profundidade de penetração que o feixe de raios X consegue alcançar. Essa profundidade de penetração (h) a partir da superfície da amostra, pode ser calculada, considerando a absorção de feixes de raios X por um dado material, utilizando as equações (3) e (4) (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$h = -\frac{\sin \theta}{2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right) \rho} \left[\ln \frac{I}{I_0} \right] \quad (3)$$

com:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots \quad (4)$$

onde:

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ = coeficiente de absorção de massa [cm^2/g] (Zr = 143; O = 11.5; Y = 134); h = profundidade de penetração [μm]; θ = ângulo de difração; I = intensidade do feixe de raios X difratado; I_0 = intensidade do feixe de raios X; μ = absorção de massa; w = fração mássica do elemento ou componente; ρ = massa específica [g/cm^3] (Zr=6.511, O=1.354, Y=4.472, ZrO_2 -3% Y_2O_3 =6.051).L.

Nesse trabalho, a profundidade de penetração de raios-X foi estimada ser da ordem de $5,5 \mu\text{m}$ (SIMBA et al 2016). Nos casos onde a zircônia possui menores tamanhos de grão (1450°C e 1500°C), a profundidade observada nas micrografias, não alcança o limite de penetração dos feixes de raios X, cujo valor calculado foi de $h=5,5 \mu\text{m}$. Nos grupos de amostras com tamanhos de grão superiores (1530°C e 1600°C) as profundidades de fase monoclinica são de $14,5 \sim 14,7 \mu\text{m}$ (materiais com tamanho médio grãos de $1,06 \mu\text{m}$) e $19,3 \sim 19,6 \mu\text{m}$ para materiais com tamanho

médio grãos de 1,53 μm . Ambas camadas de fase monoclnica superiores ao limite de detecção do difratômetro de raios X ($h = 5,5 \mu\text{m}$). Assim confirmamos que o processo de degradação avança, além dos limites identificados pelos difratogramas.

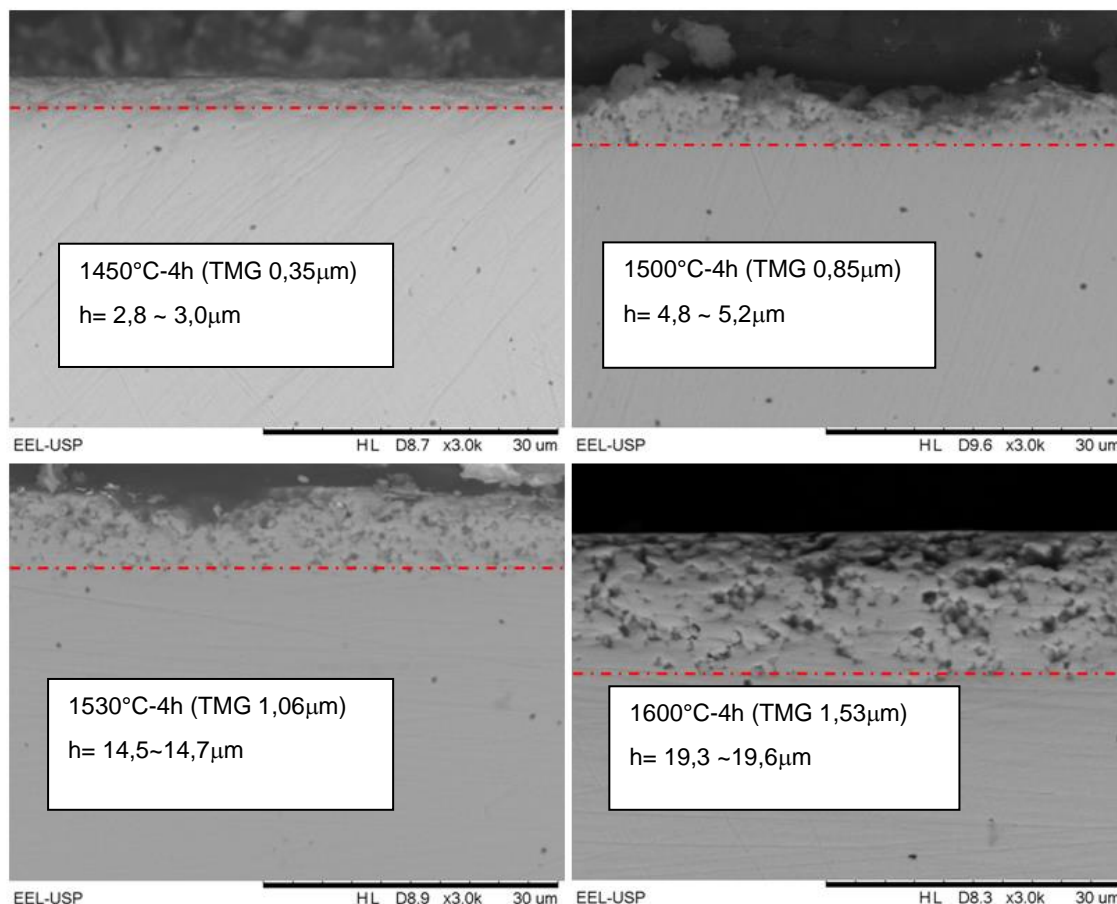


Figura 28 – MEV da seção transversal das amostras sinterizadas e degradadas por 36h (134°C-2bar): a) 1450°C-4h; b) 1500°C-4h; c) 1530°C-4h.

Fonte: A autora.

4.3 Previsão teórica de vida útil de uma prótese de Y-TZP

Baseado em estudos anteriores (DEVILLE et al 2005, ROY et al 2007), que afirmam que a transformação é ativada termicamente, testes de envelhecimento em autoclave possuem uma correlação teórica que pode ser utilizada para associar os testes em autoclave a 134°C e o seu equivalente entre o comportamento a longo prazo desse material quando exposto em fluidos corpóreos à temperatura corporal (37°C). Nesses estudos, foi concluído que, cada hora acumulada (1h) de exposição de Y-TZP em condições de autoclave similares às utilizadas nessa dissertação (134°C-2 bar)

possui teoricamente o mesmo efeito que 3 a 4 anos de aplicação in vivo, a uma temperatura média de 37°C, em ambiente bucal (DEVILLE et al 2005, ROY et al 2007). Considerando essa correlação teórica, uma aproximação foi realizada para se obter equações que modulem o efeito do tamanho médio de grão de ZrO₂ (gerado por variações nas temperaturas de sinterização empregadas no estudo) no envelhecimento hidrotérmico, como função do teor de fase ZrO₂-monoclínica observado na superfície do material. Assim, a Figura 25 apresenta o efeito do tamanho de grão de ZrO₂ no teor de ZrO₂-monoclínica para 3 tempos de exposição (2h, 7h ou 12h) inferiores aqueles onde o platô de detecção de fase monoclínica é alcançado (< 24h de autoclave, Figura 25).

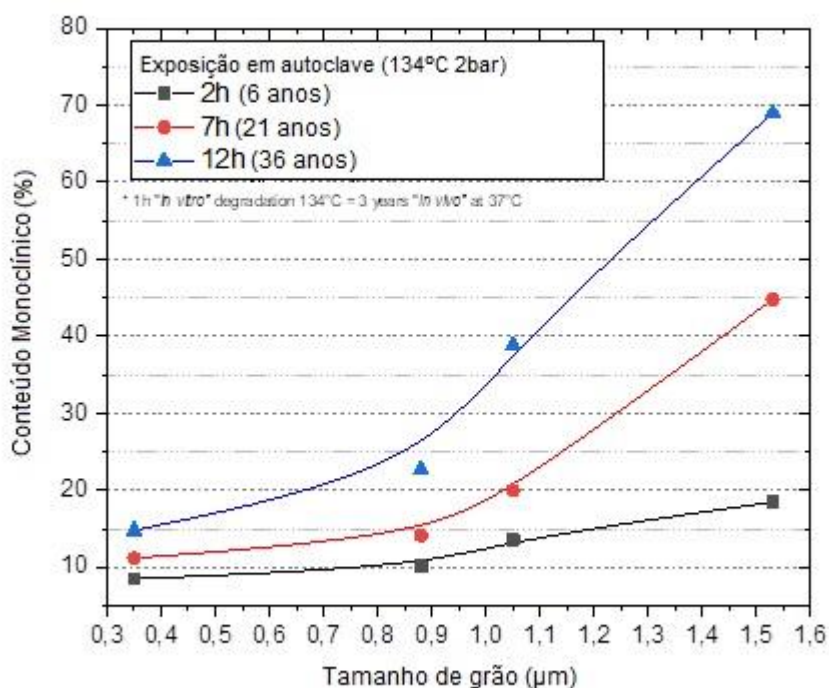


Figura 29 – Teor de ZrO₂ Monoclínico em função do tamanho de grão de ZrO₂ para diferentes tempos de exposição em autoclave (134°C-2bar).

Fonte: A autora.

É possível identificar em cada curva apresentada na Figura 29, que há um crescimento da degradação (% fase monoclínica) de comportamento parabólico, em função do aumento do tamanho médio dos grãos ZrO₂. Assim sendo, em cada curva apresentada as quais correspondem ao tempo de exposição da ZrO₂ no corpo

humano (6, 21 ou 36 anos), uma equação pode ser desenvolvida, para indicar a previsão de degradação, em função da microestrutura da zircônia utilizada em aplicações como biomaterial.

A Figura 30 individualiza essa análise, em função dos diferentes tamanhos médios de grão, para diferentes tempos de exposição teórica aos fluídos corpóreos humanos. E em seguida, propõem equações que melhor modelam a degradação em função do tamanho de grão da prótese de zircônia fabricada.

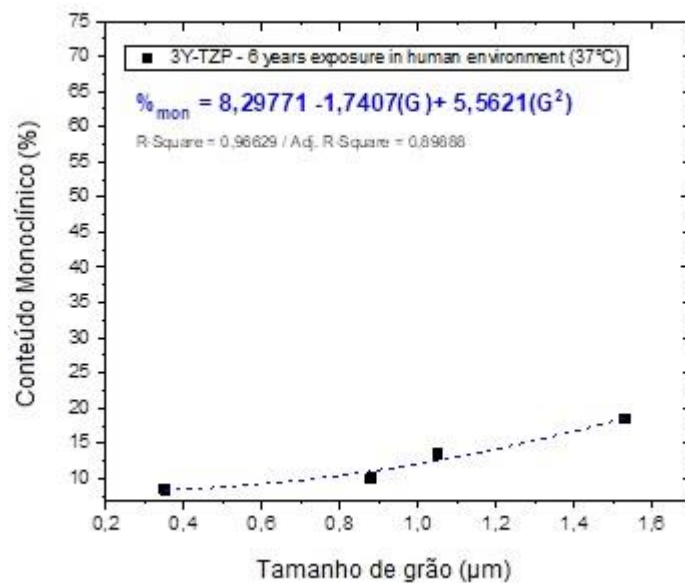


Figura 30 – Teor de ZrO_2 Monoclinico em função do tamanho de grão após 2h de degradação, equivalente a 6 anos de exposição em ambiente oral.

Fonte: A autora.

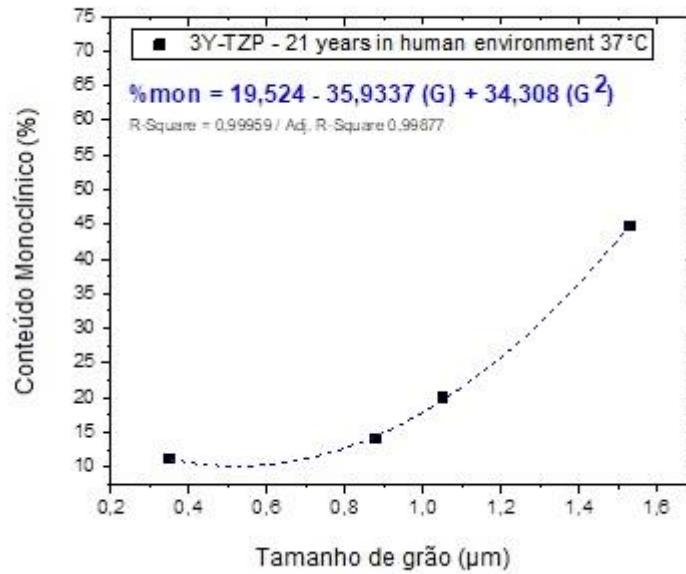


Figura 31 – Teor de ZrO_2 Monoclínico em função do tamanho de grão após 7h de degradação, equivalente a 21 anos de exposição em ambiente oral.

Fonte: A autora.

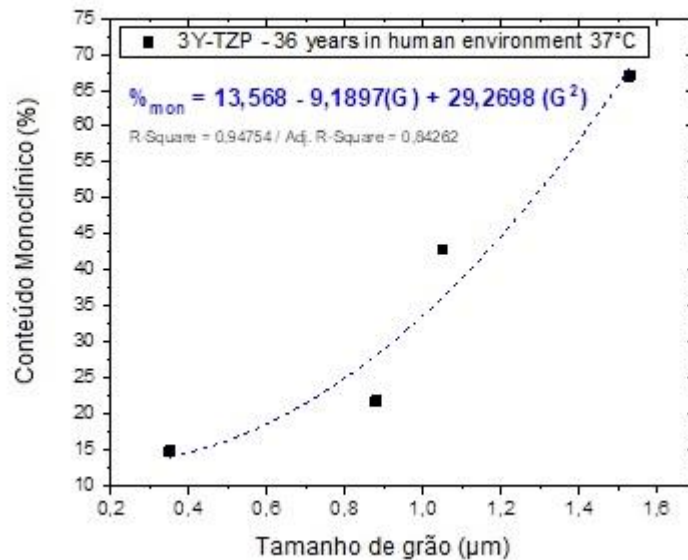


Figura 32 – Teor de ZrO_2 Monoclínico em função do tamanho de grão após 12h de degradação, equivalente a 36 anos de exposição em ambiente oral.

Fonte: A autora.

Em função da aplicação de maiores temperaturas de sinterização visando aumentar os valores de translucidez da zircônia tetragonal, trabalhos anteriores (HABIBE, 2011) confirmam que esse procedimento leva ao considerável aumento do

efeito estético da zircônia, em função da redução da porosidade, ao aumento do tamanho médio dos grãos de zircônia de uma forma geral, e da concentração de grãos ZrO_2 cúbicos translúcidos presentes nas amostras sinterizadas em função do aumento da temperatura final de sinterização, conforme projeção feita e apresentada na Figura 21.

Do ponto de vista de aplicação odontológica, deve ser salientado que estes resultados também estão sob influência do tipo de preparo do elemento dentário, da espessura da parede da prótese que está sendo fabricada, das exposições constantes a cargas multiaxiais de mastigação e de mudanças de temperatura e pH. Além disso, vale ressaltar que existe, na fabricação de próteses dentárias isentas de metal, uma série de aplicações posteriores de porcelana de cobertura em diferentes camadas e cores aplicadas sobre a infraestrutura de Y-TZP, que poderão influenciar este resultado estético e gerar potenciais riscos de delaminação. Sendo assim, o profissional de próteses dentárias, cirurgião dentista e laboratórios de confecção de próteses, devem estar ciente quanto às características mecânicas do material que está sendo utilizado, pois os parâmetros de sinterização são diretamente influenciados por eles. Em estudos anteriores (DOS SANTOS et al., 2016), foi observado que a elevação da temperatura de sinterização reduz a confiabilidade das cerâmicas, característica essa medida pelo uso da Estatística de Weibull, demonstrando que amostras sinterizadas a $1500^{\circ}C$, $1530^{\circ}C$ e $1600^{\circ}C$ possuem redução do módulo de Weibull, que é da ordem de 10,4, 10,2 e 9,8 respectivamente.

Devido à degradação hidrotérmica apresentada por essas cerâmicas, os profissionais que anseiam o efeito estético da zircônia nas próteses de uso para fins odontológicos, devem levar em consideração os parâmetros onde esta cerâmica desempenhará suas funções, levando em consideração a forma anatômica das próteses e os esforços mecânicos aos quais ela estará submetida na cavidade oral. Pode-se sugerir que em casos unitários e/ou de dentes anteriores (responsáveis pela estética do sorriso e o corte inicial dos alimentos) de até três elementos dentários, pode-se maximizar os efeitos estéticos se os materiais forem sinterizados em temperaturas mais altas, pois as cargas mastigatórias são consideravelmente menores que nos dentes posteriores (responsáveis pela trituração e esmagamento dos alimentos e a absorção de maiores forças oclusais), o acúmulo de saliva é desprezível, pois os dentes ficarão menos expostos a ação da saliva (que é uma fonte

de água do ambiente bucal) devido a cerâmica de recobrimento. Porém, em casos de reabilitações extensas, tais como pontes fixas de 3 ou mais elementos, sugerimos trabalhos com temperaturas de sinterização menores, que otimizem as propriedades mecânicas como alta tenacidade á fratura, resistência mecânica elevada e biocompatibilidade, garantindo maior confiabilidade e longevidade das próteses desenvolvidas.

5 CONCLUSÕES

- As amostras de Y-TZP alcançaram densidade relativa superior a 98,2% em todas temperaturas de sinterização estudadas, sendo que o aumento de temperatura de sinterização levou a um crescimento de grão, Micrografias MEV mostram tamanho médio dos grãos de $0,35 \pm 0,04 \mu\text{m}$, $0,86 \pm 0,05 \mu\text{m}$, $1,05 \pm 0,07 \mu\text{m}$ ou $1,53 \pm 0,07 \mu\text{m}$, para amostras sinterizadas a 1450°C , 1500°C , 1530°C ou 1600°C respectivamente.
- A propagação da fase monoclinica, e subsequente microtrincamento, durante a degradação é assistida pelos mecanismos de transformação de fase, onde a desestabilização da fase tetragonal ocorre e se torna monoclinica.
- Amostras de Y-TZP com diferentes tamanhos de grão exibiram um crescimento da taxa de degradação, com aumento do percentual da fase monoclinica de acordo com o aumento da temperatura de sinterização das amostras. Quanto maior a temperatura de sinterização maior a degradação ocorrida.
- Foram observados que quanto maior é tamanho de grão tetragonal, mais sensível a degradação hidrotérmica em relação a grãos menores.
- A maior suscetibilidade a degradação hidrotérmica das amostras sinterizadas em temperaturas elevadas tais como 1600°C , é atribuída à: 1) maior difusão de ítria para as regiões de contorno triplo de grão, que atua como um mecanismo de nucleação da fase ZrO_2 cubica e induz a redução da concentração de ítria em regiões específicas do grão, tornando-o mais suscetível a transformação parcial nestas regiões; 2) a redução da densidade de contornos de grão, que é obrigatoriamente acompanhada pelo aumento da área total de grãos diretamente exposta as moléculas de agua leva ao aumento relativo do impacto do mecanismo de microtrincamento, responsável pela evolução volumétrica da degradação hidrotérmica na zircônia.
- Desta forma, é indicado que biocerâmicas baseadas em 3Y-TZP cuja aplicação envolva a inserção em ambientes sujeitos a degradação hidrotérmica, não sejam sinterizadas em temperaturas e tempos que promovam elevado crescimento de grão da zircônia, sob o risco de uma falha precoce motivada pela degradação das propriedades mecânicas, quando expostas diretamente ao ambiente oral.

6 REFERÊNCIAS

AMAT, N. F. et al. A Review of Zirconia as a Dental Restorative Material. **Australian Journal of Basic and Applied Sciences**, v. 6, n. 12, p. 9–13, nov. 2012.

ANDRISANO, A. O.; DRAGONI, E.; STROZZI, A. Axisymmetric Mechanical Analysis of Ceramic Heads for Total Hip Replacement. **Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine**, v. 204, n. 3, p. 157–167, 1 set. 1990.

ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 11. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005.

BADER, J. D.; SHUGARS, D. A. Summary Review of the Survival of Single Crowns. **General Dentistry**, v. 57, n. 1, p. 74–81, 1 jan. 2009.

BINNER, J. et al. Dense Nanostructured Zirconia by Two Stage Conventional/Hybrid Microwave Sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, Engineering Ceramics '07: From Engineering To Functionality. v. 28, n. 5, p. 973–977, 1 jan. 2008.

BORCHERS, L. et al. Influence of Hydrothermal and Mechanical Conditions on the Strength of Zirconia. **Acta Biomaterialia**, v. 6, n. 12, p. 4547–4552, 1 dez. 2010.

BORRELL, A. et al. Microwave Sintering of Zirconia Materials: Mechanical and Microstructural Properties. **International Journal of Applied Ceramic Technology**, v. 10, n. 2, p. 313–320, 2013.

BRUNI, Y. L. et al. Effects of Surface Treatments on Y-TZP Phase Stability, Microstructure and Osteoblast Cell Response. **Ceramics International**, v. 41, n. 10, Part B, p. 14212–14222, 1 dez. 2015.

BUČEVAC D, T. KOSMAČ, A. KOCJAN, The influence of yttrium-segregation-dependent phase partitioning and residual stresses on the aging and fracture behaviour of 3Y-TZP ceramics. **Acta Biomaterialia**, 62 (2017) 306–316.

CALLISTER, J. W. An Introduction to **Materials Science and Engineering**. New York: Wiley & Sons, 2003.

CAMPOSILVAN, E. et al. Aging Resistance, Mechanical Properties and Translucency of Different Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics for Monolithic Dental Crown Applications. **Dental Materials**, v. 34, n. 6, p. 879–890, 1 jun. 2018.

CHEN, I.-W.; WANG, X.-H. Sintering Dense Nanocrystalline Ceramics without Final-Stage Grain Growth. **Nature**, v. 404, n. 6774, p. 168–171, mar. 2000.

CHEN, S. Y.; LU, H.-Y. Low-Temperature Ageing Map for 3mol% Y2O3-ZrO2. **Journal of Materials Science**, v. 24, n. 2, p. 453–456, 1 fev. 1989.

CHEN, S.-Y.; LU, H.-Y. Sintering of 3 Mol % Y2O3-TZP and Its Fracture after Ageing Treatment. **Journal of Materials Science**, v. 23, n. 4, p. 1195–1200, 1 abr. 1988.

CHEVALIER, J. et al. Critical Effect of Cubic Phase on Aging in 3mol% Yttria-Stabilized Zirconia Ceramics for Hip Replacement Prosthesis. **Biomaterials**, v. 25, n. 24, p. 5539–5545, 1 nov. 2004.

CHEVALIER, J. What Future for Zirconia as a Biomaterial? **Biomaterials**, v. 27, n. 4, p. 535–543, 1 fev. 2006.

CHEVALIER, J. et al. The Tetragonal-Monoclinic Transformation in Zirconia: Lessons Learned and Future Trends. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009.

CHEVALIER, J.; CALES, B.; DROUIN, J. M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 82, n. 8, p. 2150–2154, 1999.

CHEVALIER, J.; DROUIN, J. M.; CALES, B. Low temperature ageing behaviour of zirconia hip joint heads. In: SEDEL, L.; REY, C. (Ed.). **Bioceramics**. Amsterdam: Elsevier, 1977. 10p. 135–137.

CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. **Annual Review of Materials Research**, v. 37, n. 1, p. 1–32, 2007.

CLARKE, I. C.; WILMANN, G. Structural ceramics in orthopaedics. In: CAMERON, H. U. (Ed.). **Bone implant interface**. St. Louis, MO: Mosby-Year Book, 1994.

DEVILLE, S. et al. Low-Temperature Ageing of Zirconia-Toughened Alumina Ceramics and Its Implication in Biomedical Implants. **Journal of the European Ceramic Society**, Ceramic and Metal Interfaces. v. 23, n. 15, p. 2975–2982, 1 jan. 2003.

DEVILLE S, L. GREMILLARD, J. CHEVALIER, G. FANTOZZI, A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. **J. Biomed. Mater. Research Part B: Applied Biomaterials**, 72B (2), (2005) 239–245.

DOS SANTOS, C. et al. Properties of $ZrO_2(Y_2O_3)$ Used as Metal-Free Dental Restorations. **Materials Science Forum**, v. 881, p. 181–186, nov. 2016.

DROUIN, J. M.; CALES, B. Yttria-stabilized zirconia for improved hip joint head. In: ANDERSSON, O. H.; YLI-URPO, A. (Ed.). **Bioceramics**. London: Butterworth-Heinemann, 1994. 7p. 387–394.

EICHLER, J. et al. Effect of Grain Size on Mechanical Properties of Submicrometer 3Y-TZP: Fracture Strength and Hydrothermal Degradation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, n. 9, p. 2830–2836, 2007.

ELSHAZLY, E. S.; EL-HOUT, S. M.; ALI, M. E.-S. Yttria Tetragonal Zirconia Biomaterials: Kinetic Investigation. **Journal of Materials Science & Technology**, v. 27, n. 4, p. 332–337, 1 abr. 2011.

GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. Ceramic steel? **R. T.**, v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975.

GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase Analysis in Zirconia Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 6, p. 303–305, 1972a.

GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Structure and Thermomechanical Properties of Partially Stabilized Zirconia in the CaO-ZrO₂ System. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 3, p. 152–157, 1972b.

GERMAN, R. M. **Sintering Theory and Practice**. New York: Wiley & Sons, 1996.

GUO, R. et al. Low Temperature Ageing in Water Vapor and Mechanical Properties of ZTA Ceramics. **Materials Letters**, v. 56, n. 6, p. 1014–1018, 1 nov. 2002.

GUO, X. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules. **Chemistry of Materials**, v. 16, n. 21, p. 3988–3994, 1 out. 2004.

GUPTA, T. K. et al. Stabilization of Tetragonal Phase in Polycrystalline Zirconia. **Journal of Materials Science**, v. 12, n. 12, p. 2421–2426, 1 dez. 1977.

HABIBE, C. H. **Avaliação de propriedades de uma cerâmica dentária nacional à base de zircônia estabilizada com ítria (ZrO₂-Y₂O₃)**. 2011. Centro Universitário de Volta Redonda (UniFOA), Volta Redonda, 2011.

HALLMANN, L. et al. The Influence of Grain Size on Low-Temperature Degradation of Dental Zirconia. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 100B, n. 2, p. 447–456, 2012.

HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 83, n. 3, p. 461–487, 2000.

HARADA, K. et al. Effect of Accelerated Aging on the Fracture Toughness of Zirconias. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 115, n. 2, p. 215–223, 1 fev. 2016.

HEIMKE, G. Safety aspects of the fixation of ceramic balls on metal stems. In: DUCHEYNE, P.; CHRISTIANSEN, D. (Ed.). **Bioceramic**. London: Butterworth-Heinemann, 1993. 6p. 283–288.

HELMER, G. D.; DRISKELL, T. D. Research on bioceramics. In: Symp. on Use of Ceramics as Surgical Implants, South Carolina, USA. Anais... South Carolina, USA: Clemson University, 1969.

HOU B, S. KIM, T. KIM, J. KIM, S. HONG, C. B. BAHN, J. H. KIM, The Hydration Structure at Yttria-Stabilized Cubic Zirconia (110)-Water Interface with Sub-Ångström Resolution. **Scientific Reports**, 6(1) (2016) 1-7.

HUMMER, C. D.; ROTHMAN, R. H.; HOZACK, W. J. Catastrophic Failure of Modular Zirconia—Ceramic Femoral Head Components after Total Hip Arthroplasty. **The Journal of Arthroplasty**, v. 10, n. 6, p. 848–850, 1 dez. 1995.

ISO 7206-5. **Implants for surgery — Partial and total hip joint prostheses — Part 5: Determination of resistance to static load of head and neck region of stemmed femoral components** International Organization for Standardization, , 1992. . Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/13835.html>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

ISO 13356. **Implants for surgery — Ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)** International Organization for Standardization, , 1997. . Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/21234.html>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

ISO 13356. **Implants for surgery – ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP)** International Organization for Standardization, , 2015. . Disponível em: <<https://www.iso.org/standard/62373.html>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

JOINT COMMITTEE ON POWDER DIFFRACTION STANDARDS (JCPDS). **Inorganic Materials**. Swarthmore, PA: International Centre for Diffraction Data, 1979.

KANELLOPOULOS, P.; GILL, C. Hydrothermal Ageing of Ytria-Stabilised Zirconia, Sintered at 1300°C–1325°C: The Effects of Copper Oxide Doping and Sintering Time Variations. **Journal of Materials Science**, v. 37, n. 23, p. 5075–5082, 1 dez. 2002.

KELLY, J. R.; BENETTI, P. Ceramic Materials in Dentistry: Historical Evolution and Current Practice. **Australian Dental Journal**, v. 56, n. s1, p. 84–96, 2011.

KINA, S. Cerâmicas dentárias. **Revista Dental Press de Estética**, v. 2, n. 2, p. 112–128, 2005.

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray diffraction procedures for polycrystalline and amorphous materials**. 2. ed. New York: Wiley & Sons, 1974.

KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase Change and Mechanical Properties of ZrO₂-Y₂O₃ Solid Electrolyte after Ageing. **Solid State Ionics**, v. 3–4, p. 489–493, 1 ago. 1981.

KOSMAČ, T.; KOCJAN, A. Ageing of Dental Zirconia Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, Special Issue: ECerS XII, 12th Conference of the European Ceramic Society. v. 32, n. 11, p. 2613–2622, 1 ago. 2012.

KWA, S. M. et al. Effect of Sintering Holding Time on the Properties and Low-Temperature Degradation Behaviour of Manganese Oxide-Doped Y-TZP Ceramic. **Journal of Ceramic Processing Research**, v. 16, n. 2, p. 193–198, 2015.

LANGE, F. F. Transformation toughening part 3 experimental observations in the ZrO₂-Y₂O₃ system. **Journal of Materials Science**, v. 17, p. 240–246, 1982.

LANGE F.F., Transformation toughening: Part 2 contribution to fracture-toughness. **J. Mater. Sci.**, 17 (1982) 235–239.

LAWSON, S. Environmental Degradation of Zirconia Ceramics. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 15, n. 6, p. 485–502, jan. 1995.

LAWSON, S.; GILL, C.; DRANSFIELD, G. P. Hydrothermal and Corrosive Degradation of Y-TZP Ceramics. **Key Engineering Materials**, v. 113, p. 207–214, jul. 1995.

LEACH, C. A. Sintering of Magnesium Partially Stabilized Zirconia – Behaviour of an Impurity Silicate Phase. **Materials Science and Technology**, v. 3, n. 5, p. 321–324, maio 1987.

LI, J.-F.; WATANABE, R. Phase Transformation in Y₂O₃-Partially-Stabilized ZrO₂ Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 81, n. 10, p. 2687–2691, 21 jan. 2005.

LIN, Y.-J.; ANGELINI, P.; MECARTNEY, M. L. Microstructural and Chemical Influences of Silicate Grain-Boundary Phases in Yttria-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, n. 9, p. 2728–2735, set. 1990.

LUCAS, T. J. et al. Effect of Grain Size on the Monoclinic Transformation, Hardness, Roughness, and Modulus of Aged Partially Stabilized Zirconia. **Dental Materials**, v. 31, n. 12, p. 1487–1492, dez. 2015.

MADFA, A. A. et al. Use of Zirconia in Dentistry: An Overview. **The Open Biomaterials Journal**, v. 5, n. 1, 23 jan. 2014. Disponível em: <<https://benthamopen.com/ABSTRACT/TOBIOMTJ-5-1>>. Acesso em: 13 fev. 2020.

MANICONE, P. F.; ROSSI IOMMETTI, P.; RAFFAELLI, L. An Overview of Zirconia Ceramics: Basic Properties and Clinical Applications. **Journal of Dentistry**, v. 35, n. 11, p. 819–826, nov. 2007.

MARRO, F. G. et al. Surface Modification of 3Y-TZP with Cerium Oxide. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 31, n. 3, p. 331–338, mar. 2011.

MASAKI, T. Mechanical Properties of Y-PSZ after Aging at Low Temperature. **International Journal of High Technology Ceramics**, v. 2, n. 2, p. 85–98, jan. 1986.

MATSUI, K. et al. Effect of Alumina-Doping on Grain Boundary Segregation-Induced Phase Transformation in Yttria-Stabilized Tetragonal Zirconia Polycrystal. **Journal of Materials Research**, v. 21, n. 09, p. 2278–2289, set. 2006.

MAZAHERI, M.; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and Grain Growth of Nanocrystalline 3Y-TZP during Two-Step Sintering. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 28, n. 15, p. 2933–2939, nov. 2008.

MESCHKE, F.; DE PORTU, G.; CLAUSSEN, N. Microstructure and Thermal Stability of Fine-Grained (Y, Mg)-PSZ Ceramics with Alumina Additions. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 11, n. 5, p. 481–486, jan. 1993.

MIDDLETON, J. et al. Investigations into the Mechanical Reliability of Ceramic Femoral Heads for Hip Joints. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v. 5, n. 6–7, p. 503–506, 1994.

MONACO, C. et al. Microstructural Study of Microwave Sintered Zirconia for Dental Applications. **Ceramics International**, v. 41, n. 1, p. 1255–1261, jan. 2015.

MUÑOZ-SALDAÑA, J. et al. Mechanical Properties and Low-Temperature Aging of Tetragonal Zirconia Polycrystals Processed by Hot Isostatic Pressing. **Journal of Materials Research**, v. 18, n. 10, p. 2415–2426, out. 2003.

NEW YORK STATE COLLEGE OF CERAMICS. CATC Newsletter. p. 66–70, 1992.

PALMEIRA, A. A. et al. Densification and Grain Growth of Nano- and Micro-Sized Y-TZP Powders. **Ceramics International**, v. 42, n. 2, p. 2662–2669, fev. 2016.

PAUL, A.; VAIDHYANATHAN, B.; BINNER, J. G. P. Hydrothermal Aging Behavior of Nanocrystalline Y-TZP Ceramics: Hydrothermal Aging Behavior of Nanocrystalline Y-TZP Ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 94, n. 7, p. 2146–2152, jul. 2011.

PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a Ceramic Biomaterial. **Biomaterials**, v. 20, n. 1, p. 1–25, jan. 1999.

PRESENDA, Á. et al. Hydrothermal Degradation Behavior of Y-TZP Ceramics Sintered by Nonconventional Microwave Technology. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 98, n. 12, p. 3680–3689, dez. 2015.

RAIGRODSKI, A. J. Contemporary Materials and Technologies for All-Ceramic Fixed Partial Dentures: A Review of the Literature. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 92, n. 6, p. 557–562, 1 dez. 2004.

RAMESH, S. et al. Effect of Manganese Oxide on the Sintered Properties and Low Temperature Degradation of Y-TZP Ceramics. **Ceramics International**, v. 34, n. 7, p. 1603–1608, set. 2008.

RAMESH, S. et al. Sintering Behaviour and Properties of Graphene Oxide-Doped Y-TZP Ceramics. **Ceramics International**, v. 42, n. 15, p. 17620–17625, nov. 2016.

RAMESH, S. et al. Comparison between Microwave and Conventional Sintering on the Properties and Microstructural Evolution of Tetragonal Zirconia. **Ceramics International**, v. 44, n. 8, p. 8922–8927, jun. 2018.

RAMESH, S.; GILL, C.; LAWSON, S. The effect of copper oxide on sintering, microstructure, mechanical properties and hydrothermal ageing of coated 2.5Y-TZP ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 34, n. 22, p. 5457–5467, 1999.

RAMESH, S.; SARA LEE, K. Y.; TAN, C. Y. A Review on the Hydrothermal Ageing Behaviour of Y-TZP Ceramics. **Ceramics International**, v. 44, n. 17, p. 20620–20634, dez. 2018.

REED, J. S.; LEJUS, A.-M. Affect of Grinding and Polishing on Near-Surface Phase Transformations in Zirconia. **Materials Research Bulletin**, v. 12, n. 10, p. 949–954, out. 1977.

RIETH, P. H.; REED, J. S.; NAUMANN, A. W. Fabrication and Flexural Strength of Ultrafine-Grained Yttria-Stabilized Zirconia. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 55, n. 8, p. 717–721, 1976.

ROY M et al., Phase transformation, roughness, and microhardness of artificially aged yttria- and magnesia-stabilized zirconia femoral heads. **J. Biomed. Mater. Res.** 83 (2007) 1096–1102.

RUFF, O.; EBERT, F.; STEPHEN, E. Contributions to the ceramics of highly refractory materials: II. System zirconia-lime. **Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie**, v. 180, n. 1, p. 215–224, 1929.

RUHLE, M.; CLAUSSEN, N.; HEUER, A. H. Microstructural studies of Y₂O₃-containing tetragonal ZrO₂ polycrystals (Y-TZP). In: CLAUSSEN, N.; RUHLE, M.; HEUER, A. H. (Ed.). **Advances in ceramics**. Science and Technology of Zirconia II. Columbus, OH: American Ceramic Society, 1984. 12p. 352–370.

SAILER, I. et al. A Systematic Review of the Survival and Complication Rates of All-Ceramic and Metal–Ceramic Reconstructions after an Observation Period of at Least 3 Years. Part II: Fixed Dental Prostheses. **Clinical Oral Implants Research**, v. 18, n. s3, p. 86–96, 2007.

SALEHI, S. A. et al. Hydrothermal Stability of Mixed Stabilised Tetragonal (Y, Nd)-ZrO₂ Ceramics. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 495, n. 2, p. 556–560, abr. 2010.

SAMODUROVA, A. et al. The Combined Effect of Alumina and Silica Co-Doping on the Ageing Resistance of 3Y-TZP Bioceramics. **Acta Biomaterialia**, v. 11, p. 477–487, jan. 2015.

SIMBA B. G., C. SANTOS, K. STRECKER, A.A., ALMEIDA JUNIOR, G.L. ADABO, Recovery of Tetragonal Phase from Previously Transformed Y-TZP. **Materials Research**, 19 (2016) 829-833.

SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of Yttria-Doped Tetragonal ZrO₂ Polycrystals by Annealing in Water. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 68, n. 6, p. 356–356, jun. 1985.

SINGH, R. et al. Sintering, Microstructure and Mechanical Properties of Commercial Y-TZPs. **Journal of Materials Science**, v. 31, n. 22, p. 6055–6062, nov. 1996.

SIVAKUMAR, S. et al. Effect of sintering profiles on the properties and ageing resistance of Y-TZP ceramic. **International Journal of Automotive and Mechanical Engineering**, v. 4, p. 406–413, 2011.

SIVAKUMAR, S. et al. The Effect of Iron Oxide on the Mechanical and Ageing Properties of Y-TZP Ceramic. **Key Engineering Materials**, v. 701, p. 225–229, jul. 2016.

SMIRNOV, A. et al. Microstructure, Mechanical Properties and Low Temperature Degradation Resistance of 2Y-TZP Ceramic Materials Derived from Nanopowders

Prepared by Laser Vaporization. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 9, p. 2685–2691, set. 2015.

STEVENS, R. **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2. ed. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986.

SUBBARAO, E. C. Zirconia: An overview. In: HEUER, A. H.; HOBBS, L. W. (Ed.). **Advances in ceramics**. Science and Technology of Zirconia. Amsterdam: Elsevier, 1981. 3p. 1–24.

SUTHARSINI, U. et al. Effect of Sintering Holding Time on Low-Temperature Degradation of Ytria Stabilised Zirconia Ceramics. **Materials Research Innovations**, v. 18, n. sup6, p. S6-408-S6-411, 8 dez. 2014.

SWAB, J. J. Low Temperature Degradation of Y-TZP Materials. **Journal of Materials Science**, v. 26, n. 24, p. 6706–6714, 1 jan. 1991.

TEIXEIRA, L. H. P. et al. Sinterização e propriedades mecânicas do compósito Y-TZP/Al₂O₃. **Cerâmica**, v. 53, n. 327, p. 227–233, set. 2007.

THEUNISSEN, G. S. A. M. et al. Mechanical Properties of Ultra-Fine Grained Zirconia Ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 27, n. 16, p. 4429–4438, 1 ago. 1992.

TINSCHERT, J. et al. Clinical Behavior of Zirconia-Based Fixed Partial Dentures Made of DC-Zirkon: 3-Year Results. **International Journal of Prosthodontics**, v. 21, n. 3, p. 217–222, 2008.

TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 67, n. 6, p. C-119- C-121, 1984.

TREDICI, I. G. et al. Low Temperature Degradation Resistant Nanostructured Ytria-Stabilized Zirconia for Dental Applications. **Ceramics International**, v. 42, n. 7, p. 8190–8197, 15 maio 2016.

UBENTHIRAN, S.; THANIHAICHELVAN, M.; SINGH, R. Effect of Air and Argon Sintering Atmospheres on Properties and Hydrothermal Aging Resistance of Y-TZP Ceramics. **Journal of Materials Engineering and Performance**, v. 27, n. 7, p. 3574–3580, 1 jul. 2018.

UMERI, A. **Study of Zirconia's ageing for applications in dentistry**. 2010. Università degli Studi di Trieste, Trieste, 2010. Disponível em: <https://www.openstarts.units.it/bitstream/10077/3446/1/umeri_phd.pdf>. Acesso em: 13 fev. 2020.

WANG, J.; STEVENS, R. Surface Toughening of TZP Ceramics by Low Temperature Ageing. **Ceramics International**, v. 15, n. 1, p. 15–21, 1 jan. 1989.

WEI, C.; GREMILLARD, L. Towards the Prediction of Hydrothermal Ageing of 3Y-TZP Bioceramics from Processing Parameters. **Acta Materialia**, v. 144, p. 245–256, 1 fev. 2018.

WINCEWICZ, K. C.; COOPER, J. S. Taxonomies of SOFC Material and Manufacturing Alternatives. **Journal of Power Sources**, v. 140, n. 2, p. 280–296, 2 fev. 2005.

WU, Z. et al. Low Temperature Degradation of Al₂O₃-Doped 3Y-TZP Sintered at Various Temperatures. **Ceramics International**, v. 39, n. 6, p. 7199–7204, 1 ago. 2013.

YAMASHITA, I.; TSUKUMA, K. Phase Separation and Hydrothermal Degradation of 3 mol% Y₂O₃-ZrO₂ Ceramics. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, v. 113, n. 1320, p. 530–533, 2005.

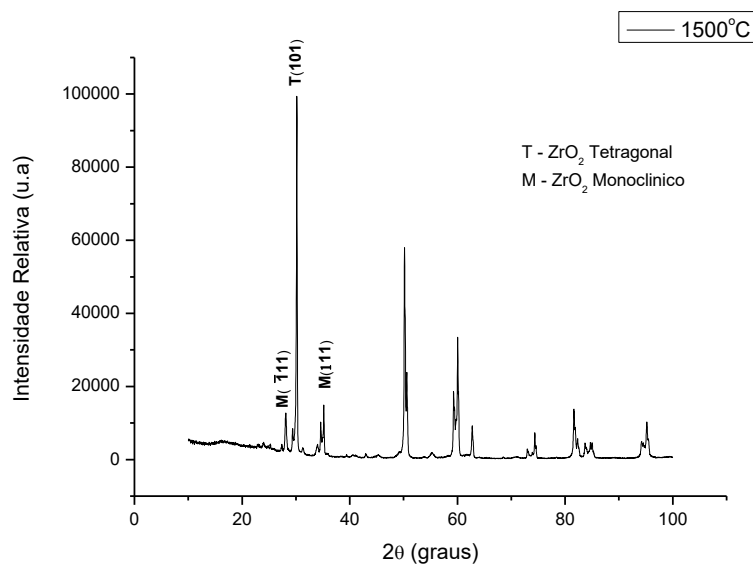
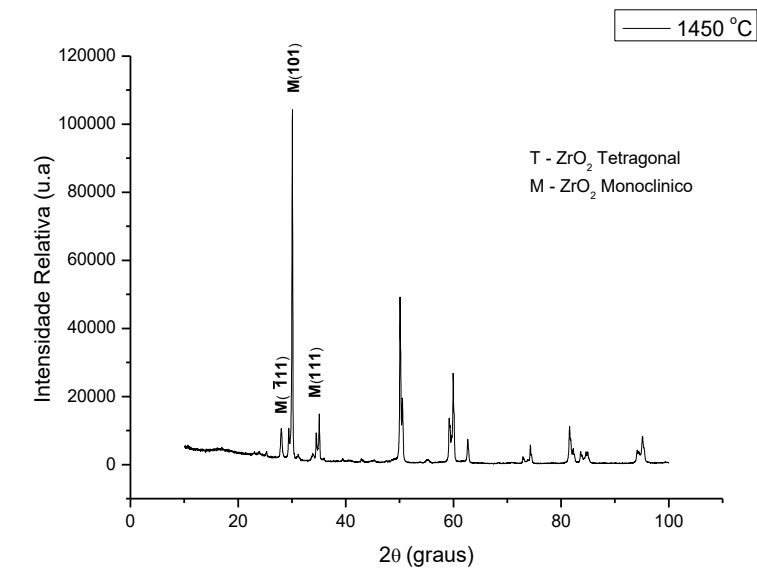
YOSHIMURA, M. Phase stability of zirconia. **American Ceramic Society Bulletin**, v. 67, n. 12, p. 1950–1955, 1988.

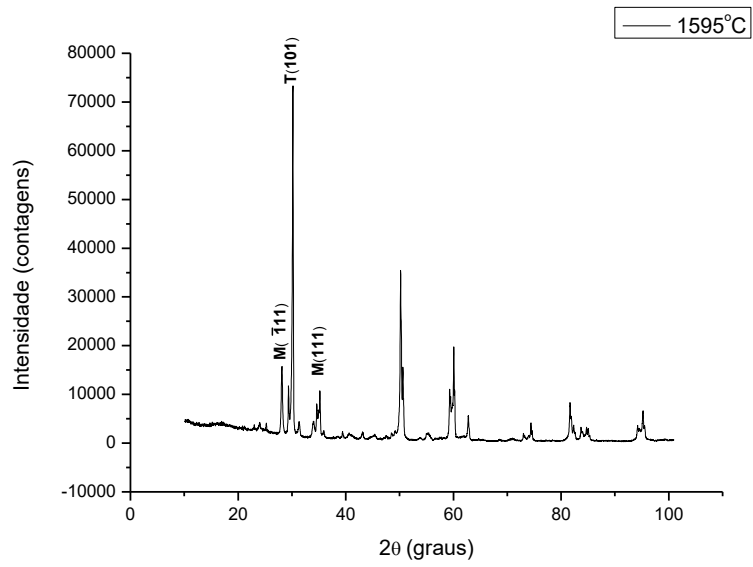
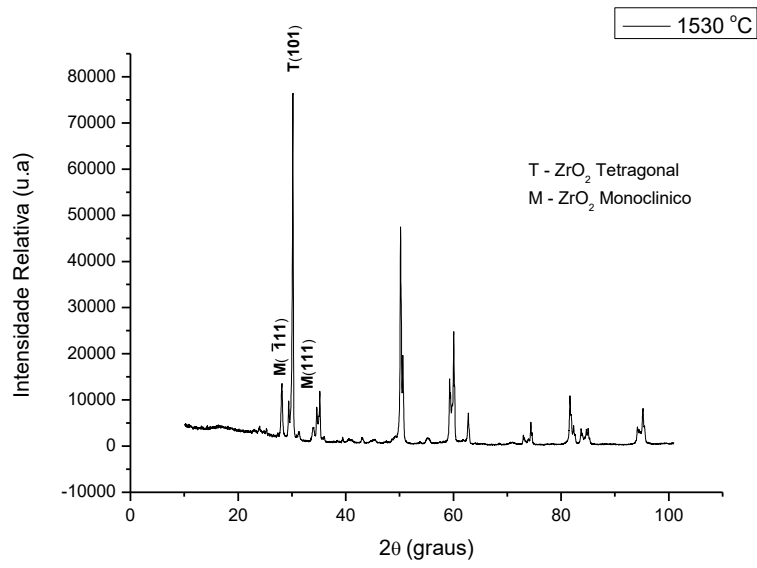
ZHANG, F. et al. 3Y-TZP Ceramics with Improved Hydrothermal Degradation Resistance and Fracture Toughness. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 34, n. 10, p. 2453–2463, 1 set. 2014.

ZHANG, F. et al. Critical Influence of Alumina Content on the Low Temperature Degradation of 2–3mol% Yttria-Stabilized TZP for Dental Restorations. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 35, n. 2, p. 741–750, 1 fev. 2015.

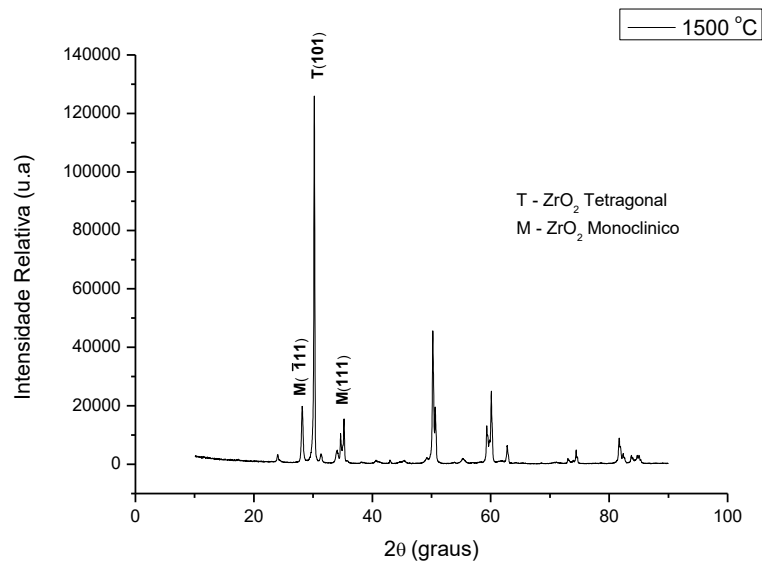
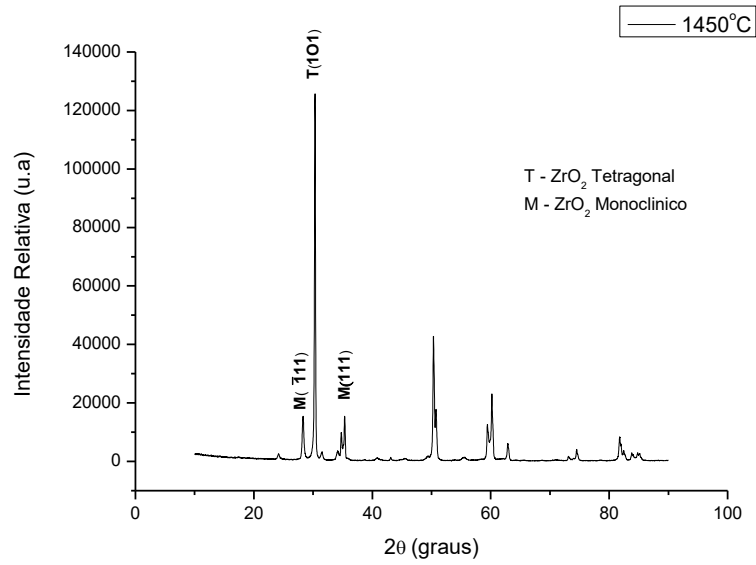
7 APÊNDICE – Difrátogramas

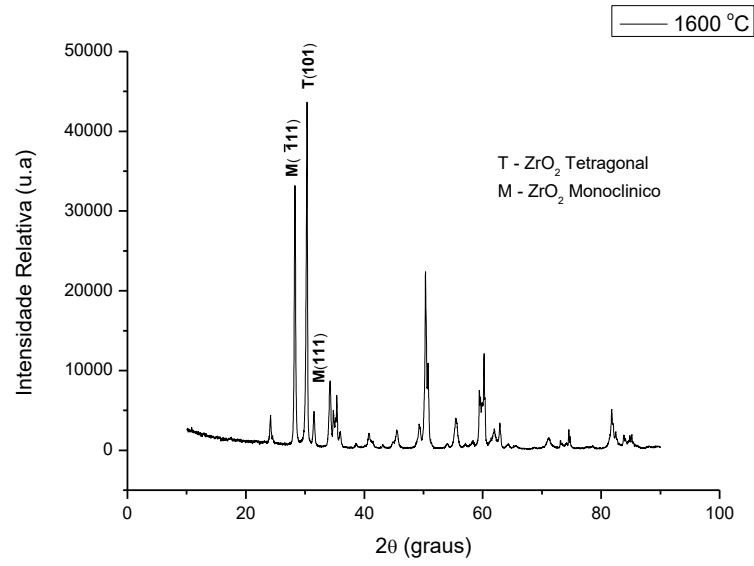
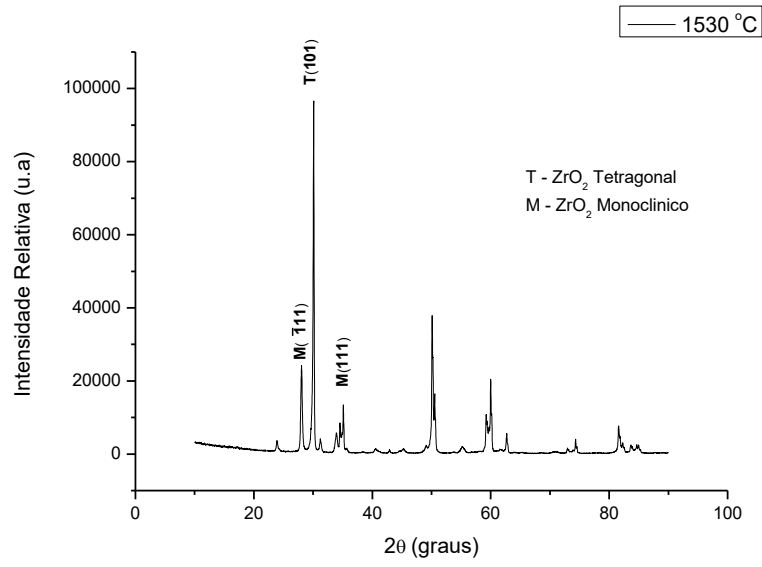
RODADA 1 – 2 horas de degradação acumulados



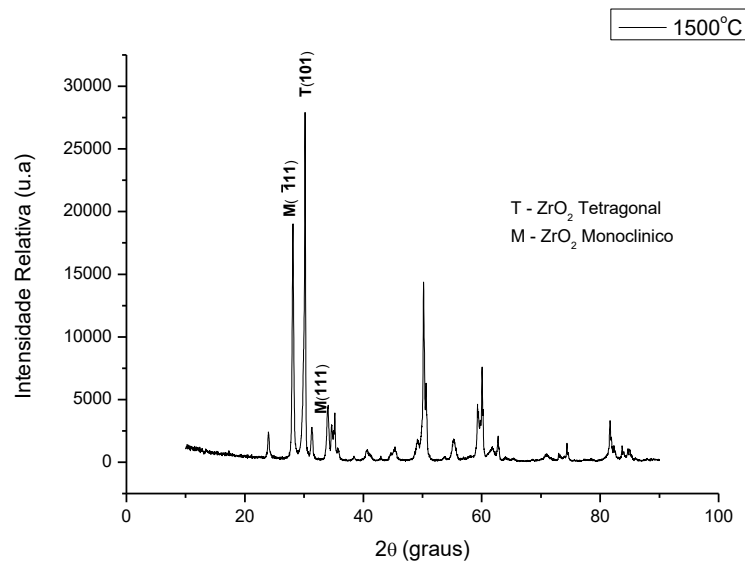
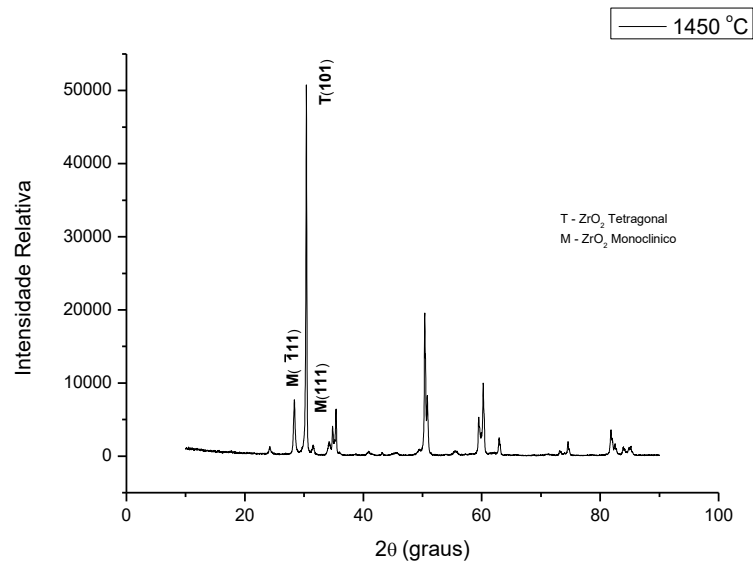


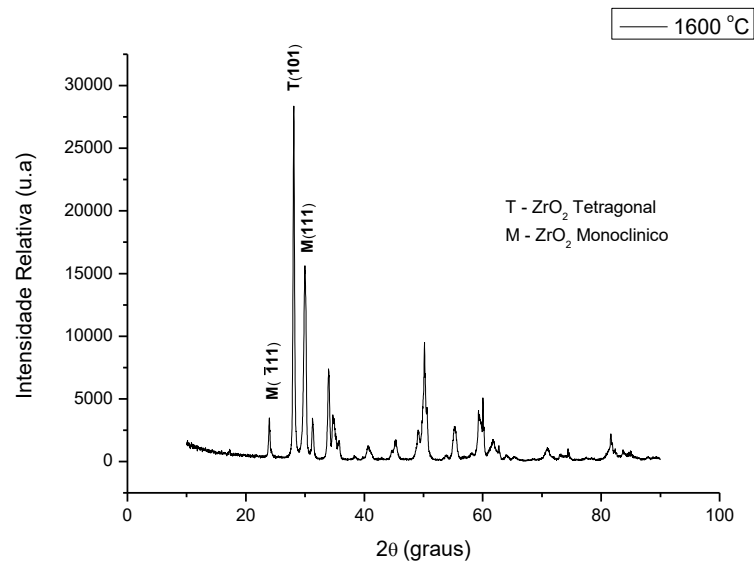
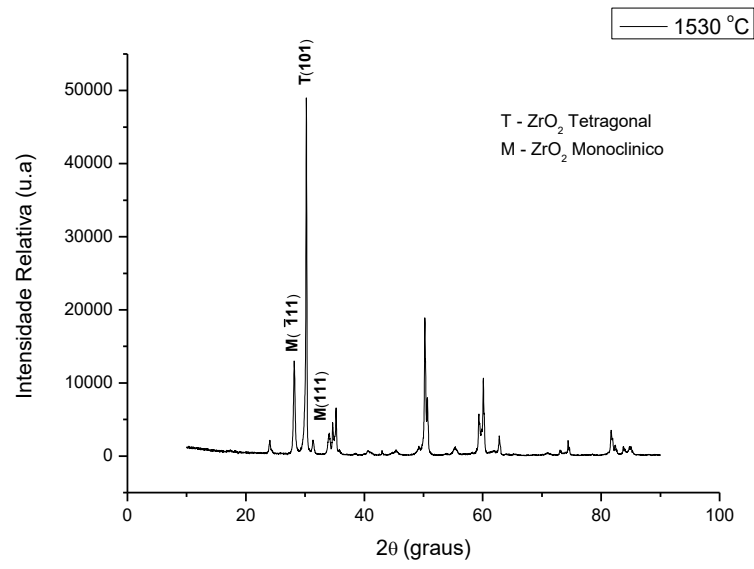
RODADA 2 – 7 horas de degradação acumulados



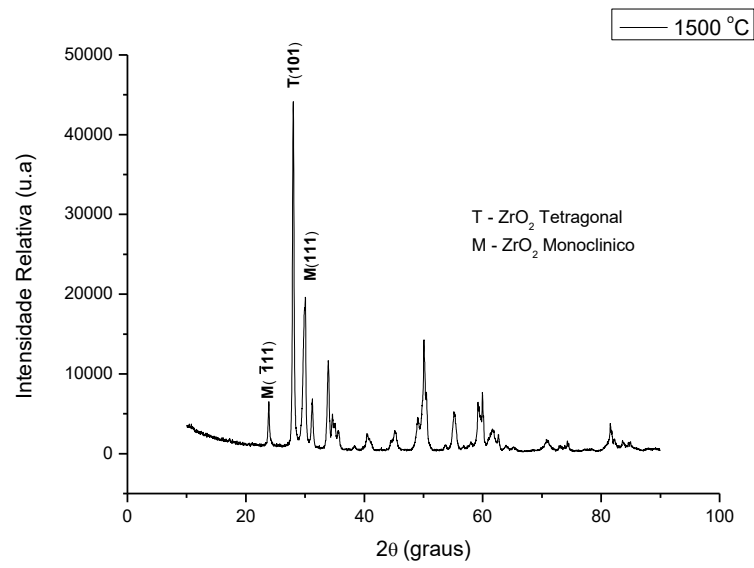
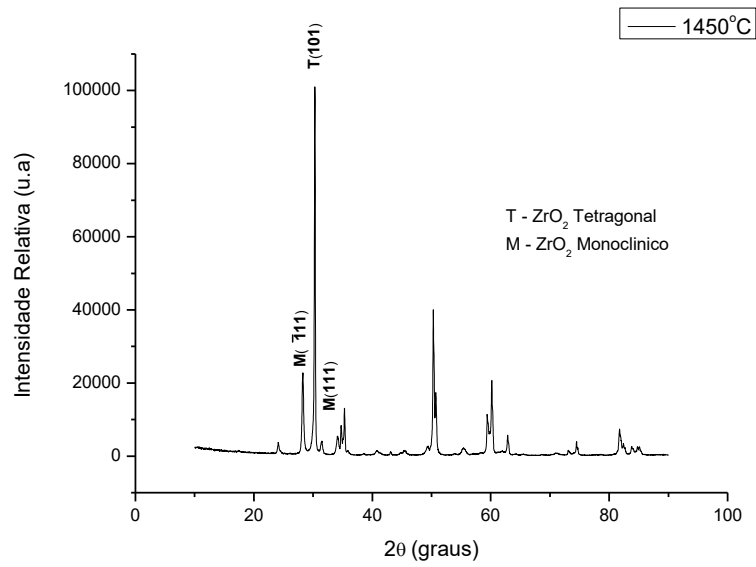


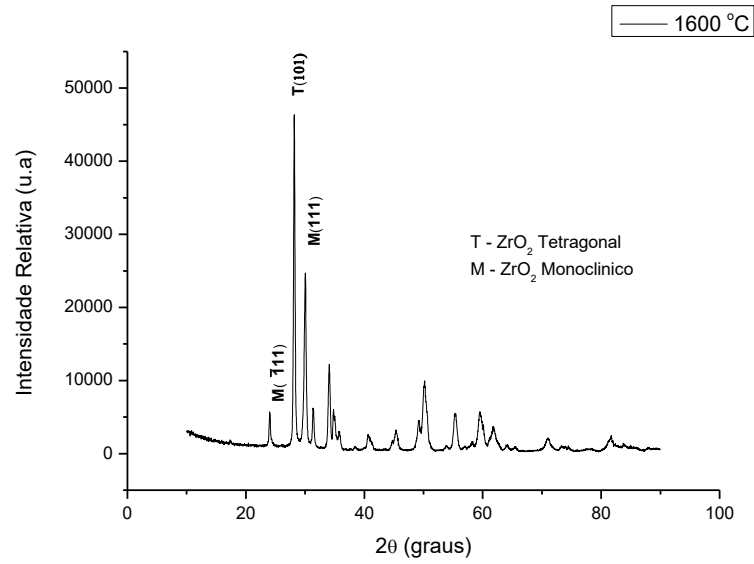
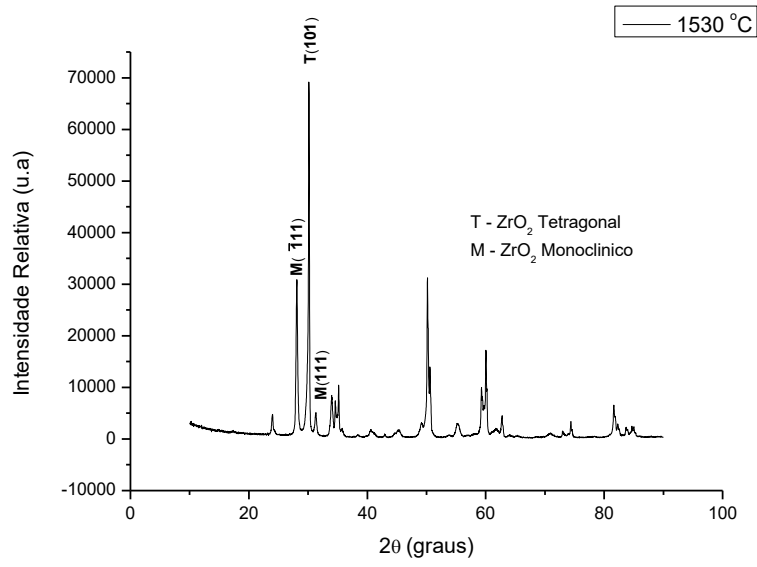
RODADA 3 – 12 horas de degradação acumulados



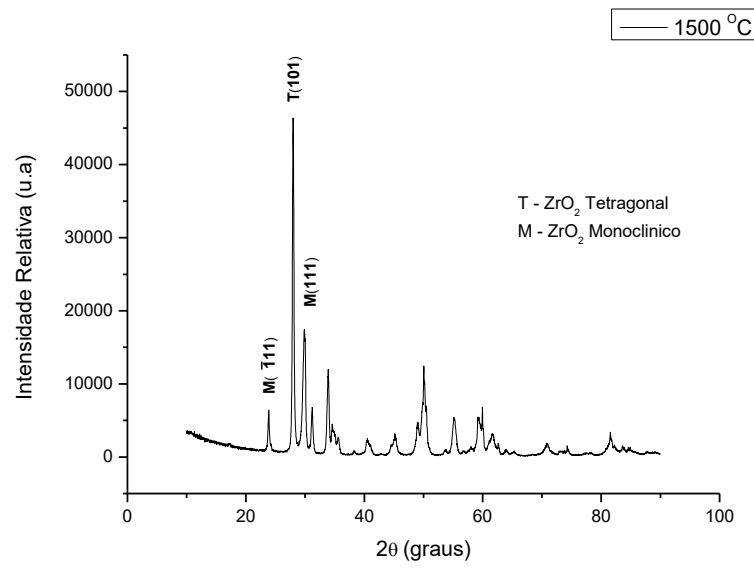
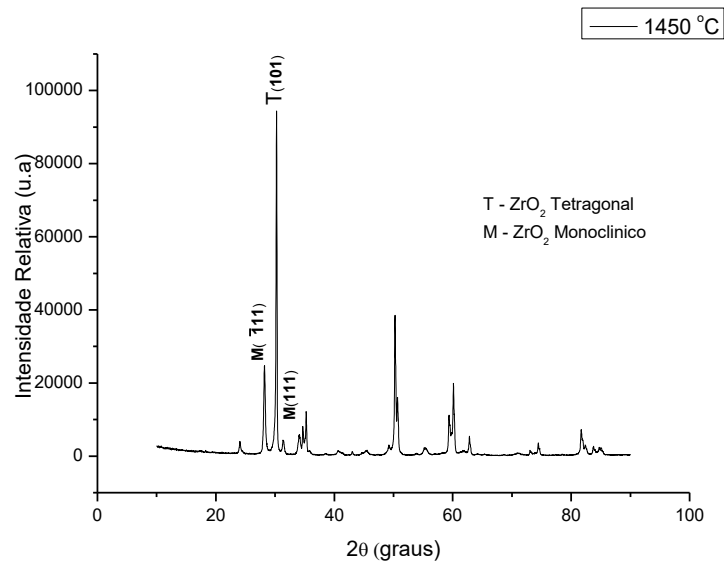


RODADA 4 – 24 horas de degradação acumulados





RODADA 5 – 36 horas de degradação acumulados



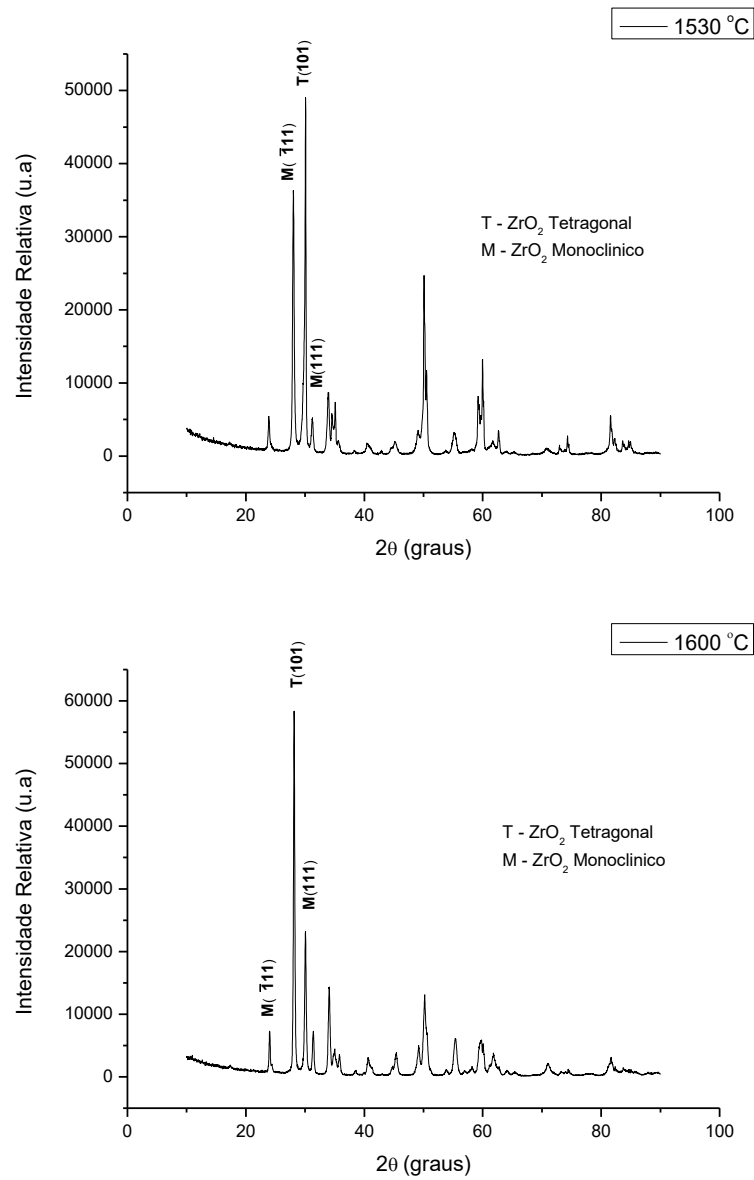


Figura 33 – Difratoogramas de raios X de amostras de ZrO_2 - Y_2O_3 após diferentes tempos de degradação em autoclave (134°C - 2bar).