



INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍTRIA NO
LIMITE DE RESISTÊNCIA À FADIGA
OBTIDO PELO MÉTODO DA ESCADA
MODIFICADO EM ZIRCÔNIAS
ESTABILIZADAS COM Y_2O_3 .

MÁRCIO PAULO DE ARAÚJO MAFRA

TESE DE DOUTORADO
EM CIÊNCIAS MECÂNICAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

FACULDADE DE TECNOLOGIA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA

Universidade de Brasília
Faculdade de Tecnologia
Departamento de Engenharia Mecânica

**INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍTRIA NO LIMITE DE
RESISTÊNCIA À FADIGA OBTIDO PELO MÉTODO
DA ESCADA MODIFICADO EM ZIRCÔNIAS
ESTABILIZADAS COM Y_2O_3 .**

MÁRCIO PAULO DE ARAÚJO MAFRA

TESE DE DOUTORADO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO
EM CIÊNCIAS MECÂNICAS DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO
PARTE DOS REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU
DE DOUTOR.

APROVADA POR:

Cosme Roberto Moreira da Silva, Prof. Dr. (ENM/UNB)
(Orientador)

Claudinei dos Santos, Prof. Dr. (FAT/UERJ)
(Co-orientador)

Jorge Luiz de Almeida Ferreira, Prof. Dr. (ENM/UNB)
(Examinador Interno PCMEC)

José Alexander Araújo, Prof. Dr. (ENM/UNB)
(Examinador Interno PCMEC)

Roberto Tetsuo Fujiyama, Prof. Dr. (PPGEM/UFPA)
(Examinador Externo)

Elias Fagury Neto, Prof. Dr. (FEMAT/UNIFESSPA)
(Examinador Externo)

Brasília/DF, Fevereiro de 2025.

FICHA CATALOGRÁFICA

MAFRA, MÁRCIO P. A.

INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍTRIA NO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FADIGA OBTIDO PELO MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO EM ZIRCÔNIAS ESTABILIZADAS COM Y_2O_3 . [Brasília/DF] 2025.

2025, 138p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Doutor, Tese de Doutorado, 2025).

Universidade de Brasília, Faculdade de Tecnologia, Departamento de Engenharia Mecânica.

Departamento de Engenharia Mecânica

- | | |
|---------------------------|-----------------------------|
| 1. Fadiga | 2. Degradação Hidrotérmica |
| 3. Propriedades Mecânicas | 4. Zirconias Dentárias |
| 5. Ítria | 6. Cerâmicas Biocompatíveis |
| I. ENM/FT/UnB | II. Doutorado |

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

MAFRA, MÁRCIO P. A. (2025). INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍTRIA NO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FADIGA OBTIDO PELO MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO EM ZIRCÔNIAS ESTABILIZADAS COM Y_2O_3 . Tese de Doutorado, Publicação Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas / Faculdade de Tecnologia / 2025, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 138p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Márcio P. A. MAFRA

TÍTULO: INFLUÊNCIA DO TEOR DE ÍTRIA NO LIMITE DE RESISTÊNCIA À FADIGA OBTIDO PELO MÉTODO DA ESCADA MODIFICADO EM ZIRCÔNIAS ESTABILIZADAS COM Y_2O_3 .

GRAU: Doutor ANO: 2025

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta Tese de Doutorado e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta tese de doutorado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Márcio P. A. MAFRA

Universidade de Brasília (UnB) - Campus Darcy Ribeiro

Faculdade de Tecnologia - FT

Departamento de Engenharia Mecânica(ENM)

Brasília - DF CEP 70919-970

A nossa maior glória não reside no fato de nunca cairmos, mas sim em levantarmo-nos sempre depois de cada queda.

Oliver Goldsmith

Nossa maior fraqueza está em desistir. O caminho mais certo de vencer é tentar mais uma vez.

Thomas Edison

AGRADECIMENTOS

A Deus, inteligência suprema, causa primária de todas as coisas, que me deu vida e oportunidade de exercitar a razão primeira para encontrá-lo depois em meu coração.

Aos meus pais Raimundo Paulo Mafra e Maria Amélia de Araújo Mafra, que souberam educar-me, despertando em mim o gosto pelo estudo acompanhando-me com muita dedicação em todas as etapas de minha vida.

Aos meus irmãos Andreza Maria e Marcelo de Jesus, meus avôs Arlindo Trindade, Maria Jesus, Manoel Mafra e Maria Campos (*In Memoriam*) e a todos os meus tios, por seus carinhos, estímulos e compreensão pelo tempo que “roubei” de nosso convívio.

À minha esposa Aline Barros de Loureiro Mafra, que sempre esteve ao meu lado mesmo nas horas mais difíceis e que nunca me deixou parar de seguir o caminho que tracei para alcançar meus objetivos.

À Universidade Federal do Sul e Sudeste do Pará - UNIFESSPA, que me possibilitou minha qualificação profissional e a Universidade de Brasília - UnB e ao grupo GFFM que me acolheu com muito carinho nesta empreitada e que forneceu toda a estrutura e equipamentos para um trabalho de qualidade.

Aos meus orientadores Prof. Dr. Cosme Roberto e Prof. Dr. Claudinei dos Santos pela orientação e apoio fornecido durante a realização do trabalho.

Aos professores Dr. Jorge Luiz e Dr. Fabio Comes pelas ajudas e explicações fundamentais nos momentos de desenvolvimento do trabalho.

Ao Dr. José Eduardo Amarante, do CBPF pelas análises de microscopia eletrônica de varredura e difração de raio X.

Aos colegas Maycol Coutinho, Anne Caroline e Nélio Júnior, que fundamentais e ajudaram muito no enriquecimento do meu trabalho e na etapa de análise final dos dados.

Aos amigos que fiz nesses anos que abriram minha mente para o conhecimento e foram

companheiros na etapa final de elaboração deste trabalho. Agradeço aos amigos Rodrigo Gomes, Giorgio André, Lucas Araújo, André Novelino, Miguel Garcia e as amigas Natália Torres, Nathália Manes e Karoline Sales, por toda a paciência, ajuda e conversas enriquecedoras no desenvolver do trabalho.

Aos técnicos do SG9, Wesley, Ivan e Adriano, pelo auxílio e pronto atendimento sempre que solicitados.

À minha sogra Lucileide Barros, meu sogro Leonam Maia e minha cunhada Jucileide Barros pelo carinho, apoio e confiança em mim depositada.

À Dra. Waleska Pires, minha médica e amiga, que desempenhou um papel fundamental na manutenção da minha saúde, possibilitando-me alcançar meus objetivos.

Aos meus amigos e colegas de trabalho Renata Lilian Ribeiro Portugal Fagury, Denilson da Silva Costa, Evaldiney Ribeiro Monteiro, Daniel Saturnino e José de Arimatéia Costa de Almeida, pela amizade e confiança em mim depositada, bem como por ter contribuído bastante para o meu crescimento profissional, através de suas vastas experiências.

A FEMAT a qual tenho orgulho de fazer parte, pelo auxílio e contribuição prestados para a minha qualificação.

Enfim, a todos que fizeram deste objetivo idealizado uma realidade possível.

ABSTRACT

Ceramic materials have been widely used in dentistry due to their biocompatibility, wear resistance and aesthetic appearance with natural teeth. Among them, yttria-stabilized zirconia (Y-TZP) stands out for its promising mechanical properties, making it a superior alternative for problematic prosthetics and implants. Hydrothermal and fatigue, which can compromise its durability in clinical applications. This work aimed to carry out fatigue tests on 4 points of zirconia dental ceramics with different Yttria contents and to evaluate the relationship of tetragonal, monoclinic, and cubic phases with fatigue behavior, possible transformation mechanisms, and the fatigue resistance limits of these materials. The current ISO 6872 standards do not include fatigue resistance values as limits on the use of prostheses and implants, being restricted to determining flexural resistance and fracture toughness. In this sense, evaluations of the mechanical properties and flexural fatigue at four points were carried out in the zirconia samples with additions of 3mol.%, 4mol.% and 5mol.% Y_2O_3 . The methodology used involved uniaxial compaction, sintering at 1550 °C with a 2-hour isotherm, mechanical tests, and determination of flexural fatigue at 4 points under a tension condition in sine waves with a frequency of 15 Hz and ratio $R=0.2$, with the tests being interrupted at 2×10^6 cycles, a value defined as run-out. Characterizations included scanning electron microscopy, X-ray diffractometry, relative density, surface roughness, modulus of elasticity, Vickers hardness, and fracture toughness. Regarding the fractional percent of the tetragonal phase, the 3Y-TZP composition presented 81.3%, 4Y-PSZ had 47.2%, and 5Y-PSZ 20.7%. The other phases observed were monoclinic, cubic, and pseudo-cubic t'' . Four-point bending fatigue using the modified staircase method showed that the fatigue strength limit under cyclic stress differs with variations in yttria content between compositions. Toughening mechanisms influenced fracture toughness, with better results in samples with lower yttria content. In these cases, during fatigue tests, the tetragonal-monoclinic transformation causes an increase in volume and creates compression zones at the tip of the crack, making it difficult to propagate. With the increase in yttria content, cubic phases prevail, reducing the occurrence of these toughening mechanisms. This study made it

possible, through the use of the modified staircase method, to test the limit of flexural fatigue resistance at four points with a limited set of specimens. Their microstructure considerably affected the fatigue resistance limit for the compositions studied since the tensile surface shielding is effective in zirconia with contents of the tetragonal phase higher than that of cubic and pseudo-cubic phases. Tetragonal-monoclinic transformations at the triple points of grain boundaries during cyclic loading produce a restricted elastic zone (shielding). It is inferred that this phenomenon reduces the stress intensity factor at the crack's tip, slowing its propagation in materials with lower yttria content and a higher percentage of tetragonal phase, producing greater fatigue resistance. Evaluating the cyclic fatigue resistance of the analyzed formulations, the results obtained were of great importance for analyzing the mechanical behavior of ceramics stabilized with yttria. The study also demonstrated that microstructure significantly affects the fatigue strength limit, providing valuable insights for developing better-performing yttria-stabilized zirconia ceramics.

Keywords: Fatigue strength limit, dental Zirconia, yttria, modified staircase method, Hydrothermal Degradation.

RESUMO

Os materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados na odontologia devido à sua biocompatibilidade, resistência ao desgaste e semelhança estética com os dentes naturais. Dentre eles, a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) destaca-se por suas propriedades mecânicas superiores, tornando-se uma alternativa promissora para próteses e implantes dentários. No entanto, apesar de sua alta resistência à flexão e tenacidade à fratura, a zircônia está sujeita a fenômenos como degradação hidrotérmica e fadiga, que podem comprometer sua durabilidade em aplicações clínicas. Este trabalho teve como objetivo efetuar ensaios de fadiga em 4 pontos de cerâmicas dentárias de zircônia com diferentes teores de ítria, e avaliar a relação de fases tetragonal, monoclinica e cúbica com o comportamento em fadiga, possíveis mecanismos de transformação e os limites de resistência em fadiga desses materiais. As normas vigentes ISO 6872 não contemplam valores de resistência a fadiga como limitadores de uso de próteses e implantes, restringindo-se a determinar resistência à flexão e tenacidade à fratura. Neste sentido foram realizadas avaliações das propriedades mecânicas e de fadiga por flexão em 4 pontos da zircônia com adições de 3mol.%, 4mol.% e 5mol.% Y_2O_3 . A metodologia empregada envolveu a compactação uniaxial, sinterização à 1550 °C com isoterma de 2 horas, ensaios de resistência mecânica e determinação à fadiga por flexão em 4 pontos sob uma condição de tensão em ondas sinusoidais com frequência de 15 Hz e razão $R=0,2$, sendo os testes interrompidos em 2×10^6 ciclos, valor definido como run-out. As caracterizações incluíram microscopia eletrônica de varredura, difratometria de raios-X, densidade relativa, rugosidade superficial, módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Em termos de percentual de fase tetragonal, a composição 3Y-TZP apresentou 81,3 % , a 4Y-PSZ teve 47,2 % e a 5Y-PSZ 20,7 %. As demais fases observadas foram a monoclinica, cúbica e a pseudo-cúbica t'' . A fadiga por flexão em 4 pontos utilizando o método da escada modificado mostrou que o limite de resistência a fadiga sob tensão cíclica difere com variações no teor de ítria entre as composições. A tenacidade à fratura foi influenciada pelos mecanismos de tenacificação, com melhores resultados em amostras com menor teor de ítria. Nestes casos, durante os ensaios de fadiga, a transforma-

ção tetragonal-monoclínica causa aumento de volume e criam zonas de compressão na ponta da trinca, dificultando sua propagação. Com o aumento do teor de ítria, prevalecem as fases cúbicas reduzindo a ocorrência destes mecanismos de tenacificação. Este estudo possibilitou, através do uso do método da escada modificado testar o limite de resistência à fadiga por flexão em quatro pontos com um conjunto limitado de espécimes. O limite de resistência à fadiga para composições estudadas foi consideravelmente afetado pela sua microestrutura, visto que a blindagem da superfície de tração é efetiva em zircônias com teores de fase tetragonal maiores que de fases cúbica e pseudo-cúbica t'' . Transformações tetragonal-monoclínica nos pontos triplos de contornos de grão durante os carregamentos cíclicos produzem uma zona elástica restrita (blindagem). Infere-se que este fenômeno reduz o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, desacelerando sua propagação nos materiais com menor teor de ítria e maior percentual de fase tetragonal, produzindo maior resistência a fadiga. Avaliando a resistência cíclica à fadiga das formulações analisadas, os resultados obtidos foram de grande importância para análise do comportamento mecânico de cerâmicas estabilizadas com ítria. O estudo também demonstrou que a microestrutura afeta significativamente o limite de resistência à fadiga, fornecendo insights valiosos para o desenvolvimento de cerâmicas de zircônia estabilizadas com ítria com melhor desempenho.

Palavras-chave: Limite de resistência à fadiga, Zircônia dentárias, ítria, método da escada modificado, Degradação Hidrotérmica.

SUMÁRIO

Sumário	i
Lista de Figuras	iv
Lista de Tabelas	viii
Lista de Símbolos	ix
Siglas e Abreviaturas	xi
Capítulo 1 – Introdução	1
1.1 Contexto e Motivação	1
1.2 Justificativa e Contribuição	4
1.3 Inovação	5
1.4 Estado da Arte	6
1.5 Objetivo	13
1.6 Estrutura do Trabalho	13
Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica	14
2.1 Biomateriais e Biocerâmicas	14
2.2 Cerâmicas de Zircônia	17
2.2.1 Mecanismos de tenacificação	20
2.2.2 Microtrincamento	22
2.2.3 Tensões Superficiais Compressivas	22
2.3 Utilização da Zircônia na Odontologia	23
2.4 Processamento de Pós Cerâmicos	27
2.4.1 Mistura e Moagem	28
2.4.2 Aditivos de Processamento e Compactação	29
2.4.3 Secagem e Evaporação do Ligante	30
2.4.4 Sinterização das Cerâmicas	31
2.5 Fadiga	33

2.5.1	Fenômeno e definições	33
2.5.2	Mecanismos de falha por fadiga	34
2.5.2.1	Nucleação de trincas	35
2.5.2.2	Propagação da Trinca	36
2.5.2.3	Ruptura	37
2.5.3	Efeito dos Carregamentos	40
2.5.4	Método da Escada	43
2.5.5	Método da Escada Modificado	46
2.5.5.1	Intervalo de confiança para limite médio de fadiga	48
2.5.5.2	Intervalo de confiança para desvio padrão	49
2.6	Fadiga em Cerâmicas	50
2.7	Tenacidade à Fratura	52
2.8	Degradação Hidrotérmica em Cerâmicas de Zircônia	56
Capítulo 3 – Materiais e Métodos		60
3.1	FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES	60
3.2	OBTENÇÃO DOS PÓS	61
3.3	PROCESSAMENTO DOS PÓS	61
3.3.1	Preparo das composições	61
3.3.2	Prensagem / Compactação	62
3.3.3	Sinterização	63
3.3.4	Preparação dos CP's	64
3.3.5	Degradação Hidrotérmica	64
3.4	CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAS	65
3.4.1	Densidade relativa	65
3.4.2	Microscopia Eletrônica de Varredura	66
3.4.3	Difratometria de raios X	66
3.4.4	Medidas de Rugosidade Superficial	67
3.5	AValiação DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS	68
3.5.1	Módulo de Elasticidade Dinâmico	68
3.5.2	Dureza Vickers	70
3.5.3	Tenacidade à fratura	71
3.5.4	Ensaio de flexão em 4 pontos	72
3.5.5	Ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos	74
Capítulo 4 – Resultados e Discussões		76
4.1	Caracterizações Físicas e Estruturais	76

4.1.1	Densidade relativa	76
4.1.2	Rugosidade Superficial	77
4.1.3	Análise Morfológica e Microestrutural	79
4.1.4	Caracterização estrutural por difratometria de raio X - DRX	84
4.2	Avaliação das Propriedades Mecânicas	90
4.2.1	Módulo de Elasticidade (E)	90
4.2.2	Dureza Vickers	91
4.2.3	Tenacidade à Fratura.	92
4.2.4	Ensaio de Flexão em 4 pontos	95
4.2.5	Fadiga por Flexão em 4 pontos.	96
4.2.6	Análise de Falha.	101
Capítulo 5 – Conclusões		103
5.1	Sugestões de Trabalhos Futuros	105
Referências		106

LISTA DE FIGURAS

1.1	Implantes dentários comerciais – Esquerda: implante de zircônia estabilizada com ítria – Direita: implante de titânio (SEVILLA <i>et al.</i> , 2010).	2
2.1	Aplicações clínicas dos biomateriais.	15
2.2	Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica (BIRRER, 2009). . . .	18
2.3	Microestrutura da(a) zircônia totalmente estabilizada por ítria, (b) zircônia tetragonal policristalina estabilizada por Ítria. (CAMPOS, 2016b).	20
2.4	Transformação induzida por tensão de partículas de ZrO_2 no campo de tensão elástica da trinca (SOUZA, 2007b).	21
2.5	Transformação martensítica que ocorre na ZrO_2 (tetragonal para monoclinica a 900 1100°C) com sua expansão de volume de 3-5%, desenvolvendo microtrincas ao redor das partículas de ZrO_2 . (a) A propagação da trinca dentro da partícula é desviada e torna-se bifurcada (b) aumentando a resistência à fratura do material (SANTOS, 2012).	22
2.6	(a) Diagrama de um corte através de uma superfície livre à temperatura de sinterização. (b) No resfriamento, partículas de ZrO_2 próximas à superfície livre geram através da limitação de movimento uma tensão compressiva na matriz. (c) Devido aos tratamentos superficiais, preferencialmente usinagem e jateamento (NASCIMENTO, 2021).	23
2.7	Diagrama de fases da zircônia-ítria (SCOTT, 1975).	24
2.8	Ilustração do movimento das esferas no interior do cadinho de moagem (AZEVEDO, 2018).	29
2.9	Defeitos no compacto a verde (MORAES, 2004).	30

2.10	Esquema representativo de partículas durante os estágios de sinterização: (A) Pó Inicial, (B) Primeiro Estágio, (C) Estágio Intermediário e (D) Estágio Final (REED, 1995).	32
2.11	Representação gráfica da estrutura do processo de vida em fadiga (FADEL, 2010).	34
2.12	Representação dos estágios de falha por fadiga (NAZARIO, 2019).	35
2.13	Nucleação de trincas em componentes sujeitos a esforços cíclicos. (FADEL, 2010).	35
2.14	Mecanismo de Crescimento da Trinca. (FADEL, 2010).	36
2.15	Processo de avanço de trinca por fadiga. (FADEL, 2010) e (GARCIA <i>et al.</i> , 2012).	38
2.16	Os três modos de fratura (a) modo I, (b) modo II e (c) modo III . (BICALHO, 2009).	39
2.17	Perfil esquemático de seção transversal mostrando a propagação de trincas (a) transgranular e (b) intergranular (CALLISTER, 2000).	39
2.18	Diagrama tensão x deformação no modo de carregamento de amplitude constante. (a) Carregamento cíclico alterna entre σ_{\min} e σ_{\max} , respectivamente, negativo e positivo de igual magnitude, $\sigma_m = 0$; (b) há uma tensão média, $\sigma_m \neq 0$ e $\sigma_{\min} \neq \sigma_{\max}$; e (c) ciclo mínimo nulo, $\sigma_{\min} = 0$ e $\sigma_m \neq 0$. (DOWLING, 2013).	41
2.19	Curva tensão x número de ciclos. (SACHS <i>et al.</i> , 2019).	43
2.20	Dados referentes a um teste segundo o método da escada para $N > 2 \times 10^6$ (POL-LAK <i>et al.</i> , 2006).	44
2.21	Exemplo didático de experimento do método da escada modificado (CIMAC Ci Des M A C, 2009).	47
2.22	Distribuição de <i>t-Student</i> (CIMAC Ci Des M A C, 2009).	49
2.23	Distribuição <i>chi-quadrada</i> (CIMAC Ci Des M A C, 2009).	49
2.24	Desenho esquemático do sistema IF (MORAES, 2004).	56
3.1	Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.	60
3.2	Gráfico de sinterização dos corpos de prova.	63
3.3	Forno Nabertherm P 310.	63

3.4	Corpos de prova submersos na saliva artificial.	64
3.5	Microscópio Confocal de medição a laser LEXT OLS4100 da Olympus.	68
3.6	Sonelastic modelo IED - FT - ENM- UNB.	68
3.7	Posicionamento do corpo de prova no suporte (à esquerda) e modo de excitação e captação (à direita) (JúNIOR, 2023).	70
3.8	Microdurômetro da Emco Test modelo DuraScan 20.	70
3.9	Trinca em cada vértice das indentações piramidais após o ensaio Vickers (Fonte: Autor).	72
3.10	Representação esquemática do ensaio de flexão em quatro pontos (JúNIOR, 2023).	73
3.11	Equipamento para ensaio de flexão de 4 pontos.	73
3.12	(a) Representação esquemática das condições do Ensaio; (b) Diagrama de corpo livre; (c) Diagrama de momentos fletores para as condições do Ensaio, (d) Diagrama simplificado de esforços internos, (e) Diagrama de esforços cortantes (DEC) (NASCIMENTO, 2021).	74
3.13	Máquina MTS 322 Test Frame da fabricante MTS <i>System Corporation</i> , com célula de carga de 5kN.	75
4.1	Gráfico comparativo para o valores de Ra.	78
4.2	Gráfico comparativo para o valores de Rz.	78
4.3	MEV de grânulos secos por pulverização dos pós iniciais com ampliação de 300x: a) 3Y-TZP; b) 4Y-PSZ; c) 5Y-PSZ.	79
4.4	Micrografias MEV das amostras sinterizadas a 1550°C-2h e degradadas: (a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.	81
4.5	Tamanho médio dos grãos das composições estudadas.	82
4.6	Distribuição granulométrica das amostras: (a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.	83
4.7	Padrões de DRX de pós iniciais das formulações 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ.	85
4.8	Difratogramas de raios X das amostras após degradação hidrotérmica, onde: I) 3Y, II) 4Y e III) 5Y.	86

4.9	Quantificação de fases presentes obtidas na superfície das amostras sinterizadas e degradadas para cada percentual de Y_2O_3 estudado.	86
4.10	Difratogramas de raios X de superfícies de amostras de zircônia degradadas, após ensaio de fadiga, onde: I) 3Y, II) 4Y e III) 5Y.	88
4.11	Quantificação de fases presentes obtidas na superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de fadiga.	89
4.12	Módulo de Young E	90
4.13	Resultados de dureza Vickers para cerâmicas sinterizadas à $1550^{\circ}C$ por 2 horas.	91
4.14	Trinca em cada vértice das indentações piramidais após o ensaio Vickers.	92
4.15	Gráfico da tenacidade à fratura (K_{IC}) para as três composições.	93
4.16	Gráfico da tenacidade à fratura (K_{IC}) x Dureza Vickers x E (GPa) para as três composições.	94
4.17	Resultado de resistência à flexão em 4 pontos.	96
4.18	Pontos experimentais de tensão máxima obtidos com o método da escada modificado para as três composições: (a) ZrO_2 - 3% Y_2O_3 , (b) ZrO_2 - 4% Y_2O_3 e (c) ZrO_2 - 5% Y_2O_3 . Testadas com razão de carga $R = 0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como <i>run-out</i>	99
4.19	Comparativo das tensões máximas de falha por fadiga para uma razão de carga $R=0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como <i>run-out</i>	100
4.20	Comparativo entre os ensaios de flexão em 4 pontos estáticos e de fadiga para uma razão de carga $R=0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como <i>run-out</i>	100
4.21	Superfícies de fratura de cerâmicas de ZrO_2 com diferentes teores de Y_2O_3 após ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos: a) 3Y-TZP; b) 4Y-PSZ, c) 5Y-PSZ.	101

LISTA DE TABELAS

3.1	Características dos pós iniciais, de acordo com o fabricante.	61
3.2	Composição nas preparações dos corpos de prova.	61
3.3	Densidade teórica das formulações.	66
3.4	Equações utilizadas para determinação da tenacidade à fratura.	71
4.1	Densidades teórica, aparente e relativa para diferentes formulações.	76
4.2	Parâmetros de rugosidades das superfícies antes da degradação hidrotérmica. . .	77
4.3	Parâmetros de rugosidades das superfícies após à degradação hidrotérmica. . . .	77
4.4	Tamanho médio dos grãos de zircônia.	82
4.5	Dados estruturais e de composição das fases das superfícies polidas após degradação das amostras com diferentes concentrações de ítria.	87
4.6	Parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento de Rietveld obtidos na superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de fadiga.	88
4.7	Valores médios do Módulo de Elasticidade.	90
4.8	Resultados de dureza Vickers para cerâmicas de zircônia sinterizadas à 1550 ^o C por 2 horas.	91
4.9	Tenacidade à fratura (K_{IC}) para as três composições estudadas.	92
4.10	Resultado de resistência à flexão em 4 pontos.	95
4.11	Valores médios do limite de resistência a fadiga dos materiais estudados.	97

LISTA DE SÍMBOLOS

g	Gramma
kg	Quilograma
kgf	Quilograma-força
nm	Nanômetro
μm	Micrômetro
mm	Milímetro
cm	Centímetro
m	Metro
%	Porcentagem em peso
°	Grau
°C	Grau Celsius
°K	Grau Kelvin
HV	Dureza Vickers
F	Força aplicada
MPa	Mega Pascal
GPa	Giga Pascal
Hz	Hertz
N	Newton
s	Segundo

min	Minuto
rpm	Rotações por minuto
R_a	Rugosidade média
R_z	Média das alturas máximas do perfil de rugosidade
a	Tamanho da trinca
E	Módulo de Elasticidade
K_I	Fator de intensidade de tensão (modo I)
K_{IC}	Tenacidade à fratura em modo I
K_t	Fator concentrador de tensão
ΔK	Faixa do fator intensidade de tensão
ΔK_{th}	Faixa do fator intensidade de tensão limiar
N	Número de ciclos
N_f	Número de ciclos para falha
N_0	Número de ciclos correspondente ao limite de fadiga
R	Razão de carregamento
σ_a	Amplitude de tensão
σ_m	Tensão média
σ_{max}	Tensão máxima
σ_{min}	Tensão mínima
ν	Coefficiente de Poisson

SIGLAS E ABREVIATURAS

CP	Corpo de prova
DRX	Difratometria de raios X
EDS	Espectroscopia de energia dispersiva
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
PSZ	Zircônia parcialmente estabilizada
t-m	Transformação martensítica
TZP	Zircônia totalmente estabilizada
Y-TZP	Zircônia totalmente estabilizada por ítria
MEF	Método de Elementos Finitos
ASTM	American Standard for Testing Materials
ISO	International Standard Organization
SCG	Slow Crack Growth
SEBN	Feixe entalhado de aresta única
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
UnB	Universidade de Brasília
UERJ	Universidade do Estado do Rio de Janeiro
MTS	Material Test System, equipamento de ensaio universal
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas

CAPÍTULO 1

INTRODUÇÃO

1.1 CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

Os materiais cerâmicos têm sido amplamente utilizados na odontologia devido à sua biocompatibilidade, resistência ao desgaste e semelhança estética com os dentes naturais. Dentre eles, a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) destaca-se por suas propriedades mecânicas superiores, tornando-se uma alternativa promissora para próteses e implantes dentários. No entanto, apesar de sua alta resistência à flexão e tenacidade à fratura, a zircônia está sujeita a fenômenos como degradação hidrotérmica e fadiga, que podem comprometer sua durabilidade em aplicações clínicas (SANTOS, 2012) e (UMERI, 2010).

A avaliação da resistência à fadiga desses materiais é essencial para prever sua confiabilidade estrutural, especialmente considerando que as normas vigentes, como a ISO 6872, não estabelecem limites específicos para essa propriedade. Diante desse cenário, compreender o impacto da microestrutura na resistência à fadiga da zircônia é fundamental para otimizar sua formulação e ampliar sua aplicabilidade na odontologia. No entanto, ocasionalmente essas próteses podem falhar, gerando desconforto e inconvenientemente abrindo questões sobre a efetividade desse tipo de tratamento (MARTINS *et al.*, 2010).

Dentre as cerâmicas ditas policristalinas a zircônia é biocompatível com os tecidos dentários, permite a integração dos tecidos gengivais ao dente de forma natural, não produz reações alérgicas (de hipersensibilidade) e não produz alterações de paladar (BISPO, 2016).

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam ótimas vantagens principalmente relacionadas à estética, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, para a obtenção de uma melhor estética e utilizando para isso cerâmicas com maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade. A utilização de cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa vem sendo proposta em função

desses materiais apresentarem alta biocompatibilidade (SILVA, 2010). A Figura 1.1 apresenta dois implantes dentários comerciais: Um cerâmico fabricado com zircônia estabilizada com ítria e um metálico produzido com uma liga de titânio.



Figura 1.1. Implantes dentários comerciais – Esquerda: implante de zircônia estabilizada com ítria – Direita: implante de titânio (SEVILLA *et al.*, 2010).

Embora as taxas de sucesso clínico relatadas para restaurações totalmente cerâmicas sejam promissoras, a fratura da cerâmica continua a ser um problema técnico recorrente. Uma recente revisão sistemática, que incluiu 67 estudos clínicos, constatou que a taxa de fratura da infraestrutura foi significativamente maior para coroas totalmente cerâmicas em comparação com as coroas metalocerâmicas, em uma estimativa de cinco anos (FRAGA *et al.*, 2016).

A adição de ítria à zircônia pode aumentar a tenacidade do material, devido à transformação de fase tetragonal para monoclinica, que gera tensões na matriz cerâmica, dificultando a propagação de trincas. Além disso, a resistência à fadiga cíclica da zircônia é apropriada para sua aplicação em peças de implantes dentários, o que a torna um material promissor para próteses dentárias. Portanto, o uso de zircônia e ítria em próteses dentárias oferece benefícios significativos em termos de biocompatibilidade, resistência à fratura e fadiga, sendo uma escolha vantajosa para aplicações odontológicas (SOUZA *et al.*, 2014b).

Recentemente, a fadiga cíclica de cerâmicas se tornou um campo de pesquisa altamente atrativo para cientistas de materiais. Há uma forte demanda para gerar dados de fadiga relevantes para o projeto, necessários para muitas das aplicações das cerâmicas estruturais. No entanto, o conhecimento da fadiga em cerâmicas ainda é insuficiente, e informações sobre a correlação entre parâmetros microestruturais e propriedades de fadiga ainda não existem para a maioria dos sistemas cerâmicos. Além dessa falta de compreensão, várias questões fundamentais ainda não foram respondidas de forma categórica para muitas das principais cerâmicas (GUO *et al.*, 2013) e (KARADIMAS; SALONITIS, 2022).

A determinação do comportamento de fadiga sob carga estática ou cíclica apropriada é essencial nas aplicações de engenharia de materiais cerâmicos para fins estruturais. Embora tenham sido publicados um número considerável de relatórios sobre a fadiga de cerâmicas de alumina e zircônia, há poucos estudos críticos sobre a fadiga cíclica e estática em temperatura ambiente de cerâmicas avançadas, apesar do aumento recente da atividade nesse campo. Além disso, os testes de fadiga aplicados a materiais frágeis impõem uma série de problemas, como a ampla dispersão de dados, que às vezes obscurece a tendência de fadiga, considerada derivada intrinsecamente de uma distribuição de defeitos nas amostras (NISHIOKA *et al.*, 2018) e (ZHANG *et al.*, 2013).

As cerâmicas à base de zircônia estão sujeitas ao fenômeno de degradação à baixa temperatura (LTD – low temperature degradation) ou envelhecimento, que é caracterizado pela transformação espontânea da fase tetragonal em monoclinica ao longo do tempo a baixas temperaturas, ou seja, sem que esta transformação tenha sido induzida por tensões produzidas pela propagação de uma trinca (SANTOS, 2012) e (UMERI, 2010). Este fenômeno acaba gerando tensões residuais que comprometem a integridade estrutural do componente.

A resistência à flexão é a propriedade mecânica mais influenciada pelo envelhecimento e depende da extensão e propagação em profundidade da transformação da fase tetragonal para monoclinica. Uma forma de melhorar a resistência ao envelhecimento da zircônia é aumentar o número de grãos referentes à fase tetragonal e mantê-los dentro de uma faixa de tamanho médio inferior à 1 μm . A diminuição na resistência está associada com a transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica. Tal fato ocasiona um aumento de volume, tensionando os grãos vizinhos e formando pequenas trincas, que vêm a fornecer um caminho para penetração da água. A transformação tem início na superfície devido à degradação sob tensão em grãos isolados em estado de desequilíbrio microestrutural devido à orientação específica da superfície, tamanho de grão, quantidade do dopante, tensão residual e presença de fase cúbica. (DEVILLE *et al.*, 2006). Este trabalho teve como objetivo avaliar a influência do teor de ítria nas propriedades mecânicas e o limite de resistência à fadiga cíclica da zircônia após sofrer uma degradação hidrotérmica.

1.2 JUSTIFICATIVA E CONTRIBUIÇÃO

A utilização das biocerâmicas se dá pelo fato de serem os materiais que mais se assemelham, em termos funcionais, com o tecido dentário. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a substituição de materiais metálicos das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética.

Dentre os materiais utilizados para restaurações dentárias, a zircônia (ZrO_2) em suas diversas composições, apresentou grande potencial de utilização, devido às suas excelentes propriedades mecânicas e ópticas, destacando-se a zircônia dopada com teores de ítria (Y_2O_3) variando de 3 a 5 mol% (CHEVALIER, 2006), (DENRY; KELLY, 2008), (BACCHI; CESAR, 2022) e (LYON *et al.*, 2011). Em sua primeira geração, a zircônia policristalina tetragonal dopada com 3 mol. % de ítria (Y_2O_3), também chamado de 3Y-TZP, foi aplicada em odontologia e ortopedia, pois tal material possui ótimas propriedades mecânicas, além de apresentar cor esteticamente esbranquiçada e alta opacidade. Já a segunda geração da zircônia em odontologia é caracterizada por uma composição semelhante à primeira geração, porém com redução do tamanho dos grãos de óxido de alumínio (Al_2O_3). Essa modificação permitiu uma maior passagem de luz e, conseqüentemente, uma leve melhora na translucidez parcial do material. Entretanto, embora indicada para restaurações monolíticas em dentes posteriores, ainda não oferecia estética satisfatória para uso na região anterior. Conseqüentemente, na terceira geração, novas formulações cerâmicas foram desenvolvidas com diferentes proporções de (Y_2O_3). Essas formulações visavam melhorar a translucidez e a resistência à degradação hidrotérmica em comparação com a cerâmica 3Y-TZP, mantendo as propriedades mecânicas fundamentais para uso como material odontológico. Essas cerâmicas são geralmente conhecidas como zircônia parcialmente estabilizada com 4 mol% de (Y_2O_3) (4Y-PSZ) e 5% molar de (Y_2O_3)(5Y-PSZ) (KREVE; REIS, 2021), (ZADEH *et al.*, 2018a) e (MAO *et al.*, 2018).

A cerâmica 5Y-PSZ, dentre as 3 composições, possui a maior translucidez, devido à presença predominante da fase cúbica ($c-(ZrO_2)$) em detrimento das fases tetragonais, o que conseqüentemente melhora significativamente a sua resistência à degradação hidrotérmica. No entanto, essa mudança na composição resulta em propriedades mecânicas inferiores, pois a menor quantidade de fase tetragonal diminui os fenômenos de tenacidade, levando a uma maior fragilidade (KREVE; REIS, 2021) e (ZADEH *et al.*, 2018a). Por outro lado, a cerâmica 4Y-PSZ apresenta

propriedades mecânicas e translucidez intermediárias em relação aos dois compostos citados acima. Essa combinação de características torna a cerâmica 4Y-PSZ adequada para aplicações em próteses dentárias que requerem boa resistência mecânica e considerável translucidez (ARCILA *et al.*, 2022), (FINCK *et al.*, 2020), (SANTOS *et al.*, 2022) e (ALVES *et al.*, 2023).

Devido à grande importância tecnológica da zircônia para aplicação em implantes ou próteses dentárias e do exposto anteriormente este estudo visou avaliar a influência do teor de ítria, principalmente no que se diz respeito ao limite de resistência à fadiga cíclica da zircônia, uma vez que, este ensaio pode simular a atividade mastigatória do ser humano, em quanto que a degradação hidrotérmica que simularia o desgaste ou envelhecimento sofrido pelo tecido dentário na boca humana de forma natural. Desta forma pode-se realizar uma correlação entre os parâmetros microestruturais e de resistência à fadiga cíclica do material após passar por uma degradação hidrotérmica, uma vez que, o conhecimento sobre este assunto ainda não foi adequadamente pesquisado. O presente trabalho visou estabelecer limites mecânicos ideais para diferentes aplicações em casos clínicos odontológicos, que também vão se aliar aos estudos com relação a translucidez voltada para as questões estéticas do material.

1.3 INOVAÇÃO

A degradação mecânica de cerâmicas odontológicas sob carregamento cíclico ainda é um fenômeno pouco compreendido, especialmente no que diz respeito à influência da microestrutura na resistência à fadiga. Embora a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) seja amplamente utilizada em próteses e implantes dentários devido à sua elevada resistência mecânica e biocompatibilidade, sua durabilidade em longo prazo continua sendo uma questão aberta. Estudos anteriores concentraram-se principalmente na resistência à flexão e na tenacidade à fratura desses materiais, sem considerar como a variação no teor de ítria altera os mecanismos de degradação sob carregamentos repetitivos.

Esta pesquisa avança o estado da arte ao demonstrar que o teor de ítria influencia diretamente a resistência à fadiga da zircônia estabilizada, modificando os mecanismos de transformação de fase e dissipação de energia durante a propagação de trincas. Os resultados indicam que amostras com menor teor de ítria (3Y-TZP) apresentam maior resistência à fadiga devido

à capacidade de transformação tetragonal-monoclínica, que gera tensões compressivas na ponta da trinca e reduz sua propagação. Por outro lado, o aumento do teor de ítria promove uma maior fração de fase cúbica, reduzindo os mecanismos de tenacificação e tornando o material mais suscetível à fadiga cíclica. Essas descobertas esclarecem por que cerâmicas com diferentes composições apresentam comportamentos distintos sob condições de uso prolongado, permitindo otimizar a formulação de materiais odontológicos de acordo com as exigências mecânicas específicas de cada aplicação.

Além disso, este estudo identifica uma relação quantitativa entre a microestrutura da zircônia e seu desempenho sob fadiga, fornecendo dados inéditos sobre a resistência cíclica dessas cerâmicas após degradação hidrotérmica. Essas informações são essenciais para aprimorar a confiabilidade de próteses dentárias, auxiliando na seleção de composições mais resistentes à fadiga para aplicações clínicas. Como consequência, os achados desta pesquisa não apenas ampliam o conhecimento sobre o comportamento mecânico da zircônia estabilizada, mas também fornecem subsídios para futuras revisões normativas, estabelecendo critérios mais rigorosos para a avaliação de fadiga em biomateriais odontológicos.

1.4 ESTADO DA ARTE

A partir da década de 1970, deu-se início ao uso de cerâmicas avançadas, que desde então têm apresentado um progresso constante em várias aplicações. Uma das melhorias mais significativas foi alcançada com a introdução de cerâmicas na odontologia. Esses materiais oferecem benefícios como estética superior, biocompatibilidade e inércia química (HENCH, 1991), (WILLIAMS, 2006) e (HENCH, 1993).

(GONZAGA, 2007), investigou as características e propriedades de biomateriais e biocerâmicas usadas em implantes dentários. A pesquisa foca em avaliar como diferentes microestruturas de cerâmicas odontológicas influenciam o crescimento subcrítico de trincas. O estudo utiliza métodos experimentais para analisar a resistência mecânica e a microestrutura de diferentes tipos de cerâmicas, incluindo porcelanas e vitrocerâmicas, e discute as implicações clínicas destas propriedades para o uso em implantes odontológicos. A pesquisa contribui significativamente para a compreensão de como a composição e a estrutura das biocerâmicas afetam

seu desempenho em aplicações dentárias.

Já (HABIBE, 2011) , apresenta um estudo sobre cerâmicas dentárias à base de zircônia estabilizada com ítria, em função da variação dos parâmetros de sinterização. Os resultados indicam que o aumento da temperatura e do tempo de sinterização levam ao aumento da densidade relativa, da microdureza e da tenacidade à fratura, bem como ao aumento do tamanho de grão e da translucidez. No entanto, a temperatura mais alta pode reduzir a tenacidade à fratura. O trabalho ressalta a importância de considerar os aspectos mecânicos ao definir as condições de sinterização para a aplicação desses materiais na odontologia, visando aumentar sua confiabilidade como próteses dentárias. Portanto, a zircônia apresenta propriedades excelentes para aplicação odontológica, mas é necessário considerar cuidadosamente as condições de sinterização para garantir o desempenho esperado. O estudo fornece uma visão abrangente das propriedades mecânicas e da translucidez desses materiais, contribuindo para o avanço no desenvolvimento de cerâmicas dentárias.

Em outro estudo (MONÇÃO *et al.*, 2023), buscou identificar variações nas propriedades mecânicas e ópticas de amostras produzidas a partir de ZrO_2 contendo pós com diferentes teores de (Y_2O_3) (3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ) destinados a aplicações como próteses dentárias. Amostras em forma de disco ($n=60$) foram prensadas uniaxialmente, sinterizadas a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ -2h e caracterizadas. Cerâmicas densas foram obtidas para ambas as composições. O aumento do teor de (Y_2O_3) leva ao aumento da fase cúbica- ZrO_2 em detrimento da fase tetragonal. Como resultado, as propriedades mecânicas são reduzidas (resistência à flexão de 1375 MPa a 590 MPa e tenacidade à fratura $9,41$ a $4,71\text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$) enquanto a translucidez é melhorada. Com base nos requisitos da norma ISO-6872, o 3Y-TZP apresenta versatilidade de aplicações não estéticas, enquanto o 5Y-PSZ é recomendado para aplicações estéticas como dentes anteriores devido à melhor translucidez.

Em outro estudo (PENG *et al.*, 2019), foi investigado o comportamento mecânico de um compósito cerâmico de $(Ce,Y)\text{-TZP}/Al_2O_3$). O pó comercial de $(Ce,Y)\text{-TZP}/Al_2O_3$ (UprYZe-Intense-G, Saint Gobain, France) foi compactado em espécimes na forma de disco e sinterizado a $1500\text{ }^\circ\text{C}$ durante 2h. Amostras sinterizadas foram submetidas à degradação hidrotérmica em autoclave a temperatura de $134\text{ }^\circ\text{C}$, $0,2\text{ MPa}$ durante 10h. Os resultados obtidos foram de densidade relativa $>99\%$, alta resistência à degradação hidrotérmica, dureza média de $14,35 \pm$

35 GPa, tenacidade à fratura de $9,7 \pm 0,5 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$, resistência à flexão biaxial de $952,6 \pm 88$ e um módulo de Weibull de 10,8. Simulações numéricas de resistência biaxial foram realizadas e as previsões da resistência à flexão biaxial média foi 10% menor que a média dos resultados experimentais. Tal diferença foi atribuída aos complexos mecanismos de endurecimento que atuam simultaneamente na zona de blindagem da trinca, tais mecanismos não foram incluídos no método de elementos finitos proposto no trabalho.

Uma outra pesquisa (SOUZA *et al.*, 2014b) avaliou a resistência à fadiga cíclica de uma cerâmica de zircônia tetragonal pré-sinterizada comercial para sistemas dentários e determinar as principais propriedades mecânicas. Amostras foram sinterizadas em ar a $1600 \text{ }^\circ\text{C}$ por 120 min com taxa de aquecimento e resfriamento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. Os espécimes sinterizados foram caracterizados por difração de raios-X e Microscopia eletrônica de varredura. A dureza e a tenacidade à fratura foram determinadas usando o método de indentação de Vickers. A resistência foi determinada por testes de flexão de quatro pontos. Os testes de fadiga cíclica foram realizados como testes de flexão de quatro pontos com uma frequência de 25 Hz e uma razão de tensão R de 0,1. A análise de Weibull foi empregada para realizar cálculos de probabilidade de falha. Espécimes sinterizados apresentaram valores médios de dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão próximos a 13,5 GPa, $8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ e 900 MPa, respectivamente. Os resultados dos testes de fadiga permitem concluir que o limite de resistência à fadiga acima de 5×10^6 ciclos de tensão é de cerca de 550 MPa ou cerca de 63% da resistência estática deste material. A transformação de zircônia tetragonal–monoclínica (t–m) observada por difração de raios-X das superfícies fraturadas ocorre durante o carregamento cíclico e a fratura dos espécimes. As amostras de 3Y-TZP apresentam claramente uma gama de condições de carregamento onde a fadiga cíclica pode ser detectada. O limite de resistência à fadiga em torno de 550 MPa é apropriado para aplicação em partes de implantes dentários.

O comportamento de fadiga sob tensão-compressão uniaxial de policristais de zircônia tetragonal estabilizada com 3 mol% de ítria foi investigado. A histerese na curva de tensão-deformação plástica caracterizou-se por deformação plástica cumulativa e diminuição da rigidez elástica. As estatísticas de fratura em termos de ciclos até a falha dependem fortemente da tensão máxima e menos da amplitude de tensão. Falhas de processamento preexistentes foram identificadas como as origens da fratura em todos os casos. Foi sugerido que a microtrincas são

o mecanismo dominante de dano por fadiga, e que a nucleação da trinca por fadiga geralmente não é necessária, e que a vida útil por fadiga é primariamente controlada pela propagação da trinca, a qual é mais sensível a tensão máxima (LIU; CHEN, 1991).

Já (FRAGA *et al.*, 2016), em uma das suas pesquisas analisou frequências de até 20 Hz como uma alternativa para acelerar ensaios de resistência à fadiga cíclica em cerâmica Y-TZP. O trabalho investigou a influência da frequência de aplicação de carga na resistência à fadiga da zircônia, utilizando o método da escada, com número máximo de ciclos fixado em 500000, e configuração de ensaio piston-on-three ball (ISSO 6872:2008). As frequências investigadas foram 2 Hz (Controle – simulação da atividade mastigatória; n=20), 10 Hz (n=20), 20 Hz (n=20) e 40 Hz (n=21). Os resultados foram submetidos a análise de variância e teste de Tukey ($\alpha = 0,05$). A resistência à fadiga foi significativamente superior para o grupo de 40 Hz (630,7 MPa) e não diferiu entre os grupos 2 Hz (550,3 MPa), 10 Hz (574 MPa) e 20 Hz (605,1 MPa). Portanto, o uso da frequência até 20 Hz pode ser tido como uma alternativa para acelerar ensaios de resistência à fadiga em cerâmicas policristalinas.

Em um outro trabalho (WEI *et al.*, 2020), o foco foi avaliação *in vitro* da vida útil da zircônia dentária que estudou principalmente o tempo de vida da fadiga cíclica na saliva e o tempo de envelhecimento de três materiais dentários de zircônia comerciais: dois tipos de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria ST (supertranslucência) e MT (translucência média), em que MT contém uma pequena quantidade de alumina; uma zircônia TT estabilizada com 5% em mol de ítria (translucidez dentária). Os materiais ST e MT têm maior resistência mecânica inicial (resistência à flexão) e limite inicial de propagação de trinca do que os materiais TT, portanto, têm maior vida útil da fadiga do ciclo, mas TT tem melhor resistência ao envelhecimento dos procedimentos de envelhecimento existentes. MT têm maior resistência mecânica inicial e a melhor resistência ao envelhecimento do que amostras ST devido à influência da alumina nos contornos de grão, porém é a que possui menor confiabilidade quanto à resistência mecânica final. Finalmente, foi avaliada a vida útil dos três materiais e são fornecidas algumas orientações para a sua utilização.

Um estudo investigativo da influência do tratamento superficial do HIP Y-TZP na resistência à fadiga cíclica de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria que têm potencial para aplicação em implantes devido ao seu alto desempenho mecânico. Espécimes de HIP

Y-TZP foram submetidos a diferentes tratamentos superficiais. A resistência a flexão biaxial foi determinada por ensaios estáticos e de fadiga cíclica. No ensaio de fadiga cíclica, a carga foi aplicada a uma frequência de 10 Hz por 10^6 ciclos em água destilada a 37°C . A morfologia superficial, a rugosidade e a fase cristalina das superfícies também foram avaliadas. A resistência à fadiga cíclica (888 MPa) do HIP Y-TZP com jateamento de areia e ataque ácido obteve como resultado mais do que o dobro de Y-TZP aplicados em implantes cirúrgicos conforme especificado na ISO 13356 (320 MPa), indicando o potencial clínico deste material (IJIMA *et al.*, 2013).

Em uma outra pesquisa (SANTOS *et al.*, 2021) desenvolveram e caracterizaram compósitos cerâmicos baseados em (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 (UprYZe-Intense-G, Saint Gobain, França) e comparados com a cerâmica monolítica 3Y-TZP (TZ-Zpex, Tosoh Corp, Japão). Foram compactadas por prensagem uniaxial a 100 MPa durante 60s, 40 amostras em forma de disco (\varnothing 12,5 x 1,3 mm) e 3 barras retangulares (4 x 4 x 8 mm), sinterizadas a $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$. As amostras foram divididas em dois grupos: (1) amostras sinterizadas e (2) amostras com as superfícies polidas. Todas as amostras foram submetidas a testes de degradação hidrotérmica em autoclave a 134°C , 2 bar, durante 10h em saliva artificial. As amostras foram caracterizadas por DRX, módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Os dois grupos foram submetidos a teste de resistência a flexão 3B-P e os dados interpretados usando estatística de Weibull. Após os testes de degradação hidrotérmica as amostras 3Y-TZP apresentaram 16,4% (m)- ZrO_2 e amostras do compósito 100% (t) - ZrO_2 . Os materiais apresentaram grãos equiaxiais com tamanho médio de $0,48 \pm 0,17\mu\text{m}$. e $0,75 \pm 0,22\mu\text{m}$. respectivamente. Os resultados dos ensaios mecânicos para as amostras polidas indicaram uma densidade relativa de $99,8 \pm 0,1\%$ (amostras 3Y-TZP em forma de discos) e $98,5 \pm 0,2\%$ (compósito). Os valores médios do módulo de elasticidade para as amostras de 3Y - TZP e (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 foram de $195,3 \pm 4,2$ GPa e $228,3 \pm 6,5$ GPa respectivamente. A dureza Vickers encontrada de 1325 ± 27 (3Y - TZP) e 1427 ± 46 HV para o compósito. Os resultados de tenacidade à fratura para 3Y - TZP de $7,2 \pm 0,5$ e $11,3 \pm 0,4$ para (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 . A resistência à flexão para as amostras sinterizadas de 3Y - TZP e (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 foram de $860,7 \pm 81$ e $810,6 \pm 147$. Para as amostras polidas os valores encontrados foram de $965,4 \pm 93$ e $952,6 \pm 88$ respectivamente. O resultado da pesquisa demonstrou bons valores das propriedades mecânicas de (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 , destacando os valores de tenacidade à fratura, alta resistência à degradação em saliva, valores de

resistência à flexão >950 MPa e um módulo de Weibull ($m > 10$) eram semelhantes às cerâmicas convencionais 3Y-TZP. Além disso, sua dureza, módulo de elasticidade e tenacidade à fratura foram superiores aos obtidos para o 3Y-TZP.

Já (SANTOS, 2012), avaliou a microestrutura e as propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por 3%mol de ítria das empresas ProtMat, Ivoclar e VITA, antes e após a degradação em autoclave por 30 horas. Utilizou-se como meios de degradação a água destilada, saliva artificial e solução ácida de pH 2,5. Foram preparados corpos de prova para ensaios de flexão em quatro pontos e cisalhamento a partir dos blocos de zircônia pré sinterizados e separados em grupos de acordo com o fabricante, temperatura de sinterização e meio de degradação utilizado. Um grupo não foi submetido à degradação. A temperatura de sinterização foi de 1500°C , 1530°C e 1560°C para a ProtMat e de 1530°C para Ivoclar e VITA. Após sinterização, os corpos de prova para ensaio de cisalhamento receberam recobrimento de cerâmica feldspática para avaliar a resistência da interface de união com a zircônia. Para a caracterização microestrutural foram realizados ensaios de difração de raios X, densidade de massa aparente e análise de tamanho médio de grão em MEV. Realizou-se também análise fractográfica com o auxílio de microscopia óptica e MEV. Os resultados demonstraram que o aumento da temperatura de sinterização afetou a densidade e o tamanho médio de grão, aumentando seus valores. A densidade de todos os grupos estudados ficou acima de 99%, e o tamanho médio de grão entre 451 e 711 nm. A degradação promoveu um aumento no percentual de fase monoclinica e o surgimento de tensões compressivas superficiais. Os valores de tensão de cisalhamento não foram influenciados, mas houve aumento nos valores de resistência à flexão para todos os grupos, exceto o Ivoclar.

Em um outro estudo (AMARANTE *et al.*, 2019), foi avaliado o efeito dos parâmetros de rugosidade superficial na resistência à flexão de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria, Y-TZP: ZrO_2 (3 mol%) ou ZrO_2 (5 mol%), como função de diferentes protocolos de acabamento superficial: polimento ou jateamento com alumina (Al_2O_3). Discos de zircônia foram fabricados por prototipagem CAD/CAM e sinterizados em diferentes temperaturas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura, teste de resistência à flexão biaxial e perfilometria 3D. Em todas as amostras, observou-se que a $\text{Y}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ tetragonal era a principal fase cristalina. A perfilometria 3D indicou que

o jateamento com alumina de ZrO_2 (3 mol%) aumentou a rugosidade Ra em torno de 16–26 vezes em comparação com as superfícies polidas, e aproximadamente 38 vezes para amostras de ZrO_2 (5 mol%) em comparação com as amostras polidas. Os resultados da resistência à flexão indicam que os grupos de cerâmicas ZrO_2 (3 mol% Y_2O_3) apresentam uma redução de 21–23% do polido para as amostras jateadas com alumina. No grupo de cerâmicas ZrO_2 (5 mol% Y_2O_3), observou-se uma redução de 37,5% na resistência à flexão. Uma correlação entre resistência à flexão, tamanho da falha e diferentes parâmetros de rugosidade: Ra (média aritmética dos valores absolutos das alturas do perfil ao longo do comprimento de avaliação), Rz (medida das ordenadas dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ao longo do comprimento da amostra) e PV (valores médios de pico e vale medidos no espaço da amostra) é proposta e indica que Rz e PV não devem ser negligenciados em uma avaliação sistemática do efeito da rugosidade superficial nas propriedades mecânicas em massa de cerâmicas dentárias.

Uma outra pesquisa (LI *et al.*, 2022), investigou um sistema de zircônia multicamadas com gradiente de ítria de dois tipos estético e funcional, respectivamente, suas frações de fase, tamanhos de grão, resistência à degradação a baixa temperatura (DBT), coeficiente de expansão térmica (CET) e propriedades mecânicas foram caracterizados para cinco camadas selecionadas com diferentes conteúdos de ítria, 5Y, 4.5Y, 4Y, 3.6Y e 3.2Y. Com o aumento do conteúdo de ítria, foram detectados aumentos nas frações de fase cúbica (de 25,86% em peso para 58,53% em peso) e nos tamanhos médios dos grãos (de 0,31 μm para 0,72 μm .); o conteúdo monoclinico após a DBT diminuiu; e houve uma tendência de diminuição do CET, embora não tenha sido encontrada diferença estatisticamente significativa ($F = 2,43$, $p = 0,117$). Além disso, o dopante de ítria não mostrou efeito no módulo de elasticidade ($F = 2,43$, $p = 0,464$), mas aumentou ligeiramente a dureza ($F = 4,10$, $p = 0,014$). No entanto, houve diminuições notáveis na tenacidade à fratura ($F = 227,58$, $p < 0,001$), resistência à flexão biaxial ($F = 52,31$, $p < 0,001$) e resistência à fadiga ($F = 56,52$, $p < 0,001$). As porcentagens de degradação da resistência dos testes monótonos para os de fadiga foram de cerca de 33%–40%, independentemente da dopagem de ítria ($F = 1,82$, $p = 0,136$).

Um trabalho de revisão (BISPO, 2016), foi realizado com objetivo de elucidar clínicos e pesquisadores sobre as vantagens e desvantagens da zircônia como material alternativo na reabilitação protética, uma vez que, questionamentos na literatura têm sido feitos sobre a

zircônia que dentre os materiais cerâmicos, tem sido empregada quando a estética e a resistência mecânica são desejadas nos trabalhos reabilitadores protéticos.

1.5 OBJETIVO

Esta pesquisa teve como objetivo avaliar a influência do teor de ítria nas propriedades mecânicas e no limite de resistência à fadiga após degradação hidrotérmica de zircônia para aplicação em implantes dentários.

1.6 ESTRUTURA DO TRABALHO

Esta tese encontra-se organizada em cinco capítulos distribuídos em:

Capítulo 1 – Introdução: Este capítulo apresenta a contextualização do problema, motivação, justificativa e a inovação proposta pela tese, o estado da arte até o período atual e os objetivos do trabalho;

Capítulo 2 – Revisão Bibliográfica: Este capítulo apresenta uma revisão bibliográfica a respeito dos conceitos utilizados neste trabalho. Os tópicos abordados são: Biomateriais e Bio-cerâmicas, Cerâmicas de Zircônia, Utilização da Zircônia na Implantologia, Processamento de Pós Cerâmicos, Propriedades Mecânicas, Fadiga, Fadiga em Cerâmicas e Degradação Hidrotérmica;

Capítulo 3 – Materiais e Métodos Experimentais: Este capítulo apresenta a descrição dos materiais utilizados e a suas composições, metodologia de confecção dos corpos de prova, métodos de observações microestruturais, metodologia empregada nos dos ensaios experimentais, bem como a realização dos cálculos pertinentes a este ensaios;

Capítulo 4 – Resultados e Discussões: Este capítulo traz os resultados e as discussões a respeito das caracterizações microestruturais e dos ensaios experimentais realizados, como forma nortear as conclusões;

Capítulo 5 – Conclusões e Trabalhos Futuros: Este último capítulo faz uma análise a partir de uma visão sistêmica dos conceitos e resultados alcançados na pesquisa, apresentando as principais conclusões e propostas para trabalhos futuros.

CAPÍTULO 2

REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS E BIOCERÂMICAS

As biocerâmicas, como parte dos biomateriais, constituem um campo interdisciplinar de pesquisa. O campo das biocerâmicas abrange a ciência e engenharia de materiais e muitos aspectos da biologia, medicina e experiência clínica. As biocerâmicas têm uma variedade de aplicações, como implantes de quadril e joelho e vários implantes dentários. As biocerâmicas também incluem implantes mais sofisticados, como os do ouvido médio e válvulas cardíacas. Existem várias classificações de biomateriais. Começar com aquelas determinadas pela reação dos biomateriais com o tecido vivo pode ser apropriado. Materiais de implante podem ser encontrados como tóxicos, inertes, ativos e reabsorvíveis. Metais e ligas podem ser tóxicos devido à liberação de elementos tóxicos, como cádmio e vanádio. Carburetos e alguns materiais poliméricos também podem ser tóxicos. Efeitos tóxicos, como a liberação de produtos químicos e a promoção de um processo galvânico local, podem levar à rejeição de implantes tóxicos ou, em alguns casos, os tecidos vivos circundantes morrem, resultando em uma situação médica complicada. No caso de implantes cerâmicos, eles são geralmente não tóxicos. Assim, os implantes de biocerâmica se enquadram em três categorias principais: cerâmicas bioinertes, bioativas e bioabsorvíveis (LYON *et al.*, 2011).

Os biomateriais utilizados em implantes dentários têm evoluído significativamente ao longo dos anos. Historicamente, uma grande variedade de materiais metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos são empregados para substituir dentes. A diversidade das aplicações dos biomateriais é mostrada na Figura 2.1. No entanto, foi somente nos últimos trinta anos que uma abordagem verdadeiramente científica foi implementada, introduzindo o conceito de osseointegração. O padrão clínico aceito inclui o titânio comercialmente puro, a liga Ti-6Al-4V e, em menor grau, o dióxido de zircônio, descritos sob a perspectiva de características físicas, mecânicas e biológicas, juntamente com a avaliação *in vitro*, *in vivo* e clínica da biocompatibilidade (KREVE; REIS, 2021).

Biomaterial	Vantagens	Desvantagens	Aplicações
Polímeros	Elasticidade, fácil fabricação, baixa densidade.	Baixa resistência mecânica, degradação dependente do tempo.	Suturas, artérias, veias; maxilofacial (nariz, orelha, maxilar, mandíbula, dente); cimento tendão artificial; Oftalmologia.
Polietileno			
PTFE			
Poliéster			
PMMA			
Silicone			
Metais e Ligas	Alta resistência mecânica, alta resistência a desgaste, energia de deformação alta.	Baixa biocompatibilidade, corrosão em meio fisiológico, perda das propriedades mecânicas com tecidos conectivos moles, alta densidade.	Fixação ortopédica (parafuso, pinos, placas, fios, hastes); Implantes dentários.
Aço inoxidável			
Liga de titânio			
Liga de cobalto – cromo			
Cerâmicas e Vidros	Boa biocompatibilidade, resistência à corrosão, inércia, alta resistência à compressão;	Baixa resistência à tração, baixa resistência mecânica, baixa elasticidade, alta densidade.	Ossos, juntas, dentes, válvulas, tendões, vasos sanguíneos e traqueias artificiais.
Alumina			
Zircônia			
Carbono			
Fosfatos de Cálcio			
Porcelana			
Vidros bioativos			
Compósitos	Boa biocompatibilidade, inércia, resistência à corrosão, alta resistência à tração;	Material de fabricação incompatível;	Válvula cardíaca artificial (carbono, ou grafite pirolítico). Implantes de juntas de joelho (fibra de carbono reforçada com polietileno de alta densidade).
Fibra de carbono – resina termofixa			
Fibra de carbono – termoplástico			
Carbono – carbono			
Fosfato de cálcio – colágeno			

Figura 2.1. Aplicações clínicas dos biomateriais.

Cerâmicas podem ser definidas como materiais inorgânicos não metálicos: eles são amplamente utilizados como biomateriais, especialmente para restauração dentária e aplicações em contato com os ossos. De fato, cerâmicas foram sugeridas como uma alternativa a metais e polímeros com o propósito de melhorar a fixação/integração óssea. Geralmente, elas são biologicamente compatíveis, no sentido de que são inertes ou bioativas, mas não provocam reações adversas. Sua limitação marcante deve-se à rigidez e fragilidade, que representam sérias desvantagens em muitas aplicações práticas. Apenas alumina e zircônia têm sido usadas para a produção de próteses de quadril. Curiosamente, algumas cerâmicas (por exemplo, vidros bioativos) são capazes de formar uma ligação direta com tecidos vivos (MAO *et al.*, 2018).

As biocerâmicas inertes são usadas principalmente na substituição de ossos, próteses de quadril e implantes dentários. As mais utilizadas em implantes cirúrgicos são a alumina e a zircônia. Estas cerâmicas atendem a esta demanda em função de suas propriedades mecânicas e de corrosão, pureza química e biocompatibilidade. Elas apresentam pequena ou nenhuma alteração química durante longo tempo de exposição ao ambiente fisiológico. Mesmo nos casos em que estas biocerâmicas apresentam degradação química ou mecânica com o tempo, a concentração de produtos de degradação em tecidos adjacentes é facilmente controlada por mecanismos reguladores naturais do corpo humano (ARCILA *et al.*, 2022).

Ao abordar os biomateriais e biocerâmicas utilizados em implantes, é fundamental considerar diversos aspectos. Primeiramente, há uma divisão clara entre cerâmicas bioinertes e bioativas. As cerâmicas bioinertes, incluindo carbono, alumina e zircônia, são caracterizadas por suas propriedades críticas, como resistência e estabilidade em ambientes biológicos. Já as cerâmicas bioativas, como vidros bioativos e cerâmicas de fosfato de cálcio, interagem mais ativamente com os tecidos biológicos, promovendo respostas como o crescimento ósseo. Além disso, a biocompatibilidade dos materiais é determinada por uma variedade de fatores, incluindo processamento, propriedades físicas e mecânicas (como força, tenacidade e rigidez), e interações com o ambiente biológico, que abrangem propriedades mecânicas, corrosão, liberação de íons e desgaste. Esses aspectos ressaltam a complexidade e a importância da escolha criteriosa de biomateriais e biocerâmicas em implantes, visando otimizar a funcionalidade e minimizar os riscos associados ao seu uso (FINCK *et al.*, 2020), (SANTOS *et al.*, 2022) e (ALVES *et al.*, 2023).

A cerâmica de zircônia tem várias vantagens sobre outros materiais cerâmicos devido aos mecanismos de endurecimento por transformação em sua microestrutura, que conferem propriedades mecânicas interessantes aos componentes. A pesquisa sobre o uso de cerâmica de zircônia como biomaterial começou há cerca de vinte anos, e atualmente a zircônia (Y-YZP) está em uso clínico em próteses de quadril (THR), com desenvolvimentos em andamento para outras aplicações médicas (HENCH, 1991).

A zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP) é um biomaterial de destaque na odontologia restauradora, sendo amplamente utilizada como infraestrutura para coroas e próteses parciais fixas (PPFs) devido às suas notáveis propriedades mecânicas, como alta resistência e tenacidade à fratura. A longevidade clínica das restaurações cerâmicas é influenciada por diversos fatores, incluindo o tipo de cerâmica, o processo de fabricação e as condições de cimentação. Estudos clínicos com Y-TZP têm demonstrado altas taxas de sucesso, especialmente em coroas unitárias, que apresentam resultados clínicos mais satisfatórios em comparação com PPFs. A Y-TZP também se destaca pela sua capacidade de resistir a tensões elevadas, como as encontradas durante a mastigação, devido ao seu comportamento mecânico superior, que é impulsionado pela tecnologia CAD-CAM na odontologia. Em resumo, a Y-TZP é um biomaterial promissor para aplicações clínicas em odontologia, oferecendo uma combinação de resistência mecânica e estética, o que a torna uma escolha preferencial para a fabricação de infraestruturas de próteses fixas (WILLIAMS, 2006).

2.2 CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA

O zircônio é um elemento químico abundante na crosta terrestre, sendo o 18^o elemento mais comum nela. Descoberto em 1789 pelo alemão Martin Klaproth, possui número atômico 40, densidade relativa de 6,49 g/cm³, ponto de fusão a 1852°C e ponto de ebulição a 3580°C. Sua estrutura cristalina é hexagonal, e é encontrado principalmente no mineral zirconita (ZrSiO₄). Não encontrado em sua forma nativa, o zircônio apresenta uma coloração acinzentada (BRESSIANI; BRESSIANI, 1988).

O dióxido de zircônio puro (ZrO₂), também conhecido como zircônia, apresenta três diferentes estruturas cristalinas: monoclínica, tetragonal e cúbica. A temperatura ambiente e sob

condições de pressão atmosférica normal, a zircônia se encontra na fase monoclinica, que se mantém estável até aproximadamente 1170°C . Quando aquecida além dessa temperatura, a zircônia passa por uma transformação para a fase tetragonal. Esta fase tetragonal se mantém estável até alcançar temperaturas próximas de 2370°C . Neste ponto, ocorre outra transformação, desta vez para a fase cúbica, que se mantém estável até o ponto de fusão da zircônia, que acontece em torno de 2680°C . (Figura 2.2) (ZOLOTAR, 1995), (BIRRER, 2009), (UMERI, 2010), (WANG, 2010) e (ANDREIUOLO *et al.*, 2011).

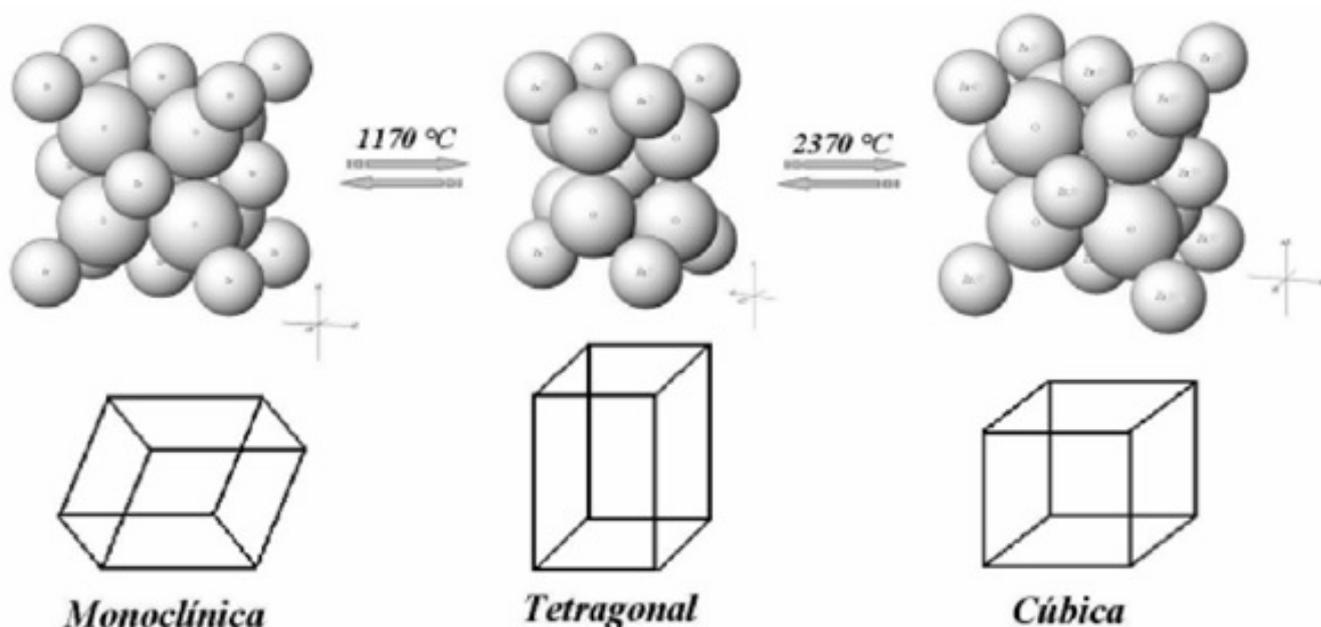


Figura 2.2. Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica (BIRRER, 2009).

A mudança da fase tetragonal para a monoclinica da zircônia, que ocorre a 1170°C , é uma transformação martensítica reversível e é acompanhada por um aumento de volume de 4,5% durante o resfriamento. Esta é uma transformação que ocorre sem difusão e apresenta uma histerese em uma faixa de temperatura de aproximadamente 100°C . Similarmente, a transformação da fase tetragonal para a cúbica, que acontece por volta de 2370°C , também é um processo martensítico e é acompanhado por um aumento de volume de cerca de 2,5% (ZOLOTAR, 1995), (BIRRER, 2009), (UMERI, 2010), (WANG, 2010), (ANDREIUOLO *et al.*, 2011) e (KELLY; DENRY, 2008).

As fases cristalinas tetragonal e cúbica da zircônia, que normalmente se formam em altas temperaturas, podem ser mantidas estáveis em temperaturas mais baixas através da dopagem com cátions de estados de valência menores. Exemplos destes cátions incluem os alcalinos

terrosos como Mg^{2+} e Ca^{2+} , bem como cátions de terras raras. Estes cátions são incorporados à estrutura cristalina da zircônia, permitindo a estabilização dessas fases em condições de temperatura mais baixas. A concentração desses elementos influencia no comportamento do material (MINEIRO, 2007).

A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é produzida adicionando-se óxidos de ítrio, cálcio, cério ou magnésio em quantidades não suficientes para estabilizar completamente a fase cúbica ou tetragonal. Como resultado, forma-se aproximadamente 37% de uma fase tetragonal precipitada, intragranular e coerente, com uma forma lenticular nanométrica, dispersa em uma matriz cúbica. Sob condições de tensão, essa matriz pode transformar-se na fase monoclinica. As concentrações desses óxidos variam em torno de 3-4,5% molar de CaO, 8-10% molar de MgO, 12-15 molar de CeO_2 e 2,5% molar de Y_2O_3 . Ao adicionar uma quantidade maior de dopante, pode-se obter uma fase cúbica totalmente estabilizada (TSZ – zircônia totalmente estabilizada), que impede a transformação de fases tetragonal-monoclinica sob tensão (ZOLOTAR, 1995), (BIRRER, 2009), (WANG, 2010), (ANDREIUOLO *et al.*, 2011), (KELLY; DENRY, 2008) e (VAGKOPOULOU *et al.*, 2009).

As cerâmicas reforçadas por zircônia, conhecidas como DZC, são obtidas pela adição de zircônia como uma fase dispersa em outras matrizes cerâmicas, como a Al_2O_3 (ZTA – alumina reforçada por zircônia), entre outras. Nesse contexto, a metaestabilidade da fase tetragonal da zircônia não é influenciada pelo uso de dopantes, mas sim pelo tamanho das partículas, sua morfologia e se estão localizadas dentro dos grãos (intragranular) ou entre eles (intergranular) (ZOLOTAR, 1995), (WANG, 2010) e (KELLY; DENRY, 2008).

Nos compósitos de alumina-zircônia tetragonal, observa-se um aumento na resistência à fratura e na tensão de ruptura da matriz com a adição de até 18% de zircônia. No entanto, se a proporção de zircônia ultrapassar esse limite de 18%, as propriedades mecânicas do compósito tendem a diminuir (ASSIS, 2008).

Para alcançar uma fase tetragonal metaestável no dióxido de zircônio (ZrO_2), pode-se adicionar ítria (Y_2O_3) em pequenas quantidades, o que resulta em até 98% de metaestabilidade nessa composição (VAGKOPOULOU *et al.*, 2009), (ASSIS, 2008) e (CAMPOS, 2016b).

As cerâmicas estabilizadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), também conhecidas como Y-TZP (Figura 2.3), são amplamente utilizadas como biomateriais devido à sua boa biocompatibili-

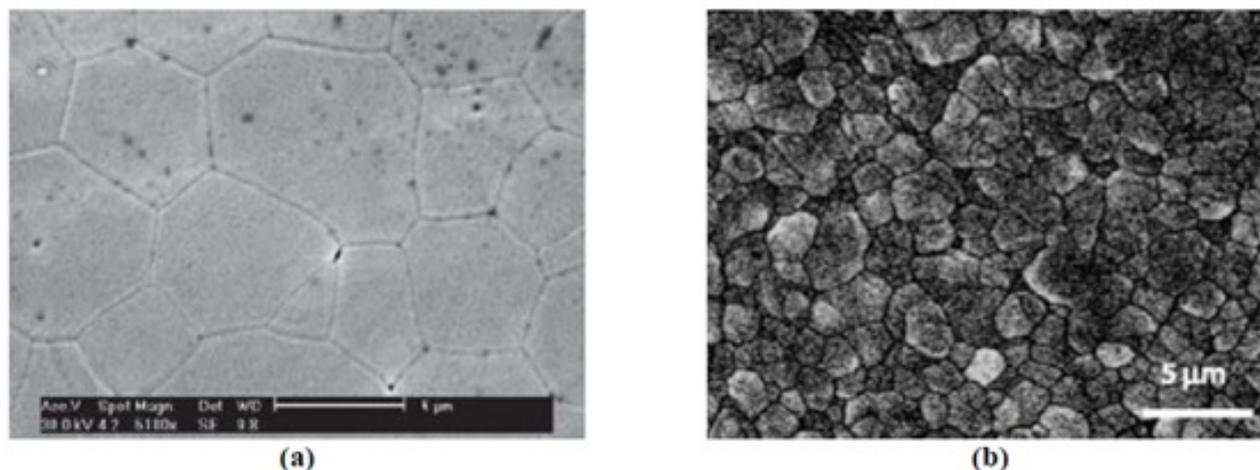


Figura 2.3. Microestrutura da(a) zircônia totalmente estabilizada por ítria, (b) zircônia tetragonal policristalina estabilizada por Ítria. (CAMPOS, 2016b).

dade. A partir de 1990, avanços nesse tipo de cerâmica possibilitaram a fabricação de próteses dentárias totalmente cerâmicas, as quais substituíram as subestruturas metálicas por cerâmicas com maior resistência mecânica. Essas cerâmicas apresentam alta dureza, inércia química, baixa rugosidade, resistência à abrasão, fricção, corrosão, ataques químicos e altas temperaturas, além de estabilidade dimensional e baixa densidade comparada com metais (PHILLIPS, 2003) e (ROSENBLUM; SCHULMAN, 1997).

2.2.1 Mecanismos de tenacificação

É reconhecido que a zircônia tem a capacidade de melhorar significativamente tanto a resistência quanto a tenacidade de cerâmicas. Isso ocorre por meio da utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis, que são induzidas pela presença de um campo de tensões na área próxima da trinca (EVANS; FABER, 1984). A transformação volumétrica e a deformação por cisalhamento resultante da reação martensítica (t-m) são conhecidas por atuarem contra a abertura de trincas, além de contribuírem para aumentar a resistência do material cerâmico contra a propagação dessas trincas (EVANS; FABER, 1984) e (EVANS; HEUER, 1980).

Contudo, a mesma metaestabilidade termodinâmica, essencial para elevar a tenacidade do material, também é a razão subjacente que leva ao fenômeno da degradação em baixas temperaturas (LUGHI; SERGO, 2010a).

A transformação de fase resulta em um aumento de volume de aproximadamente 4,5%, o que gera tensões compressivas nas áreas ao redor e atrás da extremidade da trinca, tendendo a fechá-la e dificultando seu crescimento. Assim, a energia associada à propagação da trinca é em parte dissipada pelas transformações martensíticas, que criam tensões compressivas devido ao aumento volumétrico. Esse processo é conhecido como tenacificação por transformação induzida por tensão (Figura 2.4) (ZOLOTAR, 1995), (WANG, 2010), (ANDREIUOLO *et al.*, 2011), (KELLY; DENRY, 2008) e (VAGKOPOULOU *et al.*, 2009).

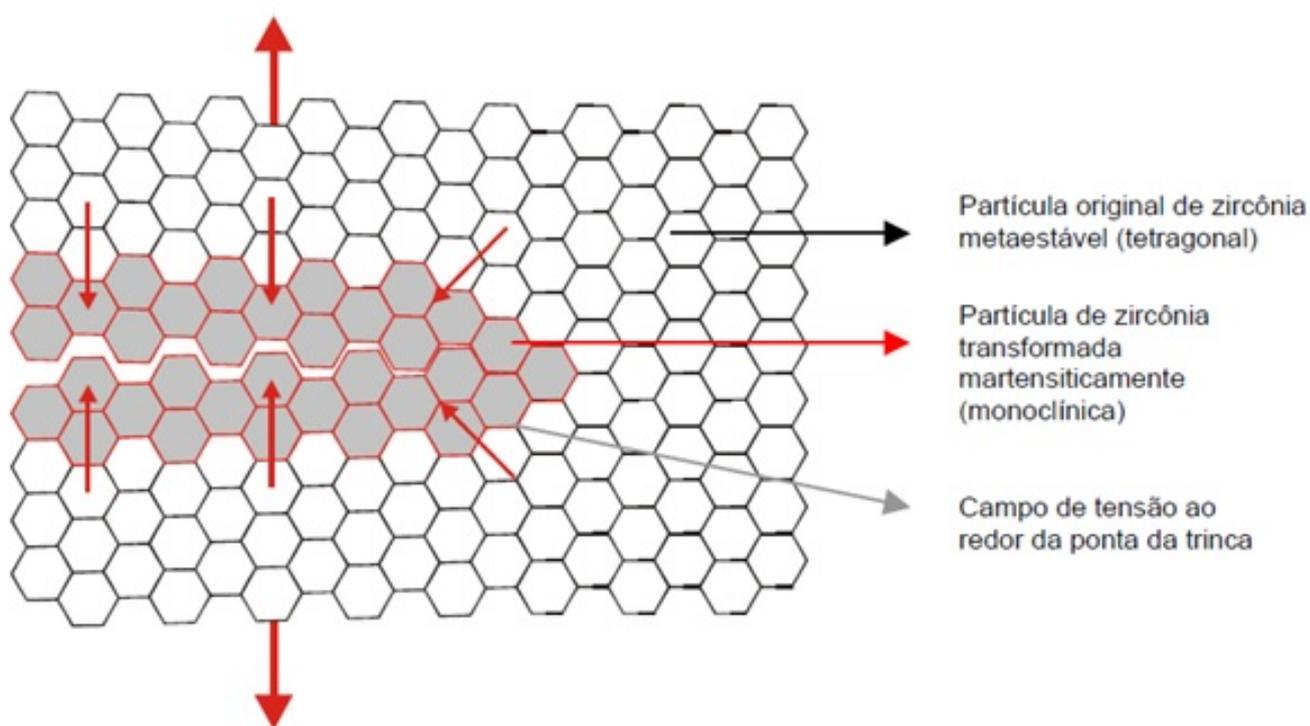


Figura 2.4. Transformação induzida por tensão de partículas de ZrO_2 no campo de tensão elástica da trinca (SOUZA, 2007b).

A incorporação de dopantes como Y_2O_3 ou Ce_2O_3 na zircônia possibilitou a estabilização da fase tetragonal metaestável à temperatura ambiente, resultando em uma nova classe de material cerâmico com maior resistência à fratura. Esse aprimoramento decorre do mecanismo de tenacificação por transformação. Tal aumento de tenacidade é acompanhado por um crescimento no volume da célula unitária da zircônia (3-5%), o que tende a gerar uma tensão compressiva interna na peça, oposta à abertura e propagação de trincas. Além disso, o aumento de volume da célula unitária da zircônia pode ser suficiente para ultrapassar o limite elástico do material, podendo, conseqüentemente, levar ao surgimento de microtrincas (SOUZA, 2007b).

2.2.2 Microtrincamento

Quando um campo de tensões se forma ao redor de uma partícula devido ao aumento de volume durante a transformação, o limite de elasticidade do material pode ser superado, levando à formação de microtrincas nos contornos dos grãos. Esse microtrincamento é responsável por elevar a energia absorvida durante a propagação de uma trinca. A Figura 2.5 demonstra como as microtrincas atuam também como um mecanismo de reforço, dissipando parte da energia que seria destinada às trincas maiores e contribuindo para o aumento da tenacidade do material (SANTOS, 2012).

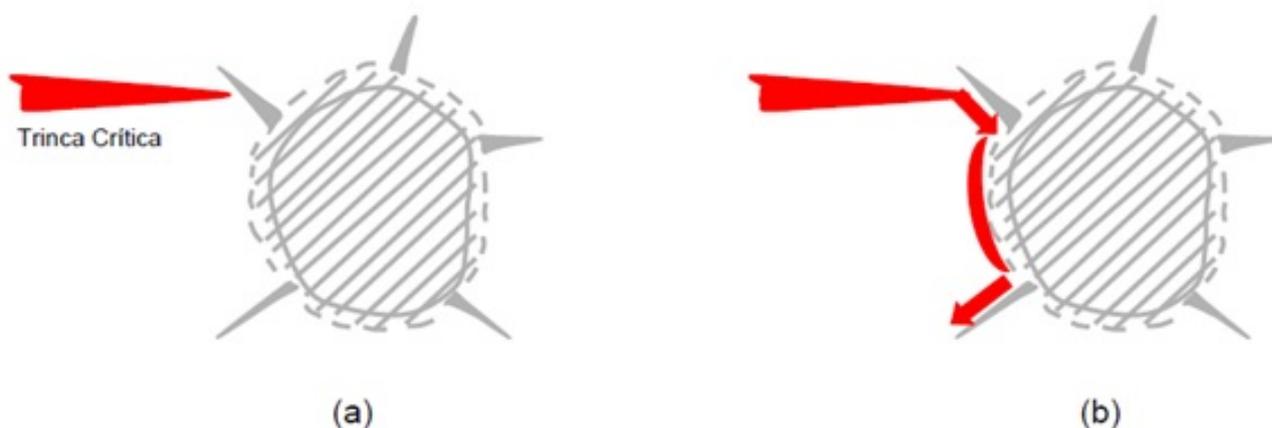


Figura 2.5. Transformação martensítica que ocorre na ZrO_2 (tetragonal para monoclinica a $900-1100^\circ C$) com sua expansão de volume de 3-5%, desenvolvendo microtrincas ao redor das partículas de ZrO_2 . (a) A propagação da trinca dentro da partícula é desviada e torna-se bifurcada (b) aumentando a resistência à fratura do material (SANTOS, 2012).

2.2.3 Tensões Superficiais Compressivas

A transformação tetragonal para monoclinica (t-m) na zircônia é reconhecida por criar camadas superficiais compressivas no material. A usinagem se destaca como o método mais eficaz para induzir essa transformação de partículas, resultando na geração de tensões compressivas com profundidades que variam entre 10 a 100 μm . Esta técnica pode resultar em um aumento considerável na resistência à fratura do material cerâmico (MORAES, 2004). As camadas compressivas na superfície da zircônia são o resultado da transformação de fase tetragonal para monoclinica (t-m). A Figura 2.6 (a) apresenta o diagrama de um corte através de uma superfície livre à temperatura de sinterização. Já a Figura 2.6 (b) mostra no resfriamento,

partículas de ZrO_2 próximas à superfície livre geram através da limitação de movimento uma tensão compressiva na matriz. Por fim a Figura 2.6 (c) exibe a condição devido aos tratamentos superficiais, preferencialmente usinagem e jateamento.

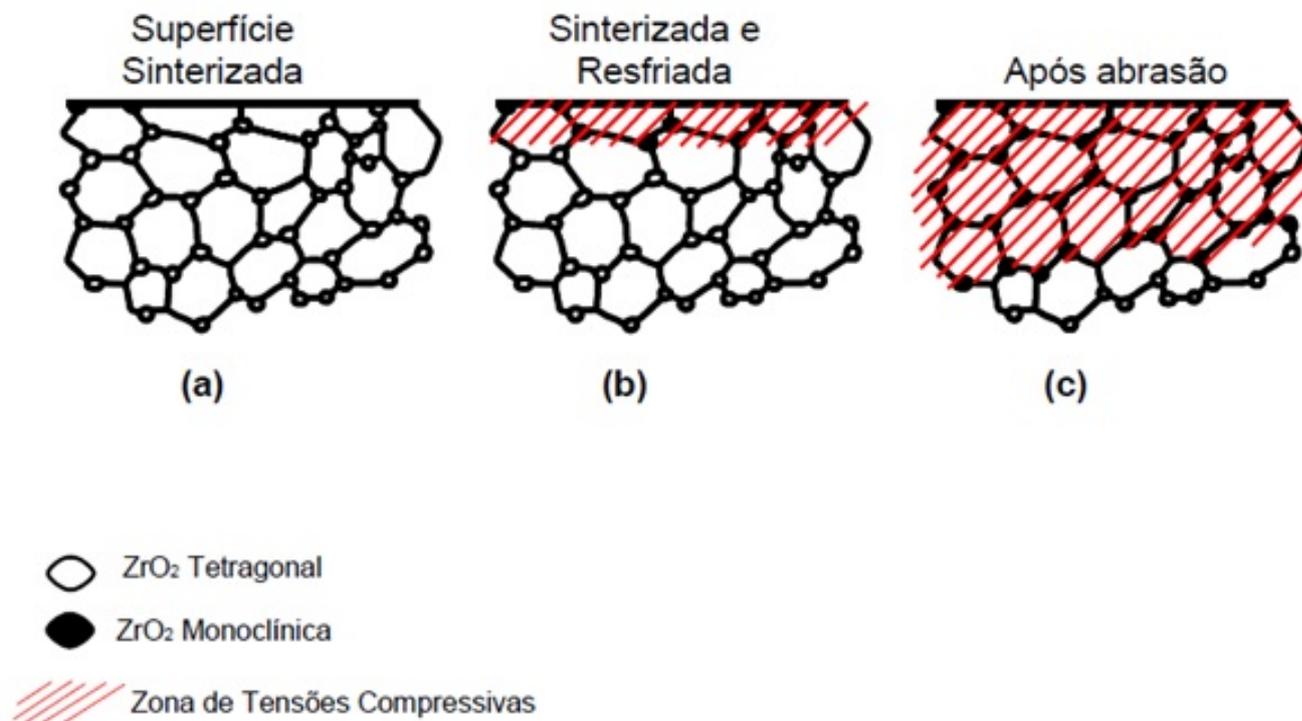


Figura 2.6. (a) Diagrama de um corte através de uma superfície livre à temperatura de sinterização. (b) No resfriamento, partículas de ZrO_2 próximas à superfície livre geram através da limitação de movimento uma tensão compressiva na matriz. (c) Devido aos tratamentos superficiais, preferencialmente usinagem e jateamento (NASCIMENTO, 2021).

2.3 UTILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA NA ODONTOLOGIA

A classe de cerâmicas de zircônia estabilizadas com óxido de ítrio (Y-TZP) é muito utilizada como biomateriais, pois apresenta boa biocompatibilidade. Em estudos recentes, em zircônia monolítica (Y-TZP) ou reforçada com alumina, não foram observadas reações adversas em células ou tecidos vivos. O material foi avaliado quanto à sua biocompatibilidade e estabilidade química, utilizando testes de solubilidade química (ISO 6872:95 Dental Ceramics), e os resultados foram plenamente satisfatórios (HABIBE, 2011).

A zircônia estabilizada com ítria tem sido usada com sucesso em artroplastia total do quadril devido à maior dureza, resistência, tenacidade e condutividade térmica dessa cerâmica. A estabilidade da zircônia em ZTA é a origem das propriedades mecânicas aprimoradas. A

distribuição homogênea do reforço de zircônia deve ser garantida para obter essa vantagem. A matriz de alumina parece impedir a transformação da zircônia para a fase monoclinica; assim, a superfície do implante fica livre de grandes grãos que afetam negativamente as propriedades de desgaste do implante (FARID, 2018).

A ítria é o dopante mais comum para zircônia e as composições com 2,5 a 3% mol de Y_2O_3 são as mais utilizadas para a cerâmica TZP, isso devido ao mecanismo de tenacificação induzida por tensão tornando a zircônia policristalina com 3% mol ítria-tetragonal (3Y-TZP) a que possui melhores propriedades mecânicas entre as cerâmicas de óxido. A Figura 2.7 mostra os diagramas de fase da zircônia-ítria (SCOTT, 1975).

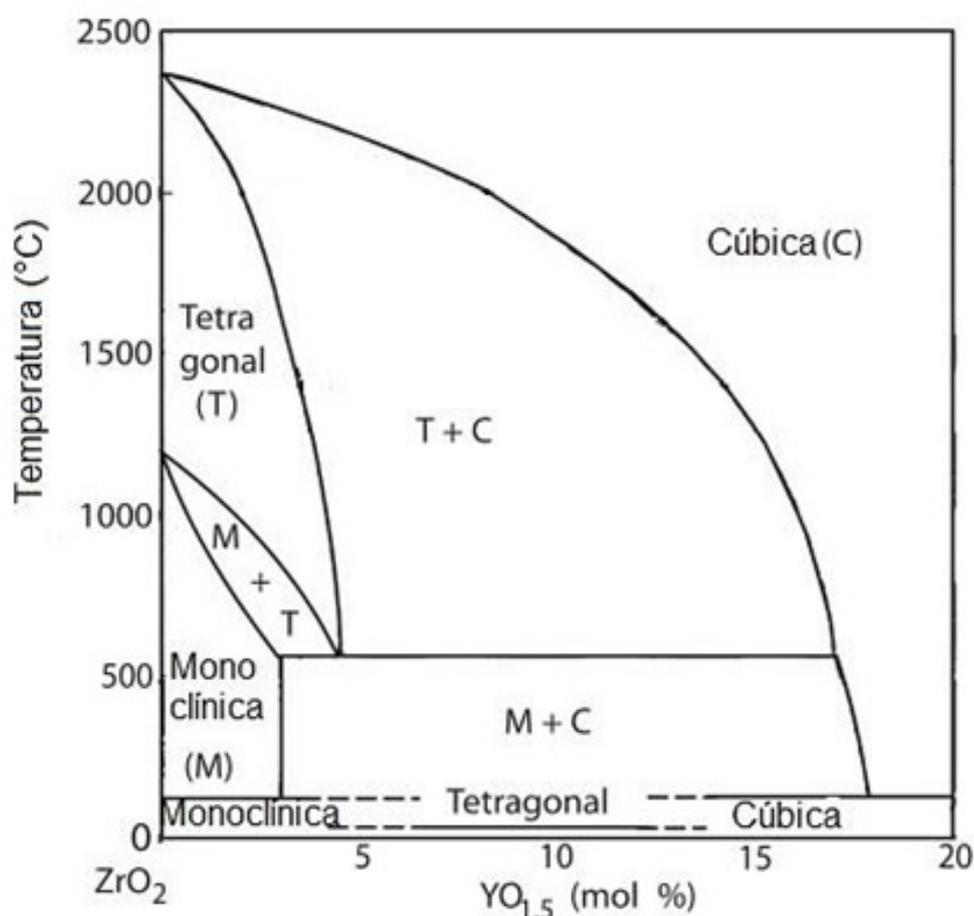


Figura 2.7. Diagrama de fases da zircônia-ítria (SCOTT, 1975).

Entre as cerâmicas policristalinas, a zircônia policristalina tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) para restaurações monolíticas foi desenvolvida mais recentemente para superar problemas relacionados à com a fratura da camada de revestimento aplicadas sobre zircônia. O Y-TZP mostra desempenho superior entre as cerâmicas dentárias devido ao alto nível de resistência

de mais de 1000MPa e sua superior resistência à fratura de 4 a 5 MPa.m^{1/2}. Especialmente a alta tenacidade à fratura é conseqüência de um mecanismo de endurecimento relacionado à transformação de grãos tetragonais na fase monoclinica, que gera tensões de compressão em torno de defeitos, dificultando sua propagação catastrófica. A microestrutura de Y-TZPs para próteses monolíticas foi adaptada para melhorar sua translucidez em comparação com o Y-TZP convencional. A melhor translucidez dos novos materiais de zircônia foi alcançada por meio de modificações microestruturais, como diminuição do teor de alumina, aumento da densidade, diminuição do tamanho dos grãos, adição de zircônia cúbica e diminuição da quantidade de impurezas e defeitos estruturais (SILVA *et al.*, 2020).

As biocerâmicas de alumina e zircônia, sendo a zircônia amplamente utilizada em pilares cerâmicos devido às suas ótimas propriedades mecânicas, como sua alta tenacidade a fratura em relação a alumina. Já a alumina, quando usada como pilar cerâmico, apresenta restrições dimensionais e, em comparação com a zircônia, tem menor tenacidade à fratura. A zircônia pura tem o desafio das transformações de fases polimórficas, o que restringe seu uso sem um agente estabilizante, por isso a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) é mais utilizada. Contudo, esse material enfrenta problemas de degradação a baixa temperatura ou envelhecimento, levando à transformação espontânea da fase tetragonal para a monoclinica na presença de água ou vapor, o que pode causar fraturas nas peças ao longo do tempo (OJAIMI *et al.*, 2014).

Entre as aplicações de cerâmicas à base de zircônia na odontologia, especialmente para próteses dentárias, efeitos estéticos (aqui representados pelos parâmetros de translucidez) e os requisitos mecânicos de diferentes regiões do arco dental, observa-se que há uma fragmentação de casos clínicos, que são sempre descritos pela variação entre alta translucidez quando são necessários menores esforços mecânicos das cargas mastigatórias. Portanto, dentes estéticos não requerem alta resistência, mas devem favorecer a translucidez. Nesses casos, as cerâmicas 5Y-PSZ são notavelmente as mais indicadas. Em casos mais complexos, envolvendo a presença de várias próteses combinadas, a presença de dentes molares, responsáveis pela mastigação ou protocolos com 6 ou mais unidades dentárias, as cerâmicas mais resistentes, representadas aqui pelas cerâmicas 3Y-TZP e 4Y-PSZ, devem ser escolhidas considerando, entre outros aspectos, a espessura das próteses e o polimento das anatomias dentárias para evitar futuras falhas por fratura (MONÇÃO *et al.*, 2023).

Tipicamente, a zircônia monolítica altamente estável tem sido usada na região posterior; no entanto, para os dentes anteriores, o disilicato de lítio monolítico tem sido preferido. Isso pode mudar com a introdução da zircônia cúbica/tetragonal altamente translúcida e estética, resultando idealmente em uma restauração fabricada de maneira simples e eficiente. Além disso, a zircônia tem maior resistência à fratura do que a cerâmica de disilicato de lítio. Variar as quantidades de Y_2O_3 e Al_2O_3 pode afetar as propriedades da zircônia. Aumentar o volume de óxidos estabilizadores resultou em aproximadamente 50% da fase cúbica nessas zircônias recentemente introduzidas, aumentando sua translucidez, mas reduzindo a resistência à flexão e a tenacidade à fratura. A variação das quantidades de Y_2O_3 e Al_2O_3 pode resultar em novos materiais com propriedades intermediárias entre as da zircônia convencional e a cerâmica de disilicato de lítio (ZADEH *et al.*, 2018b).

Uma das maiores preocupações no desenvolvimento de implantes dentários baseados em 3Y-TZP está relacionada à instabilidade mecânica promovida pelo mecanismo hidrotérmico de degradação em baixa temperatura (LTD). Devido à presença de lacunas em sua rede cristalina, os grãos tetragonais de zircônia são suscetíveis à penetração de oxigênio em ambientes úmidos e, como resultado, à instabilidade da fase tetragonal. Visando melhorar as propriedades das cerâmicas à base de ZrO_2 , ao longo das últimas décadas, vários óxidos foram testados como agentes estabilizantes capazes de induzir a ZrO_2 à temperatura ambiente. Entre eles estão calcário (CaO), magnésia (MgO) e céria (CeO_2). De particular interesse, a zircônia policristalina tetragonal estabilizada com CeO_2 (Ce-TZP) tem se mostrado uma alternativa interessante às cerâmicas Y-TZP, pois possuem biocompatibilidade, uma tenacidade muito alta e uma resistência à flexão razoável que, por outro lado, preserva seus valores originais, mesmo após degradação hidrotérmica por longos períodos de exposição (SANTOS *et al.*, 2021).

A introdução de cerâmicas à base de zircônia na odontologia protética, para a fabricação de coroas e próteses parciais fixas em combinação com técnicas CAD/CAM, tem despertado considerável interesse na comunidade odontológica. As propriedades mecânicas da zircônia, as mais altas já relatadas para qualquer cerâmica dentária, permitem a realização de próteses parciais fixas posteriores e uma redução substancial na espessura do núcleo, o que é altamente atrativo na odontologia protética onde resistência e estética são fundamentais (DENRY; KELLY, 2008).

Atualmente, as cerâmicas TZP, cujos requisitos mínimos como implantes para cirurgia são agora descritos pela norma ISO 13356, são os materiais selecionados por quase todos os fabricantes que estão introduzindo no mercado cabeças esféricas de zircônia. Mais de 300.000 cabeças esféricas TZP foram implantadas e apenas duas falhas foram relatadas até agora (PICONI; MACCAURO, 1999).

A zircônia é durável, resistente ao desgaste e à corrosão, biocompatível, hipoalergênica, quimicamente inerte e apresenta menor adesão de bactérias se comparada ao titânio. Sua fase tetragonal estabilizada permite a transformação termomecânica, gerando tensões compressivas superficiais que impedem a propagação de trincas, proporcionando alta resistência à fratura. Além disso, a zircônia possui propriedades mecânicas semelhantes ao aço e é rígida, sendo indicada para a confecção de estruturas para próteses dentárias, inclusive com espessura diminuída. Essas propriedades fazem da zircônia uma escolha preferencial para aplicações que exigem durabilidade e estabilidade estrutural em ambientes desafiadores como o bucal (KREVE; REIS, 2021).

É por esses motivos que esta pesquisa tem como foco principal a avaliação das propriedades mecânicas e o limite de resistência à fadiga após degradação hidrotérmica da zircônia dopada com ítria para aplicação em implantes dentários.

2.4 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

Partículas podem ser descritas como um agrupamento de grãos, cada um com sua própria orientação e posição. A presença de partículas menores e de alta pureza é crucial para a formação de corpos compactados eficazes. Alcançar uma densidade relativa elevada em tais corpos depende da redução do tamanho médio das partículas, o que, por sua vez, aumenta a área de superfície. Isso resulta em uma energia mais elevada no sistema e permite que o processo de sinterização ocorra a temperaturas mais baixas (REED, 1995).

2.4.1 Mistura e Moagem

Para a fabricação de corpos de prova, é essencial que os pós utilizados sejam de alta pureza e que as partículas sejam o menor possível, aumentando assim a área superficial. Esse aumento da superfície leva a uma maior energia no sistema e permite a sinterização a temperaturas mais baixas, resultando em corpos com densidade relativa elevada. Partículas extremamente finas contribuem para a melhoria da resistência mecânica, mas tendem a formar aglomerados que sinterizam rapidamente. Portanto, é crucial garantir uma uniformidade no tamanho das partículas e na mistura dos componentes do compósito (AZEVEDO, 2018).

A moagem é fundamental para homogeneizar e diminuir o tamanho das partículas cerâmicas, bem como para dispersar os componentes de um compósito de maneira uniforme. A realização dessa mistura em meio úmido promove uma homogeneidade química superior, uma vez que auxilia na desagregação de conglomerados fortemente unidos e na desintegração de aglomerados com ligações mais fracas (REED, 1995).

O uso do moinho de bolas planetário de alta energia, têm ganhado destaque em pesquisas para a moagem e homogeneização de compostos. Nesta modalidade de moinho, tanto o vaso de moagem, quanto o disco de suporte executam rotações em direções contrárias, criando forças centrípetas que se alternam. Essa oposição entre as velocidades das bolas e do cadinho gera uma dinâmica de fricção e impacto, resultando na liberação de significativa energia dinâmica. Tal interação promove uma eficaz e intensa redução do tamanho das partículas no moinho de bolas planetário (AZEVEDO, 2018) e (RETSCH, 2021).

A Figura 2.8 demonstra como se comportam o suporte, o cadinho e as esferas de moagem em ação. Esse padrão de movimento mantém as esferas na parte inferior do cadinho, onde elas se deslocam e colidem umas com as outras e com a parede interna do cadinho, facilitando assim a moagem eficaz do material em pó.

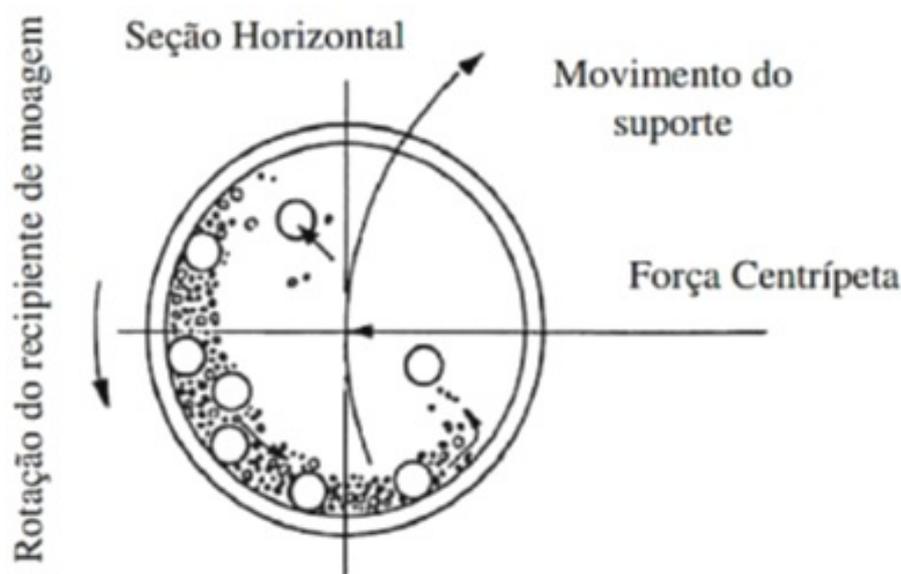


Figura 2.8. Ilustração do movimento das esferas no interior do cadinho de moagem (AZEVEDO, 2018).

2.4.2 Aditivos de Processamento e Compactação

Nos procedimentos de fabricação cerâmica, os aditivos mais comuns são os ligantes e os lubrificantes. A inclusão de ligantes ao pó que será prensado é crucial para reforçar a coesão entre as partículas, resultando em peças pré-sinterizadas (verdes) com uma resistência mecânica superior para o manuseio. Paralelamente, o emprego de lubrificantes durante a compactação é essencial para minimizar o atrito entre as partículas e as paredes do molde, reduzindo assim o desgaste da ferramenta de prensagem e a pressão necessária para a ejeção da peça. A adição desses aditivos facilita o rearranjo das partículas cerâmicas, assegurando uma distribuição de pressão mais uniforme ao longo do processo de compactação e prevenindo a ocorrência de falhas como delaminações ou fissuras na peça cerâmica (REED, 1995).

A prensagem ou compactação, comprimir o pó dentro de um molde (corpo de prova) consiste em uma técnica aplicada para criar uma peça na forma desejada, assegurando que ela possua a resistência necessária para ser manipulada.

A compactação por prensagem uniaxial é favorecida por ser econômica. O processo envolve a moldagem de um pó, geralmente em um molde metálico altamente resistente à deformação plástica, por meio da aplicação de uma força compressiva com um pistão ou pela ação conjunta de pistões opostos. No entanto, é preciso tomar certas precauções para prevenir complicações durante a sinterização (PALMEIRA, 2012).

Para minimizar a porosidade, é essencial que as partículas estejam o mais próximas umas das outras quanto possível. Além disso, a pressão exercida durante a compactação precisa ser cuidadosamente calibrada: pressões excessivamente altas podem gerar defeitos na microestrutura, enquanto pressões insuficientes não conseguem alcançar a densidade pré-sinterização (densidade a verde) requerida para o corpo cerâmico (PALMEIRA, 2012).

Remover o compactado ainda não sinterizado do molde metálico pode apresentar dificuldades, conforme apontado por (MORAES, 2004) que explica: “Durante a prensagem, a compressão elástica dos grânulos começa no estágio 2 e aumenta no estágio 3. A energia elástica armazenada produz um aumento nas dimensões da peça prensada durante a ejeção, conhecido como efeito mola.”. Esse efeito pode levar à formação de defeitos no compactado cerâmico (MORAES, 2004). A Figura 2.9 mostra os dois defeitos mais comuns encontrados em compactados prensados: laminação e descolamento.



Figura 2.9. Defeitos no compacto a verde (MORAES, 2004).

Durante a prensagem uniaxial, o uso de lubrificantes no interior do molde ajuda a diminuir o atrito entre as partículas do pó e as paredes internas da matriz. Isso contribui para uma menor dissipação da energia de compactação e torna mais fácil a remoção do corpo cerâmico do molde (GOMES, 1993).

2.4.3 Secagem e Evaporação do Ligante

O objetivo do processo de secagem é eliminar o líquido contido em um material, configurando-se como uma fase crítica antes da sinterização. Durante a secagem, surgem tensões devido à

contração desigual do material e à pressão do gás, o que pode resultar em defeitos no produto final. Por isso, é fundamental que este processo seja meticulosamente controlado (MORAES, 2004).

Para aprimorar o processamento e as propriedades do pó destinado à compactação, recorre-se ao uso de aditivos. A remoção desses aditivos do corpo cerâmico compactado, sem causar trincas ou deformações, pode ser feita por meio de técnicas como evaporação, extração por solvente e extração capilar. Para eliminar compostos orgânicos residuais, empregam-se processos de decomposição e reações de oxidação, que ocorrem a temperaturas superiores à de evaporação, ou seja, acima de 600°C, gerando gases como H₂O, CO e CO₂. Nesse contexto, é crucial que o aquecimento seja diminuído de forma gradual para permitir a difusão do gás para fora dos poros compactados, evitando a geração de pressões que possam causar trincas (REED, 1995). É essencial destacar que, para uma secagem eficaz das cerâmicas, sem a ocorrência de defeitos, a mudança de volume deve estar em harmonia com a contração linear, apresentando um comportamento isotrópico para evitar deformações no produto final. Além disso, o tempo de secagem não deve ser demasiadamente breve para assegurar uma secagem uniforme (REED, 1995) e (KINGERY *et al.*, 1976).

2.4.4 Sinterização das Cerâmicas

A sinterização é um tratamento térmico que une partículas em uma estrutura sólida e integrada, majoritariamente formada pelo transporte de massa em nível atômico, como ocorre na difusão. Esse processo de união aprimora a resistência do material, pois partículas de menor energia superficial se fundem, eliminando áreas de superfície e fortalecendo a ligação entre elas (GERMAN *et al.*, 1990).

A sinterização de cerâmicas é um processo de fusão de partículas do pó compactado para criar uma estrutura sólida. Esse processo é caracterizado pela formação de contornos de grão e o crescimento dos pescoços de união interpartículas. Essas transformações ocorrem principalmente através de mecanismos de difusão atômica, que são ativados termicamente com temperaturas inferiores ao ponto de fusão do material, visando preencher os espaços vazios (poros) entre as partículas (GRAAF *et al.*, 1985). Durante esta fase, as estruturas cristalinas e a

microestrutura definitiva da cerâmica são formadas, coincidindo com a redução da porosidade e a maximização da densificação do material cerâmico (CUTLER *et al.*, 1992).

A sinterização de cerâmicas é realizada em fornos convencionais equipados com dispositivos que asseguram uma queima uniforme e permitem o controle adequado da atmosfera no processo (BERTZ *et al.*, 2000). A Figura 2.10 mostra um esquema representativo de partículas durante os estágios de sinterização.

O processo de sinterização ocorre de acordo com os estágios descritos a seguir:

a) Estágio inicial: Este processo é caracterizado pela formação de contatos entre as partículas do pó compactado, impulsionada pela ativação de mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e o crescimento de conexões (“pescoços”) até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Durante esta fase, ocorre uma diminuição na área superficial dos poros e um acréscimo na interface entre as partículas.

b) Estágio intermediário: Este processo é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados, resultando no desaparecimento quase total da comunicação entre os poros.

c) Estágio final: pela remoção progressiva dos poros remanescentes.

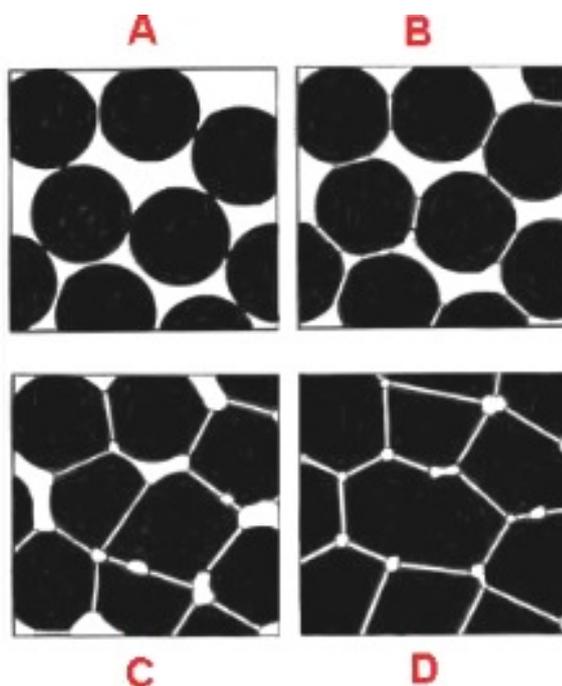


Figura 2.10. Esquema representativo de partículas durante os estágios de sinterização: (A) Pó Inicial, (B) Primeiro Estágio, (C) Estágio Intermediário e (D) Estágio Final (REED, 1995).

2.5 FADIGA

2.5.1 Fenômeno e definições

Componentes estruturais expostos a tensões estáticas, dinâmicas e variáveis podem falhar devido à fadiga. Este termo, originário do latim "fatigare", que se traduz por "cansar" ou "estar cansado", é utilizado para descrever as falhas em materiais submetidos a carregamentos cíclicos. O conceito de fadiga em materiais metálicos foi inicialmente investigado por W. A. J. Albert, na Alemanha, por volta de 1829. Entretanto, foi A. Wöhler quem, entre 1852 e 1869, em Berlim, iniciou a aplicação de carregamentos de flexão rotativa e de torção, marcando um avanço significativo no estudo da fadiga dos materiais (BONAZZI, 2017).

Devido à falha que pode acontecer após um determinado período de tempo ou após certas cargas, utiliza-se o termo "fadiga". Essa falha pode surgir mesmo sob tensões inferiores ao limite de resistência à tração ou ao limite de escoamento dos materiais. É crucial conduzir estudos sobre esse tipo de falha, visto que todos os materiais, com a exceção dos vidros, são susceptíveis à fadiga. Além disso, tais falhas são particularmente preocupantes por serem catastróficas, ocorrendo de maneira repentina e sem qualquer aviso prévio (CALLISTER, 2000).

De acordo com a norma ASTM E1820 (INTERNATIONAL, 2011), fadiga refere-se ao processo progressivo, localizado e de alteração estrutural permanente que um material experimenta quando submetido a condições de carregamentos flutuantes, resultando em tensões e deformações variáveis. Essas condições podem levar a trincas ou até mesmo à fratura completa do material após um determinado número de flutuações. Segundo (MILLER, 1993), define a resistência à fadiga como a capacidade do material de resistir à nucleação e propagação de trincas, que é influenciada pela intensidade e pelo espaçamento das barreiras microestruturais.

As falhas mecânicas relacionadas à fadiga têm sido uma área de interesse na engenharia há muito tempo. W. A. J. Albert realizou testes em 1828 com correntes de elevadores de minas sob carregamentos cíclicos. Posteriormente, em 1839, J. V. Poncelet introduziu o termo fadiga em seu livro sobre mecânica. Ao longo dos séculos XIX e XX, diversos pesquisadores dedicaram-se ao estudo desse fenômeno, com contribuições notáveis de August Wöhler na década de 1850, Gerber em 1874, Goodman em 1899, Soderberg em 1930, e Morrow em 1960, destacando-se no campo (DOWLING, 2013).

2.5.2 Mecanismos de falha por fadiga

Segundo (BRANCO *et al.*, 1986), o processo de falha por fadiga ocorre em três etapas consecutivas: a nucleação da fissura de fadiga, a propagação da fissura e, finalmente, a ruptura. A origem de uma fissura pode ser na superfície ou internamente no material, dependendo de onde ocorre a maior solicitação mecânica. Os ciclos de fadiga são cruciais para determinar a localização das fissuras: em ciclos de baixa e alta fadiga, as trincas geralmente se originam na superfície, enquanto em ciclos de fadiga ultra-altos, a origem das fissuras tende a ser interna. A evolução das fases da vida útil de um material sob fadiga pode ser observada na Figura 2.11.

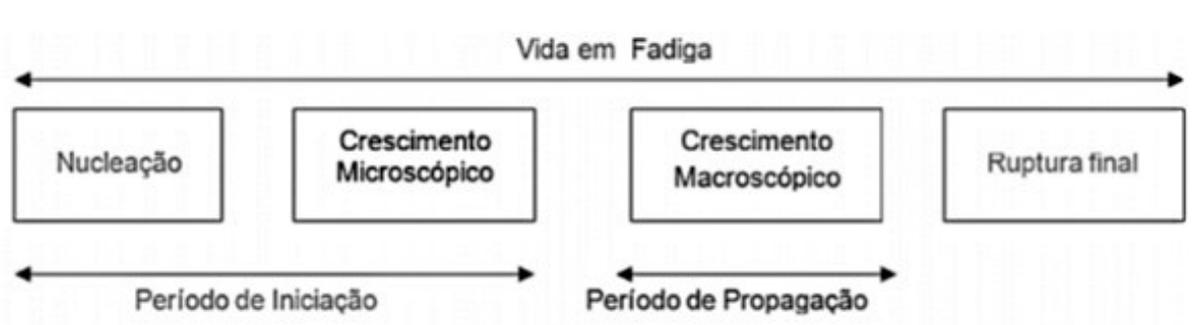


Figura 2.11. Representação gráfica da estrutura do processo de vida em fadiga (FADEL, 2010).

Fase I – Crescimento que se inicia nos planos de máximo cisalhamento;

Fase II - Propagação da trinca perpendicularmente ao esforço externo;

Fase III – Ruptura instável final após atingir o valor crítico do comprimento da trinca.

Ao ser submetido a tensões que induzem a formação de uma trinca, um componente geralmente exibe duas regiões distintas que marcam a ruptura por fadiga. A primeira região, associada à propagação da trinca, apresenta uma superfície polida e mais clara, com curvaturas que apontam para a origem da falha, conhecidas como "marcas de praia". Essa característica resulta do crescimento incremental da trinca a cada ciclo de tensão. A segunda região, por sua vez, é identificada por uma coloração mais escura e é onde ocorre a ruptura final, de maneira súbita. Esta área é marcada por propagações irregulares e uma superfície mais rugosa. A Figura 2.12 exemplifica essas fases da fratura por fadiga.

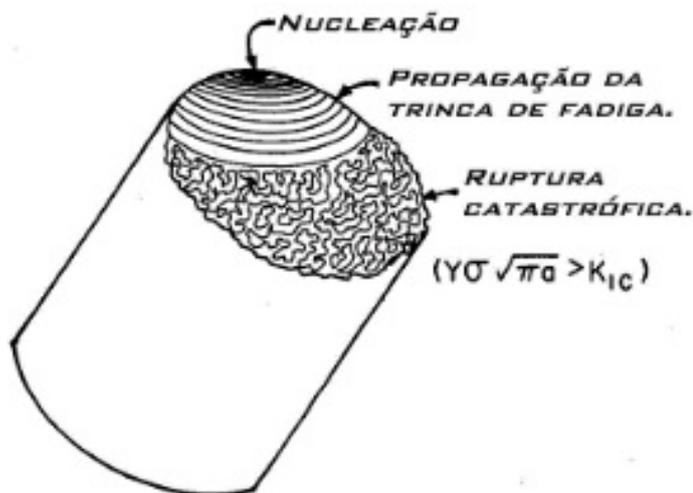


Figura 2.12. Representação dos estágios de falha por fadiga (NAZARIO, 2019).

2.5.2.1 Nucleação de trincas

A falha por fadiga é comumente associada a deformações plásticas e tensões de cisalhamento. Nos materiais cristalinos, a aplicação de tensões leva a deformações em microrregiões dos grãos, causando deslocamentos entre os planos cristalinos. Em contraste, materiais frágeis, como os cerâmicos, podem avançar diretamente para a etapa de propagação da trinca, especialmente em áreas que apresentam vazios, conforme descrito em (BICALHO, 2009).

Nas regiões isentas de defeitos, a nucleação de trincas pode ocorrer devido a uma concentração de tensão localizada, que é provocada por deformações em bandas de deslizamento específicas, conforme indicado em (FADEL, 2010). Os fatores que contribuem para a nucleação de trincas em componentes submetidos a esforços cíclicos são ilustrados na Figura 2.13. As áreas que apresentam alta concentração de tensão ou baixa resistência mecânica têm maior predisposição para o desenvolvimento de trincas. Estes defeitos, inerentes ao material, funcionam como concentradores de tensão, facilitando a iniciação da fratura.

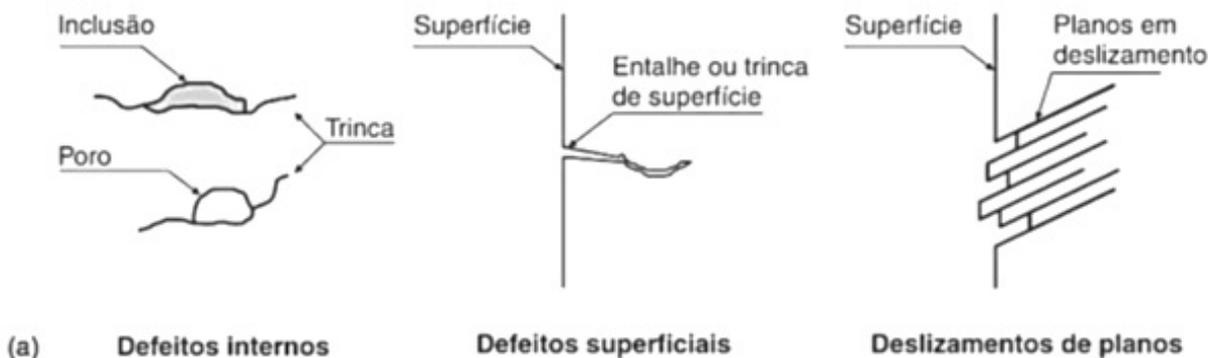


Figura 2.13. Nucleação de trincas em componentes sujeitos a esforços cíclicos. (FADEL, 2010).

2.5.2.2 Propagação da Trinca

Quando as microtrincas se formam, elas se tornam intensos concentradores de tensão. Portanto, sempre que uma tensão de tração é aplicada, ocorre um alongamento das trincas, formando-se zonas plásticas, e observa-se um abrandamento momentâneo na intensidade da tensão, conforme descrito em (HERNÁNDEZ, 2012).

No ciclo de tensões, quando uma tensão compressiva ou nenhuma tensão é aplicada, a trinca se fecha, o escoamento é interrompido, e o efeito de concentração de tensões é restaurado. Com a aplicação de uma tensão de tração, as trincas se alongam novamente. Nesse instante, a propagação é marcada pelo crescimento da trinca numa direção que é perpendicular à principal carga aplicada, conforme mencionado em (HERNÁNDEZ, 2012).

(HERNÁNDEZ, 2012) descreve que, diante de uma tensão aplicada de maneira contínua, o aumento da trinca a cada ciclo diminui a resistência do material. Anteriormente íntegro, o material agora contém um vazio, resultando em uma área reduzida disponível para resistir às tensões de carregamento. Isso leva a um cenário no qual o material é submetido a tensões progressivamente maiores.

A ilustração na Figura 2.14 destaca os dois mecanismos físicos que influenciam o processo de crescimento das trincas. Durante uma carga cíclica, os planos de deslizamento presentes na microestrutura do grão do material alternam movimentos para frente e para trás, resultando em micro extrusões e intrusões na superfície.

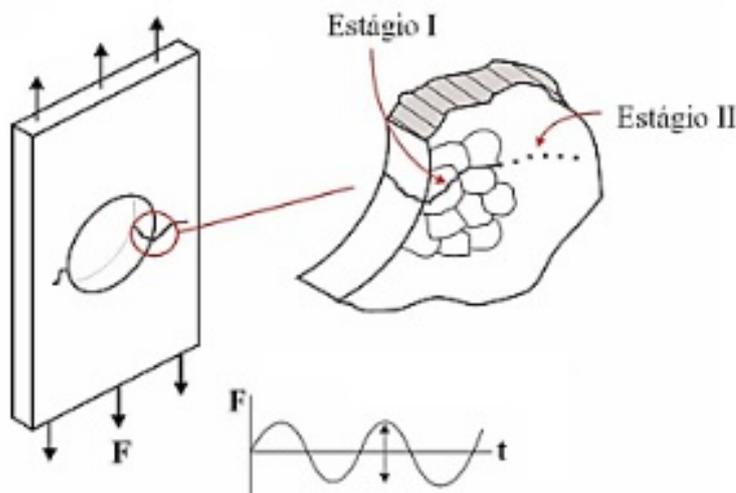


Figura 2.14. Mecanismo de Crescimento da Trinca. (FADEL, 2010).

A trinca, em seu início, é diminuta, medindo cerca de 10 microns de altura, e é classificada no estágio I como uma trinca embrionária. Assim que essa microtrinca do estágio I se propaga até as extremidades do grão, há uma transferência do mecanismo para o grão que se encontra ao lado. Essas microtrincas, ainda no estágio I, se expandem seguindo a direção onde o cisalhamento é máximo, formando um ângulo de 45° com a direção na qual a carga é aplicada. Ao chegar a um tamanho equivalente a cerca de três grãos, ocorre uma mudança no comportamento da trinca, que se torna grande o suficiente para criar uma concentração geométrica de tensão, avançando para o estágio II (FADEL, 2010) e (GARCIA *et al.*, 2012).

Então, as trincas no estágio II induzem a formação de uma zona de tração plástica em sua ponta, e, ultrapassando esse limite, avançam numa direção que é perpendicular à da aplicação da carga. O ciclo de carga culmina com o estágio III, momento no qual o material remanescente se torna incapaz de sustentar as cargas, levando a uma ruptura súbita e rápida. A falha no estágio III pode manifestar-se de forma frágil, dúctil, ou como uma mistura das duas. Frequentemente, as chamadas marcas de praia, quando presentes, juntamente com os padrões observáveis na fratura do estágio III, conhecidos como linhas de divisa, servem como indicadores que apontam para o ponto inicial das trincas (FADEL, 2010), (GARCIA *et al.*, 2012) e (SHIGLEY; MISCHKE, 2005).

(GARCIA *et al.*, 2012) salienta que a presença de concentradores de tensão induz uma concentração local de tensão, resultando em deformação plástica cíclica sob a influência de uma tensão cíclica, mesmo quando a tensão nominal se mantém inferior ao limite elástico. Este fenômeno leva, de forma inevitável, a uma deformação localizada que propicia o desenvolvimento de uma trinca de pequenas dimensões. Uma representação gráfica das fases envolvidas no processo de ampliação de uma trinca é apresentada na Figura 2.15.

2.5.2.3 Ruptura

Quando o material não dispõe mais de volume suficiente para suportar as tensões aplicadas, acontece uma ruptura que é tanto rápida quanto repentina, indicando que o fator de concentração de tensões alcançou um patamar alto o bastante para ultrapassar a resistência do material à fratura.

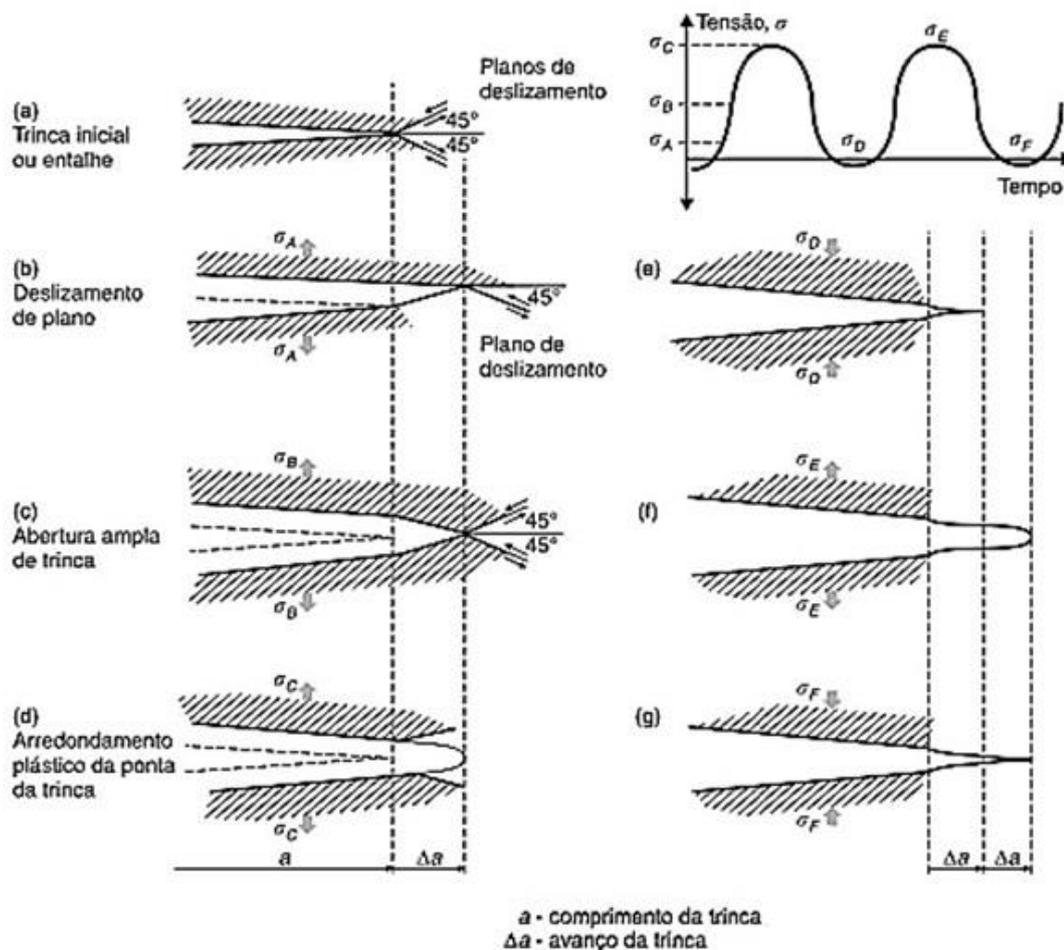


Figura 2.15. Processo de avanço de trinca por fadiga. (FADEL, 2010) e (GARCIA *et al.*, 2012).

A ruptura pode ser classificada sob três aspectos (BICALHO, 2009):

- Quanto ao tipo: dúctil, frágil, por fluência ou por fadiga;
- Quanto a maneira de carregamento: estática ou dinâmica;
- Quanto a propagação durante a fratura:

- Modo I – abertura ou tração, consiste simplesmente nas faces se afastando;
- Modo II – Deslizamento, as faces da trinca deslizam uma em relação a outra;
- Modo III – Rasgamento, também envolve o deslizamento relativo das faces da trinca, mas a direção é paralela à borda principal.

A propagação da trinca nos três modos mencionados é ilustrada pela Figura 2.16. Considerando que em materiais frágeis a fratura ocorre sem implicar deformação plástica, as trincas avançam de forma a reduzir as tensões de cisalhamento, tornando o modo I característico para

materiais cerâmicos (BICALHO, 2009).

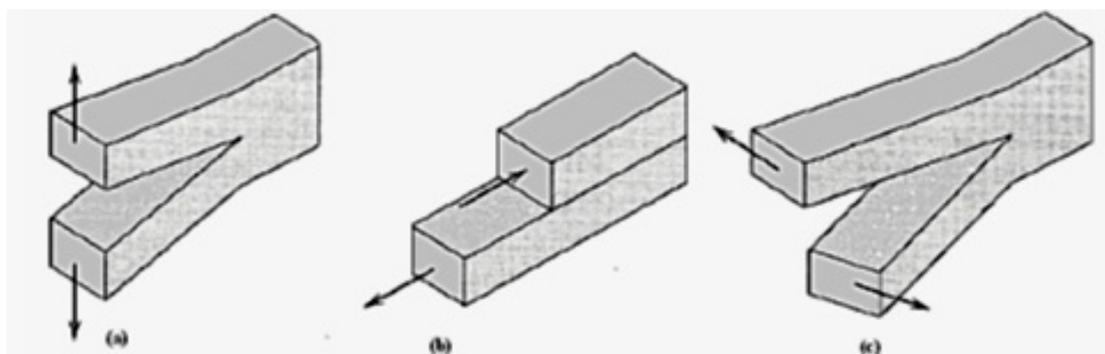


Figura 2.16. Os três modos de fratura (a) modo I, (b) modo II e (c) modo III . (BICALHO, 2009).

Em materiais que apresentam fratura do tipo frágil, observam-se características distintas nas suas superfícies. Nos materiais cristalinos frágeis, pode ocorrer a ruptura sucessiva e repetitiva das ligações atômicas ao longo dos planos cristalográficos, um fenômeno conhecido como clivagem. Este tipo de padrão de fratura é chamado transgranular, caracterizando-se pelo atravessamento das trincas pelos grãos, ilustrado na Figura 2.17 (a). Adicionalmente, há um modo de fratura que se desenvolve ao longo dos contornos dos grãos, denominado fratura intergranular, ilustrado na Figura 2.17 (b) (CALLISTER, 2000).

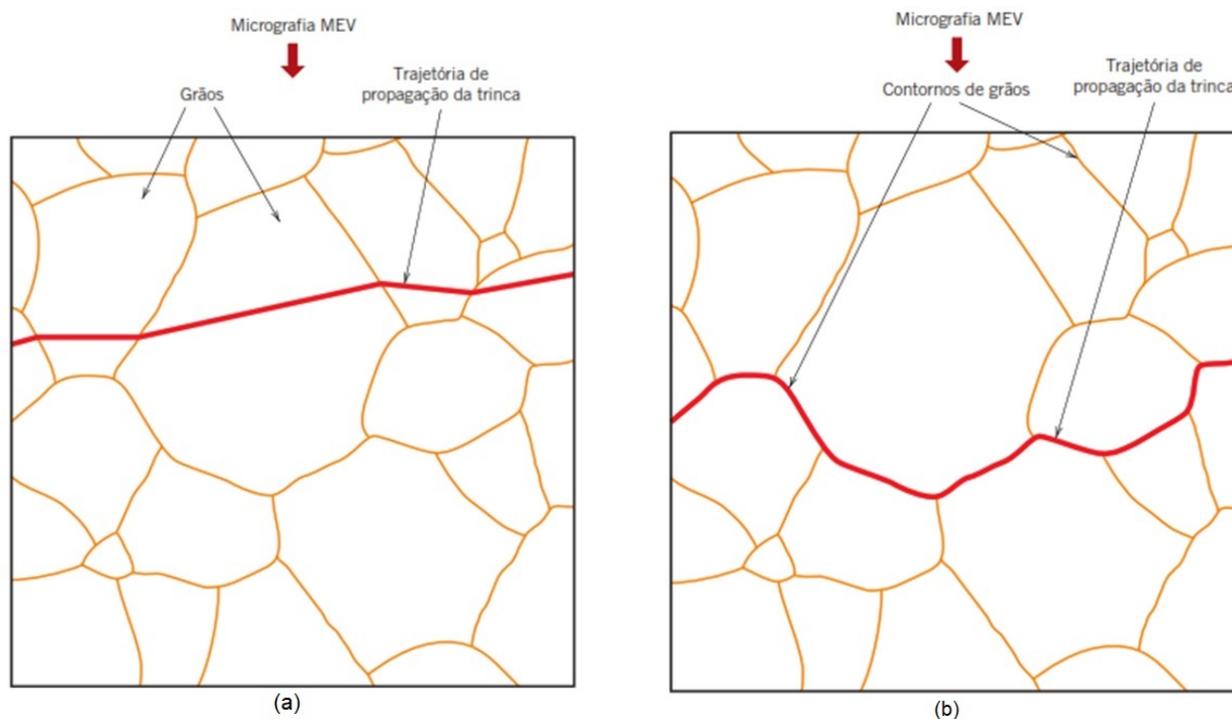


Figura 2.17. Perfil esquemático de seção transversal mostrando a propagação de trincas (a) transgranular e (b) intergranular (CALLISTER, 2000).

2.5.3 Efeito dos Carregamentos

O conceito de resistência à fadiga é definido como o nível de tensão sob o qual o material sofrerá falha após uma quantidade específica de ciclos. Este valor, que determina a capacidade do material de resistir à fadiga, é obtido experimentalmente mediante condições de teste que são controladas (HERNÁNDEZ, 2012).

A aplicação de carregamento cíclico pode induzir a formação de trincas por fadiga, e a presença de uma trinca pode diminuir a resistência do material, levando a uma fratura caracteristicamente frágil em materiais cerâmicos. A origem das trincas se localiza na interface entre a matriz e as inclusões, atribuída à falta de capacidade de deformação plástica da matriz e à inexistência de bandas de deslizamento na superfície livre, o que promove a nucleação internamente. Sob condições de ciclos de carga elevados, a formação de trincas ocorre em regiões localizadas, resultando em um número limitado de microtrincas que não alteram a superfície. Uma vez que a trinca atinge um tamanho crítico, alterações na extremidade da fissura passam a ser desconsideradas, possibilitando que o material seja tratado como um meio contínuo (ROSA, 2002).

Alguns fatores exercem grande influência na vida em fadiga de cerâmicos:

- Efeito da tensão média – um aumento do nível de tensão média leva a uma diminuição da resistência à fadiga, pois a tensão média age no sentido de abertura das trincas presentes, uma tensão média negativa irá atuar de forma inversa, aumentando a resistência à fadiga uma vez que a tendência é fechar as trincas presentes;
- Efeito da microestrutura - a microestrutura é fortemente dependente do material, processamento e variáveis de projetos. Descontinuidades, poros, tamanho médio de grãos podem agir como concentradores de tensão e formação de trincas;
- Condições ambientais – temperatura, atmosfera e umidade são alguns parâmetros que devem ser levados em consideração, pois afetam as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos;
- Processos de fabricação e tratamentos de superfície – defeitos como porosidade, surgimento de trincas, defeitos de superfície podem surgir durante as diversas etapas do pro-

cessamento de materiais cerâmicos. Tais fatores podem influenciar nas propriedades finais dos materiais cerâmicos e na vida em fadiga. Na zircônia, os tratamentos de superfície como retífica e polimento podem gerar tensões compressivas na superfície da cerâmica, aumentando a tenacidade à fratura e a resistência mecânica. A transformação de partículas tetragonais de zircônia para monoclínica depende da severidade do tratamento e se a espessura da camada superficial transformada for maior que a falha crítica (PASK, 1989) e (GARVIE, 1986).

Na maioria dos casos de projeto, as análises dos carregamentos costumam mostrar um valor de tensão média que pode ser zero, com o carregamento ocorrendo de forma cíclica ao seu redor. Se a tensão média for diferente de zero, ocorre uma alteração na resistência à fadiga do material. Logo, é fundamental entender como a tensão média afeta um componente para prever sua resistência à fadiga (FADEL, 2010) e (FADEL *et al.*, 2012).

Os ensaios de fadiga podem envolver carregamento cíclico entre níveis de tensão máximos e mínimos, constantes ou alternados. A Figura 2.18 representa carregamentos em amplitude constante que pode ser aplicado em um teste (DOWLING, 2013).

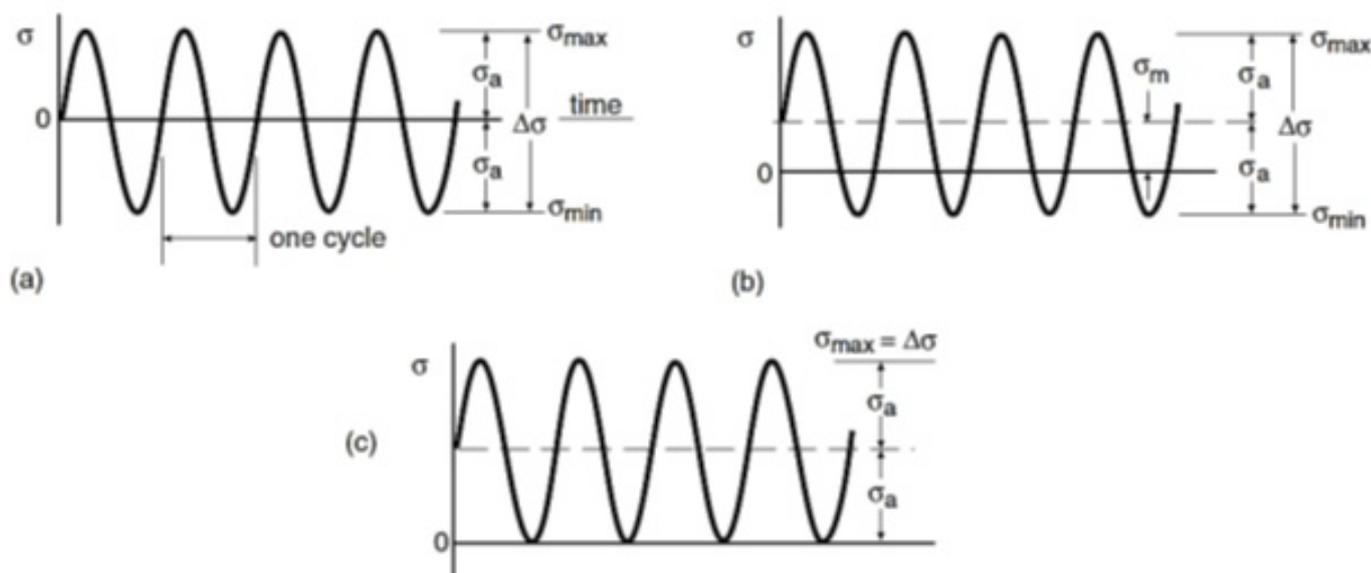


Figura 2.18. Diagrama tensão x deformação no modo de carregamento de amplitude constante. (a) Carregamento cíclico alterna entre σ_{\min} e σ_{\max} , respectivamente, negativo e positivo de igual magnitude, $\sigma_m = 0$; (b) há uma tensão média, $\sigma_m \neq 0$ e $\sigma_{\min} \neq \sigma_{\max}$; e (c) ciclo mínimo nulo, $\sigma_{\min} = 0$ e $\sigma_m \neq 0$. (DOWLING, 2013).

Através da Figura 2.18 é possível identificar alguns parâmetros usados para caracterizar os ciclos. A tensão máxima (σ_{\max}) e a tensão mínima (σ_{\min}), são representadas pelas Equações 2.1 e 2.2, respectivamente;

$$\sigma_{\text{máx}} = \sigma_m + \sigma_a \quad (2.1)$$

$$\sigma_{\text{min}} = \sigma_m - \sigma_a \quad (2.2)$$

σ_m 2.3 e σ_a 2.4 e 2.5 são, nessa ordem, a tensão média e a amplitude de tensão, também chamada de tensão alternada por alguns autores.

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{\text{máx}} + \sigma_{\text{min}}}{2} \quad (2.3)$$

$$\sigma_a = \frac{\sigma_{\text{máx}} - \sigma_{\text{min}}}{2} \quad (2.4)$$

$$R = \frac{\sigma_{\text{min}}}{\sigma_{\text{máx}}} \quad (2.5)$$

$$A = \frac{\sigma_a}{\sigma_m} \quad (2.6)$$

Onde R é a razão de tensão e A é a razão de amplitude. O ciclo completamente reverso ocorre quando $\sigma_m = 0$ ou $R = -1$, Figura 2.18 (a). Quando $\sigma_{\text{min}} = 0$ ou $R = 0$ temos o ciclo de zero até a tensão, Figura 2.18 (c) e a tensão alternada ocorre quando o valor médio é zero.

Mais de 90% das falhas por fadiga acontecem no regime de HCF (high cycle fatigue), caracterizado por falhas que ocorrem após mais de 10.000 ciclos (NICHOLAS, 2006) e (SACHS *et al.*, 2019). A categorização dessas falhas por fadiga, resultantes de carregamentos cíclicos, são mostradas na Figura 2.19.

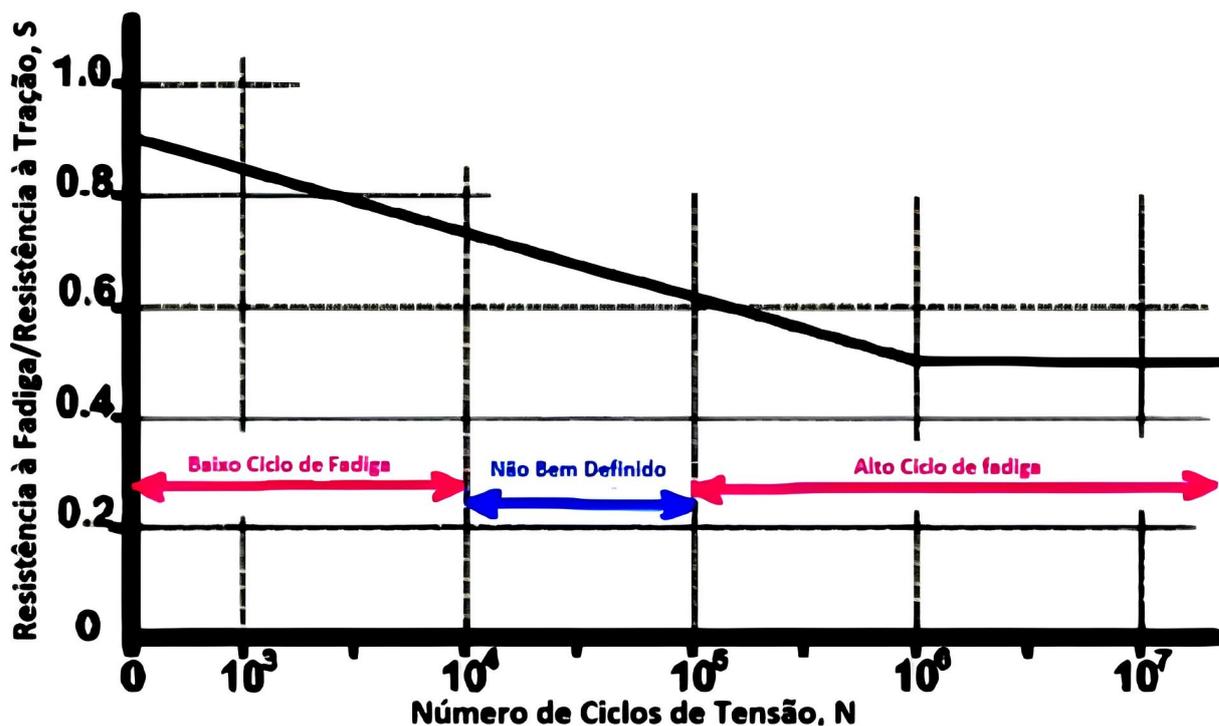


Figura 2.19. Curva tensão x número de ciclos. (SACHS *et al.*, 2019).

2.5.4 Método da Escada

Assim como em diversas aplicações na engenharia, a fadiga de materiais pode ser avaliada por meio de ensaios laboratoriais. Nesses ensaios, corpos de prova são submetidos a uma sequência de tensões cíclicas, com uma tensão inicialmente estimada por relações empíricas fundamentadas na literatura. Em seguida, conta-se o número de ciclos até que ocorra a ruptura.

Na engenharia, o termo limite de resistência à fadiga, também chamado de limite de durabilidade, é frequentemente aplicado em projetos. Embora nem sempre haja um valor distintamente definido para o material, ele é por vezes considerado como existente para propósitos de projeto, sendo arbitrariamente definido como o limite de resistência à fadiga do material. Esta suposição usualmente se refere a uma expectativa de vida de 5×10^8 ciclos. Contudo, devido à duração dos testes, a maioria dos ensaios recentes limita-se a 10^7 ciclos ou até 10^6 ciclos (CALLISTER, 2000) e (DOWLING, 2013).

O objetivo principal do teste de resistência à fadiga é determinar uma distribuição estatística da resistência à fadiga de um material específico, considerando uma vida útil de fadiga de alto ciclo. Dentre vários métodos empregados, o método da escada se destacou e foi amplamente

adotado por diversos padrões para a avaliação das propriedades estatísticas do limite de fadiga (HATHAWAY *et al.*, 2005).

O método da escada, também conhecido como *staircase method*, é uma técnica discreta que procede em etapas incrementais. Diferentemente do método tradicional de análise SN, este método não se baseia no número de ciclos até a falha. Em vez disso, os testes são avaliados sob uma perspectiva binária de “aprovado ou reprovado” (POLLAK *et al.*, 2006) *Apud* (MANHÃES, 2016), conforme ilustrado na Figura 2.20.

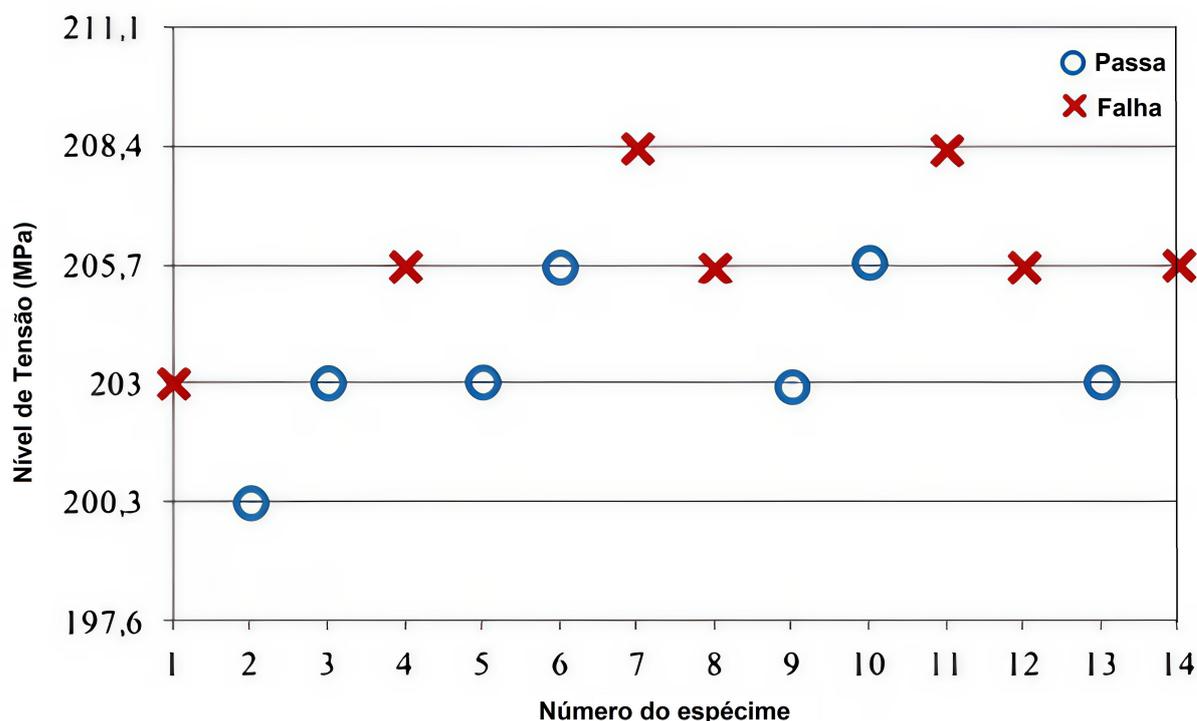


Figura 2.20. Dados referentes a um teste segundo o método da escada para $N > 2 \times 10^6$ (POLLAK *et al.*, 2006).

Originalmente proposto por Dixon e Mood (DIXON; MOOD, 1948), o método da escada inicia testando os espécimes sequencialmente, com o primeiro sendo submetido a um nível de tensão inicial arbitrário, baseado em experiência ou dados SN preliminares. Dependendo do sucesso ou falha do espécime anterior, o nível de tensão para o próximo é ajustado para cima ou para baixo. Esse procedimento é repetido até que todos os corpos de prova necessários sejam utilizados.

O intervalo entre os níveis de tensão é geralmente mantido constante no método da escada, sendo aproximadamente igual ao desvio padrão estimado do limite de fadiga, permitindo que as estatísticas de Dixon e Mood sejam diretamente utilizadas para calcular a média e o desvio

padrão do limite de fadiga. Dixon destaca que, mesmo que o desvio padrão do limite de fadiga seja uma incógnita, a precisão do intervalo não é crítica, podendo variar até 50% em relação ao desvio padrão real, sem comprometer significativamente as estimativas da resistência média à fadiga. A eficiência é a vantagem principal do método da escada, com Dixon e Mood apontando originalmente que cerca de 40 a 50 espécimes são necessários para obter resultados precisos.

Dois métodos de redução de dados podem ser aplicados para determinar os parâmetros estatísticos dos resultados: o método Dixon-Mood (1948) e o método Zhang-Kececioglu (1998). O método de Zhang-Kececioglu sugere a utilização de uma estimativa de máxima verossimilhança ou de análise de itens suspensos para a análise estatística, sendo mais adaptável para ajustar os dados de teste a distribuições estatísticas não normais e aplicável em etapas de tensão variável. Já o método Dixon-Mood, baseando-se em um método de verossimilhança, presume uma distribuição normal, o que se mostra mais adequado para análises de limite de fadiga. Além disso, é mais simples de aplicar e tende a oferecer resultados mais conservadores (HATHAWAY *et al.*, 2005).

Neste método, um valor médio estimado para o limite de fadiga é definido inicialmente, e o teste é iniciado com um nível de tensão acima do estimado. Se o espécime falhar antes do ponto de run-out, que é a vida útil de interesse, o nível de tensão é diminuído em um nível. Por outro lado, se o espécime suportar sem falhas, o nível de tensão é aumentado em um nível. Os ajustes no nível de tensão devem ser de no máximo 5% do limite de fadiga inicialmente estimado. Para este tipo de teste, recomenda-se o uso de, no mínimo, 15 corpos de prova (HATHAWAY *et al.*, 2005) e (LIN *et al.*, 2001). Comparado a outros métodos, o método da escada pode reduzir o uso de corpos de prova em 30 a 40%, concentrando os testes em níveis de tensão próximos ao limite médio de fadiga estimado. Além disso, uma vantagem significativa desse método é a simplicidade da análise estatística (HERNÁNDEZ, 2012).

A dispersão significativa nos dados de resistência à fadiga é causada pela falta de homogeneidade microestrutural nas propriedades dos materiais, variações na superfície e diferenças nas condições de ensaio de cada corpo de prova (LIN *et al.*, 2001).

Estudos recentes (BRAAM; ZWAAG, 1998), (LIN *et al.*, 2001), (RABB, 2003) e (SVENSSON; MARE, 1999) foram realizados para aprimorar e avaliar a precisão da estimativa do desvio padrão empregando o método da escada. Com base nessas contribuições, (POLLAK *et al.*,

2006) introduziram técnicas para refinamento da estimativa do desvio padrão, combinando um fator de correção com simulação numérica. Isso é feito por meio de reamostragem estatística utilizando um algoritmo de bootstrapping, que replica os testes de escada para uma amostra subjacente, buscando aproximar ao máximo a distribuição da resistência à fadiga dos valores reais. Tal abordagem proporciona uma salvaguarda contra erros ao conduzir testes de escada com um número limitado de espécimes.

2.5.5 Método da Escada Modificado

O método da escada modificado, uma variação do método original da escada, é adotado em situações em que há uma limitação no número de amostras. Proposto pelo Conselho Internacional de Máquinas de Combustão (CIMAC), este método está documentado na norma IACS UR M53 (CIMAC Ci Des M A C, 2009). Por segurança, devido à aleatoriedade do fenômeno de fadiga, realiza-se um número elevado de testes. Contudo, com um número limitado de amostras, o método da escada modificado torna-se uma opção viável, pois não exige muitos corpos de prova.

Em comparação com o método original, o valor inicial de tensão deve ser definido um pouco abaixo do estimado para o limite de fadiga. Assim, após a realização de um teste em um CP, caso não ocorra falha, ele deve ser submetido a um novo teste com a tensão incrementada acima da anterior. Em contrapartida, se houver falha, um novo CP deve ser testado com a tensão ajustada para dois níveis abaixo da falha anterior (COUTINHO, 2022).

O método inicia aplicando uma amplitude de tensão ligeiramente inferior ao limite de fadiga do material. Se o material suportar o número N_e de ciclos sem falhar, alcança-se o que se denomina *run-out*. Nesse ponto, é possível elevar a amplitude de tensão, incrementando-a em relação ao nível anterior. Continua-se esse processo com o mesmo CP até ocorrer a primeira falha. Após essa etapa inicial, o CP seguinte é testado com uma tensão dois níveis abaixo daquela que causou a falha anterior. Recomenda-se que o aumento não exceda 5% do limite de fadiga que foi estimado inicialmente (LEE *et al.*, 2005) e (ARAÚJO, 2020).

Para garantir um cálculo confiável dos dados, é imprescindível a realização dos ensaios em, pelo menos, 3 espécimes. A Figura 2.21 ilustra o procedimento adotado pelo método.

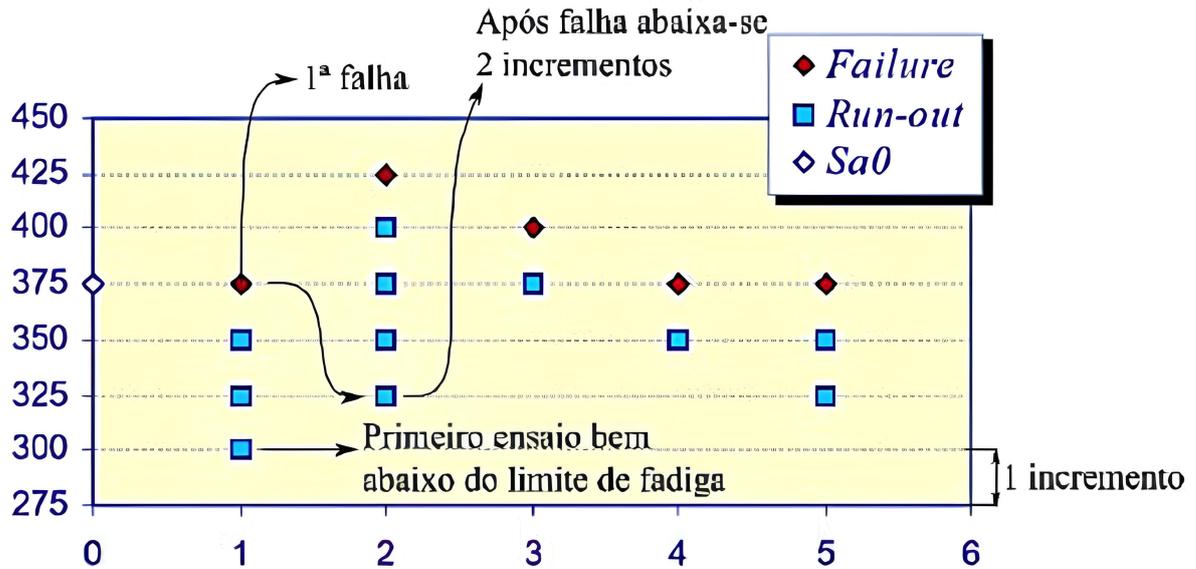


Figura 2.21. Exemplo didático de experimento do método da escada modificado (CIMAC Ci Des M A C, 2009).

Para calcular a média e o desvio padrão amostrais da amplitude de tensão que define o limite de fadiga no teste, aplicam-se as equações 2.7 e 2.8. Utiliza-se a equação 2.8 para calcular a média amostral pelo método da escada convencional quando o número de falhas supera o de *run-outs*, subtraindo-se o termo $1/2$; caso contrário, adiciona-se o termo. No método da escada modificado, o número de falhas e de *run-outs* é sempre igual, recorrendo-se à equação 2.9 por ser mais conservadora. A abordagem de Dixon e Mood, derivada da teoria de máxima verossimilhança pode ser aplicada aqui, especialmente em testes com poucos CP's.

Utilizando o método, a equação de $C=1$ é aplicada apenas quando as falhas representam o evento menos frequente nos resultados do teste; inversamente, se os *run-outs* forem o evento menos frequente, adota-se a equação de $C=2$ (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAÚJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

$$\bar{\sigma} = \sigma_{min} + d \left(\frac{A}{F} - \frac{1}{2} \right), \quad \text{quando } C = 1 \quad (2.7)$$

$$\bar{\sigma} = \sigma_{min} + d \left(\frac{A}{F} + \frac{1}{2} \right), \quad \text{quando } C = 2 \quad (2.8)$$

$$s = 1.62 \cdot d \left(\frac{F \cdot B - A^2}{F^2} + 0.029 \right) \quad (2.9)$$

Onde σ_{\min} é o menor nível de tensão para a ocorrência menos frequente, d é o incremento de tensão utilizado e F , A e B são calculados de acordo com as Equações 2.10, 2.11 e 2.12 onde i é o índice que enumera os níveis de tensão que causaram falhas e f_i é o número de CP's que passaram por essa amplitude de tensão (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

$$F = \sum f_i \quad (2.10)$$

$$A = \sum i f_i \quad (2.11)$$

$$B = \sum i^2 f_i \quad (2.12)$$

Após o cálculo da média e do desvio padrão amostrais, o método requer a satisfação de duas condições para sua validação. Se uma dessas condições não for cumprida, recomenda-se a repetição do teste. As Equações 2.13 e 2.14, que servem para a validação, são apresentadas a seguir (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

$$\frac{BF - A^2}{F^2} > 0,3 \quad (2.13)$$

$$0,5s < d < 1,5s \quad (2.14)$$

2.5.5.1 Intervalo de confiança para limite médio de fadiga

Para assegurar com confiança que o valor médio da amplitude de tensão $\bar{\sigma}_0$ excede o limite de fadiga estabelecido, é essencial usar um intervalo de confiança para a média dos corpos de prova. A distribuição de $\bar{\sigma}_0$ segue a *t-Student*, caracterizada por sua simetria em torno da média, conforme demonstrado na Figura 2.22. Isso permite ajustar o valor de $\bar{\sigma}_0$ para garantir, com um nível de confiança de $X\%$, que a média do limite de fadiga em novos testes superará esse valor (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

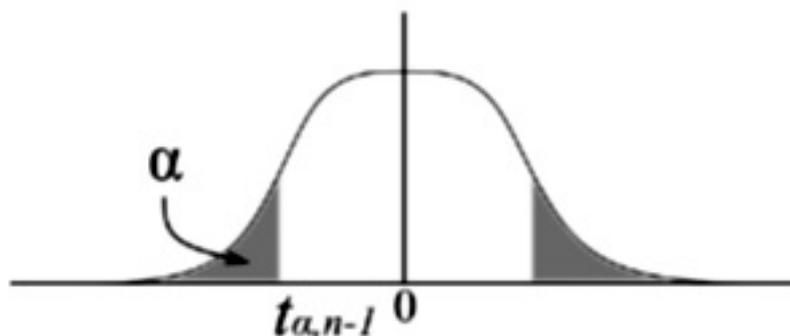


Figura 2.22. Distribuição de *t-Student* (CIMAC Ci Des M A C, 2009).

O valor corrigido da média, ajustado estatisticamente, pode ser determinado utilizando a Equação 2.15, onde $X\%$ representa o nível de confiança desejado e n indica o número de CP's (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

$$\sigma_{0x\%} = \bar{\sigma}_0 - t_{\alpha, n-1} \frac{s}{\sqrt{n}} \quad (2.15)$$

2.5.5.2 Intervalo de confiança para desvio padrão

O desvio padrão, ajustado para um nível de confiança de $X\%$, segue uma distribuição *chi-quadrada*, conforme ilustrado na Figura 2.23. Neste contexto, o nível de confiança é aplicado para garantir que o desvio padrão de novos testes permaneça abaixo do limite superior do desvio padrão amostral, que foi corrigido estatisticamente através da distribuição *chi-quadrada* (CIMAC Ci Des M A C, 2009), (ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

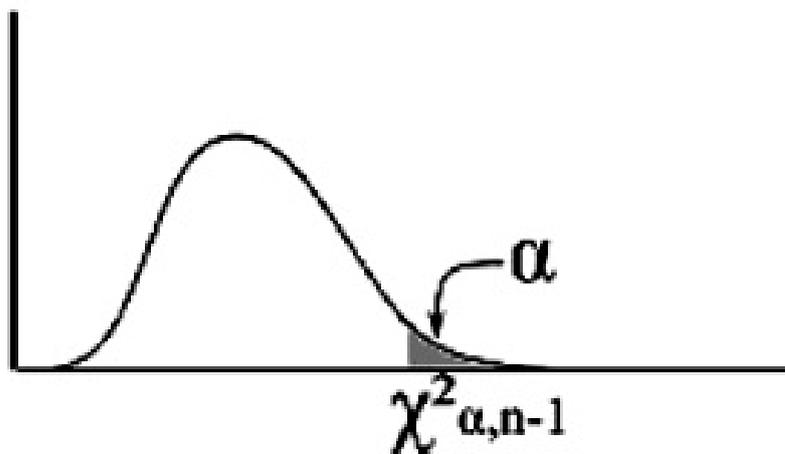


Figura 2.23. Distribuição *chi-quadrada* (CIMAC Ci Des M A C, 2009).

O valor corrigido estatisticamente do desvio padrão deve ser determinado pela Equação 2.16, considerando-se os limites de probabilidade de falha (CIMAC Ci Des M A C, 2009),

(ARAUJO, 2020) e (MACHADO, 2018).

$$S_{x\%} = \sqrt{\frac{n-1}{\chi^2_{\alpha, n-1}}} \cdot S \quad (2.16)$$

2.6 FADIGA EM CERÂMICAS

As cerâmicas são tipicamente categorizadas com base em sua dureza, tenacidade à fratura e resistência à fratura. Contudo, a ocorrência de falhas sob condições de fadiga em cargas significativamente inferiores à resistência à fratura é um fenômeno frequente. Portanto, é crucial analisar o comportamento à fadiga das cerâmicas sob condições estáticas ou cíclicas, especialmente para suas aplicações no campo da engenharia de materiais. (SOUZA *et al.*, 2014b) e (SOUZA *et al.*, 2014c).

Foi só a partir dos anos 1970 que foi reconhecida a fadiga cíclica em materiais cerâmicos. Acreditava-se que em materiais frágeis não haveria fadiga cíclica devido à ausência de uma região de plasticidade na ponta da trinca. Apesar disso, foi verificado esse efeito na ZrO_2 , Al_2O_3 e no Si_3N_4 por alguns pesquisadores. E desde então, tem sido cada vez mais estudados os mecanismos que aumentam a tenacidade a fratura e mecanismos de fadiga cíclica em componentes cerâmicos (BICALHO, 2009).

Em função de sua natureza frágil, a falha por fadiga em matérias cerâmicos ocorre de maneira súbita (catastrófica), sem apresentar sinais de deformação plástica visível. O processo de fadiga envolve três fases: nucleação da trinca, sua propagação e, finalmente, a ruptura. No entanto, ao contrário de outros materiais, a superfície de fratura de um componente cerâmico que sofre falha por fadiga cíclica apresenta semelhanças com a de um componente que falha devido à uma carga estática (FRAGA *et al.*, 2016).

A nucleação de trincas, refere-se à formação da trinca a partir de um ponto alto de concentração de tensão, como poros, danos superficiais, ângulos agudos inclusões e agregados (QUINN; QUINN, 2007). O processo de nucleação é seguido de rápido crescimento de trinca. A trinca tende a se propagar (propagação) com a velocidade inferior e proporcional à tensão recebida, sendo essa propagação perpendicular ao eixo de tração (BARAN *et al.*, 2001) e a coalescência (ruptura) caracteriza-se pela falha final, que ocorre muito rapidamente após a trinca ter

atingindo o tamanho crítico (CALLISTER, 1991).

O processo de propagação de trincas em cerâmicas difere significativamente do observado em metais. A resistência à fadiga dos materiais cerâmicos depende da interação entre dois fatores cruciais. O comportamento à fadiga de materiais cerâmicos é influenciado pela interação de dois parâmetros intrínsecos, referente aos mecanismos de degradação microestrutural. Acontece na frente da trinca e está relacionado ao seu crescimento e propagação. Mecanismos extrínsecos referem-se ao mecanismo de bloqueio das trincas. Acontecem atrás da trinca e estão relacionados ao retardo do seu crescimento (SOUZA, 2007a).

Em metais, o mecanismo de tenacidade é geralmente atribuído à atividade de discordâncias moveis e a plasticidade do material, caracterizando um mecanismo intrínseco. Por outro lado, a tenacificação de materiais cerâmicos ocorre por meio de transformações e pelo fechamento de trincas, representando um processo extrínseco (SOUZA, 2007a).

Materiais cerâmicos estão sujeitos ao fenômeno conhecido como Crescimento Lento de Trinca, "Slow Crack Growth"– SCG. O SCG ocorre devido à interação química entre o material cerâmico e o meio em que ele está inserido. Sob condições de tensão e na presença de umidade, a trinca se expande de forma estável sob uma tensão inferior ao limiar crítico, resultando em uma redução gradual da resistência do material ao longo do tempo (FRAGA *et al.*, 2016).

De acordo com (FRAGA *et al.*, 2016), em cerâmicas policristalinas, é viável intensificar os testes de resistência à fadiga cíclica para frequências de até 20 Hz, sem provocar alterações significativas nos resultados. A autora ressalta, contudo, que esses resultados se aplicam a cerâmicas policristalinas e não são extensíveis para cerâmicas com conteúdo vítreo, as quais são mais vulneráveis ao Crescimento Lento de Trinca (SCG), Sendo que quanto maiores as frequências utilizadas, maiores seriam as resistências.

As principais características da fadiga cíclica para materiais cerâmicos são:

- A nucleação das trincas em materiais cerâmicos está intimamente associada aos defeitos internos, oriundos do processamento do corpo de prova;
- A morfologia da superfície de fratura é similar à do carregamento estático, em que uma quantidade de estrias esteja presente;
- A microestrutura tem efeito significativo no crescimento de trincas por fadiga, especial-

mente nos casos de zircônia parcialmente estabilizada;

- A taxa de crescimento das trincas é extremamente elevada com o aumento da tensão aplicada.

A fadiga em cerâmicas é influenciada por aspectos cruciais, incluindo: o fator microestrutural, que se refere ao tamanho e formato dos grãos e às mudanças de fase; o fator ambiental, relevante para cerâmicas que sofrem oxidação na presença de outros elementos; e o fator mecânico, que diz respeito às condições de carga, seja em regime estático ou cíclico (SOUZA *et al.*, 2014a).

2.7 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura (K_{Ic}) é uma propriedade crucial que mede a resistência à propagação de trincas em um determinado material. Sua importância é significativa, especialmente em materiais destinados a aplicações estruturais, nos quais a capacidade de resistir à propagação de trincas é crítica para a integridade e segurança dos componentes.

A quantificação dessa propriedade ainda é objeto de discussões e debates, havendo uma variedade de métodos disponíveis, alguns dos quais são padronizados, enquanto outros não o são. Além disso, há várias equações utilizadas para calcular essa propriedade. Na literatura, podem ser encontrados os principais métodos para determinar a tenacidade à fratura, cada um com suas próprias peculiaridades e abordagens distintas (MALINGE *et al.*, 2012) e (RIBEIRO *et al.*, 2013). Nos materiais frágeis, a resistência é controlada por sua microestrutura, em que a presença de defeitos, como trincas ou falhas na superfície da amostra a ser ensaiada, desempenha um papel significativo. Isso se deve à diminuição da ductilidade e da capacidade de alívio de tensão por meio do escoamento plástico, particularmente observado em cerâmicas (BENTO, 2013).

Uma importante Equação é apresentada por Griffith (GRIFFITH, 1921), que é a relação entre a tensão crítica para falha, o módulo de elasticidade, o tamanho do defeito e a energia da superfície de fratura é estabelecida, com é exemplificada pela equação 2.17 (ZHOU *et al.*, 2002)].

$$\sigma_{\text{Crit}} = \left(\frac{2 \cdot E \cdot \gamma_i}{\pi \cdot C} \right)^{0,5} \quad (2.17)$$

onde:

- σ_{crit} representa a tensão crítica;
- E é o módulo de elasticidade;
- C é o tamanho do defeito;
- γ é a energia da superfície da fratura.

Como uma medida da tensão real na ponta da trinca ou de outro defeito, usa-se o fator da intensidade de tensão (K). Para um material contendo uma trinca, carregado uniaxialmente e normal à trinca, o modo abertura da trinca (modo I), K_I , é relacionado com a tensão aplicada ao material, conforme a Equação 2.18.

$$K_I = \sigma \cdot Y \cdot c^{0,5} \quad (2.18)$$

onde:

- K_I é o fator de intensidade de tensão modo I;
- σ é a tensão aplicada;
- Y é um fator geométrico de correção;
- c é o comprimento da trinca.

A carga σ_{crit} onde a falha ocorre pela rápida propagação da trinca é uma função das propriedades físicas do material, como expressado em K, e a dimensão do maior concentrador de tensão. A relação é comumente escrita como uma forma da Equação 2.19 de Griffith:

$$\sigma_{\text{Crit}} = \frac{1}{Y} \cdot \left(\frac{2E\gamma}{c} \right)^{0,5} \quad (2.19)$$

Que pode ser expresso de forma mais simples como Equação 2.20:

$$\sigma_{\text{Crit}} = \frac{1}{Y} \cdot \frac{K_{\text{IC}}}{C^{0.5}} \quad (2.20)$$

Em que K_{IC} para o modo tipo I, agora é o fator de intensidade de tensão crítica $(2E\gamma_i)^{0.5}$. Estas equações mostram a importância da dimensão "c" do defeito que causa a fratura do material.

Na prática, os valores de tenacidade à fratura são considerados como propriedade do material, e são usados como uma medida da capacidade do material de suportar falhas, e outros danos. Quanto maior o K_{IC} , uma maior tensão é necessária para causar falhas para um defeito de tamanho específico. A maioria das cerâmicas policristalinas em temperaturas ambiente possuem K_{IC} na ordem de 2 a 5 MPa.m^{0,5}, com algumas exceções. Com a transformação t→m a zircônia pode chegar a valores de 12 MPa.m^{0,5} ou mais.

Dessa forma, mesmo materiais com altos níveis de tenacidade ainda são substancialmente menores em comparação com os metais. Abaixo, são apresentados os principais métodos atualmente disponíveis para determinar a tenacidade à fratura (CAMPOS, 2016a):

- IF – Indentation Fracture;
- IS – Indentation Strength;
- CNB – Chevron Notch Beam;
- SCF – Surface Crack in Flexure;
- SEPB – Single Edge Precracked Beam;
- SENB – Single Edged Notched Beam;
- SEVNB – Single Edge V – Notch Beam.

Um dos métodos mais utilizados, devido a sua simplicidade de determinar K_{Ic} em materiais frágeis, é o método de fratura por indentação (IF – Indentation Fracture). Comparado a outros métodos, este método simplificado oferece vantagens em termos de sua simplicidade e eficiência econômica. No entanto, é importante notar que esse teste pode estar sujeito a uma pequena

margem de erro. Se o módulo de elasticidade for conhecido, pode ser obtido um erro de até 10%, se não for conhecido, um erro de 30% (MORAES, 2004).

Embora a técnica IF simplifique o processo do ponto de vista prático, há desvantagens que comprometem os resultados. Estas incluem uma dispersão de 30% a 40% nos valores obtidos, tensões residuais associadas à produção e propagação da trinca, dificuldade na avaliação do comprimento da trinca e na seleção de uma fórmula aceitável entre as várias equações propostas para o cálculo de K_{Ic} (MORAES, 2004).

Comparada a outras técnicas, a determinação de K_{Ic} por IF apresenta vantagens, como a simplicidade na preparação do corpo de prova, que requer apenas polimento, além de ser um teste de baixo custo e rápido, com a extensão da trinca mensurável. No entanto, a técnica também possui desvantagens, incluindo discrepâncias nos valores obtidos em relação a outros métodos, precisão das medidas e a presença de muitos modelos e equações propostos na literatura (MARCHI, 1999).

Para lidar parcialmente com as dificuldades de medição do comprimento da trinca, várias técnicas podem ser empregadas, tais como: adição de uma camada de ouro de 20 nm sobre a superfície da indentação ou líquido penetrante, e a minimização de tensões compressivas residuais (MORAES, 2004).

A técnica IF surgiu na década de 1950, quando Palmqvist introduziu o conceito de observação de trincas geradas durante indentações. Essa técnica envolve a medição das trincas que se formam nos vértices de uma indentação Vickers. A pirâmide de diamante Vickers é utilizada como indentador padrão devido à sua geometria, que produz um sistema de duas trincas, em ângulos retos (MORAES, 2004) e (VALLE, 2012).

A técnica IF envolve diretamente a medição do tamanho da trinca formada pela indentação. Na literatura, são encontradas diversas relações quantitativas entre o comprimento da trinca e a tenacidade à fratura, e os valores de K_{Ic} podem variar dependendo de alguns parâmetros utilizados no teste, como taxa de teste, tempo de carregamento e efeitos de temperatura e ambiente.

A Figura 2.24 apresenta esquematicamente o padrão de indentação para a geometria Vickers, em que 'a' representa a dimensão da semi-diagonal da impressão Vickers e 'c' é a semi-diagonal

adicionada ao comprimento da trinca radial/mediana.

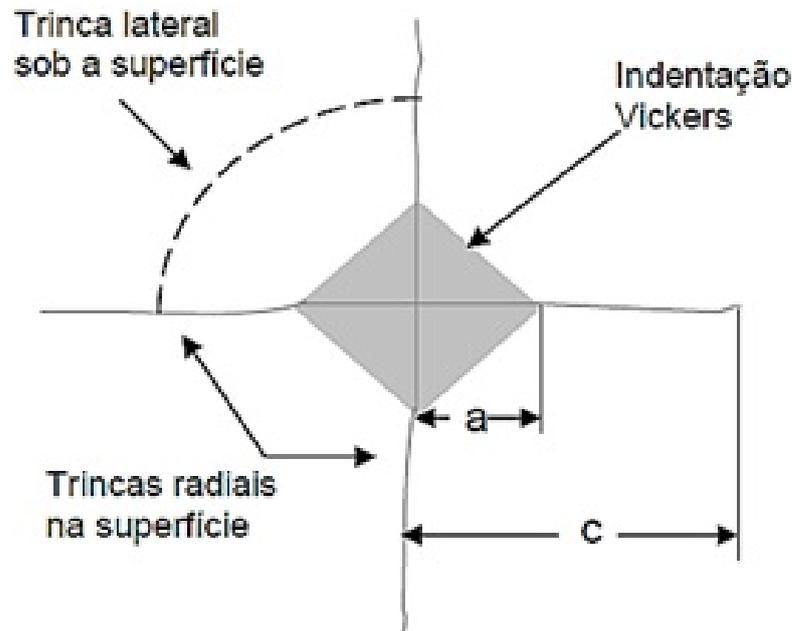


Figura 2.24. Desenho esquemático do sistema IF (MORAES, 2004).

Existem alguns procedimentos que permitem identificar o sistema de trincas envolvido, se é trinca "half-penny" ou radial/mediana, ou trinca Palmqvist. Um desses métodos envolve o polimento das camadas superficiais do corpo de prova, pois a trinca Palmqvist se separa dos vértices da diagonal da indentação. Outro método é através da razão entre o comprimento da trinca (c) e o comprimento da diagonal (a). A trinca Palmqvist pode ser identificada quando a razão é menor que 2,5, enquanto a trinca "half-penny" apresenta razões superiores a 2,5 (MORAES, 2004).

Entretanto, determinar a tenacidade à fratura de cerâmicas de alta tecnologia é um desafio, pois há uma variedade de métodos e fórmulas que resultam em valores diversos de tenacidade. Além disso, a presença da zona plástica na frente da trinca impede a simplificação para os modelos analíticos de trincas Palmqvist. Os métodos existentes foram, em grande parte, estabelecidos de forma empírica (MARCHI, 1999) e (FENG; ZHANG, 2015).

2.8 DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA EM CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA

A degradação hidrotérmica em cerâmicas, como a zircônia, refere-se à deterioração desses materiais devido à exposição à água em altas temperaturas. Esse processo pode levar a mu-

danças em suas propriedades, como a transformação de fase, o que impacta sua integridade estrutural e desempenho mecânico. A degradação hidrotérmica induz à transformação martensítica da estrutura tetragonal para a monoclinica. A fração da fase transformada aumenta significativamente com o tempo de degradação. Portanto, a degradação hidrotérmica afeta a estrutura das cerâmicas de zircônia, induzindo a transformação de fase e alterações em suas propriedades mecânicas (SEVILLA *et al.*, 2010).

Cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (PSZ) que sofrem degradação hidrotérmica, destacam-se pela suscetibilidade à transformação de fase de tetragonal para monoclinica em ambientes úmidos a temperaturas moderadas. Especificamente, pode-se observar que a estabilidade à hidrólise é aumentada com um maior conteúdo de ítria, reduzindo os riscos associados à degradação. Cerâmicas PSZ com maior conteúdo de ítria (>3 mol%) são menos resistentes que as convencionais 3Y-TZP, mas oferecem maior resistência à degradação e maior translucidez, tornando-as atraentes para restaurações dentárias. A microestrutura e a estrutura cristalina da fase tetragonal desempenham um papel determinante na resistência, estabilidade à hidrólise e translucidez do PSZ (ZHANG *et al.*, 2020).

Segundo (WEI; AL., 2020) a degradação hidrotérmica em cerâmicas de zircônia pode ter vários efeitos, Alguns desses efeitos incluem:

1. Mudança de fase espontânea: A degradação hidrotérmica pode causar uma mudança de fase espontânea da zircônia em um ambiente aquoso ou úmido, levando à transformação de grãos tetragonais em grãos monoclinicos, o que resulta em aumento de volume e microfissuras;
2. Aniquilação de vacâncias de oxigênio: A degradação hidrotérmica é impulsionada pela aniquilação de vacâncias de oxigênio por espécies derivadas da água;
3. Prejuízo das propriedades mecânicas: Estudos mostraram que o envelhecimento hidrotérmico pode prejudicar as propriedades mecânicas das cerâmicas de zircônia, o que pode afetar sua durabilidade e desempenho a longo prazo.

Esses efeitos da degradação hidrotérmica em cerâmicas de zircônia são relevantes, especialmente no contexto de aplicações odontológicas, em que a resistência e a estabilidade a longo prazo desses materiais são cruciais, uma vez que, essa mudança de fase espontânea da zircônia em um ambiente aquoso ou úmido, levando à transformação de grãos tetragonais em grãos

monoclínicos, irão resultar num aumento de volume e conseqüentemente na incidência de microfissuras. Isso pode levar a uma redução na resistência à fadiga das cerâmicas de zircônia, uma vez que a presença de microfissuras e a mudança de fase podem levar à redução da resistência do material e acelerar a propagação de trincas subcríticas. Portanto, a degradação hidrotérmica pode contribuir para a diminuição da resistência à fadiga das cerâmicas de zircônia, afetando sua durabilidade e desempenho a longo prazo (WEI; AL., 2020).

Essa transformação é atribuída ao envelhecimento ou degradação a baixa temperatura (LTD) e pode ser iniciada a partir de grãos superficiais isolados nos quais a água é incorporada na estrutura de zircônia, reduzindo a resistência, tenacidade e densidade do material. Além disso, a resistência também pode ser degradada por tensões térmicas repetidas, levando à geração de tensões dentro do material cerâmico e ao crescimento de fissuras subcríticas. No entanto, tais alterações não conduziram a mudanças significativas na resistência do volume do material (BORCHERS *et al.*, 2010).

Segundo (SANTOS, 2012) a penetração de umidade intensifica o processo e expande a degradação para camadas mais profundas, resultando em propagação de micro e macrotrincas, desprendimento de grãos, aumento da rugosidade superficial e comprometimento das propriedades mecânicas. O processo de degradação é especialmente crítico em temperaturas entre 200-300°C e é acelerado pela presença de umidade, podendo ocorrer a temperaturas relativamente baixas (65-300°C) da superfície para o interior da cerâmica.

É conhecido que a zircônia pode sofrer envelhecimento a baixa temperatura, tornando-se necessário uma avaliação da sensibilidade do material ao envelhecimento, mesmo a zircônia tendo origem de diferentes fornecedores, pois cada fornecedor utiliza diferentes processos de obtenção de material, ou seja, há características microestruturais diferentes. Portanto, a avaliação da degradação hidrotérmica ou envelhecimento têm uma grande importância na caracterização do material e pode ser feita através de testes acelerados e ativados termicamente, com temperatura acima de 37°C. Um bom parâmetro para estes testes é o procedimento padrão de esterilização a vapor a 134°C, que já foi provado que induz um certo grau de envelhecimento (SATO; SHIMADA, 1985). (CHEVALIER *et al.*, 1999) e colaboradores determinam que o envelhecimento em autoclave durante 1 h a 134°C, através de mecanismos de nucleação e crescimento da fase monoclinica, tem teoricamente o efeito de 3 a 4 anos em vivo. O teste de envelhecimento em

autoclave é um procedimento relativamente simples e deve ser usado em conjunto com outras técnicas para se obter informações sobre o fenômeno da melhor maneira possível, sendo que o envelhecimento à baixa temperatura é fortemente dependente da microestrutura (tamanho de grão, densidade, teor de ítria e etc).

De acordo com (KOSMAČ *et al.*, 2007) várias centenas de cabeças femorais de Y-TZP falharam num curto período com a origem da fratura claramente associada à degradação hidrotérmica, mas nenhum evento de falha deste tipo para a zircônia dentária foi relatado até agora. Apesar da lição aprendida pela ortopedia, a comunidade dentária não parece estar preocupada com os problemas do envelhecimento presumivelmente antecipando que os materiais de revestimento e cimentação separando o núcleo do ambiente oral e dos tecidos dentários duros proporcionam uma proteção duradoura da zircônia dentária contra decomposição hidrotérmica.

No contexto das substituições articulares ortopédicas, a degradação espontânea da resistência dos cerâmicos Y-TZP pode ter um efeito prejudicial no desgaste, levando à osteólise e falha do implante. Além disso, foi observado que a rugosidade da superfície das cabeças de cerâmica Y-TZP pode aumentar significativamente devido à transição de fase t-m, o que pode levar a um desgaste desastroso dos soquetes de UHMWPE (polietileno de ultra-alto peso molecular) acoplados às cabeças de cerâmica Y-TZP. No entanto, os testes realizados em cerâmicas Y-TZP feitas a partir de pós revestidos com ítria mostraram uma menor degradação do que as feitas a partir de pós co-precipitados, e os discos de UHMWPE acoplados aos anéis Y-TZP feitos a partir de pós revestidos não mostraram aumento no desgaste após ciclos repetidos de esterilização dos anéis cerâmicos (PICONI *et al.*, 1998).

A degradação começa na superfície da amostra e avança para o interior, causando elevação da superfície e microfissuras que podem levar a uma deterioração estética e mecânica. Estudos sugerem que o conteúdo de ítria e o tamanho de grão afetam a resistência à LTD, com zircônias contendo maior teor de ítria ou grãos menores apresentam menor degradação. Métodos experimentais para avaliar a LTD incluem o uso de difração de raios X e espectroscopia Raman para determinar o conteúdo monoclinico, que é um indicador da degradação. A espectroscopia Raman, em particular, oferece uma resolução lateral superior, permitindo uma análise mais detalhada da transformação de fases (LUGHI; SERGO, 2010b).

CAPÍTULO 3

MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 FLUXOGRAMA DE ATIVIDADES

A metodologia experimental adotada no trabalho foi conduzida de forma a possibilitar a caracterização e avaliação das propriedades mecânica da cerâmica Zr - Y₂O₃, com diferentes percentuais (3, 4 e 5% de Y₂O₃) em peso de pós cerâmicos de ZrO₂ - Y₂O₃. Os CP's foram desenvolvidos por meio da utilização da metalurgia do pó nos laboratórios de pesquisa da Universidade de Brasília e da UERJ Resende-RJ. Neste capítulo estão detalhados os passos para elaboração dos CP's e testes realizados, como mostra a Fluxograma da Figura 3.1

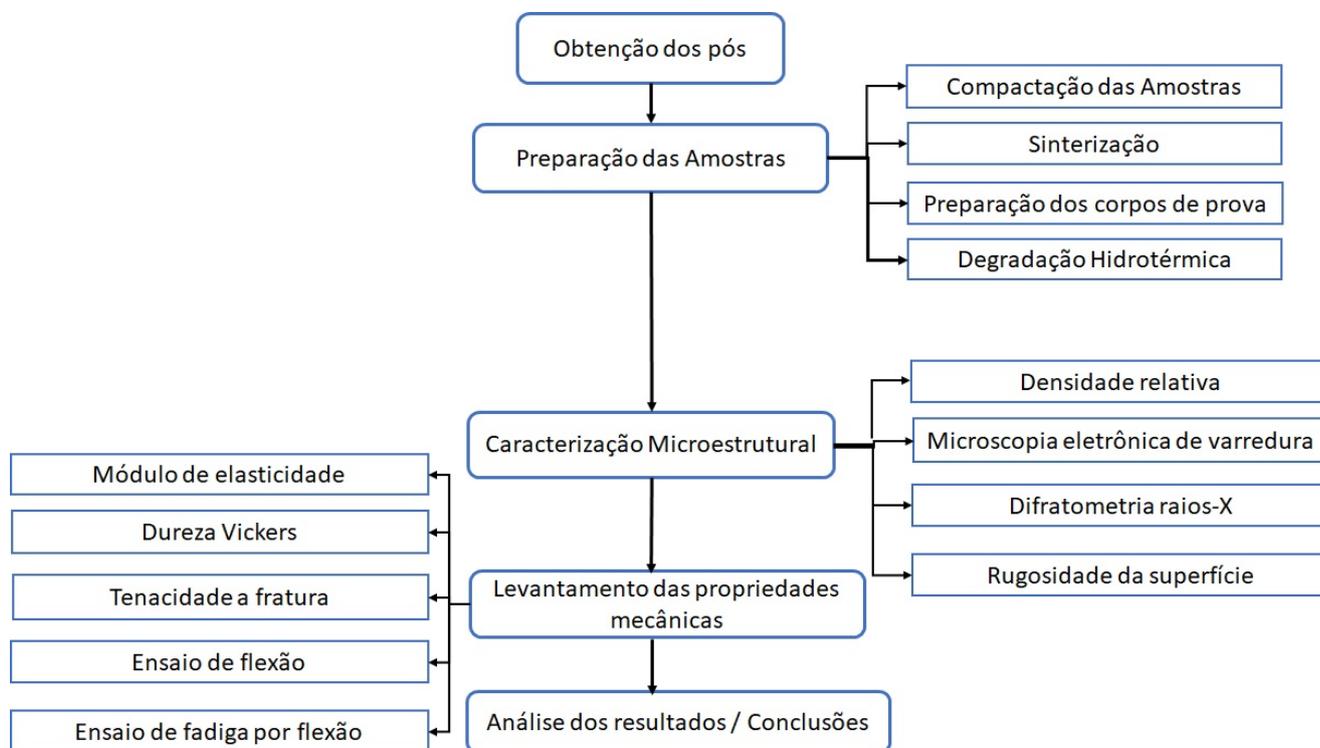


Figura 3.1. Fluxograma das atividades desenvolvidas na pesquisa.

3.2 OBTENÇÃO DOS PÓS

Para o desenvolvimento deste trabalho foram utilizados como matérias primas diferentes pós cerâmicos de zircônia comercial, incluindo 3Y-TZP (TZ-3YSB-E, TOSOH-Japão), 4Y-PSZ (TZ-PX-630, TOSOH-Japão) e 5Y-PSZ (ZPEX Smile, TOSOH-Japão). As principais características destes pós são detalhadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1. Características dos pós iniciais, de acordo com o fabricante.

Pós	3Y-TZP (TOSOH, TZ-3YSB-E)	4Y-PSZ (TOSOH, TZ-PX-630)	5Y-PSZ (TOSOH Zpex Smile)
Y ₂ O ₃ (mol.%)	3	4	5
Tamanho Médio de Partícula (µm)	0.09	0.09	0.09
Característica dos pós (% em peso)			
Y ₂ O ₃	5.2 ± 0.5	6.9	7.8
HfO ₂	<5.0	-	-
Al ₂ O ₃	0.1 ~0.4	0.05	0.05
SiO ₂	≤ 0.2	≤ 0.02	≤ 0.02
Fe ₂ O ₃	≤ 0.02	≤ 0.01	≤ 0.01
Na ₂ O	≤ 0.4	-	-
ZrO ₂	equilíbrio	equilíbrio	equilíbrio
Área superficial específica (m ² /g)	7.0 ± 2.0	10	10
Ponto de fusão (°C)	2715		

3.3 PROCESSAMENTO DOS PÓS

3.3.1 Preparo das composições

Foram preparadas três composições distintas da cerâmica ZrO₂ – Y₂O₃, com diferentes quantidades de Y₂O₃, como mostra Tabela 3.2.

Tabela 3.2. Composição nas preparações dos corpos de prova.

Composição	ZrO ₂ (%p.)	Y ₂ O ₃ (%p.)
A	97	3
B	96	4
C	95	5

Com base na densidade teórica de cada material e do volume inicial para preenchimento da matriz de compactação, foi calculada a massa necessária para obtenção de um corpo de prova, conforme a Equação 3.1.

$$\rho = \frac{m}{v} \quad (3.1)$$

Objetivando uma ocupação de 50% do volume da mistura dos pós, contando com o volume das esferas de colisão, o valor da massa encontrada para obtenção de um corpo de prova foi multiplicado à quantidade de CP's desejados, resultando na massa total da composição (m_t). A Equação 3.2 demonstra como foi calculada as massas de cada material, onde X% representa a porcentagem de ZrO₂ utilizada na composição em questão, e Y% a quantidade de Y₂O₃.

$$m_t = (X\% \times m_t) + (Y\% \times m_t) \quad (3.2)$$

A pesagem das massas utilizadas para preparação das composições foi realizada em uma balança digital de precisão com aproximação de $1,0 \times 10^{-4}$ g.

3.3.2 Prensagem / Compactação

Na compactação da mistura dos pós foi utilizada a prensagem uniaxial à frio para fabricação do corpo verde antes da etapa de sinterização. A matriz rígida foi limpa com álcool etílico e lubrificada com óleo (WD 40 modelo FLEX TOP) para reduzir os efeitos do atrito do pó com a matriz. O pó foi pesado em balança de precisão e uma massa de 10 gramas foi depositada na matriz, o material cerâmico foi compactado utilizando uma prensa mecânica MARCON 10 ton. A carga de prensagem foi de 100 MPa durante 60 segundos.

A pressão de compactação foi estabelecida de acordo com resultados obtidos em testes preliminares encontrados em curvas de compactação, relacionando a densidade relativa em função da pressão de compactação aplicada (SANTOS *et al.*, 2021), (CUTLER *et al.*, 1991), (NONO, 1990), (PEDZICH; HABERKO, 1994), (TSUKUMA; SHIMADA, 1985) e (TSUKUMA, 1986) apud (JúNIOR, 2023).

3.3.3 Sinterização

A sinterização foi realizada em um forno Nabertherm com controlador P310, Alemanha, com resistores de MoSi_2 , aquecimento 30 - 3000 °C (Figura 3.3), os CP's foram sinterizados com taxa de aquecimento de 1 °C/min até 300 °C com isoterma de 1 hora, seguido de uma taxa de aquecimento de 1 °C/min até 700 °C com mais uma isoterma de 1 hora para retirada dos aditivos poliméricos e uma taxa de 5°/min até 1550 °C com isoterma de 2 horas. O resfriamento ocorreu numa taxa de de 5 °C/min até a temperatura ambiente, como mostra a Figura 3.2.

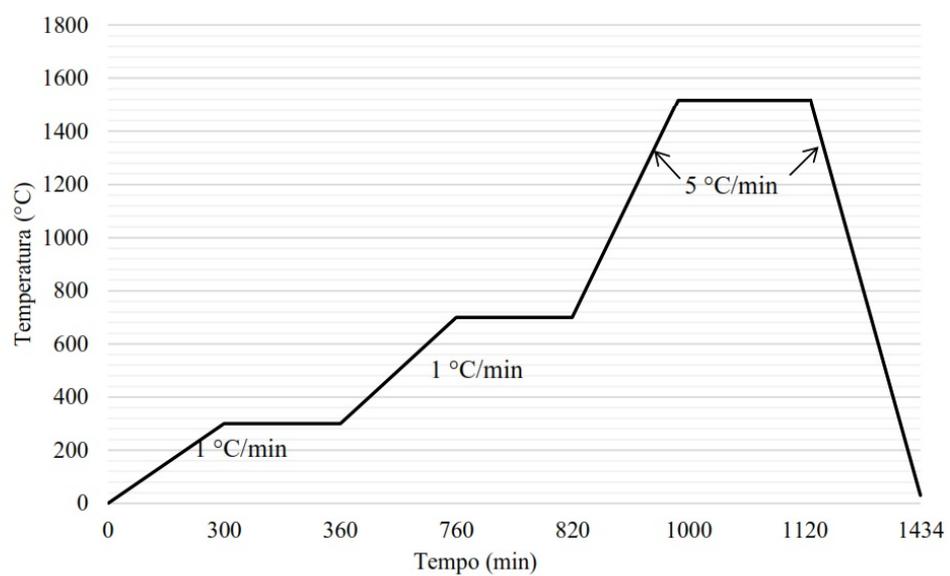


Figura 3.2. Gráfico de sinterização dos corpos de prova.



Figura 3.3. Forno Nabertherm P 310.

3.3.4 Preparação dos CP's

Para realização da caracterização microestrutural e o levantamento das propriedades mecânicas, os CP's foram devidamente preparados com as técnicas usuais de preparo metalográfico.

O lixamento e o polimento foram efetuados em uma politriz Polipan-U, Pantec, utilizando lixas d'água de granulação (P120), (P220), (P320), (P400), (P600), (P800), (P1000), (P1200) e (P1500). As superfícies foram então levadas a polimento final com panos de feltro (Arotec S.A. Indústria e Comércio, SP) aplicando pasta de diamante de 6, 3, 1 e 0,25 μm .. Durante a etapa de polimento as amostras foram levadas para observação por microscopia confocal a laser para avaliação da efetividade do polimento das amostras sinterizadas.

3.3.5 Degradação Hidrotérmica

O objetivo de realizar a degradação hidrotérmica e aproximar o material de ambientes úmidos que simulem o ambiente bucal. As amostras sinterizadas e polidas de todas as composições foram submetidas à degradação ou envelhecimento em meio à saliva artificial em autoclave modelo Cristofoli - Vitale Class 12 L, a 132 °C, pressão 216 kPa (2,2 kgf/cm²), por 10 horas acumuladas. A Figura 3.4 – (a) apresenta o autoclave Vitale Class 12 L; (b) Os corpos de prova em meio à saliva e (c) saliva artificial utilizada, com a seguinte composição química: carboximetilcelulose 1,9g, cloreto de potássio 0,12g, cloreto de sódio 0,08g, fosfato de potássio monobásico 0,03g, cloreto de cálcio 0,015g, cloreto de magnésio 0,005g, sorbitol 3g e água destilada 100ml.



Figura 3.4. Corpos de prova submersos na saliva artificial.

3.4 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAIS

3.4.1 Densidade relativa

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sintetizada, obtida pelo princípio de Arquimedes e a massa específica da cerâmica, calculada com base na regra das misturas, tomando por base as informações cedidas pelo fabricante. Para o cálculo da massa específica pelo princípio de Arquimedes, o CP foi pesado seco, em uma balança digital de precisão com aproximação de $1,0 \times 10^{-4}$ g. Em seguida a amostra mergulhada em um volume de 150 ml de água destilada à 20 °C apoiadas por um suporte, sem entrar em contato com o fundo do recipiente, onde foi deixado por 24 horas para eliminação do ar nos poros. Após o término do tempo imersão, a massa dos corpos de prova imersos foram medidas com o auxílio de um suporte fixado diretamente na balança. Os cálculos de densidade aparente e densidade relativa foram efetuados utilizando as equações 3.3 e 3.4:

$$\rho_{ap} = \left(\frac{m_s}{m_u - m_i} \right) \times \rho_{liq} \quad (3.3)$$

Onde ρ_{ap} é a densidade aparente (g/cm^3), m_s a massa seca (g); m_u a massa úmida (g); m_i a massa imersa (g) e ρ_{liq} a densidade da água a 20°C.

$$\rho_{rel} = \left(\frac{\rho_{ap}}{\rho_{teor}} \right) \times 100\% \quad (3.4)$$

Os valores de densidades teóricas dos pós iniciais de zircônia e ítria que foram utilizados para cálculo das densidades teóricas dos CP's são apresentados conforme as Tabelas 3.3.

Desta forma, os resultados foram obtidos através dos cálculo das médias com seus respectivos desvios padrões e incertezas associadas. O valor da massa específica da água foi obtido utilizando-se a Equação 3.5, como função da temperatura absoluta.

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1.0017 - 0.0002315T \quad (3.5)$$

Tabela 3.3. Densidade teórica das formulações.

Formulação	Zircônia (% em mol)	Ítria (% em peso)	Densidade teórica (g/cm ³)
A	97	3	6.08
B	96	4	6.05
C	95	5	6.03

3.4.2 Microscopia Eletrônica de Varredura

As análises das microestruturas das amostras sinterizadas com e sem degradação hidrotérmica foram avaliadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com um microscópio JEOL JSM 7100 F com voltagem de aceleração de 30 kV, resolução de 3nm, aumento de até 300.000X, equipado com espectrômetro de energia dispersiva de raios X. Foram realizadas deposições de filmes metálicos nas superfícies das amostras cerâmicas por não serem condutoras, e essa preparação foi realizada no Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com uso do equipamento LEICA EM SCD 500. Nesta etapa de caracterização, duas análises diferentes foram adotadas: As amostras sinterizadas com e sem degradação hidrotérmica foram atacadas termicamente a 1500 °C - 15 min para determinar a distribuição composicional dos grãos (software IMAGE J), e a análise fractográfica foi realizada nas superfícies de fratura das amostras submetidas ao ensaio de Flexão e Fadiga.

3.4.3 Difratometria de raios X

A zircônia possui três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. As fases cristalinas podem ser quantificadas por difratometria de raios X. Um outro aspecto importante que em condições de equilíbrio pode ser avaliado pela difração de raio X e a transformação martensítica pode ser observada pela fração volumétrica da zircônia monoclinica em relação ao total de zircônia (GREGORI *et al.*, 1999b).

Na presente pesquisa, as medidas de difração de raios X foram realizadas nos CP's tendo como objetivo a determinação e quantificação das fases resultantes do processo de sinterização das amostras com e sem degradação hidrotérmica. As fases presentes nos CP's sinterizados que foram ou não degradados hidrotérmicamente foram identificadas por difratometria de raios X,

utilizando o difratômetro *Pananalytical*, modelo MRD PRO, disponibilizado pelo laboratório de difração de raios X do Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas (CBPF), com radiação Co- $K\alpha$ com varredura entre 10° e 90° , com passo de $0,03^\circ$, potência de 40 kV, corrente de 40 mA. Os picos difratométricos foram identificados por comparação com fichas de informação cristalográfica padrão, obtidas na base de dados de estruturas cristalográficas inorgânicas (ICSD- instituto FIZ Karlsruhe-Leibniz). O software *X'pert Highscore plus*, *Panalytical* foi utilizado para a comparação dos padrões de difração obtidos com as fichas catalográficas de referência. O refinamento da estrutura cristalina e quantificação das fases presentes foram feitas com base no método de Rietveld. Para este estudo foi utilizado o software *FullProf*.

3.4.4 Medidas de Rugosidade Superficial

Para aferição da Rugosidade Superficial foi utilizado o microscópio confocal de medição a laser LEXT OLS4100 da Olympus (Figura 3.5) para determinação das rugosidades superficiais das amostras sinterizadas e polidas. O equipamento permite a medição da rugosidade sem contato e as análises são feitas através do software de imagem do equipamento. O microscópio é calibrado da mesma forma que os medidores de rugosidade de contato e possui os parâmetros e filtros de rugosidade exigidos por ISO e JQA. O OLS4100 possui um modo específico de rugosidade que permite a medição do perfil de rugosidade para comprimentos de amostra de até 100 mm com uma função de costura de linha automática (OLYMPUS, 2024). A rugosidade superficial foi avaliada com o parâmetro R_a ($\mu\text{m.}$), correspondente à média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento entre picos e vales, medidos em relação a linha média do percurso de medição. Foram realizadas dez ($n = 10$) leituras na superfície de 6 (seis) amostras de cada composição para determinação dos parâmetros R_a ($\mu\text{m.}$) e R_z ($\mu\text{m.}$), onde o R_z : é a média dos valores dos cinco picos mais altos e dos cinco vales mais profundos ao longo da amostra.



Figura 3.5. Microscópio Confocal de medição a laser LEXT OLS4100 da Olympus.

3.5 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.5.1 Módulo de Elasticidade Dinâmico

Para determinação do módulo de elasticidade os CP's foram submetidos ao ensaio acústico não-destrutivo utilizando um equipamento de detecção acústica Sonelastic modelo IED (Figura 3.6) para módulos de vibração flexional, torcional, longitudinal e planar, frequência entre 20 e 96 kHz e para módulos de elasticidade na faixa de 0,5 e 900 GPa.

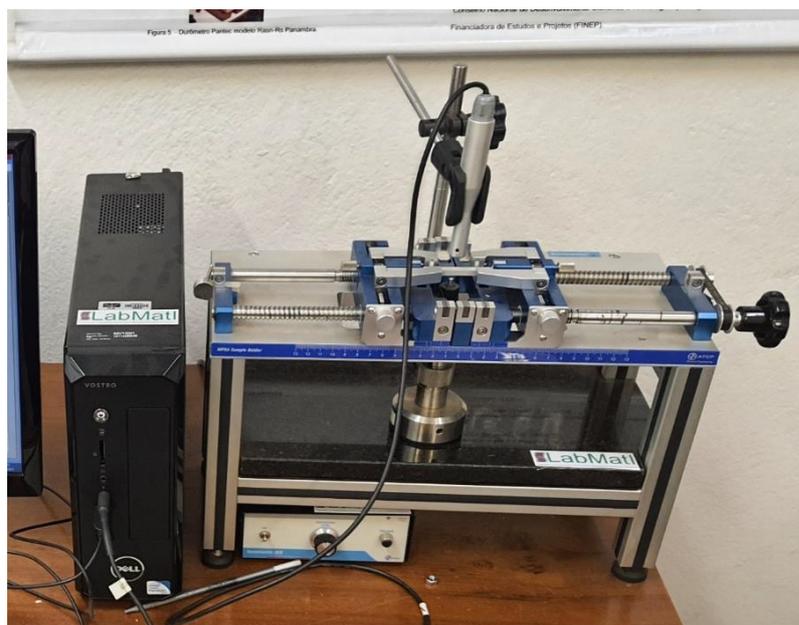


Figura 3.6. Sonelastic modelo IED - FT - ENM- UNB.

Os métodos de ressonância possibilitam a determinação de propriedades elásticas em modo dinâmico e partem do princípio de que um material possui frequências de ressonância de vibrações mecânicas bem definidas, que são estabelecidas pelas propriedades elásticas do material. Como resultado, as propriedades elásticas de um material podem ser calculadas com base na geometria, massa e ressonância de um determinado corpo de prova. O módulo de Young dinâmico é calculado usando a frequência de ressonância no modo de vibração em flexão ou em modo de vibração longitudinal (ROSA *et al.*,) e (JÚNIOR, 2023). Empregando a técnica de excitação por impulso, foram realizadas quinze ($n = 15$) medições de excitações em cada corpo de prova, foram ensaiados 5 (cinco) CP's de uma cada das composições; Através do software Sonelastic selecionam-se os dados de comprimento, largura, espessura e massa do espécime, medidos com paquímetro e balança digital. A amostra é posicionada em um suporte e através da excitação de um pulsador eletromagnético uma leve “pancada” é desferida no corpo de prova, a resposta acústica é captada por um microfone, que é analisado pelo software Sonelastic que identifica as frequências de ressonância do corpo de prova, e com base nas características do mesmo (dimensões e massa) determina-se o módulo de elasticidade da amostra (JÚNIOR, 2023).

A norma (ASTM C1259, 2021) orienta que o módulo de Young (E) para os corpos de prova no formato de barras retangulares podem ser calculados de acordo com a equação:

$$E = 0.9465 \left(\frac{m_f f^2}{b} \right) \left(\frac{L^3}{t^3} \right) T_1 \quad (3.6)$$

Onde: E = Módulo de Young (Pa); b = largura da barra (mm); m = massa da barra (g); L = comprimento da barra (mm); f_f = frequência fundamental para barra em modo flexional (Hz); t = espessura da barra; T_1 = fator de correção.

O corpo de prova foi apoiado pelos cabos do suporte a uma distância de $0,224L$ de suas extremidades, o modelo utilizado foi o SA-BC (Figura 3.7).

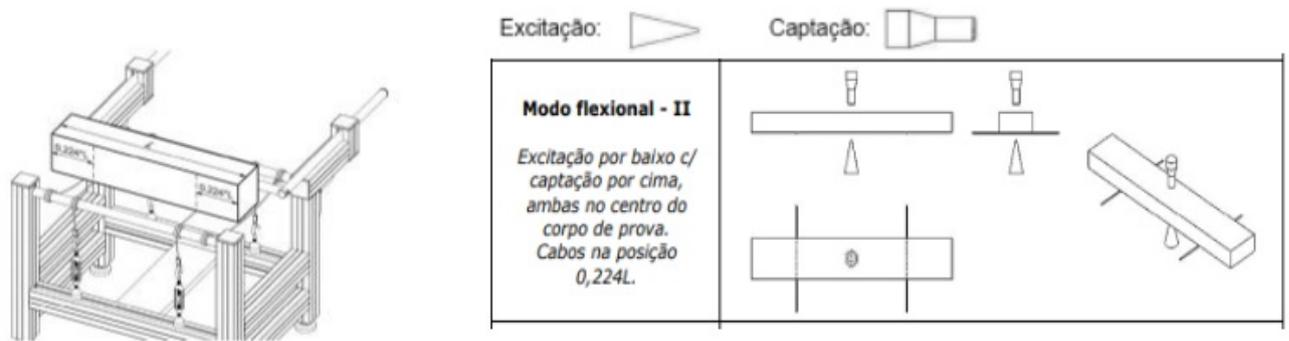


Figura 3.7. Posicionamento do corpo de prova no suporte (à esquerda) e modo de excitação e captação (à direita) (Júnior, 2023).

3.5.2 Dureza Vickers

A metodologia aplicada para a determinação dos valores de dureza dos CP's seguiu a norma (ASTM C1327-15, 2016), a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas (ASTM C1327-15, 2016). Por razões estatísticas, foram realizadas 6 (seis) indentações Vickers nas superfícies de 4 (quatro) corpos de prova para cada uma das composições estudadas. Foi aplicada uma pré-carga de 2 kgf durante 10 s. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando-se um microdurômetro da Emco Test modelo DuraScan 20, com indentador de diamante. A Figura 3.8 mostra o microdurômetro utilizado.



Figura 3.8. Microdurômetro da Emco Test modelo DuraScan 20.

Os resultados foram obtidos utilizando da equação 3.7:

$$H_V = \frac{0,0018544 \cdot P}{l^2} \quad (3.7)$$

Onde, P é carga aplicada [N], l é o valor médio das diagonais impressas (mm) e HV é a microdureza (em GPa).

3.5.3 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura das cerâmicas estudadas foi calculada a partir dos resultados de microdureza, medindo-se o comprimento da trinca em cada vértice das indentações piramidais conforme ilustra a Figura 3.9. As medidas dos comprimentos das trincas e a observação de suas geometrias foram realizadas logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento (MARCHI, 1999).

Após os ensaios de microdureza foi calculado o comprimento médio de trinca para cada uma das 24 indentações para obtenção da tenacidade dos CP's (K_{Ic}). Para análise das trincas dos corpos de prova foram selecionados os modelos propostos na Tabela 3.4. A escolha das equações se baseia na razão c/a obtida. A equação proposta por Casellas é indicada para sistema de trincas Palmqvist e a equação proposta por Anstis só deve ser aplicada a sistemas que apresentam trincas do tipo half-penny (SOUZA *et al.*, 2014b), (NIIHARA, 1983).

Tabela 3.4. Equações utilizadas para determinação da tenacidade à fratura.

Tipo de trinca	Condição	Autor	Modelo proposto
Palmqvist	$0,25 \leq c/a \leq 2,5$	Casellas et al. (1981)	$K_{IC} = 0,024 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{1/2} \cdot \frac{P}{c^{3/2}}$
Half-penny	$c/a > 2,5$	Anstis, G.R. et al (1981)	$K_{IC} = 0,016 \cdot \left(\frac{E}{HV}\right)^{0,5} \cdot \frac{P}{c^{3/2}}$

No qual, K_{Ic} é a tenacidade à fratura [$\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$], E é o módulo de elasticidade [GPa], HV, a dureza Vickers [GPa], P é a carga de indentação [MPa], a é a semi diagonal da impressão Vickers [m], l é comprimento da trinca [m] e c é a soma de a e l.

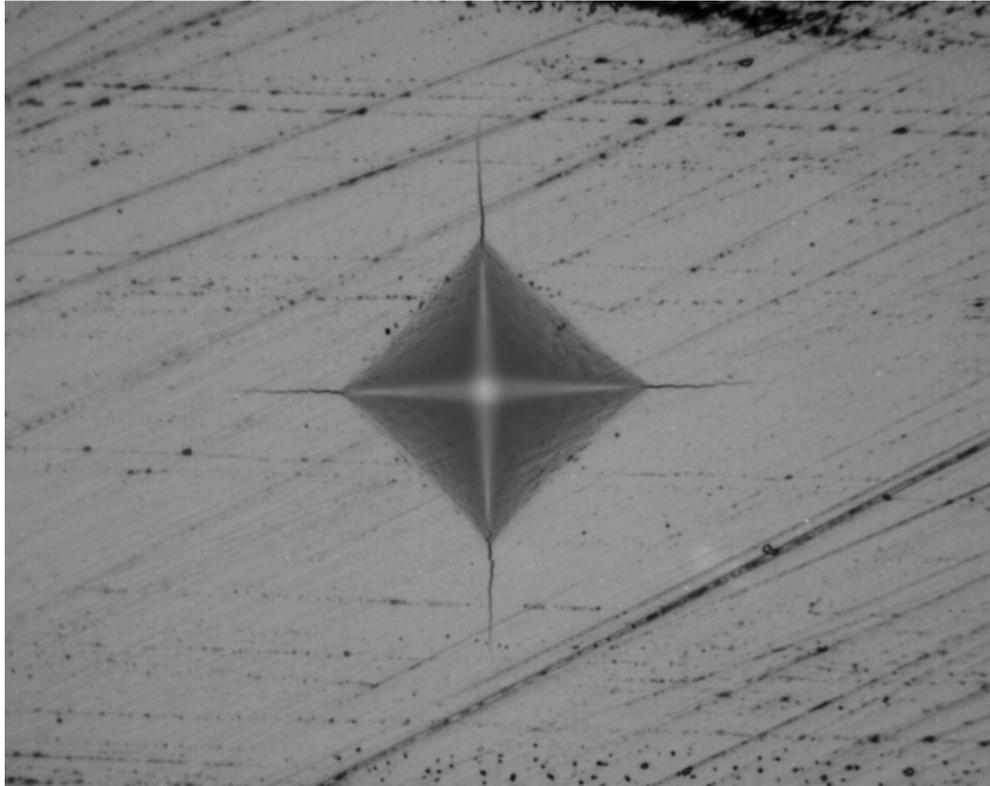


Figura 3.9. Trinca em cada vértice das indentações piramidais após o ensaio Vickers (Fonte: Autor).

3.5.4 Ensaio de flexão em 4 pontos

Os ensaios de flexão foram realizados seguindo as orientações da norma ASTM C1161-18, a qual fornece o método de teste padrão para resistência a flexão de cerâmicas avançadas a temperatura ambiente (C1161-18, 2018).

Os CP's foram confeccionados com dimensões de 5 mm x 4 mm x 50 mm e foram ensaiados por flexão em 4 pontos 10 corpos de prova de cada composição. A configuração do ensaio pode ser visualizada na Figura 3.10 (JúNIOR, 2023), com espaçamento entre roletes de 40 e 20 mm e taxa de carregamento de 0,5 mm/min, em uma máquina de ensaios: MTS 322 Test Frame com célula de carga de 5 KN (Figura 3.11). A fórmula padrão para encontrar a tensão em ensaio flexão de 4 pontos está descrita na norma e é representada a seguir pela Equação 3.8.

$$S = \frac{3PL}{4bd^2} \quad (3.8)$$

Onde, P é a força de ruptura encontrada no ensaio [N], L é a extensão externa do suporte [mm], b é a largura do corpo de prova [mm] e d, a espessura do corpo de prova [mm].

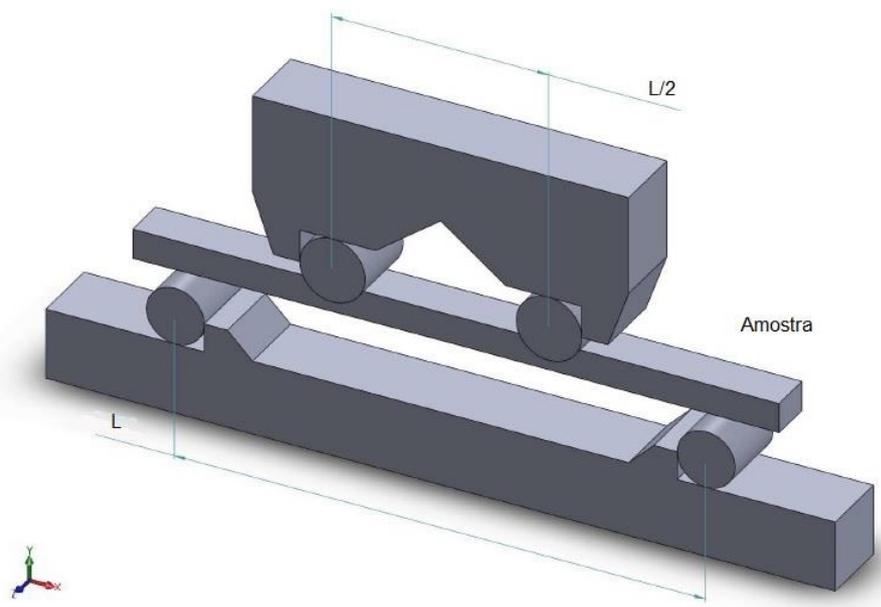


Figura 3.10. Representação esquemática do ensaio de flexão em quatro pontos (Júnior, 2023).

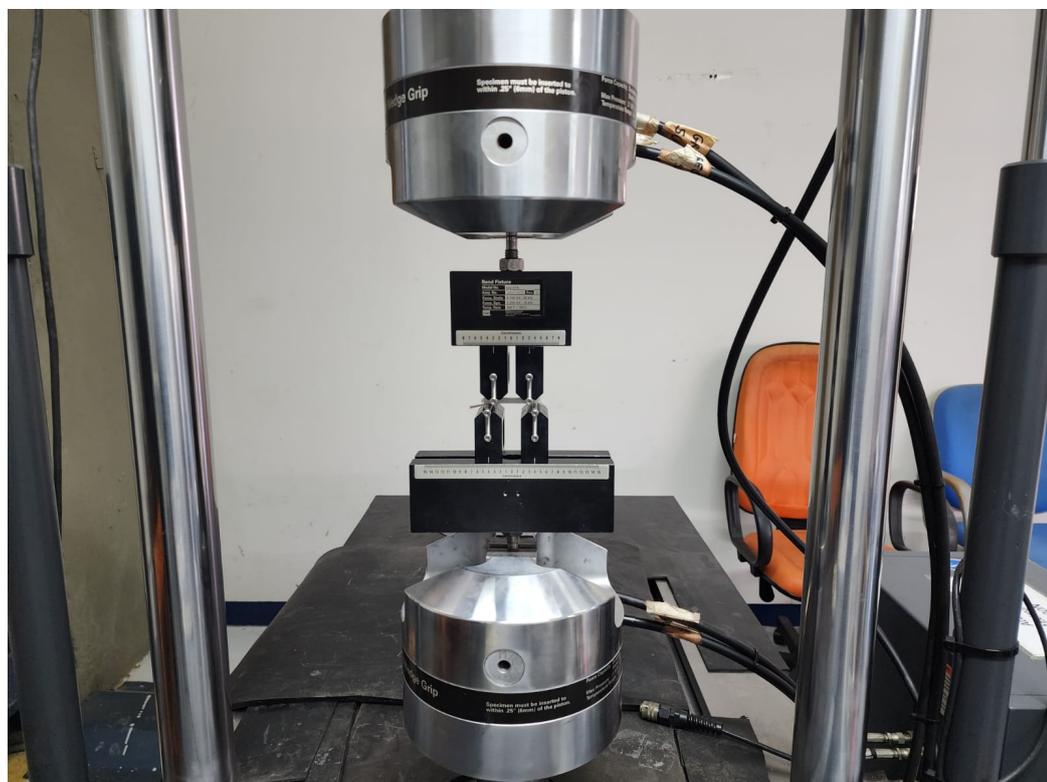


Figura 3.11. Equipamento para ensaio de flexão de 4 pontos.

A Figura 3.12 representa de uma forma simples como o ensaio foi realizado com uma viga bi apoiada e dois carregamentos pontuais simétricos. Os pontos localizados acima exercem compressão e os abaixo, tração. O eixo neutro do corpo de prova está na linha central.

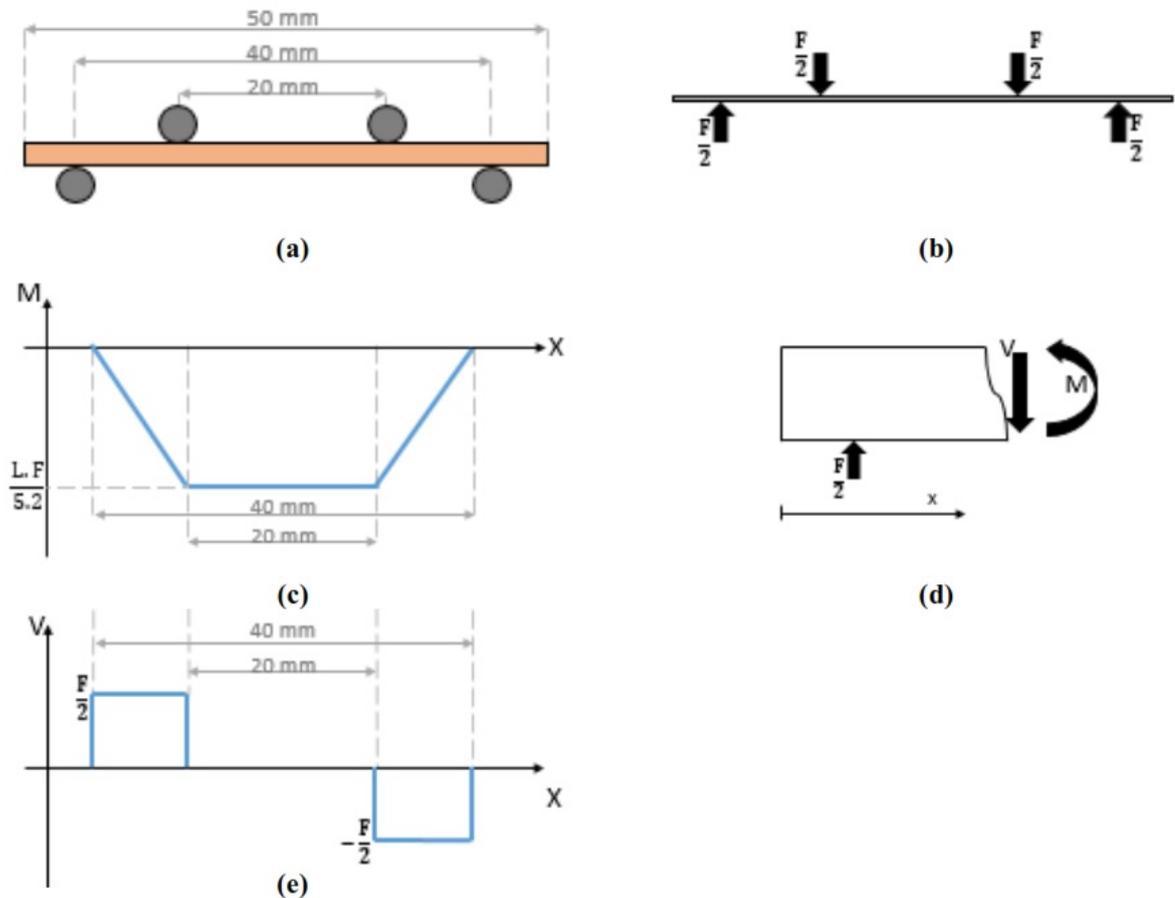


Figura 3.12. (a) Representação esquemática das condições do Ensaio; (b) Diagrama de corpo livre; (c) Diagrama de momentos fletores para as condições do Ensaio, (d) Diagrama simplificado de esforços internos, (e) Diagrama de esforços cortantes (DEC) (NASCIMENTO, 2021).

3.5.5 Ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos

Os ensaios de fadiga foram realizados por meio de flexão em 4 pontos, com as dimensões dos CP's e condições dos testes iguais às usadas no ensaio de flexão. O ensaio de flexão de quatro pontos permite resultados mais confiáveis de propriedades mecânicas estáticas ou dinâmicas do que outros ensaios como flexão de três pontos ou flexão biaxial, devido à configuração geométrica das amostras.

Os ensaios de fadiga cíclica foram realizados na temperatura ambiente e com umidade relativa 60% em uma máquina MTS 322 Test Frame da fabricante MTS *System Corporation*, com célula de carga de 5kN (Figura 3.13) no laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de

Brasília. As dimensões dos CP's e as condições dos testes são as mesmas dos ensaios de flexão. A fadiga cíclica foi estudada sob uma condição de tensão em ondas sinusoidais com frequência de 15 Hz e razão $R=0,2$. CP's com elevada vida em fadiga tiveram os testes interrompidos em 2×10^6 ciclos, valor definido com *run-out*. Após ensaio de fadiga, os CP's que romperam foram preservados para obtenção de imagens da superfície de fratura no MEV.

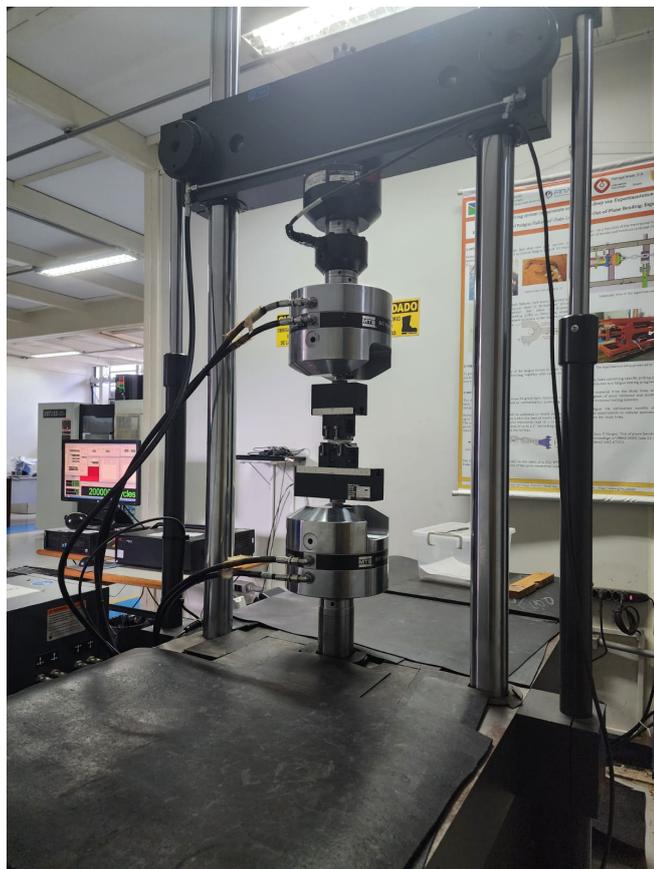


Figura 3.13. Máquina MTS 322 Test Frame da fabricante MTS *System Corporation*, com célula de carga de 5kN.

Para obter uma estimativa do limite de resistência à fadiga do material foi utilizado o método da escada modificado. Inicialmente, foi estipulado com base na literatura, que o limite de resistência à fadiga de uma cerâmica é de aproximadamente 63% da tensão de resistência estática (módulo de ruptura) do material (SOUZA *et al.*, 2014b). Então o primeiro valor de tensão a ser ensaiado foi pouco abaixo deste valor.

O objetivo do método é obter pelo menos uma falha e um *run-out* para cada uma das CP's. Se o corpo de prova sobrevivesse e chegasse ao *run-out* o nível de tensão seria aumentado um incremento, e se ele falhasse, ou seja, se o corpo de prova rompesse, o nível de tensão seria reduzido em dois incrementos, de acordo com as orientações para execução do método.

CAPÍTULO 4

RESULTADOS E DISCUSSÕES

Nas seções a seguir serão apresentados todos os resultados referentes aos ensaios experimentais, assim como uma breve discussão sobre os mesmos.

4.1 CARACTERIZAÇÕES FÍSICAS E ESTRUTURAIS

4.1.1 Densidade relativa

Neste trabalho, foram analisadas três composições distintas. Foram preparadas três composições da cerâmica $ZrO_2 - Y_2O_3$, com diferentes quantidades de Y_2O_3 . Os CP's foram sinterizadas a $1550\text{ }^\circ\text{C}$ por 2 horas. Os valores para a densidade teórica foram obtidos a partir da metodologia (LIM *et al.*, 2022) apud (INGEL; LEWIS, 1986), densidade aparente e densidade relativa do material são apresentados na Tabela 4.1.

Tabela 4.1. Densidades teórica, aparente e relativa para diferentes formulações.

Formulações	Densidade teórica (g/cm^3)	Densidade aparente (g/cm^3)	Densidade relativa (%)
3Y-TZP	6,077	$5,94 \pm 0,04$	$97,75 \pm 0,51$
4Y-PSZ	6,049	$6,01 \pm 0,03$	$99,35 \pm 0,42$
5Y-PSZ	6,027	$5,97 \pm 0,02$	$99,05 \pm 0,64$

Observando os dados da tabela 4.1, nota-se que as densidades relativas para as composições 4Y-PSZ e 5Y-PSZ giraram em torno de 99%, enquanto que a composição 3Y-TZP, apresentou uma densidade levemente inferior, com um valor de 97,75%. Não foi observada porosidade aberta ou poros de tamanho crítico, que sugerem a porosidade residual; a porosidade está distribuída de maneira uniforme em seu volume, indicando que houve eficácia no processamento das matérias primas e nos parâmetros de sinterização utilizados, que contribuíram para alcançar densificações elevadas nas amostras das três composições analisadas.

A densidade afeta diretamente as propriedades mecânicas do material, tais como a dureza, a resistência à flexão e a tenacidade à fratura. Os poros atuam como concentradores de tensão

e reduzem a área resistente. Portanto, cerâmicas que são mais densas exibirão propriedades mecânicas superiores (MORAES, 2004).

4.1.2 Rugosidade Superficial

Os parâmetros de rugosidade das superfícies polidas dos corpos de prova sinterizados antes e após a degradação hidrotérmica são apresentados para as três composições estudadas por meio da Tabelas 4.2 e 4.3.

Tabela 4.2. Parâmetros de rugosidades das superfícies antes da degradação hidrotérmica.

Amostras	Ra (μm)	Rz (μm)
A – 3%Y	0,030 \pm 0,006	0,432 \pm 0,088
B – 4%Y	0,029 \pm 0,004	0,492 \pm 0,091
C – 5%Y	0,027 \pm 0,006	0,326 \pm 0,086

Tabela 4.3. Parâmetros de rugosidades das superfícies após à degradação hidrotérmica.

Amostras	Ra (μm)	Rz (μm)
A – 3%Y	0,035 \pm 0,005	0,625 \pm 0,028
B – 4%Y	0,037 \pm 0,002	0,553 \pm 0,009
C – 5%Y	0,031 \pm 0,001	0,435 \pm 0,034

Os parâmetros de rugosidade, antes e após a degradação hidrotérmica, apresentados através das tabelas e das figuras anteriores se referem às rugosidades médias, Ra e Rz para as três composições estudadas. Observa-se que a ordem de grandeza de Rz é claramente maior que Ra. Tal diferença se dá pelo fato de que Ra indica a média da rugosidade em toda área analisada, sendo que picos e vales maiores que aparecem na superfície não alteram em grande proporção a média de Ra, e Rz representa a média entre os cinco picos mais altos e vales mais profundos da área analisada.

Já as Figuras 4.1 e 4.2 exibem um comparativo entre os parâmetros de rugosidades Ra e Rz antes e após à degradação hidrotérmica. Na Figura 4.1, são apresentados os valores de Ra das três composições estudadas, de modo que, foi observado para a composição com 3% Y_2O_3 um crescimento de 14% no valor de Ra entre o antes e o depois; já composição com 4% Y_2O_3 o crescimento apresentado foi de aproximadamente 22%, enquanto que a composição de 5% Y_2O_3 o crescimento foi de aproximadamente 13%.

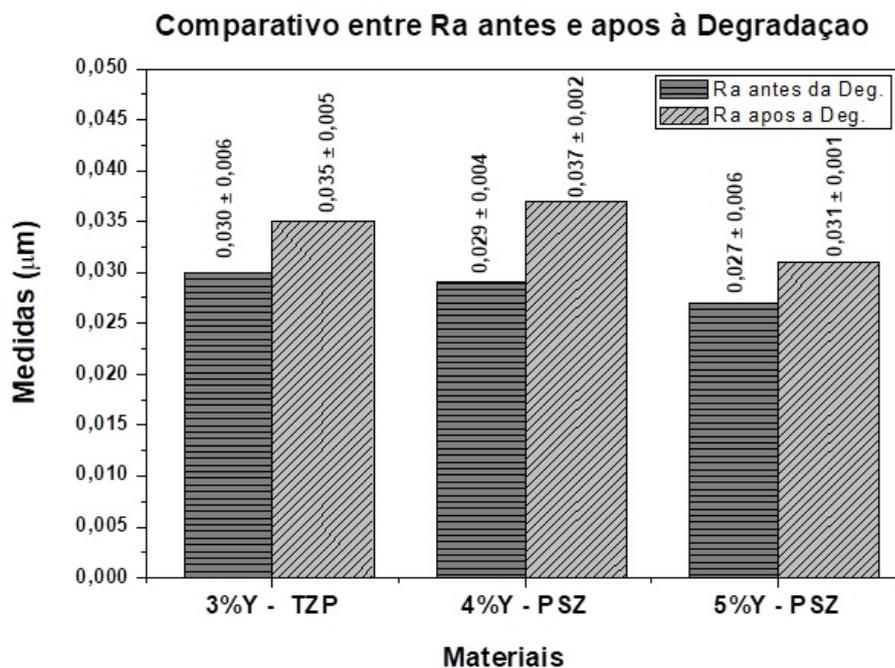


Figura 4.1. Gráfico comparativo para o valores de Ra.

Na Figura 4.2 podem ser observados os valores do parâmetro Rz das três composições que se apresentaram da seguinte forma: para a composição com 3% Y_2O_3 um crescimento de 31% no valor de Rz entre o antes e o depois, já composição com 4% Y_2O_3 o crescimento apresentado foi de aproximadamente 11%, enquanto que a composição de 5% Y_2O_3 o crescimento foi de aproximadamente 25%.

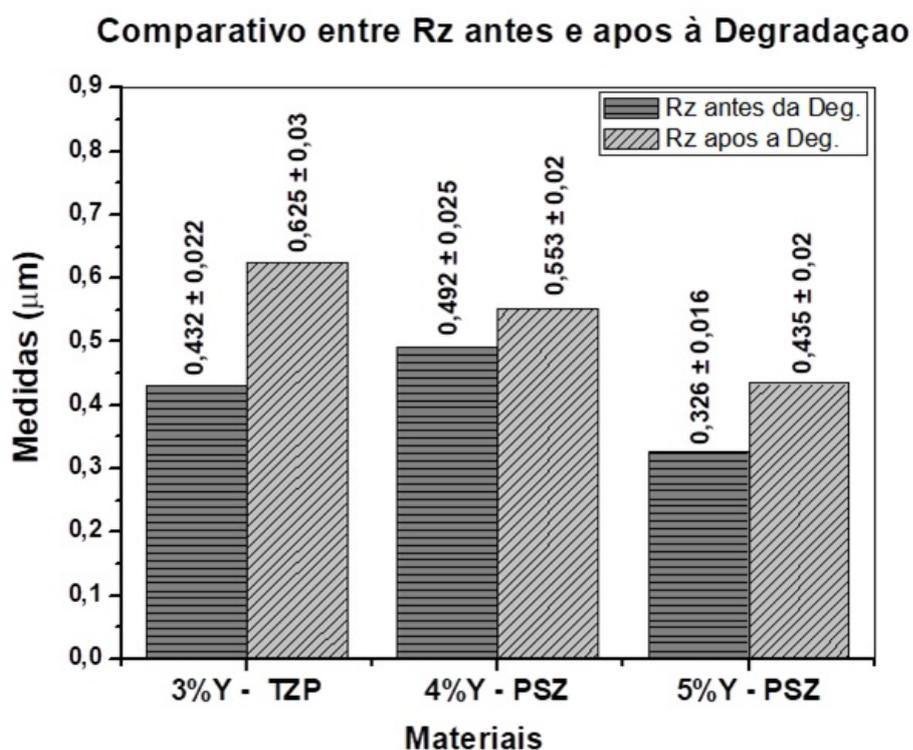


Figura 4.2. Gráfico comparativo para o valores de Rz.

Algumas literaturas afirmam que o aumento do teor de ítria pode acarretar em um aumento na resistência a degradação hidrotérmica, ou seja, o teores de 4 e 5% de ítria tendem a apresentar desgastes menores em relação ao teor de 3% (ZOLOTAR, 1995), (WEI; GREMILLARD, 2018), (VAGKOPOULOU *et al.*, 2009), (MARTINS *et al.*, 2010), (SILVA, 2010), (UMERI, 2010) e (WANG, 2010). No presente trabalho isso ficou evidenciado para parâmetro Rz, uma vez que, a rugosidade superficial com relação a esse parâmetro apresentaram crescimentos menores quando comparado com o teor de 3% Y_2O_3 .

4.1.3 Análise Morfológica e Microestrutural

A Figura 4.3 mostra as micrografias de MEV revelando a morfologia dos pós de partida. Os pós 3Y-TZP apresentaram morfologias de aglomerados esféricos, assimétricos resultantes do ligante presente em sua composição inicial.

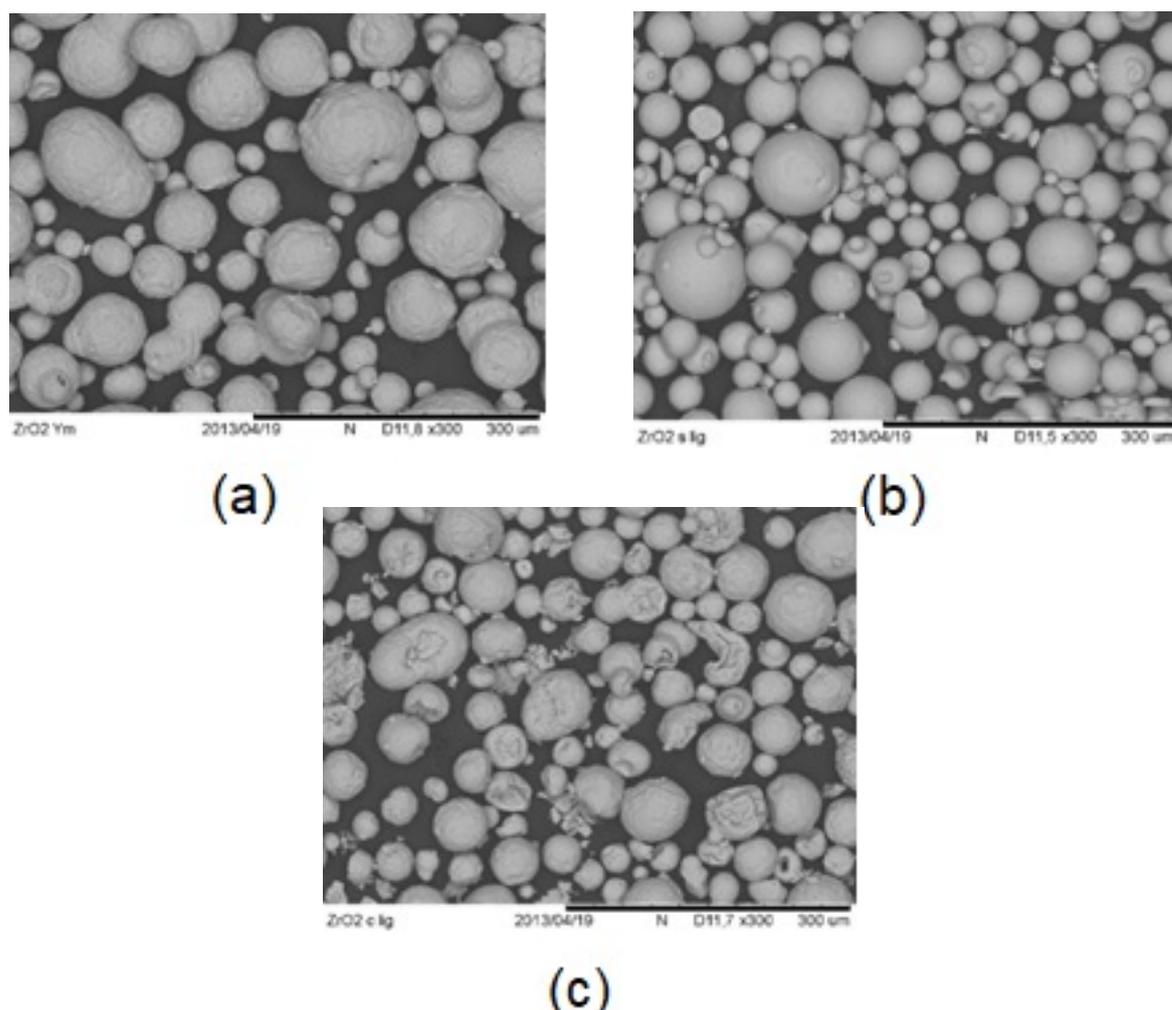
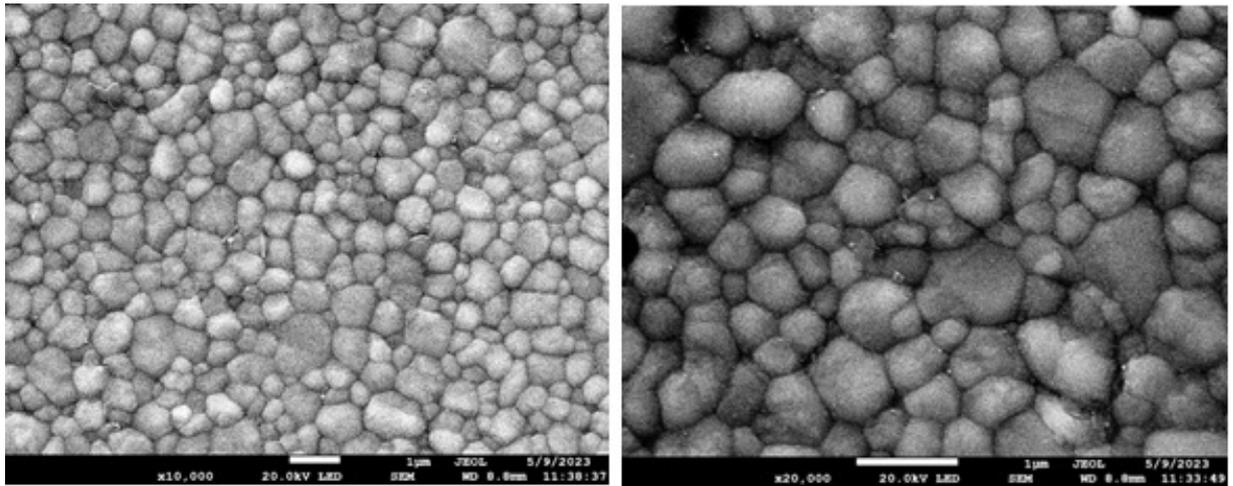


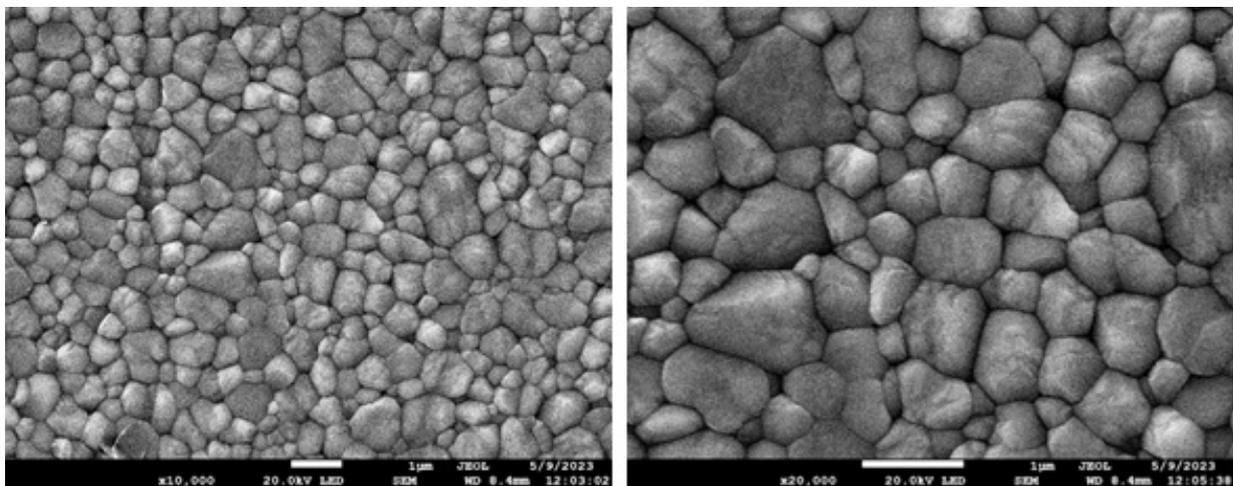
Figura 4.3. MEV de grânulos secos por pulverização dos pós iniciais com ampliação de 300x: a) 3Y-TZP; b) 4Y-PSZ; c) 5Y-PSZ.

As amostras do grupo 3Y-TZP e 4Y-PSZ Figuras 4.4 (a) e (b) apresentaram microestruturas mais refinadas e com ausência de porosidade aberta. Ainda nas figuras supracitadas, só foi possível observar uma região composta de matriz com grãos submicrométricos equiaxiais de zircônia (fase mais clara). Já a micrografia do grupo 5Y-PSZ, figura 4.4 (c) apresenta uma estrutura mais grosseira em relação às amostras dos grupos 3Y-TZP e 4Y-PSZ; também é possível observar alguns pontos de porosidade aberta.

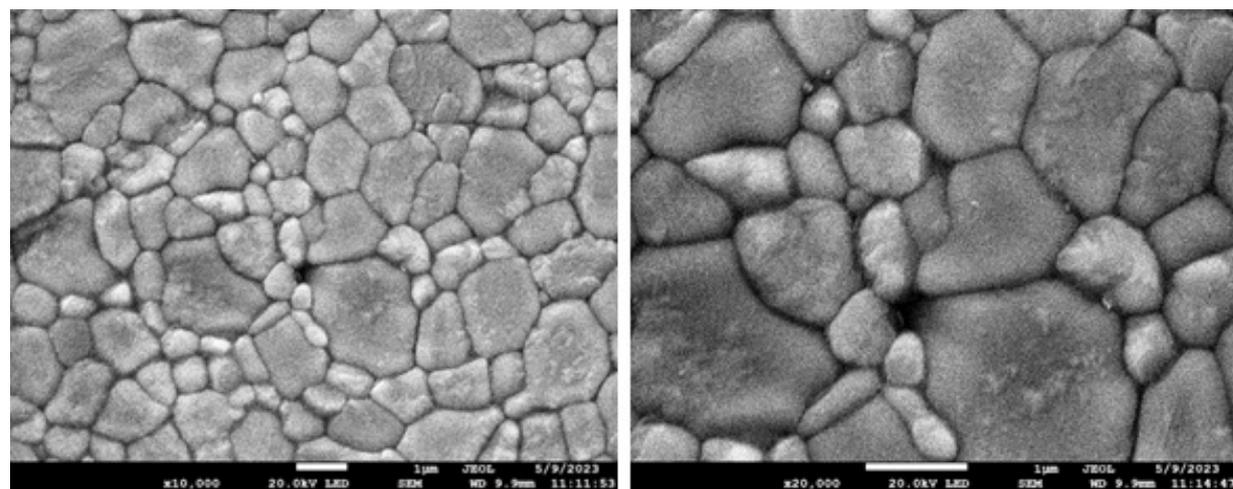
As micrografias MEV das diferentes zircônias estudadas neste trabalho (3Y-TZP, 4Y-PSZ ou 5Y-PSZ), exibem uma distribuição de tamanho de grão um pouco diferenciada para cada grupo de amostra. Observou-se que as amostras dos grupos 3Y-TZP e 4Y-PSZ apresentaram distribuição granulométrica heterogênea, composta por uma matriz de ZrO_2 composta predominantemente por grãos menores, já 4Y-PSZ apresentou uma maior incidência de grãos um pouco maiores. Por outro lado, 5Y-PSZ exibiu uma distribuição bimodal também heterogênea, mas com tamanhos de grão visivelmente maiores quando comparados as amostras do grupo 3Y-TZP e 4Y-PSZ.



(a)



(b)



(c)

Figura 4.4. Micrografias MEV das amostras sinterizadas a 1550°C-2h e degradadas: (a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.

Para aferir os tamanhos dos grãos utilizando o método de Feret, empregaram-se imagens capturadas no MEV, mantendo-se o mesmo aumento para cada CP. Seleccionaram-se áreas de forma aleatória, e os tamanhos médios dos grãos foram determinados por meio de uma análise que abrangeu, no mínimo, 150 grãos. Os resultados obtidos são apresentados na Tabela 4.4 e na Figura 4.5.

Tabela 4.4. Tamanho médio dos grãos de zircônia.

Composição	Zircônia (μm)
3Y-TZP	$0,698 \pm 0,20$
4Y-PSZ	$0,693 \pm 0,23$
5Y-PSZ	$0,944 \pm 0,33$

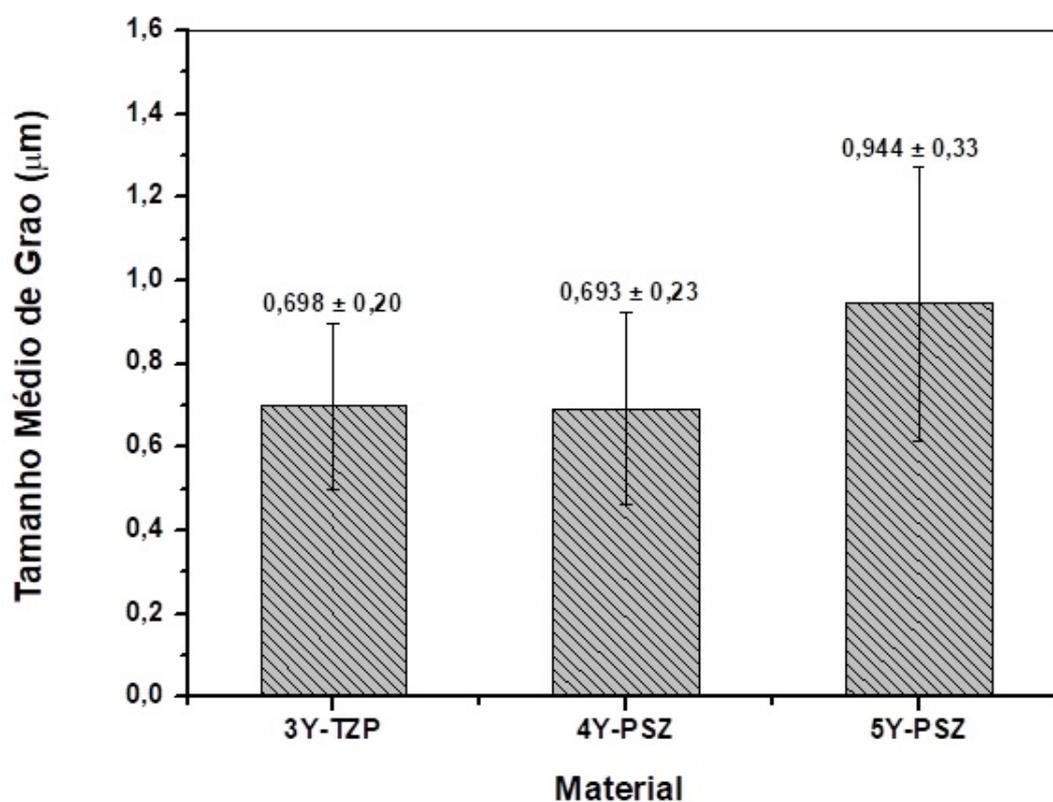


Figura 4.5. Tamanho médio dos grãos das composições estudadas.

Como consequência, a Figura 4.6 apresenta a distribuição do tamanho de grão para cada conjunto amostral. Foi notado que as amostras pertencentes aos grupos 3Y-TZP e 4Y-PSZ apresentaram uma distribuição de tamanho de grão heterogênea, caracterizada por uma matriz de grãos de ZrO_2 inferiores a $1 \mu\text{m}$, incluindo a presença esporádica de grãos no intervalo de 1 a $2 \mu\text{m}$, sendo esta característica mais acentuada em 4Y-PSZ. Em contrapartida, o 5Y-PSZ apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de grãos também heterogênea, contudo, com grãos de dimensões maiores, oscilando entre 1 e $3 \mu\text{m}$. O crescimento excessivo dos grãos introduz defeitos na microestrutura do material prejudicando as propriedades mecânicas. Então, é

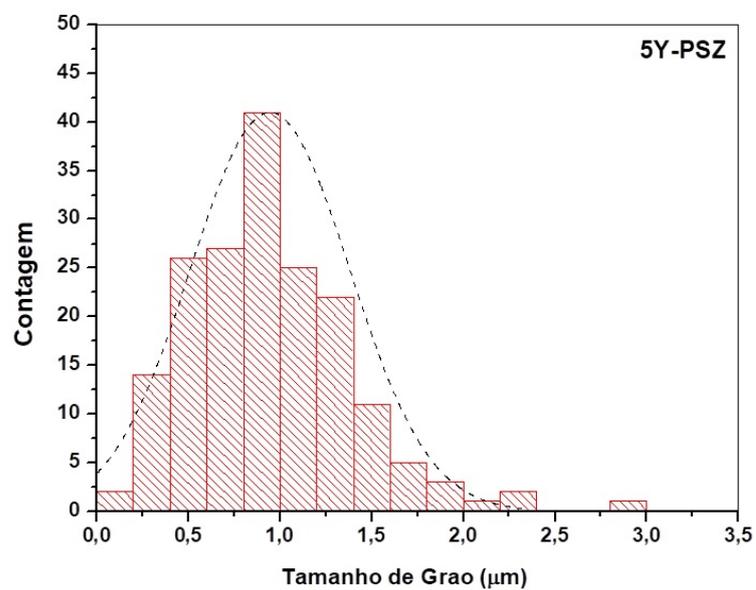
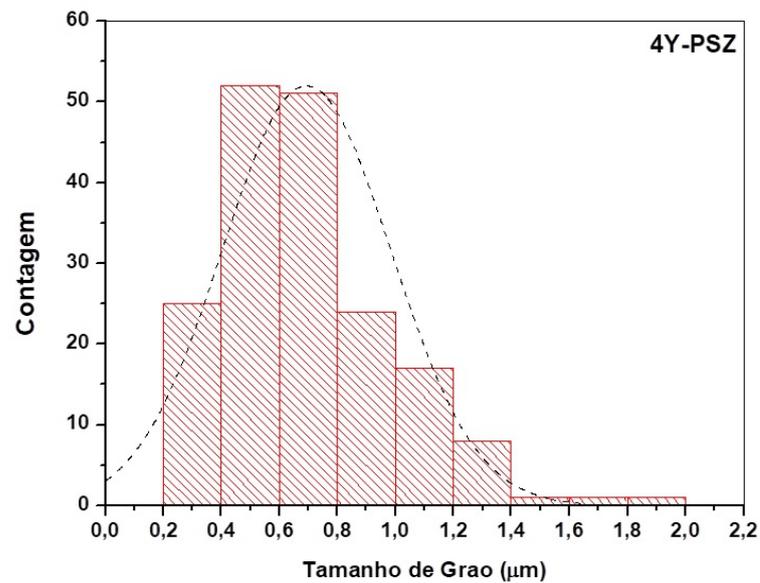
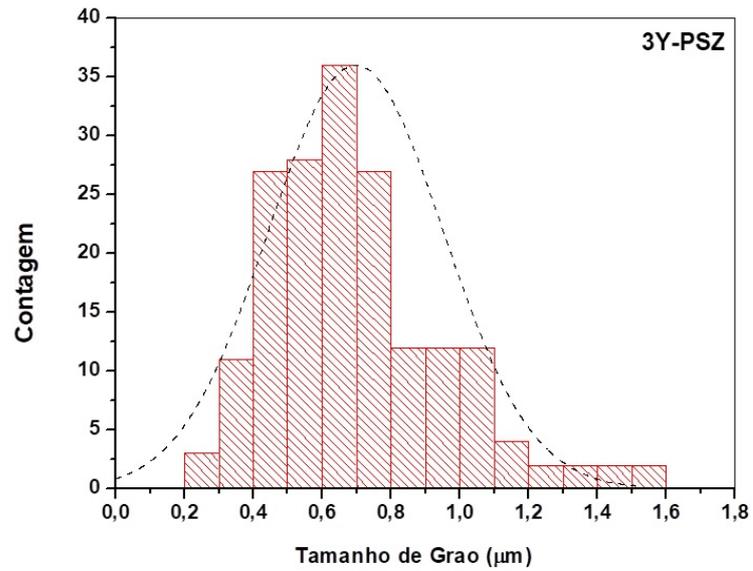


Figura 4.6. Distribuição granulométrica das amostras: (a) 3Y-TZP. b) 4Y-PSZ. c) 5Y-PSZ.

de suma importância a prevenção e controle do crescimento excessivo de grãos (YANG *et al.*, 2016) e (LANGE; HIRLINGER, 1984). No presente estudo, embora tenha havido um pequeno crescimento de grãos, este não foi excessivo.

Considerando que a cinética de crescimento de grão se intensifica conforme a fração de Y_2O_3 aumenta, é justificável que as amostras 5Y-PSZ tenham um tamanho médio de grão superior ao das amostras com menores teores de ítria (ALLEMANN *et al.*, 1995) e (MATSUI *et al.*, 2008). Ainda segundo as referências anteriores, a cinética de expansão dos grãos da estrutura cúbica varia com a quantidade de Y_2O_3 no material inicial. Comparativamente, estes autores mediram um crescimento de grão cerca de trinta vezes maior para a fase ZrO_2 -cúbica do que para a fase ZrO_2 -tetragonal, observando ainda uma forte correlação entre os parâmetros analisados, quando os pós de partida foram supersaturados com Y_2O_3 o crescimento da fase cúbica chegou a superar cerca de 250 vezes a fase tetragonal.

Alguns pesquisadores (WANG, 2010), (RUIZ; READEY, 1996), (WANG, 2010), (BASU *et al.*, 2004) e (XUE *et al.*, 2012) analisaram como o crescimento no tamanho médio dos grãos influenciou a estabilidade da fase tetragonal. Eles investigaram o impacto desse parâmetro nas mudanças no tamanho da zona transformada e nas propriedades mecânicas da Y-TZP. Tal fenômeno pode estar relacionado com a difusividade da ítria para os contornos de grão e a variação entre os coeficientes de crescimento de grão das fases, que tendem a promover um aumento da área dos grãos referentes à fase rica em Y_2O_3 em detrimento dos grãos de fase pobre em Y_2O_3 .

4.1.4 Caracterização estrutural por difratometria de raio X - DRX

A Figura 4.7 e mostra o difratograma de raios X das matérias-primas. As análises cristalográficas indicaram principalmente dois polimorfos distintos, com 90% de t- ZrO_2 e 10% de m- ZrO_2 . O pó 4Y-PSZ apresenta fase predominantemente tetragonal (t- ZrO_2), enquanto no pó 5Y-PSZ foi observada a presença de 94% de t- ZrO_2 e 6% de m- ZrO_2 .

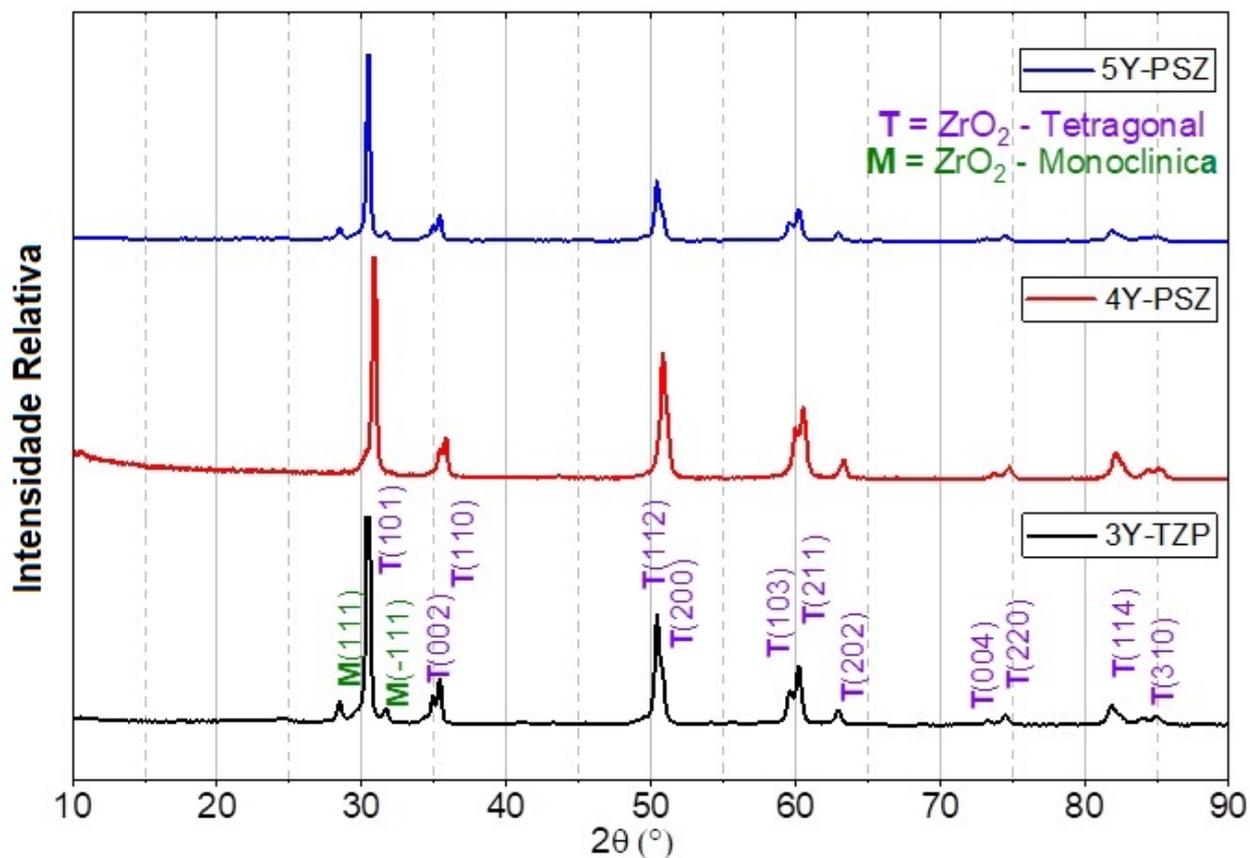


Figura 4.7. Padrões de DRX de pós iniciais das formulações 3Y-TZP, 4Y-PSZ e 5Y-PSZ.

A seguir serão apresentados os difratogramas de raios X dos corpos de prova sinterizados, lixados e polidos com degradação hidrotérmica, obtidos por meio da análise de superfície para as diferentes composições estudadas. Qualitativamente, os CP's com 3, 4 e 5% de Y_2O_3 com degradação, apresenta majoritariamente picos zircônia da fase tetragonal e pequenos traços de fase monoclinica nas amostras degradadas com 3% de Y_2O_3 e nenhum traço de zircônia na fase cúbica foi identificado.

A Figura 4.8 apresenta padrões de difração de raios X das amostras, para as superfícies das amostras sinterizadas após degradação. Complementarmente, a Tabela 4.5 apresenta resultados do refinamento de Rietveld referente aos resultados da Figura 4.8. O gráfico da Figura 4.9 quantifica as fases presentes das amostras sinterizadas para cada percentual de Y_2O_3 estudado.

De acordo com os difratogramas da Figura 4.8, não foram identificados os picos referentes à fase monoclinica correspondentes aos planos $(\bar{1}11)$ e (111) em nenhuma das amostras sinterizadas e submetidas à degradação hidrotérmica (Figura 4.8 (b)). O fato de não aparecer a fase monoclinica não significa que ela não esteja presente, pois a região analisada pode estar abaixo limite de detecção do raio X que é entorno de 5%.

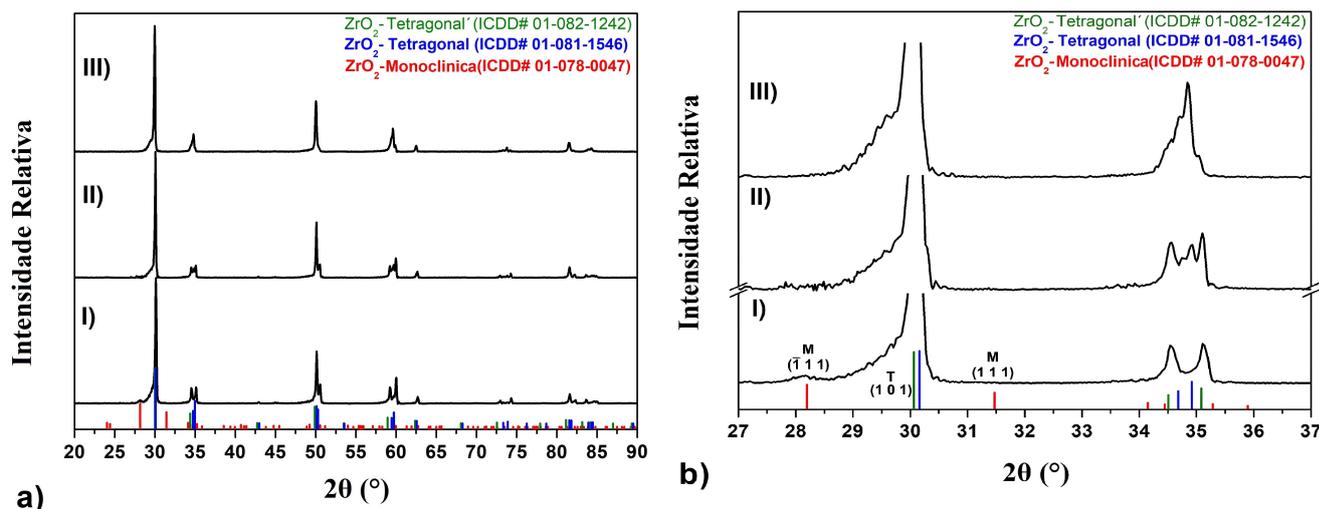


Figura 4.8. Difratomogramas de raios X das amostras após degradação hidrotérmica, onde: I) 3Y, II) 4Y e III) 5Y.

A Figura 4.9 apresenta a quantificação das fases presentes na superfície das amostras sinterizadas e degradadas para cada percentual de Y_2O_3 . Observe que apenas a composição 5Y-PSZ apresentou aproximadamente 20% de fase cúbica, enquanto as composições 3Y-TZP e 4Y-PSZ não exibem esta fase.

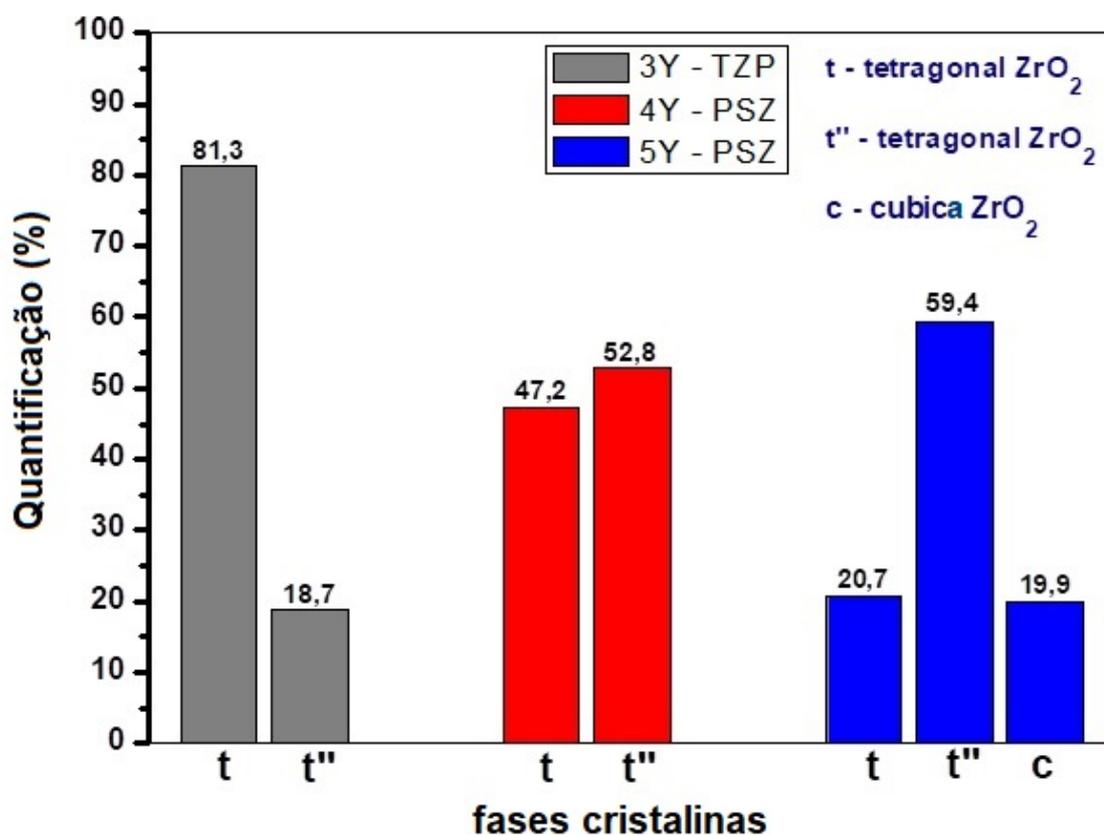


Figura 4.9. Quantificação de fases presentes obtidas na superfície das amostras sinterizadas e degradadas para cada percentual de Y_2O_3 estudado.

Tabela 4.5. Dados estruturais e de composição das fases das superfícies polidas após degradação das amostras com diferentes concentrações de ítria.

	3Y	4Y	5Y
ZrO₂-Tetragonal (ZrO₂-t)	$a = 3,6023 \text{ \AA}$	$a = 3,6026 \text{ \AA}$	$a = 3,6046 \text{ \AA}$
	$c = 5,1748 \text{ \AA}$	$c = 5,1753 \text{ \AA}$	$c = 5,1739 \text{ \AA}$
	$V = 67,15 \text{ \AA}^3$	$V = 67,17 \text{ \AA}^3$	$V = 67,29 \text{ \AA}^3$
	Grupo espacial P42/nmc		
Tetragonalidade ($c/a\sqrt{2}$)	1,0157	1,0158	1,0149
Teor de Y ₂ O ₃ em t-ZrO ₂ (mol.%)	1,52	1,48	1,79
ZrO₂-Tetragonal'' (ZrO₂-t'')	$a = 3,6221 \text{ \AA}$	$a = 3,6216 \text{ \AA}$	$a = 3,6227 \text{ \AA}$
	$c = 5,1512 \text{ \AA}$	$c = 5,1543 \text{ \AA}$	$c = 5,1461 \text{ \AA}$
	$V = 67,59 \text{ \AA}^3$	$V = 67,60 \text{ \AA}^3$	$V = 67,54 \text{ \AA}^3$
	Grupo espacial P42/nmc		
Tetragonalidade ($c/a\sqrt{2}$)	1,0056	1,0063	1,0048
Teor de Y ₂ O ₃ na fase t''-ZrO ₂ (mol.%)	5,45	5,58	5,91
ZrO₂-Cúbica (ZrO₂-c)	$a = 5,1423 \text{ \AA}$		$V = 135,97 \text{ \AA}^3$
	Grupo espacial Fm $\bar{3}$ m		
Composição de fases (% em peso)	81,3% ZrO ₂ -t	47,2% ZrO ₂ -t	20,7% ZrO ₂ -t
	18,7% ZrO ₂ -t''	52,8% ZrO ₂ -t''	59,4% ZrO ₂ -t''
			19,9% ZrO ₂ -c
χ^2	1,84	1,79	2,13

A Figura 4.10 apresenta uma interpretação do fenômeno de fadiga em função dos aspectos microestruturais de cerâmicas $ZrO_2 - (3 \text{ mol\%} \rightarrow 5 \text{ mol\% } Y_2O_3)$, mostrando padrões de difração de raios X das superfícies de fratura das amostras sinterizadas e degradadas após o ensaio de fadiga. Complementarmente, a Tabela 4.6 exibe as medições realizadas na superfície de fratura das amostras submetidas ao teste de fadiga. Os dados são apresentados em relação à quantidade de Y_2O_3 . Assim como o gráfico da Figura 4.11, que quantifica as fases presentes na superfície de fratura das amostras ensaiadas por fadiga.

Os difratogramas das amostras 3Y-TZP e 4Y-PSZ das Figuras 4.8 e 4.10 mostram os picos relativos às fases tetragonal e monoclinica, como destacados. Na amostra de 5Y-PSZ, a fase tetragonal tornou-se minoritária, como mostra o gráfico da quantificação das fases da Figura 4.9; nesta, a fase cúbica torna-se majoritária e os picos correspondem à fase cúbica. A fase monoclinica apareceu em baixo teor na amostra de 3Y-TZP; embora não seja evidenciada nos difratogramas de 4Y-PSZ e 5Y-PSZ, ainda pode haver um certo teor, o qual não é evidenciado em função do limite de detecção do equipamento.

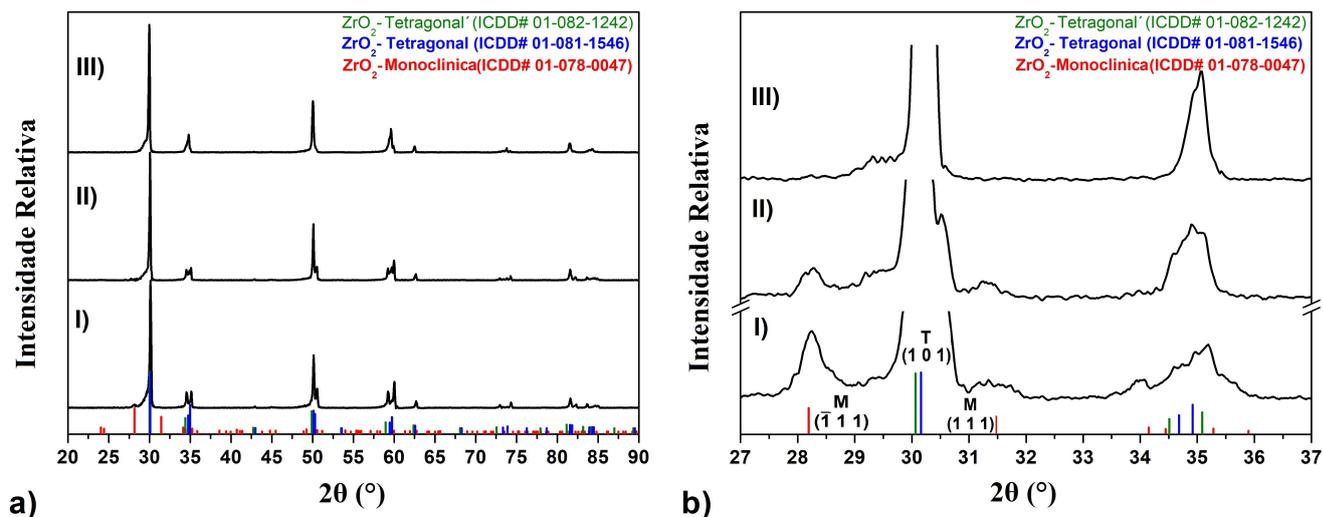


Figura 4.10. Difratogramas de raios X de superfícies de amostras de zircônia degradadas, após ensaio de fadiga, onde: I) 3Y, II) 4Y e III) 5Y.

Tabela 4.6. Parâmetros cristalográficos obtidos por refinamento de Rietveld obtidos na superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de fadiga.

	3Y	4Y	5Y
ZrO₂-Tetragonal (ZrO₂-t)	$a = 3,5988 \text{ \AA}$	$a = 3,6021 \text{ \AA}$	$a = 3,6039 \text{ \AA}$
	$c = 5,1789 \text{ \AA}$	$c = 5,1747 \text{ \AA}$	$c = 5,1754 \text{ \AA}$
	$V = 67,03 \text{ \AA}^3$	$V = 67,14 \text{ \AA}^3$	$V = 67,21 \text{ \AA}^3$
	Grupo espacial P42/nmc		
ZrO₂-Tetragonal'' (ZrO₂-t'')	$a = 3,6228 \text{ \AA}$	$a = 3,6219 \text{ \AA}$	$a = 3,6219 \text{ \AA}$
	$c = 5,1510 \text{ \AA}$	$c = 5,1527 \text{ \AA}$	$c = 5,1426 \text{ \AA}$
	$V = 67,57 \text{ \AA}^3$	$V = 67,59 \text{ \AA}^3$	$V = 67,46 \text{ \AA}^3$
	Grupo espacial P42/nmc		
ZrO₂-Monoclínica (ZrO₂-m)	$a = 5,1541 \text{ \AA}$	$a = 5,1469 \text{ \AA}$	-
	$b = 5,2351 \text{ \AA}$	$b = 5,2436 \text{ \AA}$	-
	$c = 5,3041 \text{ \AA}$	$c = 5,3094 \text{ \AA}$	-
	$V = 140,27 \text{ \AA}^3$	$V = 141,52 \text{ \AA}^3$	-
Grupo espacial P1 21/c 1			
ZrO₂-Cúbica (ZrO₂-c)	-	-	$a = 5,1285 \text{ \AA}$
	-	-	$V = 134,89 \text{ \AA}^3$
Grupo espacial Fm -3m			
Composição de fases (% em peso)	68,1% ZrO ₂ -t	36,6% ZrO ₂ -t	18,7% ZrO ₂ -t
	18,5% ZrO ₂ -t''	54,8% ZrO ₂ -t''	64,8% ZrO ₂ -t''
	13,4% ZrO ₂ -m	8,6% ZrO ₂ -m	16,5% ZrO ₂ -c
χ^2	2,04	1,72	2,07

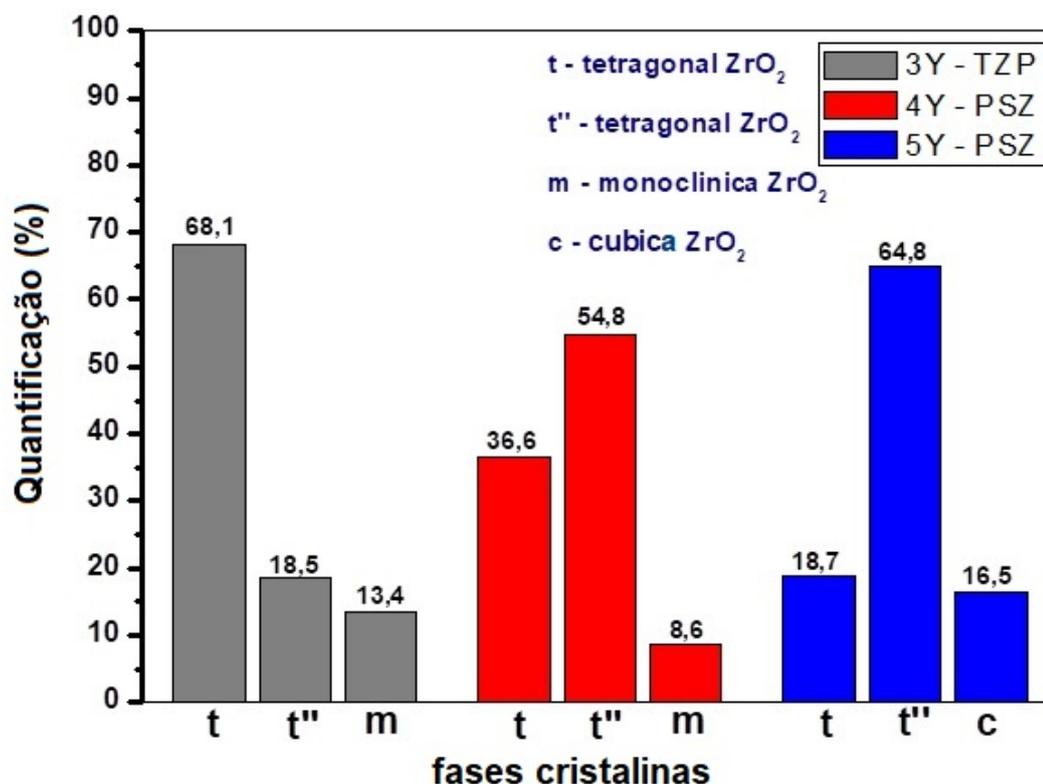


Figura 4.11. Quantificação de fases presentes obtidas na superfície de fratura das amostras submetidas ao ensaio de fadiga.

Semelhante ao que ocorreu na superfície polida, na superfície de fratura após degradação, surgem juntas nas amostras 3Y-TZP e 4Y-PSZ as fases tetragonal e monoclinica como pode ser observado no gráfico de quantificação de fases da Figura 4.11, com predomínio da fase tetragonal. Já na amostra 5Y-PSZ, a fase cúbica prevaleceu. Observou-se, contudo, uma presença mais acentuada da fase monoclinica nas amostras 3Y-TZP e 4Y-PSZ. Tal fato pode estar associado à transformação ocorrida durante a fratura, que submete os grãos à grandes níveis de tensão que pode forçar a transformação para a fase monoclinica. Já na amostra 5Y-PSZ, entretanto, o teor de fase monoclinica foi reduzido, provavelmente devido à predominância da fase cúbica.

O resultado da difratometria de raios X indica uma predominância da fase tetragonal na composição 3Y-TZP. Já na composição 4Y-PSZ há equilíbrio entre as tetragonal e pseudo-cúbica t''. Na 5Y-PSZ há uma predominância da fase cubica e também pseudo-cúbica t''. A presença da fase cúbica, caracterizada por sua menor resistência mecânica, pode impactar significativamente as propriedades mecânicas das formulações, especialmente quando sua proporção aumenta devido ao aumento no teor de ítria. Neste estudo, essa tendência foi observada na composição 5Y-PSZ, o que explica os resultados insatisfatórios obtidos para as propriedades mecânicas desta composição.

4.2 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

4.2.1 Módulo de Elasticidade (E)

Os módulos de elasticidade das três composições estudadas e seus respectivos desvios padrão são apresentados na Tabela 4.7 e Figura 4.12.

Tabela 4.7. Valores médios do Módulo de Elasticidade.

Amostras	Módulo de Young E (GPa)	Desvio Padrão
Zr-3%Y	207,32	2,09
Zr-4%Y	227,64	2,24
Zr-5%Y	239,73	2,23

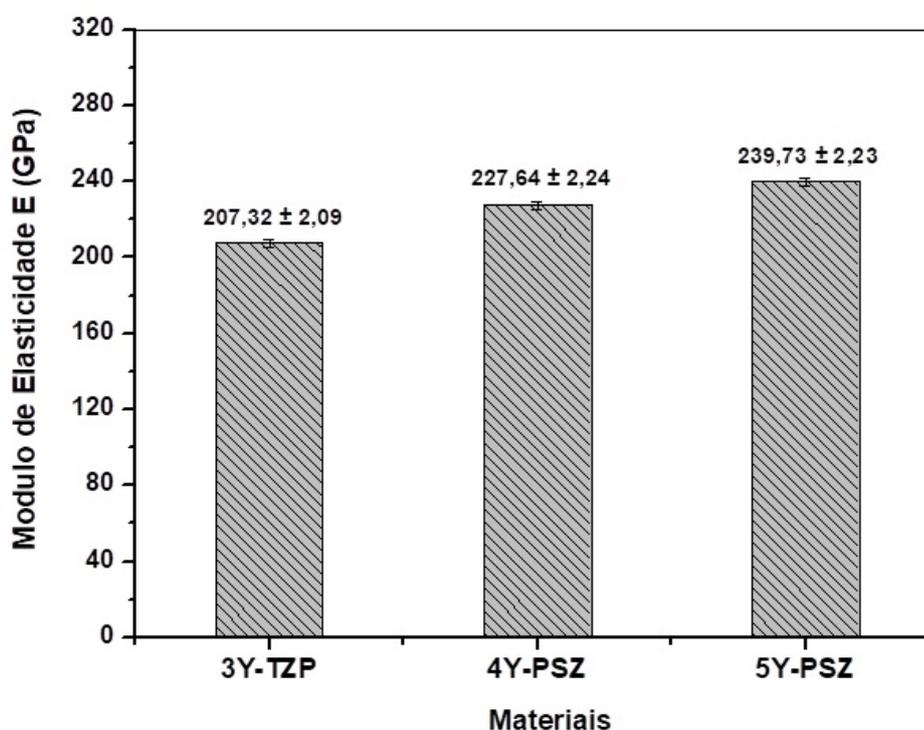


Figura 4.12. Módulo de Young E .

O módulo de elasticidade das composições estudadas apresentaram um discreto crescimento à medida que o teor de ítria aumentou, esse crescimento discreto pode está associada à densidade relativa das amostras estudadas que foram bem aproximadas uma das outras, sendo a composição 3Y-TZP a que apresentou menor densidade realtiva e também o menor módulo de elasticidade. Esses resultados foram superiores aos valores encontrados para cerâmicas monolíticas de zircônias comerciais de 3, 4 e 5% de ítria, que apresentam módulo de elasticidade na faixa de 200 a 210 GPa (ZHANG; LAWN, 2018)). Segundo (MORAES, 2004), a medida experimental do módulo de elasticidade fornece informações a respeito do interior do material. A presença de poros e microtrincas reduzem o valor do seu módulo de elasticidade.

4.2.2 Dureza Vickers

As amostras das três formulações foram submetidas aos ensaios de dureza Vickers, com o valores médios apresentados na Tabela 4.8.

Tabela 4.8. Resultados de dureza Vickers para cerâmicas de zircônia sinterizadas à 1550^o C por 2 horas.

Amostras	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
Zr-3%Y	13,71	0,088
Zr-4%Y	14,86	0,142
Zr-5%Y	15,68	0,112

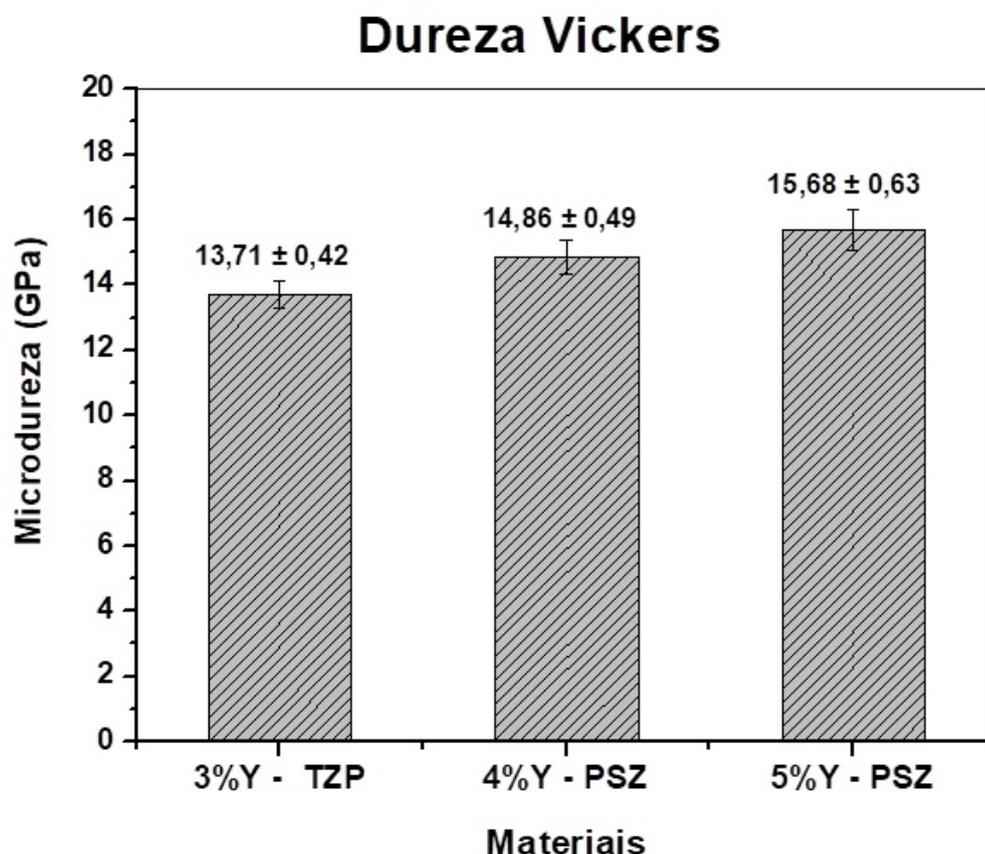


Figura 4.13. Resultados de dureza Vickers para cerâmicas sinterizadas à 1550^o C por 2 horas.

Um estudo realizado por (MONÇÃO *et al.*, 2023) apresentou resultados de dureza Vickers para cerâmicas de zircônia com os mesmos teores de ítria utilizados neste trabalho (3, 4 e 5 %) e nas mesmas condições de sinterização 1550 °C por 2 horas; porém as amostras estudadas não passaram pelo processo de degradação hidrotérmica; contudo os resultados apresentados indicaram a mesma tendência de crescimento da dureza obtidos neste trabalho, ou seja, 3%Y < 4%Y < 5%Y. A Figura 4.13 apresenta os resultado da dureza Vickers para as três composições estudadas.

4.2.3 Tenacidade à Fratura.

O método da indentação Vickers, reconhecido por sua simplicidade, foi empregado para avaliar a tenacidade à fratura dos diversos compósitos. Este método consiste em utilizar o indentador Vickers, que gera trincas nas bordas da impressão deixada. Mediante a análise das dimensões dessas trincas, é possível determinar a tenacidade à fratura do material, aplicando-se fórmulas específicas. Inicialmente, é essencial identificar o tipo de trinca, que pode ser classificado como Half-Penny ou Palmqvist (NASCIMENTO, 2021).

Logo após o ensaio de microdureza por indentação Vickers, foi realizada uma análise por microscopia confocal a laser. As medidas das dimensões das trincas geradas na microdureza foram obtidas com auxílio do software IMAGE J. Na Figura 4.14 é possível observar as trincas que aparecem no vértice da indentação. Para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura foram considerados o tipo de trinca gerada nas amostras. A tabela 4.9 apresenta os resultados da razão c/a , utilizada para definir o tipo de trinca e os valores de K_{IC} .

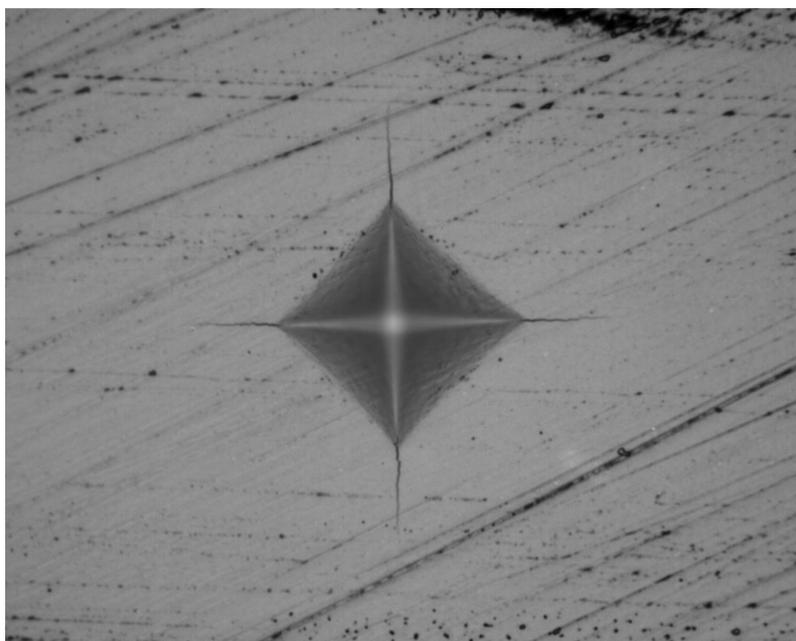


Figura 4.14. Trinca em cada vértice das indentações piramidais após o ensaio Vickers.

Tabela 4.9. Tenacidade à fratura (K_{IC}) para as três composições estudadas.

Amostra	c/a	Tipo de trinca	K_{IC} (MPa. $m^{1/2}$)	Desvio Padrão
3Y-TZP	1,40	Palmqvist	7,34	0,42
4Y-PSZ	1,89	Palmqvist	4,58	0,19
5Y-PSZ	2,13	Palmqvist	3,78	0,17

A Figura 4.15 mostra o gráfico com um valor de K_{IC} maior para a amostra com 3% Y_2O_3 enquanto que, à medida que teor de Y_2O_3 vai aumentando a tenacidade vai reduzindo seu valor sendo 4% $Y_2O_3 > 5\%Y_2O_3$. Este resultado se deve aos mecanismos de tenacificação induzidos por tensão gerada por transformação de fase martensítica, em que atuam microtrincamentos e tensões superficiais compressivas agindo no sentido de fechamento das trincas. Este fenômeno acaba dificultando o crescimento e propagação das trincas. Quando a ponta da trinca encontra um grão de zircônia tetragonal e promove sua transformação para monoclinica, a expansão volumétrica de 3 a 5% gera uma tensão de compressão local que retarda o crescimento da trinca. Além disso, essa expansão volumétrica forma microtrincas ao redor dos grãos no material dissipando a energia da trinca inicial (GREGORI *et al.*, 1999a). Com o aumento do teor de itria, prevalecem as fases cúbicas reduzindo a ocorrência destes mecanismos de tenacificação.

A predominância da fase tetragonal na formulação 3Y-TZP que apresentou cerca de 81,3%, enquanto que formulações 4Y-PSZ e 5Y-PSZ exibiram 47,2% e 20,7% desta fase, respectivamente, que é reconhecida por sua tenacidade à fratura superior em comparação com as fases monoclinica e cúbica (PICONI; MACCAURO, 1999), também justifica a tendência apresentada para o resultados de tenacidade à fratura das formulações estudadas.

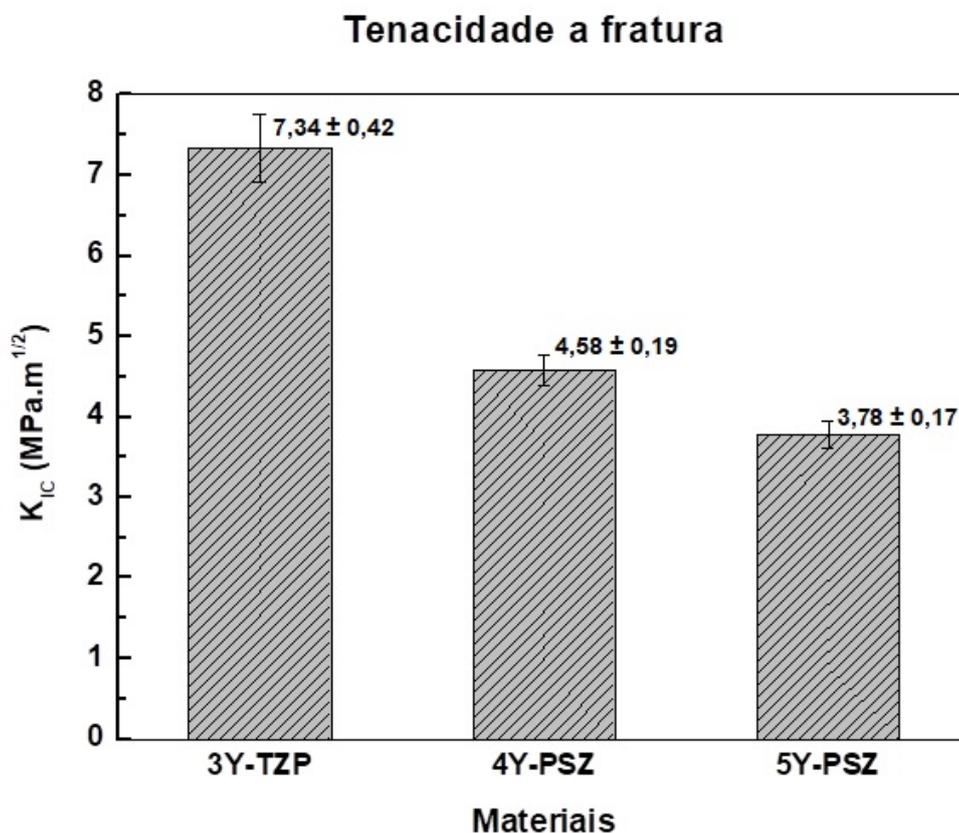


Figura 4.15. Gráfico da tenacidade à fratura (K_{IC}) para as três composições.

Observando-se os resultados de tenacidade à fratura das diferentes composições cerâmicas investigadas, verificou-se que a composição com 3%Y₂O₃ apresentou valores médios de $K_{IC} = 7,34 \pm 0,42 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Já as composições com 4%Y₂O₃ e 5%Y₂O₃ apresentaram valores de $K_{IC} = 4,58 \pm 0,19 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $K_{IC} = 3,78 \pm 0,17 \text{ MPa.m}^{1/2}$ respectivamente, esses valores são compatíveis com dados relatados na literatura (MONÇÃO *et al.*, 2023).

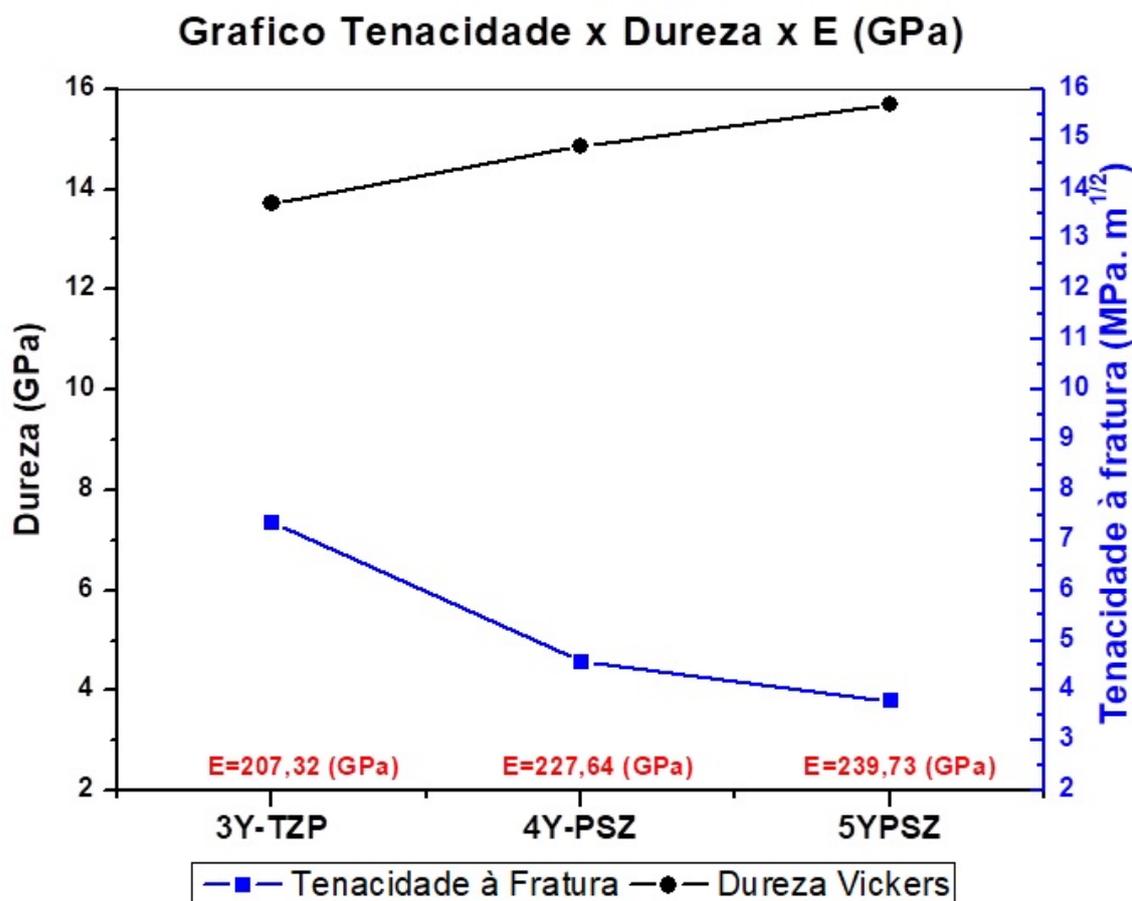


Figura 4.16. Gráfico da tenacidade à fratura (K_{IC}) x Dureza Vickers x E (GPa) para as três composições.

Através do gráfico da Figura 4.16, tenacidade x dureza x E (GPa) é possível observar uma relação inversa entre a dureza vickers e a tenacidade a fratura à medida que aumenta o teor de ítria nas composições, também é possível observar uma relação direta entre a dureza e o módulo de elasticidade, bem como uma relação inversa do módulo de elasticidade com a tenacidade à fratura. Os mecanismos de tenacificação (transformação $t \rightarrow m$ e microtrincamento induzido por tensão) tem enorme importância nas recentes pesquisas para explicar a tenacidade de cerâmicas Y-TZP.

4.2.4 Ensaio de Flexão em 4 pontos

A Tabela 4.10 apresenta os valores de resistência à flexão em 4 pontos das três composições avaliadas no presente trabalho.

Tabela 4.10. Resultado de resistência à flexão em 4 pontos.

Amostras	σ_{\max} (MPa)
3% Y_4O_3	$512,76 \pm 37,42$
4% Y_4O_3	$357,81 \pm 34,18$
5% Y_4O_3	$235,97 \pm 23,94$

É possível verificar uma tendência de redução nos valores de resistência à flexão, à medida em que se aumenta o teor de ítria nas composições. Esses valores, quando comparados com os encontrados na literatura para resistência à flexão em 3 pontos, são inferiores ou mais conservadores, visto que, o teste expõe apenas uma pequena porção do corpo de prova à tensão máxima, resultando em valores de resistência à flexão superiores, quando comparado ao teste de flexão em quatro pontos. No entanto, a flexão em quatro pontos é preferida e recomendada para a maioria das caracterizações. (C1161-18, 2018) e (MORRELL, 1997). O ensaio de flexão em quatro pontos busca grandes falhas ocasionais nos materiais cerâmicos, pois uma porção maior do corpo de prova ensaiado é colocado sob uma tensão mais uniforme e uma região constante de momento fletor é obtido, entre os dois pontos de carregamentos internos. Na superfície convexa da viga, na qual as tensões de flexão assumem valores máximos, o material está em estado uniaxial de tensões, de modo que a falha é causada pela ação de apenas uma tensão principal. Testes de flexão de três pontos apresentam valores de resistência com cerca de 30 a 40% superiores em comparação aos testes de flexão de quatro pontos; no entanto os resultados dos dois testes não podem ser comparados sem uma análise estatística detalhada (C1161-18, 2018), (MORRELL, 1997), (BERENBAUM; BRODIE, 1959) e (FISCHER *et al.*, 2008).

A Figura 4.17 apresenta o gráfico com resultados de resistência à flexão em 4 pontos das três composições avaliadas no trabalho. É possível verificar a tendência de diminuição nos valores de resistência a flexão à medida em que se aumenta o teor de ítria nas composições, essa menor resistência está associada à maior formação da fase cúbica, de menor resistência, com o aumento do teor de ítria. Um outro fator que pode ter sido determinante na redução dos valores de resistência à flexão é a degradação hidrotérmica, que alterou a rugosidade superficial

das amostras para todas composições estudadas; isso modificou o estado de tensão superficial das amostras e, por consequência, afetou de forma significativa os resultados de resistência à flexão das composições estudadas.

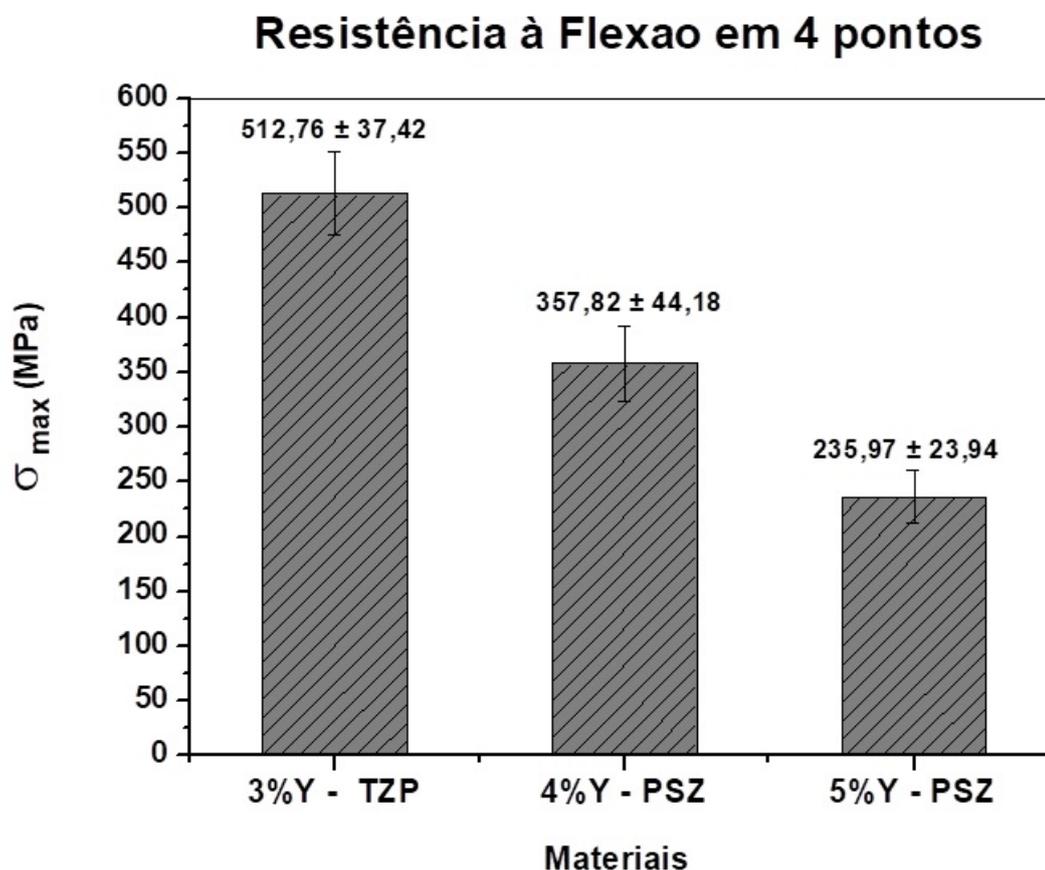


Figura 4.17. Resultado de resistência à flexão em 4 pontos.

4.2.5 Fadiga por Flexão em 4 pontos.

O fenômeno de fadiga está ligado à aplicação da tensão cíclica por um período de tempo, que resulta na iniciação e propagação de uma trinca até a fratura. Materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos, quando submetidos à tensões repetitivas podem sofrer ruptura em níveis de tensão inferiores aos seus limites de resistência estática (DOWLING, 2013). Para se obter experimentalmente uma estimativa dos limites de resistência à fadiga, foi utilizado o método da escada modificado. Foram selecionadas três composições para executar os ensaios de fadiga. As amostras ensaiadas foram submetidas à degradação hidrotérmica, por 10 horas acumuladas. A Tabela 4.11 resume os valores do limite de resistência à fadiga dos materiais, e os gráficos da Figura 4.18 mostram os pontos experimentais obtidos para as três composições.

Tabela 4.11. Valores médios do limite de resistência a fadiga dos materiais estudados.

Amostras	σ_{\max} (MPa)	Intervalo de Confiança
ZrO ₂ - 3%Y ₂ O ₃	414,85 ± 38,47	90%
ZrO ₂ - 4%Y ₂ O ₃	315,06 ± 26,45	90%
ZrO ₂ - 5%Y ₂ O ₃	228,37 ± 14,45	90%

A falha por fadiga nos materiais cerâmicos é uma propriedade extrínseca do material, depende de fatores como método de fabricação, condições ambientais e do ensaio mecânico. Defeitos superficiais pré-existentes e a extrema sensibilidade a picos de tensão atuam na natureza do dano por fadiga no volume ensaiado. É conhecido que o comportamento em fadiga de cerâmicos é afetado por defeitos distribuídos que podem se propagar na forma de trincas mesmo em baixos níveis de tensão (LIU; CHEN, 1991), (CHEVALIER *et al.*, 2009), (RITCHIE, 1999) e (WONGKAMHAENG *et al.*, 2019).

Os resultados obtidos para resistência à fadiga em materiais frágeis como a cerâmica exibem uma grande dispersão. Portanto, foi necessário um tratamento estatístico específico para garantir a confiabilidade dos mesmos. O método utilizado para os cálculos corrige os valores obtidos para fornecer um certo nível de confiança para que o limite de resistência à fadiga possa estar acima do valor apresentado. Neste presente trabalho, o nível de confiança estipulado foi de 90%.

Pode ser observado na tabela 4.11 que da composição ZrO₂- 3%Y₂O₃ para a composição ZrO₂- 4%Y₂O₃ houve um decréscimo do limite de resistência à fadiga de aproximadamente 24%. A tensão mais baixa de falha do CP ZrO₂- 3%Y₂O₃ foi de 397,95 MPa, enquanto que a tensão mais alta da ZrO₂- 4%Y₂O₃ foi de 363,85 MPa, mostrando que não houve nenhum cruzamento de valores entre as duas composições, evidenciando a resposta mecânica à fadiga superior da cerâmica de ZrO₂- 3%Y₂O₃. Já da composição ZrO₂- 4%Y₂O₃ para a composição ZrO₂- 5%Y₂O₃ houve um decréscimo do limite de resistência à fadiga de aproximadamente 27,5%. A tensão mais baixa de falha do CP ZrO₂- 4%Y₂O₃ foi de 312,91 MPa, enquanto que a tensão mais alta da ZrO₂- 5%Y₂O₃ foi de 243,99 MPa, mostrando, novamente, que não houve nenhum cruzamento de valores entre as duas composições, evidenciando a resposta mecânica à fadiga superior da cerâmica de ZrO₂- 4%Y₂O₃. Finalmente, fazendo-se um comparativo entre composições de 3%Y₂O₃ com 5%Y₂O₃, observou-se uma diferença de aproximadamente 45% no limite de resistência à fadiga, ou seja, o limite de resistência à fadiga da composição de 3%Y₂O₃

é quase o dobro da composição de 5%Y₂O₃.

Considerando que a formulação 3Y-TZP apresentou aproximadamente 80% de fase tetragonal, enquanto que as formulações 4Y-PSZ e 5Y-PSZ exibiram aproximadamente 50% e 20%, respectivamente, da fase tetragonal, pode-se inferir que a predominância dessa fase, reconhecida por sua maior tenacidade à fratura em comparação com as fases monoclinica e cúbica (PICONI; MACCAURO, 1999), exerceu uma influência preponderante nos resultados de resistência à fadiga, os quais seguiram a tendência de maior presença da fase tetragonal nas amostras estudadas. Além disso, a formulação 5Y-PSZ foi a única a apresentar cerca de 20% de fase cúbica, cuja resistência mecânica inferior justifica o menor desempenho de resistência à fadiga observado nessa composição. Transformações tetragonal-monoclinica nos pontos triplos de contornos de grão durante os carregamentos cíclicos produzem uma zona elástica restrita (blindagem). Infere-se que este fenômeno reduz o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, desacelerando sua propagação nos materiais com menor teor de itria e maior percentual de fase tetragonal, produzindo maior resistência a fadiga.

De forma geral o limite de resistência a fadiga sofreu um decréscimo à medida que o teor de Y₂O₃ aumentou. Ficou evidente que o limite de resistência à fadiga de 3%Y₂O₃ > 4%Y₂O₃ > 5%Y₂O₃, uma vez que, não houve nenhum cruzamento de valores entre as composições, como pode ser observado na Figura 4.19. Já a Figura 4.20 apresenta um comparativo entre os resultados dos ensaios estáticos (flexão em 4 pontos) e os ensaios dinâmicos de fadiga para cada uma das composições estudadas.

A partir do gráfico da Figura 4.20, observa-se que tanto a resistência à flexão estática quanto o limite de resistência à fadiga seguem uma tendência decrescente à medida que o teor de ítria aumenta. Esse comportamento ocorre porque essas propriedades são fortemente influenciadas pela microestrutura do material. A blindagem da superfície de tração é mais eficaz em zircônias com maior fração de fase tetragonal em comparação com as fases cúbica e pseudo-cúbica t". Quando os grãos tetragonais são muito espaçados, a propagação de trincas ocorre preferencialmente através dos grãos cúbicos, facilitando sua abertura e crescimento até atingir um tamanho crítico, levando à fratura. Dessa forma, o aumento do teor de ítria favorece a formação de fases cúbicas, reduzindo a ocorrência dos mecanismos de tenacificação.

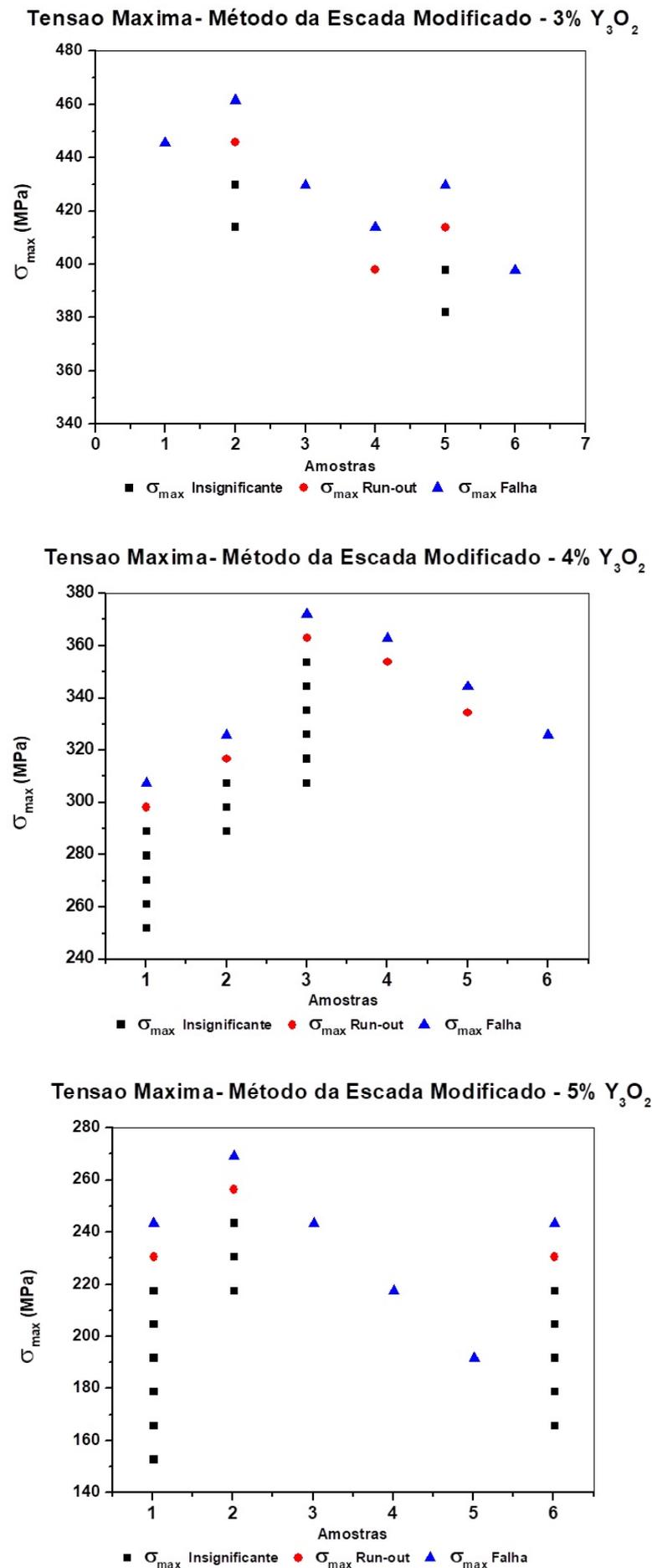


Figura 4.18. Pontos experimentais de tensão máxima obtidos com o método da escada modificado para as três composições: (a) ZrO_2 - 3% Y_2O_3 , (b) ZrO_2 - 4% Y_2O_3 e (c) ZrO_2 - 5% Y_2O_3 . Testadas com razão de carga $R = 0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como *run-out*.

Comparação da σ_{\max} de falha por fadiga para cada amostra estudada.

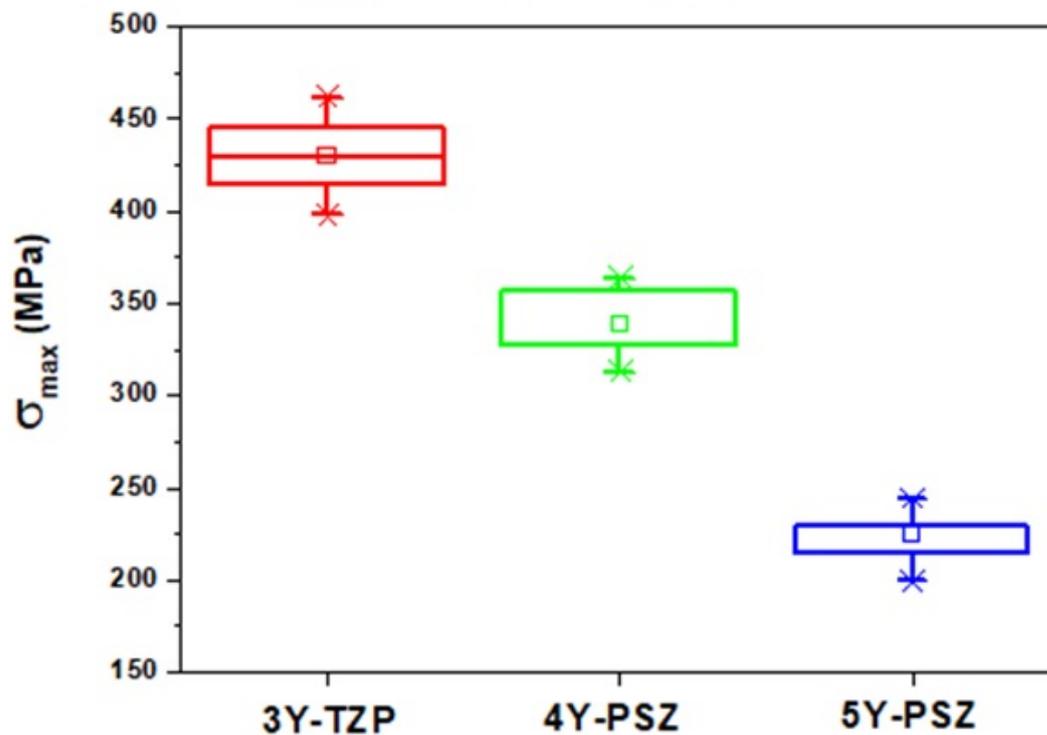


Figura 4.19. Comparativo das tensões máximas de falha por fadiga para uma razão de carga $R=0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como *run-out*.

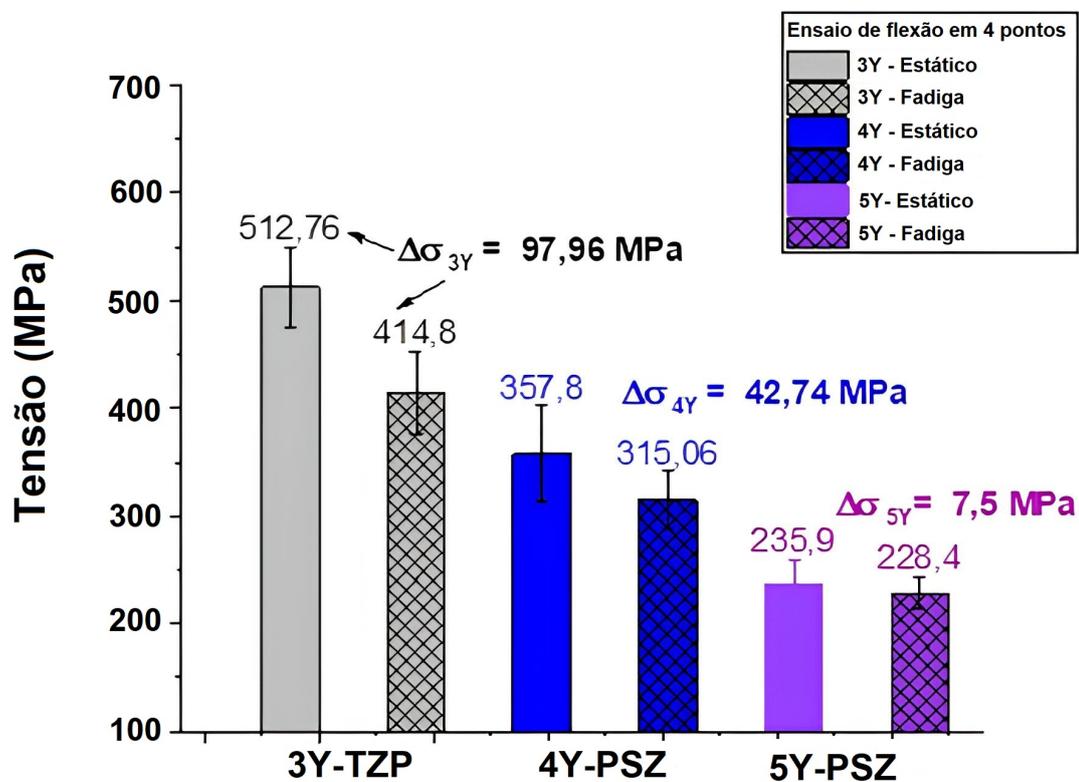


Figura 4.20. Comparativo entre os ensaios de flexão em 4 pontos estáticos e de fadiga para uma razão de carga $R=0,2$, frequência de 15 Hz e 2×10^6 ciclos definido como *run-out*.

4.2.6 Análise de Falha.

As superfícies de fratura das amostras testadas sob fadiga foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura para determinar a origem da falha e aspectos microestruturais. A Figura 4.21 apresenta imagens obtidas nas superfícies de fratura das amostras estudadas em ampliações menores para que a origem e a propagação da falha possam ser observadas.

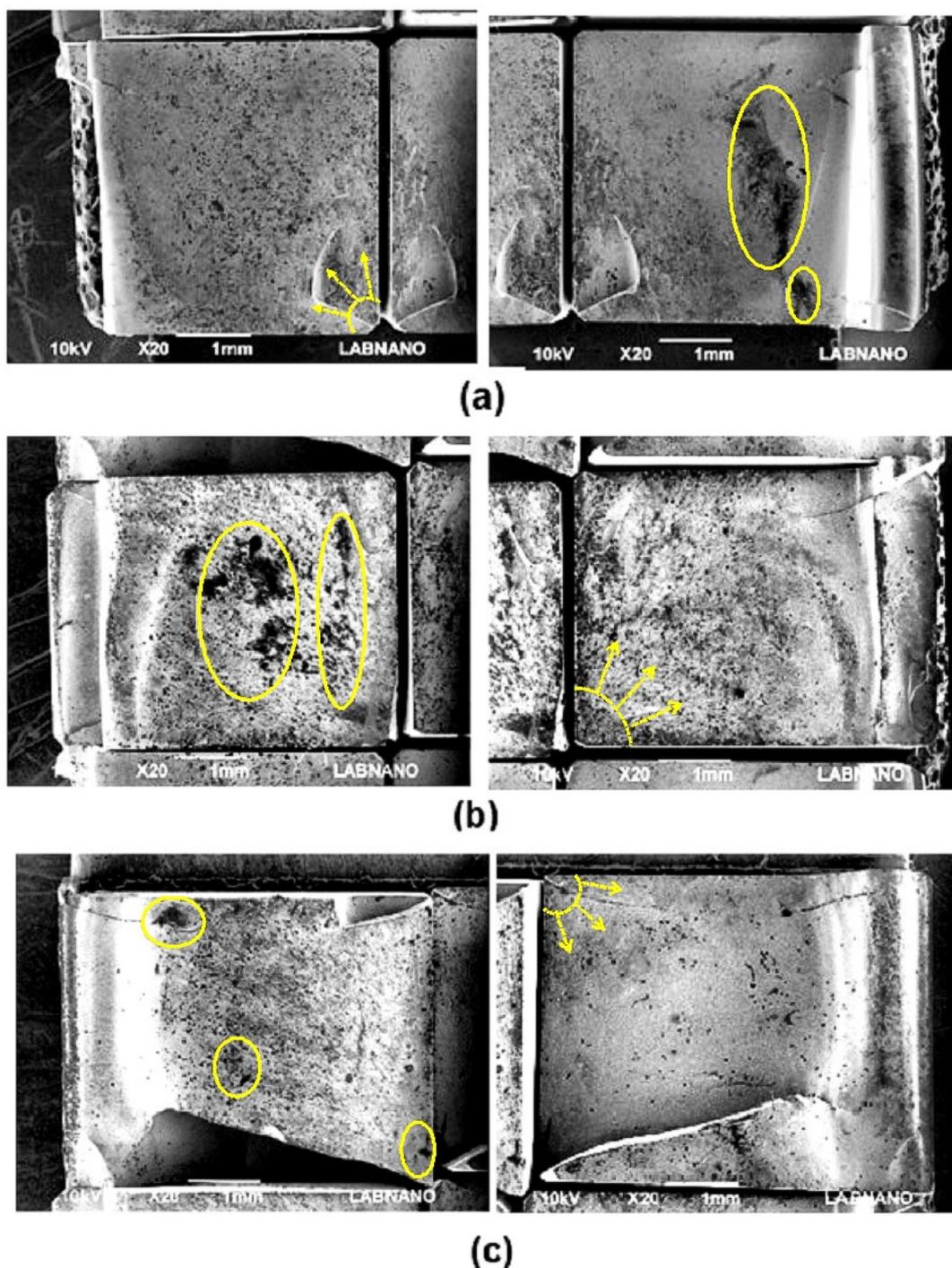


Figura 4.21. Superfícies de fratura de cerâmicas de ZrO_2 com diferentes teores de Y_2O_3 após ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos: a) 3Y-TZP; b) 4Y-PSZ, c) 5Y-PSZ.

As fractografias da Figura 4.21 mostram que a forma de fratura das amostras de zircônia estabilizada não foi significativamente afetada pela variação no teor de ítria. Em todos os corpos de prova submetidos à fadiga, a trinca se iniciou em microdefeitos nas superfícies dos corpos de prova que estavam próximos da extremidade do mesmo, como mostra a Figura 4.21, com setas indicando as regiões de início e propagação das trincas. Os pontos escuros nas imagens correspondem às regiões de arrancamento de grãos (*grain pullout*). As amostras com 5 % de Y_2O_3 pareceram apresentar uma quantidade menor arrancamentos de grãos bem menos distribuídos que nas amostras com menores teores de 3% e 4% de Y_2O_3 , onde os arrancamento foram maiores e mais distribuídos na superfície de fratura das amostras.

Na prática, a falha em cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria geralmente envolve uma combinação de mecanismos intergranulares e transgranulares. A predominância de um ou outro mecanismo depende das condições de processamento, microestrutura do material e condições de carregamento. As composições de 3% e 4% de Y_2O_3 indicam que o mecanismo de falha predominante foi intergranular devido à presença de porosidade e dos arrancamento de grãos (indicado pelos círculos). Já a composição com 5% de Y_2O_3 apresentou um equilíbrio entre os mecanismos intergranulares e transgranulares, uma vez que, a mesma apresentou uma menor quantidade de porosidade e arrancamentos de grãos, exibindo áreas mais lisas e planas na superfície de fratura indicando regiões de falha transgranular.

CAPÍTULO 5

CONCLUSÕES

Os resultados de densidade relativa indicaram que houve eficácia no processamento das matérias primas e nos parâmetros de sinterização que contribuíram para alcançar densificações elevadas nas amostras das três composições analisadas.

As imagens obtidas por MEV exibiram uma microestrutura complexa e refinada das cerâmicas estudadas. Foi possível identificar uma microestrutura para as amostras do grupo 3Y-TZP e 4Y-PSZ mais refinada e com ausência de porosidade aberta. Também pode-se observar uma regiões compostas de uma matriz com grãos submicrométricos equiaxiais de zircônia (fase mais clara). Já a micrografia do grupo 5Y-PSZ apresentou uma estrutura mais grosseira em relação às amostras do grupo 3Y-TZP e 4Y-PSZ; também foi possível observar alguns pontos de porosidade aberta.

As amostras pertencentes aos grupos 3Y-TZP e 4Y-PSZ apresentaram uma distribuição de tamanho de grão heterogênea, caracterizada por uma matriz de grãos de ZrO_2 inferiores a 1 μm , incluindo a presença esporádica de grãos no intervalo de 1 a 2 μm , sendo essa característica mais acentuada no 4Y-PSZ. Em contrapartida, o 5Y-PSZ apresentou uma distribuição bimodal de tamanho de grãos também heterogênea, contudo, com grãos de dimensões maiores, oscilando entre 1 e 3 μm . Esse crescimento excessivo dos grãos introduz defeitos na microestrutura do material prejudicando as propriedades mecânicas.

O resultado da difratometria de raios X indica uma predominância da fase tetragonal na composição 3Y-TZP. Já na composição 4Y-PSZ há equilíbrio ente as tetragonal e pseudo-cúbica t'' . Na 5Y-PSZ há uma predominância da fase cubica e também pseudo-cúbica t'' . A presença da fase cúbica, caracterizada por sua menor resistência mecânica, pode impactar significativamente as propriedades mecânicas das formulações, especialmente quando sua proporção aumenta devido ao aumento no teor de ítria. Neste estudo, essa tendência foi observada na composição 5Y-PSZ, o que explica os resultados insatisfatórios obtidos para as propriedades mecânicas desta composição.

Os resultados dos ensaios mecânicos de resistência à flexão em 4 pontos mostrou que a resistência à flexão diminuiu com o aumento do teor de ítria. Essa menor resistência está associada à maior formação da fase cúbica, de menor resistência, que aparece com o aumento do teor de ítria.

A tenacidade à fratura das amostras pode ser vinculada aos mecanismos de tenacificação que são acionados por tensões oriundas da transformação de fase, com a atuação de microtrinçamentos e tensões compreensivas superficiais que favorecem o fechamento das trincas. Esse processo interfere no avanço e na disseminação das trincas. O encontro entre a ponta de uma trinca e um grão de zircônia tetragonal, que se transforma em monoclinica, causa um incremento de volume, resultando em uma tensão compressiva no local que inibe o progresso da trinca. Os resultados de tenacidade à fratura obtidos para as diferentes composições cerâmicas investigadas apresentaram como resultado de tenacidade à fratura valores nesta ordem $3\%Y_2O_3 > 4\%Y_2O_3 > 5\%Y_2O_3$, ou seja, a medida que aumentou o teor de ítria a tenacidade à fratura foi reduzindo, uma vez que, com o aumento do teor de ítria, prevalecem as fases cúbicas reduzindo a ocorrência dos mecanismos de tenacificação.

A fadiga por flexão em 4 pontos utilizando o método da escada modificado mostrou que o limite de resistência à fadiga sob tensão cíclica difere com variações no teor de ítria entre as composições. À medida que o teor de ítria aumentou a resistência à fadiga diminuiu. Por consequência as composições apresentaram o seguinte escalonamento: $3\%Y_2O_3 > 4\%Y_2O_3 > 5\%Y_2O_3$. Isto também se deve ao fato que a composição 3Y-TZP prevaleceu a fase tetragonal que dificulta a propagação de trincas, em quanto que o pior resultado foi a composição 5Y-PSZ que predominou a fase cúbica que favorece a propagação de trincas pelos grãos maiores. Já a composição 4Y-PSZ ficou em condição de equilíbrio entre a 3Y-TZP e a 5Y-PSZ.

Este estudo possibilitou, através do uso do método da escada modificado testar o limite de resistência à fadiga por flexão em quatro pontos com um conjunto limitado de espécimes e um regime de fadiga de alto ciclo (2×10^6 de ciclos), que o limite de resistência à fadiga das composições estudadas é consideravelmente afetada pela sua microestrutura, visto que a blindagem da superfície de tração é efetiva em zircônias com teores de fase tetragonal maiores que de fases cúbica e pseudo-cúbica t'' . Se os grãos tetragonais são muito espaçados, a trinca cresce entre eles pelos grãos cúbicos, abrem a trinca e propagam, até atingir tamanho crítico,

para que fraturem. Transformações tetragonal-monoclínica nos pontos triplos de contornos de grão durante os carregamentos cíclicos produzem uma zona elástica restrita (blindagem). Infere-se que este fenômeno reduz o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca, desacelerando sua propagação nos materiais com menor teor de ítria e maior percentual de fase tetragonal, produzindo maior resistência a fadiga.

Avaliando-se a resistência cíclica à fadiga das formulações analisadas, os resultados obtidos foram de grande importância para análise do comportamento mecânico de cerâmicas estabilizadas com ítria. O estudo também demonstrou que a microestrutura afetou significativamente o limite de resistência à fadiga, fornecendo insights valiosos para o desenvolvimento de cerâmicas de zircônia estabilizadas com ítria com melhor desempenho.

5.1 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Analisar as composições com teores intermediários de ítria das investigadas nesse trabalho, com objetivo de alcançar um refinamento otimizado entre resistência mecânica e estética para esta cerâmica;
- Propor um estudo do dano acumulado durante os ensaios de fadiga cíclica, com objetivo de aprofundar os resultados de resistência mecânica sob essas condições;
- Realizar um estudo com aplicação do método estatístico de Weibull para determinado grupo de controle, utilizando técnicas complementares de espectroscopia Raman nas regiões de superfície de tração do CP e na superfície de fratura para identificar grau de transformação martensítica com mais precisão;
- Utilizar simulações numéricas (FEM) para confrontar os resultados experimentais, afim de melhorar a análise dos resultados obtidos, bem como, tentar de alguma forma representar o processo mastigatório produzindo resultados cíclicos, ampliando a investigação da vida útil clínica do material aplicado nas próteses dentárias.

REFERÊNCIAS

- ALLEMANN, J.; MICHEL, B.; MÄRKI, H.-B.; GAUCKLER, L.; MOSER, E. Grain growth of differently doped zirconia. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 15, n. 10, p. 951–958, 1995. Cited in page 84.
- ALVES, M.; SANTOS, C. D.; ELIAS, C.; AMARANTE, J.; RIBEIRO, S. Journal of biomedical materials research part b: Applied biomaterials. v. 111, n. 1, p. 103, 2023. Cited 2 times in pages 5 and 16.
- AMARANTE, J. E. V. *et al.* Roughness and its effects on flexural strength of dental yttria-stabilized zirconia ceramics. *Materials Science and Engineering: A*, v. 739, p. 149–157, 2019. Cited in page 11.
- ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na odontologia restauradora. *Revista Brasileira de Odontologia*, v. 68, n. 1, p. 49, 2011. Cited 3 times in pages 18, 19, and 21.
- ARAÚJO, L. C. Adaptação de modelos de plano crítico para projeto contra fadiga multiaxial de material internamente defeituoso e na presença de micro-defeitos artificiais. 2020. Cited 5 times in pages 46, 47, 48, 49, and 50.
- ARCILA, L.; RAMOS, N.; CAMPOS, T.; DAPIEVE, K.; VALANDRO, L.; MELO, R.; BOTTINO, M. Dental materials. v. 38, p. e8, 2022. Cited 2 times in pages 5 and 16.
- ASSIS, J. M. K. D. *Estudo comparativo de compósitos alumina-zircônia tetragonal e de cerâmicas alumina aditivada com nióbio para aplicações estruturais*. 116 p. Dissertação (Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) — Instituto Nacional De Pesquisas Espaciais, São José Dos Campos, 2008. Cited in page 19.
- ASTM C1259. *ASTM C1259-21: Método de Teste Padrão para Módulo de Young Dinâmico, Módulo de Cisalhamento e Razão de Poisson para Cerâmicas Avançadas por Excitação de Impulso de Vibração*. West Conshohocken, PA: [s.n.], 2021. Cited in page 69.
- ASTM C1327-15. Standard, *C1327-15: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics*. Estados Unidos: [s.n.], 2016. Cited in page 70.
- AZEVEDO, H. V. B. D. *Metalurgia do pó aplicada na fabricação de ferramentas de corte: efeito da adição de Wc e Co na sinterização e propriedades mecânicas da alumina*. Natal: Edufrn, 2018. Cited 3 times in pages iv, 28, and 29.
- BACCHI, A.; CESAR, P. Dental clinics. v. 66, n. 4, p. 591, 2022. Cited in page 4.
- BARAN, G.; BOBERICK, K.; MCCOOL, J. Fatigue of restorative materials. *Critical Reviews in Oral Biology & Medicine*, International and American Associations for Dental Research, v. 12, n. 4, p. 350–360, 2001. Cited in page 50.

- BASU, B.; VLEUGELS, J.; BIEST, O. Van der. Transformation behaviour of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution. *Materials Science and Engineering A*, v. 366, n. 2, p. 338–347, 2004. Cited in page 84.
- BENTO, T. d. S. *Avaliação da sinterização de SiC via fase líquida com aditivos de Al₂O₃-Dy₂O₃ e Al₂O₃-Yb₂O₃ e Implantação do método SEVNB para medida da tenacidade à fratura*. Tese (Doutorado) — Escola de Lorena da Universidade de São Paulo, 2013. Acesso através de <https://doi.org/10.1016/j.sna.2009.12.026>. Cited in page 52.
- BERENBAUM, R.; BRODIE, I. Measurement of the tensile strength of brittle materials. *J. appl. Phys.*, v. 10, p. 281–287, 1959. Cited in page 95.
- BERTZ, U.; STURM, A.; LÖFFLER, J.; AL. et. Microstructural development during final – stage sintering of nanostructured zirconia based ceramics. *Materials Science and Engineering A*, v. 38, n. 281, p. 68–74, 2000. Cited in page 32.
- BICALHO, L. d. A. *Cerâmicas dentárias à base de ZrO₂, aditivadas com biovidro: processamento, caracterização estrutural e mecânica*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2009. Cited 5 times in pages v, 35, 38, 39, and 50.
- BIRRER, N. M. R. *Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico*. Tese (Tese de Doutorado) — Universidad Nacional de La Plata, La Plata, 2009. Cited 3 times in pages iv, 18, and 19.
- BISPO, L. B. Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. *Revista brasileira de odontologia*, v. 72, n. 1/2, p. 24, 2016. Cited 2 times in pages 1 and 12.
- BONAZZI, L. H. C. *Comportamento em fadiga da liga Al-Li AA 2050*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2017. Cited in page 33.
- BORCHERS, L. et al. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta biomaterialia*, v. 6, n. 12, p. 4547–4552, 2010. Cited in page 58.
- BRAAM, J.; ZWAAG, S. van der. A statistical evaluation of the staircase and arcsinp p methods for determining the fatigue limit. *J. Testing Eval.*, v. 26, p. 125–131, 1998. Cited in page 45.
- BRANCO, C. M.; FERNANDES, A. A.; CASTRO, P. M. S. T. *Fadiga de estruturas soldadas*. [S.l.]: Fundação Calouste Gulbenkian, 1986. Cited in page 34.
- BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. *Cerâmicas a base de zircônia*. 1988. 24-27 p. Informativo INT. Cited in page 17.
- C1161-18, A. *Standard test method for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature*. [S.l.]: ASTM International West Conshohocken, PA, 2018. Cited 2 times in pages 72 and 95.
- CALLISTER, W. *Ciência E Engenharia de Materiais: Uma Introdução*. [S.l.]: Grupo Gen-LTC, 2000. Cited 4 times in pages v, 33, 39, and 43.
- CALLISTER, W. D. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. 2. ed. New York: John Wiley Sons, 1991. Cited in page 51.

- CAMPOS, H. G. Propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria. 2016. Cited in page 54.
- CAMPOS, H. G. *Propriedades mecânicas de compósitos à base de alumina e zircônia com adição de céria*. 78 p. Dissertação (Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e de Materiais) — Universidade Federal Do Rio Grande Do Sul, Porto Alegre, 2016. Cited 3 times in pages iv, 19, and 20.
- CHEVALIER, J. *Biomaterials*. v. 27, n. 4, p. 535, 2006. Cited in page 4.
- 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. Cited in page 58.
- CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; VIRKAR, A. V.; CLARKE, D. R. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. *Journal of the american ceramic society*, Wiley Online Library, v. 92, n. 9, p. 1901–1920, 2009. Cited in page 97.
- CIMAC Ci Des M A C. *Iacs Ur M53, appendix iv. Guidance for evaluation of fatigue tests*. 2009. Appendix iv p. Disponível em CIMAC (Conseil International des Machines à Combustion). Cited 5 times in pages v, 46, 47, 48, and 49.
- COUTINHO, M. M. *Influência da Adição de Zircônia Tetragonal Estabilizada com Céria na Resistência à Fadiga por Flexão em 4 pontos de Compósitos Al₂O₃ – Ce-TZP*. Tese (Tese de Doutorado em Engenharia Mecânica) — Universidade de Brasília, Departamento de Engenharia Mecânica, Brasília, DF, jun. 2022. Cited in page 46.
- CUTLER, R.; MAYHEW, R.; PRETTYMAN, K.; VIRKAR, A. High-toughness ce-tzp/al₂o₃ ceramics with improved hardness and strength. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, p. 179–186, 1991. Cited in page 62.
- CUTLER, R.; REYNOLDS, J.; JONES, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 75, n. 8, p. 2173–2183, 1992. Cited in page 32.
- DENRY, I.; KELLY, J. *Dental materials*. v. 24, n. 3, p. 299, 2008. Cited 2 times in pages 4 and 26.
- DEVILLE, S.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. *Biomaterials*, Elsevier, v. 27, n. 10, p. 2186–2192, 2006. Cited in page 3.
- DIXON, W. J.; MOOD, A. M. A method for obtaining and analyzing sensitivity data. *Journal of the American Statistical Association*, Taylor & Francis, v. 43, n. 241, p. 109–126, 1948. Cited in page 44.
- DOWLING, N. E. *Mechanical Behavior of Materials*. 4. ed. England: Pearson Education Limited, 2013. Cited 5 times in pages v, 33, 41, 43, and 96.
- EVANS, A.; FABER, K. Crack-growth resistance of microcracking brittle materials. *Journal of the American ceramic society*, Wiley Online Library, v. 67, n. 4, p. 255–260, 1984. Cited in page 20.

- EVANS, A.; HEUER, A. Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack-tip stress fields. *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 63, n. 5-6, p. 241–248, 1980. Cited in page 20.
- FADEL, A. A. Avaliação do efeito de tracionamento em elevados níveis de eds sobre a resistência em fadiga do condutor ibis (caa 397, 5 mcm). 2010. Cited 7 times in pages v, 34, 35, 36, 37, 38, and 41.
- FADEL, A. A.; ROSA, D.; MURÇA, L.; FERREIRA, J.; ARAÚJO, J. Effect of high mean tensile stress on the fretting fatigue life of an ibis steel reinforced aluminium conductor. *International Journal of Fatigue*, Elsevier, v. 42, p. 24–34, 2012. Cited in page 41.
- FARID, S. B. *Bioceramics: for materials science and engineering*. [S.l.]: Woodhead Publishing, 2018. Cited in page 24.
- FENG, Y.; ZHANG, T. Determination of fracture toughness of brittle materials by indentation. *Acta Mechanica Solida Sinica*, Springer Science and Business Media LLC, v. 28, n. 3, p. 221–234, 2015. Disponível em: <[http://dx.doi.org/10.1016/S0894-9166\(15\)30010-0](http://dx.doi.org/10.1016/S0894-9166(15)30010-0)>. Cited in page 56.
- FINCK, N.; FREITAS, M.; OLIVEIRA, M. de; BELLOTTI, M. G.; MARQUES, V.; NOBRE, C. de A. Revista eletrônica acervo saúde. v. 12, n. 11, p. e4637, 2020. Cited 2 times in pages 5 and 16.
- FISCHER, J.; STAWARCZYK, B.; HÄMMERLE, C. H. F. Flexural strength of veneering ceramics zirconia. *Journal of Dentistry*, v. 36, n. 5, p. 316–321, 2008. Disponível em: <<https://doi.org/10.1016/j.jdent.2008.01.017>>. Cited in page 95.
- FRAGA, S. *et al. Comportamento à fadiga de materiais cerâmicos*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal de Santa Maria, 2016. Cited 4 times in pages 2, 9, 50, and 51.
- GARCIA, A.; SPIM, J.; SANTOS, C. d. *Ensaaios dos Materiais*. Local de Publicação: Nome da Editora, 2012. Cited 3 times in pages v, 37, and 38.
- GARVIE, R. Critical size effects in alumina-zirconia alloys. *Advances in Ceramics*, v. 24, p. 55–69, 1986. Cited in page 41.
- GERMAN, R. M. *et al. Powder injection molding*. Metal Powder Industries Federation Princeton, NJ, 1990. Cited in page 31.
- GOMES, U. U. *Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações*. Natal: Editora Universitária - UFRN, 1993. Cited in page 30.
- GONZAGA, C. C. *Crescimento de trinca subcrítico em cerâmicas odontológicas: efeito do material (microestrutura) e do método de ensaio*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2007. Cited in page 6.
- GRAAF, M. V. D.; TERMAAT, J.; BURGGRAAF, A. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive zro₂-y₂o₃ ceramics. *Journal of Materials Science*, v. 20, n. 4, p. 1407–1418, 1985. Cited in page 31.

- GREGORI, G.; BURGER, W.; SERGO, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation. *Materials Science and Engineering: A*, v. 271, p. 401–406, 1999. Cited in page 93.
- GREGORI, G.; BURGER, W.; SERGO, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stresses in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation. *Materials Science and Engineering: A*, Elsevier, v. 271, n. 1-2, p. 401–406, 1999. Cited in page 66.
- GRIFFITH, A. A. Vi. the phenomena of rupture and flow in solids. *Philosophical transactions of the royal society of london. Series A, containing papers of a mathematical or physical character*, The royal society London, v. 221, n. 582-593, p. 163–198, 1921. Cited in page 52.
- GUO, D. D.; HOU, X. Q.; LIU, S. Q. Thermal fatigue of ceramics: Theory, life predication and characterization methods. *Key Engineering Materials*, Trans Tech Publ, v. 544, p. 455–459, 2013. Cited in page 2.
- HABIBE, C. Avaliação de propriedades de uma cerâmica dentária nacional à base de zircônia estabilizada com ítria ($\text{zro}_2\text{-y}_2\text{o}_3$). *Volta Redonda-RJ, UniFOA, Defendida em*, v. 24, n. 09, 2011. Cited 2 times in pages 7 and 23.
- HATHAWAY, R. B.; LEE, Y.-L.; PAN, J.; BARKEY, M. E. *Fatigue Testing and Analysis*. [S.l.]: London: Elsevier Butterworth-Heinemann, 2005. Cited 2 times in pages 44 and 45.
- HENCH, L. L. Bioceramics: from concept to clinic. *Journal of the american ceramic society*, Wiley Online Library, v. 74, n. 7, p. 1487–1510, 1991. Cited 2 times in pages 6 and 17.
- HENCH, L. L. *An introduction to bioceramics*. [S.l.]: World scientific, 1993. v. 1. Cited in page 6.
- HERNÁNDEZ, A. F. *Avaliação do comportamento microestrutural e em fadiga da liga Ti-35 Nb-7 Zr-5 Ta sinterizada e termicamente tratada*. Tese (Doutorado) — Universidade De Brasília, Brasília, 2012. Cited 3 times in pages 36, 40, and 45.
- IJIMA, T. *et al.* Influence of surface treatment of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal with hot isostatic pressing on cyclic fatigue strength. *Dental materials journal*, v. 32, n. 2, p. 274–280, 2013. Cited in page 10.
- INGEL, R. P.; LEWIS, D. Parâmetros de rede e densidade para zro_2 estabilizado com y_2o_3 . *Journal of the American Ceramic Society*, Wiley Online Library, v. 69, n. 4, p. 325–332, 1986. Cited in page 76.
- INTERNATIONAL, A. *Standard test method for measurement of fracture toughness*. [S.l.]: ASTM International, 2011. Cited in page 33.
- Júnior, N. S. *Avaliação das Propriedades Mecânicas e Resistência à Fadiga do Compósito de Zircônia Dopada com Ítria e Céria Reforçado com Plaquetas de Alumina*. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas) — Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 2023. 107p. Cited 6 times in pages vi, 62, 69, 70, 72, and 73.
- KARADIMAS, G.; SALONITIS, K. Literature review of fatigue life performance of ceramic materials. *Advances in Manufacturing Technology XXXV*, IOS Press, p. 127–134, 2022. Cited in page 2.

- KELLY, J. R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. *Dental materials*, Elsevier, v. 24, n. 3, p. 289–298, 2008. Cited 3 times in pages 18, 19, and 21.
- KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. *Introduction to Ceramics*. 2nd. ed. [S.l.]: John Wiley & Sons, Inc., 1976. Cited in page 31.
- KOSMAČ, T. *et al.* The strength and hydrothermal stability of y-tzp ceramics for dental applications. *International journal of applied ceramic technology*, v. 4, n. 2, p. 164–174, 2007. Cited in page 59.
- KREVE, S.; REIS, A. dos. Revista da faculdade de odontologia de porto alegre. v. 62, n. 1, p. 82, 2021. Cited 3 times in pages 4, 14, and 27.
- LANGE, F. F.; HIRLINGER, M. M. Hindrance of grain growth in al₂o₃ by zro₂ inclusion. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 67, p. 164–168, 1984. Cited in page 84.
- LEE, Y.; PAN, J.; HATHAWAY, R.; BARKEY, M. *Fatigue Testing and Analysis*. [S.l.]: Nome da Editora, 2005. Acesso através de <https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7719-6.X5000-3>. Cited in page 46.
- LI, Q.-L. *et al.* The influence of yttria content on the microstructure, phase stability and mechanical properties of dental zirconia. *Ceramics International*, v. 48, n. 4, p. 5361–5368, 2022. Cited in page 12.
- LIM, C. H.; VARDHAMAN, S.; REDDY, N.; ZHANG, Y. Composição, processamento e propriedades de biocerâmicas de zircônia bifásica: relação com resistência competitiva e propriedades ópticas. *Ceramics International*, Elsevier, v. 48, n. 12, p. 17095–17103, 2022. Cited in page 76.
- LIN, S.-K.; LEE, Y.-L.; LU, M.-W. Evaluation of the staircase and the accelerated test methods for fatigue limit distributions. *International journal of fatigue*, Elsevier, v. 23, n. 1, p. 75–83, 2001. Cited in page 45.
- LIU, S.-Y.; CHEN, I.-W. Fatigue of yttria-stabilized zirconia: I, fatigue damage, fracture origins, and lifetime prediction. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 74, n. 6, p. 1197–1205, 1991. Cited 2 times in pages 9 and 97.
- LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental materials*, Elsevier, v. 26, n. 8, p. 807–820, 2010. Cited in page 20.
- LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation-aging-of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dental materials*, v. 26, n. 8, p. 807–820, 2010. Cited in page 59.
- LYON, D.; CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. *Biomaterials*. v. 20, p. 95, 2011. Cited 2 times in pages 4 and 14.
- MACHADO, P. V. S. Fadiga em materiais naturalmente defeituosos: testes e modelagem. 2018. Cited 4 times in pages 47, 48, 49, and 50.

- MALINGE, A.; COUPÉ, A.; JOUANNIGOT, S.; PETITCORPS, Y. L.; PAILLER, R.; WEISBECKER, P. Pressureless sintered silicon carbide tailored with aluminium nitride sintering agent. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 32, n. 16, p. 4419–4426, 2012. Cited in page 52.
- MANHÃES, P. R. B. *Estudo da fadiga em Policarbonato com o uso da Termografia*. [S.l.]: PUC–Rio, 2016. Cited in page 44.
- MAO, L.; KAIZER, M.; ZHAO, M.; GUO, B.; SONG, Y.; ZHANG, Y. Journal of dental research. v. 97, n. 11, p. 1222, 2018. Cited 2 times in pages 4 and 16.
- MARCHI, J. Estudo de sinterização de cerâmicas à base de nitreto de silício utilizando-se como aditivos óxidos de cério e alumínio. 1999. Cited 3 times in pages 55, 56, and 71.
- MARTINS, L.; LORENZONI, F.; FARIAS, B.; LOPES, L.; BONFANTE, G.; RUBO, J. Comportamento biomecânico das cerâmicas odontológicas: revisão. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 56, p. 148–155, 2010. Cited 2 times in pages 1 and 79.
- MATSUI, K. *et al.* Mechanism of alumina-enhanced sintering of fine zirconia powder: influence of alumina concentration on the initial stage sintering. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 91, n. 6, p. 1888–1897, 2008. Cited in page 84.
- MILLER, K. Materials science perspective of metal fatigue resistance. *Materials science and technology*, Taylor & Francis, v. 9, n. 6, p. 453–462, 1993. Cited in page 33.
- MINEIRO, S. L. *Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia ítria total e parcial nonoestruturadas*. 140 p. Tese (Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Tecnologia Espacial/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores)) — Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais – INPE, São José dos Campos, 2007. Cited in page 19.
- MONÇÃO, A.; SANTOS, E. dos; GOMES, P.; AMARANTE, J.; FREITAS, B. de; SANTOS, C. Effect of Y2O3 content on the mechanical and optical properties of zirconia-based dental ceramics. *Cerâmica*, v. 67, n. CBC, p. inserir_faixa_de_pginas_aqui, 2023. Cited 4 times in pages 7, 25, 91, and 94.
- MORAES, M. *Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias*. 258p. Tese (Doutorado) — Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004. Cited 9 times in pages iv, v, 22, 30, 31, 55, 56, 77, and 90.
- MORRELL, R. *Flexural Strength Testing of Ceramics and Hardmetals*. [S.l.]: A National Measurement Good Practice Guide, 1997. v. 7. 1–74 p. Cited in page 95.
- NASCIMENTO, A. C. d. P. *Influência da adição de ZrO2 dopada com CeO2/Y2O3 e reforçada com plaquetas de alumina, nas propriedades mecânicas do compósito cerâmico alumina – zircônia*. Dissertação (Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas) — Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 2021. Publicação ENM.DM – 212A/2021, 128p. Cited 5 times in pages iv, vi, 23, 74, and 92.
- NAZARIO, R. *O que é fadiga mecânica?* 2019. <<http://rafaelnazariotfm.blogspot.com/2015/11/ensaio-de-fadiga.html>>. Acessado em 25 de maio de 2019. Cited 2 times in pages v and 35.
- NICHOLAS, T. *High cycle fatigue: a mechanics of materials perspective*. [S.l.]: Elsevier, 2006. Cited in page 42.

- NIIHARA, K. A fracture mechanics analysis of indentation-induced palmqvist crack in ceramics. *Journal of materials science letters*, v. 2, n. 5, p. 221–223, 1983. Cited in page 71.
- NISHIOKA, G.; PROCHNOW, C.; FIRMINO, A.; AMARAL, M.; BOTTINO, M. A.; VALANDRO, L. F. *et al.* Fatigue strength of several dental ceramics indicated for cad-cam monolithic restorations. *Brazilian oral research*, SciELO Brasil, v. 32, p. e53, 2018. Cited in page 3.
- NONO, M. d. C. de A. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema ceo₂-zro₂ (ce-tzp). 1990. Cited in page 62.
- OJAIMI, C. L. *et al.* Compósito nanoestruturado de alumina-zircônia para prótese odontológica. UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA, 2014. Cited in page 25.
- OLYMPUS. *LEXT OLS4100 Industrial Laser Confocal Microscopes - Olympus 3D Laser Measuring Solution*. 2024. Acesso em: 21 jan. 2024. Disponível em: <<https://www.olympus-ims.com/pt/metrology/ols4100/>>. Cited in page 67.
- PALMEIRA, A. A. *Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO₂ tetragonal estabilizado com Y₂O₃*. Tese (Doutorado) — Universidade de São Paulo, 2012. Cited 2 times in pages 29 and 30.
- PASK, J. A. Structural ceramics. *Journal of Materials Engineering*, Springer, v. 11, n. 4, p. 267–274, 1989. Cited in page 41.
- PEDZICH, Z.; HABERKO, K. Coprecipitation conditions and compaction behaviour of ytzp nanometric powders. *Ceramics International*, v. 20, p. 85–89, 1994. Cited in page 62.
- PENG, T.-Y. *et al.* Fatigue resistance of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal clasps for removable partial dentures. *European Journal of Oral Sciences*, v. 127, n. 3, p. 269–275, 2019. Cited in page 7.
- PHILLIPS, K. *Phillips' Science of Dental Materials: Anusavice phillip's science of dental materials*. 11th edition. ed. [S.l.]: Elsevier, 2003. Cited in page 20.
- PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials*, Elsevier, v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999. Cited 3 times in pages 27, 93, and 98.
- PICONI, C. *et al.* Y-tzp ceramics for artificial joint replacements. *Biomaterials*, v. 19, n. 16, p. 1489–1494, 1998. Cited in page 59.
- POLLAK, R.; PALAZOTTO, A.; NICHOLAS, T. A simulation-based investigation of the staircase method for fatigue strength testing. *Mechanics of Materials*, Elsevier, v. 38, n. 12, p. 1170–1181, 2006. Cited 3 times in pages v, 44, and 46.
- QUINN, G. D.; QUINN, G. D. *Fractography of ceramics and glasses*. [S.l.]: National Institute of Standards and Technology Washington, DC, 2007. v. 960. Cited in page 50.
- RABB, B. R. Staircase testing – confidence and reliability. *Trans. Eng. Sci.*, v. 40, p. 447–464, 2003. Cited in page 45.
- REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. 2nd. ed. [S.l.]: Wiley & Sons, 1995. 682 p. Cited 6 times in pages v, 27, 28, 29, 31, and 32.

- RETSCH. *Moinho de bolas planetário Pm100*. 2021. <<https://www.retsch.pt/pt/produtos/trituracao/moinhos-planetarios-e-de-bolas/pm-100/moinho-de-bolas-planetario-pm-100>>. Acesso em: 12 abril 2021. Cited in page 28.
- RIBEIRO, S.; ATÍLIO, I.; OLIVEIRA, M.; GARCIA, G.; RODRIGUES, J. Notching of ceramics as preparation of specimens for fracture toughness measurements using the sevenb method. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 59, p. 285–292, 2013. Cited in page 52.
- RITCHIE, R. O. Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids. *International journal of Fracture*, Springer, v. 100, p. 55–83, 1999. Cited in page 97.
- ROSA, E. Análise de resistência mecânica: mecânica da fratura e fadiga. *Santa Catarina RS: Grante*, 2002. Cited in page 40.
- ROSA, L. G.; FERNANDES, J.; SILVA, C. Algumas considerações sobre os ensaios usados na caracterização do comportamento mecânico de cerâmicos. *Proc. MATERIAIS*, v. 89. Cited in page 69.
- ROSENBLUM, M. A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. *The Journal of the American Dental Association*, Elsevier, v. 128, n. 3, p. 297–307, 1997. Cited in page 20.
- RUIZ, L.; READEY, M. J. Effect of heat treatment on grain size, phase assemblage, and mechanical properties of 3 mol% y-tzp. *Journal of the American ceramic society*, Wiley Online Library, v. 79, n. 9, p. 2331–2340, 1996. Cited in page 84.
- SACHS, N. W. *et al. Practical plant failure analysis: a guide to understanding machinery deterioration and improving equipment reliability*. [S.l.]: CRC Press, 2019. Cited 3 times in pages v, 42, and 43.
- SANTOS, C. D. *et al.* Mechanical properties of ceramic composites based on zro2 co-stabilized by y2o3–ceo2 reinforced with al2o3 platelets for dental implants. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, p. 104372, 2021. Cited 3 times in pages 10, 26, and 62.
- SANTOS, C. dos; BALTAZAR, J.; ALVES, M.; OLHERO, S. *Materials letters*. v. 325, p. 132785, 2022. Cited 2 times in pages 5 and 16.
- SANTOS, H. E. S. D. *Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica*. [S.l.]: Instituto Militar de Engenharia, 2012. Cited 5 times in pages iv, 1, 3, 11, and 22.
- SANTOS, H. E. S. D. *Propriedades mecânicas da zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria submetida à degradação hidrotérmica*. *Instituto Militar de Engenharia*, 2012. Cited in page 58.
- SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal zro2 polycrystals by annealing in water. *Journal of the American Ceramic Society*, v. 68, p. 356–356, 1985. Cited in page 58.
- SCOTT, H. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *Journal of materials science*, Springer, v. 10, p. 1527–1535, 1975. Cited 2 times in pages iv and 24.

- SEVILLA, P.; SANDINO, C.; ARCINIEGAS, M.; MARTÍNEZ-GOMIS, J.; PERAIRE, M.; GIL, F. J. Evaluating mechanical properties and degradation of ytzp dental implants. *Materials Science and Engineering: C*, Elsevier, v. 30, n. 1, p. 14–19, 2010. Cited 3 times in pages iv, 2, and 57.
- SHIGLEY, J. E.; MISCHKE, C. R. *Projeto de engenharia mecânica*. [S.l.]: Bookman, 2005. Cited in page 37.
- SILVA, C. P. d. Caracterização mecânica de cerâmicas à base de zro2 (3% y2o3) nano e microparticuladas. 2010. Cited 2 times in pages 2 and 79.
- SILVA, L. H. da; LIMA, E. de; MIRANDA, R. B. de P.; FAVERO, S. S.; LOHBAUER, U.; CESAR, P. F. Cerâmica dentária: uma revisão de novos materiais e métodos de processamento. *Brazilian Journal of Implantology and Health Sciences*, v. 2, n. 8, p. 50–72, 2020. Cited in page 25.
- SOUZA, C. F. D. *Resistência à fratura de subestruturas para próteses parciais fixas posteriores de zircônia densa sob testes de fadiga cíclica*. 75 p. Tese (Dissertação (Mestrado)) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, RJ, 2007. Curso de ciências em engenharia metalúrgica e de materiais. Cited in page 51.
- SOUZA, C. F. de. *Resistência à Fratura de Subestruturas para Próteses Parciais Fixas Posteriores de Zircônia Densa sob Testes de Fadiga Cíclica*. Tese (Doutorado) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, COOPE, 2007. Cited 2 times in pages iv and 21.
- SOUZA, R.; SANTOS, L.; BAPTISTA, C.; BICALHO, L.; STRECKER, K.; BARBOZA, M.; SANTOS, C. Subcritical crack growth and fatigue life prediction of zro2-al2o3 composite ceramic. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 60, p. 41–51, 2014. Cited in page 52.
- SOUZA, R. C.; SANTOS, C. dos; BARBOZA, M. J. R.; BICALHO, L. de A.; BAPTISTA, C. A. R. P.; ELIAS, C. N. Fatigue behavior of 3% y2o3-doped zro2 ceramics. *Journal of Materials Research and Technology*, Elsevier, v. 3, n. 1, p. 48–54, 2014. Cited 5 times in pages 2, 8, 50, 71, and 75.
- SOUZA, R. C.; SANTOS, L.; BAPTISTA, C.; BICALHO, L.; STRECKER, K.; BARBOZA, M.; SANTOS, C. Crescimento subcrítico de trinca e previsão de vida em fadiga do composto cerâmico zro2-al2o3. *Cerâmica*, SciELO Brasil, v. 60, p. 41–51, 2014. Cited in page 50.
- SVENSSON, T.; MARE, J. de. Random features of the fatigue limit. *Extremes*, v. 2, p. 165–173, 1999. Cited in page 45.
- TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of ceo2 containing tetragonal zirconia polycrystals. *Am. Ceram. Soc. Bull.*, v. 65, n. 10, p. 1386–1389, 1986. Cited in page 62.
- TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and vickers hardness of ceo2 - stabilized tetragonal zrq1 polycrystals (ce-tzp). *J. Mater. Sci.*, v. 20, p. 1178–1184, 1985. Cited in page 62.
- UMERI, A. Study of zirconia's ageing for applications in dentistry. Università degli studi di Trieste, 2010. Cited 4 times in pages 1, 3, 18, and 79.

- VAGKOPOULOU, T.; KOUTAYAS, S. O.; KOIDIS, P.; STRUB, J. R. Zirconia in dentistry: Part 1. discovering the nature of an upcoming bioceramic. *Eur. J. Esthet. Dent*, v. 4, n. 2, 2009. Cited 3 times in pages 19, 21, and 79.
- VALLE, L. V. D. *Avaliação da tenacidade à fratura em vidro pela técnica de microindentação instrumentada*. 56 p. Dissertação (TCC (Graduação)) — Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2012. Curso de Engenharia de Materiais. Cited in page 55.
- WANG, X. *Phase transformation in TZP-ZrO₂ under local stress and numerical simulation*. Tese (Tese de Doutorado) — Mathematisch Naturwissenschaftliche Fakultät, Tübingen, 2010. Cited 5 times in pages 18, 19, 21, 79, and 84.
- WEI, C.; AL. et. In vitro cyclic fatigue and hydrothermal aging lifetime assessment of yttria-stabilized zirconia dental ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 13, p. 4647–4654, 2020. Cited 2 times in pages 57 and 58.
- WEI, C.; GREMILLARD, L. A influência das tensões na cinética de envelhecimento da zircônia estabilizada em 3y e 4y. *Jornal da Sociedade Europeia de Cerâmica*, Elsevier, v. 38, n. 2, p. 753–760, 2018. Cited in page 79.
- WEI, C. et al. In vitro cyclic fatigue and hydrothermal aging lifetime assessment of yttria-stabilized zirconia dental ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 40, n. 13, p. 4647–4654, 2020. Cited in page 9.
- WILLIAMS, D. F. Biofunctionality and biocompatibility. *Materials Science and technology*, Wiley Online Library, 2006. Cited 2 times in pages 6 and 17.
- WONGKAMHAENG, K.; DAWSON, D. V.; HOLLOWAY, J. A.; DENRY, I. Effect of surface modification on in-depth transformations and flexural strength of zirconia ceramics. *Journal of prosthodontics*, Wiley Online Library, v. 28, n. 1, p. e364–e375, 2019. Cited in page 97.
- XUE, W. et al. Critical grain size and fracture toughness of 2 mol.% yttria-stabilized zirconia at ambient and cryogenic temperatures. *Scripta Materialia*, v. 67, n. 12, p. 963–966, 2012. Cited in page 84.
- YANG, X.; LIU, X.; WANG, L.; ZHANG, H.; YAO, X.; HUANG, Z. R-curve analysis of solid-phase sintered and liquid-phase-sintered silicon carbide ceramics by indentation fracture and indentation-strength-in-bending methods. *Ceramics International*, v. 42, n. 3, p. 4011–4018, 2016. Cited in page 84.
- ZADEH, P.; LÜMKEMANN, N.; SENER, B.; EICHBERGER, M.; STAWARCZYK, B. The journal of prosthetic dentistry. v. 120, n. 6, p. 948, 2018. Cited in page 4.
- ZADEH, P. N.; LÜMKEMANN, N.; SENER, B.; EICHBERGER, M.; STAWARCZYK, B. Flexural strength, fracture toughness, and translucency of cubic/tetragonal zirconia materials. *The Journal of prosthetic dentistry*, Elsevier, v. 120, n. 6, p. 948–954, 2018. Cited in page 26.
- ZHANG, F.; MEERBEEK, B. van; VLEUGELS, J. Importance of tetragonal phase in high-translucent partially stabilized zirconia for dental restorations. *Dental Materials*, v. 36, n. 4, p. 491–500, 2020. Cited in page 57.
- ZHANG, Y.; LAWN, B. R. Novel zirconia materials in dentistry. *Journal of dental research*, SAGE Publications Sage CA: Los Angeles, CA, v. 97, n. 2, p. 140–147, 2018. Cited in page 90.

ZHANG, Y.; SAILER, I.; LAWN, B. R. Fatigue of dental ceramics. *Journal of dentistry*, Elsevier, v. 41, n. 12, p. 1135–1147, 2013. Cited in page 3.

ZHOU, Y.; HIRAO, K.; YAMAUCHI, Y.; KANZAKI, S. Tailoring the mechanical properties of silicon carbide ceramics by modification of the intergranular phase chemistry and microstructure. *Journal of the European Ceramic Society*, Elsevier, v. 22, n. 14-15, p. 2689–2696, 2002. Cited in page 52.

ZOLOTAR, M. S. *Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico*. Dissertação (Mestrado) — Universidade Estadual de Campinas, Departamento de Engenharia de Materiais, Campinas - SP, 1995. Cited 4 times in pages 18, 19, 21, and 79.