

## Efeito do crescimento de grãos na degradação hidrotérmica de cerâmicas Y-TZP

(Effect of grain growth in hydrothermal degradation of Y-TZP ceramics)

L. G. Abreu<sup>1</sup>, M. N. Quintino<sup>1,2</sup>, M. F. R. P. Alves<sup>2,3</sup>, C. H. Habibe<sup>4</sup>, C. Santos<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal Fluminense

Rua Doze, Vila Santa Cecília, Volta Redonda - RJ

<sup>2</sup> Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende - UERJ

Rodovia Presidente Dutra km 298, Pólo Industrial – Resende-RJ

<sup>3</sup> Escola de Engenharia de Lorena - USP

Estrada Municipal do Campinho, s/n - Pte. Nova, Lorena - SP

<sup>4</sup> Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA

Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325 - Três Poços, Volta Redonda-RJ

laisgabreu@hotmail.com

### Resumo

*Neste trabalho, o efeito do tamanho de grão na cinética da degradação hidrotérmica da zircônia-tetragonal policristalina (Y-TZP) quando exposto a ambientes úmidos foi estudado. ZrO<sub>2</sub> comercial (3mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foi compactado (100MPa), e as amostras foram sinterizadas por 4h, em diferentes temperaturas (1450°C, 1500°C, 1530°C ou 1600°C), obtendo densidade total em todas condições estudadas. A análise de DRX indica ZrO<sub>2</sub>-tetragonal como principais fases cristalinas e o refinamento de Rietveld mostra a presença de ZrO<sub>2</sub>-cúbico como fase cristalina secundária nas amostras sinterizadas. Testes de degradação hidrotérmica foram realizados sob pressão de 2 bar em autoclave a 134°C variando o tempo de permanência entre 1 a 20 horas. O crescimento de grãos de ZrO<sub>2</sub> afeta consideravelmente a taxa de degradação (envelhecimento) desta cerâmica. Para o Y-TZP estudado, o aumento do tamanho do grão, 4 vezes maior, produz aceleração da transformação da fase tetragonal para monoclínica, 5 vezes maior.*

*Palavras chave: cerâmica Y-TZP, degradação hidrotérmica, crescimento de grãos, taxa de envelhecimento.*

### Abstract

*In this work, the effect of grain size on the kinetics of the hydrothermal degradation of polycrystalline zirconia-tetragonal (Y-TZP) when exposed to humid environments was studied. Commercial ZrO<sub>2</sub> (3 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) was compacted (100MPa), and the samples were sintered for 4h at different temperatures (1450 °C, 1500 °C, 1530 °C or 1600 °C), obtaining total density under all conditions studied. XRD analysis indicates ZrO<sub>2</sub>-tetragonal as major crystalline phases and Rietveld's refinement shows the presence of ZrO<sub>2</sub>-cubic as the secondary crystalline phase in the sintered samples. Tests of hydrothermal degradation were carried out under pressure of 2 bar in autoclave at 134 °C, varying the dwell time between 1 and 20 hours. ZrO<sub>2</sub> grain growth considerably affects the rate of degradation (aging) of this ceramic. For the studied Y-TZP, the increase of the grain size, 4 times greater, accelerates the transformation of the tetragonal phase to monoclinic, 5 times greater after 12h of exposure times.*

*Keywords: Y-TZP ceramics; Hydrothermal degradation, grain growth, Aging rate.*

## INTRODUÇÃO

Dentre os materiais cerâmicos, a zircônia tem sido muito estudada ao longo dos anos devido às suas excelentes propriedades mecânicas, como resistência à flexão e tenacidade a fratura [1-2]. Esta cerâmica usualmente apresenta três estruturas polimórficas (monoclínica, tetragonal e cúbica) em diferentes temperaturas. Tais estruturas possuem diferentes propriedades mecânicas e podem ser estabilizadas a diferentes temperaturas por meio da adição de óxidos metálicos tais como MgO, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ou Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Destes óxidos adicionados à zircônia, a ítria (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é a mais empregada, sendo a única que possui uma norma específica (ISO 13356) de teste para a avaliação de cinética de degradação visando seu uso como implante [3]. Com a adição de ítria na zircônia é possível a obtenção de uma fase metaestável tetragonal à temperatura ambiente, que quando sujeita a estímulos termomecânicos sofre transformação para a fase monoclínica com aumento de 3-5% no seu volume [4-5]. Esse mecanismo inibe a propagação de trincas por gerar tensões compressivas e contribui significativamente para o aumento da sua tenacidade à fratura.

A zircônia-tetragonal policristalina estabilizada com 3% de ítria (3Y-TZP) se tornou referência na odontologia. Entretanto, este material, quando exposto à ambientes úmidos, está suscetível a degradação hidrotérmica à baixa temperatura [6-8]. Esse processo de degradação consiste na transformação da fase tetragonal metaestável em monoclínica, fazendo com que ocorra na superfície do material microtrincas ou mesmo retiradas de grão devido ao aumento de volume do mesmo, dessa forma induzindo a progressiva perda das propriedades mecânicas, aceleração do desgaste do material, dentre outros fenômenos [9].

O fenômeno de degradação hidrotérmica, que tem sido objeto de estudo há vários anos, é um processo de envelhecimento e propagação de trinca que ocorre em presença de água ou vapor de água. Guo e Chevalier [10-11] estudaram os mecanismos de envelhecimento por degradação, associando várias variáveis nesse processo, como temperatura de sinterização, tamanho de grão, quantidade de estabilizador de zircônia.

A zircônia 3Y-TZP é estabilizada na forma tetragonal, a qual é menos estável, porém mais compacta. Contudo, na presença de água ou vapor de água, a ítria tende a assumir sua forma mais estável, sendo uma das hipóteses a formação de Y-OH [10]. Dessa forma favorecendo o mecanismo de nucleação e crescimento, o qual se inicia na superfície da amostra em direção ao seu interior, preferencialmente pelos contornos de grão. A nucleação ocorre nos grãos menos estáveis que a média, mas também em pontos de tensões residuais, arranhões ou poros residuais.

O protocolo adotado em laboratórios de prótese baseado no aumento da temperatura de sinterização para favorecer a translucidez da prótese de zircônia, leva a um notável crescimento de grãos, porém pode reduzir a resistência mecânica e afetar a degradação hidrotérmica desse material. Neste trabalho, o efeito do tamanho de grãos de  $ZrO_2$  na degradação hidrotérmica da zircônia-tetragonal policristalina estabilizada com 3% mol de  $Y_2O_3$  (3Y-TZP) quando exposto a água deionizada, é estudado.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### PROCESSAMENTO

Nesta pesquisa foi utilizado um pó comercial de óxido de zircônio ( $ZrO_2$ ), estabilizado com 3% mol de óxido de ítrio ( $Y_2O_3$ ), TOSOH Corp. (Japão). As amostras foram compactadas por prensagem uniaxial, utilizando pressão de 100 MPa, por 60s. Amostras de aproximadamente  $15 \times 15 \times 2 \text{ mm}^3$ , foram confeccionadas, sendo em seguida sinterizadas. Os corpos foram sinterizados em forno MAITEC F1650, aplicando-se temperaturas de  $1450^\circ\text{C}$ ,  $1500^\circ\text{C}$ ,  $1530^\circ\text{C}$  ou  $1600^\circ\text{C}$ , com patamar de 240min (4h), mantido para todas as condições utilizadas nesse trabalho. As taxas de aquecimento e resfriamento foram de  $5^\circ\text{C}/\text{min}$  respectivamente.

### CARACTERIZAÇÕES

A densidade aparente das amostras de Y-TZP sinterizadas foi determinada pelo método de imersão, usando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa foi então calculada a partir da relação entre densidade aparente e densidade real fornecida pelo fabricante ( $6,05 \text{ g}/\text{cm}^3$ ).

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por Difração de Raios-X, utilizando difratômetro marca Panalytical® modelo Empyrean. Os parâmetros de análise utilizados foram: radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de 3s/ponto de contagem. Os picos foram identificados utilizando o software X'pert Highscore software (Phillips), através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [11]. A quantidade da fração de fase monoclinica ( $X_M$ ) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ( $\bar{1}11$ )<sub>M</sub> e (111)<sub>M</sub> e, ainda, do pico tetragonal (101)<sub>T</sub>, Equação (A) [12-13]. A partir da qual é possível determinar a fração volumétrica, utilizando a Equação (B).

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

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

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

As superfícies das amostras foram observadas por microscopia eletrônica de varredura, utilizando microscópio HITACHI TM3000. As amostras foram lixadas, polidas e em seguida atacadas termicamente para revelação microestrutural, a  $1400^\circ\text{C}$ -15 min. Após captura das imagens, uma população de grãos da ordem de 300-500 grãos por condição de sinterização foi analisada utilizando analisador de imagens, *IMAGE J*. Com isso os tamanhos médios de grão e seus respectivos desvios-padrão foram determinados.

Testes de degradação hidrotérmica foram realizados por ciclagem sob pressão de 2 bar em autoclave a  $134^\circ\text{C}$ , por tempos acumulados de 15 min. Em diferentes intervalos de tempo, as amostras foram extraídas do autoclave, e suas superfícies foram submetidas a difração de raios X, bem como os resultados foram submetidos a refinamento de Rietveld. Em seguida as amostras foram recolocadas em autoclave e os testes seguiram até tempos de 12h. Embora a taxa de degradação dependa das características microestruturais de cada material, uma hora de exposição em autoclave a  $134^\circ\text{C}$  sob pressão de 2 bar equivale à exposição em temperatura corporal por 4-7 anos.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 apresenta os resultados de densidade relativa dos materiais sinterizados como função da temperatura de sinterização. É demonstrado que em todas as condições de sinterização estudadas, a densidade relativa foi superior a 95%, e densificação superior a 99% é obtida em temperaturas de  $1530^\circ\text{C}$ -4h e  $1600^\circ\text{C}$ -4h. Em todos os casos, porosidade aberta não é observada, e o patamar de isoterma utilizado permite eficientemente, a ativação dos mecanismos de sinterização no estado sólido e consequente eliminação quase total dos poros presentes nas amostras [14].

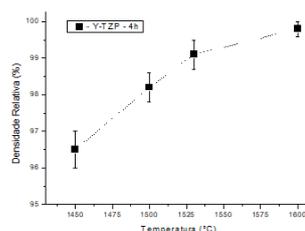


Figura 1: Densidade relativa em função dos parâmetros de sinterização.

A Figura 2 apresenta os resultados de análises de difração de raios X realizadas em diferentes condições de sinterização. São apresentados, os difratogramas das condições de

sinterização a 1450 °C-4h e 1600 °C-4h, por serem as condições extremas de fabricação, e que mostram o perfil representativo para todas as condições intermediárias.

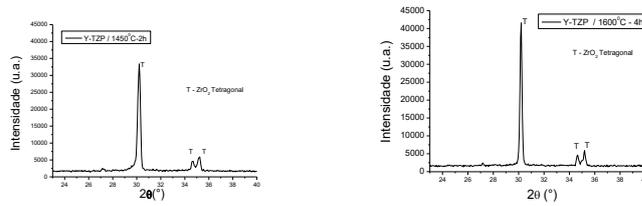


Figura 2: Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1450°C-4h e 1600°C-4h.

Os resultados apresentados na Figura 2 indicam a presença majoritária da fase  $ZrO_2$  tetragonal, sem traços de fase  $ZrO_2$  monoclinica, indicando a estabilização após a sinterização. A estrutura tetragonal apresenta grande semelhança cristalográfica com a fase  $ZrO_2$  cúbica, fazendo com que os picos cristalinos de seu espectro, possuam grande semelhança com as posições ( $2\theta$ ) dos seus planos cristalinos difratados de ambos, dificultando a quantificação de cada uma dessas fases. Uma alternativa possível dessa estratificação é a análise do diagrama de fases do sistema binário  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  e consequente uso da regra da alavanca. A Figura 3 apresenta o diagrama  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  e os percentuais T:C (tetragonal:cúbico) calculados pela regra da alavanca. Os valores aproximados de fase cúbica em amostras sinterizadas entre 1450°C e 1600°C são da ordem de 25 a 35% do total de grãos de zircônia presentes no material.

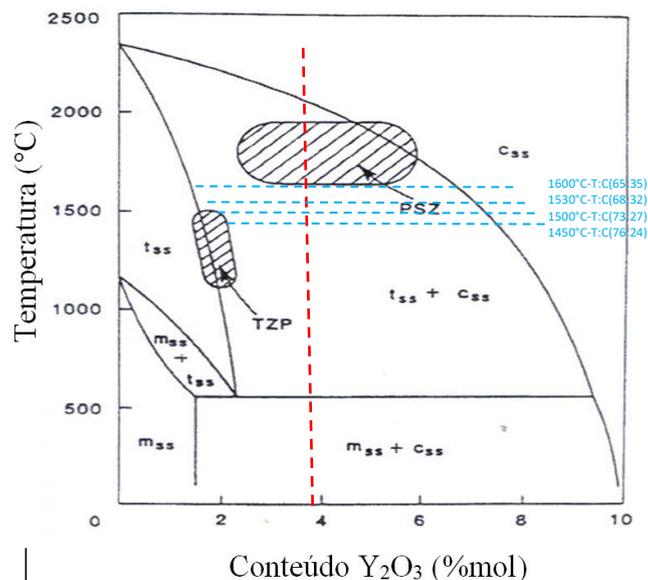


Figura 3: Diagrama de fases do sistema  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  [1]

A Figura 4 apresenta resultados das caracterizações realizadas por microscopia eletrônica de varredura, nas amostras sinterizadas em diferentes condições de sinterização e o

efeito da temperatura no tamanho médio de grãos. Observa-se um crescente aumento do tamanho de grão, em função do aumento da temperatura de sinterização utilizada. É possível identificar que, a 1450°C, o tamanho médio de grão é de 0,33  $\mu\text{m}$ , enquanto a 1600°C os tamanhos de grão são da ordem de 1,53  $\mu\text{m}$ , indicando aumento próximo a 5x em função do aumento da temperatura, fixando-se 4h de patamar de sinterização.

A Figura 5 apresenta os resultados de difração de raios-X das amostras de zircônia sinterizadas em diferentes temperaturas, e degradadas em diferentes tempos de exposição em autoclave. Em consequência a Figura 6 apresenta os resultados da quantificação de fase monoclinica em função do tempo acumulado de degradação a 134°C-2bar.

Os resultados apresentados nas Figuras 5 e 6 confirmam que, em condições de autoclave, as amostras imersas em água destilada, a 134°C e pressão de 2bar, sofrem contínua transformação T-M. Amostras sinterizadas a 1450°C, contendo grãos de zircônia de tamanho médio de 0,33 $\mu\text{m}$  apresentam cerca de 10% de grãos de  $\text{ZrO}_2$  monoclinica após 12h de exposição, além de uma tendência a estabilização da degradação. Por outro lado, com o aumento do tamanho de grão, após 12h, a quantidade de fase monoclinica presentes nas cerâmicas é crescente, sendo de 45% para zircônias com tamanho de grão de tamanho médio de 1,53 $\mu\text{m}$ , indicando que a degradação é mais severa em microestruturas mais grosseiras.

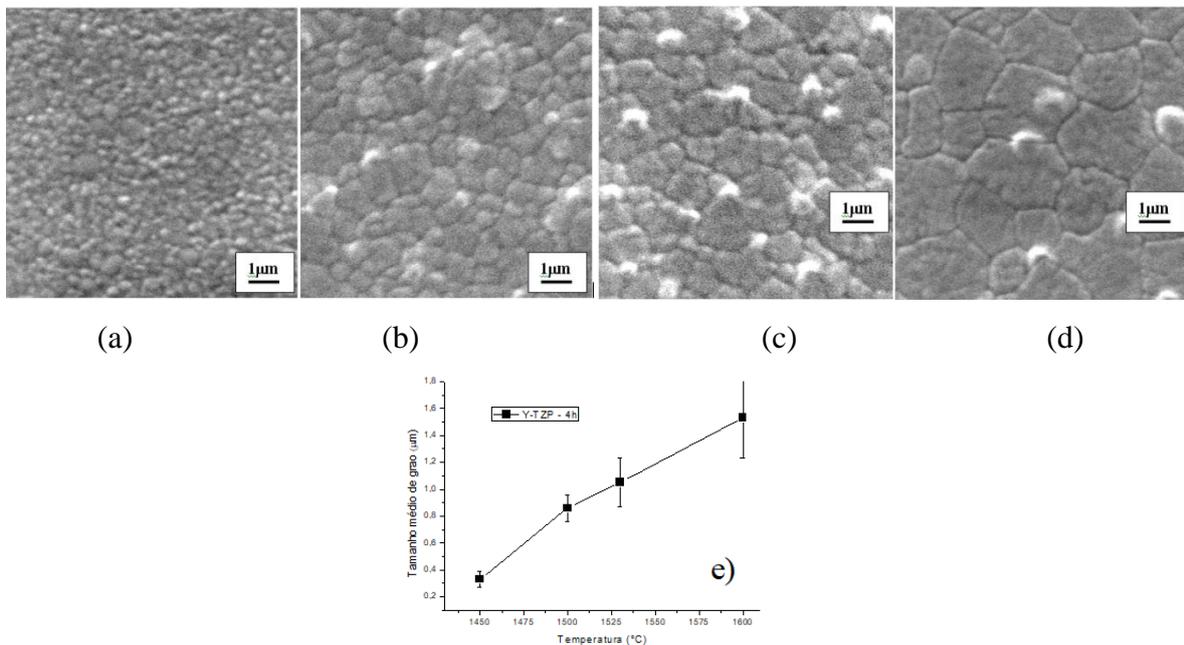


Figura 4. Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de  $\text{ZrO}_2(3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$  sinterizadas em diferentes condições: a) 1450°C-4h, b) 1500°C-4h, c) 1530°C-4h, d) 1600°C-4h, e) Tamanho médio dos grãos em função da Temperatura de sinterização.

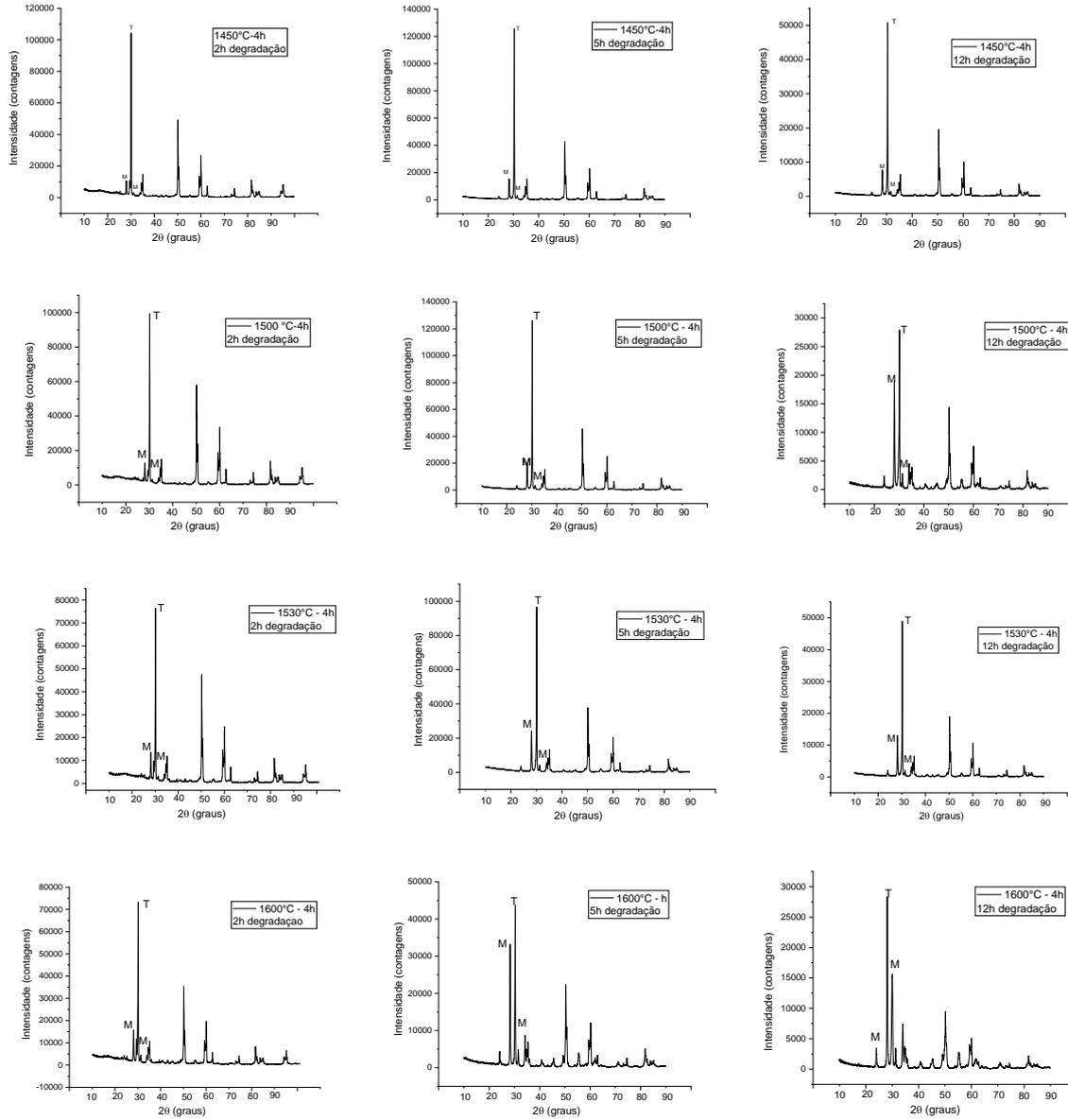


Figura 5 - Difratoformas de raios X de amostras de  $ZrO_2-Y_2O_3$  após diferentes tempos de degradação em autoclave ( $134^\circ C - 2bar$ ).

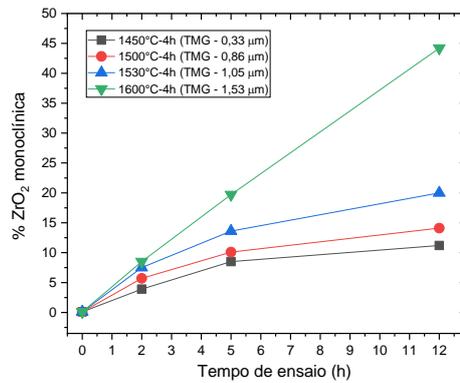


Figura 6 - Evolução do teor de fase  $ZrO_2$  monoclinica em função do tempo de degradação hidrotérmica em autoclave ( $134^\circ C - 2bar$ ).

Trabalhos anteriores [15-16] avaliaram os mecanismos de degradação hidrotérmica em Y-TZP e demonstraram que esse material com um maior tamanho de grão tetragonal é mais sensível a degradação hidrotérmica do que em tamanho de grão menores. Os autores concluíram que a propagação da fase monoclinica (e subsequente microtrincamento) durante a degradação é assistida pelos mecanismos de transformação, onde a desestabilização da fase tetragonal por ataque de água é necessário para ativar esses mecanismos. Esse parece ter sido o fenômeno observado nesse trabalho. As alterações superficiais geradas na superfície dos corpos sinterizados durante o processo de envelhecimento *in vitro* levam ao mecanismo de depleção de ítrio que ocorre na interação com a água [17]. Os autores concluíram que ainda se deve pesquisar sobre a quantidade ideal de vacâncias de oxigênio que podem estabilizar a fase tetragonal de cerâmicas Y-TZP sem comprometer a resistência estética e a degradação a baixa temperatura.

Em relação aos resultados obtidos nesse trabalho, a Figura 7 apresenta os resultados da quantidade de fase monoclinica em função do tamanho médio de grão das cerâmicas sinterizadas. É possível identificar uma relação matemática que defina o teor e fase monoclinica em função do tamanho médio dos grãos ao final de 12h de degradação, a partir de algumas considerações iniciais: todos os materiais com densificação completa, mesma rugosidade, teores de fase cúbica acoplada à tetragonal variando entre 25 e 35% e tamanho de grão com desvios-padrão inferiores a 15%. Considerando-se esse cenário, a equação (C) pode ser usada para previsão de transformação de fases em função da microestrutura.

$$\% \text{ZrO}_2_{\text{mon}} = 18,86348 - (33,418 \times \text{TMG}) + (32,679 \times \text{TMG}^2) \quad (\text{C})$$

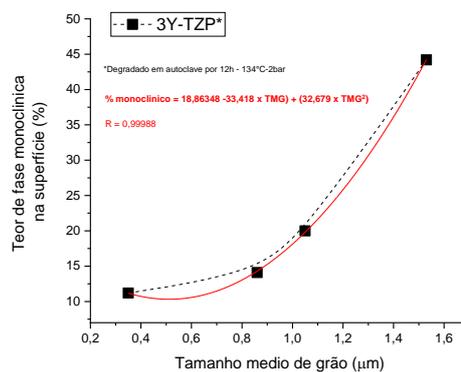


Figura 7 - Teor de  $\text{ZrO}_2$  Monoclinico em função do tamanho de grão após 12h de degradação.

Em função da aplicação de maiores temperaturas de sinterização visando aumentar os valores de translucidez da zircônia tetragonal, trabalhos anteriores [18] confirmam que esse procedimento leva ao considerável aumento do efeito estético da zircônia, em função da redução da porosidade, ao aumento do tamanho médio dos grãos de zircônia de uma forma geral, e da concentração de grãos  $\text{ZrO}_2$  cúbicos translúcidos presentes nas amostras sinterizadas em função do aumento da temperatura final de sinterização, conforme projeção feita e apresentada na Figura 3.

Do ponto de vista de aplicação odontológica, deve ser salientado que estes resultados também estão sob influência do tipo de preparo do elemento dentário, da espessura da parede da prótese que está sendo fabricada, das exposições constantes a cargas pesadas de mastigação e de mudanças de temperatura e pH. Além disso, vale ressaltar que existe, na fabricação de próteses dentárias metal-free, uma série de aplicações posteriores de porcelana de cobertura em diferentes camadas e cores aplicadas sobre a infraestrutura de Y-TZP, que poderão influenciar este resultado estético e gerar potenciais riscos de delaminação. Sendo assim, o profissional de próteses dentárias deve estar atento às características mecânicas do material que está sendo desenvolvida, pois os parâmetros de sinterização são fortemente influenciados por eles. Em estudos anteriores [19], foi demonstrado que o aumento da temperatura de sinterização reduz a confiabilidade das cerâmicas, parâmetro este medido pelo uso da Estatística de Weibull, indicando que amostras sinterizadas a 1500°C, 1530°C e 1600°C possuem redução do módulo de Weibull, que é da ordem de 10,4, 10,2 e 9,8 respectivamente.

Devido à degradação hidrotérmica apresentada por essas cerâmicas, os profissionais que trabalham o efeito estético da zircônia nas próteses dentárias, devem levar em consideração as condições onde esta cerâmica irá desempenhar suas funções, considerando a geometria das próteses, além dos esforços mecânicos aos quais ela estará sujeita. Pode-se propor que em casos unitários e/ou de dentes anteriores (responsáveis pelo corte dos alimentos e a estética do sorriso) de até três elementos, pode-se otimizar os efeitos estéticos, sinterizando os materiais em temperaturas superiores, pois as cargas mastigatórias são consideravelmente menores que nos dentes posteriores (responsáveis pelo esmagamento e trituração dos alimentos e a absorção de maiores forças oclusais), o acúmulo de saliva é desprezível, pois os dentes ficarão menos expostos a pouca ação da saliva devido a cerâmica de recobrimento, que é uma fonte de água do ambiente bucal. Porém, em casos de reabilitações extensas, tais como pontes fixas de 3 ou mais elementos, sugerimos trabalhos com temperaturas de sinterização menores, que otimizem as propriedades mecânicas como alta tenacidade à fratura, resistência mecânica elevada e biocompatibilidade, garantindo maior confiabilidade e longevidade das próteses desenvolvidas.

## CONCLUSÕES

Amostras de 3Y-TZP apresentando diferentes tamanhos de grão exibem um crescimento da taxa de degradação (% de fase ZrO<sub>2</sub> monoclínica) quando submetida a degradação em água destilada. Um crescimento do tipo parabólico é observado em tamanhos de grão de até 1,0µm. Tamanhos de grão superiores exibem comportamento quase linear, com teores de fase monoclínica próximos a 50% após 12h de exposição ao autoclave. Do ponto de vista de aplicações dentárias o aumento da temperatura de sinterização (visando o aumento da translucidez das próteses) deve ser evitado quando as próteses forem usadas em dentes sujeitos a grandes cargas mastigatórias, como molares e pré-molares.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ (processo E26-201.476/2014) e ao CNPq (processo 311119/2017-4) pelo apoio financeiro.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Stevens R, An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektronik, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [2] Picconi C, Macauro G. Zirconia as a ceramic biomaterial. *Biomaterials* 1999; 20: 1-25.
- [3] ISO 13356:2015 Implants for surgery – ceramic materials based on yttria-stabilized tetragonal zirconia (Y-TZP).
- [4] S. Ramesh, K.Y. Sara Lee, C.Y. Tan, Review article, A review on the hydrothermal ageing behaviour of Y-TZP ceramics, *Ceramics International* 44 (2018) 20620–20634
- [5] J. Chevalier, L. Gremillard, A.V. Virkar, D.R. Clarke, The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 (2009) 1901–1920.
- [6] J.J. Swab, Low temperature degradation of Y-TZP materials, *J. Mater. Sci.* 26, (1991) 6706–6714.
- [7] Chevalier J, Deville S, Münch E, Jullian R, Lair F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. *Biomaterials*, 2004; 25(November (24)):5539–45.
- [8] J. Chevalier, What future for zirconia as a biomaterial? *Biomaterials* 27 (2006) 535–543.
- [9] J. Eichler, J. Rödel, U. Eisele, M. Hoffman, Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: fracture strength and hydrothermal degradation, *J. Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 2830–2836.
- [10] X. Guo, Property degradation of tetragonal zirconia induced by low-temperature defect reaction with water molecules, *Chem. Mater.* 16 (2004) 3988–3994.
- [11] Chevalier J, Cales B, Drouin JM. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc* 1999;82(8):2150–4.
- [12] JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard. *Inorganic Materials*, Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore, 1979.
- [12] Garvie RC, Nicholson PS. Phase analysis in zirconia systems. *J Am Ceram Soc* 1972;55(6):303–5.
- [13] Toraya H, Yoshimura M, Somiya S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO<sub>2</sub> system by X-ray diffraction. *J Am Ceram Soc* 1984;67(6).C-119-C-121.
- [14] GERMAN, R.M. *Sintering Theory and Practice*. New York: John Wiley and Sons, 1996. 550p
- [15] Camposilvan, E., Leone, R., Gremillard, L., Sorrentino, R., Zarone, F., Ferrari, M., & Chevalier, J. Aging resistance, mechanical properties and translucency of different yttria-stabilized zirconia ceramics for monolithic dental crown applications. *Dental Materials* 34.6 (2018): 879-890.
- [16] Guo, R., Guo, D., Zhao, D., Yang, Z., & Chen, Y. Low temperature ageing in water vapor and mechanical properties of ZTA ceramics. *Materials Letters*, 2002, v. 56, n. 6, p. 1014-1018.
- [17] Borchers L, Stiesch M, Bach FW, Buhl JC, Hubsch C, Kellner T, Kohorst P, Jendras M, Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. *Acta Biomater* 2010; 6:4547-52.
- [18] Habibe C.H., Avaliação de propriedades de uma cerâmica dentária nacional à base de zircônia estabilizada com ítria, (ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Dissertação de mestrado, 2011, 89p. Centro Universitário de Volta Redonda, UNIFOA.
- [19] Santos C., Habibe C.H., Habibe A.F., Magnago R.O, Properties of ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) used as metal-free dental restorations, *Mat.Sci. For*, 881, 181-186, 2016.