

Avaliação das propriedades de cerâmicas dentárias a base de zircônia estabilizada com ítria ($ZrO_2-3\%Y_2O_3$)

Properties of dental ceramics based on yttria-stabilized zirconia ($ZrO_2-3\%Y_2O_3$)

Carolina Hartung Habibe¹

Claudinei dos Santos^{1,2}

Leandro Costa³

Luiz Alberto dos Santos⁴

José Vitor Cândido de Souza²

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chave:

Zircônia

Próteses dentárias

Translucidez

Propriedades
mecânicas

Sinterização

Resumo

Neste trabalho, cerâmicas a base de zircônia estabilizada com ítria foram caracterizadas quanto as suas propriedades de interesse na área de odontologia. Blocos cerâmicos pré-sinterizados com 15x15x1mm, foram submetidos a sinterização, em temperaturas entre 1450 e 1600°C, com patamar de 2h. Os corpos sinterizados, foram submetidos a avaliação de densidade relativa, fases cristalinas, microestrutura resultante, dureza, tenacidade a fratura e resistência a fratura além de translucidez. Amostras sinterizadas a 1450°C apresentaram densidade relativa inferior a 92% e amostras sinterizadas em temperaturas superiores se aproximaram da densidade completa. As análises em MEV indicaram crescimento de grão em função do aumento da temperatura de sinterização. Medidas realizadas em luxímetro indicaram que a passagem de luz é mais influenciada pela densificação que pelo crescimento de grão, e que há um efeito direto da temperatura com o aumento da translucidez. Dureza aumentou diretamente com o aumento da temperatura de sinterização e conseqüente densificação. Resistência a fratura e tenacidade sofreram redução em função do aumento do tamanho de grão, para amostras sinterizadas a 1600°C.

Abstract

In this work, zirconia based ceramics were characterized in relation to its properties usually employed in dentistry. Pre-sintered zirconia blocks of 15x15x1mm were sintered at 1450, 1500 1530 or 1600°C for 2h. Sintered samples were characterized by X-Ray Diffraction, Scanning Electron Microscopy, relative density, grain size average, hardness, fracture toughness, bending strength and translucence. Samples sintered at 1450°C show relative density near to 92% while samples sintered at 1600°C presented full density. SEM characterization indicates grain growth as function of temperature. An increasing of translucence is observed as function of the sintering temperature increasing. Hardness is dependent of porosity and fracture toughness and bending strength reduces at 1600°C as function of the grain growth.

Key-words:

Zirconia

Dental prosthesis

Translucence,
mechanical properties

Sintering

¹ Docente UniFOA do curso de odontologia, aluna do Mestrado em Materiais

² Docente do UniFOA, no curso de Mestrado em Materiais

³ Aluno do curso de Odontologia do UniFOA, aluno de Iniciação Científica

⁴ Aluno de Mestrado da USP-EEL

1. Introdução

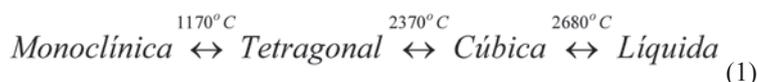
A elaboração de materiais cerâmicos avançados obteve grandes avanços na década de 80, sendo verificada inclusive, uma contínua evolução no desenvolvimento destes materiais. Além disso, estes têm-se mostrado promissores não só por razões estruturais, como na engenharia para a confecção de ferramentas de corte, refratários, abrasivos, opacificadores e outros materiais mas também em outras áreas como a medicina e odontologia. O emprego da zircônia na odontologia é relativamente novo e começou na área de prótese dentária. A zircônia (ZrO_2) tem mostrado grande destaque entre as cerâmicas avançadas, atraindo muito interesse de pesquisadores na área odontológica pela sua ótima aplicabilidade funcional e estética. [1]

Apesar da casuística e do sucesso das restaurações metalocerâmicas, a odontologia sempre buscou substituir materiais metálicos, principalmente em função de resultados estéticos. Assim o uso de cerâmicas a base de zircônia, (ZrO_2) estabilizada por Y_2O_3 tem sido difundido na odontologia [2]. Uma grande evolução nas

técnicas de restauração dentária tem se estabelecido pelo uso dos materiais cerâmicos de alto desempenho, aumentando a tendência à eliminação da subestrutura metálica, chamadas de restaurações *Metal free*, utilizando para isso, cerâmicas de maior tenacidade à fratura e resistência à fratura, minimizando a possibilidade de falha mecânica em uso.

A zircônia estabilizada com ítria possui propriedades únicas e está sendo utilizada não só para a confecção de núcleos de coroas e pontes fixas de cerâmica pura, como também para a confecção de restaurações protéticas onde houve pouca destruição dental (inlays), restaurações protéticas onde houve extensa destruição dental (onlays), inclusive na região mais pronunciada do dente (cúspide), pinos intra-canais, aparelho de fixação do fio ortodôntico (brackets ortodônticos) e componentes de implantes dentários (pilares e implantes).

A propriedade da zircônia estabilizada de sofrer transformação martensítica (Eq.1) (Tetragonal – Monoclínica) após a aplicação de uma tensão, gerando assim um material com maior tenacidade, é de suma importância para a sua seleção.



A zircônia é uma excelente alternativa de tratamento por vários fatores: são quimicamente inertes, possuem baixa condutividade térmica e elétrica, são resistentes à compressão e tem excelente potencial para simular a aparência dos dentes naturais, satisfazendo assim uma exigência da odontologia restauradora que é a supressão da função e da estética simultaneamente.

A implantodontia é a especialidade da odontologia que tem por objetivo a reposição de elementos dentários perdidos ou removidos. Na implantodontia, a estética é fator de grande importância, e deve-se considerar que os materiais protéticos metálicos comprometem esse requisito em algumas situações. Com base nesse pensamento, os sistemas de implantes utilizam componentes protéticos cerâmicos. Cabe ressaltar que estes componentes apresentam limitações mecânicas, devido à característica frágil das cerâmicas. Considerando

que como indicadores relativos à utilização de cerâmicas como materiais estruturais em implantes, pode-se assinalar, como aceitáveis, para atendimento às solicitações provenientes do trabalho de mastigação, uma resistência à fratura por flexão flexão da ordem de 250 MPa e tenacidade à fratura K_{Ic} da ordem de 3 MPa. $m^{1/2}$. Entende-se que resultados de caracterização superiores a estes indicadores representam garantia de confiabilidade. [1]

A utilização de cerâmicas densas a base de zircônia, ZrO_2 , vem sendo proposta em função do material, apresentar biocompatibilidade, elevada dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à fratura e elevada tenacidade à fratura [3-4]. A zircônia apresenta as seguintes transformações de fase.

Todavia, o uso da zircônia parcialmente estabilizada em temperatura ambiente somente é possível através da adição de óxidos metálicos como a ítria (Y_2O_3), magnésia (MgO) e a

céria (CeO) [5] uma vez que a transformação de fase de tetragonal para monoclinica causa expansão volumétrica de 3 a 5% e, por isso, trincas inviabilizariam o uso do material.

O objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades físicas e mecânicas de cerâmicas comerciais nacionais a base de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 , sinterizadas em diferentes temperaturas afim de aplicação na área odontológica.

2. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados nesta pesquisa foram blocos pré-sinterizados de $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ modelo *ProtZircon* da Empresa ProtMat[®], com dimensões de 40x15x15mm. Estes blocos, utilizados exclusivamente em sistemas SiRONA-CEREC InLab, foram cortados em espessura de 1mm, obtendo fatias com 15x15x1,5mm. Após corte, dezenas de corpos-de-prova foram retificados visando dar regularidade e uniformidade a espessura, e em seguida, foram submetidos à sinterização.

Lotes de amostras foram sinterizados em temperaturas de 1450, 1500, 1530 ou 1600°C, com patamar de 2h. As amostras foram sinterizadas em forno, com resistência de $MoSi_2$, ao ar, com taxa de aquecimento de 10°C/min até atingir temperatura de 1200°C. Posteriormente a taxa foi reduzida a 8°C/min até atingir a temperatura final de sinterização. Os materiais foram resfriados com taxa de 10°C/min, até a temperatura ambiente.

As amostras sinterizadas foram lixadas e polidas até padronização da sua rugosidade e sua espessura, que ficou invariavelmente na ordem de $1,00 \pm 0,05$ mm. Esta é uma espessura comum na confecção de casquetes de próteses dentárias e que possibilita aproximar as condições de teste às condições reais de

confecção de próteses dentárias. Os materiais foram caracterizados quanto a sua densidade relativa, utilizando método de Arquimedes. Além disso, difração de raios X e Microscopia eletrônica de varredura foram realizadas nas amostras sinterizadas. Os procedimentos realizados nestas técnicas são descritas com mais detalhes em trabalhos anteriores [5]

Dureza e tenacidade à fratura foram avaliadas, utilizando método de indentação Vickers, baseando-se nas normas ASTM-C-1327-99 [6] e ASTM-C-1421-99 [7]. Resistência a fratura foi determinada utilizando ensaio de flexão em 4 pontos.

A translucidez foi determinada em dispositivo composto de caixa isolada composta de duas câmaras: uma das câmaras é totalmente escura com luz negra, e outra com fonte de luz independente. O recipiente possui um orifício por onde obrigatoriamente a luz passa, e onde as amostras foram fixadas com presilhas em uma posição padronizada. Com isso, na câmara escura, o luxímetro foi instalado e após fixação das amostras, foi medida a translucidez dos materiais. As medidas foram realizadas por tempo padronizado de 30s, e o aparelho identifica a translucidez máxima e mínima. Em cada condição de sinterização duas amostras foram medidas e as medidas foram feitas em duplicatas.

As propriedades são discutidas em função das condições de sinterização e dos seus respectivos resultados de densificação, microestrutura.

3. Resultados e Discussão

A Figura 1 apresenta os resultados de análises de difração de raios X realizadas em diferentes condições de sinterização.

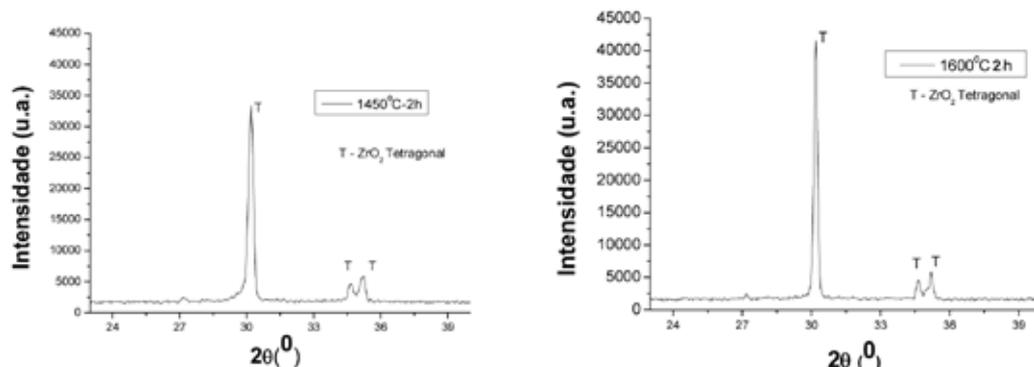


Figura 2. Difração de raios X das amostras sinterizadas a 1450°C-2h e 1600°C-2h.

São apresentados aqui os dois extremos de condições realizadas neste trabalho, com temperaturas de 1450°C-2h e 1600°C-2h. Independentemente da condição de sinterização utilizada, em todas as condições estudadas, somente a fase tetragonal foi observada como fase cristalina após a sinterização, sugerindo que dentro dos limites de detecção do difratô-

metro essa é a única fase presente no material. A Figura 2 apresenta resultados das caracterizações realizadas por microscopia eletrônica de varredura, nas amostras sinterizadas em diferentes temperaturas de sinterização. Observa-se um crescente aumento do tamanho de grão, em função do aumento da temperatura de sinterização utilizada.

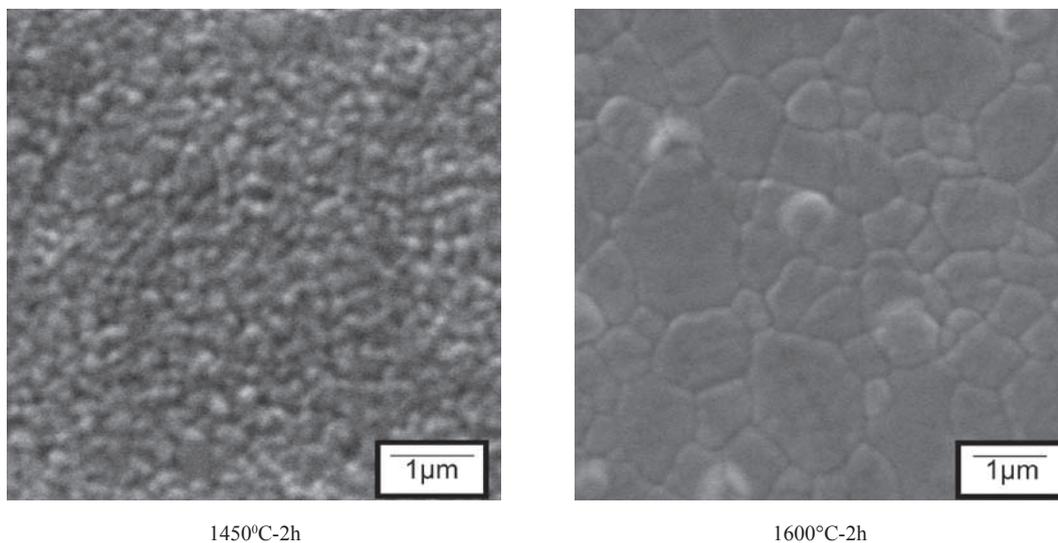


Figura 2. Micrografias obtidas por MEV que revelam a microestrutura de cerâmicas a base de $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ sinterizadas em diferentes condições. (Ampliação 10000X)

A Tabela 1 apresenta um resumo de todas as propriedades avaliadas neste trabalho.

Os resultados de dureza indicam que a temperatura de sinterização influenciou na Microdureza das amostras, demonstrando que o aumento da temperatura aumenta a microdureza do material até a temperatura de 1530°C. De 1530°C a 1600°C observamos um patamar, com uma estabilização dos valores de microdureza, não havendo diferenças significativas da microdureza entre as amostras sinterizadas em 1530°C e 1600°C. Podemos então correlacionar o aumento da microdureza com a diminuição dos poros.

A observação dos resultados apresentados de tenacidade a fratura indicam que há aumento da tenacidade em função do aumento da temperatura de sinterização, entre as temperaturas de 1450°C, 1500°C e 1530°C. Nesta faixa de temperatura, e efeito de aumento da densidade relativa, claramente observada, pode ser inferido ao aumento da densificação: Enquanto amostras sinterizadas a 1450°C possuem densidade relativa próxima a 92%, o aumento da temperatura aproxima os resultados de 100%. Ao observar

o aumento da temperatura de sinterização, os valores de tenacidade à fratura sofreu redução. Esse comportamento provavelmente está ligado ao crescimento exagerado dos grãos, já que o tamanho do grão sofre um aumento considerável em amostras sinterizadas a 1600°C-2h. Nesta condição o tamanho médio chega a 1,2μm. Com o aumento do tamanho dos grãos, a população de grãos sujeitos a transformação martensítica diminui, diminuindo a capacidade tenacificante do material. Além disso, o mecanismo secundário de tenacificação da Zircônia, por deflexão de trincas, perde a sua capacidade, pois o número de desvios pelos contornos de grão são diminuídos.

Os valores de resistência a fratura por flexão indicam que condições superiores a 1500°C são necessárias para obter boas propriedades de resistência a fratura. Nota-se ainda que a 1600°C, há redução dos valores, sendo este fenômeno também relacionado ao aumento do tamanho médio dos grãos.

Com respeito à translucidez, os resultados indicam um efeito significativo do aumento da temperatura nos resultados. A presença de

Tabela 1. Resumo de propriedades em função da temperatura de sinterização e indicação de aplicações como prótese dentária.

Condição de fabricação	Fase cristalina	Densidade Relativa (em %)	Tamanho médio dos grãos (em μm)	Dureza Vickers (em $\text{HV}_{200\text{gP}}$)	Tenacidade a Fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)	Resistência a Fratura ($\sigma_{1,4\text{p}}$ em MPa)*	Translucidez (em lux)	Indicação como prótese dentária**
1450 °C-2h	100% Tetragonal	91,6 ± 0,4	0,28 ± 0,02	1029 ± 23	3,15 ± 0,1	545 ± 40	20,2 ± 0,14	Contra-indicado
1500 °C-2h	100% Tetragonal	95,3 ± 0,5	0,65 ± 0,04	1148 ± 22	4,50 ± 0,2	750 ± 30	22,4 ± 0,38	Coroas unitárias e aplicações elementares que não necessitem de apelo estético.
1530 °C-2h	100% Tetragonal	98,7 ± 0,4	0,89 ± 0,06	1255 ± 30	5,95 ± 0,1	920 ± 20	24,1 ± 0,23	- Anteriores ou Posteriores -Todas as aplicações clínicas: -unitárias, pontes, próteses totais***, pilares, outros.
1600 °C-2h	100% Tetragonal	99,8 ± 0,2	1,25 ± 0,06	1273 ± 17	5,55 ± 0,2	870 ± 25	24,8 ± 0,22	-Anteriores: unitárias e pontes de até 4 elementos -Posteriores: Pontes fixas de até 2 elementos

* Resultados reportados da literatura, obtidos em testes de flexão similares (flexão em 4-pontos e corpos-de-prova 3x4x40mm), com Blocos ProtMat semelhante.

** Considerando pacientes com oclusão equilibrada e ausência de bruxismo.

*** Considerando cuidados especiais de aplicação de porcelana, visando a recuperação de fase tetragonal, caso ocorram ajustes manuais no material sinterizado, que exijam desgaste da prótese utilizando brocas diamantadas.

porosidade nas amostras sinterizadas a 1450°C e 1500°C, inferida pelos resultados de densificação, que são da ordem de 8% e 4% respectivamente, representam considerável bloqueio a passagem de luz do material analisado, indicando que, nestes casos a translucidez fica comprometida dentro de um determinado limite. É fato que nas amostras sinterizadas em temperaturas superiores, há densificação praticamente completa, e verifica-se ainda um grande aumento do tamanho médio dos grãos tanto com o aumento da temperatura quanto do tempo, sendo assim, esta eliminação quase total dos poros e o crescimento dos grãos beneficiam as propriedades finais de translucidez do material.

Do ponto de vista de aplicação odontológica, deve ser salientado que estes resultados também estão sob influência da espessura da parede do casquete que está sendo fabricado. Além disso, deve ser lembrado que existe uma série de aplicações posteriores de porcelana em diferentes camadas e cores, que poderão influenciar este resultado estético. 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 [8], 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. Um outro fato a ser considerado é que o tamanho dos grãos influencia a degradação da zircônia em meio a saliva [9] como também foi demonstrado anteriormente.

Sendo assim, os profissionais que trabalham o efeito estético da zircônia nas próteses dentárias, deve levar em consideração as condições onde esta cerâmica irá desempenhar suas funções, levando em consideração 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 pelo 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 as maiores cargas mastigatórias), e os dentes ficarão menos expostos a ação da saliva. Porém, em casos relativos aos dentes posteriores, tais como pontes fixas, onde vários elementos podem ser conduzidos em uma mesma prótese, sugerimos trabalhos com temperaturas de sinterização menores, mas que otimizam as propriedades mecânicas e garantam maior confiabilidade das próteses desenvolvidas.

Foi observado também um aumento da translucidez das amostras quando os grãos são maiores e quando a densidade relativa das amostras é maior, ou seja, com o aumento da temperatura de sinterização das amostras obtivemos peças com uma maior translucidez, maior densidade relativa e crescimento dos grãos.

4. Conclusões

As cerâmicas de zircônia desenvolvidas neste trabalho possuem aumento da densidade relativa, da micro-dureza e da tenacidade a fratura em função do aumento da temperatura e do tempo de sinterização utilizados. Esse comportamento também é observado nos aspectos microestruturais que indicam que o tamanho de grão da zircônia é consideravelmente maior em materiais sinterizados a 1530°C e 1600°C. Com a redução da porosidade e o aumento do tamanho de grão, notável aumento da translucidez é observada nos materiais sinterizados, o que indica que a ascensão dos valores de translucidez está diretamente relacionada a diminuição dos contornos de grão e da porosidade dos materiais, condições que inibem a passagem de luz entre uma superfície. Por outro lado, em aplicações deste materiais no ramo da odontologia, os aspectos mecânicos devem ser considerados na hora de definir condições de sinterização visando aumento da confiabilidade dos materiais como próteses dentárias.

Fica claro portanto que para aplicação odontológica a Zircônia apresenta propriedades excelentes. Contudo, é necessária a indicação correta para cada caso especificamente para que o material tenha o desempenho esperado pelo profissional. As propriedades da Zircônia avaliadas em nosso estudo nos mostra

que apesar da translucidez, (que é uma característica importantíssima na Odontologia, pois trabalha sempre a estética levando a perfeição), aumentar juntamente com o aumento da temperatura, a Tenacidade a fratura na temperatura mais alta perde sua excelência. Portanto uma temperatura segura para Próteses anteriores ou posteriores, sejam elas unitárias ou conjugadas seria de aproximadamente 1530°C, na qual, associam-se alta densificação, alta tenacidade à fratura e dureza, microestrutura homogênea e boa translucidez.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem ao Centro Universitário de Volta Redonda, pelo apoio financeiro para confecção do dispositivo de medição de translucidez. Gostaríamos de agradecer ainda, ao CNPq, FAPERJ e a empresa ProtMat Materiais Avançados LTDA, pelo apoio financeiro dado a esta pesquisa.

6. Referências

- [1] ANUSAVICE, K. J., *Phillips Materiais Dentários. 11a Ed. Rio de Janeiro, Elsevier Editora, 2005.*
- [2] KELLY, J. R., DENRY, I., 2007, “*Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview*”, *Journal of Dentals Materials*, doi:10.1016/j.dental.2007.05.005.
- [3] STEVENS R. An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [4] STEVENS, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. *Trans Brit Ceram Soc*, 80, p 81-85, 1981.
- [5] SIMBA, B.G., COSTA, L., FERREIRA, B., SÁ, L.F.C., SANTOS, C., Protocolo de tratamentos térmicos visando recuperação da fase tetragonal em infraestruturas de próteses dentárias a base de $ZrO_2(3-Y_2O_3)$ para fresagem em sistemas CAD/CAM ou pantógrafos, 55 Congresso Brasileiro de Cerâmica, Porto de Galinhas-PE, 2011.
- [6] ASTM: C1327-99, “Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics”, pp. 1-8, 1999.
- [7] ASTM: C-1421-99, “Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature”, pp. 1-32, 1999.
- [8] SILVA, C. P., SILVA, C.R.M., SANTOS, F. A., PALMEIRA, A. A. SANTOS, L. A., SANTOS C., ELIAS, C.N, Sinterização de cerâmicas nanoestruturadas a base de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 para aplicações odontológicas em sistemas CAD/CAM, Congresso Brasileiro de Ciência e Engenharia de Materiais, CBECIMAT, 2008, Foz do Iguaçu.
- [9] MUKAEDA, L. E., ROBIN, A., SANTOS, C., IZARIO FILHO, H. J., SALAZAR, R. F. TAGUCHI, S. P. Estudo da degradação de cerâmicas de zircônia em saliva artificial. 6th Latin American Congress of Artificial Organs and Biomaterials, Gramado-RS, 2010.

Endereço para Correspondência:

Claudinei dos Santos
 claudinei@demar.eel.usp.br
 Centro Universitário de Volta Redonda – UniFOA
 Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, nº1325
 Três Poços - Volta Redonda - RJ
 CEP: 27240-560