



PROCESSAMENTO CERÂMICO DE INFRA-ESTRUTURA POROSA À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA APLICADA EM PRÓTESE DENTÁRIA COM REFORÇO DE FASE VÍTREA

D. G. Duarte¹; V. Ussui¹, D. R. R. Lazar¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares
Centro de Ciência e Tecnologia de Materiais – CCTM
Av. Prof. Lineu Prestes, 2242 – CEP 05508-000 – São Paulo/SP
e-mail: dgduarte@ipen.br

RESUMO

Atualmente, são pesquisados materiais restauradores que reproduzam fidedignamente os dentes naturais, em relação à estética, propriedades mecânicas e químicas. As cerâmicas, devido às suas propriedades ópticas, durabilidade físico-mecânica, estabilidade química e biocompatibilidade com os tecidos adjacentes, ocupam lugar de destaque dentre esses materiais. Neste trabalho, avaliou-se a influência das condições de sinterização na formação da microestrutura de compósitos de alumina-zircônia. Os pós, preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos, foram conformados por prensagem uniaxial e sinterizados na faixa de temperatura entre 1100 e 1300 °C por 1 e 2 horas. As cerâmicas obtidas foram caracterizadas por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura, dilatométrica e medidas de densidade pelo princípio de Arquimedes. Os resultados obtidos indicaram que apesar da elevada reatividade dos pós contendo alumina, a formação de estrutura porosa no corpo cerâmico é favorecida, condição desejável para incorporação da fase vítrea de reforço.

Palavras-chave: compósito alumina-zircônia, zircônia estabilizada, prótese dentária, infiltração vítrea

INTRODUÇÃO

A partir do surgimento da alumina como fase de reforço em próteses totalmente cerâmicas, pesquisadores e clínicos direcionam esforços no desenvolvimento de novos materiais e técnicas visando a produção destas

restaurações ⁽¹⁾. Estas se tornaram atrativas para a comunidade odontológica, pois apresentam elevada resistência mecânica e melhor resistência à abrasão, biocompatibilidade e estética, quando comparadas a restaurações de metal ou resina ⁽²⁻⁴⁾. Sua utilização, entretanto, apresenta limitações devido a características inerentes ao material cerâmico, como por exemplo, fragilidade frente à usinagem ⁽⁵⁾.

No final da década de 80, foi introduzido no mercado o sistema In-Ceram Alumina (Vita Zahnfabric, Bad Sackingen, Alemanha), que utiliza como técnica de processamento a colagem de barbotinas (*Slip Casting*), onde uma suspensão aquosa com alto teor de alumina (70 a 85 % em massa) é vertida sobre um modelo de gesso especial. Após absorção da água pelo molde e secagem, essa peça é esculpida e parcialmente sinterizada durante 10 horas à 1120°C. Após esta etapa o material pouco resistente (6 – 10 MPa) passa por um processo de infiltração de vidro fundido de aluminossilicato de lântano ($\text{LaAl}_2\text{O}_3\text{SiO}_2$), à 1100°C durante 4 a 6 horas, proporcionando alta resistência ao conjunto (300 – 600 MPa) ⁽⁶⁻⁸⁾.

Evolutivamente, o sistema *in-Ceram Zirconia* surge apresentando valores de resistência à flexão da ordem de 700MPa. Sua composição apresenta menor teor de alumina (67% em massa), e a presença de zircônia estabilizada com 12mol% de Céria, o que proporcionou ao material maior resistência à propagação de trincas devido ao mecanismo de reforço por transformação da fase tetragonal para monoclinica, descoberto por Garvie ⁽⁹⁾ em 1975. As condições de processamento seguem os mesmos procedimentos do *in-Ceram Alumina* ⁽⁸⁾.

A adição de céria para estabilização da zircônia também tem sido considerada eficiente para evitar a degradação da superfície das cerâmicas de zircônia-ítria, quando exposta à atmosfera aquosa em temperaturas elevadas (200-300°C), condições muitas vezes empregadas em processos de esterilização. Este fenômeno, conhecido como “envelhecimento”, também pode ocorrer em meio fisiológico, quando a cerâmica está em função. Esta degradação ocorre como consequência da transformação acelerada da fase tetragonal para monoclinica que, por ser acompanhada por aumento de volume da ordem de 4%, provoca a formação de microtrincas e, muitas vezes, a desintegração catastrófica do material ⁽¹¹⁾. Considerando-se essas limitações, cerâmicas de zircônia co-dopadas com céria e ítria e à base de alumina e zircônia têm sido desenvolvidas ^(12,13). No entanto, no que se refere à aplicação desses compósitos como biomateriais, poucos estudos são

relatados na literatura, principalmente no que se refere à incorporação de céria à Y-TZP.

Neste sentido, apresenta-se neste trabalho, um estudo das etapas de processamento de cerâmicas à base de alumina e zircônia estabilizada com ítria e/ou céria, utilizando-se pós preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos. Visa-se, desta forma, a definição de condições de sinterização adequadas à obtenção de corpos cerâmicos porosos em que será possível a incorporação da fase vítrea de reforço.

MATERIAIS E MÉTODOS

Síntese e processamento cerâmico dos pós

Os pós à base de alumina e zircônia estabilizada, cujas composições são apresentadas na Tabela 1, foram preparados pela rota de co-precipitação de hidróxidos⁽¹⁴⁾, em meio amoniacal, empregando-se as seguintes matérias-primas:

- solução de oxicloreto de zircônio, obtida pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza 99,5% em massa de $ZrO_2 + HfO_2$, produzido no IPEN;
- cloretos de ítria e de cério, obtidos por dissolução dos respectivos óxidos, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich; e
- Cloreto de alumínio grau PA.

Os precipitados obtidos foram submetidos a duas etapas de lavagem: com água para eliminação de íons cloreto (teste realizado com $AgNO_3$) e com etanol para eliminação de aglomerados fortes. Para esta última finalidade também foi realizado um tratamento por destilação azeotrópica, utilizando-se butanol como solvente orgânico. Após secagem a 80°C por 24 horas e calcinação a 800°C, os pós foram submetidos à moagem em etanol por 16 horas, em moinho de bolas, e secagem em estufa a 80°C por 24 horas. No caso das amostras de hidróxido de alumínio, a calcinação também foi realizada a 1200°C com o intuito de se obter a fase alfa da alumina (estrutura cristalina romboédrica)⁽¹³⁾. A conformação dos pós, na forma de pastilhas de 10mm de diâmetro foi realizada por prensagem uniaxial. Por sua vez, a sinterização do corpo a verde foi realizada na faixa de temperatura entre 1100 e 1300°C, por 1 e 2 horas.

Tabela 1 - Composição das cerâmicas à base de alumina e zircônia.

Código da amostra	Composição (% em massa)			
	Al ₂ O ₃	Ce-TZP	Y-TZP	CeY-TZP
AL	100	—	—	—
AL-alfa	100	—	—	—
ALZ12Ce	70	30	—	—
ALZ3Y	70	—	30	—
ALZ3Y9Ce	70	—	—	30
Z12Ce	—	100	—	—
Z3Y	—	—	100	—
Z3Y9Ce	—	—	—	100

AL: alumina
 ALZ3Y9Ce: compósito alumina-zircônia estabilizada com 12mol% de céria
 ALZ3Y: compósito alumina-zircônia estabilizada com 3mol% de ítria
 ALZ3Y9Ce: compósito alumina-zircônia estabilizada com 3mol% de ítria e 9mol% de céria
 Z12Ce: zircônia estabilizada com 12 mol% de céria;
 Z3Y: zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria;
 Z3Y9Ce: zircônia estabilizada com 9 mol% céria e 3 mol% de ítria.

Técnicas de caracterização

Os hidróxidos co-precipitados e submetidos à secagem foram caracterizados por análise termogravimétrica e térmica diferencial (Setaram Instrumentations, LABSYS™ TMA e TGDTA), para observação do comportamento de desidratação e cristalização dos óxidos.

A caracterização química e física dos pós calcinados e moídos foi realizada empregando-se as técnicas de *difração a laser* (Cilas Granulometer, mod. 1064) para determinação da distribuição granulométrica dos aglomerados, *adsorção gasosa* (BET Quantachrome, Nova 1200) para medidas de área de superfície específica, *difração de raios X* (Rigaku, mod. Multiflex), utilizando radiação Cu/k α e monocromador de grafite, para análise das fases cristalinas formadas, *microscopia eletrônica de varredura* (Phillips, mod. XL30) para observação da forma das partículas e dos aglomerados.

As amostras compactadas uniaxialmente (50MPa) em matriz de 7,0 mm de diâmetro foram analisadas por dilatometria (Setaram Instrumentations, LABSYS™ TMA). Os ensaios foram realizados até temperatura de 1400°C, empregando-se taxa de aquecimento de 10°C/min, em ar atmosférico.

Para caracterização das amostras sinterizadas foram realizadas as seguintes análises: *medidas de densidade aparente*, baseadas no princípio de Archimedes,

difração de raios X para análise das fases cristalinas formadas e *análise microestrutural*, por microscopia eletrônica de varredura, incluindo a observação das superfícies de fratura das amostras sinterizadas.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As curvas de TG-DTA dos hidróxidos secos AL, ALZ3Y, ALZ12Ce, e ALZ3Y9Ce são apresentados na Figura 1a e para os hidróxidos Z3Y, Z12Ce e Z3Y9Ce, as curvas são apresentadas na Figura 1b. Na faixa de temperatura de 35 a 200°C, observa-se considerável perda de massa, tanto para os compósitos, quanto para os pós de alumina e de zircônia estabilizada, provavelmente correspondente à perda de água residual e/ou solventes orgânicos utilizados durante a síntese e processamento dos pós cerâmicos. Os picos exotérmicos são atribuídos à cristalização dos hidróxidos óxidos. A temperaturas superiores a 600°C, nota-se que a perda de massa torna-se consideravelmente menor.

Os valores de área de superfície específica, apresentados na Tabela 2, evidenciam que a reatividade dos pós AL e AL- α , diminui drasticamente com o aumento da temperatura de calcinação (800 e 1200°C, respectivamente). Fixando-se a temperatura de calcinação em 800°C, caso das demais amostras, verifica-se que a presença de alumina eleva consideravelmente a área específica dos pós. Esse comportamento já havia sido observado em trabalhos anteriores realizados por Garcia et al. ⁽¹²⁾.

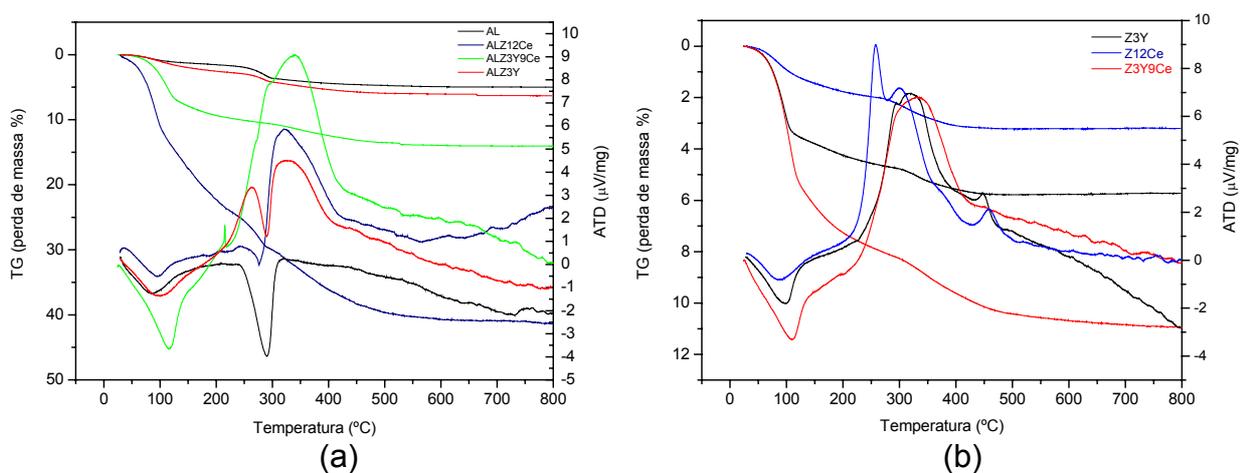


Figura 1 – Curvas TG-DTA dos hidróxidos co-precipitados

Tabela 2 – Área superficial específica dos pós sintetizados

Código das amostras	Área Superficial Específica (m ² /g)
AL	140,8
AL- α	4,5
AL-Z3Y	162,5
AL-Z12Ce	148,4
AL-Z3Y9Ce	160,9
Z3Y	66,6
Z12Ce	41,8
Z3Y9Ce	57,0

Observando as curvas de distribuição granulométrica apresentadas na Figura 2, verifica-se que o tamanho médio dos aglomerados, que constituem o pó, situa-se entre 1 e 4 μm . Menores valores de tamanho médio de aglomerados foram observados para os pós de alumina calcinados a 800°C (amostra AL), seguida da alumina calcinada a 1200°C (AL - alfa). Em observações, por microscopia eletrônica de varredura (Figura 3), este comportamento foi confirmado. Conforme observado nas micrografias das Figuras 4, os aglomerados relativos aos compósitos de alumina e aos pós de zircônia estabilizada são de maior tamanho, embora também constituídos por partículas de pequena dimensão.

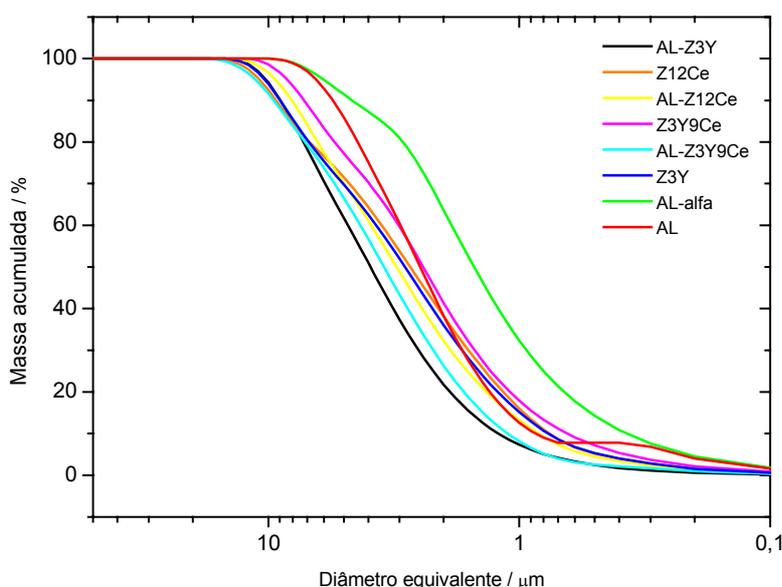
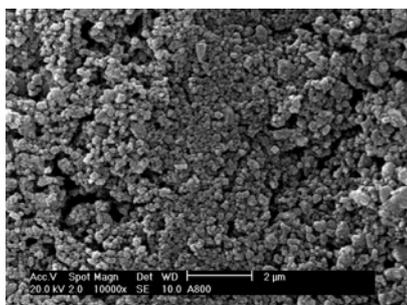
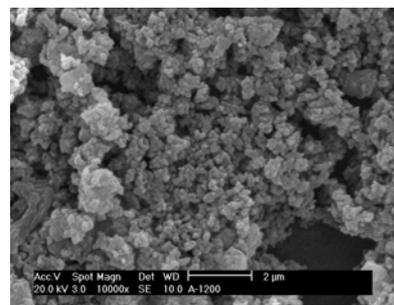


Figura 2 – Distribuição granulométrica dos pós sintetizados

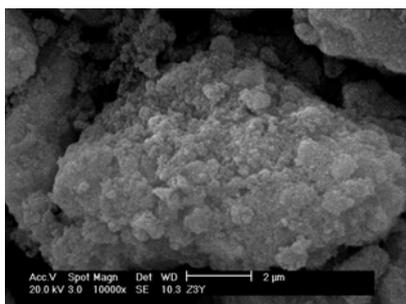


(a)

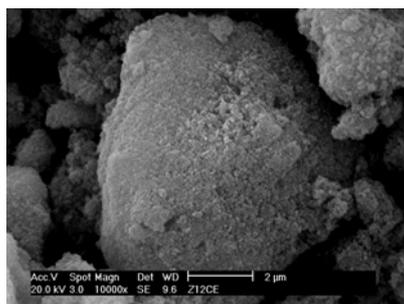


(b)

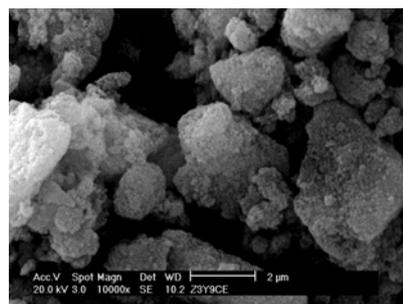
Figura 3 – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de alumina calcinados a diferentes temperaturas: (a) 800°C por 1 hora; (b) 1200°C por 1 hora.



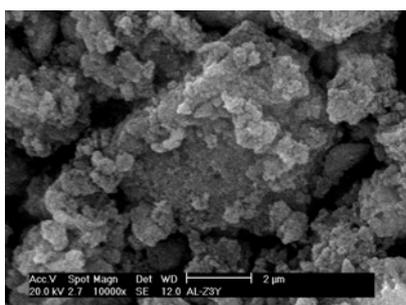
(a)



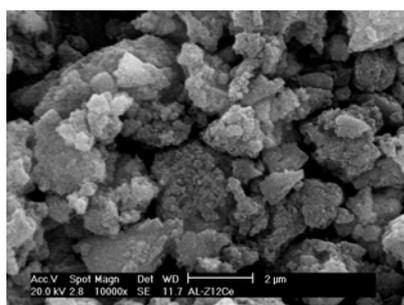
(b)



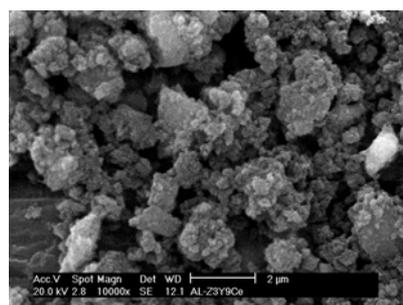
(c)



(d)



(e)



(f)

Figura 4 – Micrografias, obtidas por MEV, de pós de zircônia estabilizada com ítria e/ou céria (a,b,c) e apresentando 70% em massa de alumina na composição (d,e,f).

Os difratogramas representativos dos pós sintetizados, encontram-se na figura 5. Nota-se que, com exceção da amostra AL- α , que foi calcinada a 1200°C por 1 hora, as amostras contendo alumina apresentam baixa cristalinidade, uma vez que o pó calcinado a 800°C apresenta maior energia livre, devido à sua elevada área superficial. Na figura 6, são apresentados os padrões de difração para as amostras sinterizadas a 1200°C por 1 hora. As amostras de zircônia estabilizada apresentam reflexões características de fase tetragonal, a amostra AL da fase θ da alumina (estrutura monoclinica) e a amostra AL- α da fase α da alumina (estrutura romboédrica). Os dados referentes aos picos mais intensos, identificados nas

Figuras 5 e 6, para as fases α e θ da alumina e tetragonal da zircônia, foram extraídos das fichas 11-0661, 35-0121 e 42-1164, respectivamente, do JCPDS-ICCD (Joint Committed Powder on Diffraction Standardt - The International Centre for Diffraction Data).

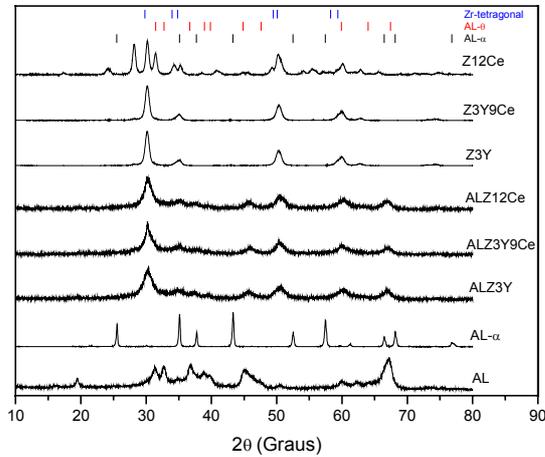


Figura 5 – Difratoformas de raios X dos pós sintetizados

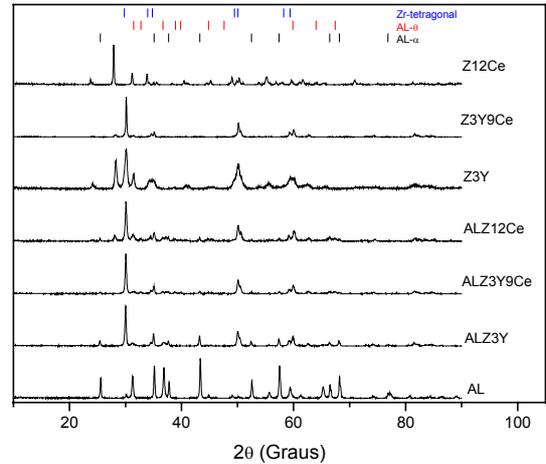


Figura 6 – Difratoformas de raios X das cerâmicas sinterizadas a 1200°C por 1 hora.

Na Figura 8, são apresentadas as curvas de retração linear das cerâmicas estudadas. Na Tabela 3, são apresentadas as temperaturas de máxima taxa de retração linear. Em torno de 850°C, inicia-se a retração, sendo que a máxima taxa de retração ocorre no intervalo entre 1040 e 1350°C.

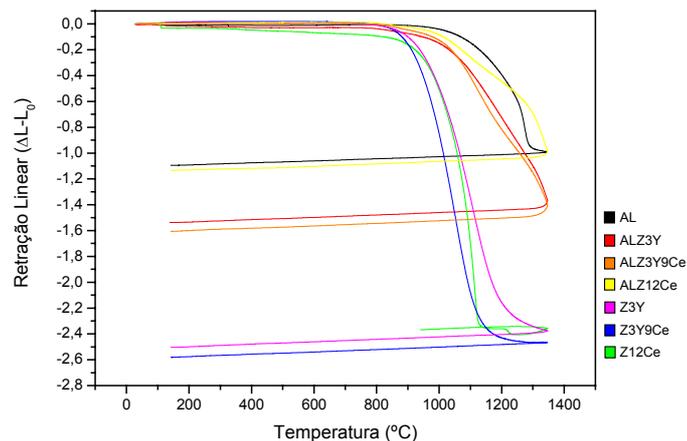


Figura 8 – Retração linear, em função da temperatura de sinterização das cerâmicas de alumina θ , de zircônia estabilizada e compósitos alumina-zircônia.

Os resultados obtidos indicam que as cerâmicas de zircônia estabilizada apresentam melhor sinterabilidade em relação às cerâmicas contendo alumina. A retração das cerâmicas de zircônia inicia-se em torno de 850°C, sendo que a

máxima taxa de retração ocorre na faixa de 1100 a 1150°C. No caso dos compósitos contendo alumina, embora o início da retração também ocorra em temperaturas relativamente baixas (~850°C), a taxa máxima de retração situa-se em torno de 1350°C.

Tabela 3 – Temperatura de máxima taxa de retração linear das cerâmicas de alumina θ , de zircônia estabilizada e de compósitos de alumina-zircônia.

Código das amostras	Temperatura (°C)
AL	1271
AL-Z3Y	1339
AL-Z12Ce	1332
AL-Z3Y9Ce	1343
Z3Y	1113
Z12Ce	1116
Z3Y9Ce	1049

Os resultados de densidade aparente, das amostras sinterizadas, apresentados na tabela 4, em percentual da densidade teórica do material ($\% \rho_T$), confirmam o comportamento observado nas análises de dilatometria.

Tabela 4 – Densidade aparente das cerâmicas em função das condições de sinterização

Código da Amostra	$\% \rho_T$ (g/cm³)			
	1100°C/1h	1200°C/1h	1200°C/2h	1300°C/1h
AL	51,1	51,1	53,3	50,7
AL- α	-	-	-	46,3
Z3Y	86,1	91,1	90,5	92,8
Z12Ce	92,50	67,3	87,5	-
Z3Y9Ce	92,8	95,4	96,2	97,4
ALZ3Y	34,1	39,50	40,1	43,0
ALZ12Ce	30	34,5	35,4	37,5
ALZ3Y9Ce	36,3	39,4	40,8	45,5

Micrografias de superfícies fraturadas, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na figura 8, indicam que a microestrutura das amostras relativas à cerâmicas de alumina e compósitos alumina-zircônia sinterizadas à 1200°C por 1 hora não é homogênea, uma vez que nesta condição o processo de sinterização ainda encontra-se no estágio inicial. Por sua vez, as cerâmicas de zircônia estabilizada apresentam mais homogeneidade devido ao maior grau de

densificação. Observou-se também o maior crescimento dos grãos no caso das cerâmicas de zircônia estabilizada com céria.

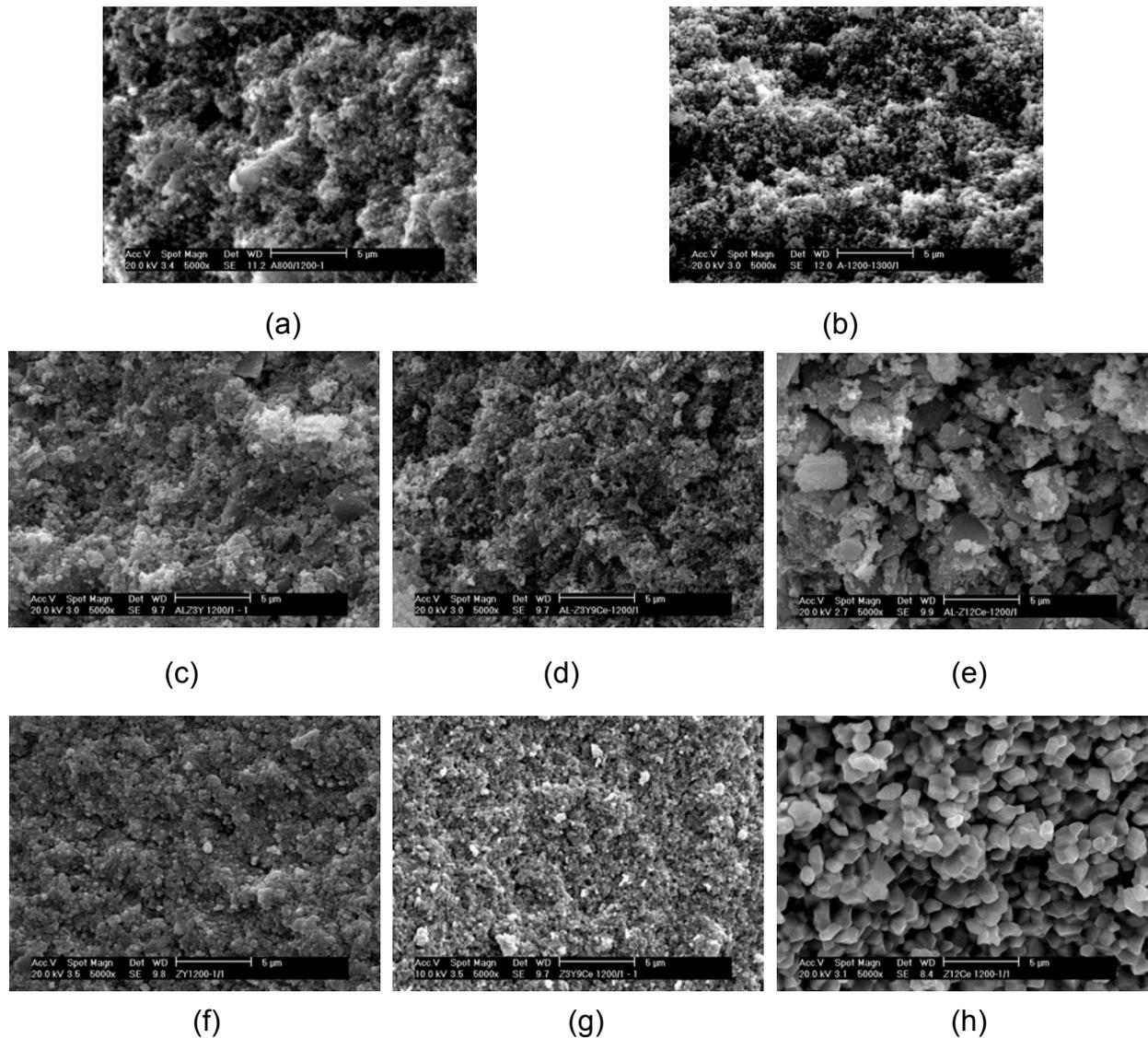


Figura 8 – Micrografias, obtidas por MEV, de superfícies fraturadas de cerâmicas de alumina, sinterizadas a 1200 e 1300°C por 1 hora: (a) AL; (b) AL- α ; de compostos cerâmicos de alumina e zircônia estabilizada, sinterizadas a 1200°C por 1 hora: (c) ALZ3Y; (d) ALZ3Y9Ce; (e) ALZ12Ce; e, de zircônia estabilizada, sinterizadas a 1200°C por 1 hora: (f) Z3Y; (g) Z3Y9Ce; (h) Z12Ce

CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho demonstram que o processo de co-precipitação possibilitou a síntese de pós de alta reatividade, principalmente no caso das cerâmicas de alumina e compostos à base deste elemento. Entretanto, esta característica não propiciou melhor sinterabilidade dessas cerâmicas, quando

comparadas às de zircônia estabilizada. Conforme já relatado na literatura, este comportamento provavelmente está correlacionado à presença de alumina θ nos pós sintetizados, a qual se transforma em alumina α durante o processo de sinterização.

Visando a incorporação de fase vítrea de reforço, que requer 30% de porosidade no corpo cerâmico, as condições de síntese e sinterização (1200°C por 1 hora), adotadas, mostraram-se adequadas para a preparação das cerâmicas de zircônia estabilizada com 12mol% de céria. Para as demais cerâmicas à base de zircônia é necessário reduzir o grau de densificação diminuindo-se a reatividade dos pós, pelo aumento da temperatura de calcinação ou pela adição de compostos formadores de poros. No caso das cerâmicas contendo alumina, deve-se melhorar a sinterabilidade dos pós, reduzindo-se a formação de aglomerados. Para esta finalidade, prevê-se a realização de moagem de alta energia.

AGRADECIMENTOS

À CAPES pela bolsa de mestrado, ao CNPq e FAPESP pelo auxílio financeiro concedido à pesquisa e aos colegas do CCTM e CCCH pelo auxílio na realização do trabalho experimental.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- (1) KELLY, J. R.; CAMPBELL, S. D. Ceramics in dentistry: historical roots and current perspectives. *J Prosthet. Dent.*, v.75, p. 18-32, 1996.
- (2) DENRY, I. L. Recent advances in ceramics for dentistry. *Crit. Rev. Oral. Biol. Med.*, v. 7, n.2, p. 134-143, 1996.
- (3) QUALTROUGH, A. J. E., PIDDOCK, V. Ceramics update. *J. Dent.*, v. 25, n.2, p. 91-95, 1997.
- (4) DUARTE, D.G.; BOTTINO, M.A.; LEITE, F.P.P; VALANDRO, L.F.; KIMPARA, E.T. Evaluation of the Bond strength between two resin cements and a hot-pressed ceramic. *Rev Odontol UNESP*, v.35, n.2, p.119-124, 2006.
- (5) SHENG, X.; XU, H., JIN Z., WANG Y. Preparation of glass-infiltrated 3Y-TZP/Al₂O₃/glass composites. *Mater. Letters*, v.58, n.11, p.1750-1753, 2004.
- (6) KERN, M.; WEGNER, S.M. Bonding to zirconia ceramic: adhesion methods and their durability. *Dental Materials*, v. 14, n. 1,p. 64-71, 1998.
- (7) BOTTINO, M.A. et al. Materiais cerâmicos. In: *Estética em reabilitação oral: metal free*. São Paulo: Artes Médicas, 2001. p.213-331
- (8) LAZAR, D. R. R.; USSUI, V.; BOTTINO, M. C.; VALANDRO, L. F.; BOTTINO, M. A.; PASCHOAL, J. O. A.; BRESSIANI J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Caracterização de cerâmicas à base de alumina e zircônia para aplicações odontológicas. In: Anais do 48º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 28 de junho a 1º de julho de 2004, Curitiba, PR, ref 16-12.

- (9) GARVIE, R.C.; HANNINK, R.H.; PASCOE, R.T. Ceramic steel? **Nature**, v.258, p. 703-704, 1975.
- (10) ARDLIN, B.I. Transformation-toughened zirconia for dental inlays, crowns and bridges: Chemical stability and effect of low-temperature aging on flexural strength and surface structure. **Dent. Mater.**, v.18, p. 590-595, 2002.
- (11) DEVILLE, S.; GREMILLARD, L.; CHEVALIER, J.; FATOZZI, G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. **J. Biomed. Mater. Res. B**, v. 72, p. 239-245, 2005.
- (12) MENEZES, C.A.B.; LAZAR, D.R.R.; USSUI, V.; LIMA, N.B.; PASCHOAL, J.O.A. The role of light rare earth on thermal degradation behaviour of ZrO₂-CeO₂-Y₂O₃ ceramics. **Mater. Sci. Forum**, v.416-418, p.573-578, 2003.
- (13) GARCIA, R. H. L. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; LAZAR, D. R. R. 3Y-TZP-Al₂O₃ powders synthesized by the coprecipitation route. **Mater. Sci. Forum**, v. 530-531, p. 677-682, 2006.

PROCESSING OF POROUS ALUMINA AND ZIRCONIA BASED FOR DENTAL PROSTHESIS REINFORCED WITH GLASS PHASE

Currently, restorative materials have been studied in order to reproduce the aesthetic, chemical and mechanical properties of natural teeth. Ceramics, because of their optical properties, physical durability, mechanical, chemical stability and biocompatibility with the tissues, occupy a prominent place, among these materials. In this work, it was evaluated the influence of the sintering conditions on microstructure formation of alumina-zirconia composites. Powders were prepared by hydroxide coprecipitation route, pressed by uniaxial forming and sintered in the range of temperature between 1100 and 1300 °C for 1 to 2 hours. Ceramics were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy, dilatometric analysis and apparent density measurements by Archimedes principle. The results indicated that, despite the high reactivity of powders containing alumina, the formation of a porous structure is enhanced. This is a desirable condition for incorporation of a reinforcement glass phase.

Keywords: alumina-zirconia composite, stabilized zirconia, dental prosthesis, glass-infiltration.