

## AVALIAÇÃO DO ATAQUE QUÍMICO EM SUPERFÍCIES DE CERÂMICAS BIOINERTES DE ALUMINA-ZIRCÔNIA

A.A. Aguiar; C. Ribeiro; D.R.Lazar; V. Ussui, N.B. de Lima  
Av. Prof. Lineu Prestes 2242 - Cidade Universitária; cep 05508-000  
São Paulo – SP - Brasil  
IPEN- Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares  
[aaaguiar@ipen.br](mailto:aaaguiar@ipen.br)

### RESUMO

*Pós relativos aos compósitos de alumina e zircônia dopada com ítria (3% mol) utilizadas como biomaterial estrutural, foram preparados pelo método de co-precipitação e analisados por DRX, MEV e BET. Os resultados de caracterização dos pós por DRX indicam que as amostras possuem baixa cristalinidade e, por BET, observou-se que as amostras apresentam alta área de superfície específica. Por sua vez, os resultados de MEV mostraram que os pós encontram-se na forma de aglomerados. As amostras cerâmicas sinterizadas foram analisadas pelo método de Rietveld e foram identificadas e quantificadas as fases: cúbica, tetragonal e monoclinica da zircônia, além da fase alfa da alumina. Obteve-se densificação da ordem de 95% da densidade teórica. Devido o compósito alumina-zircônia ser um material bioinerte foi realizado um tratamento químico superficial para facilitar a posterior deposição de hidroxiapatita com a finalidade de se obter um biomaterial estrutural de superfície ativa.*

Palavras- chave: Alumina, Zircônia, Rietveld, Cerâmica Bioinerte

### INTRODUÇÃO

As cerâmicas de um modo geral apresentam algumas vantagens quanto à utilização na área biomédica, devido a algumas características como estética, biocompatibilidade e resistência química<sup>(6)</sup>. Quando comparada aos materiais metálicos, um aspecto problemático de materiais cerâmicos é sua baixa resistência mecânica e tenacidade à fratura <sup>(1)</sup>, por isso, tem sido proposto, atualmente, o uso

do compósito alumina-zircônia de alta densidade como biomaterial. A alumina apresenta uma excelente biocompatibilidade e resistência ao desgaste, entretanto exibe baixa resistência à flexão e tenacidade<sup>(1-6)</sup>. Por sua vez, cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal apresenta um bom aspecto estético após o polimento e são inertes em ambiente fisiológico, apresentando melhor resistência à flexão e tenacidade, possuindo um baixo módulo de Young (rigidez) quando comparado com a alumina pura<sup>(1)</sup>.

A zircônia pura não costuma ser utilizada sem adição de agentes de estabilização estrutural, uma vez que a transformação da fase tetragonal para monoclínica, durante o resfriamento subsequente à etapa de sinterização, provoca expansão volumétrica e conseqüente ruptura da cerâmica. Quando estabilizada com 3 mol% de ítria, a zircônia pode manter sua estrutura tetragonal a altas temperaturas e ser metaestável a temperatura ambiente. Este material, designado Y-TZP (yttria tetragonal zirconia polycrystals) tem sido uma alternativa para a alumina como biomaterial, tanto para aplicações dentais como em implantes ortopédicos<sup>(1-6)</sup>.

A preocupação maior referente ao uso da zircônia é a sua degradação a baixas temperaturas (< 300°C), em presença de umidade. O envelhecimento ocorre por uma lenta transformação na superfície para a fase monoclínica estável na presença de água ou vapor de água. A transformação começa primeiro em grãos isolados na superfície por corrosão sob tensão. A transformação inicial de grãos específicos pode ser devido ao estado de desequilíbrio microestrutural ocasionado por diferentes fatores: tamanho maior de grãos, por uma menor quantidade de ítria, por uma orientação específica da superfície, a presença de tensão residual ou a presença de fase cúbica<sup>(3)</sup>.

Essa transformação induz a uma série de eventos ocorrendo de grão vizinho para grão vizinho. A transformação de um grão conduz para um aumento de volume tensionando grãos vizinhos e formando micro trincas. Este mecanismo oferece um caminho para a penetração da água no volume da amostra. Essa transformação ocorre por uma nucleação e processo de crescimento do grão<sup>(2)</sup>.

É difícil falar em ausência de envelhecimento, já que a fase monoclínica é seu estado de equilíbrio. Sabe-se, da literatura, que a questão do envelhecimento da zircônia é manter o uso de ítria como dopante<sup>(2)</sup>.

Dada à moderada tenacidade da alumina e a questão do envelhecimento da zircônia, há uma tendência em desenvolver compósitos de alumina-zircônia. Este

pode ser o caminho para se beneficiar da tenacidade gerada pela transformação da zircônia sem o maior obstáculo associado à sua transformação sob vapor ou sob ação de fluidos corpóreos<sup>(2)</sup>. A adição de alumina à zircônia retarda o envelhecimento, ou no mínimo reduz drasticamente sua cinética<sup>(2)</sup>. Neste compósito, sítios de nucleação da apatita podem ser gerados por tratamentos químicos de superfície que induzem a formação do grupo funcional Zr-OH. Estes tratamentos são realizados a 95°C com soluções de ácido fosfórico ou hidróxido de sódio<sup>(8)</sup>.

Considerando a importância do compósito alumina-zircônia como biomaterial, neste trabalho avaliou-se a realização de tratamentos químicos superficiais para facilitar a deposição da hidroxiapatita.

## MATERIAIS E MÉTODOS

Cerâmicas de alumina, zircônia estabilizada com ítria e relativas ao compósito alumina-zircônia foram preparadas pela rota de co-precipitação. Nomearam-se as amostras de alumina como A e de zircônia como Z. Assim sendo, foram sintetizados pós contendo 80 e 20% em massa de alumina em zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (amostras 80A20Z e 20A80Z), 100% em massa de alumina (100A) e 100% de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (100Z).

Inicialmente foram adicionados lentamente e sob agitação cloretos de zircônio, ítrio e alumínio em solução de hidróxido de amônio. O precipitado foi filtrado e foram feitas várias lavagens com água e vários repolpamentos para a remoção dos íons cloretos. Posteriormente, foram realizados tratamentos com etanol e butanol para evitar a formação de aglomerados fortes.

Após esta etapa, os pós foram submetidos à secagem a 80°C por 24 horas, calcinação a 800°C por 1 hora e a moagem em meio etanólico seguida de uma nova secagem a 80°C por 1 hora. Finalmente o material obtido foi desaglomerado em almofariz de ágata.

Após obtenção dos pós cerâmicos calcinados a 800°C por 1 hora foram realizadas caracterizações por Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise da área superficial específica por adsorção gasosa (BET).

Após a prensagem uniaxial e sinterização a 1500°C por 1 hora (amostra de zircônia estabilizada), 1650°C por 1 hora (amostras 80A20Z e 20A80Z) e 1600°C por 3 horas (amostra 100A), as pastilhas sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios x (DRX), utilizando o método de Rietveld, medidas de densidade aparente,

medidas de dureza pelo método de impressão Vickers e determinação da tenacidade à fratura .

As medidas de DRX foram obtidas com radiação  $\text{CuK}\alpha$ , monocromador de LiF, passo  $0,02^\circ$  e tempo de 6 segundos de contagem.

A densidade aparente das cerâmicas foi medida pelo método baseado no princípio de Arquimedes. A dureza foi determinada em amostras submetidas à força de 100 N e a tenacidade à fratura foi calculada pela equação de Casellas<sup>(1)</sup> com carga de 10Kgf. Para realização do ataque químico superficial, os substratos cerâmicos foram imersos em 15mL de solução de 5M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  e 15M NaOH, sendo mantidos em potes de polietileno de alta densidade a temperatura de  $90^\circ\text{C}$  por 4 dias em banho termostático. Para manter a concentração do ácido ou base constantes, evitando a evaporação destes solventes, foi feito um sistema de refluxo, descartando a necessidade de reposição da solução.

As superfícies dos substratos depois da imersão em soluções de ataque foram analisadas por difração de raios x, utilizando o método de Rietveld e por microscopia eletrônica de varredura.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura, apresentadas na figura 1, indicam que os pós apresentam-se na forma de aglomerados. Contudo, sabe-se de trabalhos anteriormente realizados, que os pós em questão apresentam dimensões nanométricas<sup>(9-10)</sup>. Este fato é evidenciado pelos elevados valores de área superficial específica relacionado na tabela 1. Quanto aos resultados de DRX das amostras contendo alumina, verificou-se que estes apresentam baixa cristalinidade, pois este óxido inibe a cristalização da zircônia, conforme relatado na literatura<sup>(9-10)</sup>.

Tabela 1- Valores de área superficial específica dos pós sintetizados.

<b>Amostras</b>	<b>Sw ( m<sup>2</sup>/g)</b>
100A	179,9±1,0
80A20Z	118,9±1,3
20A80Z	119,4 ±0,3
100Z	32,62±0,1

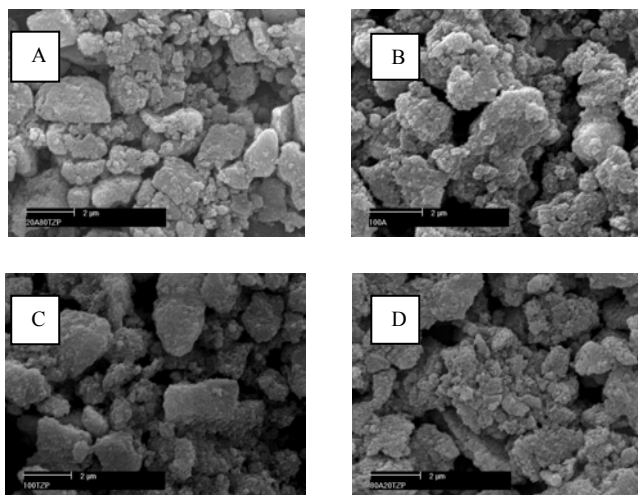


Figura 1: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura, dos pós cerâmicos sintetizados. A) 20A80Z ; B)100A ;C)100Z e D) 80A20Z

De acordo com os difratogramas da figura 2, obtidos para as amostras sinterizadas foram observadas as fase alfa da alumina, as fases tetragonal, monoclinica e cúbica da zircônia. Para cada composição foram quantificadas as fases pelo método de Rietveld<sup>(4-5)</sup>, conforme apresentado na tabela 2.

A tabela 2 mostra a quantificação das fases das amostras sem tratamento químico.

Tabela 2: Quantificação de fases das cerâmicas à base de alumina e zircônia, sem tratamento químico de superfície.

Amostras	Composição das fases (%em massa)			
	$\alpha$ -alumina	Tetragonal da Zircônia	Monoclínica da Zircônia	Cúbica da Zircônia
80A20Z	80	16	0,6	3
20A80Z	21	76	1,7	0,5
100A	99	0,6	-----	-----
100Z	-----	68	18	13

A presença das fases monoclinica e cúbica na amostra 100Z indica que provavelmente houve segregação do dopante durante o processo de síntese, fato este que provocou a desestabilização da fase tetragonal.

Segundo a tabela 3, a maior densificação foi atingida para a amostra contendo 100% de zircônia estabilizada. Para a alumina pura e com 20% de zircônia, a densidade do compósito aumenta com a adição de zircônia, uma vez que a densificação da zircônia ocorre em temperaturas mais baixas. Outro aspecto relevante refere-se à inibição da cristalização da zircônia na presença de alumina, exigindo elevada temperatura de sinterização para densificação e homogeneização da microestrutura<sup>(9)</sup>.

Conforme aumenta o teor de zircônia, a dureza do compósito diminui. Maiores valores de dureza implicam em melhor resistência ao desgaste e ao risco. A quantidade de carga pode afetar o tamanho da indentação e o comprimento da trinca, sendo dependentes da dimensão da amostra e da microestrutura do material.

O módulo de elasticidade, empregado na equação de Casellas<sup>(1)</sup>, para determinação da tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foi obtido pela regra das misturas sendo 210GPa para a Y-TZP e 380 GPa para alumina<sup>(1)</sup>. Os maiores valores de tenacidade do compósito contendo alumina, em relação à zircônia estabilizada, são consequência da presença de maior concentração de fase cúbica e monoclinica nesta última amostra. Nos compósitos com matriz de alumina ou mesmo com alta porcentagem de alumina, com a carga utilizada de 10 Kgf e 30Kgf não foi possível determinar a tenacidade à fratura, pois as trincas não foram visíveis devido à alta dureza dos materiais.

Tabela 3: Propriedades das cerâmicas à base de alumina e zircônia sem tratamento químico de superfície

Composições	Densidade da pastilha sinterizada (g/cm <sup>3</sup> )	K <sub>IC</sub> (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Hv (GPa)
100A	94,2% $\rho_t$	-----	17,0 $\pm$ 0,8
80A20Z	95,9% $\rho_t$	-----	17,1 $\pm$ 0,5
20A80Z	95,1% $\rho_t$	8,6 $\pm$ 0,5	12,4 $\pm$ 0,7
100Z	97,9% $\rho_t$	7,02 $\pm$ 0,9	9,6 $\pm$ 0,7

Amostras com porosidade residual, como as obtidas neste trabalho, não oferecem grandes problemas, considerando seu melhor desempenho mecânico comparado às demais cerâmicas, também utilizadas como biomateriais. Sabe-se que a porosidade aberta pode auxiliar na drenagem de líquidos, fornecendo nutrientes para sobrevivência do tecido na interface com o material.

Para as composições submetidas a tratamentos químicos superficiais (5M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e 15M NaOH) observou-se, pelos difratogramas da figura 3, que houve um aumento da concentração de fase monoclinica, para a grande maioria das amostras, em relação as composições que não foram submetidas a tratamentos.

A tabela 4 mostra a quantificação das fases pelo método de Rietveld das amostras tratadas quimicamente com ácido e base.

Tabela 4: Quantificação de fases das cerâmicas à base de alumina e zircônia, após tratamento químico de superfície com H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> e NaOH.

Amostras	Composição das fases (%em massa)			
	$\alpha$ -alumina	Tetragonal da Zircônia	Monoclinica da Zircônia	Cúbica da Zircônia
80A20Z (H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	79,1	20,3	0,5	-----
80A20Z (NaOH)	80,5	13,8	5,6	-----
20A80Z(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	24	51	18	6
20A80Z(NaOH)	23	25	48	3,1
100A(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	99,4	0,32	0,27	-----
100A(NaOH)	99,5	0,15	0,47	-----
100Z(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )	-----	68,8	22,8	8,3
100Z(NaOH)	-----	70	14	15

De acordo com os resultados de DRX foi observado maior transformação de fase tetragonal para monoclinica da zircônia para os materiais contendo alumina que sofreram tratamentos com NaOH.

De acordo com a figura 4, as pastilhas sinterizadas que foram submetidas ao tratamento químico com hidróxido de sódio (NaOH), foram as mais atacadas, descamando e formando cristais de sódio na forma de agulhas em sua superfície, sendo que a amostra 100A apresenta a superfície mais deteriorada. Estes fatos sugerem que a integridade da alumina contribui para a estabilização da fase tetragonal da zircônia.

As pastilhas tratadas quimicamente com ácido fosfórico ( $H_3PO_4$ ) apresentam em sua superfície, depressões, promovendo uma alta rugosidade.

Para as pastilhas sinterizadas que não foram submetidas ao tratamento químico superficial nota-se uma baixa rugosidade.

A literatura relata que irregularidades na superfície de materiais podem favorecer mecanismos de adsorção física. A exposição de espécies polares, decorrentes de grupos fosfatos, associados ao ataque ácido e grupos hidroxila ou oxigênio reativo, associado ao ataque alcalino, pode promover uma adsorção mais efetiva de caráter químico sobre a superfície dos materiais. A presença de defeitos, definidos em termos de heterogeneidade química, pela introdução de outros elementos (impurezas) ou porosidade na superfície, como a observada nas amostras, pode atuar como sítios iniciantes para nucleação e posterior crescimento de cristais. Características superficiais desta natureza são extremamente interessantes na garantia de uma adesão mais efetiva quando se idealiza um recobrimento superficial<sup>(7-8)</sup>.

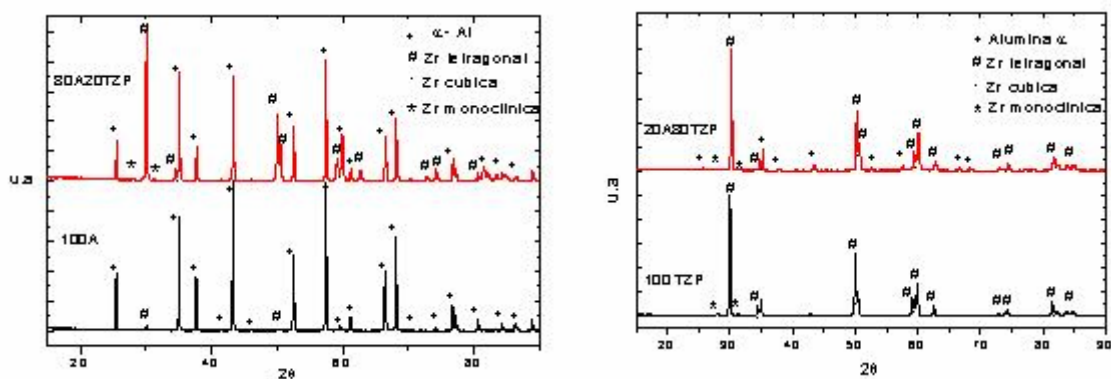


Figura 2: Difractogramas das cerâmicas à base de alumina e zircônia sem tratamento químico de superfície.



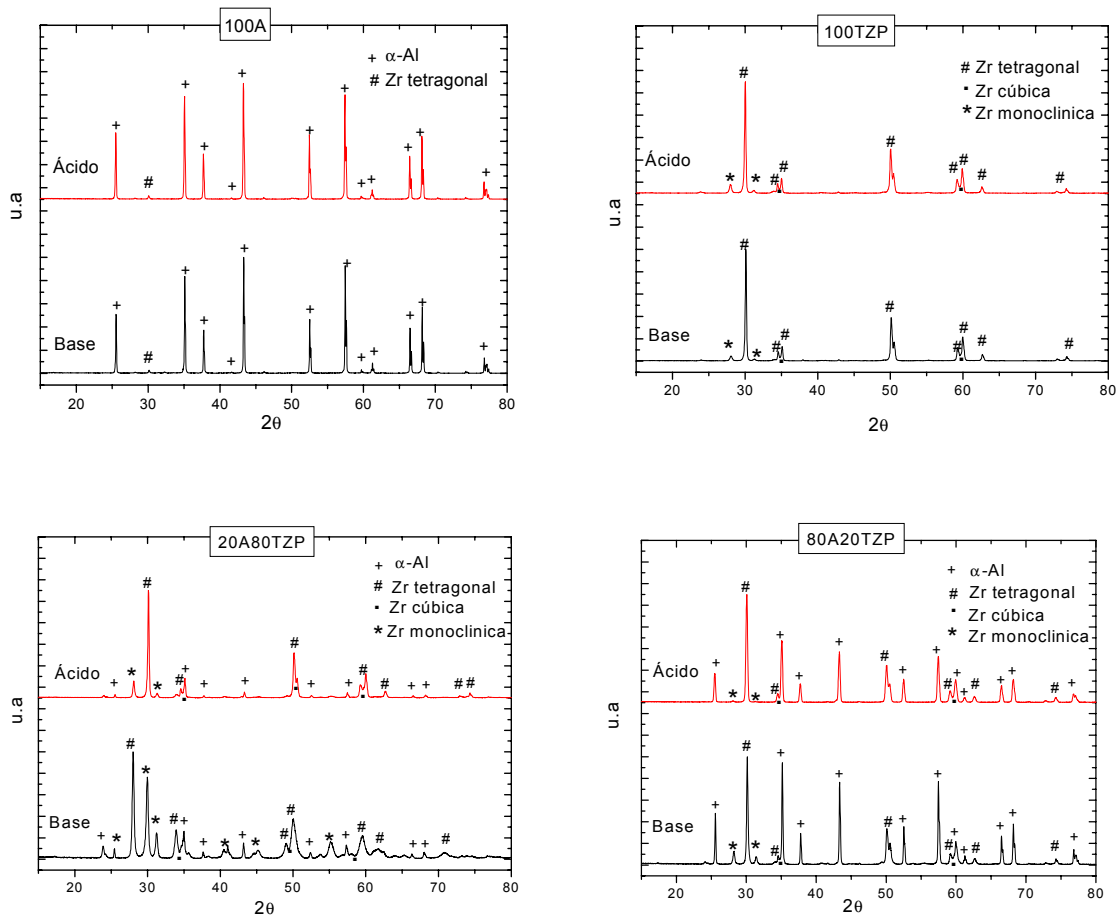
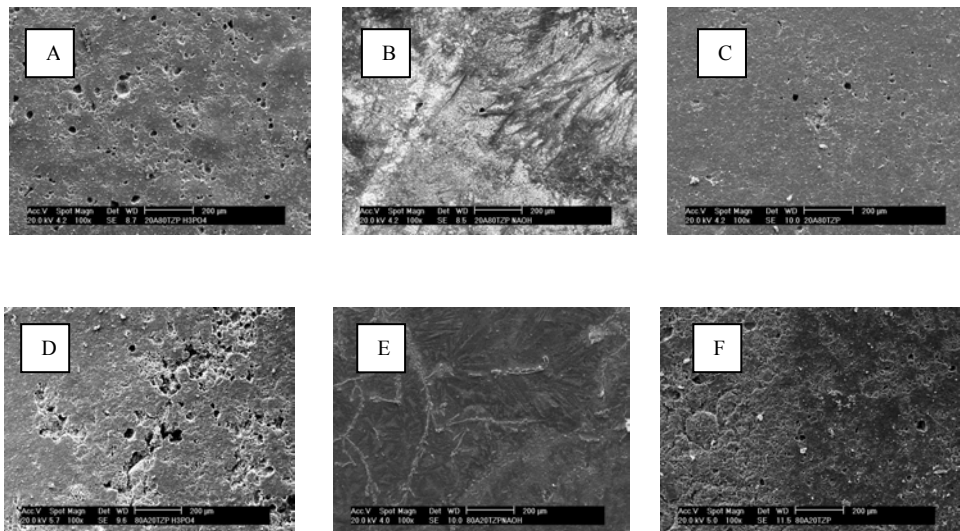


Figura 3: Difratomogramas das cerâmicas à base de alumina e zircônia após tratamento químico de superfície.



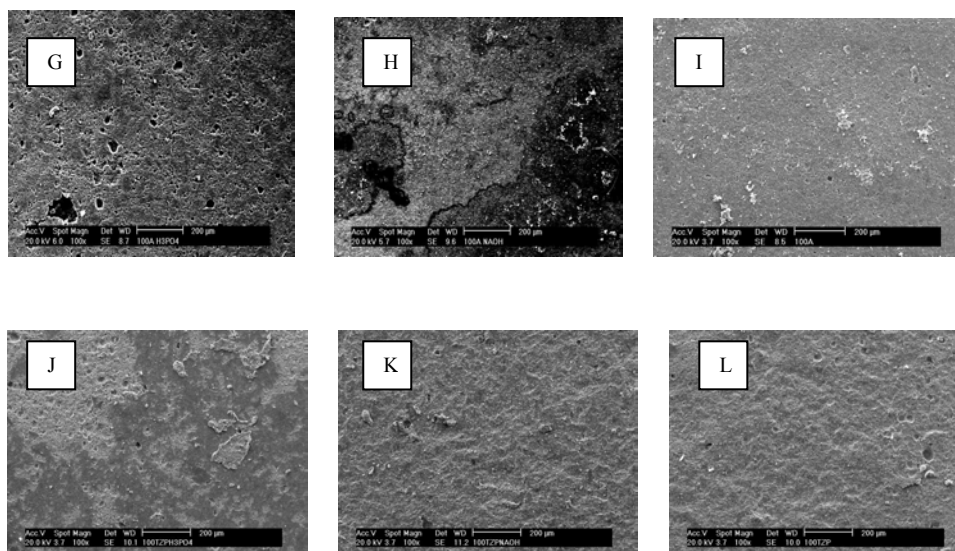


Figura 4: Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das amostras sem tratamento e das amostras após tratamento químico superficial. A) 20A80Z ( $H_3PO_4$ ) ;B) 20A80Z (NaOH); C)20A80Z ;D) 80A20Z ( $H_3PO_4$ ) ;E) 80A20TZ(NaOH) ;F) 80A20Z ; G) 100A( $H_3PO_4$ ) ;H) 100A(NaOH) ;I) 100A ; J) 100Z ( $H_3PO_4$ ) ;K) 100Z (NaOH) e L) 100Z

## CONCLUSÕES

Os resultados obtidos no presente trabalho mostraram que a densificação das cerâmicas de zircônia estabilizada é maior que a dos compósitos contendo alumina.

O compósito contendo 20% de alumina em matriz de zircônia exibiu maior tenacidade à fratura quando comparados à cerâmica zircônia estabilizada. A diminuição está relacionada à presença das fases monoclinica e cúbica neste material em grande quantidade. Esses compósitos parecem ser materiais adequados para serem usados em implantes ao invés de óxidos puros atualmente em uso.

Foi observado, pelo método de Rietveld, que para os materiais tratados quimicamente houve um considerável aumento da fase monoclinica da zircônia, sendo este aumento maior quando tratado com base (NaOH). Este tratamento provoca ataque superficial mais severo do que com ácido, depositando compostos a base de sódio em forma de agulhas. Por sua vez, o ataque com ácido fosfórico provoca uma maior rugosidade na superfície.

As superfícies das amostras tratadas quimicamente apresentaram uma alta rugosidade superficial comparada às amostras não tratadas, o que pode facilitar a deposição da hidroxiapatita.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. MORAES, M.C.C.S.B.; ELIAS, C.N.; FILHO, J.D.; OLIVEIRA, L.G. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. **Materials Research**, Rio de Janeiro, Brasil, v.7, n°4, p. 643-649, 2004.
2. CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial?. **Biomaterials**, France, p. 535-543, 2006.
3. CHEVALIER, J.; DEVILLE, S.; MUNCH, E.; JULLIAN, R.; LAIR, F. Critical effect of cubic phase on aging in 3mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials**, France, p. 5539-5545, 2004.
4. YOUNG, R. A.; **The Rietveld Method**. Oxford: New York, 1995.
5. YOUNG, R. A.; WILES, B.D.; Profile shape functions in Rietveld Refinements. **J. Appl. Cryst.** 15, p.430-438, 1982.
6. HENCH, L. L. Bioceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.81 n.7, p.1705-28, 1998.
7. DOROZHKIN, S.V. A Review on the dissolution models of calcium apatites. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Material**. p.45-61, 2002.
8. UCHIDA, M.; KIM, M.H. ; KOKUBO, T. ; NAWA, M. ; ASANO, T. ; TANAKA, K. ; NAKAMURA, T. Apatite-forming ability of a zirconia/alumina nano-composite induced by chemical treatment. **Materials Research** , Japão, p. 277-282, 2002.
9. GARCIA, R. H. L. ; LAZAR, D. R. R. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; BRESSIANI, A. H. A. . Síntese por co-precipitação e caracterização microestrutural do composto cerâmico 3YTZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. In: 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006, Blumenau. Anais do 50 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2006.
10. GARCIA, R. H. L. ; USSUI, V. ; LIMA, N. B. ; LAZAR, D. R. R. . 3Y-TZP-AL<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powders synthesized by the coprecipitation route. In: Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology- PTECH 2005, 2005, Costa do Saúpe. Proceedings of the Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology, 2005.

## **CHEMICAL ATTACK EVALUATION IN ALUMINA- ZIRCONIA BIOINERT CERAMIC SURFACES**

### **ABSTRACT**

Structural biomaterial of alumina - 3mol% yttria doped zirconia composites have been prepared by chemical route using the co- precipitation method and analysed by XRD, SEM and BET. The DRX results indicate the formation of cubic, tetragonal and monoclinic phases for zirconia and alpha phase for alumina. BET analysis indicates high surface area, and SEM results showed agglomerate powders. The densification obtained was around 95% of theoretical density. Due to bioinert characteristic of alumina-zirconia composite material, a superficial chemical treatment was provided to facilitate the nucleation of hidroxiapatite, when in function in human body .

Key-Words: Alumina, Zirconia, Rietveld, Bioinert Ceramics

---