

## COMPORTAMENTO DE ENVELHECIMENTO DE CERÂMICAS ODONTOLÓGICAS Y-TZP DE PROCEDÊNCIA COMERCIAL E SINTETIZADA EM LABORATÓRIO

A. Arata<sup>1</sup>, T.M.B. Campos<sup>2</sup>, J.P.B. Machado<sup>3</sup>, W. K. Yoshito<sup>1</sup>, V. Ussui<sup>1</sup>,  
N. B. de Lima<sup>1</sup>, R.N.Tango<sup>4</sup>, D. R. R. Lazar<sup>1</sup>,

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN <sup>1</sup>

Instituto Tecnológico da Aeronáutica (ITA) <sup>2</sup>

Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE) <sup>3</sup>

Faculdade de Odontologia - UNESP São José dos Campos (FOSJC) <sup>4</sup>

Av. Lineu Prestes, 2242 – Cidade Universitária – CEP: 05508-000 – São Paulo

[anelyse@uol.com.br](mailto:anelyse@uol.com.br)

### RESUMO

*A zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) é utilizada em próteses odontológicas, porém, pode apresentar transformação de fase tetragonal para monoclinica, acelerada em ambiente oral. O objetivo deste estudo foi comparar o comportamento da Y-TZP sintetizadas em laboratório, por coprecipitação de hidróxidos, e comercial, durante ensaio de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado (150 °C/35 horas). As pastilhas experimentais e comerciais foram sinterizadas a 1520 °C por duas horas. A curva de transformação de fase (t-m) foi determinada a partir dos dados de difração de raios X tratados pelo método de Rietveld. Os grupos controles não apresentaram fase monoclinica. Após 35 horas de envelhecimento o grupo experimental apresentou 69% de fase monoclinica, comparado a 67% no grupo comercial. Imagens de microscopia de força atômica (MFA) sugerem que o grupo comercial apresenta heterogeneidade de tamanho de grão em sua estrutura, sendo o grupo experimental mais homogêneo. Todos os grupos apresentaram processo de degradação superficial.*

*Palavras-Chave: Y-TZP, síntese de pós, coprecipitação, degradação, método de Rietveld*

## INTRODUÇÃO

Na odontologia, a estética é um requisito importante aliado ao sucesso clínico de restaurações protéticas. Clinicamente, próteses com sua infraestrutura metálica recobertas com cerâmica (metalocerâmica) podem apresentar um halo acinzentado na região da margem gengival visível quando o paciente fala ou sorri. A demanda por materiais mais estéticos levou à pesquisa de próteses livres de metais associadas à alta performance mecânica. Assim, cerâmicas como a zircônia tetragonal parcialmente estabilizada por ítria (Y-TZP) entraram para o mercado odontológico a fim de suprir as necessidades estéticas e mecânicas (Rosenblum, Shulman, 1997; Qualtrough, Piddock, 2002; Aboushelib et al, 2007).

Quando uma fratura se inicia em grãos de zircônia tetragonal, ocorre a transformação para a estrutura monoclinica, aumentando o volume, o que dificulta a propagação da trinca. Neste caso, o campo de tensão da expansão devido à transformação de fase atua em oposição ao campo de tensão que promove a propagação da trinca (Kim et al., 2000; Larsson et al., 2007; Manicone et al., 2007; Adata et al., 2009). Porém, a transformação de fase precoce e acelerada gera um aumento do grão em 5% em volume fazendo com que haja um processo em cadeia onde grãos são destacados, gerando rugosidade superficial e microtrincas, podendo levar à eventual falha catastrófica do sistema. Neste caso foi observado que a presença de ambiente úmido, como a saliva, pode levar ao processo de degradação deste material (Lilley et al., 1990; Chevalier et al., 1999; Grant et al 2001; Deville et al 2005).

Chevalier et al. (1999), avaliaram a transformação de fase em ambiente úmido e esterilização em autoclave, em diferentes temperaturas, em próteses ortopédicas de Y-TZP. O autor afirma que o grau de transformação de fase depende da microestrutura da cerâmica.

As inúmeras técnicas empregadas para síntese da Y-TZP podem ter impacto direto na microestrutura da cerâmica, influenciando no comportamento da Y-TZP frente à degradação hidrotérmica. Dentre essas técnicas, a coprecipitação de hidróxidos mistos a partir de cloretos metálicos é uma técnica química que permite a obtenção de pós de dimensões nanométricas tendo como vantagem a obtenção de cerâmicas com microestrutura quimicamente homogênea e grãos nanométricos (Meyers et al., 2006; Lazar et al., 2008; Arakaki et al., 2010; Shao et al., 2012). Além

disso, possui como vantagem a possibilidade de utilizar o hidróxido de amônio como agente precipitante que possui baixo custo e a remoção dos sub-produtos da reação por meio de lavagem com água (Garcia et al.,2009).

Sabendo-se que a procedência da cerâmica Y-TZP pode influenciar diretamente a resistência à degradação hidrotérmica devido à diferenças de composição química e tamanho de grão, este estudo teve como objetivo avaliar o comportamento de uma Y-TZP experimental e uma Y-TZP odontológica comercial frente ao envelhecimento, por meio da determinação de curvas cinéticas de transformação de fase monoclinica.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

As amostras cerâmicas de Y-TZP experimentais foram obtidas a partir de pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria sintetizados pela técnica de coprecipitação de hidróxidos 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;
- cloreto de ítrio, obtido por dissolução do respectivo óxido, com pureza superior a 99,9% em massa, de procedência Aldrich;

Os hidróxidos mistos de zircônio e de ítrio foram coprecipitados em solução de hidróxido de amônio 4 molar fixando-se pH=10. Após realizada a coprecipitação, o gel obtido foi filtrado e submetido a etapas de lavagem com água, etanol e butanol, respectivamente. O tratamento do precipitado com butanol por destilação azeotrópica também foi realizado para evitar a formação de aglomerados fortes. Na sequência, realizou-se a secagem do pó em estufa a 80° C por 24 horas, seguida de calcinação à 800° C por 1 hora. A moagem foi conduzida em meio alcoólico em moinho de alta energia por 12 horas, obtendo-se então o pó cerâmico.

Para os espécimes experimentais foi realizada a conformação dos pós, na forma de pastilhas de 15 mm de diâmetro, por prensagem uniaxial (50MPa). Por sua vez, a pré-sinterização do corpo a verde foi realizada a 1200° C, por uma hora.

Os blocos de cerâmica de Y-TZP pré sinterizados da marca comercial VITA In-Ceram 2000 YZ CUBES 4019 (VITA Zanhfabrik, Bad Sackingen, Alemanha)

foram arredondados e seccionados sob irrigação de água, nas dimensões de 15 mm de diâmetro por 2 mm de espessura.

Todas as amostras experimentais e comerciais foram regularizadas com lixas d'água de granulação 400 e 600, e receberam acabamento, de forma sequencial, com lixas d'água de granulação 1200, 2400 e 3000 (Norton Saint-Gobain, São Paulo, Brasil).

Previamente à sinterização as amostras foram levadas em banho ultrasônico em álcool isopropílico por 15 minutos. A sinterização foi conduzida em forno Zyrcomat T (Vita Zahnfabrick) a 1530 °C por 120 minutos.

A técnica de difração de raios X foi utilizada para a determinação da curva cinética de envelhecimento das amostras utilizando-se o difratômetro Modelo X'pert Powder, PANalytical, Holanda. Os parâmetros da caracterização cristalográfica foram fixados em Cu-K $\alpha$ ,  $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ , 45 kV e 40 mA, 2 $\theta$  e 80 $^\circ$ , passo angular de 0,02 $^\circ$  e tempo de integração de 10 segundos. O ensaio de envelhecimento foi realizado em reator hidrotérmico pressurizado fixando-se a temperatura à 150 $^\circ \text{ C}$  (Parr Instrument, modelo 4566 MiniReactor, Illinois, EUA).

Duas amostras foram retiradas de forma progressiva de acordo com o tempo até observar-se a estabilização da formação de fase monoclinica em 100% ou até atingir um patamar.

A quantificação da fração da zircônia monoclinica foi realizada pelo método de Rietveld utilizando-se o programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra).

O cálculo da relação entre o tempo de envelhecimento e a quantidade de fase monoclinica foi realizado equação Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK) (Equação A).

$$V_m = V_{m0} + (V_{mf} - V_{M0})(1 - \exp(-bt)^n) \quad (\text{A})$$

Onde:

$V_{m0}$	Nível de fase monoclinica inicial
$V_{mf}$	Nível de saturação de fase monoclinica
$B$	Parâmetro dependente da taxa de nucleação e velocidade de crescimento nos núcleos monoclinicos
$N$	Exponente de Avrami- tipo de crescimento espacial do grão
$t$	Tempo de envelhecimento

Uma amostra por tempo de envelhecimento à 150° C de Y-TZP comercial e experimental foi analisada em MEV Philips XL30 (JEOL, EUA, INPE) e por MFA (Microscópio de Força Atômica Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V, LAS-INPE), no modo contato, com ponta de nitreto de silício, área de 10µm x 10µm.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os gráficos de quantificação de fase monoclinica determinada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento, demonstraram a máxima saturação e estabilização de fase monoclinica em 67% após 35 horas de envelhecimento (Figura 1b) para o grupo Y-TZP comercial, em comparação à 69% de fase monoclinica após 35 horas de envelhecimento para o grupo Y-TZP experimental (figura 1a).

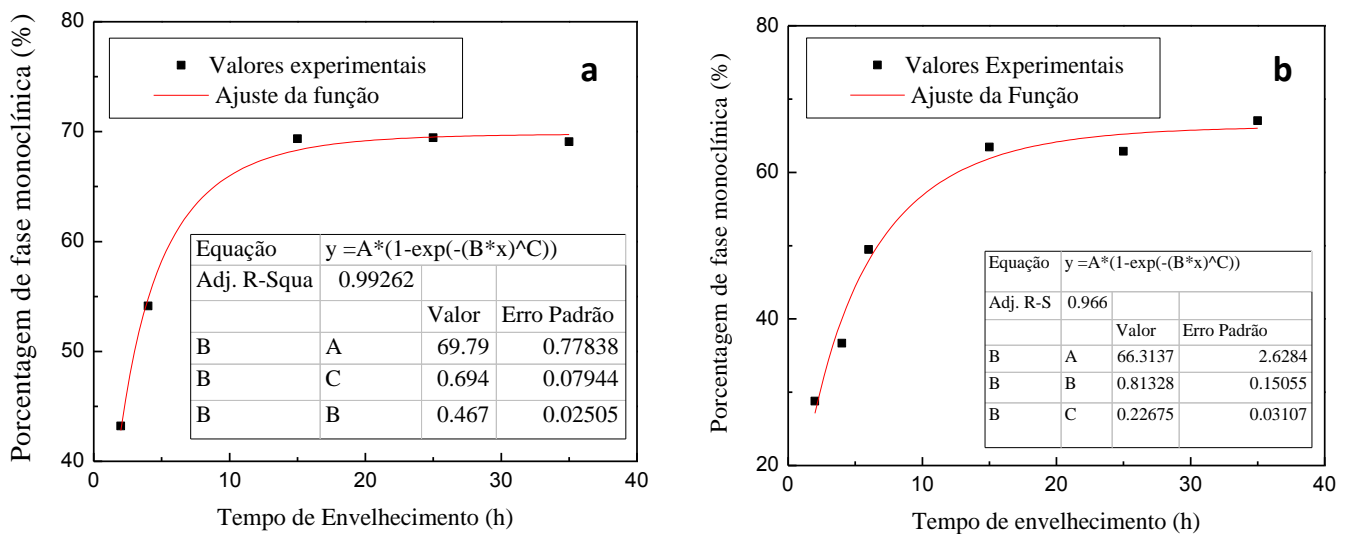


Figura 1- Fração de fase monoclinica transformada em relação ao tempo de envelhecimento, determinada pelo método de Rietveld: (a) Y-TZP experimental; (b) Y-TZP comercial.

Ambos grupos apresentaram o decréscimo de fase tetragonal em função do tempo com o aumento da porcentagem de fase monoclinica e cúbica (figuras 2a e 2b). Porém, uma pequena instabilidade entre fase tetragonal e cúbica pode ser observada. Isso pode ser explicado pela sobreposição dos picos tetragonal e cúbico sendo de grande dificuldade de leitura pelo programa de refinamento. Essa é uma desvantagem do método.

Porém, mesmo apresentando essa desvantagem, o fato da transformação de fase ocorrer em cisalhamento de planos gerando a orientação preferencial entre os picos tetragonais e monoclinicos, a utilização da fórmula estabelecida de Garvie e Nicholson pode gerar valores de quantidade de fase monoclinica superestimados. Além disso, essa fórmula não apresenta a possibilidade de inclusão da fase cúbica no sistema.

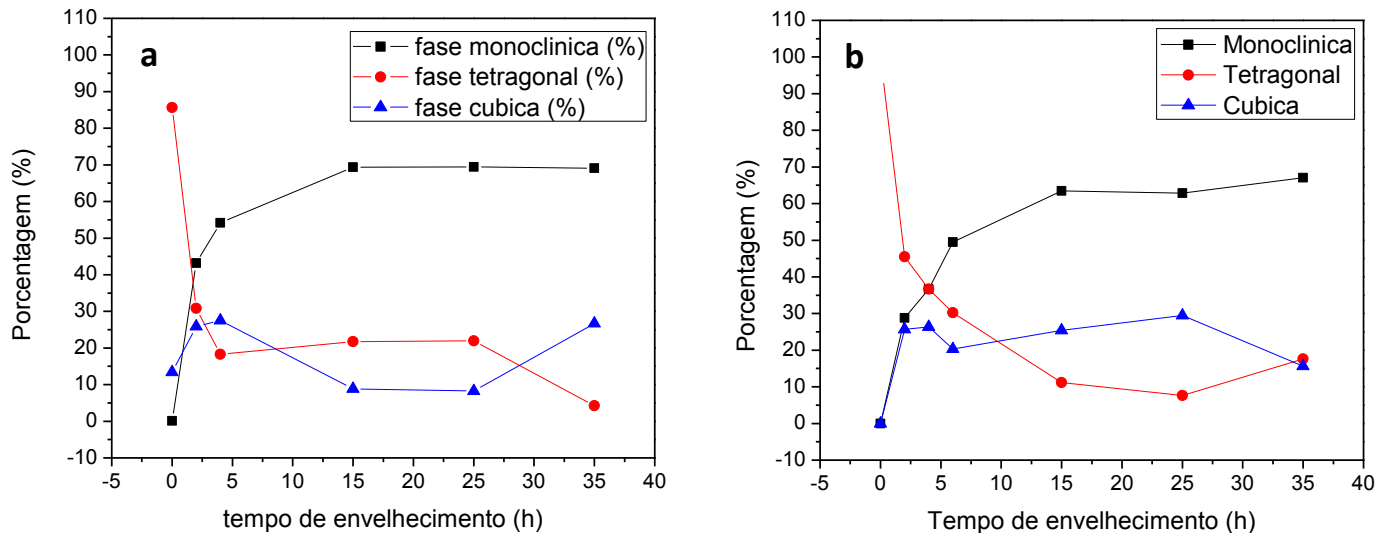


Figura 2- Relação de transformação de fase tetragonal, monoclinica e cúbica, determinada pelo método de Rietveld: em função do tempo de envelhecimento: (a) Y-TZP experimental; (b) Y-TZP comercial.

O grupo controle experimental (amostra não envelhecida) apresentou densidade de 98% em relação à densidade teórica. Imagens obtidas por MEV indicaram a presença de grãos de tamanho uniforme (figuras 3a e 3b). Em duas horas de envelhecimento foi verificada a falta de nitidez da superfície com uma camada de grãos desprendidos (3c e 3d), sugerindo a ocorrência de um processo de degradação agressivo na superfície. Após 4 horas de envelhecimento os grãos são novamente observados na superfície, indicando que grande parte dos grãos desprendidos foi lixiviada pelo tratamento da água à 150° C (figuras 3e e 3f). À 35 horas observou-se a melhora da nitidez do contorno e uma maior quantidade de poros (figura 3g e h). Esse comportamento também foi observado para a amostra comercial quando envelhecida a 130°C (Arata, 2012).

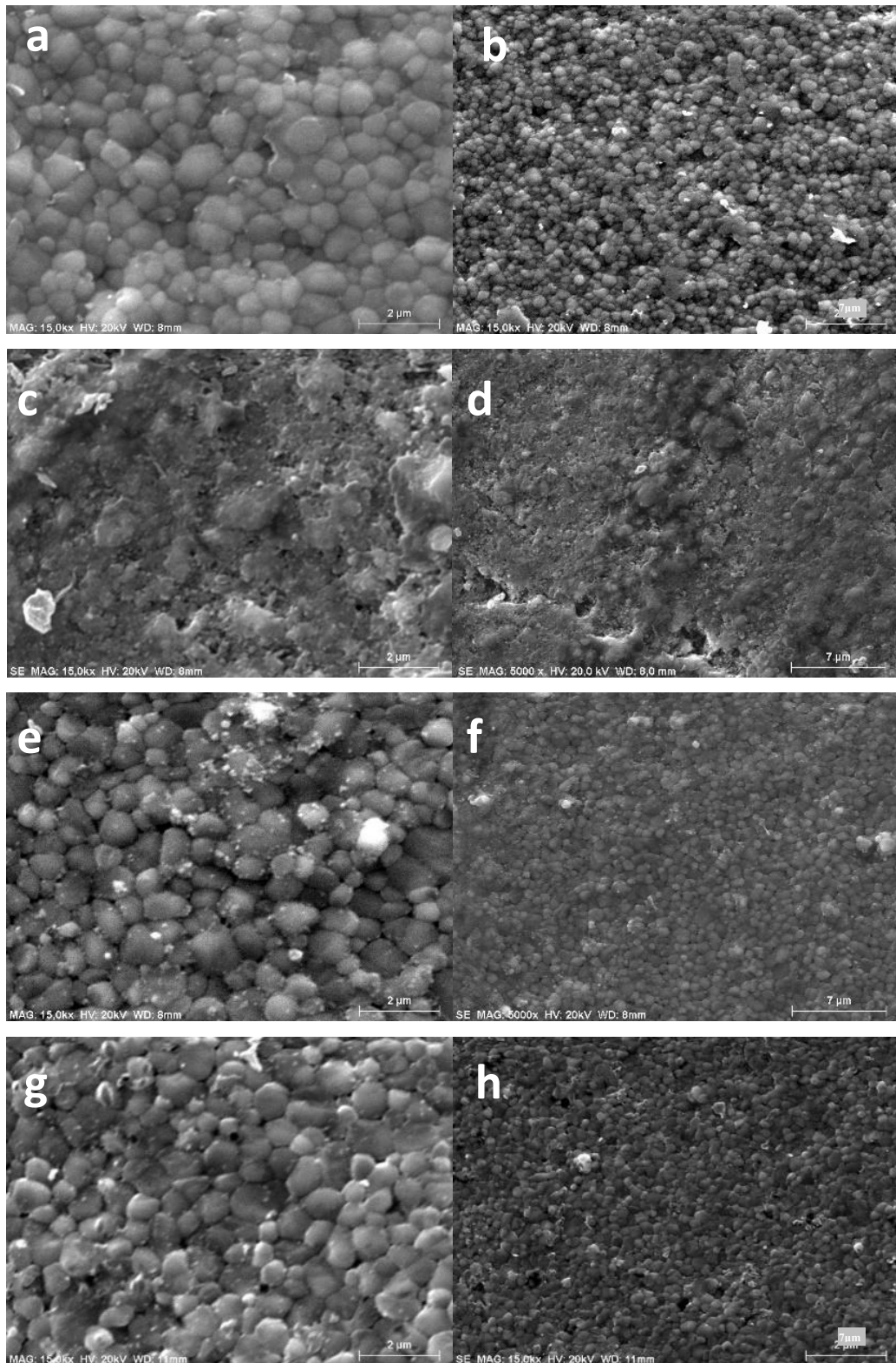


Figura 3 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras: (a, b) Controle; (c, d) 2 horas; (e, f) 4 horas; (g, h) 35 horas.

O grupo comercial apresentou 99% de densificação em relação à densidade teórica da Y-TZP. As imagens de MEV não demonstraram a ocorrência do processo de pulverização inicial, observado no grupo experimental a 2 horas de

envelhecimento (figura 4a e 4b). Com o aumento do tempo de envelhecimento foi possível observar o aumento da quantidade de grãos desprendidos da superfície (figuras 4c e 4e). Em menor aumento, porém, não foi possível observar diferenças significantes na superfície (figuras 4 d e 4f). O destacamento dos grãos foi observado tanto por MEV (figura 4e) como por MFA (figura 6d).

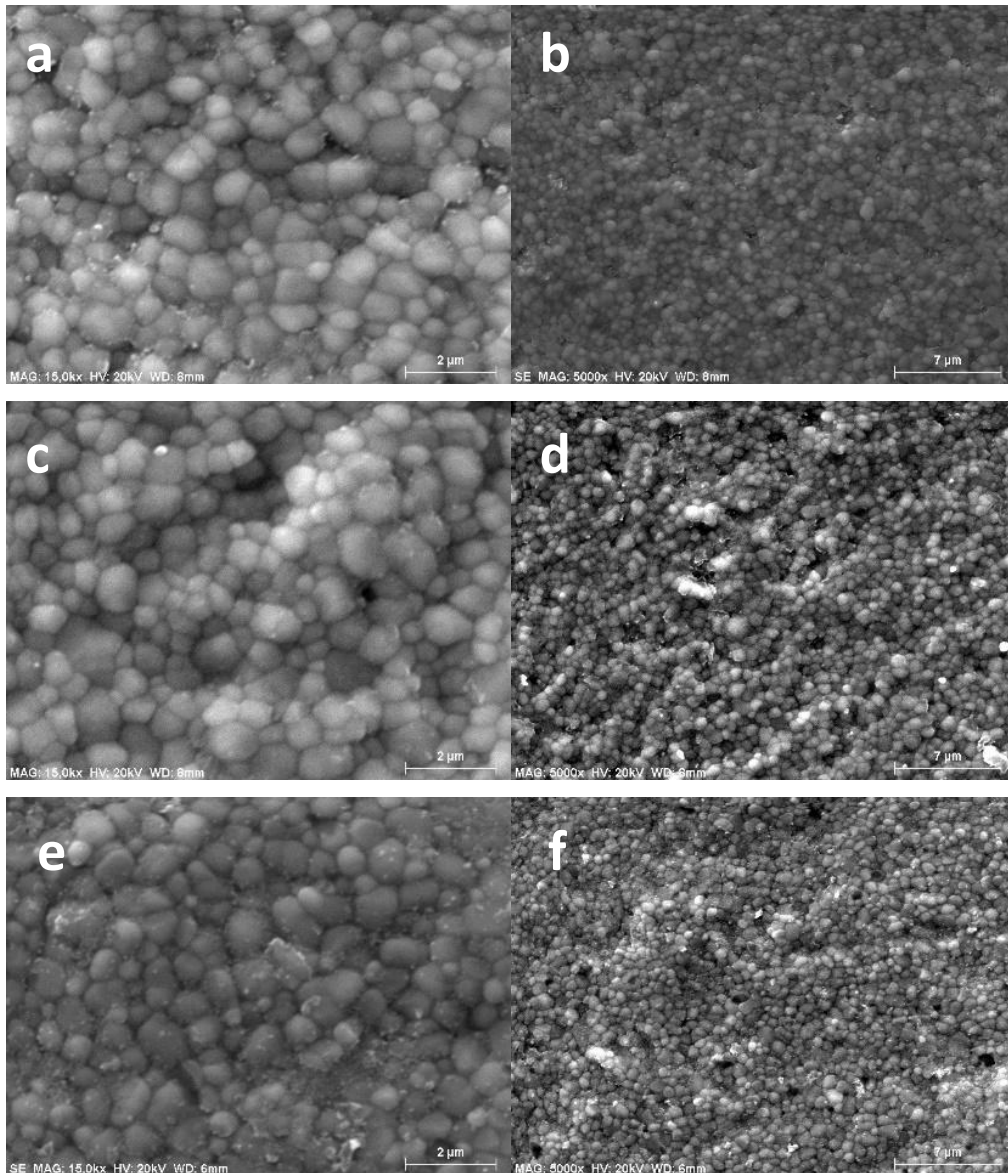


Figura 4 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas referentes ao grupo Y-TZP comercial: (a, b) 2 horas; (c, d) 4 horas; (e, f) 35 horas.

As imagens por MFA evidenciam o processo gradual de envelhecimento em relação ao grupo controle de cada grupo. O contorno de grão nítido do grupo controle, com superfície regular foi lentamente apresentando deposição de partículas de pó decorrentes à degradação de grãos que foram desprendidos da superfície devido ao processo de envelhecimento. Esse processo foi observado para ambos grupos experimental e comercial (figura 5 e 6).



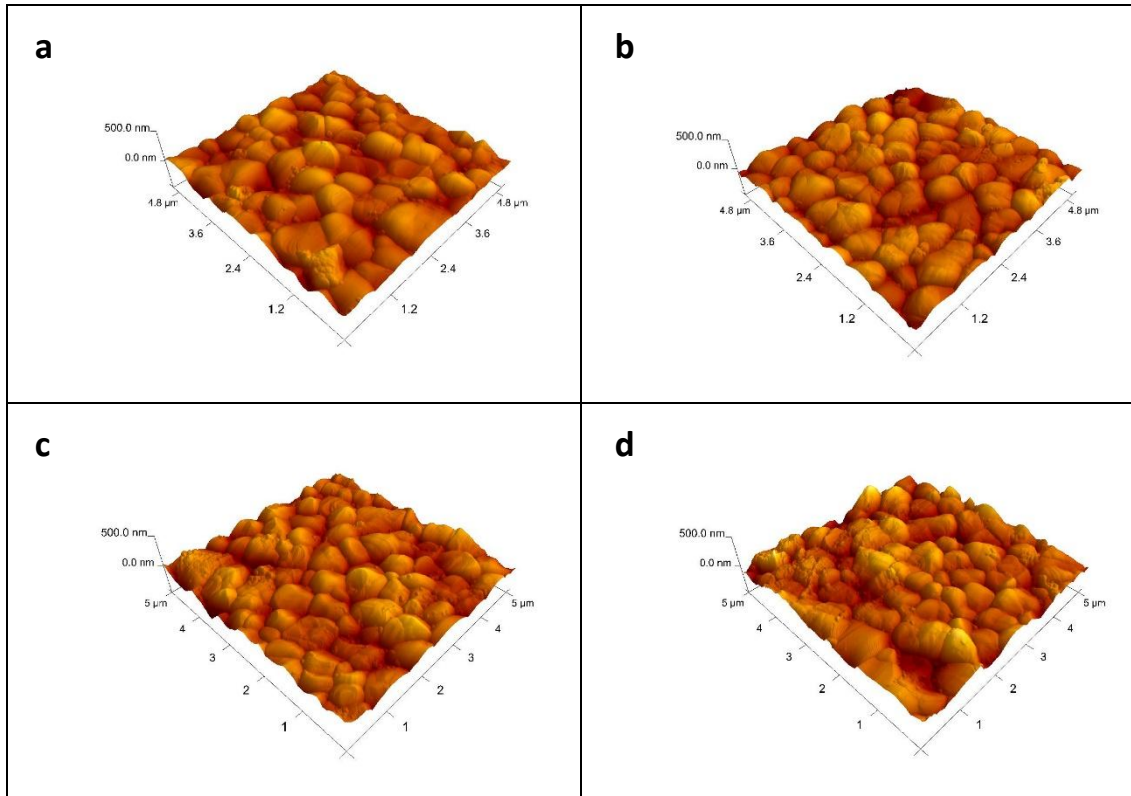


Figura 5: Micrografias, obtidas por MFA, das amostras controle e envelhecidas dos grupos de Y-TZP experimental: (a) Controle; (b) 2 horas; (c) 4 horas; (d) 35 horas.

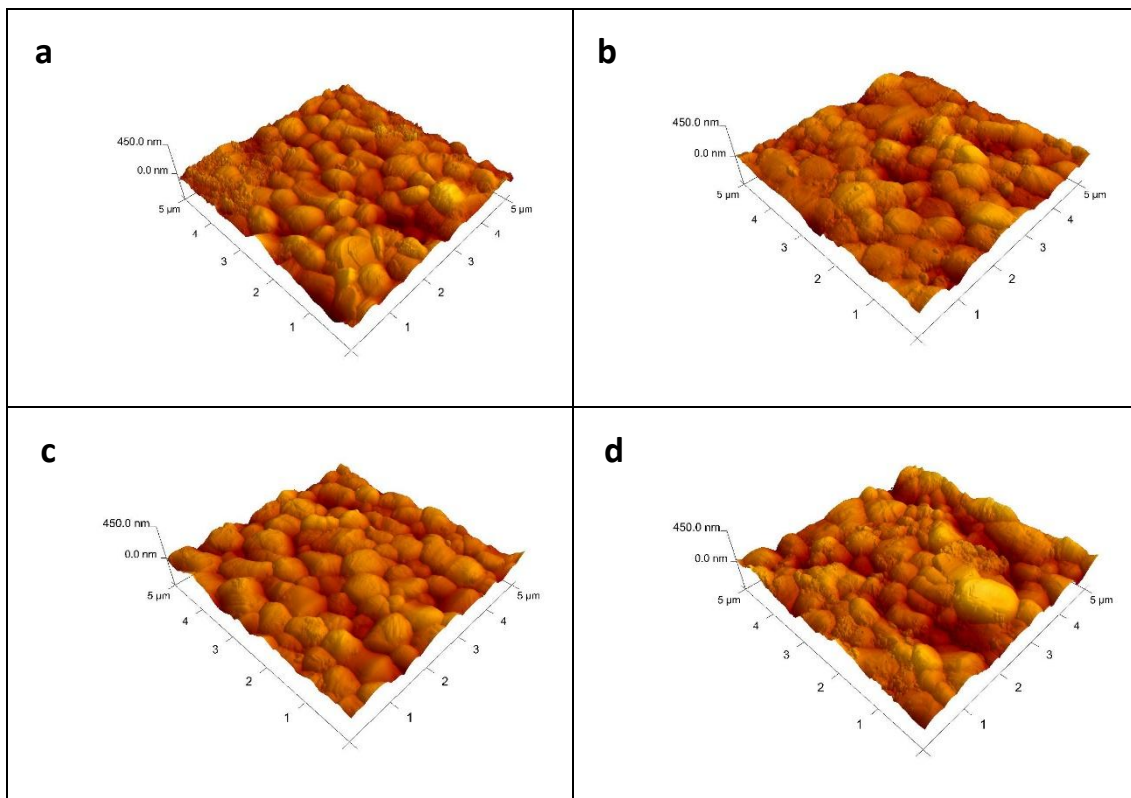


Figura 6: Micrografias, obtidas por MFA das amostras controle e envelhecidas dos grupos de Y-TZP comercial: (a) Controle; (b) 2 horas; (c) 4 horas; (d) 35 horas.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a Y-TZP de uso odontológico comercial e experimental, quando expostas a ambiente úmido pressurizado, apresentam valores próximos de saturação de fase monoclinica (67% e 69%, respectivamente). Os dois grupos apresentam degradação superficial, sendo que o envelhecimento inicial provoca a pulverização dos grãos na Y-TZP, que são eliminados da superfície por lixiviação aquosa. Esses resultados semelhantes para os dois grupos demonstram a viabilidade do emprego da rota de coprecipitação para produção de Y-TZP odontológica.

## AGRADECIMENTOS

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida e aos integrantes dos laboratórios de microscopia eletrônica e difração de Raios- X do LAS-INPE.

## REFERÊNCIAS

1. Aboushelib, N.M.; de Jager, N.; Kleverlaan, C.J.; Feilzer, A.J. Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems. *Dent Mater.*, v.23, n.8, p.952-9, 2007.
2. Adatia, N.D.; Bayne, S.C.; Cooper, L.F.; Thompson, J.Y. Fracture resistance of Yttria-Stabilized zirconia dental implant abutments. *J Prosthodont.*, v.18, n.1, p. 17-22, 2009.
3. Arakaki, A.R.; Yoshito, W.K.; Ussui, V.; Lazar, D.R.R. Hydrothermal treatment of coprecipitated YSZ powders. *Mater. Sci. Forum*, v. 660-661, p. 983-988, 2010.
4. Arata, A. Efeito do envelhecimento in vitro na transformação de fase cristalina da Y-TZP: análise topográfica, mecânica e cristalográfica. 2012. Dissertação (Mestrado). Faculdade de Odontologia de São José dos Campos, Universidade Estadual Paulista- UNESP; São José dos Campos.

5. Cales, B.; Stephani, Y. J. Mechanical properties and surface analysis of retrieved zirconia hip joint heads after an implantation time of two to three years. *Mat .Sci: Materials in Medicine.*, v.6, p.376-79, 1994.
6. Chevalier, J.; Calles, B.; Drouin, J.M. Low temperature aging of Y–TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.*, v.82, n.8, p.2150–4, 1999.
7. Deville, S.; Gremillard, L.; Chevalier, J.; Fantozzi, G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. *J Biomed Mater Res B Appl Biomater.*, v.72, n.2, p.239-45, 2005b.
8. Garcia, R.H.L.; Ussui, V.; De Lima, N.B.; Muccillo, E.N.; Lazar, D.R.R. Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure. *J. Alloys Comp.*, v.486, p. 747-753, 2009.
9. Grant, K.L.; Rawlings, R.D.; Sweeney, R. Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. *J Mater Sci Mater Med.*, v.12, n.6, p.557-64, 2001.
10. Kim, D.J.; Lee, M.H.; Lee, D.Y.; Han, J.S. Mechanical properties, phase stability, and biocompatibility of (Y, Nb)-TZP/Al(2)O(3) composite abutments for dental implant. *J Biomed Mater Res.*, v.53, n.4, p.438-43, 2000.
11. Larsson, C.; Holm, L., Lövgren, N.; Kokubo, Y.; Vult von Steyern, P. Fracture strength of four-unit Y-TZP FPD cores designed with varying connector diameter. An in-vitro study. *J Oral Rehabil.*, v.34, n.9, p.702-9, 2007.
12. Lazar, D.R.R.; Bottino, M.C.; Ozcan, M.; Valandro, L.F.; Amaral, R.; Ussui, V.; Bressiani, A.H.A. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: A comparative study with three commercial dental ceramics. *Dental Mater.*, v. 24, p. 1876-1685, 2008.
13. Lilley, E. Review of low temperature degradation of tetragonal zirconia ceramics. In: Tressler RE, McNallen H, editors. *Ceramics transactions, Corrosion and corrosive degradation of ceramics*. Westerville: Americ Ceram Soc.1990.
14. Manicone, P.F.; Rossi Iommetti, P.; Raffaelli, L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent.*, v.35, n.11, p.819-26, 2007.
15. Meyers, M.A.; Mishra, A.; Benson, D.J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. *Prog. Mater. Sci.* , v. 51, p. 427-556, 2006.

16. Qualtrough, A.J.; Piddock, V. Dental ceramics: what's new? Dent Update., v.29, n.1, p.25-33,2002.
17. Rosenblum, M.A.; Schulman, A. A review of all-ceramic restorations. J Am Dent Assoc., v.128, n.3, p.297-307, 1997.
18. Shao, Z.; Zhou, W.; Zhu, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. Prog. Mater. Sci. , v. 57, p. 804-874, 2012
19. Thompson, I.; Rawlings, R.D. Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment. Biomaterials., v.11, n.7, p.505-8, 1990.

## **AGING BEHAVIOUR OF COMMERCIAL AND SYNTHESIZED DENTAL Y-TZP CERAMICS**

### **ABSTRACT**

*Yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals (Y-TZP) is used at dental prosthodontics, however, it can present accelerated tetragonal to monoclinic phase transformation in oral environment. The aim of this study was to compare the behavior of a Y-TZP synthesized in laboratory by the coprecipitation method to a commercial Y-TZP, after hydrothermal aging in pressurized reactor (150°C/ 35 hours). The discs were sintered at 1520°C for two hours. The kinetics curve of phase transformation was determined through the data collect by XDR diffractograms treated by the Rietveld method. The experimental and commercial control groups did not present monoclinic phase. After 35 hours of aging the experimental group presented 69% of monoclinic phase compared to 67% for the commercial group. Scanning electron microscopy and atomic force microscopy images suggested that the commercial group presented heterogeneity of grain size and that the experimental group was more homogeneous. All groups presented superficial degradation process.*

*Key-words: Y-TZP, powder synthesis, coprecipitation, degradation, Rietveld method.*