

EFEITO DA DEGRADAÇÃO EM MEIO AQUOSO DE COMPONENTES CERÂMICOS A BASE DE ZrO₂ TETRAGONAL PARA USO ODONTOLÓGICO

L. E. Mukaeda¹; A. Robin¹; C. Santos^{1,2}; S. P. Taguchi¹

¹ Universidade de São Paulo- Escola de Engenharia de Lorena, USP-EEL/DEMAR. Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Lorena-SP, CEP. 12600-000, Brasil

³ ProtMat Materiais Avançados – Rua José Moreti, 30, módulo 18, Beira Rio II, Guaratinguetá-SP, CEP 12517-660, Brasil

luizamukaeda@gmail.com

RESUMO

Com a evolução das técnicas de restauração dentária, houve um considerável aumento na demanda por produtos cerâmicos que apresentem boa resistência à degradação aliada à confiabilidade. Neste trabalho, blocos de ZrO₂ tetragonal comerciais micrométricos e nanométricos, foram sinterizados a 1550°C-2h e 1350°C-2h respectivamente, sendo em seguida lixados e polidos. Foram obtidas cerâmicas com densidade relativa maior que 98%. Essas amostras foram imersas em água a 150°C, por tempos de 10 h a 30 h. A massa das amostras e as fases cristalinas foram determinadas antes e depois da degradação, com o objetivo de avaliar a capacidade dessas cerâmicas em resistir à exposição em meio líquido. Foi também avaliada a transformação de fase em função do tempo de exposição através de análise de difração de raios X e microestrutura. É verificado que o uso de materiais inicialmente nanoestruturados apresentam resistência à degradação muito superior às amostras micrométricas, o que se reflete em estabilidade estrutural após os testes e reduzida taxa de transformação martensítica.

Palavras chave: cerâmica, implantodontia, zircônia, degradação.

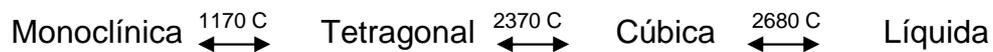
INTRODUÇÃO

O uso de Cerâmicas a base de zircônia, ZrO₂, tem sido difundido na implantodontia devido às suas características estéticas e excelentes propriedades mecânicas⁽¹⁻³⁾. 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, inclusive das restaurações sobre implantes, utilizando para isso, cerâmicas de maior tenacidade à fratura e resistência à fratura, minimizando a possibilidade de falha mecânica em uso.

A zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) é um material de características únicas entre as cerâmicas, possuindo a melhor tenacidade à fratura entre as cerâmicas óxidas, devido à transformação de fase *tetragonal-monoclinica* que pode ocorrer quando o material sofre solitação mecânica.

A transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas de 1170 °C, conforme esquema abaixo:



Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica ^(4,5), que varia entre 3 e 5 %. Isso provoca tensões internas na microestrutura do material, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada. Nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura. Quando essa cerâmica é usada como componente de próteses dentárias, há aumento da sua vida útil e da confiabilidade desses materiais ^(7,8).

O processo de confecção de componentes dentários utilizando sistemas de usinagem CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacture), totalmente automatizados, está em considerável expansão nos países desenvolvidos. Nos EUA, são vendidos, por ano, cerca de 500 equipamentos como esse. No Brasil, devido ao alto custo do equipamento, de seu treinamento e principalmente de suas matérias-primas, apenas cerca de 30 laboratórios possuem esse tipo de sistema de confecção de componentes protéticos. Fundamentalmente, os custos e as dificuldades na importação dessas matérias-primas (blocos cerâmicos) desestimulam a popularização desse sistema. Para a confecção das próteses, esse sistema utiliza como matéria-prima, blocos cerâmicos das mais variadas composições, tais como Al₂O₃, Al₂O₃-ZrO₂, ZrO₂, porcelanas aluminizadas, vitrocerâmicos de Li₂SiO₅, entre outros. Dentre as cerâmicas de infraestrutura, a zircônia (ZrO₂) possui maior destaque, devido as suas excepcionais propriedades mecânicas. Esse material foi recentemente produzido no Brasil pela empresa ProtMat Materiais Avançados[®].

Alguns estudos têm mostrado que cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria micrométrica podem apresentar uma indesejável transformação de fases (t-m) após imersão em água a 100°C por 40h. Já a 140°C por 20 h, as cerâmicas micrométricas podem apresentar até 80% de transformação de fase (t-m), enquanto cerâmicas de zircônias nanométricas permanecem inalteradas nestas mesmas condições⁽⁹⁾. Embora ambos apresentem propriedades mecânicas muito interessantes, a cerâmica de zircônia nanométrica apresenta-se promissora como implantes odontológicos, devido à elevada resistência em meio aquoso. Além disso, a resistência à fratura deste material é superior devido aos grãos nanométricos, pois a temperatura de sinterização cai sensivelmente para tamanhos pequenos de partículas, facilitando a densificação total dessas cerâmicas^(9, 10).

Existem alguns estudos do comportamento da zircônia micrométrica em água, mas não existem trabalhos detalhados sobre taxa de degradação desse tipo de cerâmicas de zircônia nanométrica comercial. Embora se tenha um consenso por diversos autores sobre as excelentes propriedades mecânicas da zircônia, ainda existem dúvidas sobre a integridade das propriedades mecânicas após determinado grau de degradação⁽¹¹⁾. Sendo assim, há necessidade de mais estudos que tratem deste tema. O objetivo deste trabalho é avaliar comparativamente o grau de transformação de fase da ZrO₂ (3% Y₂O₃) sinterizada em estruturas micrométrica e nanométrica comerciais.

MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais comerciais utilizados nesse trabalho foram blocos pré-sinterizados de ZrO₂ (3%mol Y₂O₃) com características micrométricas (bloco ZrHP) e nanométricas (bloco ZrHP-nano), ambos da empresa ProtMat® Materiais Avançados LTDA – Brasil, comercializados em blocos com dimensão de 40 x 15 x 15 mm³, apresentado 95% de fase tetragonal.

Os blocos foram sinterizados em temperaturas de 1550°C (ZrHP micrométrico) e 1350°C (ZrHP nanométrico) por 2h. As amostras sinterizadas foram seccionadas e a seção transversal foi submetida à preparação ceramográfica com lixamento e polimento utilizando suspensão de diamante de diversas granulometrias.

Em seguida, as amostras foram imersas em água destilada a 150°C em autoclave por tempos que variam de 10h a 30h, visando avaliar o comportamento da degradação em meio aquoso.

Caracterização das amostras

Após a etapa de sinterização, determinou-se densidade relativa pela divisão da massa específica das amostras sinterizadas pela teórica. A massa específica da amostra foi determinada pelo método de Archimedes, ou seja, por imersão, em água destilada a 20°C. Os valores de massa específica foram calculados de acordo com a Equação (A).

$$\rho = \frac{W_1 \cdot \rho_{H_2O}}{W_2 - (W_3 - W_w)} \quad (A)$$

onde ρ = massa específica da amostra (g/cm^3); W_1 = massa da amostra seca (g); ρ_{H_2O} = massa específica da água (g/cm^3); W_2 = massa da amostra impregnada em esmalte (g); W_3 = massa da amostra submersa em água (g); W_w = massa do fio utilizado para suspensão da amostra (g).

As fases cristalinas das amostras sinterizadas foram analisadas antes e após o teste de degradação utilizando difratometria de raios X, com radiação de Cu K α ($\lambda=1,5418\text{\AA}$) filtrada com níquel, no intervalo angular $2\theta = 10-90^\circ$, passo angular $0,02^\circ$ e tempo de contagem de 2 segundos. As fases foram identificadas comparando-se com as fichas JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standards ⁽¹²⁾.

Visando analisar a perda ou ganho de massa, as amostras foram pesadas antes e depois da degradação, utilizando balança de precisão 10^{-5} g.

Os tamanhos médios dos cristalitos (L) foram medidos utilizando equação de Debye - Sherrer ^(13,14), Equação (B), onde K é uma constante de forma de grãos que é aproximadamente igual a 1; β é a diferença angular (rad) referente a metade da intensidade do pico.

$$L = \frac{K\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (B)$$

As morfologias das amostras sinterizadas e após degradação foram analisadas por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Caracterização das amostras sinterizadas

A Tabela 1 mostra os valores de densidade relativa, fase cristalina e tamanho médio de grãos das amostras de zircônia micrométrica e nanométrica sinterizadas. As amostras sinterizadas apresentaram elevada densidade relativa, e apenas fase tetragonal da zircônia, conforme Figura 1, identificado por comparação dos resultados com as fichas JCPDS (13-0307) e (24-1164).

Tabela 1 - Densidade relativa, fase cristalina, tamanho médio de grãos e tamanho de cristalito das amostras de zircônia micrométrica e nanométrica sinterizadas.

| | ZrHP | ZrHP-nano |
|-----------------------------|----------|-----------|
| Densidade relativa (%) | 99,3±0,4 | 99,5±0,4 |
| Retração (%) | 24,0 | 24,2 |
| Tamanho médio de grãos (µm) | 0,8 | 0,2 |

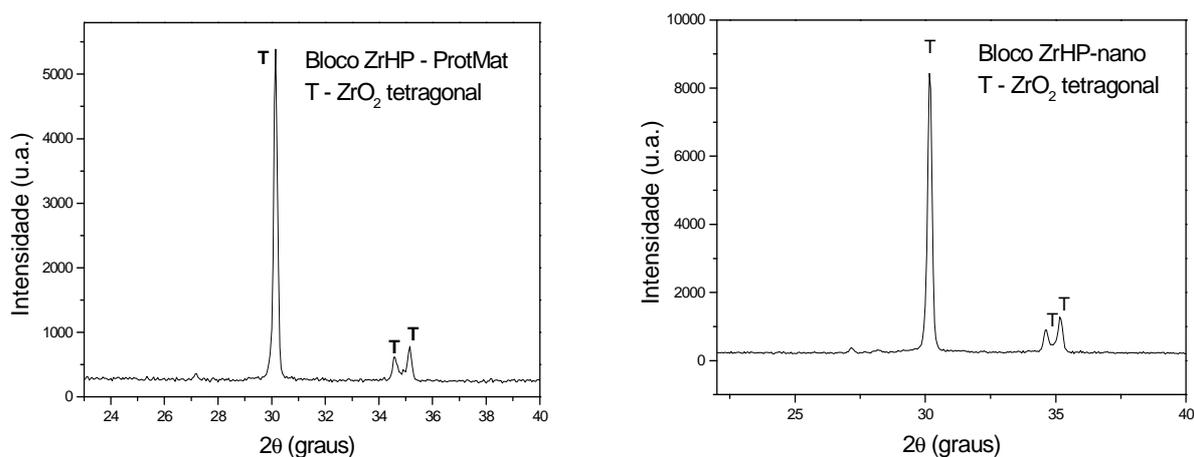


Figura 1 – Difratoograma de raios X dos blocos ZrHP e ZrHP-nano sinterizados.

A Figura 2 mostra as micrografias obtidas em MEV, das amostras obtidas a

partir de blocos micrométricos e nanométricos, onde se pode observar que, o tamanho de grãos médios são em torno de $0,8\mu\text{m}$ e $0,2\mu\text{m}$, respectivamente. Assim, a população de grãos por unidade de área é muito superior nas amostras ZrHP-nano que nas amostras convencionais.

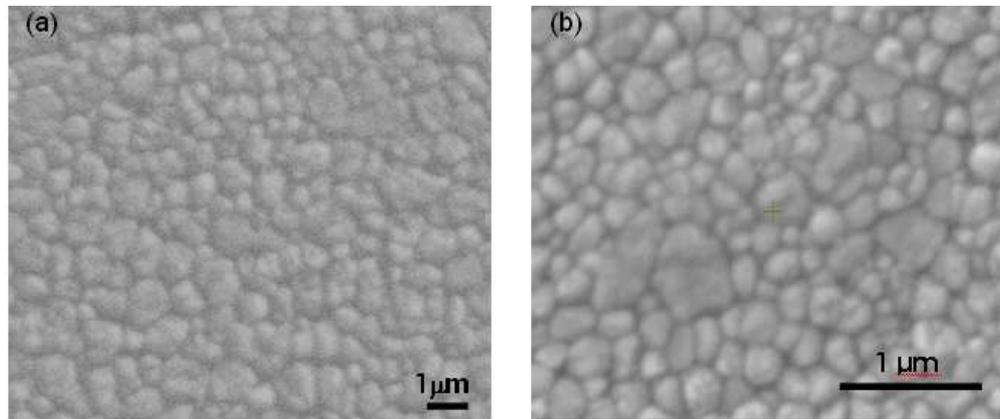


Figura 2 – Micrografia obtida por MEV das amostras (a) micrométrica e (b) nanométrica.

Testes de degradação

Após os testes de degradação hidrotérmica, observou-se que as amostras ZrHP-nano não sofreram alteração de fases e microestruturas. Já as amostras ZrHP transformaram parte da fase tetragonal para monoclinica, além de gerar inúmeras fraturas, independentemente do tempo de degradação. As Figuras 3 e 4 apresentam os difratogramas de raios X das amostras ZrHP e ZrHP-nano, degradadas por 10, 20 e 30h, respectivamente.

A Tabela 2 mostra o tamanho de cristalito das amostras degradadas por 10, 20 e 30 h. O tamanho de cristalito é a menor organização cristalina dos sólidos, e portanto não representa o tamanho de grão, quando mostrado por microscopia eletrônica de varredura. Mas o tamanho do cristalito é uma medida qualitativa que infere a influencia da transformação de fases ocasionada pela degradação⁽⁹⁾, e quanto maior o tempo de exposição, menor o tamanho do cristalito.

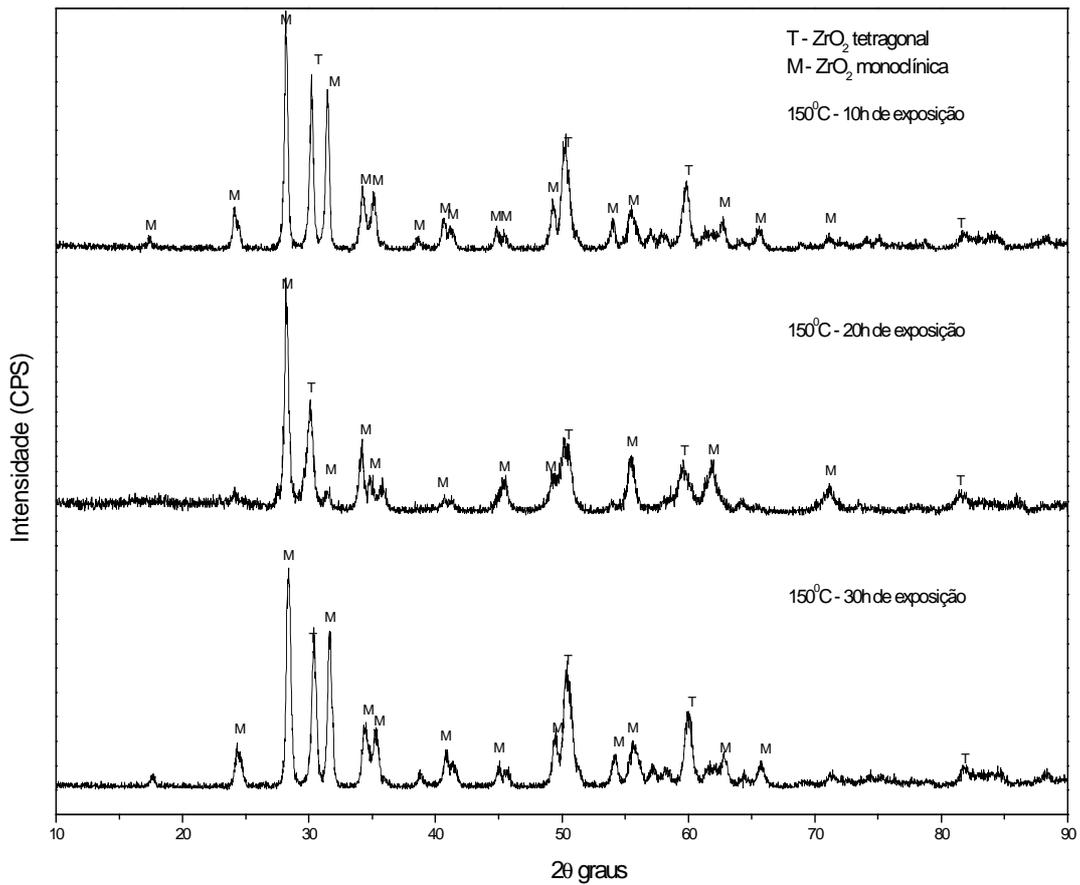


Figura 3 – Difratomogramas de raios X das amostras ZrHP degradadas em água a 150°C, por 10, 20 e 30h.

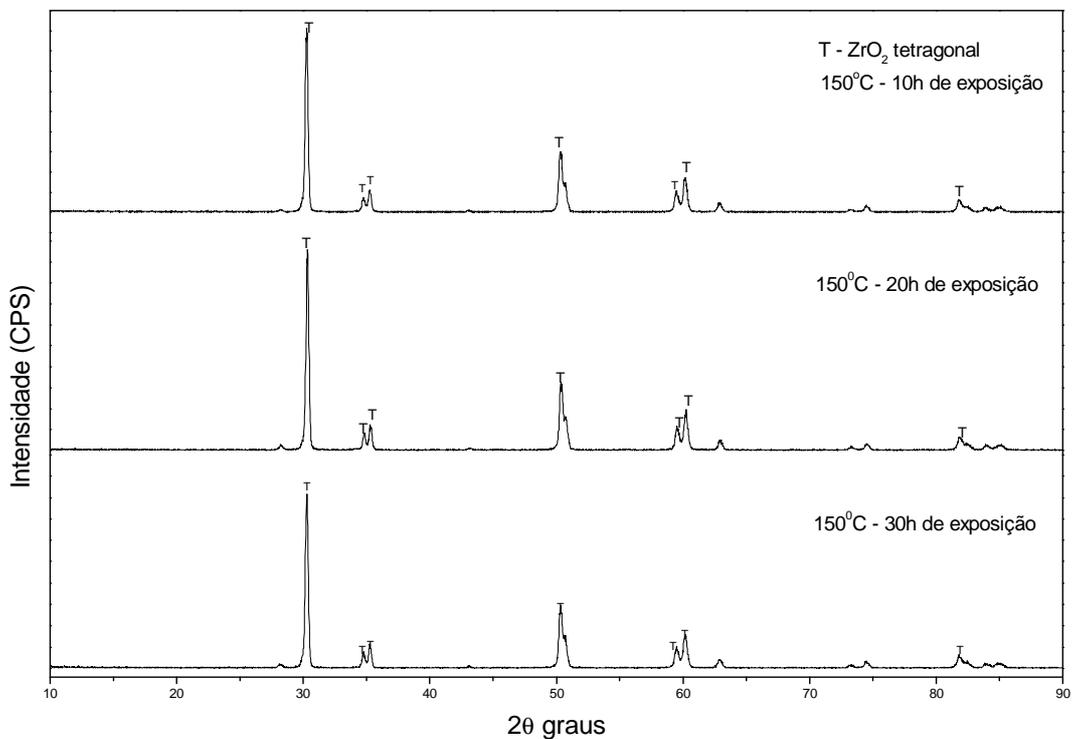


Figura 4 – Difratomogramas de raios X das amostras ZrHP-nano degradadas em água a 150°C, por 10, 20 e 30 h.

Tabela 2 – Tamanho de cristalito das amostras ZrHP e ZrHP-nano após degradação por 10, 20 e 30h.

| | | ZrHP | ZrHP-nano |
|--|-----|--------------------------|------------|
| Tamanho de cristalito (nm) | | 75,963 | 59,048 |
| Fases cristalinas | | tetragonal e monoclinica | tetragonal |
| Tamanho de cristalito após degradação (nm) | 10h | 70,726 | 56,316 |
| | 20h | 56,592 | 40,231 |
| | 30h | 56,584 | 40,224 |

A Figura 5 mostra a micrografia da superfície das amostras ZrHP e ZrHP-nano, degradadas em água, por 10h de exposição, o qual pode-se observar que na primeira formou-se grãos de zircônia monoclinico, praticamente desprendido na superfície, enquanto a superfície da ZrHP-nano permaneceu praticamente inalterada. As amostras ZrHP degradadas por 20 e 30h fraturaram a pó, enquanto as amostras ZrHP-nano ainda permaneceram como na Figura 5 (b). A transformação de fase (t-m) é acompanhada a uma expansão volumétrica dos grãos na ordem de 3-5%, gerando tensões internas responsáveis pela formação de microtrincas ^(4, 5), que se for bastante pronunciada, pode ocasionar a fratura da amostra.

As amostras foram pesadas antes e depois da degradação, e não teve variação mensurável de massa durante os testes.

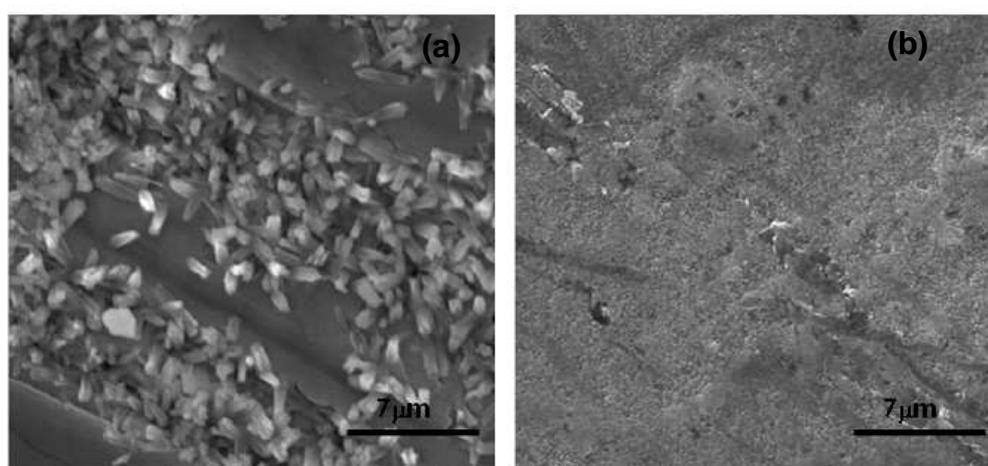
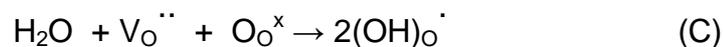


Figura 5 – Micrografia da superfície das amostras degradadas em água, por 10h de exposição: (a) ZrHP e (b) ZrHP-nano.

Os resultados apresentados estão coerentes com as teorias expostas na literatura que indicam que a redução do tamanho de grão reduz a possibilidade de degradação. Existem muitos mecanismos que têm sido propostos para explicar o fenômeno em baixas temperaturas, nas cerâmicas de zircônia ⁽⁷⁻⁹⁾.

Li et Al ⁽¹⁵⁾ propôs que existe uma reação entre as moléculas de água e Y₂O₃ na superfície dos grãos de Zircônia estabilizada com Ítria (ZrO₂(Y₂O₃)) resultando na formação de cristalitos de Y(OH)₃ de tamanho nanométrico (20 e 50 nm). A dissolução preferencial de Y no contorno de grão desestabilizaria a fase tetragonal nestas regiões as quais serviriam de sítios de nucleação para a transformação tetragonal-monoclínica dentro dos grãos. De fato, após os núcleos atingirem um tamanho crítico, a transformação t-m ocorreria rapidamente por dentro dos grãos de maneira similar a uma transformação martensítica.

Um outro mecanismo proposto por Guo ⁽¹⁰⁾ está baseado na aniquilação das lacunas de oxigênio pela interação com as moléculas de água conforme a seguinte reação:



onde V_O^{••} representa uma lacuna de O, O_O[×] um íon de O na posição de O na rede cristalina e (OH)_O[•] um íon hidroxila na posição de um íon de O.

As etapas do processo seriam: (i) adsorção de H₂O na superfície da zircônia; (ii) reação de H₂O com O²⁻ gerando íons hidroxilas OH⁻; (iii) difusão de OH⁻ para dentro do material através dos contornos de grãos; (iv) preenchimento das lacunas de O pelos íons hidroxilas; (v) transformação da fase tetragonal para monoclínica quando a concentração de lacunas de O atinge um valor para o qual a fase tetragonal não é mais estável. Este modelo também contempla a formação de Y(OH)₃ através da reação energeticamente favorecida entre os defeitos (OH)_O[•] e os defeitos substitucionais Y_{Zr}[•].

Todos os modelos indicam que: a transformação martensítica (tetragonal-monoclínica) procede-se da superfície para o interior da amostra; aumentando a quantidade de estabilizante, cujo efeito é de aumentar o número de lacunas de oxigênio, retarda-se a transformação tetragonal-monoclínica; a diminuição do

tamanho dos grãos de zircônia tetragonal também retarda esta transformação.

CONCLUSÃO

As amostras de zircônia estabilizada com ítria obtidas com pós nanométricos (ZrHP-nano) não sofreram transformação de fases tetragonal-monoclínica durante a exposição à água a 150°C por até 30h, permanecendo com fase tetragonal.

As amostras de zircônia estabilizada com ítria obtidas com pós micrométricos (ZrHP) sofreram transformação parcial da fase tetragonal para monoclínica durante a exposição à água a 150°C por 10, 20 e 30h. Estas amostras sofreram ruptura espontânea, parcial ou integral, devido à expansão volumétrica dos grãos decorrente desta transformação.

Não foi detectada variação de massa das amostras de ZrHP e ZrHP-nano durante os testes de degradação.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (processo 04/04389-1) e ao CNPq (processo 550249/2007-9) pelo apoio financeiro dado a este projeto.

REFERÊNCIAS

1. Hench LL; Wilson J. An Introduction to Bioceramic. Singapura: World Scientific, 1993.
2. Willians D. F. Medical and Dental Materials. New York: VCH Weinheim, 1992.
3. Hench LL. J Am Ceram Soc 1998; 81 (7); 1705-28.
4. Stevens, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. Trans Brit Ceram Soc, 80, p 81-85, 1981.
5. Evans, A.G., Heuer, A.H., Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. J Americ Ceram Soc, 63 (5-6) p. 241-248, 1980.

6. Stevens, R. An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
7. Anusavice, K. J., Phillips' Science of Dental Materials, 11th Edition, 832p, 2003, Elsevier, UK.
8. Zhu, P., Lin, Z., Chen, G., Kiyohiko, I., Int J Fatigue 2004; 26; 1109-14.
9. Guo, X., On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor, Journal of Physics and Chemistry of Solids 60 (1999) 539-546.
10. Ban, S., Reliability and properties of core materials for all-ceramic dental restorations, Japanese Dental Science Review (2008) 44, 3-21.
11. Gremillard, L., Chevalier, J., Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years, J. Eu. Cer. Soc., In Press, 2008.
12. Powder Diffraction File Inorganics Phases: alphabetical index, inorganics phases, JCPDS/international centre for diffraction data, Swarthmore, Pennsylvania, 1979.
13. Duran, P., Villegas, M., Capel, F., Recio, P. and Moure, C., J. Eur. Ceram. Soc., 1996, 16, 945.
14. Klug, H. P. and Alexander, L. E., in X-Ray Diffraction Procedures; for Polycrystalline and Amorphous Materials. John Willey, New York, 1974, p. 618.
15. Li, J. F., Watanabe, R., Phase Transformation in Y_2O_3 -Partially-Stabilized ZrO_2 Polycrystals of Various Grain Sizes during Low-Temperature Aging in Water, J. Am. Ceram. Soc. 81 [10] 2687-91 (1998).

HYDROTHERMAL DEGRADATION OF TETRAGONAL ZrO_2 CERAMIC
COMPONENTS USED IN DENTAL APPLICATIONS

ABSTRACT

With the evolution of the dental restoration techniques, a considerable growth in the demand of ceramic products occurred. These materials present good strength associated to reliability. In this work, micrometric and nanometric scale tetragonal ZrO₂ blocks were sintered at 1500°C-2h and 1350°C-2h, respectively, ground and polished. Ceramics with relative density higher than 98% were obtained. The specimens were immersed in hot water (150°C), for times ranging from 10h to 30h. The mass variation of the samples was measured and the crystalline phases present before and after the degradation tests were identified by X-ray diffractometry, in order to evaluate the capacity of these ceramics in resisting to aqueous medium exposure. Materials with nanometric structure present higher resistance to degradation than those with micrometric scale, and this interferes in structural stability after the test, and reduces the martensitic transformation.

Key-words: ceramics, dental implant, zirconia, degradation.