

EFEITO DA PRESSÃO DE COMPACTAÇÃO NA SINTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS DENTÁRIAS À BASE DE α - Al_2O_3

J. K. M. F. Daguano¹, F. A. Santos¹, A. A. Palmeira¹, C. Santos¹, O.M.M.Silva²

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

² Centro Técnico Aeroespacial - Divisão de Materiais, CTA-IAE/AMR, Pça Marechal do Ar Eduardo Gomes, 50, S. J. Campos-SP, CEP. 12228-904

ju_daguano@yahoo.com.br

RESUMO

Este trabalho teve como objetivo o estudo do efeito da pressão de compactação em cerâmicas dentárias sinterizadas à base de α - Al_2O_3 . A utilização de cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) como biomateriais vem sendo proposta, pois tem apresentado uma excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, embora, tenha exibido moderada resistência à flexão e tenacidade. Foram avaliados as características e o comportamento de compactos de pós comerciais de Al_2O_3 , prensados com diferentes pressões de compactação, sendo três pressões uniaxiais variando entre 93MPa, 124MPa, 155MPa e isostática a 300MPa, todas por 30s. Os compactos foram sinterizados a 1450 e 1550°C com taxa de aquecimento de 10°C/min e patamar de 120 minutos. Foi estudado o efeito das condições de compactação e sinterização na densificação, nas fases cristalinas e na microestrutura dessas cerâmicas. Os resultados indicam que o aumento da pressão e da temperatura são essenciais para aumentar a densificação das cerâmicas de alumina minimizando assim, os poros presentes no compacto.

Palavras-chave: sinterização, densificação, Al_2O_3 , pressão de compactação.

INTRODUÇÃO

Somada as diversas aplicações que os materiais cerâmicos avançados⁽¹⁻²⁾ possuem, principalmente com a evolução tecnológica que vem do início da década de 70 que possibilitou a melhora no desempenho dos materiais ou mesmo a execução de

novas funções por eles, estão as aplicações como biomateriais, mais especificamente como cerâmica dentária na odontologia que visa a reposição de elementos dentários perdidos ou removidos.

A restauração dentária vem ganhando avanços significativos com a introdução do uso do material cerâmico. Isso se deve ao fato das vantagens relativas oferecidas por estes materiais, tais como ótimo desempenho das suas propriedades funcionais, principalmente estética, biocompatibilidade e resistência química. O apelo estético vem impulsionando a substituição de subestruturas metálicas das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes por cerâmicas de maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade.

Um processo que vem se popularizando muito, é o processo de usinagem de blocos cerâmicos pré-sinterizados com auxílio de sistema CAD/CAM⁽³⁻⁶⁾, visando à obtenção de componentes personalizados de próteses unitárias ou multi-elementares que apresentem o formato próximo do final, eliminando etapas intermediárias e retrabalhos por parte dos protéticos. Exemplo desse tipo de aplicação é apresentado na Figura 1.

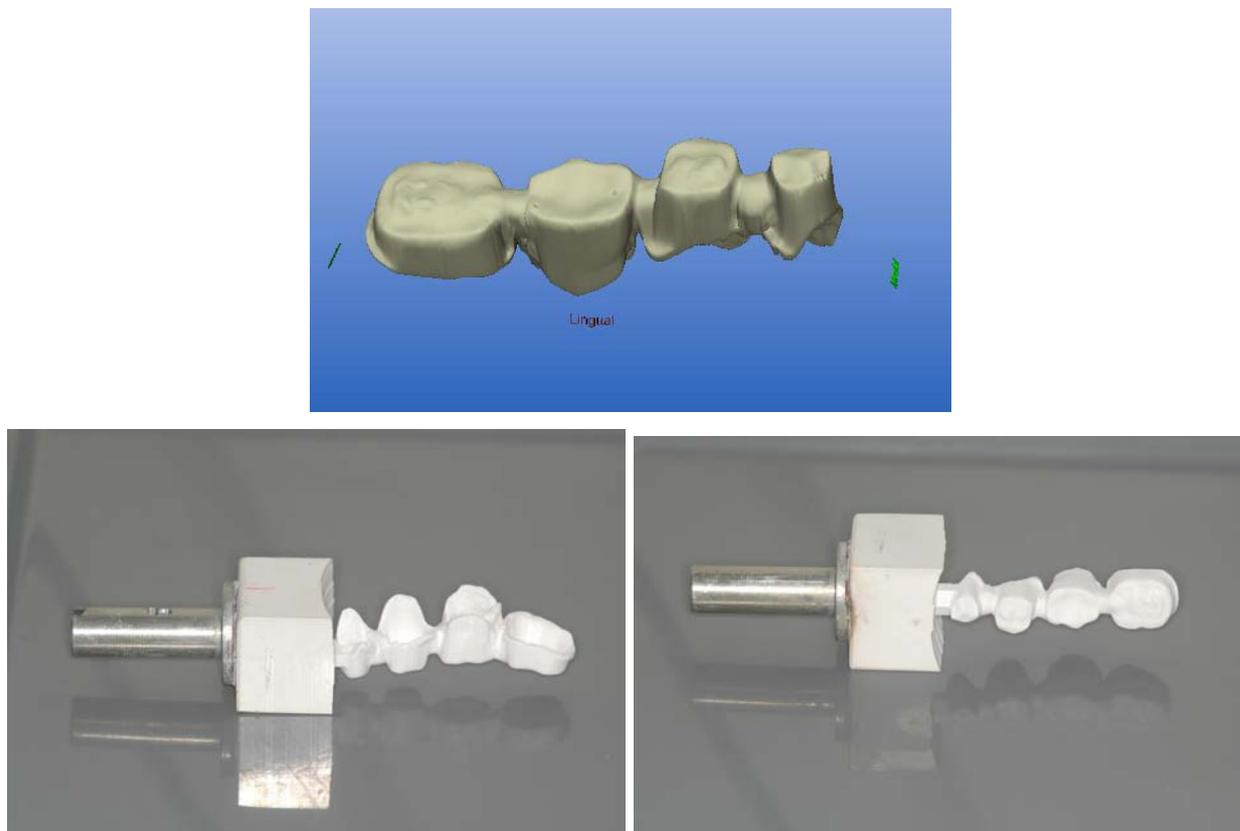


Figura 1 – Modelo de prótese gerada em software e usinado a partir do sistema CAD/CAM.

Esses blocos são em sua maioria fabricados a partir de etapa de compactação por prensagem. Faz-se importante, em cada material que se utilize nesse tipo de aplicação, conhecer os efeitos que o processo de compactação tem sobre a densificação final dos produtos sinterizados. Os aspectos teóricos desse tema já foram apresentados com propriedade por diversos autores⁽⁷⁻¹⁰⁾. Nesse trabalho foi priorizada a alumina pela importância desse material em pesquisas futuras sobre o seu uso nesse tipo de aplicação. .

O objetivo deste trabalho é avaliar o efeito benéfico da pressão de compactação de alumina comercial, na densificação final de cerâmicas sinterizadas em duas temperaturas diferentes.

MATERIAL E METODOS

Materiais

Foram utilizados neste trabalho pós de alumina alfa-Al₂O₃ importada pela empresa ProtMat[®] materiais Avançados – Brasil, com tamanho de partículas média de 0,4µm.

Métodos - Processamento e Caracterizações

A matéria-prima inicial foi caracterizada através de difratometria de raios X (XRD), utilizando o difratômetro modelo XRD-6000 Lab X, Shimadzu do Departamento de Materiais (Demar) da EEL – USP, a um passo angular de 0,05⁰, com varredura (2θ) entre 10 e 90⁰ e 1s por contagem. As fases foram analisadas comparando-se com fichas do JCPDS⁽¹¹⁾ no programa Microcal Origin 8.0. O difratograma obtido teve sua estrutura refinada pelo método de Rietveld⁽¹²⁾, utilizando simulação no programa PowderCell⁽¹³⁾ que utiliza a equação de Scherrer para os cálculos de refinamento⁽¹⁴⁾.

Em seguida foi realizada a prensagem dos pós de alumina pura, uniaxialmente a 93MPa, 124MPa e 155MPa (nos laboratórios do Demar EEL – USP), além da prensagem isostática (no laboratório AMR CTA – IAE) sob pressão de 300MPa, todas por 30s, Após a realização das prensagens nova análise por XRD foi realizada utilizando os parâmetros descritos anteriormente.

A densidade a verde foi medida pelo método geométrico, utilizando 3,98 g/cm³, como densidade teórica dos pós de partida.

Após a prensagem e as análises realizadas as amostras foram sinterizadas em forno de resistência de MoSi_2 , com duas temperaturas diferentes, 1450 e 1550⁰C, a uma taxa de 10°C/min, e patamar de 2h. Em seguida as amostras foram resfriadas lentamente de uma maneira controlada (15°C/min). Após sinterização as amostras a densidade relativa das amostras foi determinada pelo método de Arquimedes.

Em seguida as amostras sinterizadas foram cortadas em sua seção transversal, lixadas e polidas e analisadas novamente por DRX sob as mesmas condições adotadas anteriormente.

A superfície polida foi posteriormente atacada termicamente a 1400°C, com taxa de aquecimento de 25°C/min, e patamar de 15 minutos, para realização de microscopia eletrônica de varredura (MEV). A obtenção das micrografias por MEV foi realizada nos laboratórios do IME-EB (RJ).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Resultados antes da sinterização

Densidade a verde

A Figura 2 apresenta os resultados do efeito da pressão de compactação na densidade verde dos compactos.

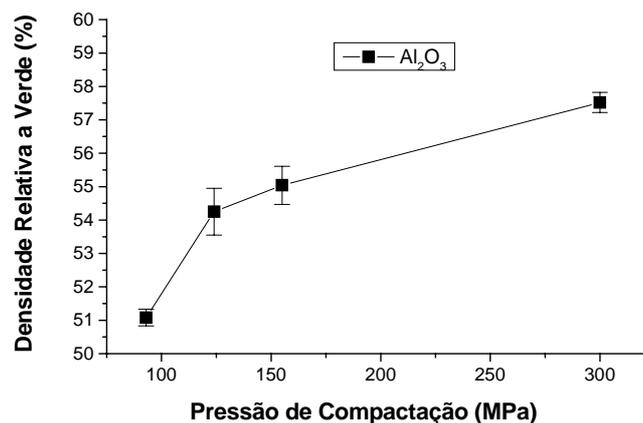


Figura 2. Gráfico da densidade relativa a verde por pressão de compactação em MPa na amostra de alumina pura.

O gráfico de densidade relativa à verde por pressão de compactação do material mostra claramente a diferença na eficiência entre as diferentes pressões aplicadas na alumina pura antes da sinterização. A amostra que sofreu uma maior

carga na aplicação da pressão de compactação, através da prensa isostática, obteve uma densidade a verde significativamente superior às amostras prensadas uniaxialmente. Outro efeito que interfere na densidade a verde é o atrito entre as paredes da matriz de compactação no processo de prensagem uniaxial. Neste caso, o efeito foi minimizado pelo uso de lubrificante nas paredes da matriz e na redução do volume de pó acondicionado na matriz, assim, a área sujeita ao atrito diminui pois se reuz a relação altura/diâmetro, que nesse presente estudo ficou entre 0,4 e 0,5. Com o aumento da densidade a verde há um aumento da quantidade de pontos de contato os quais irão ativar mecanismos de sinterização e, teoricamente, facilitar a densificação da cerâmica.

XRD do pó de alumina pura

A Figura 3 apresenta difratogramas de raios X do pó de alumina utilizado e a simulação realizada para determinação dos parâmetros cristalográficos.

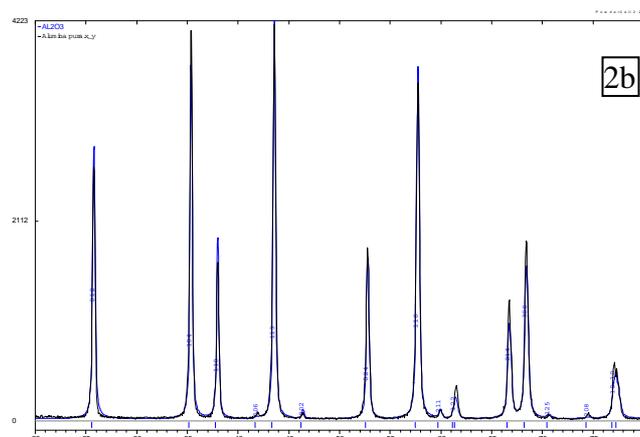
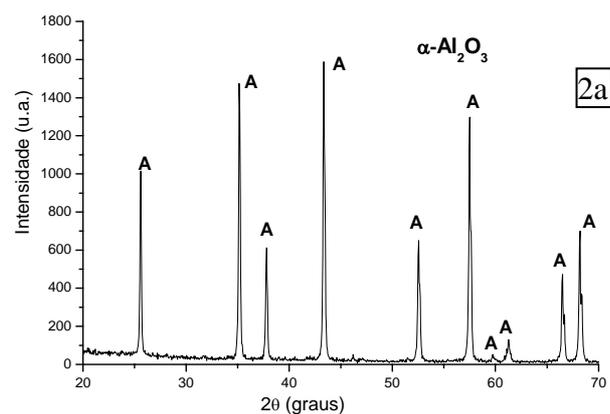


Figura 3. .a) Difratograma do pó de alumina pura, apresentando a fase indexada a partir do base de dados JCPDS; 2.b) Mesmo difratograma da Figura 2.a porém simulado no programa PowderCell junto a fase teórica da alumina.

A partir das Figuras 3a e 3b podemos concluir que os picos que aparecem no difratograma são todos providos da α -alumina pura, de acordo com a fase indexada a partir da base de dados nas microfichas do JCPDS. Também é possível, através do refinamento de estruturas cristalinas, realizado junto a fase teórica da alumina, extrair o tamanho médio estimado de cristalito do pó utilizado como M.P. ficou em aproximadamente 30nm. O refinamento foi realizado utilizando o programa PowderCell, e a fase teórica foi simulada a partir de dados cristalográficos extraídos do Handbook Pearson⁽¹⁵⁾.

Resultados Após Sinterização

Densidade relativa

A Figura 4 apresenta os resultados de densidade relativa em função da pressão de compactação e da temperatura de sinterização utilizada.

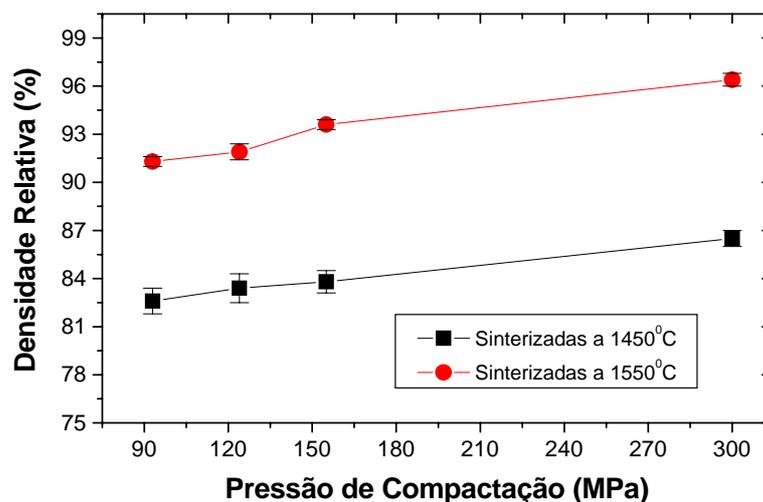


Figura 4. Gráfico da densidade relativa em função da pressão de compactação utilizada em aluminas sinterizadas em duas temperaturas.

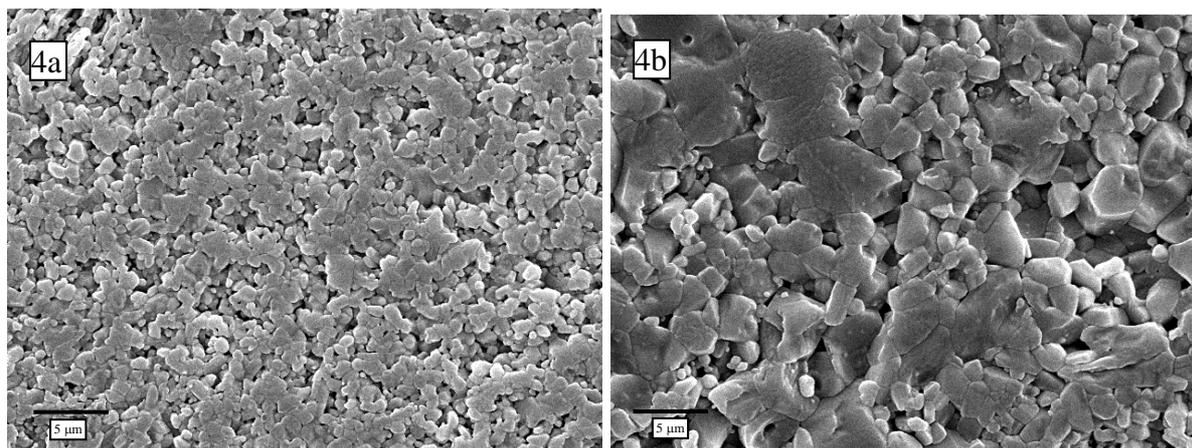
É possível notar, através da Figura 4, que a amostra sinterizada com a uma maior temperatura (1550°C) obteve um resultado, no que diz respeito à densificação do material, muito mais eficiente do que a amostra sinterizada a uma temperatura inferior (1450°C). Uma diferença média de aproximadamente 10% na eficiência da densificação do material para a temperatura de sinterização 1550°C, em relação a 1450°C. De acordo com a densificação do material, e notando que uma maior densificação significa menos porosidade, é possível afirmar que as propriedades

mecânicas do material, diretamente ligadas à porosidade, serão melhores para a amostra sinterizada em 1550°C.

Utilizando a Equação clássica de Arrhenius para o cálculo do coeficiente de difusão e também utilizando a relação facilitada da segunda Lei de Fick, $x^2 = D.t$, onde x = distância alcançada pela difusão atômica; D = coeficiente de difusão; t = tempo de tratamento, obtém-se experimentalmente informações sobre o fenômeno de difusão deste material. Assim, pode-se obter que a distância que o átomo de Al atinge difundindo na alumina com a temperatura de 1450°C, representa cerca de 40 % da distância que o átomo atinge na difusão a 1550°C ($x_1 \sim 0,40.x_2$). O transporte de massa no processo de sinterização por fase sólida tem por consequência a diminuição da área superficial e a redução da energia do sistema. É a força termodinâmica que provoca essa redução energética, pois ela é induzida a transportar material durante a sinterização justamente pelo excesso de energia superficial. É possível notar o aumento no transporte de massa em temperaturas mais elevadas pela densificação relativa alcançada, e pelos cálculos de difusividade aplicados.

MEV das amostras sinterizadas

As Figuras 5 e 6 apresentam as microestruturas de aluminas sinterizadas em diferentes pressões e diferentes temperaturas.



(a)

(b)

Figura 5. Micrografia das amostras prensadas uniaxialmente a 124MPa: a) 1450°C; b) 1550°C.

A micrografia da Figura 5a que representa a amostra sinterizada a 1450°C com pressão de compactação de 124MPa, indica uma microestrutura bastante refinada,

que seria interessante no que diz respeito a propriedade mecânica do material, porém a baixa pressão de compactação leva uma porosidade acentuada, o que fragiliza significativamente o material. Apesar da micrografia da Figura 5b apresentar grãos mais grosseiros em relação à micrografia da Figura 5a, o que implicaria em propriedades mecânicas inferiores, a temperatura de sinterização de 1550°C densifica o material de maneira mais eficiente, o que colabora na melhora das propriedades mecânicas.

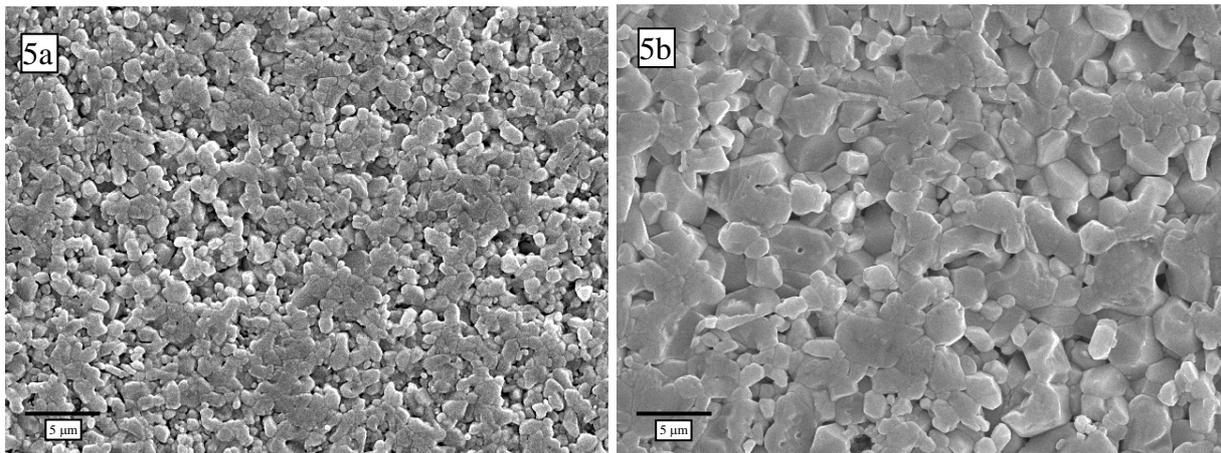


Figura 6. Micrografia das amostras prensadas isostaticamente a 300MPa: a) 1450°C; b) 1550°C.

É possível notar comparando-se as micrografias das Figuras 6a e 6b, que ambas compactadas a 300MPa, e sinterizadas a 1450 e 1550°C respectivamente, que a influência da temperatura segue o mesmo desenvolvimento em relação ao crescimento de grãos do que as micrografias das Figuras 5a e 5b. Porém, principalmente comparando as micrografias das Figuras 5b e 6b, ambas sinterizadas a 1550°C, junto aos resultados de densidade relativa apresentado anteriormente, nota-se a clara influência da pressão de compactação na densificação e conseqüentemente na melhora das propriedades mecânicas do material.

CONCLUSÕES

Através dos resultados obtidos na densidade relativa a verde do material, é possível perceber a superioridade no poder de compactação que a prensa isostática exerceu (300 MPa) em relação aos diferentes valores utilizados pela prensa uniaxial.

Como se pôde notar através dos resultados obtidos de cálculos da distância atômica percorrida, é possível afirmar que maiores temperaturas favorecem uma autodifusão mais eficiente do Al na Al_2O_3 , levando a uma maior densificação do material, conforme comprovado pelos resultados de densidade relativa dos corpos sinterizados. Também foi possível observar através das micrografias que menores temperaturas fazem com que a microestrutura seja mais refinada, porém os valores de densificação mostram que o material, apesar de refinado, apresenta alto nível de porosidade. A porosidade excessiva fragiliza o material.

Por tanto podemos concluir, comparativamente, que a amostra prensada com maior pressão e sinterizada a maior temperatura teve um tratamento mais eficiente no que diz respeito à sinterabilidade do material, a qual irá se refletir nas propriedades finais do corpo sinterizado.

AGRADECIMENTOS

CAPES, FAPESP, CNPq pelas bolsas concedidas. Ao CTA pela realização das compactações isostáticas e ao IME, pela realização dos MEVs.

REFERÊNCIAS

- [1]- GITZEN, W.H., Alumina as a ceramic material, 253p, USA, 1985.
- [2] DELLA BONA, A. MECHOLSKY JR. J. J., BARRETT A. A., GRIGGS, J. A. Characterization of glass-infiltrated alumina-based ceramics, Dental Materials, 24 [11], 2008, 1568-1574.
- [3] LUTHARDT, R. G. HOLZHÜTER M.S., HEROLD, H. R. V. WALTER, M. H. CAD/CAM-machining effects on Y-TZP zirconia, Dental Materials, 20 [7], 2004, 655-662.
- [4] LUTHY H., FILSER F., LOEFFEL ,O. SCHUMACHER M., GAUCKLER L.J., HAMMERLE, C. H. F. Strength and reliability of four-unit all-ceramic posterior bridges, Dental Materials, 21[10], 2005, 930-937.
- [5] PERSSON, A.S.K. , ANDERSSON, M. , ODÉN, A. , SANDBORGH-ENGLUND, G., Computer aided analysis of digitized dental stone replicas by dental CAD/CAM technology, Dental Materials, 24 [8], 2008,1123-1130.

- [6] ISGRÒ G., KLEVERLAAN C. J., WANG H., FEILZER, A. J., The influence of multiple firing on thermal contraction of ceramic materials used for the fabrication of layered all-ceramic dental restorations, *Dental Materials*, 21 [6], 2005, 557-564
- [7] - KINGERY, W. D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D. R., *Introduction to Ceramics*. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976, p. 1032.
- [8] - THÜMMLER, F., OBERACKER, R., *An Introduction to Powder Metallurgy*, The Institute of Materials, 1993, 332 p.
- [9] - GERMAN, R.M. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, 1996, 550p.
- [10] - MESING, G.L., MARKHOFF, C.J., McCOY, L.G. *Characterization of Ceramics Powder Compaction*. Pennsylvania State University, v.61, n.8, 1982.
- [11] JCPDS Powder Diffraction File, Inorganic materials, International Centre for Diffraction Data. Swarthmore, Pensilvânia, 1979.
- [12] RIETVELD, H. M. J. *Appl. Cryst.*, v. 2, p. 65-71, 1969.
- [13] KRAUS, W.; NOLZE, G. PowderCell – a program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns. *J. Appl. Cryst.* v. 29, p. 301-303, jun. 1996.
- [14] KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. *X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials*. New York: John Wiley, 1974.
- [15] PEARSON, P.; CALVERT, L. D. *Pearson's Handbook of Crystallographic Data for Intermetallic phases*. 2nd ed. Materials Park: ASM International, 1991.

EFFECT OF THE COMPACTION ON THE SINTERABILITY OF THE Al_2O_3 -BASE DENTAL CERAMICS

ABSTRACT

In this work the effect of the compaction on the sintering of the Al_2O_3 ceramics was evaluated. Al_2O_3 with average particle size of $0,4\mu\text{m}$ were compacted for 30 seconds, at 93MPa, 124MPa and 155MPa by cold uniaxial pressing, and at 300MPa by cold isostatic pressing. The compacts were characterized by relative density and sintered at 1450 or 1550°C with heating rate of 10°C/min for 120minutes. The results indicates an increasing of the relative density with the increasing of the pressure used in compaction.

Key-word: sintering, densification, Al_2O_3 , compaction, uniaxial pressing, isostatic pressing.