

## **EFEITO DO ENVELHECIMENTO HIDROTÉRMICO NA SUPERFÍCIE DA Y-TZP PARA UTILIZAÇÃO ODONTOLÓGICA**

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>, D. R. R. Lazar<sup>1</sup>, R.N.Tango<sup>4</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>  
[anelyse@uol.com.br](mailto:anelyse@uol.com.br)

### **RESUMO**

*Dados da medicina indicam que a Y-TZP possui um comportamento de transformação de fase tetragonal para monoclínica sob ação de fluídos corpóreos. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o processo de degradação superficial da Y-TZP de uso odontológico sob pressurização e aquecimento em ambiente úmido (130°C; 2 bar) por períodos de 6 a 138 horas. Após o envelhecimento foram realizadas análises por microscopia eletrônica de varredura, microscopia de força atômica e difração de raios X. Os resultados obtidos indicaram que a formação de fase monoclínica atinge o patamar de 60% em 30 horas de envelhecimento. A fratura e pulverização de grãos superficiais foram observadas nos tempos iniciais de envelhecimento (6 a 12 horas). Com o aumento do tempo foram notadas algumas regiões com porosidade superficial. Esses resultados indicaram que para a Y-TZP odontológica ocorre um processo superficial agressivo nos tempos iniciais de envelhecimento, mas que não se acentua drasticamente com o aumento do tempo.*

*Palavras-chave: Y-TZP, envelhecimento, análise microestrutural*

## INTRODUÇÃO

A busca por materiais odontológicos restauradores estéticos com alta tenacidade à fratura, alta resistência mecânica, baixa taxa de desgaste e biocompatíveis levou à pesquisa por materiais restauradores livres de metal. Os materiais cerâmicos reforçados como a zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) vieram para preencher estes requisitos (Rosenblum, Shulman, 1997; Qualtrough, Piddock, 2002; Aboushelib et al., 2007; Manicone et al., 2007). Porém, existem questionamentos quanto à estabilidade da zircônia em meio bucal.

Problemas em relação à degradação da Y-TZP têm sido relatados desde a década de 1980 (Kobayashi et al., 1981). Descrita em próteses de fêmur mantidas em temperatura entre 100 °C e 500 °C (Sato, Shimada, 1984; Sato, Shimada, 1985), quando em contato com a água (Yoshimura et al., 1987) ou com fluidos corpóreos, é denominada degradação à baixa temperatura. Chevallier, em 1999, descreveu que o processo de transformação de fases tetragonal → monoclinica é dependente do tempo de exposição, criando superfície rugosa (Chevalier et al., 1999), de onde grãos são destacados com possibilidade de formação de micro trincas (Lilley, 1990), que conduzem ao decréscimo do desempenho mecânico (Grant et al., 2001). Associado a este fato, quando cerâmicas são submetidas ao carregamento mecânico abaixo do nível crítico em ambiente úmido, como o ambiente bucal, os defeitos podem apresentar crescimento lento e estável, fenômeno chamado de crescimento subcrítico da trinca (Myers et al., 1994), também dependente da temperatura (De Aza et al., 2002).

Na área odontológica, no entanto, há escassez de informações na literatura sobre o acompanhamento do processo de envelhecimento da Y-TZP, o qual ocorre em meio bucal, condição esta distinta à da prótese de fêmur. Além deste fato, as condições de processamento cerâmico da Y-TZP odontológica diferem em relação às da prótese de fêmur, no que se refere ao ciclo de sinterização e etapas de usinagem, polimento e adesão. Outro fato relevante refere-se à necessidade de utilização de métodos de quantificação de transformação de fase mais precisos.

Baseando-se nestes fatos a proposta deste trabalho foi avaliar o processo de degradação superficial da Y-TZP de uso odontológico sob pressurização e aquecimento em ambiente úmido, utilizando-se técnicas de difração de raios X e microscopia eletrônica.

## MATERIAL E MÉTODOS

Blocos de cerâmica de Y-TZP pré-sinterizados da VITA In-Ceram 2000 YZ CUBES 4019 (VITA Zanhfabrik, Bad Sackingen, Alemanha) foram arredondados e seccionados sob irrigação à água, nas dimensões de 15 mm de diâmetro por 2 mm de espessura, com disco de corte diamantado em cortadeira de precisão (IsoMet® 1000 Precision Saw, Buehler, Lake Buff – IL, EUA). As amostras foram regularizadas com lixas d'água de granulação 400 e 600 mesh, e receberam acabamento, de forma sequencial, com lixas d'água de granulação 1200, 2400 e 3000 mesh. Previamente à sinterização as amostras foram levadas em banho ultrasônico em álcool isopropílico durante 15 minutos e sinterizadas a 1530 °C por 120 minutos em forno Zyrcomat T (Vita Zahnfabrick) .

As amostras foram introduzidas em um recipiente com água deionizada acondicionado em um reator hidrotérmico pressurizado à temperatura constante de 130° C, pressão 2,07 bars (Parr Instrument, modelo 4566 MiniReactor, Illinois, EUA) por períodos de tempo entre 6 e 138 horas.

A determinação da porcentagem de transformações de fase da zircônia (tetragonal para monoclinica) foi realizada por difratometria de Raios-X (Modelo X'pert Powder, PANalytical, Holanda), Cu-K $\alpha$  ( $\lambda = 1,54060 \text{ \AA}$ ) filtrado com níquel, a uma tensão de 45 kV e 40 mA, varredura entre 20 e 80°, passo angular de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos. Os grupos envelhecidos em reator foram analisados pelo Método de Rietveld utilizando-se o programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra).

Para calcular a relação entre o tempo de envelhecimento e a quantidade de fase monoclinica foi utilizada a equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK), em que o expoente  $n$ , derivado através da linearização da equação MAJ (equação 4), é relacionado com o processo de nucleação e crescimento dos grãos (Christian.,1965):

$$V_m = V_{m0} + (V_{mf} - V_{M0})(1 - \exp(-bt)^n) \quad (4)$$

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  
Expoente de Avrami - tipo de crescimento espacial do grão

Amostra dos grupos controle e envelhecidas por 6 a 40 horas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (Philips XL30, EUA) para observação da topografia. Também foram realizadas análises dos discos de Y-TZP no grupo controle, 6, 8, 20, 40, 48, 108 e 138 horas de envelhecimento por microscopia de força atômica (Veeco Multimode com estação de controle Nanoscope V) para comparar e confirmar os resultados observados por MEV, e possibilitar a observação em alta resolução de possíveis nanoestruturas nas amostras.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Por meio de análise de Rietveld foram obtidos os valores de porcentagem monoclinica das amostras do grupo de controle e envelhecidas. Aplicando-se a equação de Avrami linearizada foi observado o valor máximo de fração monoclinica em 60 % em 30 horas de envelhecimento e tipo de crescimento de grão referente ao crescimento em uma dimensão ( $n=0,63$ ). O valor de constante de velocidade foi de 0,077 (Figura 1).

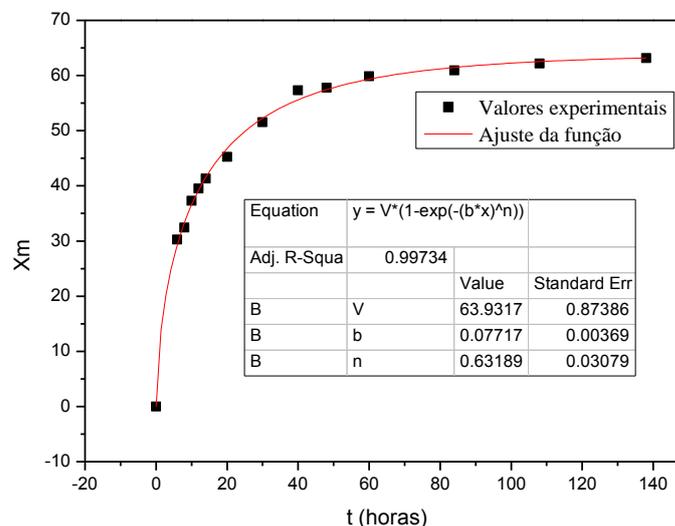


Figura 1- Fração de fase monoclinica transformada, determinada pelo método de Rietveld, em função do tempo.

Os valores de saturação de fase monoclinica e o valor de  $n$  obtidos neste trabalho são diferentes dos resultados encontrados por Chevalier 1999 para Y-TZP

de utilização biomédica, cujo valor de saturação de fase monoclinica foi de 88% e de  $n=3,6$ , sugerindo o tipo de crescimento de grão, em 3 dimensões. Porém, devido à estrutura, método de processamento e tamanho de grão, a zircônia de prótese de fêmur pode ter sido mais sensível à degradação quando comparada à estrutura nanométrica que constituem as amostras deste trabalho. Os dados obtidos neste trabalho através da equação de JMAK estão de acordo com os resultados obtidos por Kohorst e colaboradores em 2012. Porém, é difícil a comparação dos resultados obtidos pelo fato do feixe de incidência ser de  $CrK_{\alpha}$  comparado ao feixe de radiação  $CuK_{\alpha}$  utilizado neste estudo. Entretanto o  $n$  atingido foi menor que 1 ( $n=0,7$ ), sugerindo o crescimento em uma dimensão, que seria explicado pelo próprio comportamento de deslocamento do plano superficial ao plano adjacente acontecendo a orientação preferencial encontrada na transformação martensítica.

O grupo controle apresentou grãos regulares e delineamento de contorno de grão visível (Figura 2). Após o envelhecimento foi observado o processo de quebra e pulverização de grãos superficiais nos tempos iniciais de envelhecimento (Figura 3 A,B e C) e perda de visibilidade no contorno de grão. Com o aumento do tempo de envelhecimento foi observado melhora na visualização no contorno dos grãos, porém, são observadas áreas de arrancamento de grão representadas pelas setas (figura 3 D e 5 E, F, G e H).

Em menor aumento foi possível observar que, apesar do trincamento inicial dos grãos e do processo de pulverização superficial, não havia a presença de poros na superfície da amostra (figura 4 a, b e c). Porém com o decorrer do processo de envelhecimento foi observada regiões de arrancamento de grãos e poros superficiais nas amostras analisadas indicados pelas setas (figura 4 d,e,f,g,h).

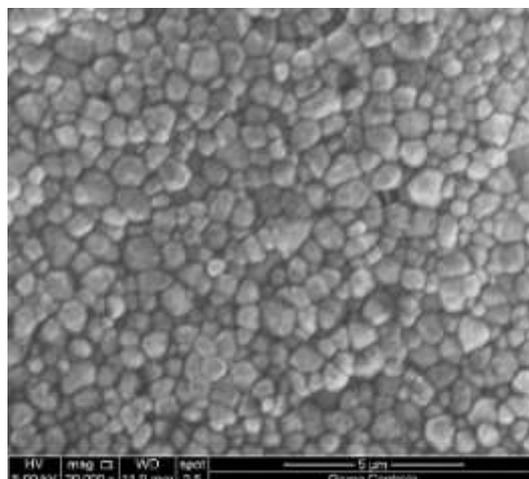


Figura 2 – Micrografia, obtida por MEV, do grupo Controle.

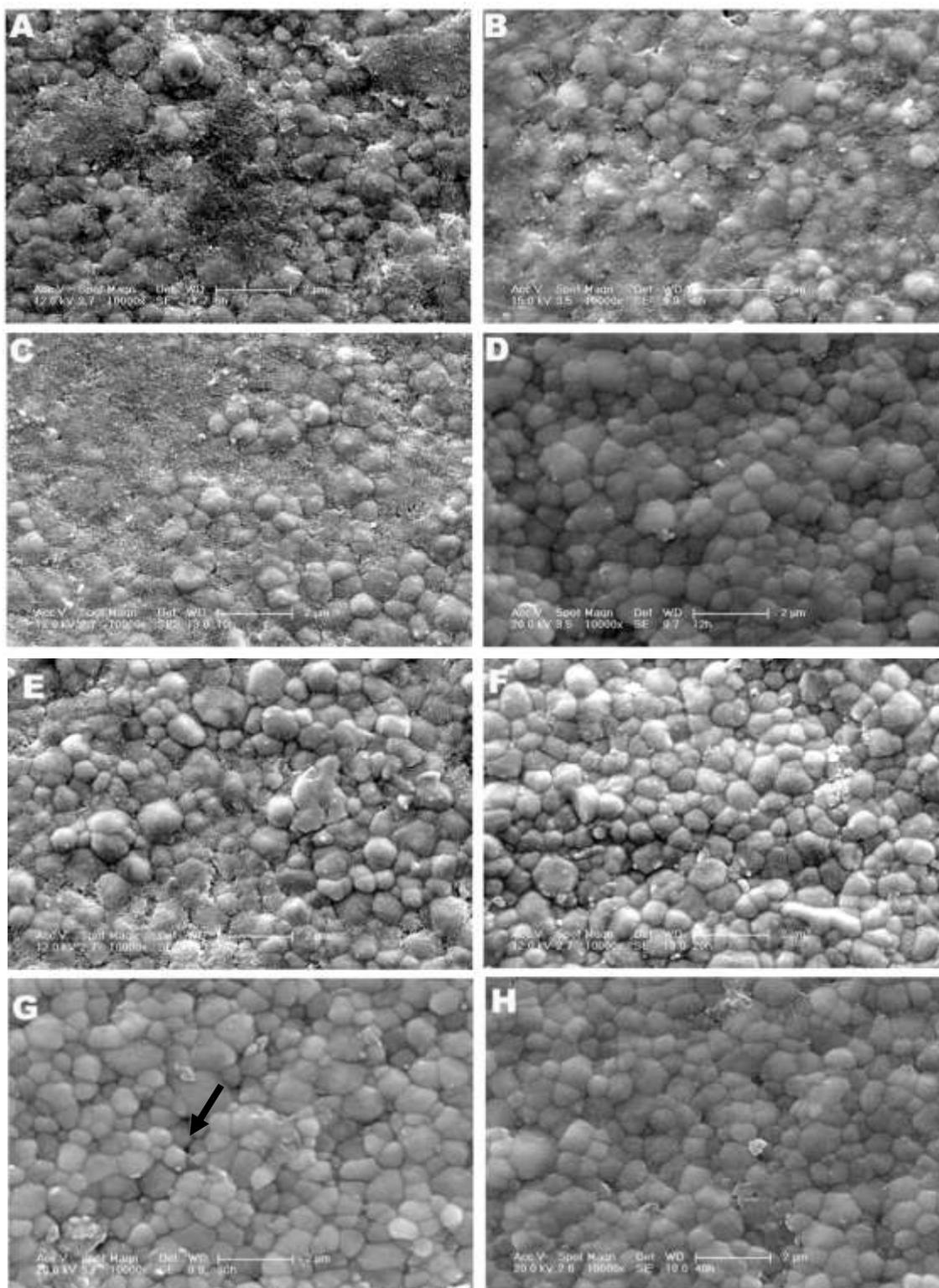


Figura 3 – Micrografias, obtidas por MEV, das amostras envelhecidas referentes aos grupos: (a) 6 horas; (b) 8 horas; (c) 10 horas; (d) grupo 12 horas. (e) 14 horas; (f) 20 horas; (g) 30 horas; (h) 40 horas.

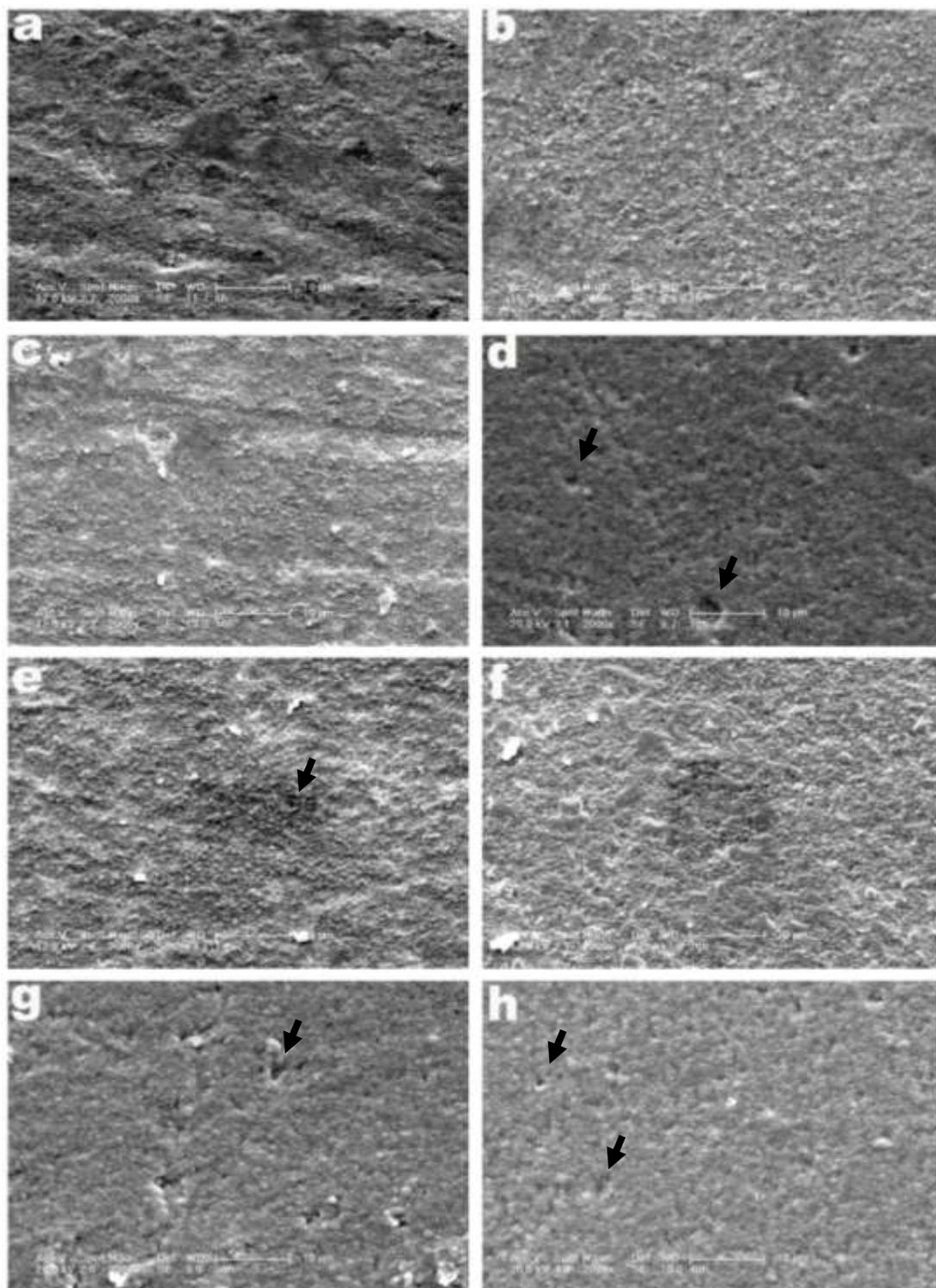


Figura 4 – Micrografias, obtidas por MEV em baixos aumentos, das amostras envelhecidas referentes aos grupos: (a) 6 horas; (b) 8 horas; (c) 10 horas; (d) 12 horas; (e) 14 horas; (f) 20 horas; (g) 30 horas; (h) 40 horas (setas demonstram regiões de porosidade superficial).

As imagens de MFA da figura 4 sugerem que, apesar do grupo controle apresentar nitidez na região de contorno de grãos, em seis horas de envelhecimento há a perda superficial de nitidez. A superfície contém fragmentos de grãos decorrentes do processo de envelhecimento inicial. Entre 20 e 48 horas de envelhecimento nota-se novamente a nitidez no contorno do grão, embora em amostras envelhecidas por 30 horas ainda sejam notadas regiões contendo grãos fragmentados decorrentes do processo inicial de pulverização. As imagens referentes ao envelhecimento por 108 e 138 horas indicam que houve o processo de tratamento térmico para exposição dos grãos agindo no contorno de grão.

Os resultados obtidos permitem inferir que com o crescimento volumétrico dos grãos (transformação  $t \rightarrow m$ ) aparecem forças compressivas nos mesmos culminando no destacamento de alguns destes e posterior formação de trincas e subdivisão na superfície sugerindo um processo inicial agressivo, denominado, neste estudo de processo de pulverização superficial. Esse processo deve ter ocorrido em consequência da falta de espaço para o crescimento e reorganização espacial dos grãos. Com o início do envelhecimento em reator (6 horas) foi verificado o aumento do tamanho dos grãos e, como não haveria espaço para o crescimento as imagens sugerem fortemente que houve um processo agressivo de “expulsão” do grão. Esse fenômeno foi visualizado até aproximadamente 10 horas de envelhecimento. A partir de 12 horas foi observada porosidade referente às áreas onde houvera o destacamento dos grãos, de maneira que a superfície da amostra fica mais irregular. Também se observou a melhor definição do contorno dos grãos com o aumento do tempo de envelhecimento. Dado os fatos observados nas imagens obtidas por MEV, e comprovadas por MFA, acredita-se que após o destacamento agressivo inicial os poros formados na superfície permitiram o crescimento e acomodação dos grãos. A maior definição dos contornos de grãos observados em MEV e MFA demonstra indícios que com o aumento do tempo de envelhecimento a água penetrou ao redor dos grãos expondo os grãos a um tratamento térmico, definindo seus contornos.

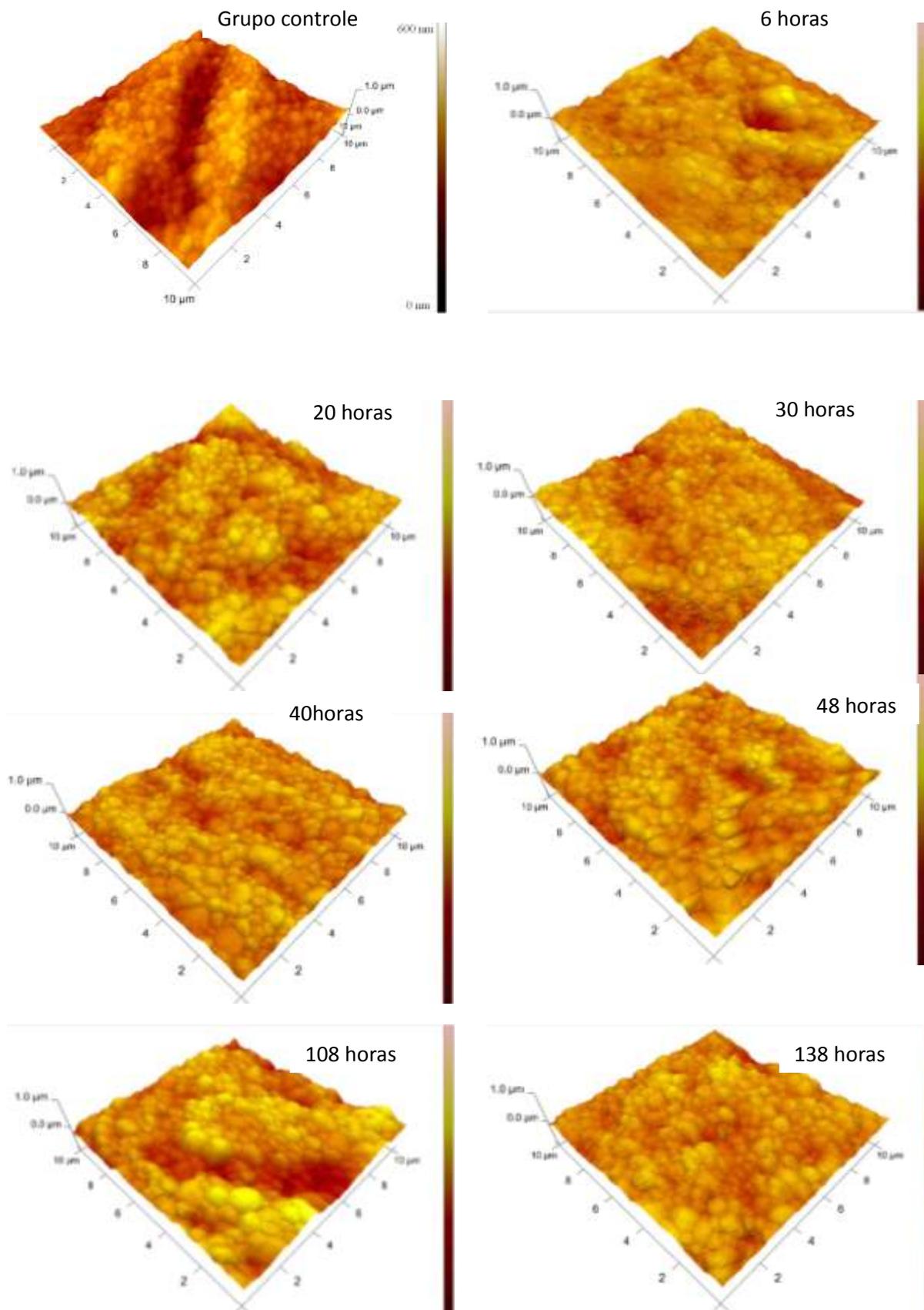


Figura 5: Micrografias, obtidas por MFA, do grupo controle a e das amostras envelhecidas por 6 a 138 horas.

## CONCLUSÃO

A partir dos resultados obtidos pode-se concluir que a Y-TZP de uso odontológico, quando exposta a ambiente úmido pressurizado, apresenta menor saturação (60%) de fase monocínica quando comparada aos valores indicados na literatura para zircônia de utilização biomédica. O envelhecimento inicial provocou pulverização dos grãos, o qual ocasionou formação de porosidade após 30 horas de envelhecimento.

## AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) pela bolsa concedida (processo 10/13951-5).

## REFERÊNCIAS

- Aboushelib NM, de Jager N, Kleverlaan CJ, Feilzer AJ. Effect of loading method on the fracture mechanics of two layered all-ceramic restorative systems. *Dent Mater.* 2007;23(8):952-9.
- Chevalier J, Calles B, Drouin JM. Low temperature aging of Y-TZP ceramics. *J Am Ceram Soc.* 1999;82(8):2150-4.
- De Aza AH, Chevalier J, Fantozzi G, Schehl M, Torrecillas R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials.* 2002;23(3):937-45.
- Christian JW. *The theory of transformations in metals and alloys.* 2 ed. Oxford: Pergamon Press;1965.
- Grant KL, Rawlings RD, Sweeney R. Effect of HIPping, stress and surface finish on the environmental degradation of Y-TZP ceramics. *J Mater Sci Mater Med.* 2001;12(6):557-64.
- Kobayashi K, Kuwajima H, Masaki T. Phase change and mechanical properties of  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics.* 1981;(3-4):489-95.
- Kohorst P, Borchers L, Stempel J, Stiesch M, Hassel T, Bach FW, et al. Low-temperature degradation of different zirconia ceramic for dental applications. *Acta Biomaterialia.* 2012;8(3):2013-20. Epub 2011 Nov 20.
- 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.

Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. J Dent. 2007;35(11):819-26.

Myers ML, Ergle JW, Fairhurst CW, Ringle RD. Fatigue failure parameters of Ipsi-empres porcelain. J Dent Res. 1994;73(6):549-53.

Qualtrough AJ, Piddock V. Dental ceramics: what's new? Dent Update. 2002;29(1):25-33.

Rosenblum MA, Schulman A. A review of all-ceramic restorations. J Am Dent Assoc. 1997;128(3):297-307.

Sato T, Shimada M. Crystalline phase change in Yttria-Partially-Stabilized zirconia by low-temperature annealing. J Am Ceram Soc. 1984;68(10):C212-13.

Sato T, Shimada M. Transformation of Yttria-Doped tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals by annealing in water. J Am Ceram Soc. 1985;68(6):356-59.

Yoshimura M, Noma T, Kawabata K, Somiya S. Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP. J Mater Sci Letters. 1987;6(4):465-7.

## **SUPERFICIAL HYDROTHERMAL AGING EFFECTS ON A DENTAL Y-TZP**

### **ABSTRACT**

*Medical data shows that the Y-TZP presents phase transformation behavior from tetragonal to monoclinic phase under action of corporeal fluids. Therefore this study aimed to evaluate the surface degradation process of a dental Y-TZP under pressure and heat in humid environment (130°C, 2 bar) in periods of 6 to 138 hours. After aging, samples were characterized by scanning electron microscopy, atomic force microscopy and X ray diffraction. The results showed that the formation and stabilization of monoclinic phase reached 60% in 30 aging hours. The grain fracture and pulverization was observed at the initial aging times (6 to 12 hours). With the increase of aging time some porosity sites at the surface were noticed. These results showed that for the dental Y-TZP an aggressive superficial process occurred at the initial aging times, but did not accentuate drastically with the increase of time.*

*Key- words: Y-TZP, aging, microstructural analysis*