

PROCESSAMENTO DE DIFERENTES PÓS A BASE DE ZIRCÔNIA PARA A CONFEÇÃO DE PRÓTESES ODONTOLÓGICAS

A. R. Guimarães¹, T. O. Chagas¹, I. C. Cosentino¹, L. A. Genova^{1*}
(1) Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares – IPEN/CNEN-SP
(*) autor para correspondência; lgenova@ipen.br
CCTM - IPEN
Av. Lineu Prestes 2242, Cidade Universitária
05508-000 São Paulo – SP

Resumo

Zircônia vem sendo aplicada amplamente na odontologia para a confecção de pilares ou próteses odontológicas. Blocos de zircônia parcialmente sinterizados são usinados (sistemas CAD/CAM) e, além de isentos de defeitos, devem apresentar retração precisa e propriedades mecânicas adequadas. Estas exigências estão relacionadas com as características da matéria-prima, as condições de compactação e sinterização parcial, e com variáveis da sinterização final. Neste estudo foram utilizados 3 diferentes pós a base de zircônia (2 pós 3Y-TZP e um 3Y-TZP-20% Al₂O₃). Os pós foram compactados sob diferentes condições, sinterizados parcialmente em diferentes temperaturas e tempos, e finalmente sinterizados variando-se temperatura final, taxa de aquecimento e tempo de patamar. Foi possível observar como estas etapas do processamento afetam a retração final do produto, de modo a poder ajustar as condições de processamento para atingir a retração desejada. Os resultados obtidos permitiram confeccionar diferentes pilares e próteses odontológicas, adequados para a aplicação final.

Palavras-chave: zircônia, processamento, próteses odontológicas.

INTRODUÇÃO

Cerâmicas a base de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria vêm sendo cada vez mais utilizadas na confecção de próteses odontológicas⁽¹⁻³⁾. Estas cerâmicas visam substituir as próteses metal-cerâmica, uma tendência mundial na odontologia. A zircônia possui propriedades mecânicas e estéticas que permitem esta substituição. O emprego de sistemas de usinagem por CAD/CAM para a

confeção destas próteses permitiu a rápida ampliação da aplicação da zircônia na odontologia⁽⁴⁻⁶⁾. Blocos de zircônia parcialmente sinterizados são usinados a partir de arquivos de imagem produzidos pelo escaneamento 3D de modelo da prótese a ser confeccionada. Estes blocos devem ser isentos de defeitos, de fácil usinabilidade e devem apresentar retração pré-determinada e reprodutível com a sinterização final. Para isso é de fundamental importância o rígido controle de todas as etapas do processamento, com especial atenção à etapa de compactação e sinterização parcial.

Neste estudo utilizou-se 3 diferentes matérias primas: dois diferentes pós de zircônia estabilizada com 3mol% ítria (3Y-TZP) e um pó que é a mistura de 80% em massa de 3Y-TZP e 20% em massa de alumina. As matérias-primas foram caracterizadas e processadas variando-se as condições de compactação, sinterização parcial e sinterização final, de modo a se determinar as melhores condições para a usinagem de próteses, e para controlar a retração final e as propriedades mecânicas dos corpos obtidos.

MATERIAIS E MÉTODO

Foram utilizadas 3 matérias-primas produzidas pela Tosoh Corporation Inc, sendo duas 3Y-TZP (a TZ-3YBE e a Zpex), e a terceira, uma mistura 80% em massa de 3Y-TZP e 20% em massa de Al₂O₃ (a TZ-3Y20AB). As três matérias-primas são secas em spray-dryer, estando na forma de granulados esféricos, já contendo ligante orgânico. Amostras obtidas a partir de dois diferentes blocos comerciais de zircônia, parcialmente sinterizados, o Lava™ Zirconia Blocks Refill (Lava), produzido pela 3M Espe⁽⁷⁾, e o Zirconia Translucent 125 CAD/CAM Block (Z-125), produzido pela Zircozahn⁽⁸⁾, foram utilizadas em algumas caracterizações para comparação. As matérias primas foram caracterizadas quanto a área de superfície específica (método de BET, ASAP-2000 da Micromeritics Instrument Corp.), fases presentes por difração de raios X (Rigaku Multiflex), morfologia e tamanho de cristalitos, por microscopia eletrônica de varredura (MEV-FEG JSM-6701F, Jeol), e por análise térmica, TG e DTA (Netzsch STA 409-E). Os grânulos foram caracterizados quanto à distribuição de tamanho, fluidez e densidade solta e batida.

Corpos de prova foram compactados uniaxial e isostaticamente, sob diferentes pressões, e sinterizados em dilatômetro. Parte destes corpos de prova,

junto com corpos dos blocos comerciais, foram analisados em porosímetro de mercúrio (Autopore III da Micromeritics Instrument Corporation). Blocos cerâmicos, compactados isostaticamente sob diferentes pressões foram sinterizados parcialmente sob diferentes condições de temperatura e tempo, sendo submetidos a ensaios de usinagem em equipamento de usinagem CAD/CAM (Cerec InLab® - Sirona Dental), de modo a se determinar as melhores condições para a usinagem. Outros corpos de prova foram sinterizados em forno de laboratório sob diferentes temperaturas, caracterizando-se quanto a densidade aparente, microestrutura (MEV-FEG Jeol JSM-6701F) e quanto a dureza e tenacidade à fratura.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na tabela 1 são apresentados os valores de superfície específica obtidos para os 3 materiais estudados. Observa-se que o TZ-3YBE é o que apresenta maior valor de superfície específica, devendo-se o mais reativo, o que será confirmado pelas curvas de sinterização apresentadas a frente. No entanto, pela figura 2 onde são apresentadas micrografias dos pós, pode-se observar que, diferente do esperado, o pó Zpex tem menor tamanho de partículas que TZ-3YBE.

Tabela 1 – Superfície específica das matérias-primas estudadas

Matéria-prima	TZ-3YBE	Zpex	TZ-3Y20AB
BET (m ² /g)	15,3	12,6	8,0

Na figura 2 são apresentados os difratogramas de raios X dos materiais estudados. Observa-se que nos três materiais a zircônia se encontra predominantemente na fase tetragonal, mas há uma fração de zircônia monoclínica.

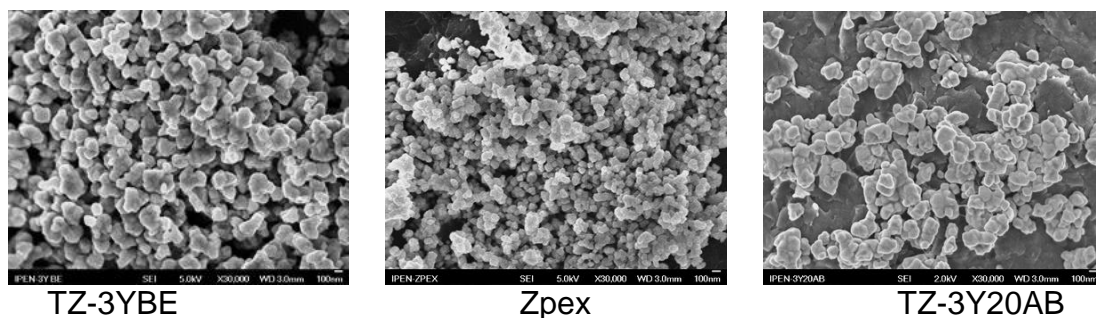


Figura 1 – Micrografias das partículas dos materiais estudados.

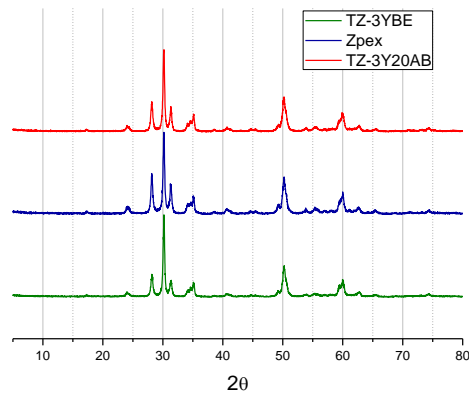
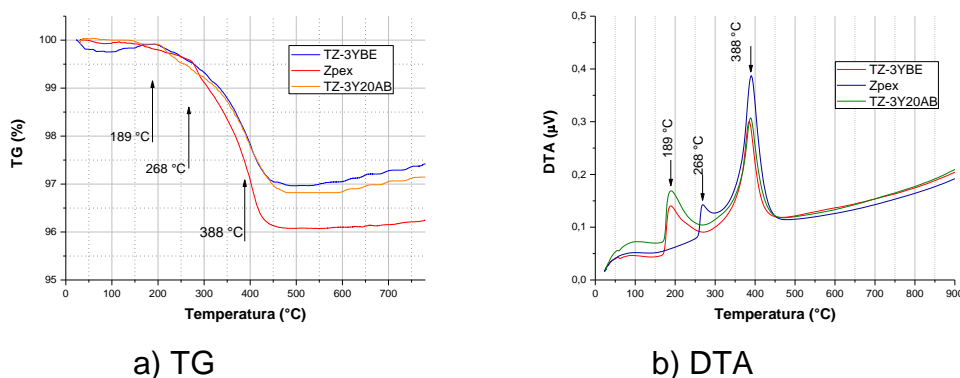


Figura 2 – Difratomogramas de raios X dos materiais estudados.

Na figura 3 são apresentadas as curvas obtidas por análise termogravimétrica e termo-diferencial dos pós como adquiridos. Observa-se que TZ-3YBE e TZ-3Y20AB apresentam valores similares de perda de massa (3%), assim como perfis semelhantes de curva. Já com a composição Zpex a perda foi maior, 4%, indicando que o material possui teor mais elevado de aditivo orgânico. Considerando-se também os resultados de análise termo-diferencial, onde se observa diferenças nas temperaturas de degradação da fase orgânica, pode-se afirmar que Zpex apresenta uma composição de orgânicos diferente das demais. Com isso pode-se esperar que estes materiais apresentem comportamento distinto durante a compactação, o que será discutido a seguir.



a) TG

b) DTA

Figura 3 – Análise térmica dos materiais estudados, TG e DTA.

Na figura 4 são apresentados os grânulos das matérias-primas, obtidos por secagem em spray-dryer. Observa-se que os grânulos da Zpex são irregulares quando comparados aos demais. Quanto ao tamanho os três pós apresentam distribuição de tamanho bastante similar. Na tabela 2 são apresentados os valores

de fluidez, densidade solta e densidade batida dos pós estudados. O pó de Zpex é o mais fluido (menor tempo para fluir), o que apresenta maior densidade solta, maior densidade batida e maior aumento relativo da densidade com a acomodação das batidas (14,4%).

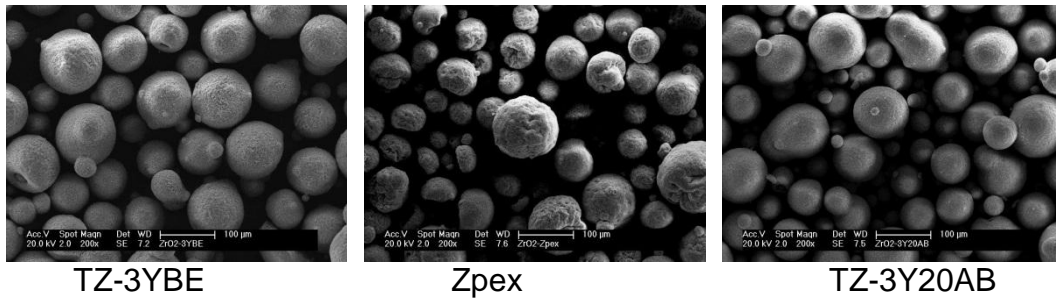


Figura 4 – Micrografia apresentando os grânulos matérias primas estudadas, como recebidas, obtidos por secagem em spray-dryer.

Tabela 2 – características dos grânulos: fluidez, densidade solta e densidade batida.

	Fluidez (segundos)	Densidade solta (g/cm ³)	Densidade batida (g/cm ³)
TZ-3YBE	61,6	1,04	1,16
Zpex	54,6	1,18	1,35
TZ-3Y20AB	61,7	1,06	1,19

As três composições foram compactadas inicialmente em prensa uniaxial a 50 MPa, na forma de cilindros (ϕ 12x8 mm), sendo posteriormente compactadas em prensa isostática sob diferentes pressões (69, 138, 207 e 310 Mpa) de modo a se avaliar o efeito da pressão de compactação na densidade a verde obtida. Na figura 5 pode-se observar uma linearidade na relação entre a pressão aplicada e a densidade atingida. Comparando-se o comportamento das duas zircônias (3Y-TZP) constata-se que a Zpex experimenta a maior densificação, o que pode se dar pelo maior empacotamento inicial dos grânulos (densidade solta e batida) em conjunto com o aditivo orgânico (diferente em composição e em maior quantidade).

Na figura 6 são apresentadas curvas de porosidade obtidas por porosimetria de mercúrio para as amostras comerciais (Lava 3M e Z-125) e para as zircônias TZ-3YBE e Zpex compactada a 207 MPa. Observa-se uma elevada regularidade e

homogeneidade na microestrutura de todas as amostras analisadas, com os poros distribuídos em uma faixa muito estreita de tamanhos. Enquanto que os materiais comerciais têm poros com tamanho de 0,1 μm , as amostras de TZ-3YBE e Zpex prensada isostaticamente a 207 MPa, apresentam poros com a metade deste tamanho, 0,05 μm . Na tabela 3 são apresentados os valores dos parâmetros relacionados à porosidade obtidos com a porosimetria de mercúrio. Pode-se observar que, comparando-se com os materiais comerciais, os compactados a partir dos pós estudados neste trabalho, apesar de apresentar poros com diâmetro menor, possuem valores de área de poros superiores. Em uma etapa posterior será estudado o efeito da pressão de compactação nestas características da porosidade, buscando-se também relacionar estas características com a densificação e retração destes corpos durante a sinterização.

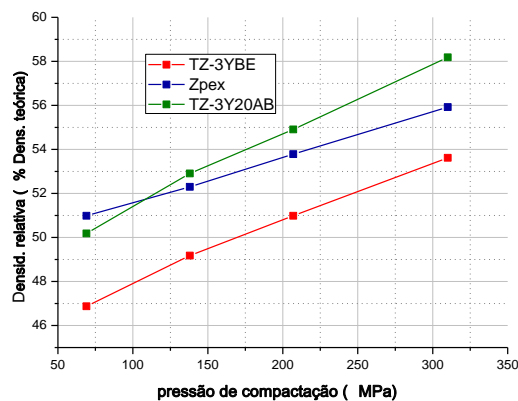


Figura 5 – Relação entre a pressão de compactação isostática aplicada e a densidade a verde atingida para as diferentes matérias-primas estudadas.

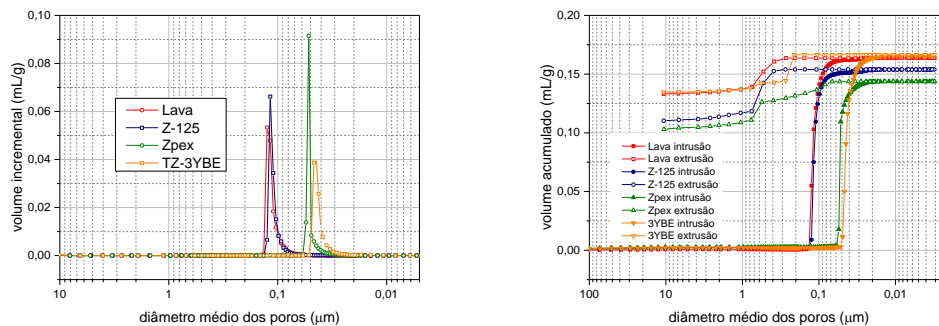


Figura 6 – Distribuição de tamanho de poros e curvas de intrusão/extrusão dos materiais analisados por porosimetria de mercúrio.

Tabela 3 - Parâmetros relacionados à porosidade dos materiais ensaiados por porosimetria de mercúrio

	Lava	Z-125	Zpex	TZ-3YBE
Área poros (m ² /g)	6,12	6,20	11,6	17,5
Ø poros (µm)	0,11	0,10	0,05	0,04
Densidade do bulk (g/cm ³)	3,03	3,14	3,23	3,00
Densidade aparente (g/cm ³)	6,02	6,07	6,02	6,02
Porosidade (%)	50	48	46	50

Na figura 7 são apresentadas as curvas de retração linear durante a sinterização dos corpos de prova obtidos a partir dos blocos comerciais (Lava e Z-125) e dos pós estudados, compactados a 207 MPa. Observa-se que os pós de TZ-3YBE e Zpex retraem a temperaturas menores, sendo TZ-3YBE o pó mais reativo. Já os corpos comerciais iniciam a retração em temperaturas mais elevadas, e apresentam curvas de retração bem similares até aproximadamente 1360 °C, quando começam a se diferenciar, com o Lava retraindo mais que o Z-125. De modo geral pode-se afirmar que o Lava apresenta retração final, a 1600 °C muito próxima a do TZ-3YBE enquanto o Z-125 tem retração final igual a do Zpex.

Na figura 8 são apresentadas curvas de retração linear obtidas com o Zpex compactado a diferentes pressões, ou seja, com o material partindo de diferentes densidades a verde. Dessa forma é possível ter um controle da retração total final do material, fator muito importante quando o material é aplicado na odontologia.

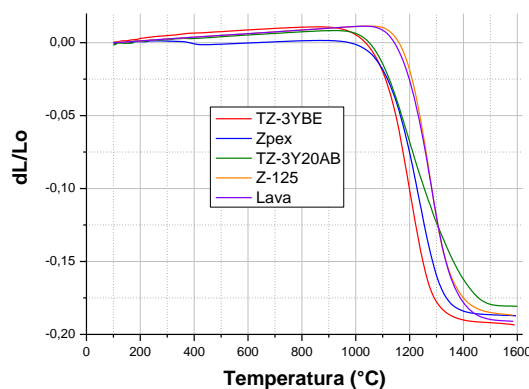


Figura 7 – Curvas de retração linear obtidas com a sinterização em dilatômetro.

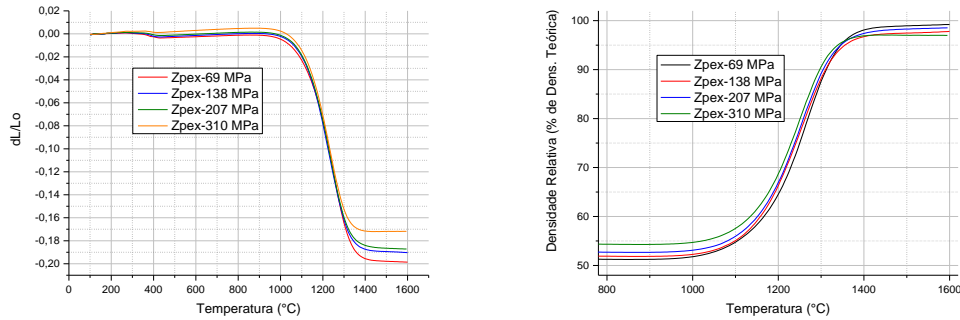


Figura 8 – Efeito da pressão de compactação, e portanto, da densidade a verde, na retração linear e densificação da Zpex.

Amostras cilíndricas ($\phi 12 \times 8$ mm), compactadas a 207 MPa, foram sinterizadas em forno de laboratório entre 1350 e 1600°C, com patamar de 2 horas. Na figura 8 são apresentados os valores médios de densidade aparente (média de três amostras) para estas composições. Estas mesmas amostras foram cortadas radialmente, tendo as superfícies de corte polidas com suspensão de diamante até de 1 mm, sendo então ensaiadas quanto à dureza Vickers e tenacidade à fratura, seguindo a norma ASTM C 1421-99⁽⁹⁾. Os valores médios (6 indentações) de dureza Vickers e tenacidade à fratura obtidos são apresentados na figura 10. Nesta figura são também mostrados os valores obtidos com as amostras comerciais sinterizadas a 1600 °C/2h.

Observa-se que a introdução de alumina, como era de se esperar, aumenta a dureza da cerâmica a base de zircônia. No entanto essa alumina provoca a redução da tenacidade à fratura. Nas condições estudadas, as 3Y-TZP apresentaram maiores valores de tenacidade à fratura quando sinterizadas a 1500 C/2 horas.

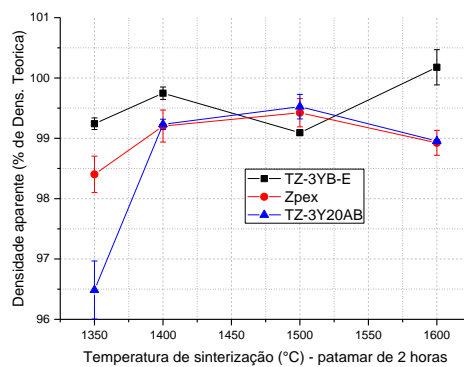


Figura 9 – Variação da densidade aparente em função da temperatura de sinterização para as matérias-primas estudadas.

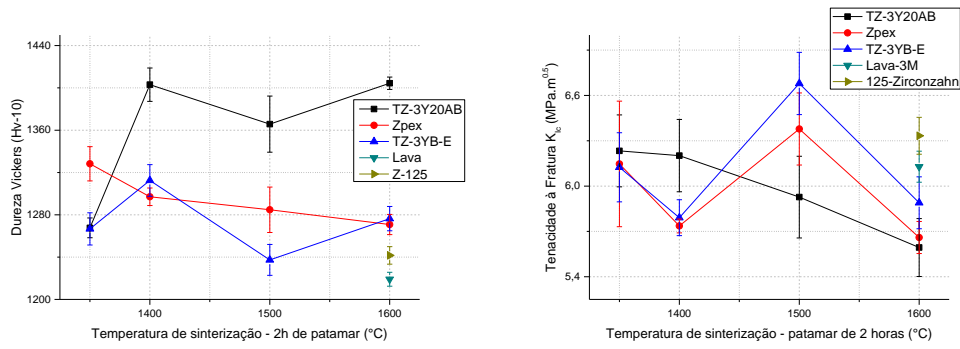


Figura 10 – Dureza Vickers e tenacidade à fratura em função da temperatura de sinterização para os diferentes matérias estudados

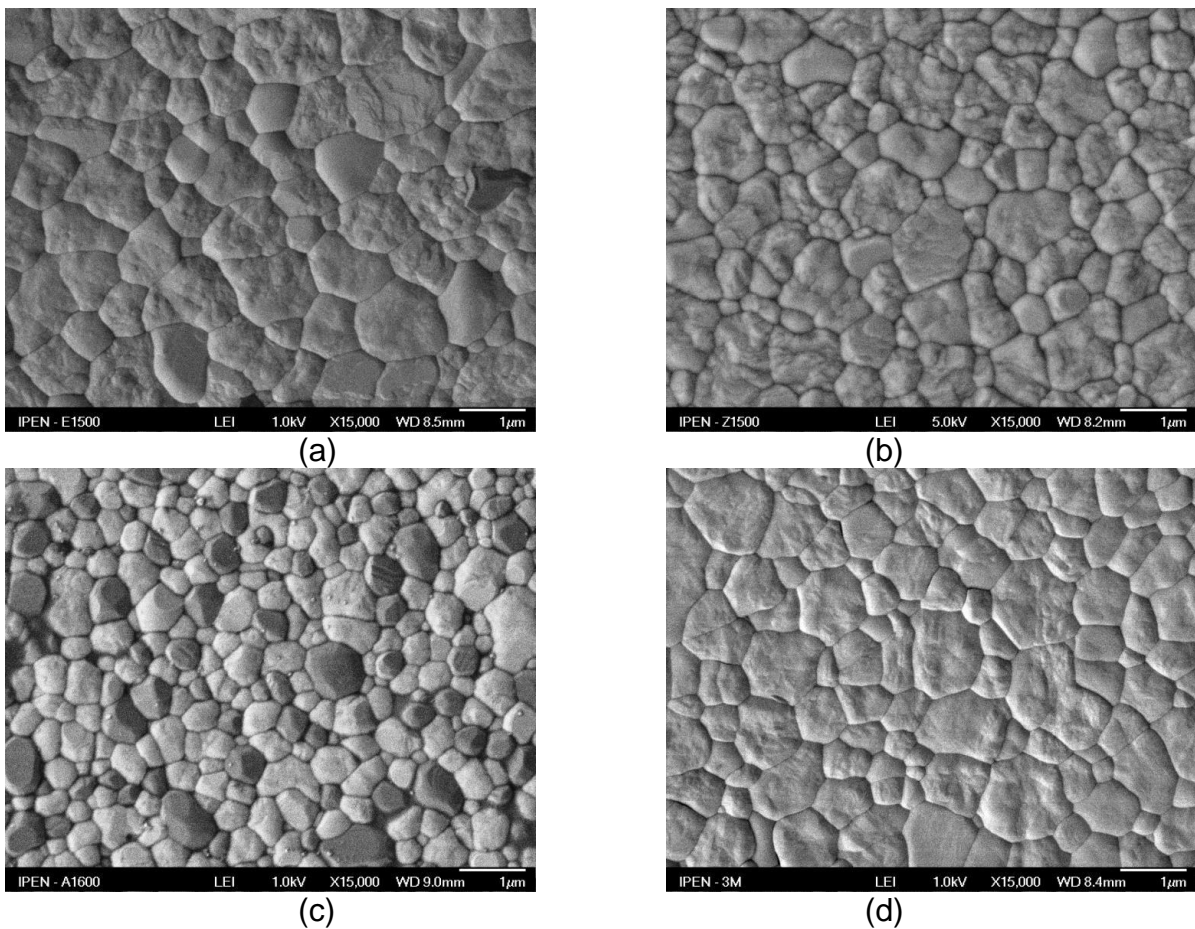


Figura 11 – Microestrutura das composições (a)TZ-3YBE, (b) Zpex, (c) TZ-3Y20AB e (d) Lava sendo as três primeiras sinterizadas a 1500 °C/2h e a última a 1600 °C/2h.

Este estudo é parte dos resultados obtidos com um projeto PIPE Fase 1 financiado pela FAPESP. Amostras compactadas isostaticamente (sob diferentes pressões) foram sinterizadas parcialmente entre 700 e 1100 °C com diferentes patamares, de modo a se estudar as melhores condições de usinagem das mesmas. Os resultados completos destes estudos serão apresentados em relatório final à

Fapesp, sendo no momento apresentados nas figuras 12 e 13 alguns exemplos de peças em zircônia utilizadas na odontologia que forma confeccionadas.



Figura 12 - Pilares cerâmicos produzidos a partir dos estudos realizados.

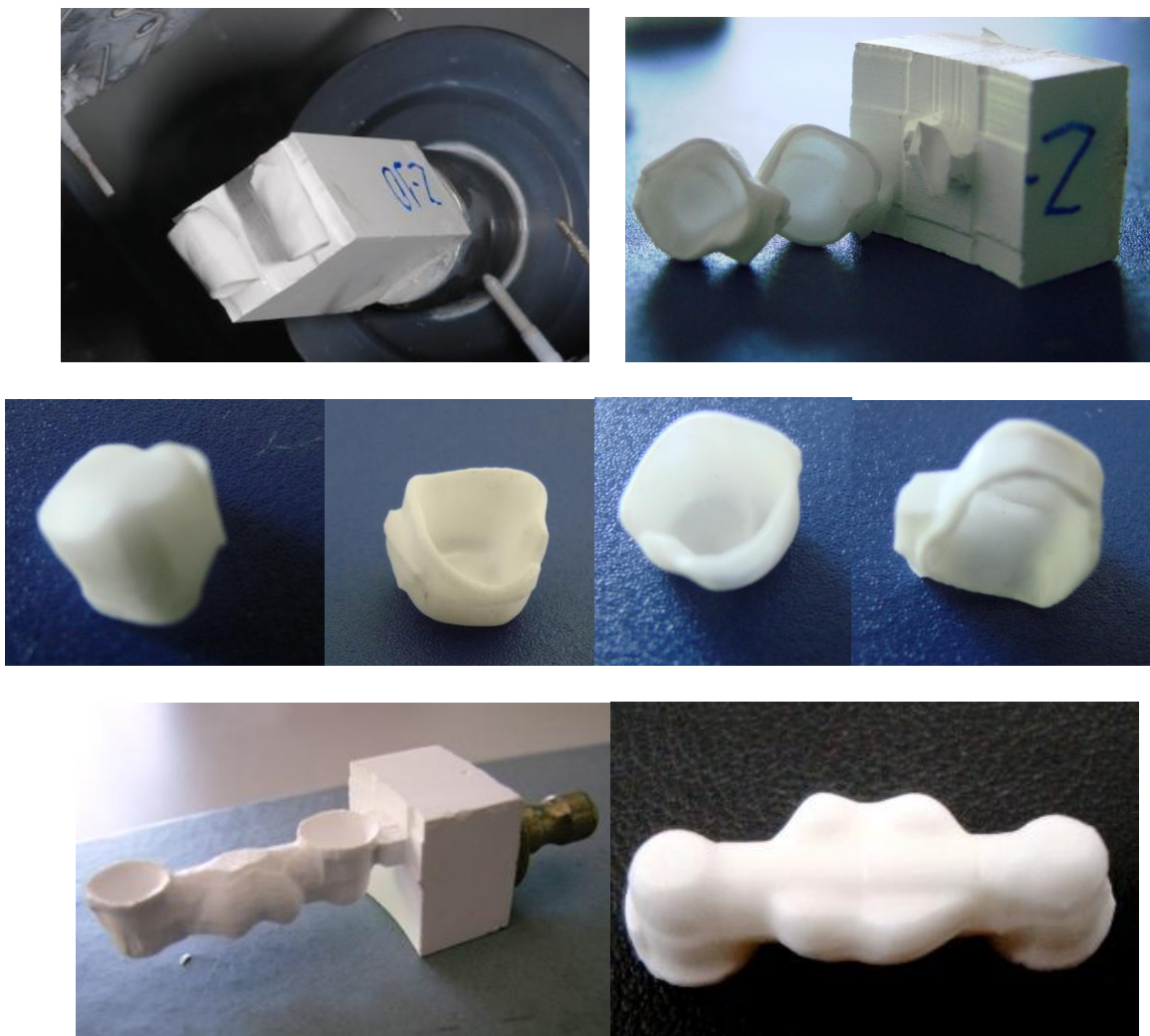


Figura 13 – Etapa da confecção de próteses odontológicas produzidas a partir dos resultados obtidos neste estudo.

CONCLUSÕES

A partir dos resultados deste estudo é possível extrair diversas conclusões relacionadas a cada etapa realizada, seja no que se refere à caracterização ou ao processamento. No entanto as conclusões mais relevantes são:

- as matérias-primas estudadas atingem as propriedades mecânicas necessárias para a sua aplicação na odontologia, com valores similares aos obtidos com matérias referência no mercado;
- é possível ajustar a retração final dos corpos obtidos através dos parâmetros de processamento, particularmente na etapa de compactação e sinterização e,
- as condições de compactação, associadas às condições de sinterização parcial, possibilitam que os corpos de prova sejam usinados de forma adequada para a confecção de pilares e próteses odontológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 1 - Miyazaki, T.; Nakamura, T.; Matsumura, H.; Ban, S.; Kobayashi, T.
Current status of zirconia restoration. *Journal of Prosthodontic Research* 57 (2013) 236–261
- 2 - Al-Ameleh, B.; Lyons, K.; Swain, M.; Clinical trial in zirconia: a systematic review. *J Oral Rehabil* 37 (2010) 641–52.
- 3 - Komine, F.; Blatz, M.B.; Matsumura, H.; Current status of zirconia-based fixed restorations. *J Oral Sci* 52 (2010) 531–9
- 4 - Manicone, P. F.; Iommetti, P. R.; Raffaelli, L.; An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. *Journal of dentistry* 35 (2007) 819–826
- 5- Beuer, F.; Schweiger, J.; Eichberger, M.; Kappert, H.F.; Gernet, W.; Edelhoff, D.; High-strength CAD/CAM-fabricated veneering material sintered to zirconia copings – a new fabrication mode for all-ceramic restorations. *Dent. Mater.* 25 (2009) 121–8.
- 6- Bicaro, L.; Bonfiglioli, R.; Soattin, M.; Vigolo, P.; An in vivo evaluation of fit of zirconium-oxide based ceramic single crowns, generated with two CAD/CAM systems, in comparison to metal ceramic single crowns. *J Prosthodont* 22 (2013) 36–41.

7 - http://solutions.3m.com/wps/portal/3M/en_US/3M-ESPE-NA/dental-professionals/products/espe-catalog/~Lava-Zirconia-Blocks?N=5144829+3294768479&rt=rud

8- <http://www.zirkonzahn.com/assets/files/brochueren/EN-Brochure-CADCAM-OP-web.pdf>

9 - ASTM: C 1421-99. Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature, 1999.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao Programa PIBIC do CNPq pelas bolsas de iniciação científica e à FAPESP pelo suporte ao estudo por meio do PIPE.

PROCESSING OF DIFFERENT ZIRCONIA-BASED POWDERS TO PRODUCE DENTAL IMPLANTS

ABSTRACT

Zirconia has been widely applied in dentistry for dental prostheses or abutments confection. Partially sintered zirconia blocks are machined (CAD / CAM systems) and as well as free of defects, must have accurate shrinkage and appropriate mechanical properties . These requirements are related to the raw material characteristics, compacting and partial sintering conditions, and variables of final sintering. This study used 3 different based-zirconia powders (two 3Y-TZP powders and a mixture 3Y-TZP - 20% Al₂O₃). The powders were compacted under different conditions, partially sintered at different temperatures and times, and finally sintered varying final temperature , heating rate and dwell time. It was possible to observe how these processing steps affect the final shrinkage of the product, so it's possible to adjust the processing conditions to achieve the desired shrinkage. The obtained results allowed fabricate different abutments and dental prostheses , suitable for the final application .

Keywords : zirconia , processing, abutments, dental prostheses .