



CARACTERIZAÇÃO DE CERÂMICAS À BASE DE ALUMINA E ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ODONTOLÓGICAS

D. R. R. Lazar¹, V. Ussui¹, M. C. Bottino¹, L. F. Valandro², M. A. Bottino²,
J. O. A. Paschoal¹, J. C. Bressiani¹, A. H. A. Bressiani¹

¹Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN
Caixa Postal 11049 CEP: 05422-970 – Pinheiros/SP

²Faculdade de Odontologia de São José dos Campos – UNESP
drlazar@ipen.br

RESUMO

Cerâmicas à base de alumina e zircônia têm sido utilizadas na odontologia restauradora devido a biocompatibilidade desses materiais, elevada resistência mecânica e similaridade à cor natural dos dentes. Neste estudo foram avaliadas, para esta finalidade, as propriedades de cerâmicas Y-TZP obtidas a partir de matéria-prima sintetizada, em escala laboratorial, pela rota de co-precipitação, e processadas por prensagem uniaxial e sinterização a 1500° C por 1 hora. As amostras foram caracterizadas por difração de raios-X, microscopia eletrônica de varredura e dureza Vickers. Esses resultados foram comparados aos obtidos para cerâmicas disponíveis comercialmente, conformadas por prensagem ou colagem de barbotinas: alumina sinterizada de alta densidade (Procera AllCeram - Nobel Biocare), alumina infiltrada por fase vítrea de lantânio aluminoborosilicato (In-Ceram Alumina - Vita) e compósitos alumina-zircônia, contendo fase vítrea (In-Ceram Zirconia e In-Ceram Zirconia Block - Vita).

Palavras-Chave: alumina, Y-TZP, cerâmicas odontológicas, caracterização.

INTRODUÇÃO

A demanda por uma odontologia estética, bem como as preocupações com a biocompatibilidade dos materiais restauradores, têm motivado a indicação de restaurações ceramo-cerâmicas, onde a infra-estrutura metálica é substituída por uma cerâmica com propriedades mecânicas adequadas ⁽¹⁾.

As restaurações metalo-cerâmicas, tradicionalmente utilizadas na área odontológica, são constituídas por uma infra-estrutura metálica recoberta por uma

cerâmica feldspática, composta basicamente de sílica (64%) e alumina (18%) com quantidades variadas de K_2O e Na_2O ⁽²⁾. Todavia, estruturas metálicas não possibilitam a transmissão de luz, diminuindo a capacidade de reproduzir as características de vitalidade dos dentes naturais.

Neste contexto, vários sistemas puramente cerâmicos, onde uma infra-estrutura cerâmica (Figura 1c) de alta resistência mecânica é recoberta por cerâmicas convencionais (Figura 1d), vêm sendo desenvolvidos para que a estética seja alcançada, sem o comprometimento das propriedades mecânicas ⁽³⁾.

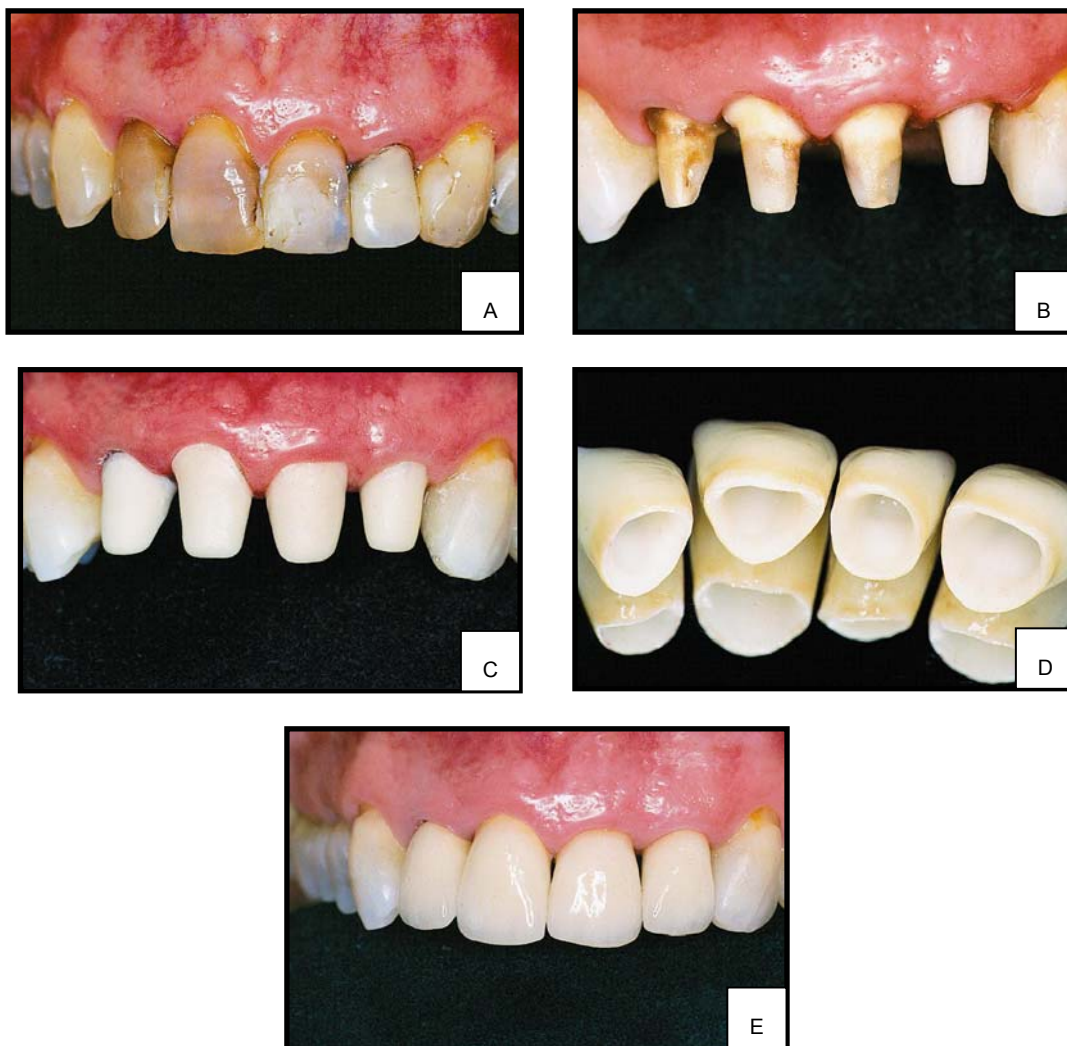


Figura 1: (a) caso inicial, (b) elementos dentais preparados com auxílio de brocas diamantadas, (c) verificação da adaptação das infra-estruturas cerâmicas (Procera AllCeram), (d) infra-estruturas recobertas por cerâmicas convencionais e (e) caso finalizado, mostrando o resultado estético alcançado.



No decorrer dos anos 60, McLean & Hughes ⁽⁴⁾ desenvolveram uma infra-estrutura de alta resistência à base de feldspato reforçada por alumina (40-50%). Os grãos de alumina são mais resistentes que a fase vítrea e mais eficazes na prevenção de propagação de trincas. A resistência à flexão deste sistema alcançou valores da ordem de 120-150 MPa. A partir deste momento, ocorreu uma evolução natural dos materiais cerâmicos de alta resistência, culminando, no final da década de 80, com o lançamento do sistema cerâmico *In-Ceram* (Vita-Zahnfabrik, Bad Sachingen, Alemanha). Infra-estruturas cerâmicas infiltradas por vidro foram desenvolvidas, em três versões, *Alumina*, *Zirconia* e *Spinell* ($MgAl_2O_4$), sendo as duas primeiras as mais difundidas.

O sistema *In-Ceram Alumina* é uma infra-estrutura constituída por uma fase cristalina de alumina (85%) e uma fase vítrea (15%). A conformação deste material é realizada por colagem de barbotinas a partir de uma suspensão de alumina. Após secagem, a peça é sinterizada por 10 horas a 1120° C. Na etapa seguinte, a infra-estrutura resultante, que apresenta baixa resistência mecânica (6-10 MPa) devido à estrutura porosa, é infiltrada por vidro de lantânio aluminoborossilicato a 1100° C, por 4 a 6 horas. Garante-se, desta forma, a obtenção de uma cerâmica de alta densidade com valores de resistência à flexão na faixa de 300-600 MPa ^(2, 5-8). As características estéticas e morfológicas dos elementos dentais são alcançadas pelo recobrimento deste material com uma cerâmica feldspática aluminizada (Vitadur Alpha, Vita-Zahnfabrik).

O sistema *In-Ceram Zirconia* é constituído por um menor teor de alumina (67%), compensado pela adição de zircônia tetragonal estabilizada com 12 mol% de céria, proporcionando um aumento na resistência do material à propagação de trincas, e valores de resistência à flexão da ordem de 700 MPa ^(5, 9). As condições de processamento da infra-estrutura e de infiltração da fase vítrea segue o mesmo procedimento do *In-Ceram Alumina*.

O aprimoramento dos sistemas reforçados por alumina fez surgir a possibilidade de se desenvolver sistemas compostos por alumina de alta pureza (99,9%). Assim, no início dos anos 90, surgiu a infra-estrutura *Procera AllCeram* (Nobel Biocare, Gotemburgo, Suécia), conformada por prensagem e sinterizada a 1500° C por 1 hora, garantindo densificação elevada e alta resistência à flexão (700 MPa) ⁽¹⁰⁾. Este material cerâmico foi desenvolvido com o intuito de se utilizar a

técnica CAD-CAM (**C**omputer-**A**ided-**D**esign–**C**omputer-**A**ided-**M**achining) para obtenção de infra-estruturas de alta precisão (Figuras 2a e 2b), já que esta técnica fornece, por meio de programa computacional, subsídios para a usinagem dos blocos cerâmicos ⁽³⁾.

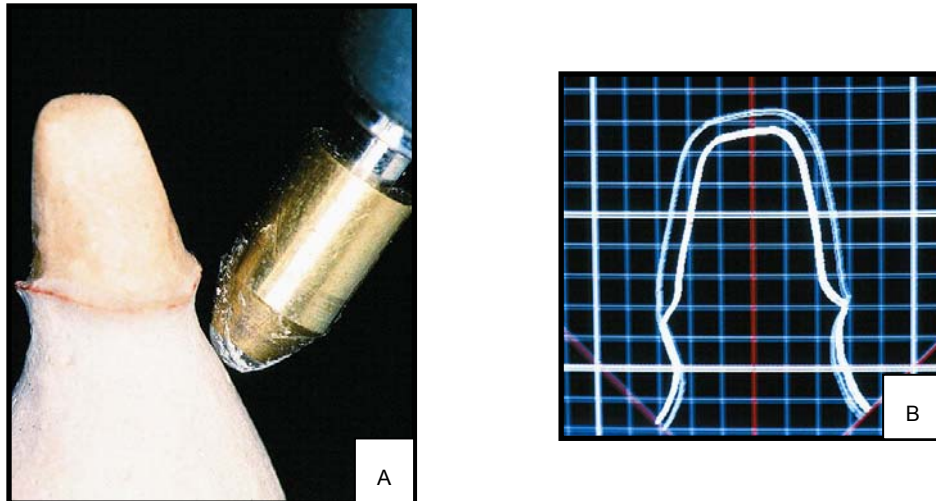


Figura 2: (a) escaneamento do modelo do dente preparado, (b) imagem gerada pelo programa de computador com o limite da infra-estrutura.

Blocos cerâmicos, contendo fase vítrea, também foram desenvolvidos para usinagem com auxílio da técnica CAD-CAM. Este é o caso da cerâmica *In-Ceram Zirconia Block*, que apresenta a mesma composição do sistema *In-Ceram Zirconia* (Vita-Zahnfabrik).

Cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal com ítria (Y-TZP) representam materiais promissores para aplicações odontológicas, devido à combinação de suas propriedades químicas, mecânicas e ópticas, além da biocompatibilidade com a cavidade oral. Este material foi sintetizado neste trabalho pela rota de co-precipitação. As cerâmicas resultantes foram comparadas a quatro materiais comerciais acima descritos em termos de dureza, tenacidade à fratura, microestrutura e estrutura cristalina.

MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste estudo foram utilizados quatro materiais cerâmicos odontológicos (Tabela 1) que foram conformados e sinterizados de acordo com as recomendações dos fabricantes, previamente descritas. Paralelamente, foram



avaliadas, as propriedades de uma cerâmica de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP), sintetizada pela rota de co-precipitação e processada por prensagem uniaxial e sinterização a 1500° C por 1 hora ⁽¹¹⁾.

Tabela 1 - Codificações das amostras comerciais e informações técnicas fornecidas pelos respectivos fabricantes.

Codificação	Nome Comercial	Fabricante	Matriz Cerâmica	Conformação
PA	Procera AllCeram	Nobel Biocare	Alumina	prensagem
CAZ	In-Ceram Zirconia Block	Vita-Zahnfabrik	Alumina/Zirconia*	prensagem
IA	In-Ceram Alumina	Vita-Zahnfabrik	Alumina*	colagem de barbotinas
IZ	In-Ceram Zirconia	Vita-Zahnfabrik	Alumina/Zirconia*	colagem de barbotinas

* infiltrada por fase vítrea de lantânio aluminoborossilicato

As amostras cerâmicas foram caracterizadas empregando-se as seguintes técnicas:

- difração de raios X (DMAX 2000, Rigaku), para identificação das fases cristalinas presentes (radiação Cu-K α , 2 θ na faixa de 20 a 80 °);
- microscopia eletrônica de varredura (XL, Philips), para observação de superfícies polidas das amostras sinterizadas e realização de análises químicas, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS); e
- impressão Vickers (VMT-7, Buehler), para determinação da dureza e tenacidade à fratura. A força aplicada pelo indentador foi determinada por testes na faixa de 10 a 100 N para a cerâmica Y-TZP e de 10 a 500 N para as amostras comerciais. As imagens e as dimensões das impressões e das trincas foram obtidas por *microscopia óptica* (microscópio Leica, Olympus). A identificação do tipo de trinca foi realizada pela observação da superfície indentada, submetida a polimento com suspensão de diamante de granulometria de 1 μ m .

A dureza do material foi calculada de acordo com a seguinte equação ⁽¹²⁾:

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (\text{Eq. 1})$$



sendo:

H_v = dureza Vickers (GPa); P = força aplicada (N); d = comprimento da diagonal da impressão (m); e $\alpha = 1,8544$ (penetrador de diamante piramidal - ângulo de inclinação de 136°).

A determinação da tenacidade à fratura (K_{IC}) pode ser realizada empregando-se um grande número de equações. Ponton e Rawlings^(13, 14) normalizaram dezenove modelos relativos à formação de trincas *Palmqvist* e *radial-mediana*. As trincas do tipo *Palmqvist* geralmente são obtidas em materiais que apresentam tenacidade à fratura elevada (caso das cerâmicas TZP), quando a força aplicada for relativamente baixa. Valores da relação $c/a < 3$ também evidenciam a formação deste tipo de trinca, em que “c” é a somatória do comprimento da trinca (l) e da semidiagonal da impressão (a).

Neste trabalho foram adotadas duas equações: desenvolvida por Shetty, Wright, Mincer e Clauer (Eq. 2), adequada para trincas *Palmqvist*, e a equação de Evans (Eq. 3), no caso de trincas *radial-mediana*, ambas normalizadas por Ponton e Rawlings^(13, 14).

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{a \cdot l^{1/2}} \quad (\text{Eq. 2})$$

$$K_{IC} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Eq. 3})$$

sendo:

K_{IC} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$); H_v = dureza Vickers (GPa);

P = força aplicada (N); a = comprimento da semidiagonal de impressão (m);

l = comprimento da trinca (m); e $c = a + l$ (m)

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de difração de raios-X das cerâmicas odontológicas comerciais, avaliadas neste trabalho (Figura 3), confirmam que as amostras PA e IA são constituídas por uma matriz de alumina de estrutura romboédrica, também designada α -alumina (JCPDS 10-173). Por sua vez, as amostras IZ e CAZ são formadas pelas mistura das fases tetragonal da zircônia (JCPDS 17-923) e α da alumina.

As análises realizadas por microscopia eletrônica de varredura e espectroscopia de energia dispersiva (Figura 4 e 5) indicam que, dentre as cerâmicas clinicamente utilizadas, apenas a amostra PA (Figura 4a) é monofásica.

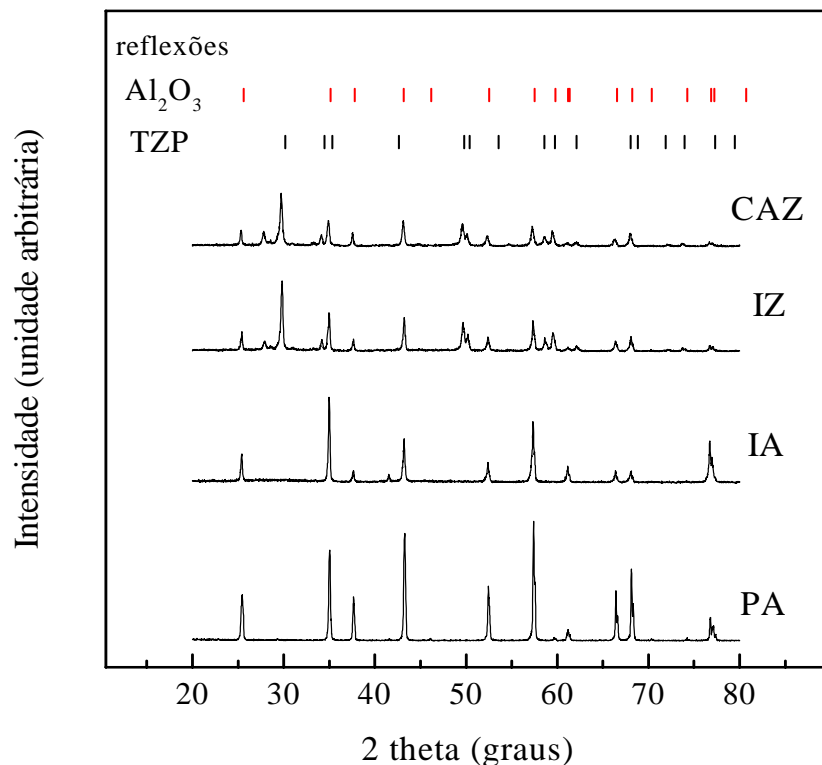


Figura 3 – Difratogramas de raios-X das cerâmicas odontológicas comerciais.

A amostra IA (Figura 4b), além de um elevado teor de alumina, apresenta uma fase contendo alumínio, silício, lantânio e oxigênio. As cerâmicas IZ (Figura 5a) e CAZ (Figura 5b) são compósitos de alumina e zircônia estabilizada com céria, contendo também uma fase de óxidos de alumínio, silício e lantânio. As fases observadas estão indicadas nas respectivas figuras e seus elementos constituintes são apresentados nos espectros (EDS).

Nas micrografias das Figuras 4 e 5 também são observadas as trincas resultantes do ensaio de indentação Vickers. A propagação das trincas na amostra PA apresenta um comportamento mais linear, comparativamente às demais. No entanto, de acordo com os resultados de tenacidade à fratura das amostras PA e IA, apresentados na tabela 2, este comportamento não resulta na melhora desta propriedade. Na realidade, o aumento da tenacidade à fratura está relacionado à presença da zircônia tetragonal nessas cerâmicas (IZ e CAZ). Por outro lado, os

valores de dureza das amostras contendo fase vítrea são inferiores aos obtidos para cerâmicas monofásicas, com destaque para a cerâmica de alumina.

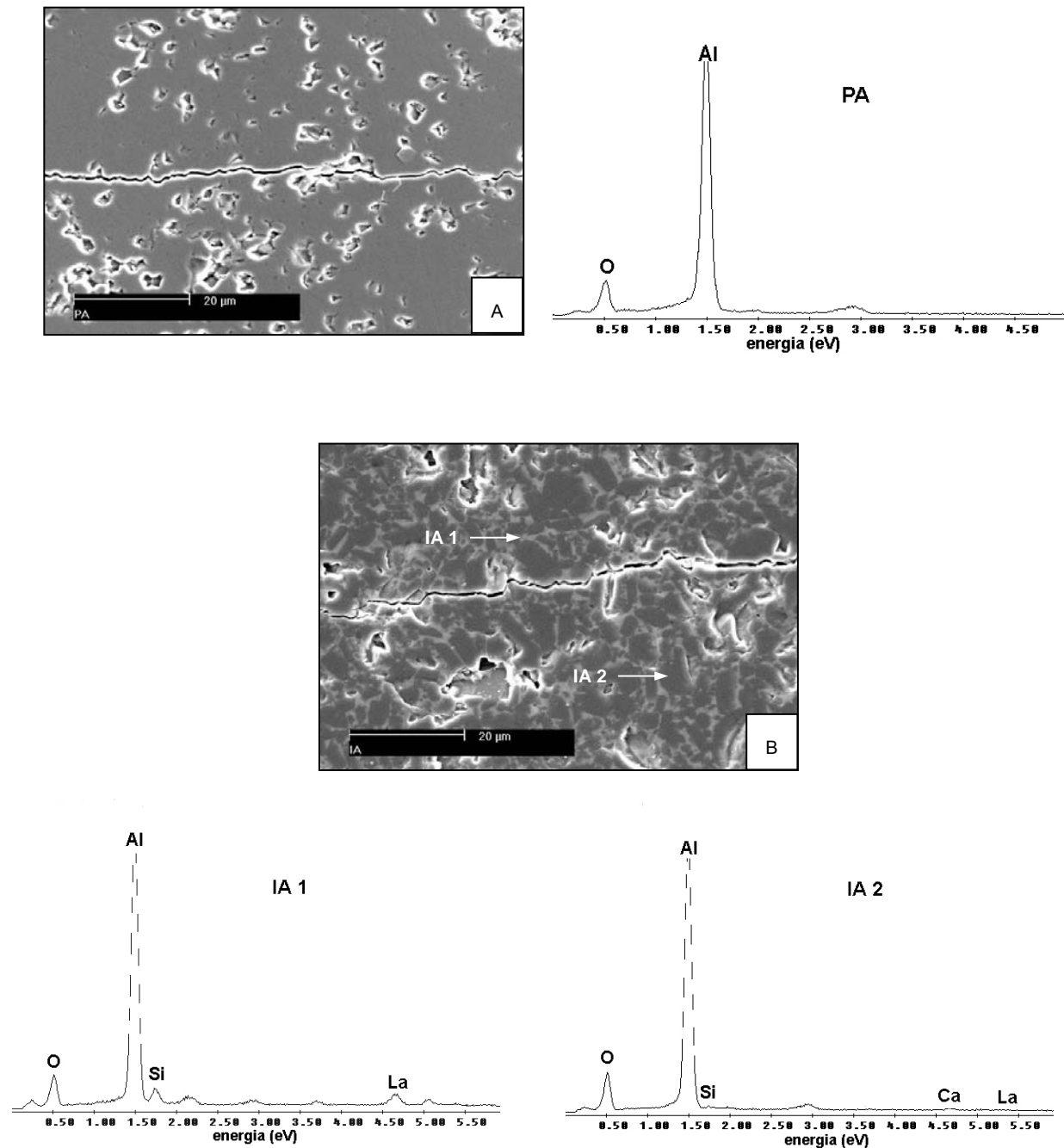


Figura 4 – Micrografias MEV, após impressão Vickers, e EDS das cerâmicas comerciais PA (a) e IA (b).

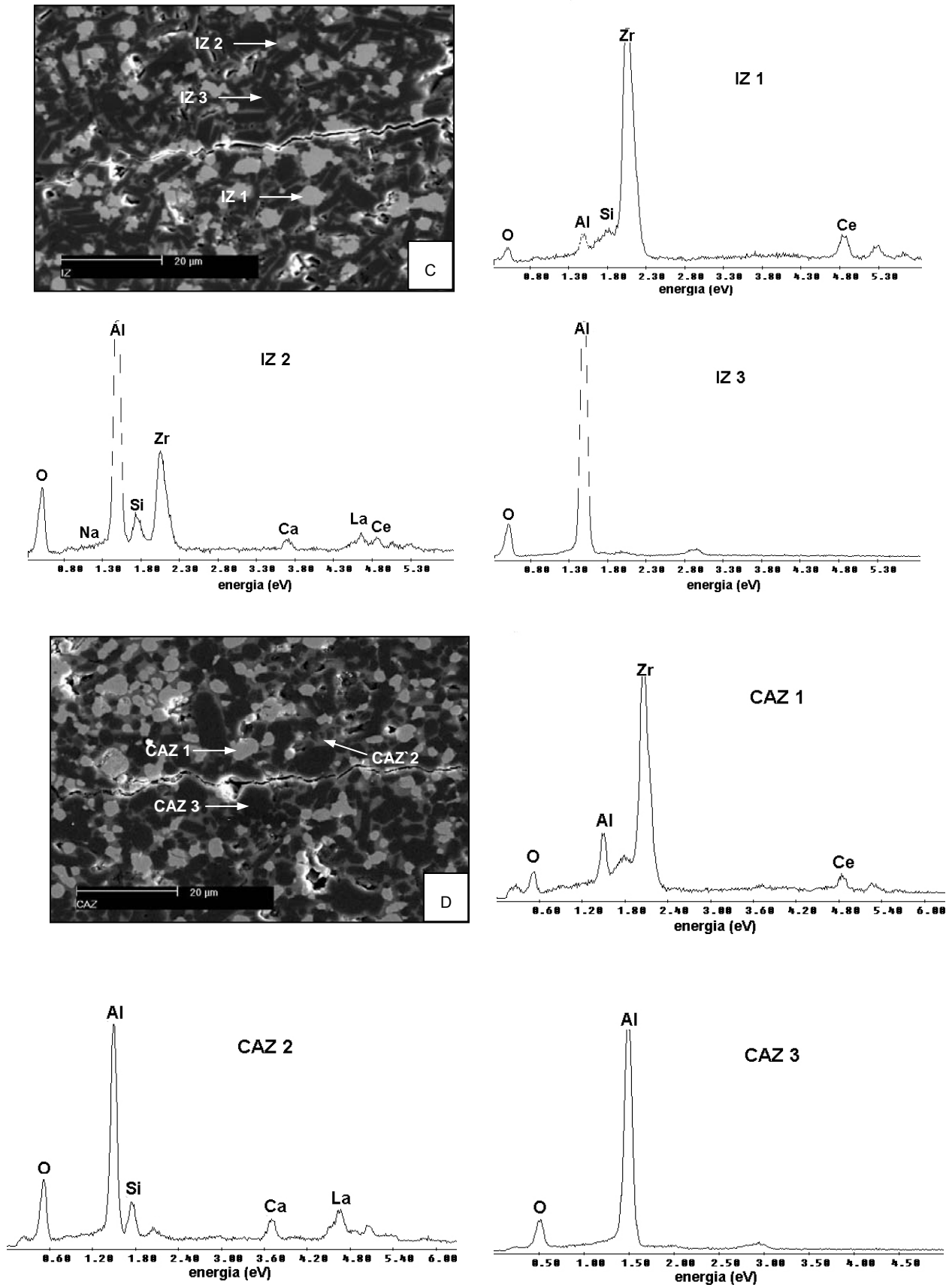


Figura 5 – Micrografias MEV, após impressão Vickers, e EDS das cerâmicas comerciais IZ (c) e CAZ (d).

Tabela 2 - Valores de dureza e tenacidade à fratura das diferentes cerâmicas avaliadas.

Codificação	Hv (GPa)	K _{IC} (MPa.m ^{1/2})
PA	18,5 ± 0,5	4,2 ± 0,8
IA	11,1 ± 0,2	4,1 ± 0,2
IZ	10,6 ± 0,3	5,5 ± 0,5
CAZ	10,3 ± 0,1	5,2 ± 0,4
Y-TZP	13,5 ± 0,3	6,0 ± 0,2

Esses resultados evidenciam a importância do estudo das cerâmicas Y-TZP para aplicações odontológicas. O elevado valor de tenacidade à fratura deste material, resultante dos mecanismos de reforço por transformação, possibilita a usinagem pela técnica CAD-CAM, permitindo um controle rigoroso da forma e dimensões das restaurações dentais.

As trincas geradas na cerâmica Y-TZP são do tipo *Palmqvist*, enquanto nos materiais comerciais são *radial-mediana*, sendo portanto utilizadas, respectivamente, as equações 2 e 3 para o cálculo da tenacidade à fratura (Figura 6 e Tabela 2).

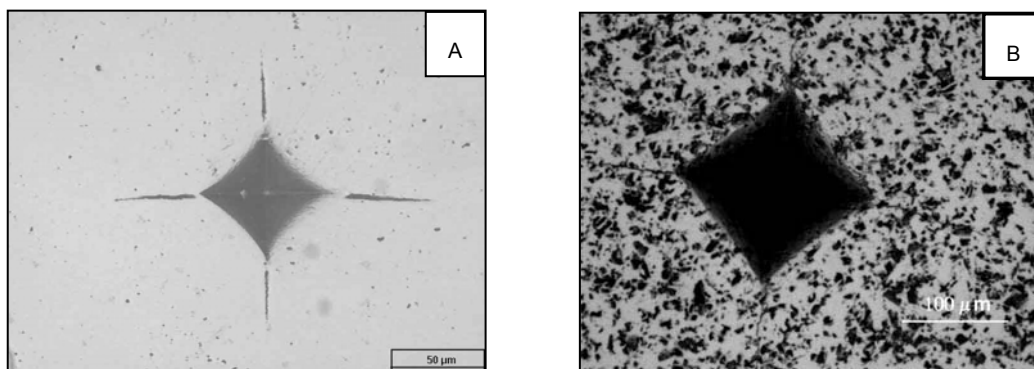


Figura 6 – Micrografias, obtidas por microscopia óptica, da impressão Vickers nas cerâmicas Y-TZP (a) e IA, representativa dos materiais comerciais (b), após polimento com pasta de diamante.

A microestrutura da cerâmica Y-TZP é mostrada na Figura 7. A propagação de trinca neste material de elevada densidade, constituído por 96% de fase tetragonal (Tabela 3), é predominantemente intergranular. Observa-se ainda que esta matriz é constituída por grãos submicrométricos de tamanho uniforme.

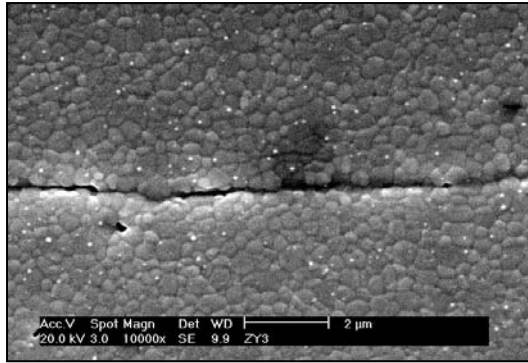


Tabela 3 - Características das cerâmicas Y-TZP.

Fases cristalinas	96% tetragonal 4% monoclinica
Tamanho de grão (µm)	0,3 ± 0,1
Densidade relativa	> 95% $\rho_{\text{Teórica}}$

Figura 7 – Micrografia MEV representativa da cerâmica Y-TZP, evidenciando a propagação de trinca após impressão Vickers.

CONCLUSÕES

A elevada tenacidade à fratura apresentada pela cerâmica Y-TZP, processada a partir de pós sintetizados pela rota de co-precipitação, permite o emprego destes materiais na área odontológica, em que são utilizadas técnicas de usinagem no processamento. No entanto, a ausência de fase vítrea, que facilita a adesão aos agentes cimentantes à base de resina, pode ser um fator limitante no seu emprego clínico. Dessa maneira, estudos de resistência adesiva da interface cerâmica-cimento resinoso devem ser realizados em trabalhos futuros para garantir sua aplicabilidade na confecção de restaurações dentais.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem aos colegas Celso V. de Moraes e Rene R. de Oliveira pelo auxílio na análise por MEV; ao Dr. Nelson B. de Lima, Msc. Marilene M. Serna e Ariane Macena pelas análises de difração de raios-X; a Msc. Raquel de M. Lobo pela análise de microscopia óptica; e ao laboratório de Fenômenos de Superfície da EPUSP pelo suporte nas análises de indentação Vickers.

REFERÊNCIAS

1. M. J. Cattell, R. L. Clarke, J. R. Lynch. J Dent 25, (1997) 409.
2. J. W. McLean. J Prosthet Dent 85, (2001) 61.
3. M. A. Bottino, L. F. Valandro, L. Buso. Prótese *metal-free*: tratamento da superfície cerâmica pré-cimentação. In. Atualização Clínica em Odontologia, 22º CIOSP, São Paulo, Ed. Artes Médicas (2004), 429p.



4. J. W. McLean, T. H. Hughes. Br Dent J 119, (1965) 251.
5. K-H. Chong, J. Chai, Y. Takahashi, W. Wozniak. Int J Prosthodont 15, (2002) 183.
6. M. Guazzato, M. Albakry, M. V. Swain, J. Ironside. Int J Prosthodont 15, (2002) 339.
7. C. Pagani, C. B. Miranda, M. C. Bottino. J Appl Oral Sci 11, (2003) 69.
8. A. S. Rizkalla, D. W. Jones. Dent Mater 20 (2004) 207.
9. M. Guazzato, M. Albakry, S. P. Ringer, M. V. Swain. Dent Mater 15, (2004) 339.
10. M. Andersson, A. Öden. Acta Odont Scand 51 (1993) 59.
11. D. R. R. Lazar Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia-ítria. Tese(doutorado), IPEN, (2002).
12. A. Iost, R. Bigot. J Mater Sci 31, (1996) 3573.
13. C. B. Ponton, R. D. Rawlings. Mater Sci Technol 5, (1989) 865.
14. C. B. Ponton, R. D. Rawlings. Mater Sci Technol 5, (1989) 961.

CHARACTERIZATION OF ALUMINA AND ZIRCONIA BASED CERAMICS FOR DENTAL APPLICATIONS

ABSTRACT

Alumina and zirconia based ceramics have been used in restorative dentistry due to their biocompatibility, high mechanical strength and also to the ability in to mimetic natural teeth appearance. The purpose of this study is to evaluate a Y-TZP ceramic materials synthesized in laboratory scale via coprecipitation route and processed by uniaxial pressing and sintering at 1500° C for 1 hour. The samples were characterized by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and Vickers indentation. These results were compared to those obtained for ceramics commercially available at the dental market, formed by dry-pressing or slip casting: densely sintered high-purity alumina ceramic (Procera AllCeram - Nobel Biocare), alumina ceramic infiltrated by a lanthanum aluminoborosilicate glass (In-Ceram Alumina - Vita) and alumina-zirconia composites, also containing a glassy phase (In-Ceram Zirconia and In-Ceram Zirconia Block-Vita).

Keywords: alumina, dental ceramics, Y-TZP, characterization.