

Propriedades de cerâmicas dentárias consolidadas pela técnica gelcasting

Properties of dental ceramics obtained by gelcasting method

Arthur Kimura¹

Claudinei dos Santos²

Fernando dos Santos Ortega³

Rockfeller Maciel Peçanha⁴

Alexandre Fernandes Habibe⁵

Sizue Ota Rogero⁶

Artigo
Original

Original
Paper

Palavras-chaves:

Cerâmicas

Gelcasting

Sinterização

Propriedades mecânicas

Caracterização

Resumo

Gelcasting é uma nova técnica de consolidação de partes cerâmicas que tem sido empregada com muito sucesso na preparação de peças cerâmicas estruturais de geometrias extremamente complexas. Neste trabalho, cerâmicas biocompatíveis a base de óxido de alumínio Al_2O_3 , óxido de zircônio ZrO_2 e seus compósitos foram moldados por gelcasting, usando monômeros do sistema MAM-MBAM, com subsequente sinterização e caracterizações preliminares. Pós de alta pureza de ZrO_2 tetragonal ($3\%Y_2O_3$) e $\alpha-Al_2O_3$ foram usados como matérias-primas. Misturas de pós contendo 80% em peso de alumina e 20% de zircônia foram obtidas por moagem/homogeneização. Em todos os casos, as suspensões obtidas apresentaram aproximadamente 55% vol. de carga sólida. Após consolidação em molde de borracha, os corpos cerâmicos foram desmoldados, secados e caracterizados por sua densidade relativa a verde. Os compactos foram sinterizados ao ar a $1575^\circ C$, por 120 minutos, com taxas de aquecimento controladas para facilitar a remoção dos orgânicos responsáveis pela polimerização. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por sua densidade relativa e analisadas por difração de raios-X, e microscopia eletrônica de varredura. Os valores de dureza e tenacidade à fratura foram determinados usando método de indentação Vickers.

Abstract

Gelcasting is a novel method of forming ceramics and has been increasingly employed in preparing complex-shaped, near-net-shape advanced materials. In this work, alumina, zirconia and alumina-zirconia bioceramics were shaped by gelcasting, using MAM-MBAM monomer system, with subsequent sintering and characterization. High purity tetragonal ZrO_2 ($3mol\%Y_2O_3$) and $\alpha-Al_2O_3$ powders were used as starting powders. Powder mixture containing 80 wt.% of alumina and 20 wt.% of tetragonal zirconia were obtained by milling/homogenization. In all cases, the suspension obtained had at least 55 vol.% solid loading. Ceramic bodies were demolded, dried and characterized by green relative density. The compacts were sintered in air at 1550 and $1575^\circ C$, for 120 minutes, with controlled heating-rate to facilitate organic compounds removal. Sintered samples were characterized by relative density, and analyzed by X-Ray diffraction and scanning electronic microscopy. Hardness and fracture toughness were determined using Vicker's indentation method.

Key words:

Ceramics

Gelcasting

Sintering

Mechanical properties

Characterization

¹ Discente do Curso de Engenharia Mecânica - UNIFOA

² Pós-Doutor em Biomateriais - EEL-USP

³ Doutor em Engenharia de Materiais - UFSCAR

⁴ Doutor em Engenharia Mecânica - UNICAMP

⁵ Mestre em Engenharia de Materiais - EEL-USP

⁶ Mestre em Biotecnologia - IPEN

1. Introdução

Ligas metálicas têm sido correntemente utilizadas como materiais para coroas ou abutments (pilares) em sistemas de próteses ou implantes osseointegráveis. Os materiais que se apresentam para tais aplicações devem apresentar biocompatibilidade, não devem promover adesão de placas bacterianas, além de possuírem resistência, permitirem forças oclusais do implante para o osso, entre outras propriedades como resistência a fadiga. Além das propriedades previamente descritas, um outro fator de extrema importância é a estética, a qual facilita manter os aspectos naturais dos dentes. Todas essas propriedades são necessárias e se complementam visando a aplicações intraorais [1-3]. Um grande avanço tem sido obtido pelo uso de sistemas “*metal free*”, a base de materiais cerâmicos.

Os sistemas “*all-ceramic*” são atrativos à comunidade odontológica devido à maior resistência e resistência a abrasão melhor biocompatibilidade e estética quando comparados com restaurações metálicas e de resina [2,4]. Por outro lado, a aplicação de coroas ou pontes totalmente cerâmicas tem sido limitada devido ao seu comportamento frágil, longos tempos de processamento e usinagem [5-6]. Os materiais cerâmicos mais utilizados são alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2), devido a sua excelente biocompatibilidade e estética. A principal vantagem do Al_2O_3 é a alta dureza, resistência ao desgaste e estabilidade química, enquanto o ZrO_2 exibe maior resistência mecânica e tenacidade à fratura [7-8].

Gelcasting é uma nova e atrativa técnica de conformação de cerâmicas, sendo um processo de fabricação indicado quando se deseja produtos de complexa geometria com qualidade superficial [9-12].

Nessa técnica, uma suspensão devidamente homogeneizada e isenta de bolhas, consistindo de pós cerâmicos e uma solução a base de água e monômeros é despejada em um molde de borracha, visando ao preenchimento de todos os espaços desse molde com a suspensão e, em seguida, essa suspensão é polimerizada *in-situ* para a imobilização das partículas pela gelificação da suspensão e pela aplicação de um catalisador do processo de polimerização. O corpo gelificado é secado e, em seguida, segue para o processo de sinterização.

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e a caracterização de cerâmica à base de ZrO_2 , Al_2O_3 e $Al_2O_3-ZrO_2$ (80:20) % em peso, pela técnica gelcasting, visando à obtenção de peças cerâmicas sinterizadas de geometria complexa para futuro uso em materiais de sistemas de próteses dentárias.

2. Procedimentos Experimentais

Pós comerciais de alta pureza ZrO_2 - $(3mol.\%Y_2O_3)$ (tamanho médio de partículas de $0.65\mu m$) contendo 15% vol. de fase ZrO_2 -Monoclinica (Tosoh Grade TZ3YSB-Japão) e $\alpha-Al_2O_3$ (A-1000 SG, Almatris-USA) (tamanho médio de partículas de $0.45\mu m$) foram usados como pós de partida. Três composições foram estudadas nesse trabalho, baseadas em pó $ZrO_2(3Y2O3)$ monolítico, pó de Al_2O_3 e uma mistura de pós composta de $Al_2O_3-ZrO_2$ (80:20.%peso), previamente misturada/homogeneizada por moagem.

Suspensões cerâmicas foram preparadas para cada composição com cerca de 50 %vol. de carga sólida dispersa em água destilada, contendo 20% peso de monômeros previamente misturados. Metacrilamida-MAM foi usada como monômero principal e metilenobisacrilamida-MBAM foi o comonômero cruzado, a uma razão molar de 3:1, ambos adquiridos da empresa Acros Organics (Bélgica). Poliacrilato de amônia (Dispersal 130, Lubrizol) foi usado como defloculante e as suspensões foram moídas em moinho de bolas por 15 minutos para completa dispersão dos componentes da mistura. A concentração ótima de defloculante foi previamente determinada por testes reológicos como sendo 0.8% em peso. Os pH's das suspensões foram ajustados para 9,0 com pequenas adições de KOH (Synth) para melhorar a dispersão. Pequenas quantidades de persulfato de amônio - APS (iniciador, Acros Organics) e tetrametilmetilenodiamida-TMED (catalizador, Sigma-Aldrich) foram adicionados às suspensões, as quais foram vigorosamente misturadas e preenchidas em moldes onde a gelificação ocorreu. Vários tipos de moldes e de formas foram testadas visando a melhor reprodução dos pequenos detalhes superficiais. As suspensões gelificaram em poucos minutos e puderam ser facilmente desmoldados. As

amostras foram inicialmente secas a temperatura ambiente por 24h e então secas em estufa a 110°C por 48h.

Corpos a verde foram sinterizados a 1575°C, por 60 minutos. Diferentes taxas de aquecimento foram usadas, dependendo da temperatura alcançada: 10°C/min até 300°C, 1°C/min de 300 a 600°C e 10°C/min de 600°C até a temperatura final de sinterização. A taxa de resfriamento foi de 8°C/min.

A densidade a verde foi determinada a partir da razão entre a massa e o volume das amostras. Além disso, método de Arquimedes foi utilizado para determinar a densidade das amostras sinterizadas. As fases cristalinas foram determinadas por difração de raios X (XRD) usando radiação Cu- α na faixa de 2 θ entre 20° e 80°, com passos angulares de 0.05° e 3s como tempo de exposição a radiação, por ponto de contagem. Aspectos microestruturais das amostras sinterizadas foram examinados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando microscópio LEO-1450VP. As superfícies foram lixadas, polidas e, em seguida, atacadas termicamente a 1400°C por 15min, com taxa de aquecimento e resfriamento de 25°C/min.

Dureza e tenacidade a fratura, KIC, foram determinadas, usando o método de indentação Vickers e usando um microdurômetro. A seção transversal polida de cada amostra foi submetida a 10 indentações sob uma carga de 2000gf por 30s. 5 amostras de cada composição foram utilizadas nestes testes, perfazendo um total de 50 medidas. A tenacidade à fratura foi calculada pela medida da relação entre o comprimento da trinca (c) e o comprimento da indentação (a), conforme Figura 1, usando a relação proposta por Niihara *et al* [13], válida para trincas do tipo Palmqvist, as quais apresentam uma relação $c/a < 3,5$.

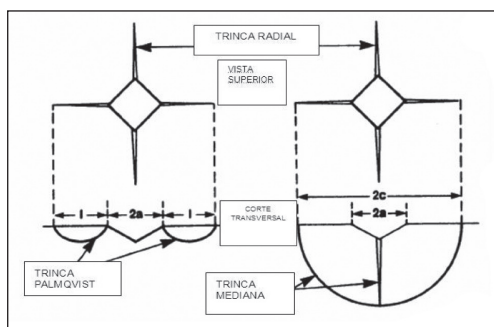


Figura 1 - Representação esquemática do campo de tensões gerado em diferentes sistemas de trincas gerados por impressão Vickers.

Os testes *in vitro* para a análise da citotoxicidade, através do método de incorporação do Vermelho Neutro, foram realizados de acordo com a ISO 10993-5 [14]. Amostras dos materiais foram esterilizadas e adicionadas em Meio Mínimo de Eagle (MEM) na proporção de 1 cm²/mL e incubado por 48h a 37°C. Diluições seriadas foram feitas dos extratos de amostras, de Al₂O₃ (controle negativo) e de solução de fenol 2% (controle positivo).

O ensaio propriamente dito foi realizado através da adição de 200µL de cada diluição do extrato em contato com as células aderidas em cada poço, em triplicata. Controles positivo e negativo receberam o mesmo procedimento da amostra, com concentrações de extrato de: 1= 100%; 2= 50%; 3= 25%; 4= 12,5% e 5= 6,25%. Os poços com controle de células receberam Meio uso e este controle corresponde a 100% de sobrevida celular.

Por último, foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e feita a comparação com a média do controle de células (100%), obtendo-se a % de sobrevida das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a % de sobrevida em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, na qual pode ser encontrado o índice de citotoxicidade (IC_{50%}) do material. IC_{50%} significa a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade.

3. Resultados e Discussão

3.1. Corpos a verde

Após gelificação e secagem, os compactos apresentaram densidade relativa próxima a 60% da densidade teórica, para todas as composições. A maior compactação obtida por esta técnica promove um aumento do número de contatos entre partículas individuais, ao contrário do que acontece com sistemas particulados sólidos consolidados por prensagem, onde dominam os aglomerados e agregados. O maior número de contatos favorece a ativação de mecanismos difusionais durante a sinterização por fase sólida. Além disso, a alta qualidade das superfícies e a reprodução precisa dos detalhes dos moldes foram observadas nas peças desenvolvidas, conforme apresentado na Figura 2.

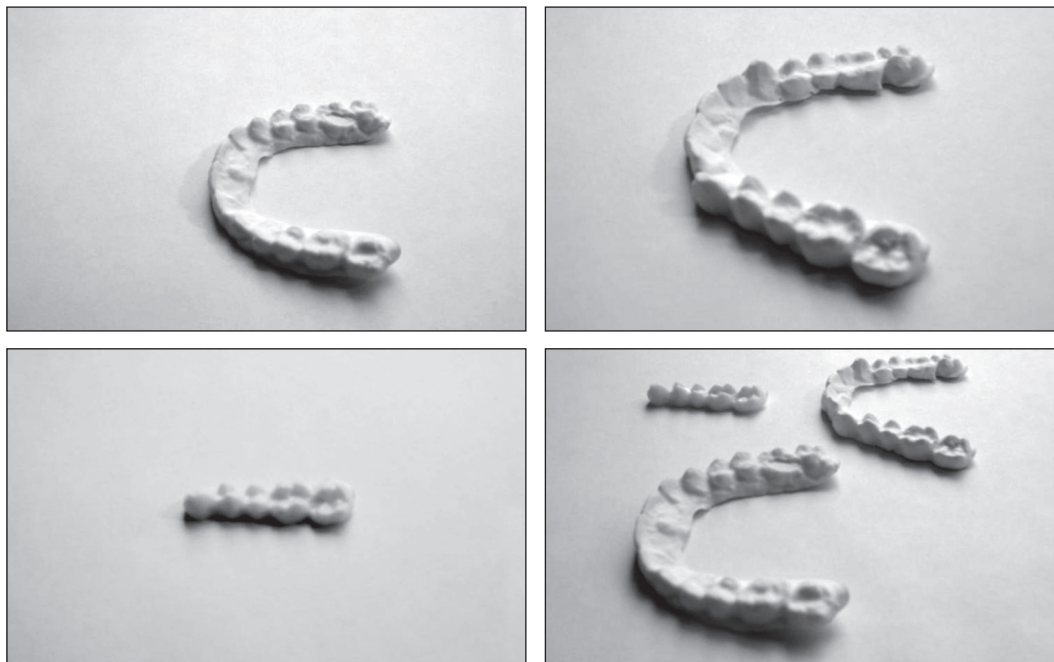


Figura 2. Modelos de amostras de ZrO₂ e Al₂O₃ obtidas pelo método gelcasting, após sinterização.

3.2. Caracterizações após sinterização

As amostras sinterizadas apresentaram densidade relativa de $99,2\% \pm 0,3$ (ZrO₂), $94,6\% \pm 0,8$ (Al₂O₃) e $98,8\% \pm 0,4$ (Al₂O₃-ZrO₂). As cerâmicas a base de alumina, como esperado, apresentaram menor densificação. Ao contrário, cerâmicas a base de ZrO₂(3%Y₂O₃) responderam bem às condições de sinterizações a elas so-

licitadas. Densificação próxima a 99% foi obtida para zirconia monolítica e para os compósitos alumina zircônia. A similaridade de densidade a verde reflete nos valores de retração linear próximos a 18%, para todas as composições estudadas. A Figura 3 mostra difratogramas de raios X representativos das amostras sinterizadas.

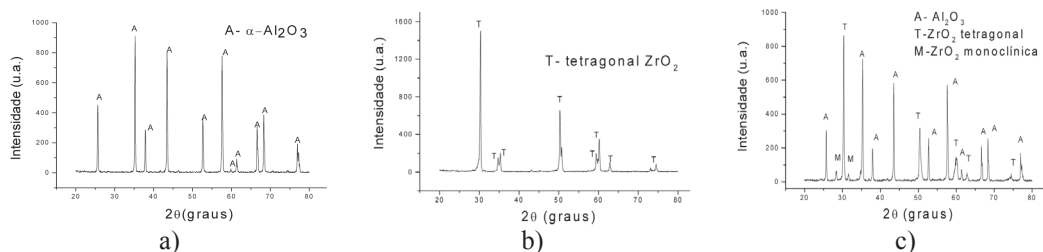


Figura 3. Difratogramas das amostras sinterizadas a 1575°C: (a) Al₂O₃, (b) ZrO₂ e (c) Al₂O₃ ZrO₂.

Os difratogramas apresentados na Figura 3(a) indicam a presença somente da fase cristalina corundum, α -Al₂O₃. Na Fig 3(b), somente a fase cristalina ZrO₂ tetragonal foi detectada, indicando que toda a fase monoclinica residual presente no pó-de-partida foi convertida em fase tetragonal durante a sinterização. Na Fig. 3(c), a presença de α -Al₂O₃, t-ZrO₂ e m-ZrO₂ indica que, durante o resfriamento, tensões térmicas residuais geradas pela diferença de coeficientes de expansão térmica de Al₂O₃ ($\alpha = 7.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) e ZrO₂ ($\alpha = 10.5 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$) promoveu transformação martensítica parcial (cerca de 10%) da fase ZrO₂.

A Figura 4 apresenta micrografias obtidas por MEV das cerâmicas sinterizadas. Os resultados apresentados na Fig. 4 mostram típicas microestruturas de Al₂O₃ e ZrO₂ com tamanho de grão compatível com o tamanho de partículas inicial fornecido pelo fabricante e com a temperatura de sinterização utilizada. Por outro lado, os compósitos Al₂O₃-ZrO₂ apresentaram alguma heterogeneidade na distribuição de ZrO₂ na matriz de alumina, provavelmente devido a não eficiência do processo de mistura realizado na suspensão. A homogeneidade pode ser facilmente melhorada pelo aumento do tempo de moagem/mistura.

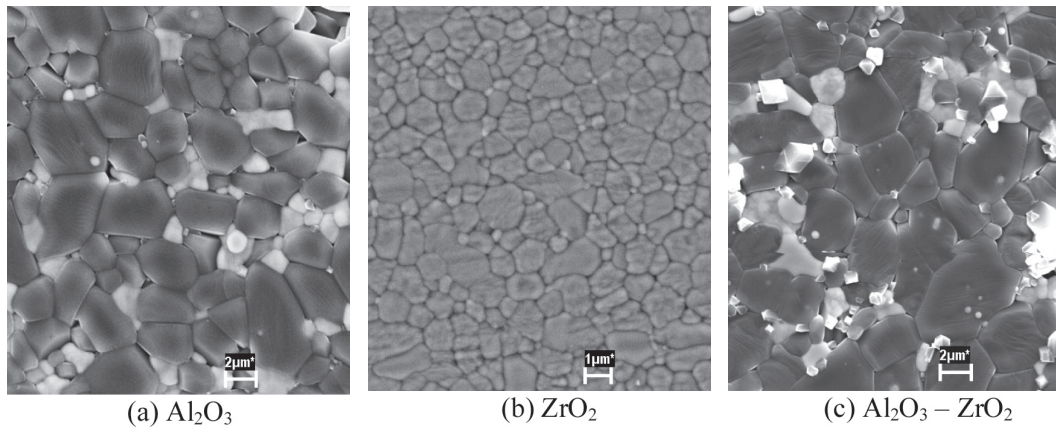


Figura 4. Microestruturas de amostras sinterizadas a 1575°C.

Tabela 1 apresenta resultados de dureza Vickers e KIC das amostras sinterizadas. Pode ser observado que amostras a base de Al_2O_3 apresentam maior dureza, mesmo com densidade relativa menor que as amostras ricas de ZrO_2 . Por outro lado, a presença de ZrO_2 aumenta a tenacidade dos corpos cerâmicos devido a dois mecanismos principais, a transformação martensítica, que ocorre durante o crescimento de trincas, a qual promove uma expansão volumétrica de 3 a 5% nos grãos

transformados, e como consequência, promove uma barreira ao crescimento da trinca. Um outro mecanismo ocorre em compósitos cerâmicos com diferentes coeficientes de expansão térmica, gerando campos de tensão compressiva ao redor dos grãos de diferentes fases, os quais dificultam o crescimento de trincas. Os valores de tenacidade à fratura foram 4,9 MPa \cdot m^{1/2} para amostras de Al_2O_3 resultados que estão bem de acordo com dados obtidos na literatura [10]. Os valores de

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos corpos sinterizados.

Amostras	Temperatura de Sinterização (°C)	Módulo de Elasticidade	Dureza (HV)	Tenacidade à Fratura K_{IC} (MPa \cdot m ^{1/2})
Al_2O_3	1575	390	1474 ± 63	4,9±0,3
ZrO_2	1575	190	1265 ± 31	8,2 ± 0,3
$\text{Al}_2\text{O}_3:\text{ZrO}_2$ (80:20%)	1575	340	1402 ± 86	6,2 ± 0,3

A tenacidade à fratura das amostras de zircônia foram maiores, alcançando 8MPa \cdot m^{1/2} para os materiais monolíticos e 6,2 MPa \cdot m^{1/2} para os compósitos. Como já foi dito, esses resultados ocorrem devido a esse material exibir uma transformação de fase martensítica (tetragonal-monoclinica), a qual ativa o mecanismo de tenacificação por transformação de fases [6]. Os baixos valores de desvio-padrão apresentados pelos materiais desenvolvidos neste trabalho indicam uma alta homogeneidade microestrutural das amostras produzidas por gelcasting. Os resultados dos testes biológicos são apresentados na Figura 5, e indicam que o material não apresenta cito-

toxicidade, ou seja, o material não causa dano ao crescimento celular periférico.

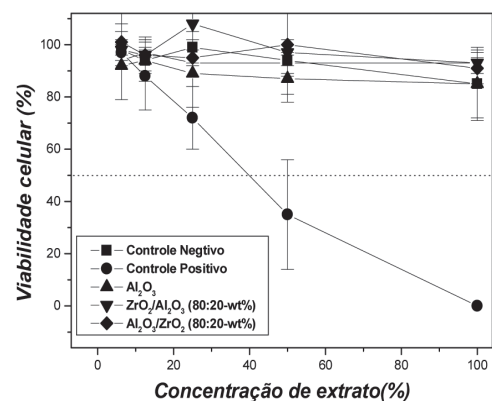


Figura 5 – Teste de citotoxicidade das amostras sinterizadas, obtidas por gelcasting.

4. Conclusões

Os resultados apresentados indicam que as condições de processamento, usadas nesse trabalho para fabricação de peças cerâmicas por gelcasting, foram eficientes para produzir biocerâmicas à base de Al_2O_3 e ZrO_2 . Os materiais apresentaram acabamento superficial, propriedades mecânicas satisfatórias e compatibilidade biológica. O uso de condições otimizadas de processamento (relação líquido-sólido, concentração de monômeros, ajuste de pH, temperatura de sinterização, etc), e a capacidade de produzir partes com geometrias complexas favorece seu uso no desenvolvimento de partes cerâmicas dentárias. Os resultados de citotoxicidade indicam que os diferentes extratos preparados com os materiais cerâmicos desenvolvidos não causaram morte celular, indicando que o material não apresenta citotoxicidade.

5. Agradecimentos

Os autores agradecem a FAPESP, a UNIFOA e ao CNPq pelo fornecimento de bolsas de estudo.

6. Referências Bibliográficas

- [1] B. I. Ardlin, Dental Materials, 18 (8) (2002) 590-595.
- [2] M. Guazzato, M. Albakry, et. al. Dental Materials, 20 (5) (2004) 449-456.
- [3] D.-J. Kim, M.-H. Lee, D. Y. Lee, J.-S. Han, J. Biomed Mater Res, 2000 53 (4) 438-443.
- [4] X.-J. Sheng, H. Xu, Z.-H. Jin, Y.-L. Wang, Materials Letters, 58 (11) (2004) 1750-1753.
- [5] J.-M. Tang, Y.-L. Zhang, S.-X. Zhang, J. Am. Ceram. Soc. 82 (6) (1999) 1592.
- [6] R. Stevens, An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, (1986), (Magnesium Elektron Publications, n113).
- [7] D. Basu, B.K. Sarkar, J. Mater. Res., 11 (12) (1996) 3057-3062.
- [8] M. A. Janney, S. D. Nunn, C. A. Walls, et al. Review-Gelcasting, in The Handbook of Ceramic Engineering, ed by Mohamed N. Rahaman, Marcel Dekker, 1998. 1-33,
- [9]. R&D 100 Award, "Gelcasting, na Alternative to Current Ceramic Processes," R&D Magazine, p. 29, September 1995.
- [10]. M. A. Janney, O. O. Omatete, C. A. Walls, S. D. Nunn, R. J. Ogle, and C.G. Westmoreland, J. Am. Ceram. Soc., 1998.
- [11] J. Ma, Zhongzhou Yi, et al. Ceram Internat, 31 (2005) 1015-1019
- [12] J. Wang, L. Gao, Ceramics International 26 (2000) 187-191
- [13] K. Niihara, R. Moreno, D.P.H. Hasselman, J Mat. Sci. Letters (1) (1982), 13-16.
- [14] ISO document 10993-5, 1992 Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.

Endereço para Correspondência:

Claudinei dos Santos
 claudinei@demar.eel.usp.br

Centro Universitário de Volta Redonda
 Campus Três Poços
 Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, nº 1325,
 Três Poços - Volta Redonda / RJ
 CEP: 27240-560

Informações bibliográficas:

Conforme a NBR 6023:2002 da Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT), este texto científico publicado em periódico eletrônico deve ser citado da seguinte forma: KIMURA, Arthur; SANTOS, Claudinei dos; ORTEGA, Fernando dos Santos; PEÇANHA, Rockfeller Maciel; HABIBE, Alexandre Fernandes; ROGERO, Sizeu Ota. Propriedades de cerâmicas dentárias consolidadas pela técnica gelcasting. **Cadernos UniFOA**. Volta Redonda, ano IV, n. 10, agosto. 2009. Disponível em: <http://www.unifoa.edu.br/portal_pesq/caderno/edicao/10/73.pdf>