

O Compósito $ZrO_2-Al_2O_3$ para Aplicação como Implante Odontológico

J. K. M. F. Daguano¹, L. H. P. Teixeira¹, C. Santos¹, M. H. Koizumi¹, C. N. Elias²

¹ Departamento de Engenharia de Materiais DEMAR/FAENQUIL

CP: 116. Pólo Urbo-Industrial, Gleba A16, Lorena, SP. CEP: 12600-000

e-mail: ju_daguano@yahoo.com.br, rickteixeira10@hotmail.com, manuelakoizumi@yahoo.com.br,
claudinei@demar.eel.usp.br

² Departamento de Ciência dos Materiais - Instituto Militar de Engenharia - IME

Praça. General Tibúrcio, 80, Praia Vermelha, Rio de Janeiro, RJ. CEP: 22290-270

e-mail: elias@ime.eb.br

RESUMO

No presente trabalho, a influência da temperatura e do tempo de sinterização no desenvolvimento microestrutural e propriedades de compósitos cerâmicos à base de $ZrO_2-Al_2O_3$ foram estudados, visando futura aplicação deste material como componente de sistemas de implantes dentários. Compósitos de ZrO_2 com adições de 20% de Al_2O_3 foram misturados/moídos, compactados e, em seguida, sinterizados em temperaturas de 1500 ou 1600°C. Em cada temperatura, os patamares de sinterização, foram variados de 0 a 480 minutos. Os corpos sinterizados foram caracterizados quanto às fases presentes, microestrutura, densidade relativa, além de dureza e tenacidade à fratura. Para uma avaliação biológica primária, testes de citotoxicidade baseados em cultura celular de mamíferos foram realizados. Os resultados indicaram que em todas as condições de sinterização as amostras apresentaram apenas duas fases cristalinas, ZrO_2 tetragonal e $\alpha-Al_2O_3$. É observado um aumento dos valores de propriedades mecânicas em função do aumento da temperatura de sinterização, os quais devem ser relatados ao leve aumento da densificação das amostras. Por outro lado, o aumento do tempo de isoterma de sinterização ocasiona uma redução considerável na dureza e na tenacidade à fratura das amostras que pode ser relacionada ao crescimento de grão da ZrO_2 e Al_2O_3 . A avaliação biológica demonstrou que os materiais obtidos são biocompatíveis, devido ao crescimento celular apresentado durante o teste citotológico, indicando que esses compósitos cerâmicos podem ser caracterizados como biomateriais adequados para a aplicação em implantes.

Palavras chaves: Biocerâmicas, sinterização, propriedades mecânicas.

The $ZrO_2-Al_2O_3$ Composite for Dental Materials

ABSTRACT

In the present work, the influence of the temperature and sintering time on the microstructural development of $ZrO_2-Al_2O_3$ ceramic composite was studied, aiming at the viability of the application of this material as dental material. Tetragonal ZrO_2 powder (Y-TZP) with additions of 20wt.% of Al_2O_3 were mixed, pressed and sintered at 1500 or 1600°C. In each temperature, the isothermal sintering time varied between 0 and 480 minutes. Sintered samples were characterized by crystalline phases, microstructure, relative density, hardness and fracture toughness. For primary biological evaluation, cytotoxicity tests based on cellular culture of mammals were carried through. The results indicated that in all sintering conditions the samples presented only two crystalline phases, tetragonal ZrO_2 e $\alpha-Al_2O_3$. An increase of the mechanical properties values as a function of the sintering temperature increase was observed, due to the increase on the densification. On the other hand, the increase of the isothermal sintering time causes a considerable reduction in the hardness and fracture toughness, which can be related to the ZrO_2 and Al_2O_3 -grain growth. The biological evaluation demonstrated that these bioceramics are biocompatible, presenting cellular growth during the cytotoxic test, indicating that these ceramic composite can be characterized as biomaterials adjusted for the application in implantations.

Keywords: Bioceramic, sintering, mechanical properties

1 INTRODUÇÃO

A busca por novos materiais biocompatíveis tem estado em alta no campo de pesquisas. Isso devido ao importante papel que estes materiais representam perante as modernas tecnologias de implantes, atualmente desenvolvidas. Dentre os diversos ramos de novos materiais, um que vem se sobressaindo é o de cerâmicas avançadas, principalmente as que visam implantes odontológicos [1].

A tendência objetivada nas técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da infraestrutura metálica das restaurações, já que as cerâmicas apresentam uma melhor estética. Nesse contexto, cerâmicas que apresentem maior tenacidade à fratura, minimizando sua fragilidade, uma boa biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, são potenciais substitutos aos materiais metálicos convencionalmente utilizados. Dentre os novos materiais utilizados para alcançar essas propriedades, cerâmicas a base de alumina (Al_2O_3) e zircônia (ZrO_2) se destacam, já que apresentam essa combinação de propriedades requeridas [2-4].

Cerâmicas a base de zircônia pura apresentam como fase cristalina a condições ambientes, a fase monoclinica. Em temperaturas entre 1170 e 2370°C, encontra-se a fase tetragonal, uma fase intermediária que pode ter sua retração controlada através do uso de estabilizantes intersticiais, como por exemplo a ítria (Y_2O_3) [4, 5]. A zircônia tetragonal estabilizada exibe excelentes propriedades mecânicas, sendo estas, boa resistência mecânica e tenacidade à fratura. A introdução da alumina nessa composição é interessante, pois proporciona à composição uma alta dureza, boa biocompatibilidade e resistência ao desgaste.

O desenvolvimento deste trabalho tem por objetivo apresentar uma rota de fabricação dos materiais cerâmicos que visam sua aplicação em sistemas de implantes. E também, o estudo preliminar das propriedades físicas, químicas e biológicas do compósito $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$, através de análises como densidade relativa à verde, densificação, fases cristalinas presentes, microestrutura, dureza, tenacidade a fratura e citotoxicidade.

2 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

2.1 Processamento

Utilizando-se como matérias-primas Zircônia (ZrO_2) tetragonal estabilizada com ítria (3%mol) TZ3YSB, adquirida da Tosoh-Japan e alumina (Al_2O_3), tipo SG-1000 da Almatix (grupo Alcoa), foi preparada uma composição com o percentual de adição de alumina na zircônia, em 20% em peso nas misturas.

Os pós foram misturados em moinho de atrito em meio a álcool isopropílico e agitadas, a 1000 rpm por 4 horas. Durante a moagem, foram utilizados bolas de zircônia sinterizada. Após a moagem, foi efetuada a secagem dessas misturas, em estufa a 80°C, por 12h. Os pós foram em seguida, desaglomerados e foram confeccionados corpos à verde utilizando matrizes cilíndricas com diâmetro de 20mm, por prensagem uniaxial a frio sob pressão de 80 MPa, por 30s.

As amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1500°C e 1600°C e tempo de patamar variando entre 0, 120, 360 e 480 para toda a composição. As taxas de aquecimento variaram em função da temperatura alcançada, que foram, 10°C/min até 1100°C, 5°C/min até 1400°C e 3°C/min até a temperatura final. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min até 1400°C e de 3°C/min até 1100°C, com o resfriamento feito de forma automática pelo forno.

2.2 Caracterizações

Após compactação das amostras, estas foram caracterizadas quanto à sua densidade relativa à verde. Já as amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto a sua densificação, sendo o cálculo realizado através do método de imersão proposto por Arquimedes.

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação $\text{Cu-K}\alpha$ com varredura entre 20° e 80°, com passo de 0,05° e velocidade de 2s / ponto de contagem.

As amostras sinterizadas foram analisadas quanto a sua microestrutura, através de microscopia eletrônica de varredura, MEV. As amostras foram lixadas, polidas e sofreram ataque térmico (1300°C por 15 minutos) para revelação dos contornos de grão.

Para determinação das propriedades mecânicas foi utilizado o método de indentação Vickers. Por razões estatísticas, foram realizadas 21 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 2000 gf aplicada durante dez segundos. Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (HV). A tenacidade à fratura foi calculada a partir dos resultados de dureza obtidos, medindo-se o comprimento de trinca em cada vértice das

indentações piramidais. Foi calculado o comprimento médio de trinca para cada uma das 21 indentações para obtenção da tenacidade média das amostras (K_{IC}).

2.3 Testes de Avaliação Biológica Preliminar – Cultura de Células

Os testes de avaliação biológica “in vitro” foram realizados segundo as normas de procedimentos metodológicos ISO 10993-5 [6]. No teste de citotoxicidade utilizam-se extratos dos materiais a serem testados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas para cultura celular, e a avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro [7-9].

Após preparo de cada extrato e devida aplicação sobre a placa, esta foi então mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por 24h. Decorrido este período os meios foram trocados por Meio-uso fresco contendo 50µg do corante vermelho neutro/mL e a placa foi incubada por 3h para a incorporação do corante. Após esta etapa a placa foi lavada duas vezes com PBS e uma vez com a solução de lavagem e em seguida cada poço recebeu 200µL da solução de extração. A placa, após ser agitada por 10 min foi levada para leitura de densidade óptica num leitor de ELISA em 540nm.

Detalhes maiores das etapas do procedimento experimental podem ser encontrados em trabalho anterior [10].

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterizações após Compactação das Misturas ZrO₂-Al₂O₃

Os valores médios de densidade relativa à verde foram de 46,7% contra 43% das amostras de zircônia pura. Esses resultados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De uma forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas. Assim, a sinterização por fase sólida é facilitada [11, 12].

3.2 Caracterização após Sinterização

A Figura 1 apresenta os resultados de densidade relativa em função da temperatura e do tempo de sinterização.

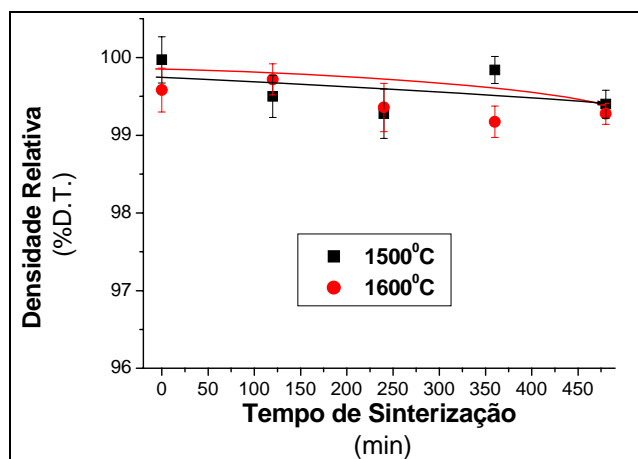


Figura 1: Influência da temperatura de sinterização e do tempo de isoterma, na densificação dos compósitos ZrO₂-Al₂O₃ 80:20.

Observa-se que há um leve aumento da densificação em função da temperatura de sinterização utilizada. Por outro lado, nota-se que não há influência considerável do tempo de sinterização na densificação, haja visto que todas as condições de sinterização apresentaram resultados de densidade relativa acima de 99%, o que favorece as propriedades mecânicas desse material.

As amostras após sinterização apresentaram as seguintes características, citadas na Tabela 1:

Tabela 1: Resultados da sinterização de amostras cerâmicas da composição 80:20 sinterizadas a 1600°C.

Composição	Retração Linear (%)	Retração Volumétrica (%)	Perda de Massa (%)
ZrO ₂ -Al ₂ O ₃	22,2 ± 0,9	52,4 ± 0,5	2,9 ± 0,2

Os valores de retração linear e perda de massa não alteraram significativamente, em função da temperatura de sinterização. Esses parâmetros estão sendo utilizados na confecção de matrizes de compactação para fabricação de pilares cerâmicos, visando prever as reduções do material após a sinterização em condições idênticas de sinterização.

3.2.1 Fases Cristalinas

A Figura 2, apresenta os difratogramas de raios X, de amostras 80:20 sinterizadas em diferentes condições.

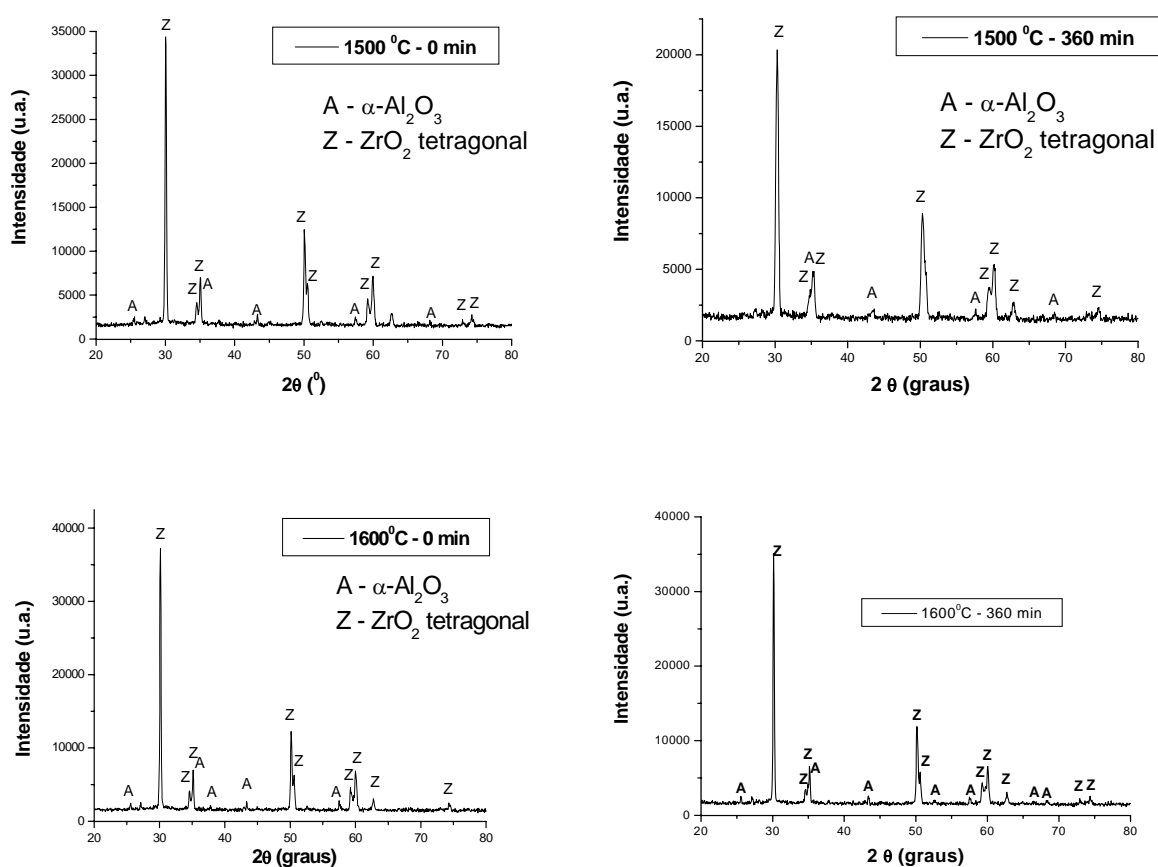


Figura 2: Difratogramas de raios X da mistura 80:20, sinterizado a 1500°C e 1600°C, com 0 e 360 minutos de isoterma.

As amostras sinterizadas em diferentes condições de temperatura e tempo apresentaram apenas as fases Al₂O₃ e ZrO₂ Tetragonal, independente das condições utilizadas, indicando que o tempo e a temperatura de sinterização não influenciam nas transformações de fases desse material. É observado que não há presença da fase zircônia monoclinica nos difratogramas apresentados, significando que as amostras permitiram total transformação da fase residual monoclinica de zircônia em fase tetragonal, o que notadamente melhora as propriedades mecânicas do material [4].

3.2.2 Microestrutura e Propriedades Mecânicas

A Figura 3 apresenta microestruturas características dos compósitos $ZrO_2-Al_2O_3$ sinterizados a $1600^\circ C$, em tempos de sinterização de 0, 120 ou 480 minutos.

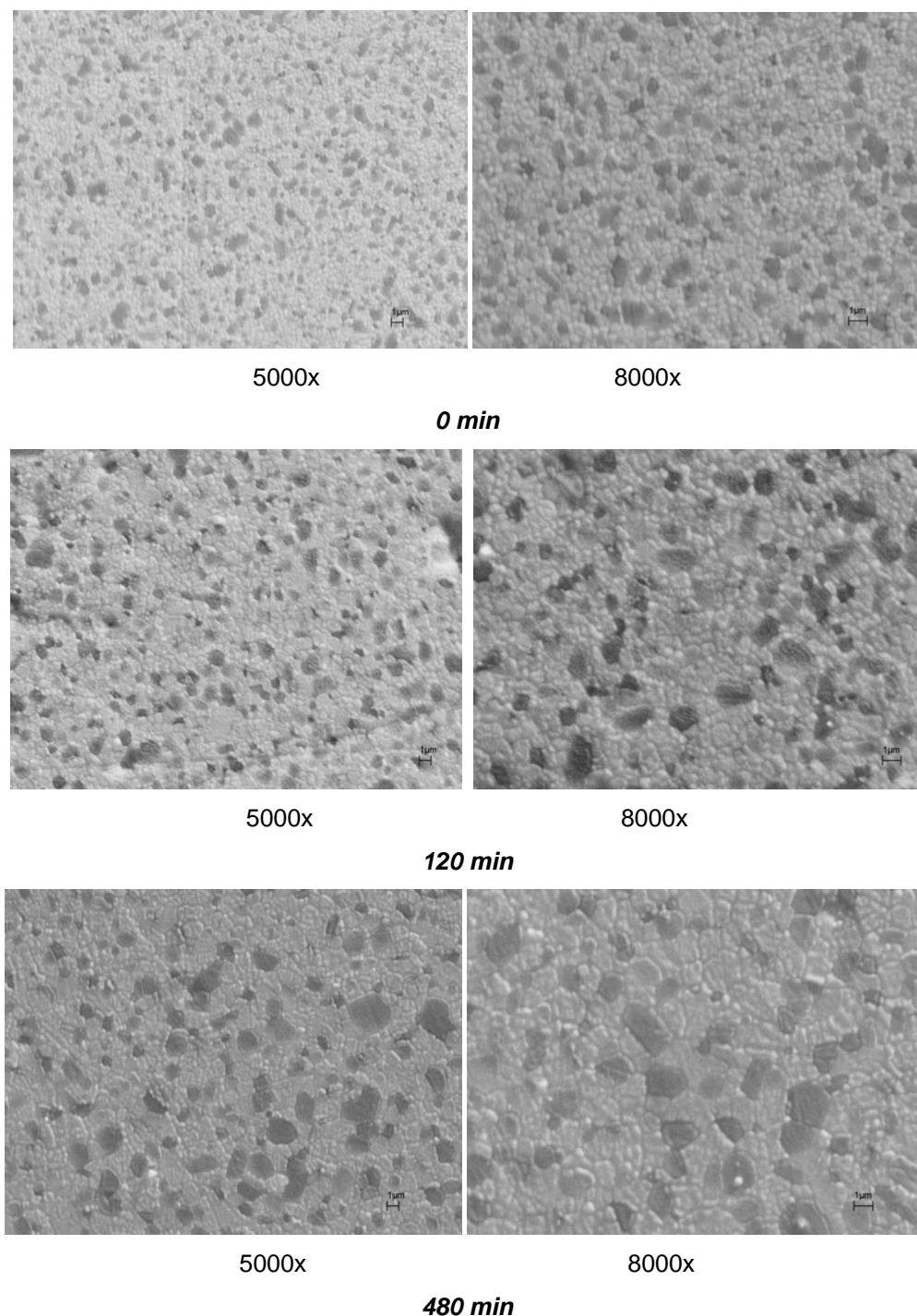


Figura 3: Microscopia eletrônica de varredura de amostras sinterizadas a $1600^\circ C$, com patamares em 0 (a), 120 (b) e 480 minutos (c).

Pelas micrografias pode-se observar a presença de duas fases distintas: ZrO_2 representados pelos grãos brancos e grãos de Al_2O_3 , mais escuros. Em todas as micrografias, é observada a distribuição uniforme de grãos de Al_2O_3 na matriz de ZrO_2 , indicando uma boa homogeneização dos pós durante o processo de moagem. É notado também que amostras sinterizadas sem isoterma de sinterização (0 minuto) apresentam grãos de menor tamanho médio, em ambas as fases. Um aumento do tamanho de grão em função do tempo

utilizado é bem observado para ambas as fases. Este crescimento é interessante até um certo ponto, pois o aumento médio do crescimento de grão gera uma conseqüente redução dos números de contorno de grão, e portanto, uma redução na tenacidade à fratura, pois a trinca possui preferencialmente crescimento intergranular. Além disso, observa-se o coalescimento com crescimento anormal de alguns grãos de ZrO_2 e Al_2O_3 para amostras sinterizadas a 480 minutos.

Os resultados da Dureza Vickers e tenacidade à fratura, em função do tempo e da temperatura de sinterização, são apresentados respectivamente nas Tabelas 2 e 3.

Tabela 2: Resultados de microdureza das amostras sinterizadas.

Tempo de sinterização (min)	1500 °C		1600 °C	
	Dureza (HV)	Desvio Padrão	Dureza (HV)	Desvio Padrão
0	1438	8	1481	16
120	1510	9	1520	7
360	1454	20	1484	16
480	1345	15	1411	11

Tabela 3: Resultados de tenacidade à fratura das amostras sinterizadas.

Tempo de sinterização (min)	1500 °C		1600 °C	
	K_{IC}	Desvio Padrão	K_{IC}	Desvio Padrão
0	7,0	0,2	7,3	0,5
120	7,8	0,3	8,0	0,3
360	7,0	0,2	8,0	0,2
480	6,4	0,3	6,9	0,1

Cerâmicas à base de ZrO_2 e Al_2O_3 vem sendo utilizadas como componentes intermediários entre os implantes e o recobrimento estético cerâmico (coroas) em sistemas de implantes totalmente cerâmicos (metal free). Os resultados de dureza e tenacidade à fratura apresentados estão coerentes com resultados reportados na literatura para *abutments* (pilares intermediários) utilizados em sistemas de implantes dentários, da ordem de 1300 HV e $8,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e superiores aos valores de aluminas comerciais infiltradas, 1500 HV e $3,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ [13].

Como apresentado anteriormente, independente do tempo e da temperatura de sinterização utilizada, os níveis de densificação foram sempre superiores a 99%, além disso, esses parâmetros influenciaram a dureza e tenacidade do material, da seguinte forma: com o aumento dos tempos de sinterização e conseqüente aumento do tamanho dos grãos e redução do número de grãos por uma mesma unidade de área, observa-se uma leve redução dos valores de dureza e tenacidade à fratura dos materiais. Essa redução na tenacidade é resultado do menor caminho para propagação das trincas que, preferencialmente, percorrem os contornos de grão.

3.2.3 Avaliação Biológica

Para a avaliação citotxicológica, foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e feita a comparação com a média do controle de células, obtendo-se a porcentagem de sobrevivência das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a porcentagem de sobrevivência em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, da qual pode-se encontrar 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.

Na Figura 4, mostra-se o resultado dos testes de citotoxicidade obtido para amostras de zircônia-alumina sinterizadas em temperaturas diferentes.

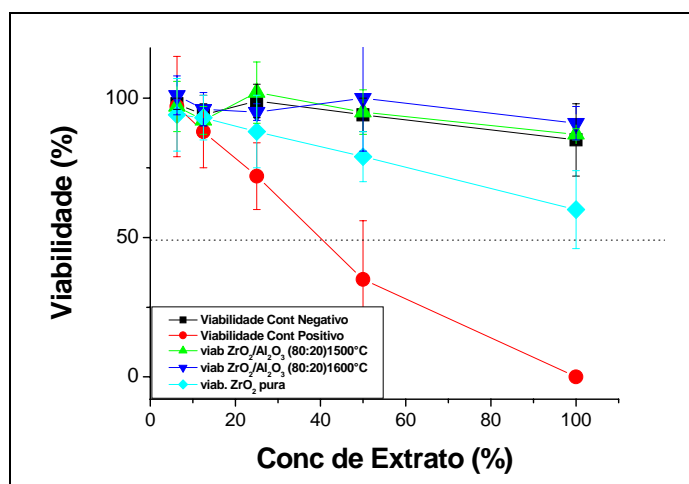


Figura 4: Gráfico da análise da citotoxicidade do ZrO₂-Al₂O₃

Essa análise mostrou um ótimo resultado, pois a viabilidade (%) a partir de 80% corresponde a uma ótima tendência a biocompatibilidade do material, e a amostra apresentou viabilidade em torno de 90%. Isto porque o controle negativo, aquele que simula condições adequadas para o crescimento celular, apresenta-se em torno de 100%. Além disso, percebe-se também que não há diferença significativa na citotoxicidade para materiais sinterizados em diferentes temperaturas. Dessa forma, estes valores caracterizaram o material como não tóxico, pois está acima do IC_{50%} (índice que mostra a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade).

4 CONCLUSÕES

Visando o uso do material estudado para aplicações como componente intermediário em sistemas de implantes odontológicos, pôde-se concluir que as amostras sinterizadas e posteriormente analisadas, apresentam propriedades interessantes como alta densidade relativa (baixo nível de porosidade) e boa resistência mecânica. Considerando que as mesmas fases cristalinas estão presentes em todos os materiais sinterizados, nota-se que os parâmetros microestruturais afetam as propriedades mecânicas da seguinte forma: com o aumento da temperatura de 1500°C para 1600°C há um acréscimo de 5 a 8% nas propriedades de dureza e na tenacidade à fratura. Em contrapartida, o aumento do tempo gera redução dessas propriedades, devido ao aumento do tamanho médio de grão (TMG), havendo uma redução de HV de 4,8 a 6,5% e de K_{IC} em torno de 6,5%. Do ponto de vista da avaliação biológica primária, pode-se dizer que os testes de citotoxicidade realizados caracterizam o material em estudo como um biomaterial, pois este não causou morte celular. Este fato é muito importante já que busca-se um material para posterior aplicação em próteses dentárias. Entretanto, antes da aplicação em próteses é interessante um estudo mais aprofundado da biocompatibilidade do material, como testes *in vivo*.

5 AGRADECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer Ao IPEN e a FAPESP (processo 04/04386-1 e 05/51485-8) pelo apoio e incentivo financeiro à realização do trabalho.

6 BIBLIOGRAFIA

- [1] ANUSAVICE, K.J., *Phillips, Materiais Dentários*, 11ª ed., 2005
- [2] HENCH, L.L., “Bioceramics”, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 81, n. 7, pp. 1705-1728, 1998.
- [3] HENCH, L.L., WILSON, J., *An Introduction to Bioceramic*, Singapura: World Scientific, cap 1, pp. 1-23, 1993.

- [4] STEVENS, R., *An introduction to Zirconia: Zirconia and Zirconia Ceramics*, 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.
- [5] PICONI, C., BURGER, W., RICHTER, H.G., *et al.*, “Y-TZP Ceramics for Artificial Joint Replacements” *Biomaterials*, v. 19, pp. 1489-1494, 1998
- [6] ISO DOCUMENT 10993-5, *Biological Evaluation of Medical Devices, Part 5, Tests for Cytotoxicity: In Vitro Methods*, 1992.
- [7] WILLIAMS, D.F., *Biofuncionality and Biocompatibility. Medical and Dental Materials*. New York: VCH, 1992.
- [8] BLACK, J., *Biological Performance of Materials Fundamentals of Biocompatibility*, New York: Marcel Dekker, 1992.
- [9] LEITÃO, E., BARBOSA, M.A., GROOT, K., “In Vitro Testing of surface-modified Biomaterials”, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 9, pp. 543-548, 1998.
- [10] SANTOS, C., RIBEIRO, S., DAGUANO, J.K.M.F., ROGERO, S.O., STRECKER, K., SILVA, C.R.M., “Development and Cytotoxicity Evaluation in SiAlONs Ceramics”, *Materials Science and Engineering C*, in press, 2006.
- [11] GERMAN, R.M., *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, 1996.
- [12] GERMAN, R .M, *Liquid Phase Sintering*, New York, Plenum Press, pp. 127-155, 1985.
- [13] KIM, D., LEE, M., LEE, D.Y., HAN, J., *Mechanical Properties, Phase Stability, and Biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/Al₂O₃ Composite Abutments for Dental Implant*, John Wiley & Sons, Inc. J Biomed Mater Res (Appl Biomater), v. 53, pp. 438–443, 2000.