

Comportamento em fadiga da cerâmica Y-TZP dopada com o biovidro 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO

(Fatigue behaviour of Y-TZP ceramics doped with 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO bioglass)

L. A. Bicalho¹, M. F. R. P. Alves¹, R. C. Souza², R. N. Duarte², J. K. M. de F. Daguano³, C. dos Santos^{4,5}

¹Universidade de São Paulo, Escola de Engenharia de Lorena (USP-EEL-DEMAR)
Pólo Urbo-Industrial, Gleba AI-6, s/n, Lorena (SP), Brasil

²Instituto Federal de São Paulo, Área Mecânica, Campus São João da Boa Vista (IFSP-SJBV)
Avenida Marginal, 585, Faz. NSra. Ap. Jaguari, S. J. B. Vista (SP), Brasil

³Universidade Federal do ABC, Laboratório de Biomateriais e Dispositivos Biomédicos (UFABC)
São Bernardo do Campo (SP), Brasil

⁴Centro Universitário de Volta Redonda, Pró-Reitoria de Pesquisa e Extensão, (MEMAT-UNIFOA)
Av. Paulo Erlei Alves Abrantes 1325, Três Poços, Volta Redonda (RJ), Brasil

⁵Universidade do Estado do Rio de Janeiro, Faculdade de Tecnologia de Resende (UERJ-FAT)
Rodovia Presidente Dutra, km 298, Polo Industrial, Resende (RJ), Brasil

rchaves@ifsp.edu.br, claudineisvr@gmail.com

Resumo

Este trabalho investiga o comportamento em fadiga de cerâmicas à base de ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ (Y-TZP) dopadas com biovidro. Pó comercial de Y-TZP foi misturado com o vidro (estequiometria 3CaO P₂O₅-SiO₂-MgO) e prensado a 100 MPa. Corpos de prova (3 x 4 x 45 mm³) foram sinterizados a 1300 °C-2h. As amostras sinterizadas foram caracterizadas por difração de raios X (DRX), indicando a presença das fases cristalinas ZrO₂-tetragonal e ZrO₂-monoclínica. Além disso, a microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada. A dureza, a tenacidade à fratura e a resistência à flexão das amostras sinterizadas foram de 1150HV, 6,2MPa m^{1/2} e 450-630 MPa, respectivamente. Os resultados de fadiga apresentaram grande espalhamento, que é atribuído a uma fase vítrea secundária na matriz de zircônia. O limite de resistência à fadiga determinado foi superior às tensões desenvolvidas durante a mastigação e de acordo com a norma ISO 6872-15 Classe 1-3, portanto viabilizando seu uso em próteses dentárias para próteses unitárias, com esta tensão do limite de resistência à fadiga em torno de 255 MPa.

Palavras chave: Cerâmicas Dentárias, Y-TZP, Biovidro 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO, Fadiga, Transformação t-m.

Abstract

This work investigates the fatigue behavior of ZrO₂ based stabilized with Y₂O₃ (Y-TZP) doped with bioglass. Y-TZP commercial powder was mixed with the glass (3CaO P₂O₅-SiO₂-MgO stoichiometry) and pressed at 100 MPa. Test specimens (3 x 4 x 45 mm³) were sintered at 1300 °C-2h. The sintered samples were characterized by X-ray diffraction (XRD), indicating the presence of the crystalline phases ZrO₂-tetragonal and ZrO₂-monoclinic. In addition, scanning electron microscopy (SEM) was used. The hardness, fracture toughness and flexural strength of sintered samples were 1150HV, 6.2MPa m^{1/2} and 450-630 MPa, respectively. The results of fatigue presented great scattering, which is attributed to a secondary vitreous phase in the zirconia matrix. The limit of fatigue resistance was higher than the stresses developed during mastication and according to ISO 6872-15 Class 1-3, thus making possible its use in dental prostheses for unitary prostheses, with this stress of the limit of resistance to fatigue around 255 MPa.

Keywords: Dental Ceramics, Y-TZP; 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO Bioglass; Fatigue, t-m Transformation.

INTRODUÇÃO

Restaurações dentárias cerâmicas são atraentes para a odontologia, pois proporcionam resistência mecânica, biocompatibilidade e estética, quando comparadas com restaurações em metal [1-4]. Os materiais cerâmicos mais utilizados são o dissilicato de lítio ($\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$), a alumina (Al_2O_3) e a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) [5-7]. As principais vantagens do Al_2O_3 são a sua alta dureza e resistência ao desgaste, enquanto $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ e Y-TZP apresentam maior resistência à fratura, tenacidade à fratura e melhor estética [8-10].

Sabe-se que a transformação da fase cristalina $t \rightarrow m$ (tetragonal-monoclínica) em zircônias pura durante o resfriamento é uma transformação martensítica, associada a uma quantidade finita de alteração de volume de 3% a 5% [6]. Para estabilizar a fase ZrO_2 tetragonal a temperatura ambiente, utilizam-se frações limitadas de 3% mol de Y_2O_3 , obtendo-se fase tetragonal após sinterização em temperaturas entre 1450°C e 1600°C [6,8-10]. Às vezes, para diminuir a temperatura de sinterização, aditivos são deliberadamente introduzidos, permitindo a densificação. Alguns estudos têm relatado os efeitos de aditivos na sinterização nas propriedades mecânicas da zircônia [11-14]. A possibilidade de combinar as boas propriedades mecânicas e biológicas, bem como a compatibilidade térmica de biovidros do sistema $3\text{CaO} \text{ P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ [15,16], com as propriedades do Y-TZP possibilitaria aumento do campo de aplicação desses materiais, especialmente como próteses dentárias.

A fadiga cíclica de cerâmicas tornou-se um campo de pesquisa altamente atraente para os cientistas de materiais. Há uma demanda crescente de dados de fadiga necessários para aplicações projetadas de cerâmicas estruturais como materiais dentários [17-20]. O objetivo deste estudo é avaliar a vida de fadiga cíclica de cerâmicas Y-TZP sinterizadas a baixas temperaturas, correlacionando suas propriedades com a densificação e a fração da fase monoclínica- ZrO_2 .

MATERIAIS E MÉTODOS

O pó de ZrO_2 - (3% mol Y_2O_3) utilizado neste estudo foi o Tosoh 3YSBE e o pó de vidro bioativo $3\text{CaO} \text{ P}_2\text{O}_5 - \text{SiO}_2 - \text{MgO}$ (52,75wt% $3\text{CaO} \text{ P}_2\text{O}_5$, 30wt% SiO_2 e 17,25wt% MgO) foram utilizados neste trabalho. A bioatividade deste vidro foi estudada por Oliveira et al. [15,16]. As misturas de pó, contendo 3 ou 5% em peso de biovidro, foram moídas e homogeneizadas em um moinho de atrito, 1000 rpm, por 1 hora.

Amostras foram compactados por prensagem uniaxial a 80MPa por 60s, e em seguida sinterizadas a 1300°C , por 2h, com taxas de aquecimento e resfriamento de $5^\circ\text{C}/\text{min}$.

A densidade aparente e, conseqüentemente, a densidade relativa foram medidas pelo método de Arquimedes. As fases cristalinas foram determinadas por difratometria de raios-X (DRX) usando radiação Cu-K α na faixa de 20-80°, com passo de 0,05° e tempo de exposição de 3s por posição. A fração da fase monoclinica da ZrO $_2$ foi calculada usando o método de Garvie e Nicholson [21]. A superfície atacada/revelada termicamente foi examinada por microscopia eletrônica de varredura - microscópio LEO-1450VP.

A dureza e tenacidade à fratura foram determinadas pelo Método de Indentação da Vickers, sob uma carga de indentação de 1000gF, por 30s.

Barras retangulares polidas de 4 x 3 x 45 mm³ foram preparadas de acordo com ASTM C1116-94, para a determinação da resistência à flexão de 4 pontos com vãos externos e internos de 40 e 20 mm, respectivamente, numa velocidade de 0,5 mm/min, usando uma Máquina Universal de Ensaio Mecânico MTS 310.

Os testes de fadiga cíclica foram realizados por carregamento em flexão de 4 pontos em ar à temperatura ambiente, sob uma humidade relativa de cerca de 60%. As dimensões da amostra e a máquina de ensaios foram as mesmas utilizadas nos testes de flexão. O comportamento em fadiga cíclica foi estudado sob uma aplicação da tensão na forma de uma onda de senoidal com uma frequência de 25Hz e uma relação de tensão constante (min/max) R = 0,1. O número mínimo de amostras utilizadas nos ensaios de fadiga foi de 10 amostras para cada nível de tensão. Os ensaios foram interrompidos quando as amostras sobreviveram a mais de 2x10⁶ ciclos de tensão.

A resistência à flexão estática das amostras em questão foi descrita pela estatística de Weibull [22], usando a seguinte equação:

$$F(\sigma_c) = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{\sigma_c}{\sigma_{c,0}}\right]^m\right\} \quad (A)$$

Onde 'F' é a probabilidade de falha; ' σ_c ', é a resistência de flexão estática; ' $\sigma_{c,0}$ ', é a resistência característica de uma probabilidade de falha de aproximadamente 63% e 'm' é o módulo de Weibull. A probabilidade de falha foi calculada assumindo-se o estimador: ' $F_i = (i - 0,5)/t$ ', onde ' F_i ' é a probabilidade de falha da amostra 'i-ésima' e 't' o número total de amostras ensaiadas.

Os resultados de vida em fadiga (N_f) obtidos a partir de ensaios de flexão cíclica também foram descritos usando a estatística de Weibull. Neste caso, para cada nível de tensão, uma vida característica $N_{f,0}$ e a fadiga módulo Weibull m * são determinadas usando uma expressão similar à Equação (A).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

As amostras sinterizadas apresentaram densidade relativa superiores a 98,5% para ambas as composições. Os resultados das análises de difração de raios X são apresentados na Figura 1, onde é observada a presença de uma pequena quantidade de ZrO_2 monoclinica residual, além da fase de ZrO_2 tetragonal. O teor de fase monoclinica é mais pronunciado nas amostras com 5% de biovidro. Nenhuma outra fase cristalina foi detectada nas amostras sinterizadas, indicando que o vidro adicionado foi apenas parcialmente cristalizado com suas frações cristalinas estando abaixo do limite de detecção do difratômetro.

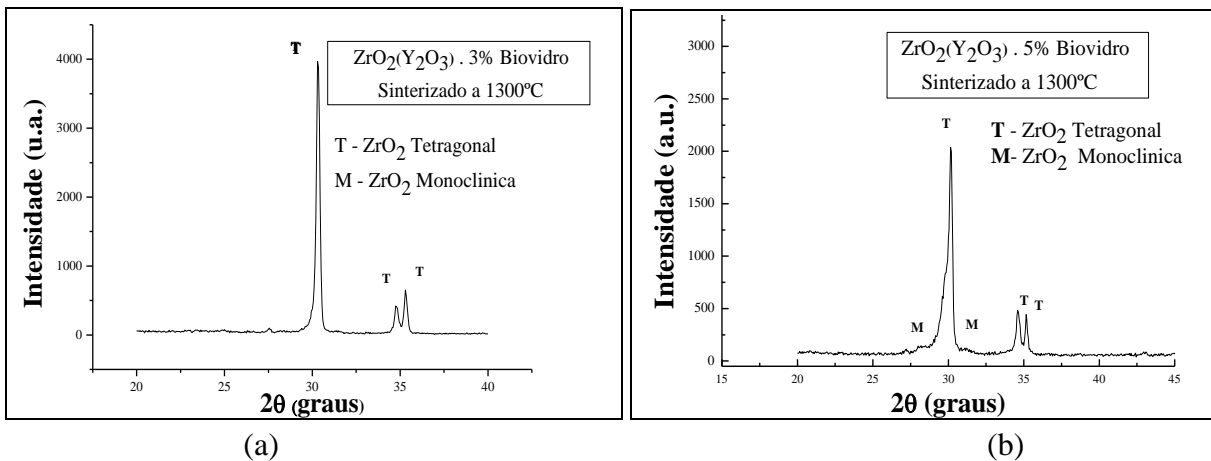


Figura 1 – Difração de raio-X da 3Y-TZP com (a) 3% e (b) 5% de biovidro, sinterizados à 1300°C.

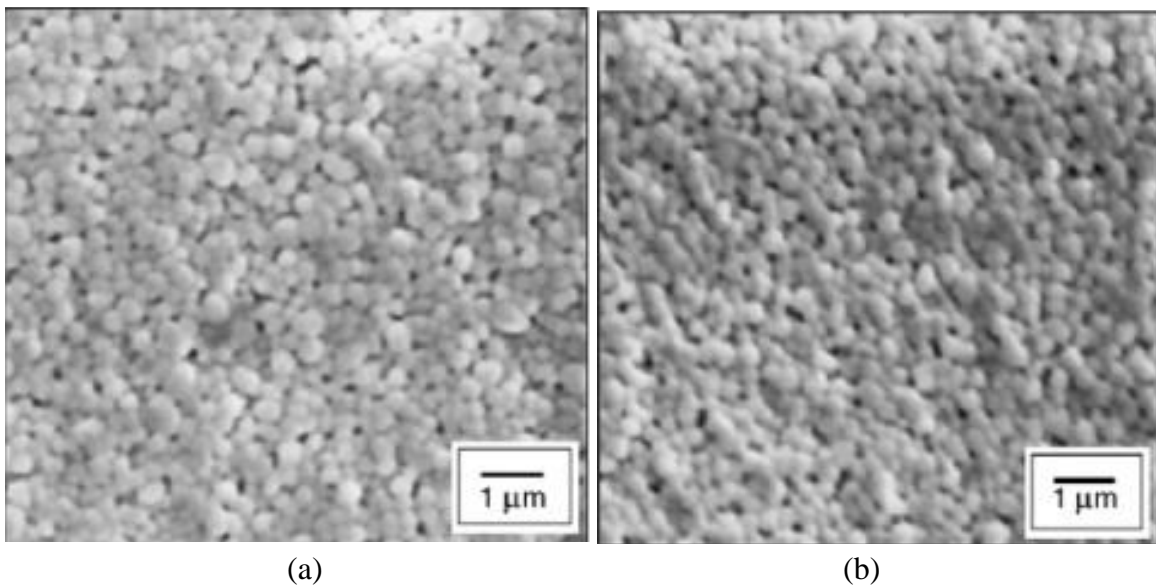


Figura 2 – Micrografias da 3Y-TZP com (a) 3% e (b) 5% de biovidro, sinterizados à 1300°C.

A Figura 2 mostra micrografias representativas de amostras sinterizadas de Y-TZP com 3% ou 5% de biovidro. Em ambos os casos, as microestruturas observadas são bastante semelhantes, com grãos equiaxiais de ZrO_2 com um tamanho médio de grão de cerca de 0,3 μm e com pouca variação de tamanhos. Analisando as micrografias, pode-se afirmar que a quantidade de biovidro adicionada e a temperatura de sinterização não foram suficientes para alterar significativamente o tamanho dos grãos da ZrO_2 . O uso de uma temperatura de sinterização baixa, como 1300° C, reduz o crescimento de grãos, aumentando assim a população de grãos por unidade de área. Neste estudo, um dos objetivos da fase líquida foi facilitar a densificação a temperaturas mais baixas e, ao mesmo tempo, reduzir o crescimento de grãos. Grãos menores combinados com um modo de fratura intergranular devem dificultar o crescimento e a propagação de trincas durante a fratura, devido ao efeito benéfico da tenacificação por transformação da fase martensítica $t \rightarrow m ZrO_2$ [6].

Os resultados médios de resistência à flexão são de 453 ± 74 MPa e 363 ± 54 MPa para Y-TZP dopado com 3% e 5% de biovidro, respectivamente. A redução de 20% no valor médio de resistência à flexão entre Y-TZP (3% biovidro) e Y-TZP (5% biovidro) é atribuída ao aumento da quantidade de vidro nos contornos de grãos de ZrO_2 , os quais favorecem a propagação de trincas nesses materiais.

A Figura 3 apresenta os resultados dos ensaios de fadiga realizados em diferentes tensões máximas. Para amostras que não falharam dentro do intervalo de $2-5 \times 10^6$ ciclos, o teste foi interrompido (run-out) e a vida finita foi assumida. Esses gráficos também revelam comportamentos distintos entre as composições testadas. Enquanto que para a amostra 97: 03 é possível observar uma tendência de aumento da fadiga sob menores esforços aplicados. Para as amostras de "95: 05" os dados experimentais são mais dispersos, mas podem ser divididos em duas categorias, mas qualquer que seja a tensão aplicada há amostras que falharam com um número muito pequeno de ciclos e amostras que mostraram uma tendência à vida infinita.

A Figura 4 apresenta micrografias típicas de superfícies de fratura de amostras ensaiadas pós fadiga.

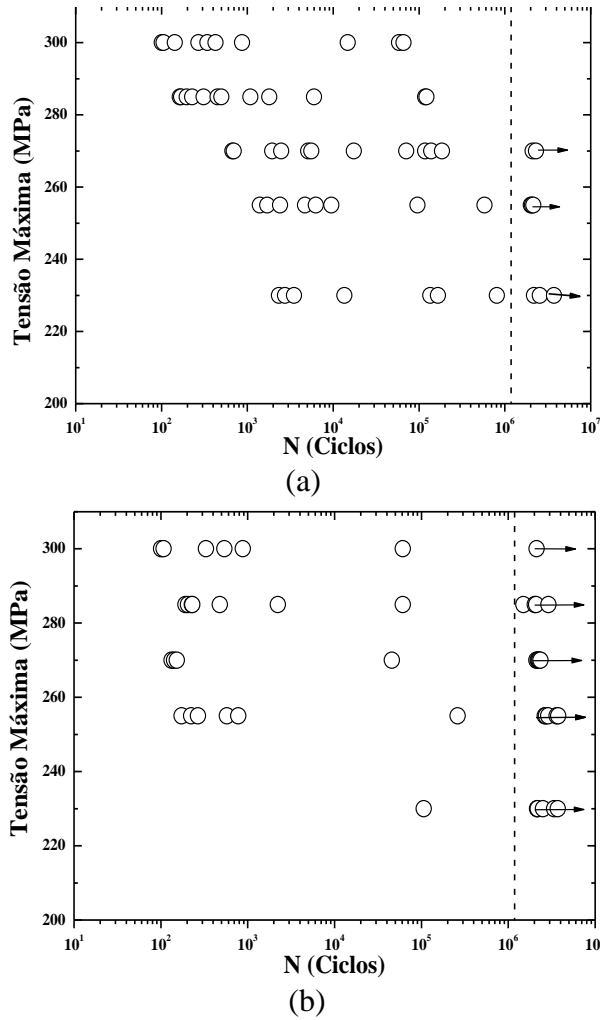


Figura 3 – Resultados dos ensaios de fadiga (σ_{max} . vs. N) para 3Y-TZP contendo (a) 3wt.% e (b) 5wt.% biovidro.

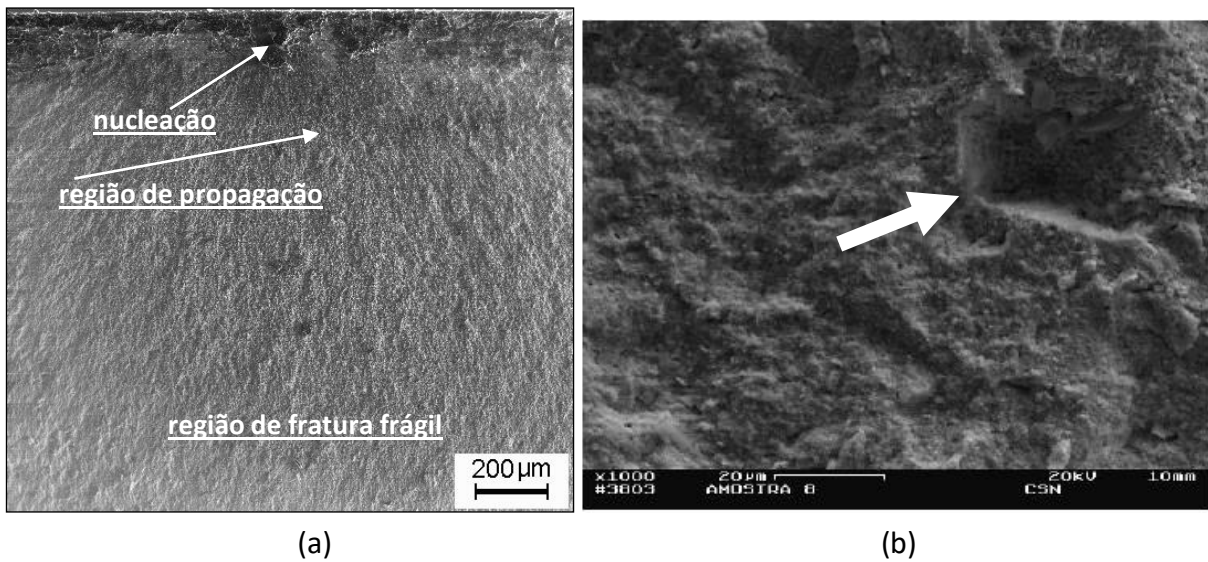


Figura 4 – Análise após ensaios: (a) Típica superfície de fratura de fadiga (97:03, 255MPa, $5,8 \times 10^5$ ciclos); (b) Presença de vazios levando a diminuição na resistência à fadiga (95:05, 285MPa, após 4×10^4 ciclos);

As superfícies de fratura das amostras rompidas por fadiga evidenciam os locais de nucleação de trinca, bem como as regiões de propagação subcrítica e final da trinca, como mostrado na Figura 4a para uma amostra de 97:03 fraturada após $5,8 \times 10^5$ ciclos. Amostras com menor vida em fadiga podem ser relacionadas à presença de defeitos micrométricos de tamanhos críticos de falha produzidos nas etapas de processamento. Essas falhas, por exemplo, como mostrado na Figura 4b, podem ter dimensões tão grandes quanto 20 μm , muito maiores do que o tamanho médio de grão do material, atuando como concentradores de tensão. Por se tratarem de interfaces Zircônia-vidro (ou vitrocerâmica) sem intimidade química, o crescimento de trincas por essas regiões se torna preferenciais, uma vez que nessas regiões a energia de fratura é reduzida. Considerando que no ensaio de flexão 4 pontos a área sujeita a máxima tensão de tração é considerável apesar dos resultados serem consideravelmente inferiores aos resultados de flexão implicam em maior confiabilidade quanto à sua aplicação final. A dispersão dos resultados de fadiga é aumentada pela presença dessas falhas em algumas das amostras. Os resultados experimentais indicam que o material "95: 05" é mais suscetível a falhas prematuras induzidas por defeitos.

A análise de Weibull dos dados de resistência estática dos materiais estudados neste trabalho são mostrada na Tabela I. Estes resultados mostram que o espécime da composição '97: 03' exibe uma maior resistência característica ' $\sigma_{C,0}$ ' e também uma menor dispersão dos dados de resistência, como indicado pelo maior módulo de Weibull m em comparação com as amostras da composição '95: 05'.

Tabela I – Parâmetros de Weibull dos dados estáticos de resistência à flexão.

ZrO ₂ (Y ₂ O ₃):Biovidro (% em peso)	$\sigma_{C,0}$ (MPa)	m
97:03	488	7,25
95:05	380	5,56

A estatística de Weibull dos dados da vida de fadiga é mostrada na Tabela II. As tensões máximas de 255, 270 e 285MPa foram escolhidas para realizar os cálculos de crescimento subcrítica de trinca.

Tabela II – Parâmetros de Weibull dos dados da vida em fadiga cíclica.

Tensão Máxima (MPa)	$N_{c,0}$ (Ciclos)		m^*	
	97:03	95:05	97:03	95:05
	285	6073	152234	0,36
270	133168	1454972	0,34	0,20
255	223988	524878	0,30	0,19

A Tabela II confirma que os dados de vida em fadiga da composição "95: 05" são mais dispersos do que os do material "97: 03". No entanto, o maior número de “run-outs” do primeiro leva a números maiores de $N_{f,0}$, indicando que essa composição seria mais resistente à carga cíclica. Como mostrado na Figura 4, defeitos microestruturais relacionados a uma distribuição de fase não homogênea, ou seja, a ocorrência de bolsões de biovidro que podem atuar como falhas, são responsáveis pela maior dispersão observada nos dados de '95: 05'.

Nos últimos anos avanços consideráveis foram obtidos no desenvolvimento de cerâmicas dentárias de zircônia com alta resistência à degradação. Nesses materiais, a necessidade de uso de porcelana de cobertura tende a ser suprimida, conferindo à zircônia a necessidade de possuir a resistência mecânica e confiabilidade necessárias para garantir a longevidade das próteses. Nesse contexto, testes de fadiga devem ser utilizados como parâmetros para definir as melhores estratégias de uso personalizado de próteses, e possivelmente serão exigências nas novas atualizações de normas técnicas como a ISO6872.

A norma ISO 6872-15 define o uso de cerâmicas monolíticas com resistência à flexão similares aos materiais estudados neste trabalho em próteses de até 3 elementos. Porém, considerando os resultados de fadiga apresentados nesse estudo, sugere-se limitar o uso de próteses fabricadas com os materiais cerâmicos estudados nesse trabalho, à próteses unitárias monolíticas anteriores ou posteriores, garantindo assim um alto grau de confiabilidade as próteses.

CONCLUSÕES

Cerâmicas de 3Y-TZP com microestrutura extremamente fina e homogênea com adições de 3% e 5% de biovidro foram obtidas a uma temperatura de 1300° C. A resistência à fratura do material 3Y-TZP com 5% de biovidro foi significativamente menor, 360 MPa, comparado ao material com 3% de biovidro, 450 MPa. Além disso, um maior espalhamento dos valores de resistência foi observado no material com 5% de vidro, que é refletido no módulo de Weibull inferior m de 5,6 em comparação com 7,2 para o material com 3% de biovidro. Essa diferença nas propriedades mecânicas é atribuída à maior quantidade de fase intergranular secundária e, especificamente, à formação de “ilhas” de vidro nas junções triplas entre os grãos de ZrO_2 . Os resultados indicam que a tensão limite de resistência à fadiga com tempo de vida superior a 2×10^6 ciclos é de cerca de 220 MPa para ambos os materiais estudados, correspondendo a cerca de 50% da resistência à flexão estática, 450 MPa, do biovidro 3Y-TZP-3% e cerca de 65% da força estática, 365 MPa, do biovidro 3Y-TZP-5%. Com base nesses resultados, conclui-se que o material 3Y-TZP – 3% em peso de biovidro sinterizado em 1300° C é adequado para a preparação de próteses monolíticas unitárias anteriores ou posteriores com alto grau de confiabilidade e margem de segurança.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPESP pelo apoio financeiro sob os n°s concedidos 04/04386-1 e 05/52971-3, FAPERJ (processos n° E26-201.476/2014 e CNPq (proc. n° 311119/2017-4 e n° 132136/2018-0),

REFERÊNCIAS

- [1] B.I. Ardlin, *Dental Materials*, 18(2) (2002) 590-595.
- [2] M. Guazatto, M. Albakry, *et. al.* *Dental Materials*, 20(5) (2004) 449-456.
- [3] D.-J. Kim, M.-H. Lee, D. Y. Lee, J.-S. Han, *Journal of Biomedical Materials Research*, 53 (4) (2000) 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, *Journal of American Ceramic Society*, 82 (6) (1999) 1592.
- [6] R.Stevens, “*An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics*”. 2nd Ed Twickenham: Magnesium electrum. (Magnesium Elektron Publications, n.113). (1986)
- [7] Basu, D., Sarkar, B.K., *Journal of Materials Research*, 11(12) (1996) 3057-3062.
- [8] B. Basu, J. Vlegels, O. Van Der Biest, *J. Alloys and Compounds* 365 (1-2) (2004) 266.
- [9] C. Piconi , G. Maccauro, *Biomaterials*, 20 (1999) 1.
- [10] C. Piconi, W. Burger, *et al.*, *Biomaterials* 19 (16) (1998), 1489.

- [11] C. Santos, R.C. Souza, A.F. Habibe, L.D. Maeda, M.J.R. Barboza, C.N. Elias, *Mat. Sci. Eng. A* 478 (2008) 257–263,
- [12] Y.-H Sun, Y-F Zhanga, J-K. Guo, *Ceramics International*, 29 (2003), 229.
- [13] X.W. Huang, S.W. Wang, X.X. Huang, *Ceramics International*, 29 (2003), 765.
- [14] L.A. Bicalho, R.C. Souza, C. Santos, M.J.R. Barboza, C.A.R.P. Baptista, *Fatigue of Zirconia-Bioglass Dental Ceramics. Materials Science Forum*, 591-593 (2008) 628-633.
- [15] J.M. Oliveira, M.H. Fernandes, R.N. Correia, *Bioceramics*, 5 (1997), 7.
- [16] J.M. Oliveira, R.N. Correia, M.H. Fernandes, *Biomaterials*, 23 (2) (2002), 371.
- [17] G. Grathwohl, T. Liu, *Journal Amer. Ceramic Society*, 74 (2) (1991), 318.
- [18] G. Grathwohl, T. Liu, *Journal Amer. Ceramic Society*, 74 (12) (1991), 3028.
- [19] L.A. Bicalho, C. Santos, R.C. Souza, M.J.R. Barboza, C.A.R.P. Baptista, *Mechanical behavior of ZrO₂-Bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading*, *Mat. Sc. Forum*, (2010).
- [20] L.A. Bicalho, A.F. Habibe, C. Santos, M.J.R. Barboza, C.A.R. P. Baptista, *Performance of ZrO₂-Bioglass Dental Ceramics Under Cyclic Fatigue Loading*, *Cadernos UNIFOA*, 5 (2007), 30-33.
- [21] R.C. Garvie, P.S. Nicholson, *J Amer. Ceram Soc.* 55 (1972), 303.
- [22] W. Weibull, *A Statistical Distribution Function of Wide Applicability*. *J. App. Mech.* 18,(1951) 293-297.