

Propriedades de $ZrO_2(Y_2O_3)$ reciclado proveniente da confecção de próteses dentárias

Properties of $ZrO_2(Y_2O_3)$ recycled coming of dental prosthetics production

Roberto de Oliveira Magnago^{1,2}, Mario Victor dos Reis²,
Pedro Luiz Costa Mendonça², Cristiano Augusto Manhães Silveira²,
Márcio Alves de Lima², Claudinei dos Santos^{1,2}

¹ Universidade do Estado do Rio de Janeiro. Faculdade de Tecnologia. FAT/UERJ, Rodovia Presidente Dutra, km 298. Pólo Industrial. CEP: 27.537-000. Resende, RJ.

e-mail: roberto.magnago@gmail.com

² Centro Universitário de Volta Redonda. Mestrado Profissional em Materiais. Avenida Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325, Bairro Três Poços. CEP: 27.240-560. Volta Redonda – RJ.

e-mail: mario.reis@volkswagen.com.br, pedromendonca@inb.gov.br, crismanhaes@gmail.com, marcioalvestna@hotmail.com, claudinei@demar.eel.usp.br

RESUMO

O objetivo deste trabalho foi a recuperação de descartes de $ZrO_2(Y_2O_3)$ oriundos de laboratórios de próteses dentárias, a partir do seu reprocessamento. Os descartes de $ZrO_2(Y_2O_3)$ foram fragmentados, peneirados e calcinados a 900°C. Pós com tamanho menor que 32µm foram prensados uniaxialmente a 100MPa e sinterizados em temperaturas entre 1400 e 1600°C-120min. Análise de difração de raios X realizadas nos materiais calcinados indicaram a presença majoritária da fase ZrO_2 tetragonal. Os compactos apresentaram densidade a verde próximo a 47% e as amostras sinterizadas tiveram sua densidade relativa variando entre 83,5% e 95%, para temperaturas de sinterização de 1400 e 1600°C, respectivamente. Os resultados da análise de difração de raios X indicaram a presença da fase ZrO_2 tetragonal, com dureza Vickers e tenacidade máxima obtidos para as amostras sinterizadas a 1600°C, da ordem de 1100 HV e 5,7 MPa.m^{1/2} respectivamente.

Palavras-chave: Reciclagem, $ZrO_2(Y_2O_3)$, Sinterização, Caracterizações.

ABSTRACT

The objective was the recovery of $ZrO_2(Y_2O_3)$ discarded arising from dentistry prosthetic laboratories. $ZrO_2(Y_2O_3)$ were fragmented, sieved and calcined at 900°C. Powders with size less than 32µm were uniaxially pressed to 100MPa and sintered at temperatures between 1400 and 1600°C-120min. X-ray diffraction analysis performed on the calcined material showed the predominant presence of tetragonal ZrO_2 phase. The green compact had the density close to 47% and sintered samples had a relative density ranging between 83.5% and 95% for sintering temperatures of 1400 and 1600°C, respectively. The analysis results of X-ray diffraction indicated the presence of the tetragonal ZrO_2 phase, with maximum Vickers hardness and toughness obtained for the samples sintered at 1600°C, of the order of 1100 HV and 5.7 MPa.m^{1/2} respectively.

Keywords: Recycling, $ZrO_2(Y_2O_3)$, Sintering, Characterizations.

1. INTRODUÇÃO

O uso de técnicas de prototipagem na confecção de próteses vem se tornando uma realidade no país, nos últimos anos [1-3]. Dentre os diferentes sistemas de prototipagem rápida, estão os sistemas CAD/CAM (*Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing*), nos quais um modelo é digitalizado através de escaneamento em 3D, e um software simula as formas e informa a um sistema de fresagem que realiza a usinagem dos componentes [1,4]. A zircônia estabilizada com ítria, $ZrO_2(Y_2O_3)$ tem sido muito utilizada na confecção de próteses dentárias fabricadas pela técnica CAD/CAM. Este material é desenvolvido na forma

de blocos pré-sinterizados, os quais são fresados, extraindo-se várias próteses personalizadas e gerando uma perda de cerca de 30% de material. $ZrO_2(Y_2O_3)$ é notadamente um agente tenacificador de outras cerâmicas, e que possui alto custo, portanto reaproveitar estes descartes em aplicações menos nobres, é estrategicamente interessante.

A utilização de cerâmicas a base de zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa é função de sua excelente biocompatibilidade, alta dureza, resistência a flexão e tenacidade a fratura [5-7]. A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) se tornou uma alternativa atrativa como cerâmica odontológica uma vez que é inerte em meio fisiológico e apresenta maior resistência à flexão e tenacidade à fratura entre as cerâmicas. Diante das evidências do papel da zircônia como agente tenacificador de cerâmicas, vários sistemas matriz cerâmica-zircônia têm sido estudados. Tal reforço é consequência da transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%) [5,8]. A adição de zircônia na alumina como reforço de sinterização vem sendo praticada com objetivo de densificação e tenacificação de cerâmicas a base de alumina.

Atualmente no mercado brasileiro, existem aproximadamente 100 laboratórios de próteses dentárias que produzem próteses a partir de blocos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ em máquinas que possibilitam certa pureza dos descartes. Nestes laboratórios a média de consumo é de 10 blocos deste material por mês, ou seja, em torno de 120 blocos por ano e totalizando 12.000 blocos em todo o país. Cada bloco tem em média 350g de material totalizando 4,2 toneladas de $ZrO_2(Y_2O_3)$ como produto final/ano. Destas 4,2 toneladas, são descartadas aproximadamente 25% totalizando aproximadamente 1.000kg de material descartado anualmente. Este material descartado tem um valor aproximado de R\$ 100,00 por kg (valor citado após pesquisa com empresas de São Carlos-SP que fazem uso dessa zircônia descartada) significando um desperdício anual de aproximadamente R\$ 100.000,00. Uma análise preliminar de uso deste material como tenacificador do compósito $Al_2O_3-ZrO_2$, utilizada em ferramentas de usinagem por exemplo, indica potencial de geração de 10 toneladas de compósito por ano em uma mistura de $Al_2O_3-ZrO_2$ de proporção de 90:10, indicando a atratividade de estudos relacionados a este tema [5].

O presente trabalho visa o estudo do processamento e sinterização de resíduos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ proveniente de centros de usinagem, objetivando, seu reaproveitamento como cerâmica de alta performance.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Processamento

Cerca de 1000g de pó $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$ foram coletados no sistema de aspirador de pós de máquinas de usinagem utilizadas exclusivamente para a usinagem de zirconia, da empresa CUBO-Central de Usinagem para Odontologia, em São Paulo-SP. Este material foi calcinado a 900°C, por 30 minutos, com taxa de aquecimento de 10°C/min, visando eliminar umidade e outras impurezas, usuais na usinagem de outros materiais de componentes protéticos por CAD/CAM.

Os pós utilizados foram peneirados na faixa granulométrica de $x < 32\mu m$. Amostras com 15x4mm foram compactadas com pressão de compactação de 100MPa. A partir dos compactos, amostras foram submetidas à sinterização, forno MAITEC F1650, em temperaturas de 1400°C, 1450°C, 1530°C, 1575°C ou 1600°C, com patamar de 120min, e taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min. Em cada condição de sinterização, um lote de cinco amostras foram sinterizadas.

2.2 Caracterizações

As fases presentes nos pós e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X (Shimadzu XRD6100), utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 10° e 80°, com passo de 0,05° e velocidade de 5s/ponto de contagem [9]. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS [10].

Análises de microscopia eletrônica de varredura dos pós foi realizada em MEV Hitachi TM3000, as partículas como recebidas foram depositadas sobre uma fita de carbono e analisadas em MEV, sob diferentes ampliações visando avaliar os aspectos morfológicos das mesmas.

A densidade específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras, utilizando paquímetro (com precisão de 0,01mm) e balança analítica de precisão (com precisão de 10⁻⁵g).

O cálculo da densidade específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes [11]. Os valores da massa específica foram calculados aplicando-se a Equação 1.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad [g/cm^3] \quad (\text{Equação 1})$$

onde: ρ_{SINT} = Densidade específica das amostras sinterizadas (g/cm^3); W_1 = massa da amostra seca (g); ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20°C (g/cm^3); W_2 = massa da amostra imersa (g); W_f = massa do fio imerso (g). O valor da densidade específica da água (ρ_{H_2O}) foi obtido utilizando a Equação 2.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T, \text{ onde } T=25^\circ C \quad [g/cm^3] \quad (\text{Equação 2})$$

A densidade relativa foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{SINT}) e a massa específica teórica de cada composição estudada ($\rho_T = 6,05g/cm^3$).

Dureza e tenacidade a fratura foram avaliados pelo método de indentação Vickers, usando carga de indentação de 1000gf, por 30s. Dentre cada lote de material sinterizado foram realizadas 20 indentações. Para cálculo de tenacidade foi utilizada a relação proposta por Niihara *et al.* [12], válida para sistemas de trincas tipo Palmqvist.

3. RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Caracterização da matéria-prima

A Figura 1 apresenta os resultados da análise microscópica das partículas após peneiramento e conseqüente calcinação.

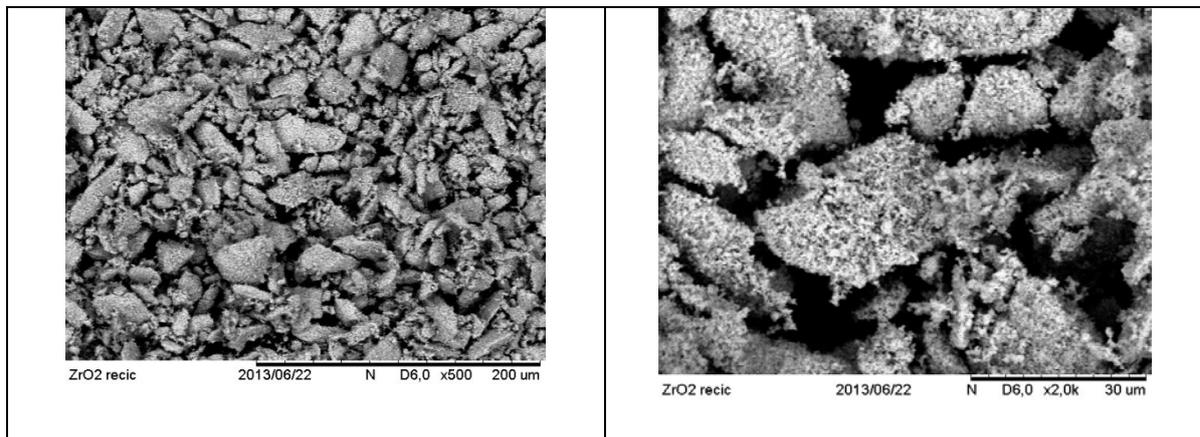


Figura 1: Microscopia eletrônica de varredura indicando aspectos morfológicos das partículas.

As partículas passantes nas peneiras de 32µm, mostradas na Figura 1, apresentam irregularidades consideráveis que podem levar a obtenção de baixa compactabilidade após prensagem [13]. De fato, os pós utilizados neste trabalho são provenientes de blocos pré sinterizados de ZrO_2 com 3% de Y_2O_3 . Os fornecedores de matérias primas para sistemas CAD CAM produzem blocos com nível de porosidade de 20%, assim estes resíduos obtidos da usinagem dos blocos são pós ultra finos submetidos a sinterização interrompida o que faz com que eles já tenham passado da fase inicial de sinterização na qual os pescoços são formados. Pelo nível de porosidade observada é possível que os materiais já estejam iniciando o processo de esferoidização dos poros. A Figura 2 apresenta difratograma de raios X representativo dos pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ após calcinação.

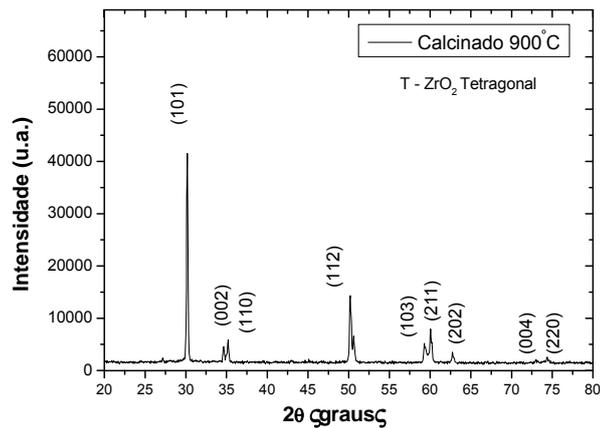


Figura 2: Resultado de difração de raios X dos pós após processo de calcinação a 900°C.

Os resultados apresentados indicam a presença da fase ZrO₂ tetragonal como única fase cristalina dentro do limite de detecção do equipamento. Pós de zirconia “virgens” utilizados na fabricação de blocos pré-sinterizados apresentam usualmente a presença de 10 a 15% de fase monoclinica, o que pode vir a fragilizar as peças cerâmicas utilizadas na usinagem. A realização da calcinação indica que toda a fase monoclinica foi transformada em tetragonal, o que infere em pós de características cristalográficas promissoras para seu reuso em materiais monolíticos ou mesmo na sua incorporação como reforço em outras matrizes cerâmicas tais como alumina [5,8].

3.2 Caracterização dos Compactos

Os resultados de densidade a verde indicam valores médios de 47,4%. Os pós com tamanho de partícula menores que 32µm produziram compactos com baixa densidade a verde, para pressão de compactação de 100MPa quando comparados com pós de zirconia atomizados, os quais podem alcançar densidades a verde superiores a 52% [14]. O maior tamanho médio de partícula e as irregularidades morfológicas apresentadas por este material são os principais fatores que levam a diminuição da densidade [13]. Sugere-se que ao ser utilizado como agente tenacificador de outras matrizes cerâmicas estes pós sofram maior redução do tamanho de partícula.

3.3 Caracterização dos Sinterizados

A Figura 3 apresenta os resultados de densidade relativa como função da temperatura de sinterização utilizada.

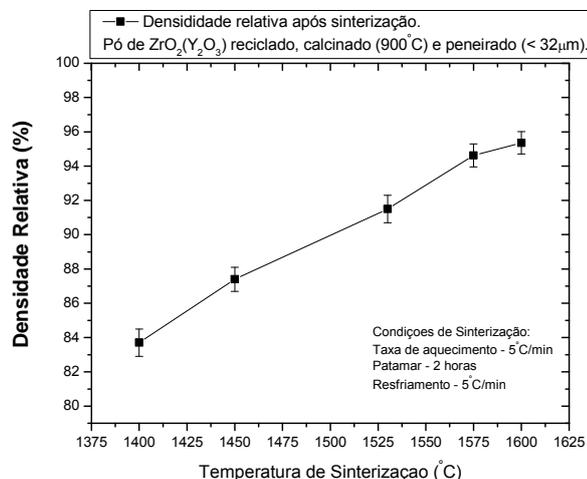


Figura 3: Densidade relativa em função da temperatura de sinterização.

Os resultados indicam densificação máxima da ordem de 96% em materiais sinterizados a 1600°C-120min. É observado um crescente aumento da densidade relativa em função do aumento de temperatura de sinterização utilizada. Nas maiores temperaturas de sinterização, 1575°C e 1600°C, os materiais apresentam apreciáveis valores de densidade superiores a 94%. Estudos anteriores realizados em materiais comerciais utilizados na odontologia [6,15] relatam que materiais sinterizados que apresentam densidade relativa próxima a 95% são frequentemente encontrados quando se utiliza as temperaturas de sinterização sugeridas pelos fabricantes (entre 1500°C e 1600°C), e os resultados de propriedades mecânicas são suficientes para que os produtos sejam utilizados como materiais para prótese dentária em conformidade com a norma ISO6872 [16]. A Figura 4 apresenta difratograma de Raios X típico da amostra sinterizada.

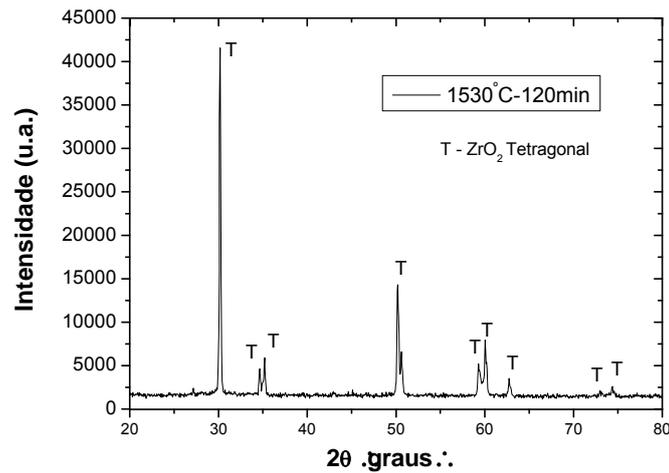


Figura 4: Difratograma de Raios-X de amostra compactada a 100MPa e sinterizada a 1530°C-120min.

O perfil cristalográfico apresentado na figura 4 é compatível com todas as condições de sinterização experimentadas nesse trabalho. Nele é possível observar a presença da fase ZrO₂ tetragonal com picos de alta cristalinidade. Conforme já foi observado na figura 2, a fase tetragonal é a única presente no material sendo assim não era esperado nenhuma transformação de fase já que o Y₂O₃ se encontra em solução sólida estabilizando a fase tetragonal. Resultado similar é encontrado em diferentes literaturas [1,5,9,11].

A Figura 5 apresenta valores de Dureza Vickers (HV) em função da densidade Relativa (%).

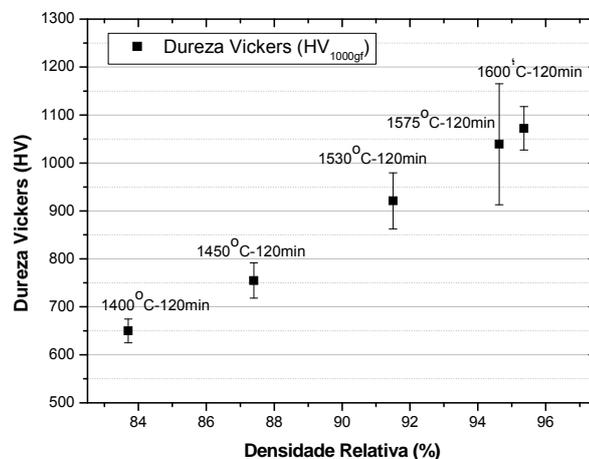


Figura 5: Dureza Vickers em função da densidade relativa das amostras sinterizadas.

É observada a elevação da dureza do material sinterizado proporcionalmente ao aumento da densidade relativa após a sinterização das amostras. As amostras mais densas 1575°C e 1600°C apresentam perfil de Dureza similar aos resultados da literatura com dureza próximos a 1100HV [1,6,11]. O efeito da porosidade na dureza das amostras pode ser ajustado a uma relação exponencial, Equação 3.

$$H = H_0 e^{-bP} \quad (\text{Equação 3})$$

Onde: H é a dureza real do material; H_0 é a dureza de um material 100% denso (no caso do $ZrO_2(Y_2O_3)$, $HV=1300HV$); b é uma constante pré-exponencial (que varia em função do material cerâmico analisado) e P é a porosidade do material. Os valores de b obtidos nas diferentes temperaturas de sinterização são apresentados na Figura 6. Os resultados apontam para um valor médio da ordem de 4,2. Este valor pode ser utilizado para identificar valores teóricos de dureza em função da porosidade do material após sinterização.

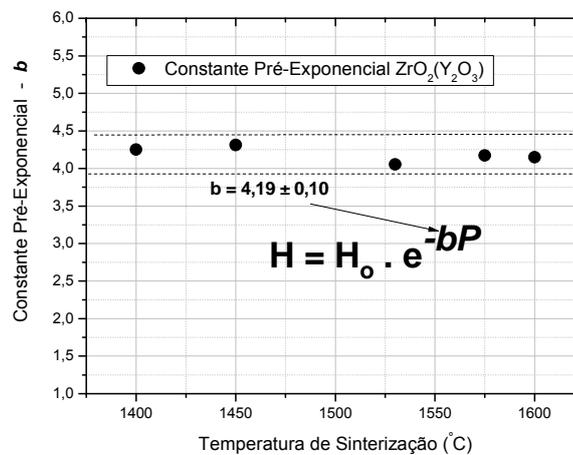


Figura 6: Constante pré-exponencial de dureza do $ZrO_2(Y_2O_3)$ reciclado, compactado a 100MPa e sinterizado em diferentes temperaturas.

Os resultados de tenacidade avaliados possibilitaram análise apenas das amostras sinterizadas a 1530°C, 1575°C e 1600°C e os resultados indicaram tenacidade de $3,5 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$, $4,8 \pm 0,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ e $5,7 \pm 0,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$, respectivamente. Os valores são inferiores aos obtidos para $ZrO_2(Y_2O_3)$ sinterizados em pós novos, os quais promovem obtenção de K_{IC} da ordem de 8-9 $\text{MPa.m}^{1/2}$ [1,5,6,8,11,15]. Por outro lado, os valores de tenacidade satisfazem as exigências de K_{IC} exigidos pela norma ISO6872 para fabricação de próteses cerâmicas com perfil de infraestruturas de até três elementos desde que não contenham dentes molares (responsáveis pela mastigação) e que são normatizados com valores superiores a $3 \text{ MPa.m}^{1/2}$. Para este tipo de aplicação os materiais desenvolvidos neste trabalho apresentam propriedades promissoras. Cabe ressaltar que as matérias primas são resultado de resíduos e, portanto sujeitas a contaminação. Em face disso, sua utilização para tais fins requer ainda maiores estudos relacionados a citotoxicidade e outras avaliações.

4. CONCLUSÕES

Pós provenientes de máquinas de usinagem de próteses cerâmicas foram coletados, calcinados e peneirados promovendo classificação de partículas por faixas granulométricas. Pós com tamanhos inferiores a $32 \mu\text{m}$ foram compactados a 100MPa obtendo-se densidade a verde próxima a 47,4%. Estes compactos foram submetidos a temperaturas de sinterização nas temperaturas entre 1400°C e 1600°C e densidades relativas superiores a 94% foram obtidas para as temperaturas de 1575°C e 1600°C. Em todas as condições de fabricação somente a fase tetragonal foi identificada. Os resultados de dureza (próximos a 1100HV) e tenacidade (em torno de $5 \text{ MPa.m}^{1/2}$) encontrados para estas condições de fabricação são promissores para o reuso desse material na fabricação de próteses com até três elementos, em concordância com as normas da ISO6872.

5. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPERJ e a FINEP, pelo apoio financeiro dado ao trabalho.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] VOLPATO, C.A.M., GARBELOTTO, L.G.D., FREDEL, M.C., *et al.*, “Application of Zirconia in Dentistry: Biological, Mechanical and Optical Considerations”, In: Edited by Prof. Sikalidis, C., *Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment*, Publisher InTech,, 2011.
- [2] MEURER, E., *As Tecnologias CAD-CAM em Cirurgia e Traumatologia Bucomaxilofacial*, Tese de D.Sc., Programa de Pós-Graduação em Cirurgia e Traumatologia Bucomaxilofacial, Universidade Católica do Rio Grande do Sul, RS, 2002.
- [3] SOUZA, M. A. *Integrando Reconstrução 3D de Imagens Tomográficas e Prototipagem Rápida para fabricação de Modelos Médicos*, Dissertação de M.Sc., Engenharia Elétrica e Informática Industrial, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Paraná, PR, 2002.
- [4] CORREIA, A.R.M., FERNANDES, J.C.A.S., CARDOSO, J.Á.P., *et al.*, “CAD-CAM: a informática a serviço da prótese fixa”, *Revista de Odontologia da UNESP*, v.35, n.2, pp.183-89, 2006.
- [5] SARIDAG, S., TAK, O., ALNIACIK, G. “Basic Properties and Types of Zirconia: An overview”, *World J Stomatol*, v.2, n.3, pp. 40-47, 2013.
- [6] HABIBE C. H., *Avaliação De Propriedades De Uma Cerâmica Dentária Nacional À Base De Zircônia Estabilizada Com Ítria (ZrO₂-Y₂O₃)*, Dissertação de M.Sc., Centro Universitário de Volta Redonda, Fundação Oswaldo Aranha, Volta Redonda, RJ, 2011.
- [7] SANTOS, C., ELIAS, C.N., MELO, A.M., *et al.*, “Zirconia blocks properties used for CAD/CAM dentistry restorations”, *Materials Science Forum*, v.727-728, pp. 804-808, 2012.
- [8] STEVENS, R., *An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics*, 2ed, Ed Twickenham, Magnesium Elektron Publications, 1986.
- [9] DERCZ, G., PRUSIK, K., PAJAK, L., “X-ray and SEM studies on zirconia Powders”, *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, v.31, n.2, 2008.
- [10] JCPDS, “International Centre for Diffraction Data 2000”, *Advances in X-ray Analysis*, 2008.
- [11] BONDIOLI, M.J., DAGUANO, J.K.M.F., PALMEIRA, A.A., *et al.*, “Influence of the sintering conditions on the mechanical properties of nanosized TZP ceramics”, *Materials Science Forum*, v. 660-661, pp 826-831, 2010.
- [12] NIIHARA, K., MORENO, R., HASSELMAN, D.P.H. “Evaluation of KIC of brittle solids by the indentation method with low crack-to-indent ratios”, *J. Mater. Sci. Lett.*, v.1, pp.13–16, 1982.
- [13] REED, J.S., *Introduction to the Principles of Ceramic Processing*, Inc.,New York, John Wiley & Sons, 1988.
- [14] SILVA, C.A.A., ASSIS, L.C.L., MAGNAGO R.O., *et al.*, “Compaction of ZrO₂(Y₂O₃) Powders with Different Particle Sizes and Effects On the Sintering”, *Materials Science Forum*, v. 798-799, pp. 719-724, 2014.
- [15] SILVA, C.P., *Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO₂(3% Y₂O₃) Nano e Microparticuladas*, Dissertação de M.Sc., UNB, Brasília, DF, Brasil, 2009.
- [16] Norma ISO6872, “International Standard – Dentistry Ceramic Materials”, 32 páginas, 2008.