

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas 3Y-TZP obtidas por Robocasting

Patrick de Lima Gomes¹; Bruno Xavier Freitas²; Manuel Fellipe R. P. Alves³; José Eduardo Vasconcelos Amarante⁴; Juliana Kelmy Faria Daguno⁵; Claudinei dos Santos⁶.

¹Universidade Federal Fluminense UFF - Volta Redonda, Dep. de Metalurgia – Cerâmica; ²Universidade de São Paulo USP-Lorena, Dep. de Metalurgia; ³Universidade de Aveiro UA-Portugal, Dep. de Cerâmica; ⁴Universidade Federal Fluminense - UFF, Faculdade de odontologia, Dep. de odontologia; ⁵Centro de Tecnologia da Informação Renato Archer, Dep. de Biomateriais; ⁶Universidade do Estado do Rio de Janeiro UERJ – FAT, Dep. de cerâmica.

Palavras chave: *Cerâmica 3Y-TZP; Manufatura aditiva - Robocasting; Laponita; Polietilenoglicol; Caracterizações.*

INTRODUÇÃO

O avanço das tecnologias de manufatura aditiva de materiais dentários, aliado à demanda de materiais com propriedades mecânicas adequadas, estética e biocompatibilidade, fez surgir nas últimas décadas diferentes biomateriais para aplicações dentárias. Dentre os biomateriais cerâmicos, um dos mais utilizados para fins odontológicos e ortopédicos é a zircônia ZrO_2 , sendo 3Y-TZP a composição de maior destaque, consistindo em zircônia dopada com 3% mol de Y_2O_3 ¹. Esse destaque, deve-se a esta composição possuir um fenômeno de mudança de fase quando submetido a certas tensões, onde ela passa da fase tetragonal para a fase monoclinica (transformação $t \rightarrow m$), ocorrendo também um aumento de volume de 3-5%. Assim, há o fortalecimento do material devido ao desenvolvimento de campos de tensões compressivas locais nas pontas de trinca, essas tensões tendem a fechar ou proteger a trinca das cargas externas, mitigando a propagação de trincas².

Dentre as técnicas de impressão 3D aplicáveis em cerâmicas, o Robocasting tem se apresentado como uma opção de grande potencial, pois consiste num sistema de extrusão direta, sem necessidade de aquecimento, de uma pasta cerâmica podendo conter alta carga sólida, facilitando assim a densificação e tendo menor perda de matéria prima³. Para a criação da pasta é necessário desenvolver hidrogéis com aditivos que resultem em um comportamento pseudoplástico, com boa extrudabilidade e estabilidade estrutural⁴.

Nesse trabalho objetiva-se o desenvolvimento e caracterização de protótipos de zircônia em 3D, utilizando o método de Robocasting, a partir de uma nova mistura de tinta sacrificial PEG/Laponita-PL (solução de PEG + 7,5% vol. de Laponita) para criar uma pasta cerâmica contendo 70% do volume em sólido (Pó de 3Y-TZP) e 30% de tinta PL com 3% vol. total em DBP.

METODOLOGIA

Uma pasta cerâmica contendo 70% do volume em sólido (Pó de 3Y-TZP), 30% de tinta PL e com 3% vol. total em DBP foi desenvolvida e caracterizada por seu comportamento reológico utilizando uma geometria cone-placa (P35 Ti L) com diâmetro de 35 mm, com um GAP de 1 mm, com 50 passos de medição, a temperatura ambiente de ± 25 °C e por um tempo de ensaio de 300 s. Foi realizado um ensaio oscilatório a frequência constante de 1Hz, num range de tensão de 0 até 10000 Pa. Já o ensaio rotativo foi realizado num range de taxa de cisalhamento de 0 até 1000 1/s. Corpos de prova prismáticos foram impressos com camadas em scaffolds numa velocidade impressão de 10 mm/s, com bicos de diâmetro 0,41 mm. Foram então secos a 40 °C - 48h, sendo em seguida pré-sinterizados 1100 °C - 2h. Posteriormente foram densificadas a 1550 °C - 2h utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 5 °C/min. As técnicas de MEV e DRX foram utilizados na caracterização. A densidade relativa foi obtida utilizando o princípio de Arquimedes. Sua dureza e módulos de elasticidade foram caracterizados, utilizando nano indentação dinâmica Vickers nas cargas de 250, 500, 1000, 1500 e 1960 mN.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

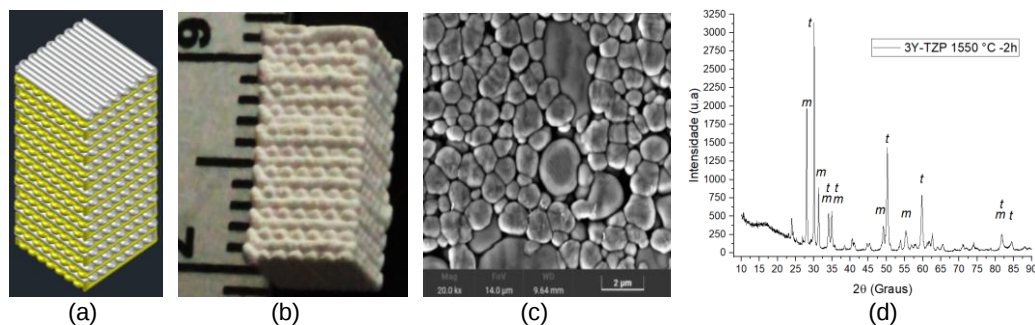
O modelo 3D e a amostra sinterizada a 1550°C - 2h podem ser observados na figura 1(a) e (b), respectivamente. A amostra sinterizada apresentou uma distribuição de grãos de zircônia tetragonal bimodal, com tamanhos variando entre 0,3 e 2,5 μm , observado no MEV com ampliação de 20 Kx (c), onde a fase predominante é a tetragonal conforme DRX (d).

Os resultados da caracterização reológica indicaram um comportamento pseudoplástico com valor de $n = -0,5294$. O ponto de cruzamento de resultados médios de G' e G'' em torno de 4000 Pa, conforme Figura 2 (a) e (b). O nível de densificação final obtido foi da ordem de 85% em comparação com a densidade teórica de uma amostra prensada de 3Y-TZP pura.

O valor médio do módulo de elasticidade foi da ordem de 200 GPa de elasticidade foi da ordem de 200 GPa, consistente a literatura, independente da carga aplicada.

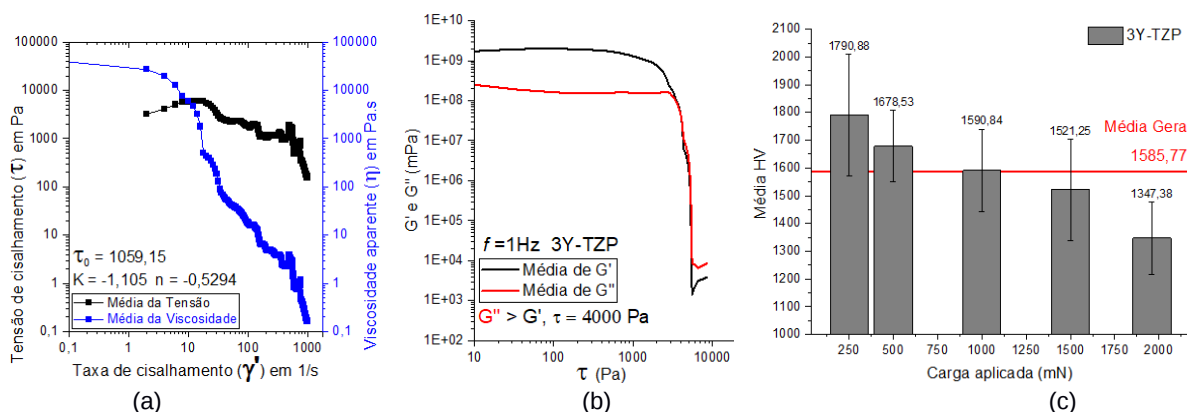
Por outro lado, sua nano dureza média foi influenciada pela carga aplicada, com valores variando entre 1791 HV (250 mN) e 1347 HV (1960 mN), valores superiores aos encontrados na literatura, da ordem de 1250 HV, com uma nítida tendência a redução em função do aumento da carga de indentação, pois assim há um maior número de poros afetando o resultado encontrado. Tendo em vista que os valores da literatura se baseiam em cargas bem maiores (98,07 N), sua dureza obtida nessa escala é, previsivelmente, menor. Conforme Figura 2 (c).

Figura 1 – a) modelo-3D. b) amostra sinterizada a 1550°C-2h. c) MEV 20Kx. d) DRX varredura de 10 a 90°.



Fonte: Próprio autor.

Figura 2. a) Ensaio reológico rotativo: gráfico da Tensão de cisalhamento vs. Taxa de cisalhamento vs. Viscosidade aparente da pasta cerâmica de 3Y-TZP. b) Gráfico de varredura de tensão oscilatória a 1 Hz. c) Média de Nanodureza Vickers.



Fonte: Próprio autor.

CONCLUSÕES

Estes experimentos demonstraram a viabilidade da utilização da Laponita como aditivo, junto com PEG e DBP, para a criação de uma tinta sacrificial e uma pasta cerâmica com alta carga de sólido (70%) de 3Y-TZP com boas propriedades reológicas e extrudabilidade, assim como a capacidade para impressão 3D Via Robocasting e fabricação de corpos de prova. A densificação final não foi muito alta, em torno de 85%, embora ainda maior que alguns outros processos de impressão 3D de cerâmica. Vale ressaltar, que é possível aumentar ainda densificação por outros métodos, como ao sinterizar o material por maiores períodos de tempo, em taxas diferentes ou mesmo usar cargas cerâmicas maiores. Sendo necessário maiores desenvolvimentos para aprimorar a densificação.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (projeto 311119/2017-4), FAPERJ (grant E-26/202.997/2017), aos Laboratórios da UFF-VR, USP-Lorena e do CTI-Campinas pelo uso dos equipamentos.

REFERÊNCIAS

- [1] ABOUSHELIB, M. N.; KLEVERLAAN, C. J.; FEILZER, A. J. Microtensile bond strength of different components of core veneered all-ceramic restorations: Part II: Zirconia veneering ceramics. **Dental materials**, v. 22, n. 9, p. 857-863, 2006.
- [2] CHEVALIER, J.; OLAGNON, C.; FANTOZZI, G.; CALES, B. Subcritical crack growth and thresholds in a 3Y-TZP ceramic under static and cyclic loading conditions. **Ceramics international**, v. 23, n. 3, p. 263-266, 1997.
- [3] CESARANO, J. I. I.; SEGALMAN, R.; CALVERT, P. Robocasting provides MOULDLESS fabrication from slurry deposition. **Ceramic industry**, v. 148, n. 4, p. 94-96, 1998.
- [4] DAGUANO, J. K. M. B.; Santos, C.; Alves, M. F. R. P.; da Silva, J. V. L.; Souza, M. T.; & Fernandes, M. H. F. V. State of the art in the use of bioceramics to elaborate 3D structures using robocasting. **International Journal of Advances in Medical Biotechnology-IJAMB**, v. 2, n. 1, p. 55-70, 2019.