

## PROPRIEDADES DE DISSILICATO DE LÍTIO REFORÇADO COM ZrO<sub>2</sub> (3mol%Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

M.F.R.P. Alves <sup>1</sup>; C.M.F.A. Cossu <sup>1</sup>; C.L.M. Silva <sup>2</sup>; B.G. Simba <sup>3</sup>; M.H.F. Fernandes <sup>4</sup>;  
C. Santos <sup>1</sup>.

<sup>(1)</sup> Faculdade de Tecnologia Campus Regional de Resende - UERJ, Rodovia Presidente Dutra km 298, Pólo Industrial – Resende-RJ / Brasil.

<sup>(2)</sup> Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, Av. Paulo Erlei Alves Abrantes, 1325 - Três Poços, Volta Redonda-RJ / Brasil.

<sup>(3)</sup> Universidade Estadual Paulista, Faculdade de Engenharia de Guará, Avenida Doutor Ariberto Pereira da Cunha, 333 - Alto da Colina, Guaratinguetá-SP / Brasil.

<sup>(4)</sup> CICECO and Department of Ceramics and Glass Engineering, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, Aveiro / Portugal

[manuelfellipealves@gmail.com](mailto:manuelfellipealves@gmail.com)

### RESUMO

A nova geração de cerâmicas dentárias a base de dissilicato de lítio, Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, propicia a confecção de próteses restauradoras em tempos reduzidos, quando comparados com cerâmicas de alumina e/ou zircônia estabilizada por ítria (Y-TZP). Um grande limitador de seu uso está relacionado a baixa resistência a fratura dessas vitrocerâmicas, o que reduz seu uso em próteses fixas com mais de um elemento restaurador. Neste trabalho, um compósito de dissilicato de lítio reforçado com 10% de ZrO<sub>2</sub> (3%mol-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) é caracterizado quanto a sua densidade relativa, fases cristalinas, dureza, tenacidade a fratura e aspectos microestruturais. As análises realizadas indicam que há presença de metassilicato de lítio e zircônia tetragonal, antes do tratamento térmico. Após tratamento térmico realizado em vácuo a 840°C-8min (taxa de aquecimento e resfriamento de 25°C/min), a matriz de metassilicato de lítio é convertida em dissilicato de lítio, enquanto a fase de ZrO<sub>2</sub> permanece sob estrutura tetragonal. Esta manutenção da fase tetragonal garante ao material uma boa tenacidade à fratura, que alcança valores médios próximos a 2MPam<sup>1/2</sup>, enquanto a dureza média medida foi de 600HV. A análise morfológica das amostras indica que nanopartículas de ZrO<sub>2</sub> encontram-se dispersas uniformemente na matriz de dissilicato de lítio composta de grãos de alta razão de aspecto, o que contribui com os resultados apresentados. A análise do perfil de dureza realizada ao longo das seções transversal e longitudinal das amostras apresenta baixo grau de desvio padrão, o que indica consistente uniformidade microestrutural. Uma análise crítica da atuação de mecanismos de tenacificação como deflexão de trincas, transformação de fases do ZrO<sub>2</sub>(T-M), tensão residual compressiva gerada durante o resfriamento entre a matriz e o reforço, são apresentadas, discutidas e comparadas com outros materiais cerâmicos utilizados na odontologia restauradora.

**Palavra chave:** compósito Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-ZrO<sub>2</sub>, cerâmicas dentárias, tratamento térmico, caracterização microestrutural, propriedades mecânicas

### INTRODUÇÃO

Próteses dentárias cerâmicas a base de dissilicato de lítio (Li<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>5</sub>) possuem papel de destaque devido as características mecânicas e estéticas que possuem<sup>(1-2)</sup>. Inicialmente desenvolvidas sob a forma de pastilhas para prensagem a quente em modelos de gesso,

com a evolução dos sistemas CAD/CAM, na odontologia, estes materiais possuem destaque na confecção de próteses usinadas para coroas unitárias, facetas e lentes de contato<sup>(3)</sup>. O processo de obtenção do dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) em matriz vítrea tem sido bastante investigado em sistemas a base de  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , e se baseia na obtenção de cristalização primária de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) e subsequente conversão em dissilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ), caracterizada em grãos de elevada razão de aspecto<sup>(4-6)</sup>. Alguns autores avaliam os efeitos de incorporação de  $\text{ZrO}_2$  na matriz vítrea do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5$ , no processo de cristalização, crescimento de grão de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , porém, considerando o  $\text{ZrO}_2$  como agente nucleante<sup>(5-6)</sup>.

Neste estudo, um produto comercial a base de metassilicato de lítio reforçado com  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  e caracterizado, visando analisar o efeito da carga de zircônia nas propriedades desta cerâmica dentária.

## MATERIAIS E MÉTODOS

O material utilizado neste trabalho é oriundo de blocos comerciais; Suprinity (VITA™Zahnfabrik), a base de metassilicato de lítio ( $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ ) reforçado com zircônia ( $\text{ZrO}_2$ ), de dimensões de 18x12x14mm. A composição nominal do material, conforme informações cedidas pelo fabricante, é apresentada na tabela 1.

Tabela 1: Composição percentual, global, dados cedidos pelo fabricante - VITA™Zahnfabrik<sup>(7)</sup>.

Óxidos Constituintes	$\text{SiO}_2$	$\text{Li}_2\text{O}$	$\text{ZrO}_2$	$\text{K}_2\text{O}$	$\text{P}_2\text{O}_5$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$\text{CeO}_2$
Percentual (em peso)	56 a 64%	15 a 21%	8 a 12%	1 a 4%	3 a 8%	1 a 4%	0 a 4%

Foram seccionados corpos de prova, medindo aproximadamente 10x6x2mm, do bloco comercial utilizando uma cortadeira Isomet 1000, com disco diamantado, refrigerado com fluido de corte. Os corpos de prova foram então tratados termicamente a 840°C – 8min, com taxa de aquecimento de 25°C/min e resfriamento lento.

A investigação das fases cristalinas presentes foi feita por meio da difração de raios X dos corpos de prova tratados. Foi utilizado um difratômetro Shimadzu XRD6100, com radiação  $\text{Cu-K}\alpha$ , varredura entre 10° e 70°, passo angular de 0,02° e velocidade de 5s/ponto de contagem. Os picos foram identificados por meio de comparação com

microfichas do arquivo COD<sup>(8)</sup>, usando o programa *Match!2*, Crystal impact.

Para a preparação ceramográfica foram utilizadas lixas de SiC (com granulações de 800, 1000 e 1200) e suspensão de alumina (com particulados de 1 e 0,3  $\mu\text{m}$ ) para o polimento. Posteriormente, a superfície das amostras foi atacada quimicamente (solução de HF 10% por um período de 50 segundos).

Como o material em questão não é um bom condutor, as amostras atacadas necessitaram de metalização para serem observadas por microscopia eletrônica de varredura, com uso do microscópio Hitachi TM 3000. As imagens foram então analisadas quanto à morfologia dos grãos da fase cristalina, dispersos em meio a matriz vítrea, que foram processados com o auxílio do programa *Image J* para a determinação da razão de aspecto dos cristais formados.

A densidade relativa foi determinada por meio do método de Arquimedes, com o auxílio de uma balança analítica de precisão, Discovery Ohaus, seguindo as determinações da norma ASTM C373-88<sup>(9)</sup>.

A aferição dos valores de dureza, por meio do método de indentação Vickers, foi feita conforme as determinações da ASTM C1327-15<sup>(10)</sup>. Foram realizadas 30 indentações, extrapolando a exigência normatizada, devido à necessidade de tratamento estatístico dos resultados. Para este ensaio foi utilizado um microdurômetro Time-Group, China, com carga de indentação de 1 kgf aplicada durante 30 segundos.

A tenacidade à fratura foi calculada com base nas trincas propagadas nos vértices das indentações, geradas durante o ensaio de microdureza Vickers. Primeiramente a correlação D/T (onde: "D" é o comprimento da diagonal da indentação e "T" é o comprimento visível da trinca propagada) foi avaliada para que fosse possível determinar a melhor aproximação matemática para o cálculo da tenacidade à fratura.

Tomando por base os dados coletados, e as propostas de Lawn *et al*<sup>(11)</sup>, as trincas analisadas passaram a ser tratadas como radiais-medianas. A formulação matemática aplicada neste trabalho, para a obtenção dos valores de tenacidade a fratura, segue a expressão proposta por Anstis *et al*<sup>(12)</sup> para materiais cerâmicos, Equação (A), para a qual o material também foi testado quanto a proposta básica de  $T > 2D$ , onde:  $K_{Ic}$  = tenacidade a fratura [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ],  $E$  = módulo elástico [GPa],  $HV$  = dureza vickers [GPa],  $L$  = carga de indentação/load [MN],  $C$  = comprimento da trinca [m].

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{Hv} \right)^{1/2} \cdot \frac{L}{C^{3/2}} \quad (A)$$

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os corpos de prova apresentaram alta uniformidade de densificação, com valores médios de densidade relativa muito próximos a densidade teórica, na ordem de 99%, e baixo desvio padrão, na ordem de 1%. A média dentre os valores aferidos foi de 2,43g/cm<sup>3</sup> com desvio padrão médio de aproximadamente 0,02g/cm<sup>3</sup>.

Foram realizadas análises de difração de raios-X, Figura 1, para padrões de zirconia tetragonal, dissilicato de lítio tradicional e dissilicato de lítio Suprinity. Os difratogramas apresentaram picos de cristalinidade equivalentes, com planos cristalinos exatamente iguais entre si. Estes fatos possibilitam afirmar a existência de igual organização cristalográfica de longo alcance, entre os materiais de comparação e o alvo deste estudo, confirmando assim que o composto estudado, realmente possui picos de zircônia tetragonal em meio a sua estrutura.

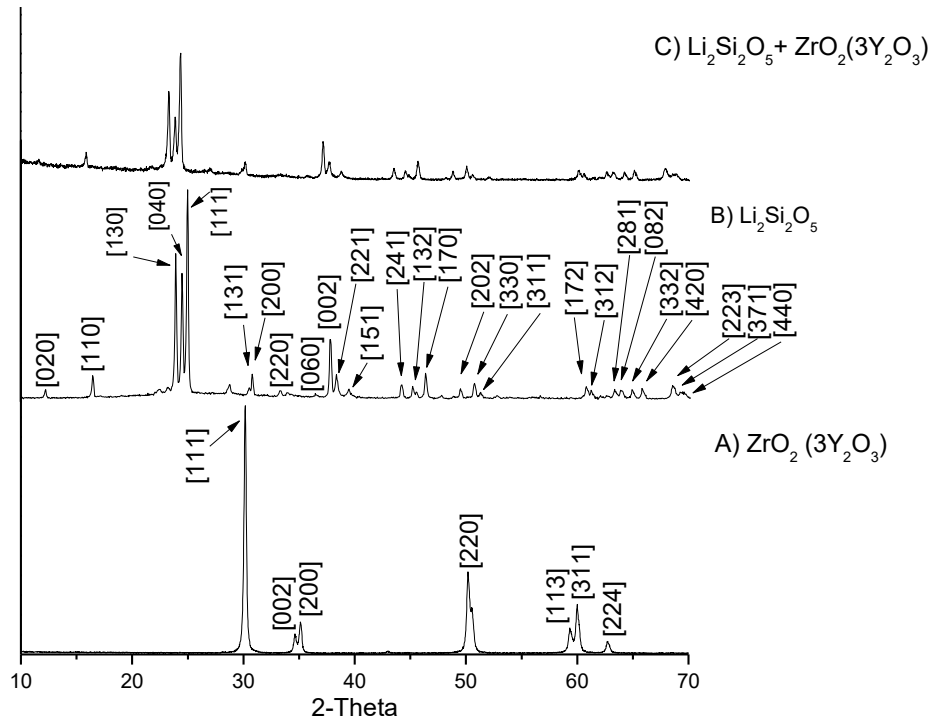


Figura 1: Difração de raio-x de: a) Zirconia tetragonal, b) Dissilicato de lítio tradicional, c) Dissilicato de lítio - zircônia Suprinity.

O difratograma isolado do material alvo deste estudo, Vita Suprinity, apresentou apenas picos de cristalinidade comparáveis a zircônia (tetragonal) e dissilicato de lítio, demonstrando que a rota de tratamento aplicada foi satisfatória para a transformação de toda a fase de metassilicato de lítio em dissilicato de lítio, tendo em vista os limites de resolução impostos pelo equipamento utilizado, como pode ser visto na Figura 2.

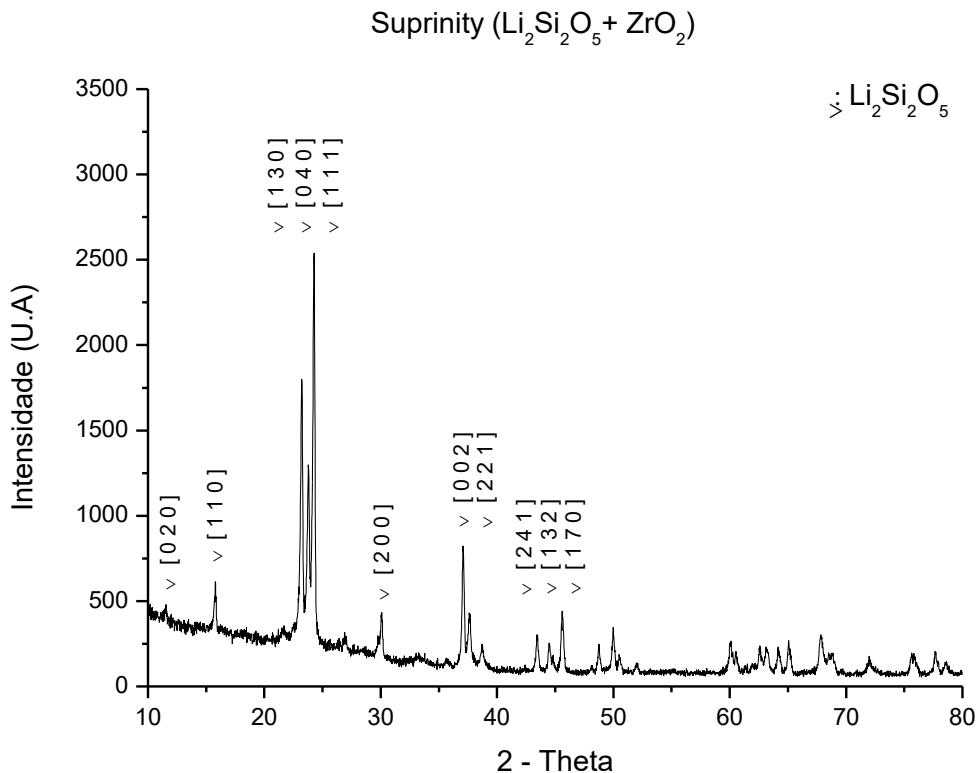


Figura 2: Difração de raio-x de um bloco de Suprinity tratado, com identificação dos componentes nos picos cristalinos.

#### **Microdureza e tenacidade à fratura – Método de indentação Vickers.**

Foram realizadas aferições ao longo das seções longitudinais e transversais, conforme representação, demonstrando ampla uniformidade em todos os corpos de prova avaliados. Os valores medidos para dureza Vickers neste trabalho estão de acordo com os encontrados na literatura, estando próximo a 600 HV, e apresentaram pequena variação percentual ao longo das seções avaliadas, conforme pode ser observado na Figura 3.

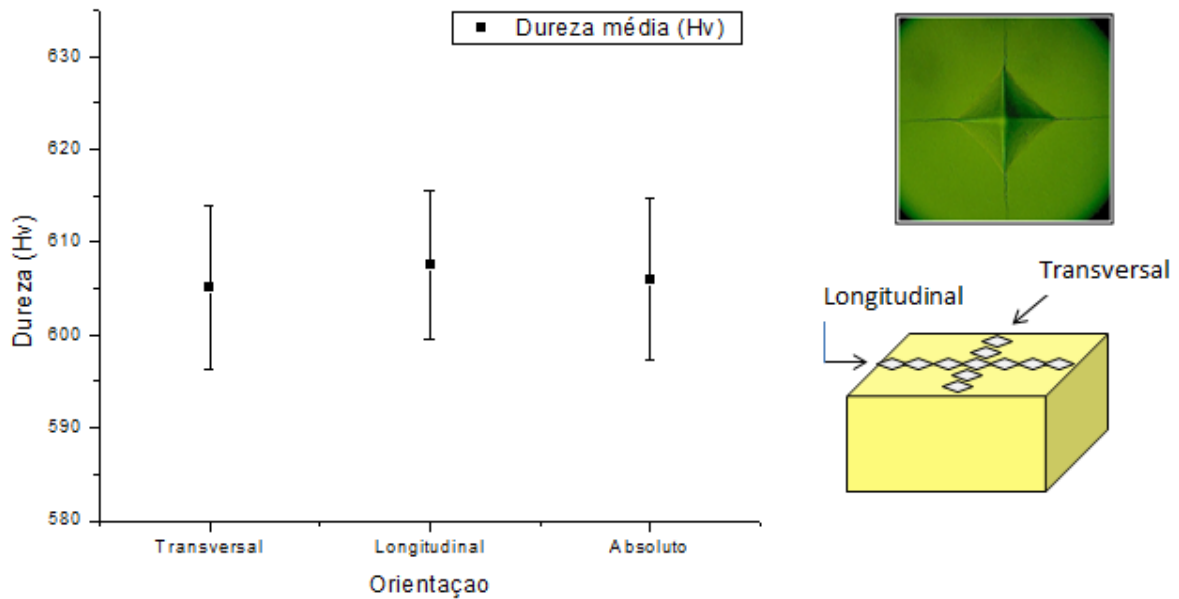


Figura 3: Médias dos valores de dureza Vickers mensurados para o compósito estudado, após tratamento térmico (840°C-8min).

Os valores obtidos para tenacidade a fratura, por meio da equação de Anstis apresentaram uniformidade ao longo dos corpos de prova e se aproximam dos registrados na literatura. A Figura 4 apresenta os valores médios, e seus respectivos desvios padrões, para as diferentes direções e também para o compito geral.

A comparação destes resultados aos catalogados por Simba *et al*<sup>(13)</sup> para dissilicato puro (Ivoclar) tratado nas mesmas condições deste trabalho, indicam que a dureza destes materiais, é da ordem de 590HV, e tenacidade de  $1,85\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Além disso, em trabalho recente, Shaymaa *et al*<sup>(14)</sup> obtiveram valores de dureza e tenacidade a fratura de 6,5GPa e  $2,3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , respectivamente, valores próximos aos encontrados neste estudo.

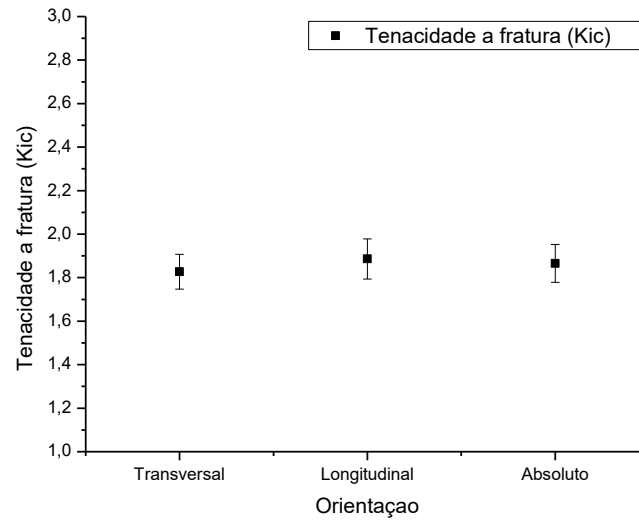
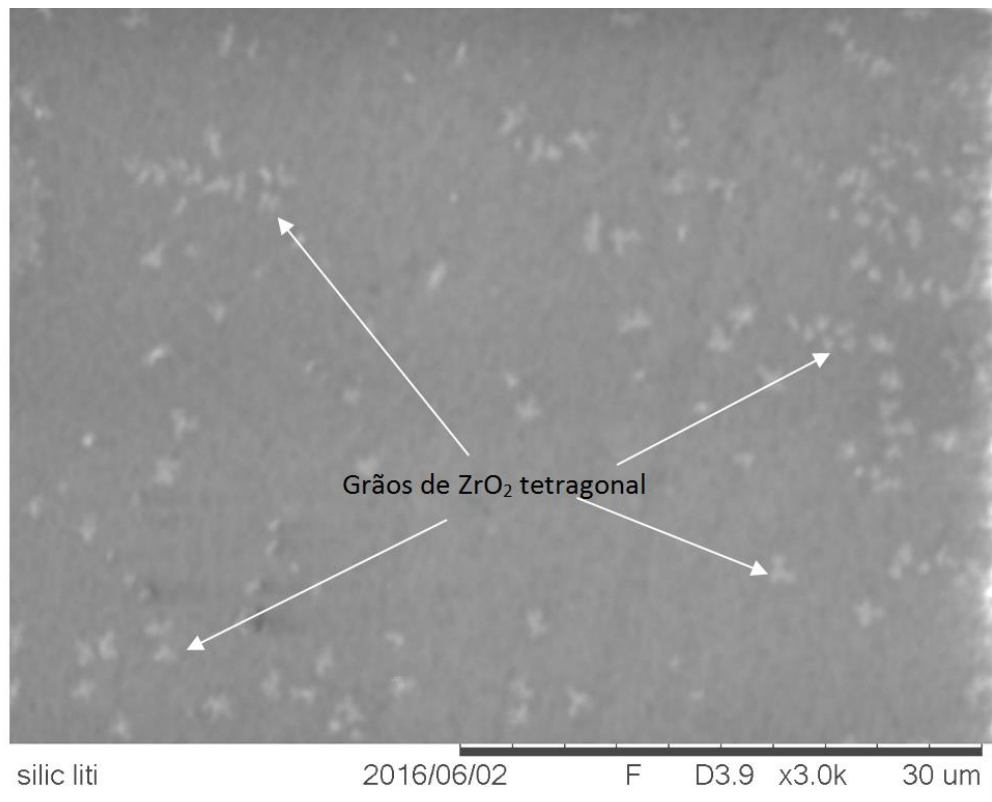


Figura 4: Tenacidade à fratura, obtida pelo método de Anstis, para as diferentes direções.

A figura 5 apresenta micrografias representativas dos compostos  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$  após tratamento térmico.



a)

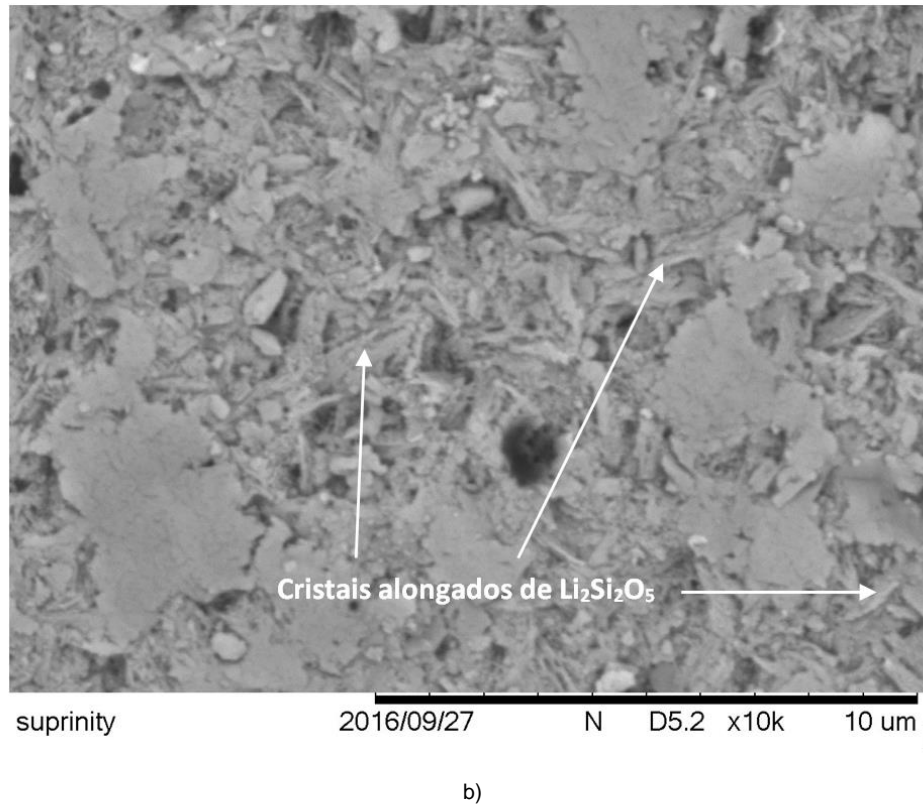


Figura 5: Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), do compósito  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5\text{-ZrO}_2$ : a) sem ataque e b) de corpos de prova atacados com ácido fluorídrico (10% 2-min).

A Figura 5a apresenta uma visão global da estrutura do material com destaque para a distribuição de  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ , fase branca na matriz vitrocerâmica. Este comportamento é observado em diferentes regiões da amostra, indicando boa homogeneidade da zircônia na matriz de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ . Os aspectos microestruturais reportados na Figura 5b, indicam uma matriz de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  com grãos de formato acicular, tamanhos inferiores a  $3\mu\text{m}$ , com razão de aspecto ao redor de 5.

Esta morfologia microestrutural da matriz de dissilicato, composta de grãos de alta razão de aspecto, é importante para conferir ao material, uma maior tenacidade á fratura, devido a ativação de mecanismos de deflexão de trincas, durante sua propagação. Esta parece ser a maior contribuição no incremento da tenacidade deste material. Além disso, a presença de grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal com capacidade de transformação de fase durante o crescimento de trincas, permitem a ativação de mecanismo de tenacificação por transformação de fases (tetragonal-monoclínica), e a tensão térmica residual gerada entre a matriz ( $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ ) e os 10% de  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  causada por diferença de coeficientes de



expansão térmica entre estas, também contribuem com o aumento da tenacidade neste material.

## CONCLUSÕES

Vitrocerâmicas comerciais de composição a base de  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-P}_2\text{O}_5\text{-Al}_2\text{O}_3\text{-CeO}_2$  reforçado com partículas de  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  foram submetidas a tratamento térmico a  $840^\circ\text{C-8min}$ , apresentando como resultado, microestrutura com grãos alongados de  $\text{Li}_2\text{Si}_2\text{O}_5$ , com tamanho médio inferior a  $3\ \mu\text{m}$ , e razão de aspecto próxima a 5. Os grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal, estão bem dispersos na matriz vitrocerâmica, apresentam formato equiaxial, e tamanho médio inferior a  $4\ \mu\text{m}$ . A densidade relativa e as análises microestruturais indicam que não há porosidade no material analisado. Dureza de 600HV e tenacidade a fratura próxima a  $2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  indicam que as propriedades são satisfatórias a aplicações como materiais dentários, e a tenacidade do material, superior a maioria dos vitrocerâmicos, se deve principalmente a ativação dos mecanismos de tenacificação de deflexão de trincas, e em menor escala, aos mecanismos de transformação de fases (tetragonal-monoclínica) do reforço de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal e da tensão térmica residual entre as fases cristalinas decorrentes dos tratamentos térmico ao qual eles foram submetidos.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ e CNPq pelo apoio financeiro dado ao autor Claudinei dos Santos.

## REFERÊNCIAS

- [1] Kenneth J. Anusavice, Chiayi Shen, H. Ralph Rawls, , Phillips' Science of Dental Materials, 12th Edition, 592 p., Elsevier ed.
- [2] Kelly JR, Benetti P. Ceramic materials in dentistry: historical evolution and current practice. Aust Dent J 2011;56(Suppl. 1):84–96.
- [3] Raymond Wai Kim Li, Tak Wah Chow, Jukka Pekka Matinlinna, Review Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art, J Prosthodontic research, 58 (2014) 208-216.

- [4] Monmaturapoj N., Lawita P., Thepsuwan W., Characterisation and Properties of Lithium Disilicate Glass Ceramics in the  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O-K}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3$  System for Dental Applications, *Advances in Materials Science and Engineering*, (2013), 01-11.
- [5] Goharian P. Nemati A., Shabani M., Afshar A., Properties, crystallization mechanism and microstructure of lithium disilicate glass–ceramic, *Journal of Non-Crystalline Solids* 356 (2010) 208–214,
- [6] Holand W., Apel E., van 't Hoen Ch., Rheinberger V., Studies of crystal phase formations in high-strength lithium disilicate glass–ceramics, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 4041–4050
- [7] Vita Suprinity CAD/CAM Restorative. Vita Suprinity Brochure. Available at: <https://www.vita-zahnfabrik.com/en/VITA-SUPRINITY-14036.html>.
- [8] Gražulis S., Daškevič A., Merkys A., Chateigner D., Lutterotti L., Quirós M., Serebryanaya N. R., Moeck P., Downs R. T. & LeBail A. (2012) "Crystallography Open Database (COD): an open-access collection of crystal structures and platform for world-wide collaboration". *Nucleic Acids Research* 40, D420-D427.
- [9] ASTM C373-88, Standard Test Method for Water Absorption, Bulk Density, Apparent Porosity, and Apparent Specific Gravity of Fired Whiteware Products, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [10] ASTM C1327-15, Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics, ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016, [www.astm.org](http://www.astm.org)
- [11] Lawn, B. R., Evans, A. G., Marshall, D. B., Elastic/Plastic Indentation Damage in Ceramics: The Median/Radial Crack System, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 63, no 9-10, p574-581, 1980.
- [12] Anstis G. R., Chantikul P., Lawn B. R. and Marshall D. B.: A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I, Direct Crack Measurements. *Journal of the American Ceramic Society*. 64 (1981) 533 -538.
- [13] Simba B.G.; Santos C.; Ribeiro M. V., Santos F. A., Alves M.F.R.P., Propriedades de vitrocerâmica do sistema  $\text{SiO}_2\text{-Li}_2\text{O}$  na região de transição entre metassilicato de lítio e dissilicato de lítio, no prelo, 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal-RN.
- [14] Shaymaa E. Elsakaa, Amr M. Elnaghy, Mechanical properties of zirconia reinforced lithium silicate glass-ceramic, *Dental materials*, (2016), 908-914.

## **PROPERTIES OF LITHIUM DISSILICATE REINFORCED WITH $ZrO_2$ (3mol% $Y_2O_3$ )**

The new generation of dental ceramics based on lithium disilicate,  $Li_2Si_2O_5$ , allows the production of restorative prosthetic with reduced times compared to alumina and / or zirconia (Y-TZP). A great limitation of their use is related low fracture strength of such glass-ceramics, which reduces their use in unit fixed prosthesis. In this work, lithium disilicate reinforced with 10%  $ZrO_2$  (3-mol%  $Y_2O_3$ ) is characterized by relative density, crystalline phase, hardness, fracture toughness and microstructural aspects. Lithium metasilicate and tetragonal zirconia, prior to heat treatment. After thermal treatment under vacuum at 840°C-8min the lithium metasilicate is converted to lithium disilicate as the  $ZrO_2$  phase remains in the tetragonal structure. This maintenance of the tetragonal phase ensures the material a good fracture toughness, reaching average values near  $2MPam^{1/2}$ , while the average hardness of 600HV. Morphological analysis of the samples indicates that  $ZrO_2$  particles are uniformly dispersed in the matrix composed of high aspect ratio lithium disilicate grains, which contributes to the results presented.. A critical analysis of the performance of toughening mechanisms such as cracks deflection, phase transformation of  $ZrO_2$  (T-M), residual stress between the matrix and the reinforcement are presented, discussed and compared with other ceramic materials used in dentistry restorer.