

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

LUIZ DE ARAUJO BICALHO

**Cerâmicas Dentárias à Base de ZrO_2 Aditivadas com Biovidro:
Processamento, Caracterização Estrutural e Mecânica.**

Lorena – SP

2009

Livros Grátis

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.

LUIZ DE ARAUJO BICALHO

**Cerâmicas Dentárias à Base de ZrO₂ Aditivadas com Biovidro:
Processamento, Caracterização Estrutural e Mecânica.**

Tese apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da
Universidade de São Paulo para obtenção do título de
“Doutor em Engenharia de Materiais”.

Área de Concentração: “Materiais Metálicos, Cerâmicos
e Poliméricos”.

Orientador: Prof. Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza.

Co-Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos.

Lorena – SP

Novembro / 2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Bicalho, Luiz de Araujo

Cerâmicas dentárias à base de ZrO_2 aditivadas com biovidro: processamento, caracterização estrutural e mecânica. / Luiz de Araujo Bicalho; Orientador Miguel Justino Ribeiro Barboza; Co-orientador Claudinei dos Santos. --Lorena, 2009.

313 f.: il.

Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Cerâmicas dentárias 2. Zircônia 3. Biovidro 4. Microestrutura 5. Propriedades mecânicas 6. Fadiga I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

Para:

- M^a Aparecida, Mulher-companheira de todas as horas, que ajuda tornar meu chão mais firme, todo ar mais leve e meu discernimento mais justo;
- Léo, meu filho, que, de dentro de “seu mundo”, nos incentiva sempre a procurar novos caminhos;
- Thaís, minha filha, pela alegria e esperanças constantes, depositadas em nós;
- Meus pais onipresentes, Luiz e Maria de Lourdes (in memoriam), pelo exemplo de dedicação, amor e de trabalho.

AGRADECIMENTOS

Ao Padre Eterno pelo dom da vida e a concessão dos amigos.

Ao Professor Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza, orientador e amigo, a quem desprendemos respeito e admiração, pela seriedade e dedicação dispensadas no desenvolvimento desta tese e, principalmente, pelo diapasão com que nos conduziu.

Em especial ao Professor Dr. Claudinei dos Santos, co-orientador e ex aluno do Curso Técnico em Metalurgia e de Cadeiras dos ciclos Básico e Profissionalizante da Graduação em Engenharia Metalúrgica, que sempre exalou liderança, iniciativa e colaboração; nossa mola mestra neste empreendimento.

Na pessoa do Professor Carlos Antonio Reis Pereira Baptista, a todos os professores e pesquisadores da EEL-DEMAR, com os quais tivemos intenso convívio profissional, pelas suas sugestões e discussões, e, em especial pela fidalguia e presteza com que nos atenderam.

Ao Dr. Carlos Nelson Elias do IME, Eng^o Dr. Francisco Piorino Neto do CTA e ao Dr. Kurt Strecker da UFSJ pelo apoio técnico.

Aos Eng^{os} Antonio Henriques Botelho Melo e Reginaldo Gomes Toledo, da CSN pelo pronto atendimento quando necessitamos dos valiosos serviços do Centro de Pesquisas dessa empresa.

Nas pessoas de Francisco Paiva e Geraldo do Prado, agradecemos a todos os funcionários da EEL-DEMAR, sem distinção de cargo, função ou formação acadêmica, sempre nos atendendo com presteza, simpatia e respeito, participando na execução de tarefas e sugerindo melhorias para o desenvolvimento deste trabalho, pois a colaboração, cooperação e experiência profissional dessas pessoas, foram decisivas para o desenvolvimento desta Tese.

Ao amigo e parceiro Eng^o Alexandre Fernandes Habibe, pelo apoio e incentivo nos momentos difíceis do início desta jornada.

Ao Prof. Dr. Sebastião Ribeiro que, juntamente com os integrantes do grupo de Materiais Cerâmicos, prestaram apoio e quebraram a rigidez do clima durante os trabalhos.

Aos meus amigos Tales Ferreira Vilela, Juliana Kelmy M. de Faria Daguano e Renato Chaves de Souza pela amizade e pelo incentivo nos momentos de dificuldade, bem como os demais colegas de Curso, pelo alegre e crescente companheirismo desta jornada.

A FAPESP, pelo apoio financeiro dado a este trabalho, através do Processo 04/04386-1, e ao incentivo e grande exemplo demonstrado, no apoio ao desenvolvimento científico do País.

Se me dessem a sabedoria com a condição de a guardar só para mim, sem a comunicar a alguém, não a quereria.

(Sêneca)

RESUMO

BICALHO, L. A. **Cerâmicas Dentárias à Base de ZrO₂ Aditivadas com Biovidro: Processamento, Caracterização Estrutural e Mecânica.** 2009. 313 f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Neste trabalho, foi desenvolvida e caracterizada a cerâmica à base de zircônia tetragonal aditivada com biovidro para aplicações em implantes ou próteses. Essa zircônia (Y-TZP) tem conteúdo de 3% em mol de Y₂O₃, com objetivo de estabilizar a fase metaestável tetragonal, a qual possui características de conferir características tenacificantes ao material. O Biovidro utilizado como aditivo de sinterização, e, supressor de interstícios foi de composição (em peso) 52,75% CaOP₂O₅, 30% SiO₂ e 17,25% MgO. Na preparação do Biovidro os pós foram moídos, misturados e peneirados a 63 µm. Misturas contendo pós de Y-TZP e Biovidros foram preparadas nas proporções (em peso) de 0, 3, 5 e 10%. As misturas destes pós foram moídas e homogeneizadas em meio úmido, utilizando moinho planetário e, em seguida, secadas, desaglomeradas e peneiradas a 63 µm. Foram feitos estudos sobre o comportamento dos compactados durante a sinterização, utilizando dilatometria. As misturas foram compactadas por prensagem uniaxial à frio e submetidas à sinterização em 1300°C, a uma taxa de aquecimento de 10°C/min, patamar de 120 min e taxa de resfriamento de 5°C/min. As amostras sinterizadas depois de retificadas, foram cortadas em hastes nas dimensões (mm) 3x4x45, seguindo as especificações ditadas pela norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90) e polidas. Os corpos de prova tiveram analisada a densidade relativa, identificação das fases por difração de raios X, e microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV), determinando-se o tamanho e a morfologia (razão de aspecto) média dos grãos. A dureza e a tenacidade à fratura, desses corpos sinterizados, foram avaliados utilizando método de indentação Vickers. Quanto à resistência mecânica foram aplicados ensaios de flexão estática e de fadiga, utilizando dispositivo de flexão em 4 pontos. Os resultados indicaram que as amostras com maiores teores de biovidro (10%), apresentam baixa densidade relativa, enquanto as amostras com 3 e 5% possuem alta densificação, sendo indicadas para aplicações estruturais. Esses resultados são relacionados ao aumento da quantidade de fase monoclinica das amostras com 10%, o que gera microtrincamento e, conseqüente aumento da porosidade. Esse efeito interfere diretamente nas propriedades mecânicas, as quais indicam que amostras com 3 e 5% de biovidro possuem dureza próxima a 1150 HV, tenacidade à fratura de 6,1 a 6,3 MPam^{1/2}, e resistência a flexão de 360 a 450 MPa. Esses resultados são superiores aos relatados a zircônia monolítica (sem adição de biovidro) e, ao material aditivado com 10% de biovidro, os quais apresentaram resultados sensivelmente inferiores da ordem de 900 HV, tenacidade máxima de 4 a 5 MPam^{1/2} e resistência a fratura média de 125MPa (Y-TZP) e 300MPa (Y-TZP-10% biovidro). Os resultados dos testes de fadiga indicaram que as amostras sofrem grande espalhamento de valores, os quais são inerentes das características microestruturais do material. Estas se devem principalmente ao espalhamento heterogêneo dos vidros (fase líquida) pela matriz de ZrO₂ durante o processo de sinterização, promovendo regiões com diferentes quantidades de fase intergranular, o que ocasiona formação de campos com diferentes concentrações de tensão, que são, possivelmente, responsáveis pelo aparecimento das trincas e, seu respectivo crescimento subcrítico durante os testes de fadiga. Com a diminuição da tensão aplicada nos testes de fadiga, foi encontrado que o limite de resistência a fadiga destes materiais está na ordem de 220 MPa, para ambas as composições com 3 e 5% de Biovidro.

Palavras-Chave: Cerâmicas Dentárias. Zircônia. Biovidro. Microestrutura. Propriedades Mecânicas. Fadiga.

ABSTRACT

BICALHO, L. A. **Dental ceramics to the base of ZrO₂ enriched with bioglass: Processing, Structural and Mechanics Characterization.** 2009. 313 f. Thesis (Doctoral in Materials Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo. Brazil.

In this work, was developed and characterized a ceramic-based tetragonal zirconia enriched with bioglass to implant applications or prostheses. This 3% in mol of Y₂O₃ zirconia (Y-TZP) has the objective of stabilizing the metastable tetragonal phase, which characteristics confer toughness features to the material. The bioglass utilized as sintering additive, and suppressor of interstices was compound (in weight) of 52.75% CaP₂O₅, 30% SiO₂ and 17.25% MgO. During the bioglass preparation, the powders were finely ground, mixed and sieved to 63 μm. The mix of these finely powders of Y-TZP and bioglass were prepared in weight proportions of 0, 3, 5 and 10%. Besides being finely ground, the mixture was homogenized in humid atmosphere, employing planetary mill and right after dried, dispersed, and passed through a sieve to 63 μm. The dilatometry study about the behavior of the compact during the sintering was done. The mixtures were compacted by cold uniaxial pressing and submitted to sintering at 1300°C, at the heating rate of 10°C/min, leveling to 120 min and the cooling rate of 5°C/min. The sintered samples after the rectification, were cut in rods in dimensions of (mm) 3x4x45, following the specifications under the regulation DIN EM 843-1 (ASM C 1161-90), and polished. The relative density was analyzed using Archimedes' method, crystalline phases were determined using X-Ray diffraction (XRD) and the microstructure through scanning electron microscopy (SEM), determining the size and the morphological aspects and average grain size of the samples. The hardness and fracture toughness of these sintered materials were evaluated using the Vickers' indentation method. The bending strength and fatigue behavior were evaluated using four-point bending testing. The results indicated that the samples with the amounts of bioglass bigger than 10% display low relative density, whereas for samples with 3 and 5% have high densification, end up being indicated to structured applications. These results are related to the raise of monoclinic of the samples with 10%, which generate microcracking and, consequently the porosity increase. This effect interferes directly with the mechanical properties, which indicate that the 3 and 5% bioglass samples have hardness close to 1150 HV, fracture toughness of 6.1 to 6.3 MPam^{1/2}, and bending strength of 360 to 450 MPa. These results are greater than the ones related to monolithic zirconia (without adding the bioglass) and, the additive material with 10% bioglass which shows results sensibly inferior on the levels of 900 HV, maximum toughness of 4 to 5 MPam^{1/2}, bending strength to 125 MPa (Y-TZP) and 300 MPa (Y-TZP-10% bioglass). The results of the fatigue tests indicate that the samples respond with a huge scattered value, which are inherent to the microstructural material characteristics. These should happen are due to the heterogeneous dispersion of glasses (liquid phase) by the arrangement of ZrO₂ during the sintering process, promoting regions with different quantities on the intergranular phase, that make the formation of fields with different stress concentrations that are possibly responsible by the fractures in the material, and the respective subcritical growth of fracture during the tests of fatigue. Applying less tension in the test of fatigue, the limit of fatigue resistance displays an order to 220 MPa, to both compositions with 3 and 5% of bioglass.

Keywords: Dental Ceramics. Zirconia. Bioglass. Microstructure. Mechanical Properties. Fatigue.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	17
1.1	JUSTIFICATIVAS	18
1.2	OBJETIVOS	20
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1	INTRODUÇÃO	21
2.2	CERÂMICAS	21
2.3	PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS	23
2.3.1	Características dos Pós Cerâmicos	23
2.3.2	Compactação dos Pós	24
2.3.2.1	Compactação Uniaxial	25
2.3.2.2	Compactação Isostática	26
2.3.3	Sinterização	27
2.3.3.1	Sinterização via Fase Sólida	27
2.3.3.1.1	Mecanismos de Transporte de Massa no Estado Sólido	30
2.3.3.2	Sinterização via Fase Líquida	31
2.3.3.2.1	Mecanismo de Sinterização via Fase Líquida	33
2.3.3.2.2	Estágios da Sinterização via Fase Líquida	41
2.4	CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA	46
2.4.1	Zircônia – ZrO₂	46
2.4.2	Estrutura Cristalina da Zircônia	47
2.4.3	Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)	49
2.4.4	Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)	50
2.4.5	Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica	56
2.4.5.1	Microtrincamento	56
2.4.5.2	Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica	58
2.4.5.3	Transformação de Fase Induzida por Tensão	60
2.4.6	Compósitos de Matriz Cerâmica	63
2.4.6.1	Análise Teórica	63
2.4.6.2	Avaliação Experimental	66
2.4.7	Utilização de Biovidros como Aditivo em Sinterização de Cerâmicas Estruturais	67
2.4.8	Breve Histórico do Desenvolvimento de Biovidros e Biovidros Cerâmicos	68
2.4.9	Modelo de Comportamento Mecânico	69
2.4.10	Efeitos da Adição de Vidro Sobre a Resistência e a Tenacidade da Cerâmica	72
2.4.11	Alguns Problemas com a Zircônia	73
2.4.11.1	Pura	74
2.4.11.2	Ligada	74

2.5	FADIGA	75
2.5.1	Breve Histórico	75
2.5.2	Conceitos Fundamentais	76
2.5.3	Mecanismos da Fadiga	78
2.5.3.1	Nucleação	78
2.5.3.2	Propagação da Trinca	79
2.5.3.3	Colapso	79
2.5.4	Curva “σ - N”	81
2.5.5	Resistência à Fadiga de Materiais Cerâmicos	83
2.5.6	Ensaio de Flexão/Fadiga a 4 pontos	84
2.5.7	Mecanismos de Crescimento de Trinca-“METAIS x CERÂMICAS”	85
2.5.7.1	Crescimento de Trincas de Fadiga em Metais	85
2.5.7.2	Crescimento de Trincas de Fadiga em Cerâmicas	86
2.5.8	Teoria de Griffith da Fratura Frágil	89
2.5.9	Classificação das Fraturas	91
2.5.10	Tenacidade à Fratura	92
2.5.11	Fatores Influentes na Tenacidade à Fratura	93
2.5.12	Fatores Influentes na Habilidade do Material em Resistir ao Crescimento da Falha	93
2.5.13	Rugosidade Superficial	94
2.5.14	Determinação Experimental da Tenacidade à Fratura	95
2.5.14.1	Em Ensaio de Flexão	95
2.5.14.2	Em Ensaio de Dureza	95
2.5.15	Aspectos Estatísticos da Resistência Mecânica dos Materiais Cerâmicos	100
2.5.16	Estatística de Weibull	100
2.5.17	Fadiga em Cerâmicas	101
2.5.18	Evolução Significativa das Pesquisas em Cerâmicas	104
2.5.18.1	Interferência no Avanço da Trinca	104
2.5.18.2	Trincamento em Temperaturas Elevadas	105
2.5.18.3	Normalização de Tensão de Tempo Efetivo de Atuação da Carga	105
2.5.18.4	Análise Estatística de Fadiga em Cerâmicas Submetidas a Carregamento Cíclico	108
2.5.18.5	Previsão de Tempo de Vida sob Fadiga	108
2.5.18.6	Relação entre os Comportamentos de Fadiga Estática e Cíclica	109
2.5.19	Resumo das Principais Publicações Relativas à Fadiga de Cerâmicas Diretamente Relacionadas com este Trabalho	110
2.6	BIOMATERIAL	152
2.6.1	Classificação dos Biomateriais quanto a Resposta Biológica	154
2.6.1.1	Materiais Bioinertes	155
2.6.1.2	Materiais Biorreativos	156
2.6.1.3	Materiais Bioativos	156

3	PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	157
3.1	MATERIAIS	158
3.2	MÉTODOS EXPERIMENTAIS	159
3.2.1	Preparação do Biovidro	159
3.2.2	Preparação das Misturas de Pós	160
3.2.3	Preparação das Amostras	162
3.2.3.1	Compactação	162
3.2.3.2	Análise Preliminar por Dilatometria Durante a Sinterização	162
3.2.3.3	Estudo da Sinterabilidade	163
3.2.3.4	Sinterização	163
3.2.3.5	Preparação dos Corpos de Provas para Ensaios de Flexão e Fadiga	164
3.2.3.6	Avaliação da Rugosidade	166
3.2.4	Caracterizações	168
3.2.4.1	Caracterização dos Pós	168
3.2.4.2	Caracterização das Amostras Sinterizadas	170
3.3	PROPRIEDADES MECÂNICAS	173
3.3.1	Dureza Vickers (HV)	173
3.3.2	Determinação da Tenacidade à Fratura (K_{IC})	175
3.3.3	Resistência à Flexão/Fadiga – 4 pontos	176
3.4	ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE FLEXÃO/FADIGA	180
3.5	CARACTERIZAÇÃO APÓS ENSAIOS DE FLEXÃO E DE FADIGA	181
3.6	AVALIAÇÃO BIOLÓGICA	181
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	183
4.1	CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS	183
4.1.1	Caracterização Microestrutural	183
4.1.2	Caracterização das fases presentes	185
4.2	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS	188
4.2.1	Compactação (Densidade a verde) e Sinterabilidade	188
4.2.2	Caracterização Cristalográfica	189
4.2.3	Dilatometria	191
4.2.3.1	Primeira Parte	194
4.2.3.2	Segunda Parte	194
4.2.3.3	Terceira Parte	196
4.3	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS	199
4.3.1	Caracterização Cristalográfica	199
4.3.2	Densidade Relativa	204
4.3.3	Variação Dimensional com a Sinterização	206
4.3.4	Avaliação de Micrografias MEV	207
4.3.5	Tamanho Crítico de Falha X Rugosidade Superficial	208
4.3.5.1	Rugosidade nas Superfícies Polidas	209

4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS	211
4.4.1	Dureza e Tenacidade à Fratura	211
4.4.2	Resistência à Flexão	213
4.4.3	Porosidade na Superfície Fraturada	214
4.4.4	Tensões Residuais	216
4.5	FADIGA CÍCLICA DO COMPÓSITO ‘ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro’	219
4.5.1	Resultados dos ensaios (No de Ciclos X Tensão aplicada)	219
4.5.2	Discussão dos Resultados de Ensaios de Fadiga	223
4.5.3	Análise de Weibull	229
4.5.3.1	Análise da Composição ‘97-3’	231
4.5.3.2	Análise da Composição ‘95-5’	235
4.5.3.3	Comparação entre as Composições ‘97-3’ e ‘95-5’	240
4.5.3.4	Causas Prováveis das Dispersões de Vida em fadiga	241
4.5.3.5	Busca da Atenuação da Dispersão dos Resultados de Vida sob Fadiga	242
4.5.4	Análise Microestrutural	243
4.5.4.1	Análise nas Superfícies Fraturadas em Baixo Ciclo	243
4.5.4.2	Análise nas Superfícies Fraturadas em Médio Ciclo	247
4.5.4.3	Análise nas Superfícies Fraturadas em Alto Ciclo	250
4.5.4.4	Análise nas Superfícies em Ensaios após Vida Infinita sob Fadiga	253
4.5.4.4.1	Análise nas Superfícies Fraturadas em Testes Após Vida Infinita sob Fadiga	256
4.5.5	Crescimento Subcrítico da Trinca	260
4.5.5.1	Resultados e discussão da (3Y-TZP)-Biovidro (97-3)	260
4.5.5.2	Resultados e discussão da (3Y-TZP)-Biovidro (95-5)	272
4.5.5.3	Comparação entre os Resultados de (3Y-TZP)-Biovidro (97-3) e (95-5)	285
4.6	TESTES BIOLÓGICOS PRELIMINARES	286
5	CONCLUSÕES	287
	PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS	289
	PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA RELACIONADA A NESTE TRABALHO	290
	REFERÊNCIAS	293
APÊNDICE A	BALANÇO DE MASSA PARA OBTENÇÃO DAS % EM PESO DE CADA REAGENTE DO BIOVIDRO	306
APÊNDICE B	DETALHES DOS TESTES DE CITOTOXICIDADE	308

1 INTRODUÇÃO

Toda atividade do ser humano visa sua felicidade. Entre estes objetivos, figuram a ausência de dores e o bem-estar físico. A evolução tecnológica vem conduzindo a um evidente aumento da expectativa de vida, daí a necessidade de recursos técnicos que viabilizem uma melhor qualidade de vida; as correções dentárias e ósseas correspondem de maneira eficiente a esta nova perspectiva.

O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos recursos, que visam o bem estar dos seres vivos, tem sido motivado por demanda de materiais que executem novas funções, ou, desempenhem de forma mais adequada, as funções até então usadas. Outra força motriz de tal desenvolvimento foca-se na economia e na proteção ambiental. A busca e a reciclagem de matérias primas sofrem com elevação de custos e/ou com os passivos ambientais; a reutilização destes materiais é assunto descartado.

O desenvolvimento de cerâmicas avançadas teve um grande impulso no início na década de 70, e tem alcançado resultados promissores nos últimos anos. Uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais em diversas aplicações, que até então não eram consideradas, vêm sendo estudadas. O uso de materiais cerâmicos, visando substituir os até então utilizados, tem como objetivos a redução de custos e o aumento das propriedades mecânicas, promovendo uma maior vida útil das aplicações, com garantia de qualidade.

Esses novos materiais apresentam vantagens em relação aos usados tradicionalmente, devido ao ótimo desempenho das suas propriedades funcionais, principalmente estética, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de utilização de cerâmica dental, em sistemas de próteses, vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética. Para este fim, devem ser utilizadas cerâmicas com maiores tenacidade e resistência à fratura, reduzindo sua fragilidade e aumentando a confiabilidade.

A implantodontia é a especialidade da odontologia que visa à reposição de elementos dentários perdidos ou removidos. Nesse contexto, a estética tem grande importância, tendo em vista que os materiais protéticos metálicos comprometem a estética em algumas situações. Com base nisso, alguns sistemas de implantes utilizam componentes protéticos cerâmicos, porém, estes componentes apresentam limitações mecânicas, devido à fragilidade das cerâmicas.

Ao considerar a utilização de cerâmicas em materiais estruturais como materiais para

próteses e em componentes de implantes, pode-se assinalar, como aceitáveis, para atendimento às solicitações provenientes do trabalho de mastigação, uma resistência à fratura por flexão da ordem de 250MPa e tenacidade à fratura, K_{IC} , da ordem de $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. Entende-se que resultados de caracterizações superiores a estes indicadores representam garantia de confiabilidade (ANUSAVICE, 2005).

1.1 JUSTIFICATIVAS

Novos materiais estudados visam substituir os usados atualmente, com o objetivo de reduzir os custos e proporcionar propriedades mecânicas superiores, promovendo um aumento na vida útil de peças em serviço. Nesse contexto se insere a zircônia, um material de grande interesse para solução de problemas associados à resistência mecânica dos componentes para aplicações dentárias.

A zircônia (ZrO_2) 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 popular à alumina como cerâmica estrutural, uma vez que é também inerte em meio fisiológico, apresenta maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade (NONO, 1990). Além de suas propriedades mecânicas, a zircônia se torna esteticamente bastante interessante, quando polida.

A zircônia tetragonal policristalina é muito utilizada também como agente tenacificador de outras cerâmicas, pois esse material possui uma transformação de fase induzida por tensão; a mudança da fase tetragonal metaestável para fase monoclinica, é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%), conforme bibliografias especializadas. A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Biovidros são materiais bioativos, os quais se baseiam na seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN; DUCHEYNE; AWERBUCH, 1992).

A utilização de Biovidros como aditivos de sinterização foi estudada por Amaral (2002) em Si_3N_4 e por Huang (2003) em ZrO_2 . Essa prática reduziu a temperatura final de

sinterização, sem afetar significativamente as propriedades desses materiais para aplicações dentárias.

No presente trabalho foi utilizado, como aditivo de sinterização, um biovidro do sistema $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-MgO}$, para aplicação como biomaterial. A utilização desse aditivo reduziu a temperatura final de sinterização, diminuindo o custo de fabricação do produto, além de manter a biocompatibilidade do produto obtido. Os biovidros, por possuírem coeficiente de expansão térmica próximo aos dos materiais usados em recobrimentos estéticos nos implantes dentários, melhoram a adesão entre componentes de implantes à base de ZrO_2 e a coroa (prótese) dentária.

É esperado que o biovidro aditivado ocupe os interstícios intergranulares e os vazios da zircônia e, deste modo, minimize a porosidade interna, elevando a resistência mecânica e a tenacidade à fratura em materiais sinterizados em baixas temperaturas, uma vez que interstícios e vazios representam a possibilidade de surgimento de microtrincas.

A melhoria da resistência mecânica (capacidade de tenacificação e boa resistência à fratura) e ganhos na confiabilidade desses materiais (a partir do controle rigoroso das etapas de processamento) fazem desse compósito cerâmico substituto natural em componentes protéticos restauradores, com vantagens de possuírem baixo custo, excelente estética, adaptabilidade e resistência mecânica.

A oferta de informações, acerca de estudos de comportamento sob fadiga, de ZrO_2 sinterizada por fase líquida, é escassa. Tratando-se da importância da fadiga em materiais aplicados em próteses e/ou implantes, o presente trabalho procura oferecer tais informações. Indiscutivelmente o comportamento sob fadiga deveria ser uma das principais preocupações na utilização dos materiais para tais aplicações, pois as aplicações dentárias são caracterizadas por fadiga mecânica.

Apesar das vantagens descritas, e, além de existir um campo mercadológico em plena expansão no ramo de próteses dentárias à base de materiais cerâmicos, no Brasil existem poucos estudos relacionados ao comportamento em fadiga cíclica de cerâmicas de aplicação como biomaterial, bem como os estudos sobre desenvolvimento e caracterização de compósitos cerâmicos à base de zircônia (ZrO_2), sinterizada na presença de fase líquida.

1.2 OBJETIVOS

O objetivo central desse trabalho é avaliar os aspectos microestruturais e as propriedades físicas e mecânicas da cerâmica Y-TZP, $ZrO_2(Y_2O_3)$, sinterizada, tendo biovidro do sistema $3CaO-P_2O_5-SiO_2-MgO$, como aditivo para sinterização via fase líquida. Destacam-se os seguintes itens, pertinentes ao estudo proposto:

- Estudar a influência da quantidade de aditivos, na sinterabilidade, na densificação, na microestrutura e nas propriedades mecânicas de dureza e tenacidade à fratura.
- Verificar a influência do teor de Biovidro no comportamento mecânico em temperatura ambiente (resistência à flexão e à fadiga) de cerâmicas $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro.
- Estudar o comportamento sob fadiga em diferentes tensões de carregamento visando aproximar as condições dos testes às situações reais do materiais em sua aplicação como prótese.
- Analisar por microscopia, os aspectos morfológicos da superfície de fratura e origem das trincas de fadiga e as microestruturas típicas.
- Utilizar a estatística de Weibull para avaliar a confiabilidade dos resultados obtidos pelos ensaios de flexão e fadiga.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 INTRODUÇÃO

Pesquisas de novos materiais, em especial as cerâmicas, são potencialmente atrativas na medida em que o mercado e a ciência procuram contornar: escassez de matérias primas tradicionais, problemas relativos a desempenho nos campos de alta tecnologia e a preservação ambiental.

A atratividade dos cerâmicos é motivada pela abundância com que seus constituintes se apresentam na crosta terrestre e também, pelas suas características principais, entre elas boa resistência específica, elevada rigidez, alta resistência à abrasão e à lixiviação, além de excelentes propriedades em temperaturas elevadas. Estas características credenciam estes materiais às aplicações que exijam alto desempenho em condições adversas.

Em contrapartida, algumas características tornam-se obstáculos à pronta utilização destes materiais, entre elas: 1^o) sua peculiar fragilidade; 2^o) a grande dispersão de valores obtida em diversas modalidades de ensaios para caracterização mecânica e 3^o) a suscetibilidade à fadiga. Estes entre outros aspectos fazem com que haja limitações na adoção da cerâmica em diferentes áreas da engenharia (PIORINO, 1990).

2.2 CERÂMICAS

Cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente por processamento em temperaturas elevadas, partindo de matérias primas na forma de pós.

Cerâmicas estruturais são materiais que podem ser utilizados na forma de produtos monolíticos (um único material) e compósitos, com adição de fibras, de whiskers (ou ambos) ou de outros materiais dispersos. Estas cerâmicas são empregadas como componentes sujeitos à abrasão, ataques químico e térmico e, correspondem plenamente a toda a sorte de solicitações mecânicas. Aparecem numa gama extensa de aplicações, tais como: ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários, biocerâmicas para implantes ósseos e dentários, dentre outras aplicações. A Tabela 2.1, a seguir, mostra algumas das principais aplicações de cerâmicas.

Tabela 2.1 – Aplicações Correntes de Cerâmicas Estruturais (SCHWARTZ, 1992).

ÁREAS	APLICAÇÕES
Produção e Conversão de Energia	Válvulas para gases de alta temperatura, revestimentos das câmaras de reatores à fusão.
Processos Metalúrgicos	Encapsulamento de termopares, moldes para fundição.
Processos Térmicos	Componentes para turbinas a gás, motores diesel e à gasolina.
Produção Industrial	Ferramentas de corte, trocadores de calor, acessórios para soldagem e brasagem.
Pesquisas Militares	Proteção de antenas de radar, blindagem, revestimentos de armas de fogo.
Seres Vivos	Implantes ósseos e dentários

Devido às características das ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos (iônicas e covalentes) é esperado que os mesmos respondam de forma mais adequada a certos requisitos, entre eles a estabilidade dimensional, quando comparados com os materiais metálicos e poliméricos. As ligações químicas proporcionam às cerâmicas dureza e resistência mecânica elevadas. Por outro lado, esses tipos de ligações químicas tornam as cerâmicas muito frágeis, facilitando o aparecimento de pequenos defeitos, tais como poros ou inclusões, em vista disso esses materiais podem apresentar falhas catastróficas, constituindo um fator limitante para o seu uso em aplicações estruturais que exijam alta confiabilidade.

Porém, com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços no domínio das técnicas de processamento de pós, tem sido possível desenvolver melhorias substanciais nas propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos. Com isso espera-se, como resultado principal, a diminuição da fragilidade com a redução da quantidade e do tamanho de defeitos, em consequência tem-se o aumento da tenacidade à fratura pela melhoria efetiva do controle microestrutural, e, pela presença de fases adequada às características desejadas (SANTOS, 2001).

Devido à dificuldade em sinterizar, e, conseqüentemente, obter-se alta densidade relativa nesses materiais cerâmicos (minimizar porosidade interna), a busca de tais melhorias vem conduzindo, nos últimos 30 anos, a otimização de aditivos de sinterização, adequação de

taxas e patamares térmicos, rotas não convencionais de preparação de pós, processos especiais de compactação, aplicação de pressões externas de sinterizações e, principalmente, associação de todas estas técnicas, sempre com objetivos de minimizar a densidade de poros (densidade relativa próxima da teórica) (ANUSAVICE, 2005).

2.3 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Nesse segmento bibliográfico é apresentado um resumo sobre obtenção de cerâmicas à base de Zircônia, e as principais etapas de processamento dos materiais cerâmicos visando sua conformação, densificação e consequentes melhorias nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

2.3.1 Características dos Pós Cerâmicos

A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de um sistema de partículas. Um sistema de partículas, de uma forma geral, apresenta-se com um aspecto de aglomerado, o qual é formado de partículas fracamente ligadas entre si. Partícula por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas entre si. Dentre as características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de corpos compactados é importante a alta pureza com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a energia associada ao sistema, e, menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir estreita distribuição de tamanho de partículas para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e devendo-se também evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor gerando falhas internas após a sinterização. Para promover a fragmentação de possíveis aglomerados, utiliza-se a moagem dos pós. Este processo visa ainda reduzir o tamanho médio das partículas, modificar a forma e a distribuição do tamanho das partículas (GERMAN, 1994; THÜMMLER et al., 1993).

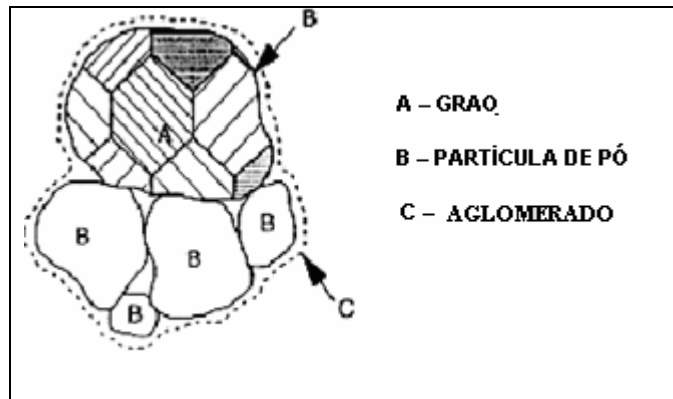


Figura 2.1 - Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas (THÜMMLER et al., 1993).

2.3.2 Compactação dos Pós

Esta etapa do processamento de cerâmicas objetiva a aproximação máxima possível das partículas, a fim de se reduzir a porosidade residual, quando se efetuar a sinterização. Segundo Hübner (apud PIORINO, 1990), se a compactação for realizada sob baixa pressão, não será atingida boa densidade final após a sinterização, ao mesmo tempo em que pressões excessivas levam a ocasionar defeitos como delaminações superficiais ou trincas no compactado. Por isto a compactação é uma etapa importante no processo de obtenção de uma peça cerâmica.

Este material compactado é chamado de corpo à verde, e a sua resistência mecânica é originada pela interação mecânica entre as irregularidades das superfícies das partículas. A resistência mecânica à verde de um compacto pode aumentar pela elevação da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de interação mecânica e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação (KINGERY et al., 1976; THÜMMLER et al., 1993).

Um parâmetro muito importante avaliado na etapa de compactação, e que tem influências críticas durante a sinterização, é a massa específica à verde do compacto. Corpos com alta densidade relativa à verde são requeridos para facilitar a compactação durante a sinterização, e a densidade à verde obtida está diretamente ligada ao tipo de técnica empregada na compactação do corpo cerâmico (THÜMMLER et al., 1993).

Alguns parâmetros devem ser estudados para que resultados satisfatórios de compactação sejam alcançados, entre eles: 1^o) a velocidade de prensagem não pode ser muito rápida, pois as bolhas de ar podem ficar aprisionadas. Sendo assim, pode-se ter uma redução

na densidade do corpo à verde; 2º) a velocidade de descarregamento também deve ser verificada, pois, influencia no tamanho e distribuição dos poros; 3º) a pressão exercida na prensagem também deve ser estudada, pois a aplicação de baixas pressões de compactação resulta em corpos que não atingem a densidade final pretendida. Em contrapartida, pressões em excesso promovem a formação de defeitos nos compactados devido a não homogeneidade na distribuição de tensões, tais como regiões mais densas e outras menos densas (GERMAN, 1996; MESING e al., 1982)

A forma de aplicação de carga sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem. As opções usuais são os métodos uniaxial e isostático.

2.3.2.1 Compactação Uniaxial

É a mais comum e econômica dentre as técnicas de prensagem utilizadas na fabricação de peças cerâmicas, onde se exige produtividade e pequenas tolerâncias dimensionais.

Consiste na conformação de um pó em um molde, normalmente metálico, pela aplicação de uma carga compressiva através de pistão, ou por dupla ação dos pistões.

Alguns requisitos básicos são necessários para se evitar problemas durante a sinterização, entre os principais destacam-se:

- 1º) distribuição homogênea do pó ao preencher o molde;
- 2º) aplicação adequada da pressão e
- 3º) remoção do compactado sem danificar a peça.

A prensagem uniaxial possui as vantagens de um controle dimensional mais eficiente já que as paredes da matriz são fixas. Para resultados mais satisfatórios de massa específica à verde, pode-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.

2.3.2.2 Compactação Isostática:

Consiste na aplicação do princípio de Pascal, com o corpo a ser comprimido imerso num fluido submetido à pressão. É necessário que o pó seja confinado em um molde flexível, com superfície externa já definida. A vantagem dessa técnica é a de permitir a compactação de peças com geometria complexa e maior razão de aspecto (relação “comprimento/largura”). Outra vantagem é a uniformidade de distribuição de pressão, que, evidentemente, minimiza a possibilidade de trincamento no compactado, além de evitar a formação de gradientes de densidade nos corpos cerâmicos. A Figura 2.2 apresenta um esquema dos tipos de prensagem descritos.

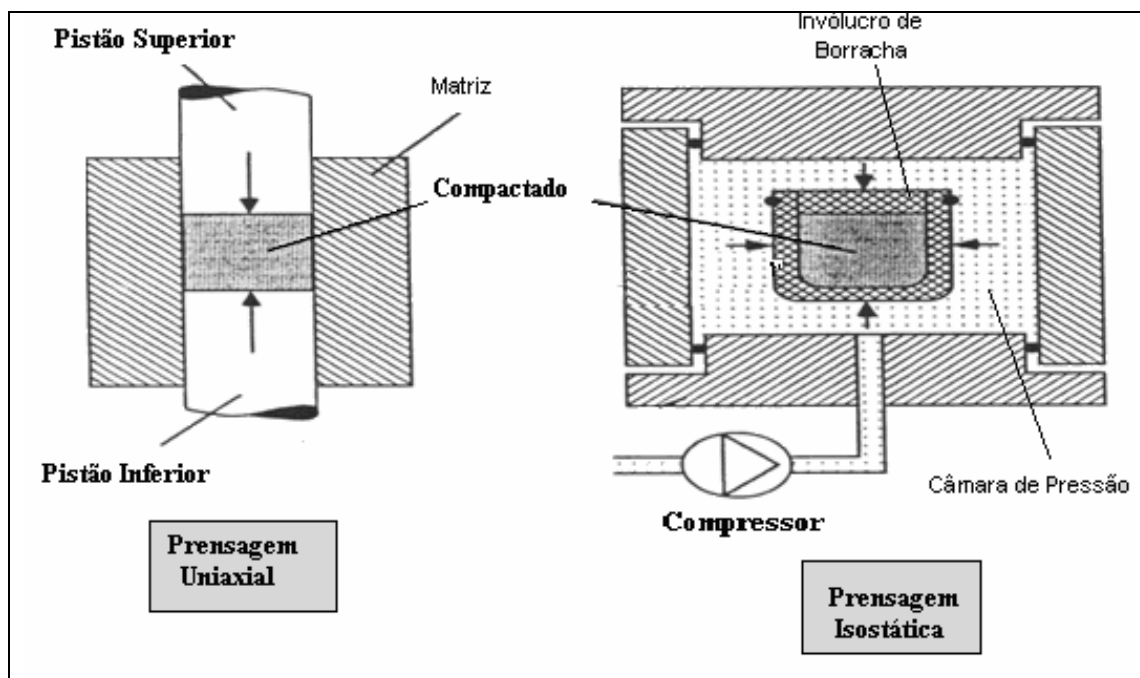


Figura 2.2 - Prensagem Uniaxial com dupla ação de pistões, na esquerda e Prensagem Isostática, na direita (THÜMMLER et al., 1993).

Um dos grandes problemas encontrados durante a prensagem é a variação de densificação no corpo conformado e ainda não sinterizado. Este gradiente de densidade gera sérios problemas durante a sinterização que culminam na formação de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras com maior presença de poros (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A técnica de prensagem isostática produz melhores

resultados de massa específica à verde que a prensagem uniaxial, obtendo assim corpos com maiores massas específicas à verde e com menores gradientes de densidade, o que vai refletir na qualidade do produto sinterizado (THÜMMLER et al., 1993).

2.3.3 Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo térmico cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas quando ativadas termicamente. A sinterização ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico, usualmente acima de 50% da temperatura de fusão (medida em escala absoluta), através do transporte difusional de massa e calor, dito sinterização via fase sólida (SFS). Ocorre ainda através da formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base, neste caso o processo é conhecido como sinterização por fase líquida (SFL) (KINGERY et al., 1976; GERMAN, 1996).

De acordo com as propriedades requeridas, é importante o controle do grau de porosidade dos materiais cerâmicos, pois para certas propriedades como, condutividade térmica, translucidez e alta resistência mecânica, uma baixa porosidade é requerida; ao passo que, em propriedades como permeabilidade, materiais com alta porosidade são exigidos. Assim, a escolha do processo de sinterização também se deve ao grau de porosidade pretendido nos corpos sinterizados. A Figura 2.4 mostra esquematicamente a mudança de porosidade, durante o processo de sinterização.

2.3.3.1 Sinterização via Fase Sólida

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme ilustrado na Figura 2.3. O mesmo efeito pode ser extrapolado para o caso de contato entre mais de duas partículas, conforme ilustra a Figura 2.4.

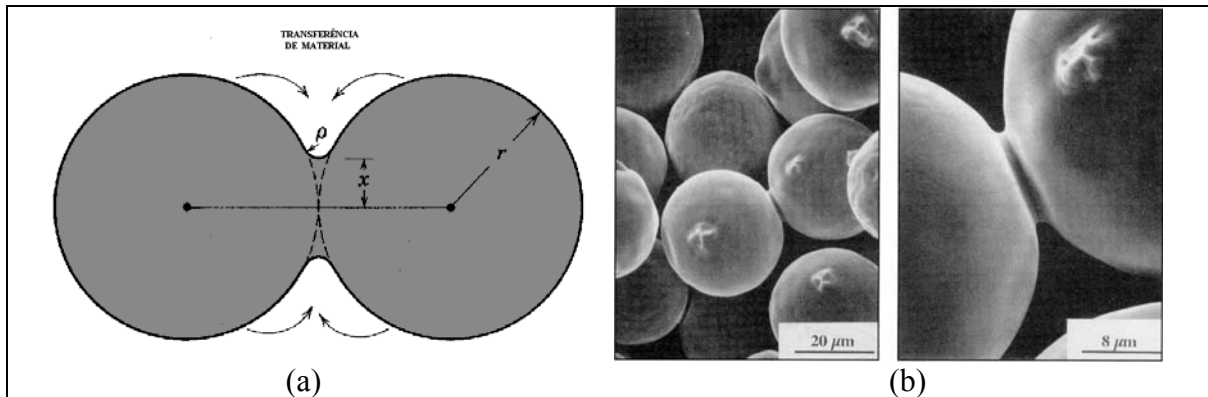


Figura 2.3 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida:
 a) estágio inicial – mecanismo de transporte de massa na evaporação condensação; b) estágio final – formação de pescoço entre as esferas. (Níquel sinterizado a 1030°C , por 30 minutos) (REED, 1995).

Tradicionalmente o processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios (KINGERY, 1976; RAHAMAN, 1995; REED, 1995; 1995, GERMAN, 1996):

a) **estágio inicial**: Este estágio é caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e crescimento de “pescoços”, até o ponto onde eles comecem a interferir entre si. Como consequência, há diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas.

b) **estágio intermediário**: Este estágio é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados. Há o alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. A porosidade aberta praticamente desaparece.

c) **estágio final**: É caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.

A Figura 2.4 mostra, esquematicamente, a variação da porosidade de quatro (04) partículas esféricas, durante o processo de sinterização no estado sólido, em cada um dos três estágios.

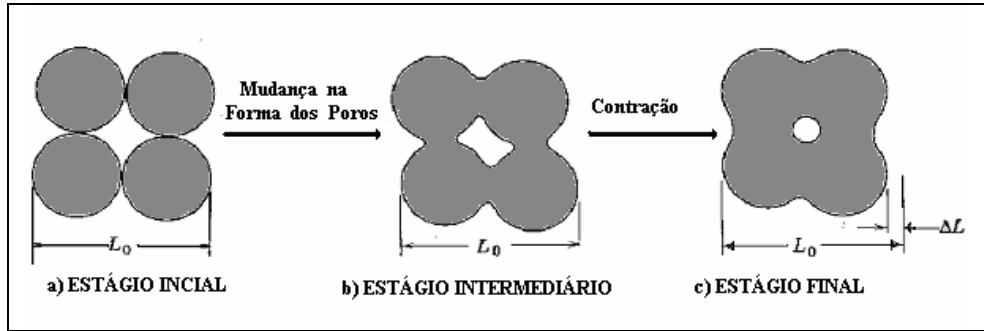


Figura 2.4 - Variação da porosidade e conseqüente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido (REED, 1995).

A Figura 2.5 mostra os estágios de sinterização, por fase sólida, os quais estão resumidamente descritos.

ESTÁGIO	DESCRIÇÃO	
0 : Contato		Contato interpartículas
		Aderência entre as partículas Formação dos Pescoços
1 - Crescimento do Pescoço		Pescoços crescem Porosidade aberta diminui
2 - Intermediário		Pescoços se tornam grandes Esferoidização dos poros Desaparecimento da porosidade aberta
3 - Final		Migração do contorno de grão Isolação do poro esférico

Figura 2.5 - Estágios da sinterização por fase sólida (KINGERY et al., 1976).

2.3.3.1.1 Mecanismos de transporte de massa no estado sólido

Durante o processo de sinterização por fase sólida, prevalece o transporte de massa, que tem por consequência a diminuição da área superficial e a redução da energia do sistema.

Os caminhos de transportes de massa responsáveis pela sinterização devem incluir fenômenos como difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos, evaporação/condensação ou qualquer combinação das mesmas. Em todos os casos, a força termodinâmica é a responsável pela redução da energia superficial, pois ela é induzida, pelo excesso de energia superficial, a transportar material durante a sinterização. Na consideração dos mecanismos de transporte durante a sinterização devem-se incluir, além dos caminhos, a fonte e o sumidouro de massa.

Na Figura 2.6 são apresentados, basicamente, seis possíveis mecanismos para transporte de massa, durante a sinterização em fase sólida, detalhados na Tabela 2.2. Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço. No mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na interseção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Isto somente será possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão através do contorno de grão dá-se em dois estágios consecutivos: difusão de material através do contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

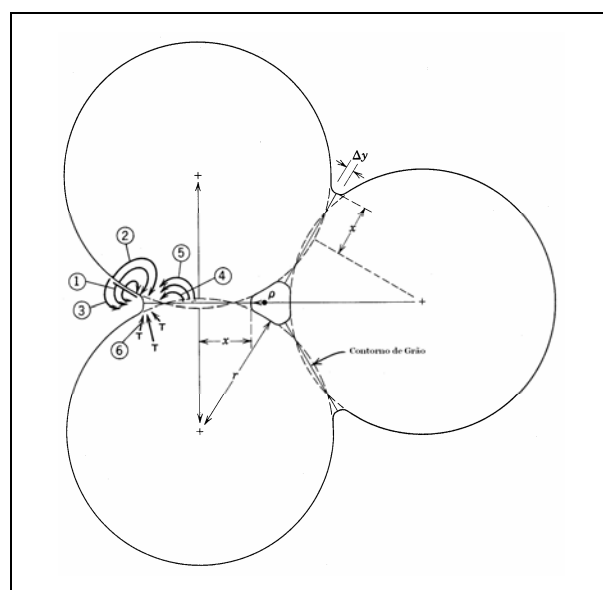


Figura 2.6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida (KINGERY et al, 1976).

Onde:

r = raio inicial da partícula

ρ = raio de curvatura do pescoço

x = altura do pescoço

Δy = parâmetro de aproximação dos centros

τ = discordâncias

Tabela 2.2 – Mecanismos de Transporte de Material Durante o Crescimento do Pescoço, na Sinterização via Fase Sólida.

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume (na rede cristalina)	Superfície	Pescoço
3	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno do grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço

2.3.3.2 Sinterização via Fase Líquida

Na sinterização de materiais cerâmicos com ligações químicas de caráter predominantemente covalente, a mobilidade e o coeficiente de autodifusão das espécies que se difundem através do sólido são extremamente baixos, quando comparados com os sólidos iônicos, tornando, na prática, extremamente difícil a sinterização dos mesmos pelos mecanismos de difusão no estado sólido. Faz-se, portanto, necessária a adição de outras substâncias para ativar o processo de densificação, via formação de fase líquida (GERMAN, 1996; KINGERY et al, 1976; RAHAMAN, 1995).

A sinterização via fase líquida se traduz em um processo no qual há a necessidade de que um dos componentes da mistura de pós tenha ponto de fusão inferior ao componente base da mistura, fazendo com que ele se funda, formando uma fase líquida que molha completamente a fase sólida, provocando um aumento na velocidade de sinterização. Em misturas de pós, que envolvem a formação de duas fases, é possível formar uma fase líquida de baixo ponto de fusão, sendo um meio eficiente de transporte de massa para os átomos do

constituente principal, em virtude do maior coeficiente de difusão que existe nos materiais líquidos, dessa forma a densificação é favorecida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GERMAN, 1976).

Em misturas de pós envolvendo a formação de duas fases, é possível formar uma fase líquida de um dos constituintes, que se torna um meio eficiente de ativação dos mecanismos de sinterização, devido ao maior coeficiente de difusão que existe nos materiais líquidos, favorecendo assim, a densificação (WOOD; ZHAO; CHENG, 1999; KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

A sinterização via fase líquida possui uma série de vantagens em relação à sinterização por fase sólida. Dentre elas pode-se citar:

- uma maior velocidade de sinterização (devido ao alto coeficiente de difusão no estado líquido em relação ao estado sólido);
- um rápido rearranjo (a presença de líquido entre as partículas sólidas diminui a força de atrito entre as partículas);
- há um melhor empacotamento microestrutural e um controle maior do tamanho dos grãos.

Por outro lado, a presença de uma fase líquida diminui a resistência mecânica do corpo cerâmico quando em trabalhos nas altas temperaturas, pelo amolecimento desta fase intergranular formada.

Este tipo de sinterização é regido principalmente pelo mecanismo de ‘solução-reprecipitação’ dos sólidos, gerando crescimento dos grãos, redução dos poros e consequente aumento da densidade relativa. A densidade relativa é a relação entre a massa específica do material sinterizado e a massa específica teórica (considerada para um material 100 % denso, ou seja, sem presença de poros) (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

Para obtenção de uma sinterização rápida, eficiente e com altos valores de densidade relativa, são necessários que alguns fatores importantes sejam considerados: o molhamento da fase sólida pelo líquido formado (avaliado pelo ângulo de contato), uma quantidade apreciável de fase líquida, viscosidade do líquido formado, solubilidade e difusividade do sólido no líquido, ângulo diedral, temperatura e tempo de sinterização e atmosfera de sinterização.

2.3.3.2.1 Mecanismo de Sinterização via Fase Líquida

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial, que decresce com o decorrer do processo pela eliminação das interfaces sólido/vapor (com o surgimento da interface sólido/sólido, ocorre a substituição dos poros por contornos de grãos), bem como, pelo aumento do tamanho dos grãos (GERMAN, 1996). O transporte de massa se dá por meio dos seguintes caminhos:

- a) difusão no estado sólido via rede cristalina, e contorno de grão;
- b) formação de fase líquida, com fração volumétrica considerável de líquido, tendo como requisitos básicos, o molhamento do sólido pelo líquido e a solubilidade do sólido no líquido;
- c) formação de líquido viscoso, mecanismo predominante nos vidros e nas cerâmicas com alto percentual de fase vítrea.

O contato direto entre as fases sólida e líquida acarreta as atividades físicas de (i) molhamento, (ii) capilaridade e (iii) solubilidade.

(i) Molhamento e Ângulo Diedral

O estudo do balanço de energias interfaciais do sistema sólido-líquido-gasoso (atmosfera) é responsável pelo fenômeno de molhamento do sólido pelo líquido. A relação entre superfície e a energia interfacial determina o molhamento de um líquido em uma superfície sólida (Figura 2.7). Ao considerar-se a configuração estável de um líquido em uma superfície sólida, se a energia interfacial sólido-líquido γ_{SL} é alta, o líquido tende a forma esférica (Figura 2.7-a). Em contraste, se a energia interfacial sólido-vapor γ_{SV} é alta, o líquido tende ao espalhamento indefinidamente para eliminar esta interface, como mostra a Figura 2.7-c. Considerando um desenvolvimento intermediário do estudo das interfaces, tem-se o molhamento (Figura 2.7-b).

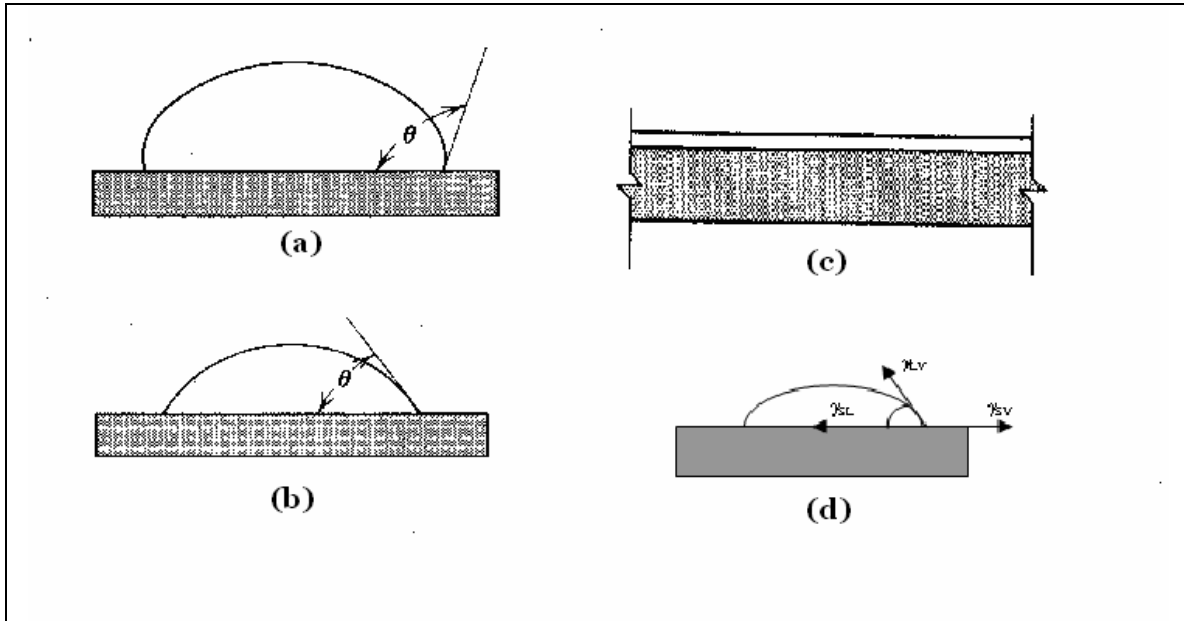


Figura 2.7 - Fenômeno de molhamento de uma superfície:
 (a) Molhamento desfavorado ($\theta > 90^\circ$);
 (b) Molhamento localizado ($\theta < 90^\circ$);
 (c) Espalhamento do líquido sobre a superfície sólida ($\theta = 0^\circ$);
 (d) Distribuição das tensões interfaciais.

Ao considerar um sistema sólido-líquido-vapor como em condições de equilíbrio, o balanço das energias interfaciais, é apresentado na Equação 2.1 e define o ângulo de contato (θ) entre o líquido e a superfície do sólido. Desta forma, há uma definição se o líquido molhará ou não a superfície do grão, como esquematizado na Figura 2.7. De acordo com a equação de Young, tem-se que:

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (2.1)$$

Sendo que:

γ_{sv} = Energia da interface sólido-vapor

γ_{sL} = Energia da interface sólido-líquido

γ_{Lv} = Energia da interface líquido-vapor

Seguindo o esquema apresentado na Figura 2.7, observa-se ainda que, quando o ângulo de contato (θ) é superior a 90° , ou seja, a energia da interface sólido-líquido é intensificada, o líquido existente tende a não molhar totalmente a superfície. Quando θ inferior a 90° o líquido molha a superfície e quando θ é igual a 0° ele se espalha completamente sobre ela. Quando o

valor de θ igual a 90° , dizemos que este é o limite entre o comportamento de molhamento e o não molhamento (REED, 1995).

O espalhamento é a condição na qual o líquido é completamente disperso na superfície sólida ($\theta = 0$). Uma relação entre a energia superficial, dada pela Equação 2.2, determina o molhamento e a tendência ao espalhamento de acordo com o coeficiente de espalhamento (S). Para o espalhamento ocorrer é necessário que S_{LS} (espalhamento na interface sólido-líquido) seja positivo, ou ainda, que γ_{LV} seja maior que γ_{SL} .

$$S_{sl} = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}) \quad (2.2)$$

Ampliando o raciocínio para um sólido policristalino, podemos dizer que quando ele é imerso em uma fase líquida ou vapor, o ângulo diedral é determinado pela razão da energia de contorno de grão com a energia de superfície sólido-líquido ou sólido-vapor, como mostrado na Figura 2.8.

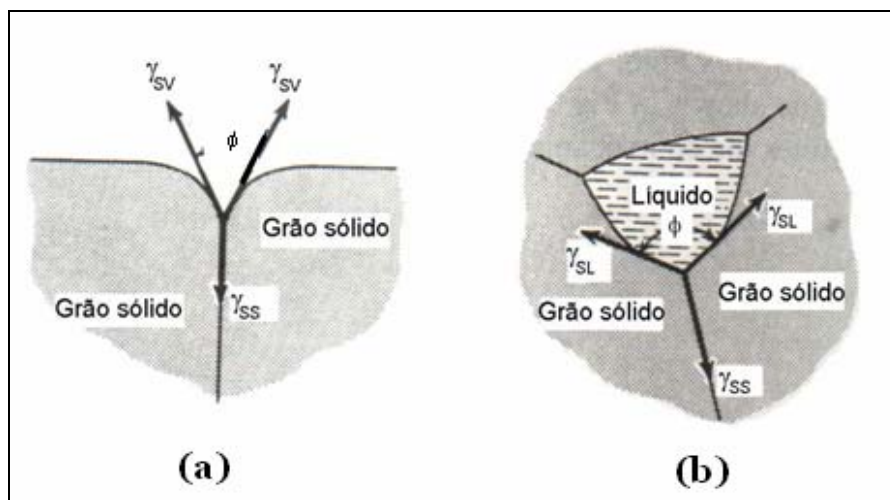


Figura 2.8 - Ângulo diedral: (a) Contorno de grão em equilíbrio com a fase vapor na superfície; (b) Contorno de grão em equilíbrio com um líquido (REED, 1995).

No caso da formação de líquido durante a sinterização, o ângulo diedral (ϕ) mede a penetrabilidade do líquido nos contornos de grão, e é expresso através da Equação 2.3 (GERMAN, 1996).

$$\phi = \arccos\left(\frac{\gamma_{ss}}{2\gamma_{sl}}\right) \quad (2.3)$$

Na sinterização via fase líquida, quando certa quantidade de líquido é formada, a sua distribuição (penetração) entre os grãos da fase sólida depende do ângulo diedral (ϕ), como mostrado na Figura 2.9.

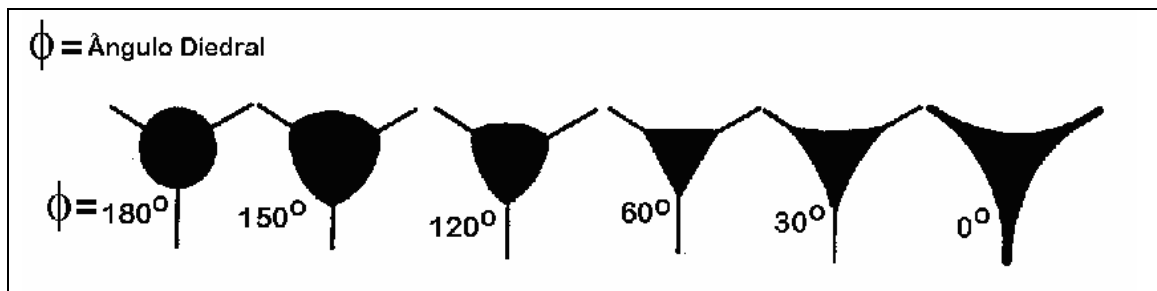


Figura 2.9 - Distribuição de fase líquida para diferentes valores de ângulo diedral em uma junção tripla (GERMAN, 1996).

Para que o líquido penetre nos contornos, é necessário que o ângulo diedral seja pequeno, e, para que isto ocorra, a energia interfacial γ_{SL} deve ser muito menor que γ_{SS} , pois, se a relação γ_{SS}/γ_{SL} é igual ou maior a 2, ϕ é igual a zero, e, no equilíbrio, as faces de todos os grãos são envolvidas pela fase líquida, ou seja, há penetração total do líquido nos contornos de grãos. Se a razão entre γ_{SS}/γ_{SL} varia entre $\sqrt{3}$ e 2, ϕ varia entre 0° e 60° e o líquido forma uma estrutura contínua ao longo das bordas dos grãos. Para γ_{SS}/γ_{SL} variando entre 1 e $\sqrt{3}$, ϕ situa-se entre 60° e 120° , a fase líquida envolve parcialmente os grãos, porém não forma canais longos e contínuos. A Figura 2.10 apresenta um gráfico que relaciona o ângulo diedral com a razão de energias γ_{SS}/γ_{SL} . Para uma relação de energias de 2, o ângulo diedral irá ser de 0° com total penetração do líquido nos contornos de grão.

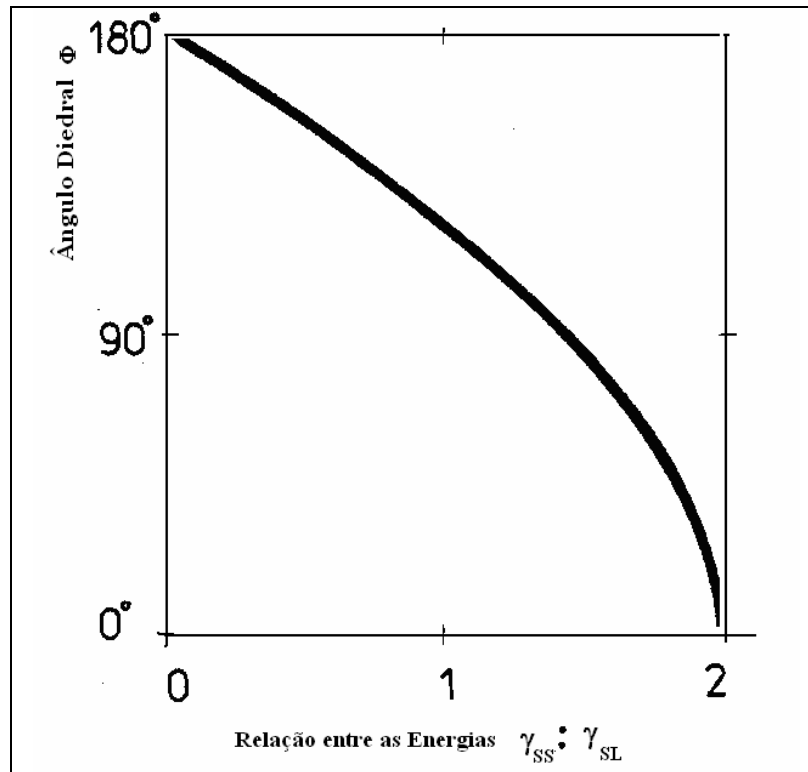


Figura 2.10 - Variação do ângulo diedral em função da relação γ_{SS}/γ_{SL} (RAHAMAN, 1995).

Estudos termodinâmicos relacionados à estabilidade da fase vítrea, formada a partir da fase líquida, mostram que esta fase vítrea aloja-se preferencialmente nos pontos triplos e contornos de grãos (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Reforçando o estudo feito anteriormente, conclui-se que a estabilidade da fase líquida em um sistema depende de fatores como: (1) ângulo diedral, que quando inferior a 60° , o líquido é estável e sua cristalização não é possível; (2) o raio de curvatura da interface fases vítrea-cristal; e (3) a fração volumétrica do vidro. A Figura 2.11 mostra a geometria de uma junção tripla, como forma de ilustrar uma junção tripla ideal, para preenchimento da fase vítrea.

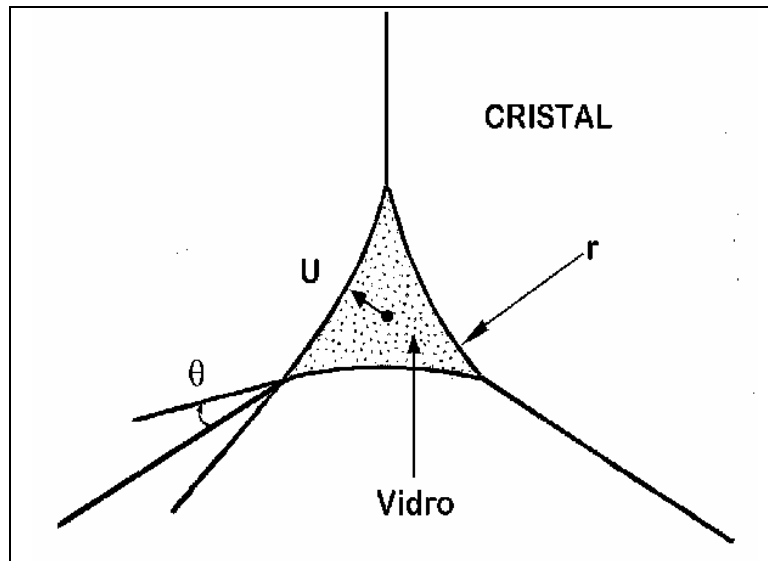


Figura 2.11 - Geometria de uma junção tripla com líquido segregado quando $\theta < \pi/6$; ($2\theta =$ ângulo diedral); $r =$ raio de curvatura e $U =$ raio do canal) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

(ii) Capilaridade

Considera-se capilaridade como sendo a relação de forças na interface sólido-líquido. As forças de adesão 'sólido-líquido' são maiores que as forças de coesão, em meio poroso, causada pela tensão superficial e dependem das grandezas relativas de coesão do líquido e de adesão do líquido na superfície do sólido ou do poro. Assim há molhamento quando a força de adesão for maior que a força de coesão e o líquido não molha a fase sólida quando a força de coesão é maior que a força de adesão. Esta diferença de forças está diretamente relacionada com o tamanho dos poros e assim o líquido fluirá para dentro das regiões de poros de menor diâmetro (GERMAN, 1996; GERMAN, 1985). Considera-se que um compacto à verde possui partículas de tamanhos e formas heterogêneas, com gradientes de empacotamento e tamanhos de poros diferentes levando à gradiente de penetração do líquido no interior de compacto. Quando duas partículas são envolvidas por um líquido, pode-se gerar uma força atrativa entre essas duas partículas, conforme a Figura 2.12, melhorando o rearranjo e aumentando a densificação final do compacto.

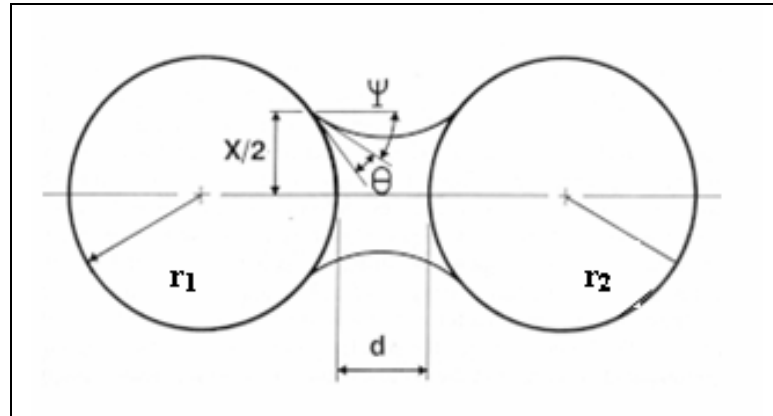


Figura 2.12 - Força atrativa entre duas partículas (GERMAN, 1995).

A força de atração interpartículas, numa posição “ $0 \leq X \leq d$ ” é dada pela Equação 2.4:

$$F = \pi X^2 \Delta P + 2 \pi X \gamma_{SL} \cos \psi \quad (2.4)$$

Onde:

ΔP : Variação da pressão capilar = $\gamma_{SL}[(1/r_1) + (1/r_2)]$;

ψ : constante [função da quantidade de líquido, d (distância entre as partículas) e θ (ângulo de contato)]

A Figura 2.13 apresenta o efeito do ângulo de contato na força gerada entre duas partículas.

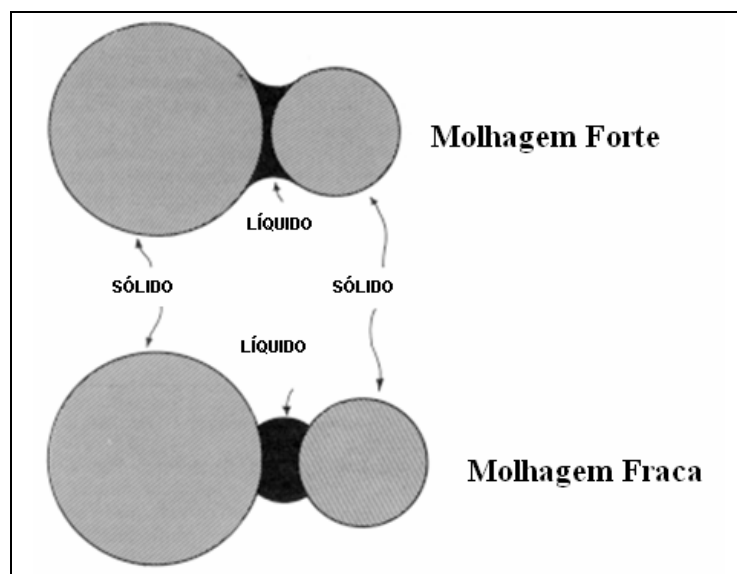


Figura 2.13 - O efeito de dois valores extremos de ângulo de contato na força capilar entre duas partículas esféricas separadas por um líquido (GERMAN, 1995).

Observa-se que no primeiro caso, o bom molhamento facilita a atuação de forças capilares atrativas, ao passo que no segundo caso, há ação de forças capilares repulsivas, resultantes de uma maior dificuldade do líquido em molhar as partículas sólidas.

(iii) Solubilidade

Com o aquecimento do compacto durante a sinterização por fase líquida, há, no primeiro estágio de sinterização, a formação de um líquido, e os efeitos da solubilidade começam a ocorrer. Neste processo, há a solubilidade do sólido no líquido (SB) e a solubilidade do líquido formado no sólido (SA). Deve-se esperar que a solubilidade do sólido no líquido seja maior, para que a razão de solubilidade ($SR = SB / SA$) seja superior a 1, porque uma baixa razão de solubilidade leva a formação de poros no local onde as partículas de aditivos se encontravam, já que a solubilidade do líquido no sólido é maior que a do sólido no líquido. A Figura 2.14 mostra como razões de solubilidades diferentes influenciam na densificação do material durante a sinterização.

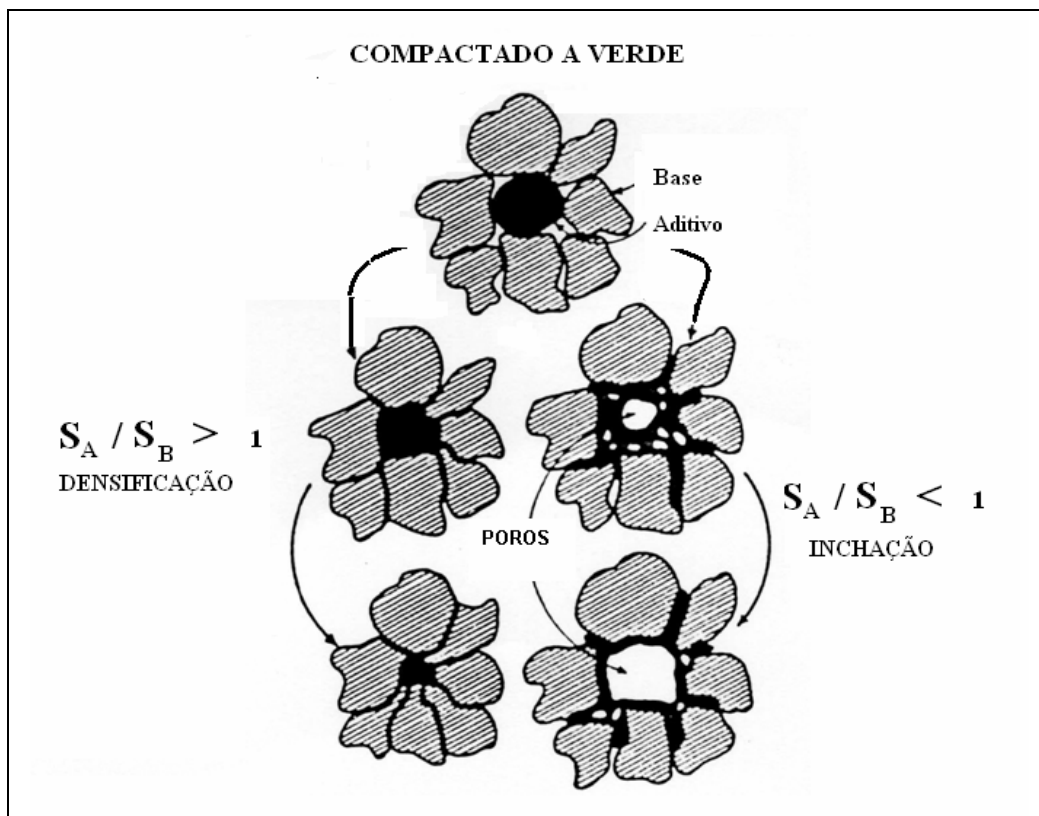


Figura 2.14 - Influência da solubilidade nos resultados de sinterização (RAHAMAN, 1995).

Observa-se que há influência direta da solubilidade nos resultados de sinterização. Assim se a relação entre solubilidade sólido-líquido e solubilidade do líquido-sólido for maior que um ($SB/SA > 1$), ou seja, uma maior solubilidade do sólido no líquido, ocorre uma atração entre as partículas, reduzindo a porosidade. Por outro lado, se ' $SA / SB < 1$ ', haverá maior solubilidade do líquido no sólido, gerando expansão e formação de poros entre as partículas (RAHAMAN, 1995).

2.3.3.2.2 Estágios da Sinterização via Fase Líquida

O processo de sinterização via fase líquida de uma mistura de pós cerâmicos ou metálicos envolve basicamente três estágios, iniciados logo após a fusão de um ou mais dos componentes da mistura (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976):

- (i) rearranjo das partículas;
- (ii) solução/reprecipitação; e
- (iii) coalescência.

Na Figura 2.15 acompanha-se um esquema de densificação durante a sinterização por fase líquida. Como pode ser observado, o pó do material cerâmico base permanece sólido durante o primeiro estágio de sinterização, dissolvendo-se e reprecipitando logo em seguida, no estágio denominado solução-reprecipitação, e o pó ou a mistura dos pós utilizados como aditivos são responsáveis pela formação da fase líquida (GERMAN, M.R., 1994).

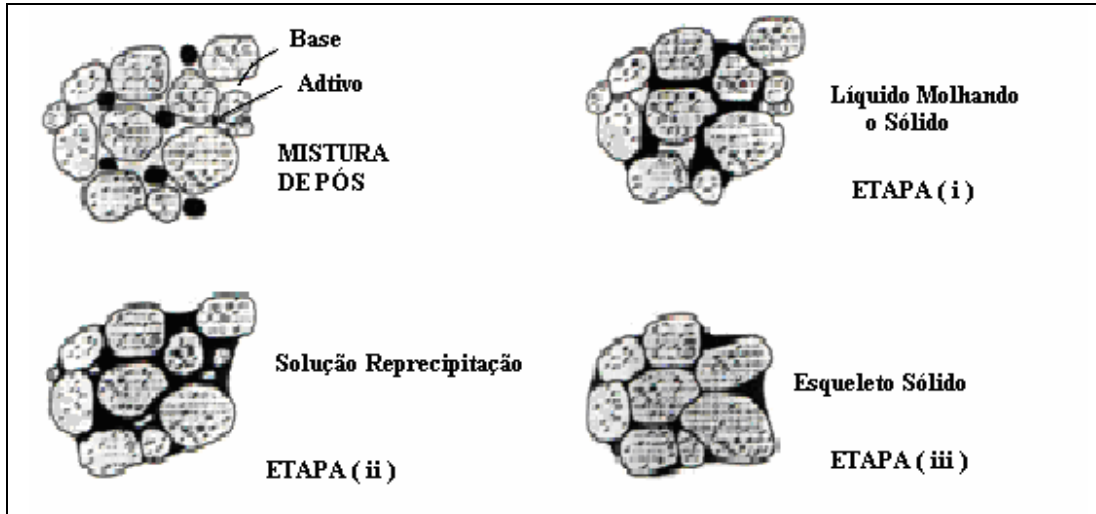


Figura 2.15 - Estágios de sinterização por fase líquida (GERMAN, 1994).

(i) Estágio Inicial: Molhamento e Rearranjo

No início do processo de sinterização, com o aquecimento, forma-se um líquido que se espalha rapidamente entre as partículas. Neste instante, há escorregamento das partículas promovendo um rearranjo e re-empacotamento das mesmas. Este rearranjo é devido à atração capilar entre as partículas. À medida que o líquido penetra entre as partículas, ele começa a penetrar nos contornos e assim promove a fragmentação destas partículas, conforme mostra a Figura 2.16. Esta etapa de penetração nos contornos é a única desde a formação da fase líquida que requer um maior tempo.

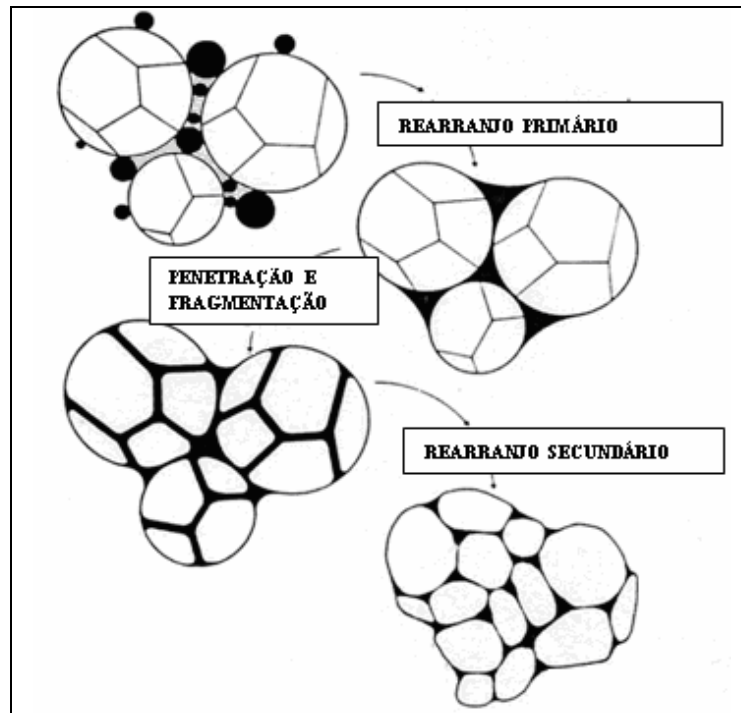


Figura 2.16 - Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido, conforme hipótese admitida na sinterização por Fase Líquida (GERMAN, 1994).

Deve-se salientar que os fatores mais importantes a serem considerados durante o rearranjo são:

- Solubilidade do sólido no líquido maior que a solubilidade do líquido no sólido;
- Baixo ângulo de contato entre o líquido e o sólido;
- Pequeno ângulo diedral;
- Baixo grau de ligação entre as partículas no estado sólido;
- Individualidade das partículas.

A fração volumétrica de líquido é importante, pois, com altas frações, pode-se obter quase que completa densificação, pelo rearranjo e preenchimento dos poros. À medida que a quantidade de líquido diminui outro processo, como o da ‘solução-reprecipitação’, pode ser ativado para que a total densificação seja atingida. Porém a utilização de uma grande quantidade de líquido promove redução da resistência mecânica do material sinterizado.

(ii) Estágio Intermediário: Solução Reprecipitação

Com a formação do líquido, o rearranjo acontece rapidamente. O estágio de ‘solução reprecipitação’ ocorre simultaneamente ao rearranjo. Ao término do rearranjo a atividade principal passa a ser a etapa de ‘solução reprecipitação’.

Nesse estágio a difusão e a solubilidade do sólido no líquido são os fatores principais, para que os mecanismos de ‘solução reprecipitação’ ocorram. Nessa etapa do processo, a solubilidade é aumentada pela ação das forças capilares nos pontos de contato entre as partículas, bem como pela diferença de potencial químico entre as partículas grandes e as pequenas. Durante esta etapa ocorrem os seguintes fenômenos (GERMAN, 1994):

- **Achatamento do contato interpartículas:** Tensões intergranulares devido às forças capilares causam a dissolução do sólido no ponto de contato, com reprecipitação nas regiões deslocadas dos contatos, promovendo então o aumento da densificação.
- **Dissolução dos grãos finos:** A fase líquida torna-se um meio de transporte para os átomos da fase sólida, onde os grãos pequenos dissolvem-se preferencialmente em relação aos grãos grandes, pois a solubilidade de um grão varia inversamente com o seu tamanho. Os átomos dissolvidos no líquido se precipitam sobre a superfície dos grãos maiores, conforme apresentado na Figura 2.17.
- **Coalescência:** Crescimento do pescoço intergranular através de difusão sólida promovendo um engrossamento microestrutural.

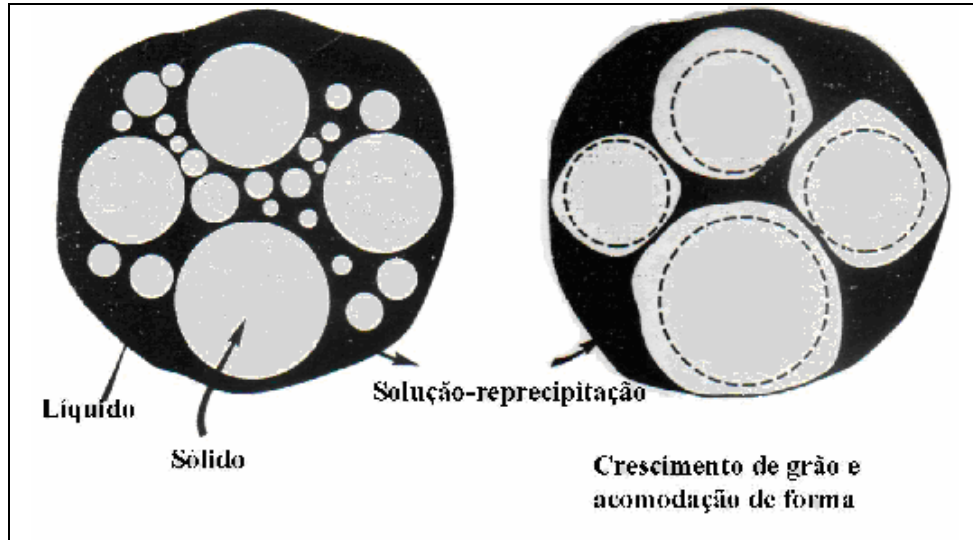


Figura 2.17 - Solução-reprecipitação, com crescimento e acomodação de forma dos grãos, no sinterizado final (GERMAN, 1994).

(iii) Estágio Final: Coalescência

O estágio final nessa sinterização não apresenta uma apreciável contribuição para a densificação dos corpos cerâmicos, porém um aumento na densificação pode ser atingido a partir da redução da porosidade fechada, sendo altamente dependente da geometria dos poros e de alguns gases presentes nestes poros. A etapa de coalescência requer uma permanência considerável na temperatura de sinterização. A duração do patamar de temperatura interfere alterando a distribuição dos tamanhos de grãos, alterando o tamanho e a forma dos grãos e dos poros e, conseqüentemente, influenciando nas propriedades mecânicas do produto sinterizado (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GERMAN, 1996). Nesse estágio, os grãos coalescem devido à redução da energia superficial, e a ação dos mecanismos de sinterização por fase líquida não é muito importante. Dessa forma predominam os mecanismos que regem a sinterização por fase sólida (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

2.4 CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

2.4.1 Zircônia – ZrO_2

Zircônio (Zr) é um metal de número atômico 40, descoberto em 1789 pelo químico alemão Martin Klaproth. Sua densidade é $6,49\text{g/cm}^3$, ponto de fusão em 1852°C e ebulição a 3580°C . Apresenta estrutura cristalina hexagonal, não ocorre na forma nativa e tem cor acinzentada. Pode ser encontrado na forma de óxido associado a silicatos, no mineral zirconita, ou na forma de óxido no mineral badeleita (PICONI; MACCAURO, 1999).

A zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico muito utilizado, em função de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Este material é utilizado em várias áreas tais como: indústria química, nuclear, aeroespacial e medicina. O emprego diversificado da zircônia deve-se principalmente a sua alta tenacidade e resistência mecânica, uma boa relação ‘peso/resistência mecânica’ e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos. Aliado a isso, esse material é biocompatível. Com base nessas propriedades, este cerâmico tem sido usado como pilar protético.

Na década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar em temperatura ambiente, tanto resistência mecânica quanto tenacidade à fraturas similares aos aços. Estas características são obtidas por meio de transformação martensítica induzida por tensão. No entanto, para se obter uma cerâmica com essas propriedades é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma de grãos e poros) adequadas, além de adição de óxidos, tais como MgO , La_2O_3 , CaO , CeO_2 e Y_2O_3 . A adição desses óxidos cristalinos estabilizantes permite a retenção das fases cúbicas e/ou tetragonal, à temperatura ambiente.

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua consequente transformação para a fase monoclinica, são consideradas pré-requisitos para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica à base de zircônia, tornando-a assim, um grande potencial para aplicações estruturais (PICONI; MACCAURO, 1999).

2.4.2 Estrutura Cristalina da Zircônia

A zircônia pura é polimórfica e apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita cúbica de face centrada CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição (0,0,0) na rede CFC, e o oxigênio a posição ($\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4}$). A estrutura tetragonal (t) e a monoclinica (m) são consideradas distorções da estrutura anterior (STEVENS, 1986).

Em trabalhos publicados em 1998 (KISI; HOWARD, 1998) os autores afirmam que as fases na pressão ambiente são: a monoclinica estável até 1205°C, uma fase tetragonal de 1205°C até 2377°C, e a cúbica estável de 2377°C até o ponto de fusão 2710°C. A transformação de fases, de monoclinica para tetragonal, dita transformação martensítica, usualmente representada por “m→t”, é acompanhada por uma redução em volume molar (Figura 3.18), entre 3 e 3,5%. Na mudança de tetragonal para cúbica a variação de volume é inexistente ou desprezível. De fato, sob consideração termodinâmica, observa-se na Figura 2.18 que a declividade inicial no limite da transformação — derivada parcial do volume em relação à temperatura — é proporcional à mudança de volume para cada transformação. Isto significa que declividade inicial na mudança “m→t” é negativa e, no caso da mudança “t→c”, tende a zero (c = estrutura cúbica).

É bem estabelecido por pesquisas utilizando Espectroscopia Raman “in situ” (ARASHI et al., 1982; ARASHI et al., 1991; KOUROUKLIS et al., 1995) e difração de raios-X (ARASHI et al., 1985; HAINES et al., 1995) que a zircônia pura, à temperatura ambiente, sofre duas transformações de fases: quando submetida à pressão 3,5GPa, e à cerca de 15GPa. Até 3,5GPa a zircônia retém a forma monoclinica. A fase observada quando submetida entre as tensões 3,5 e 15GPa tem sido descrita por diferentes vezes como tetragonal ou centrossimétrica ortorrômbica, mas tudo leva a crer que, é certamente a centrossimétrica ortorrômbica (OHTAKA et al. 1990). Deve ser considerado que a cinética de transformação de fase induzida por pressão é, evidentemente, lenta à temperatura ambiente, e, muitas vezes foram observadas misturas de fases oriundas de transformações incompletas.

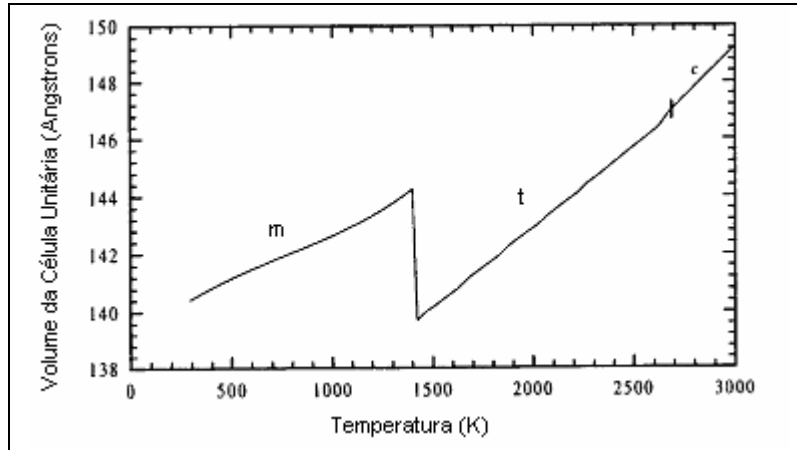
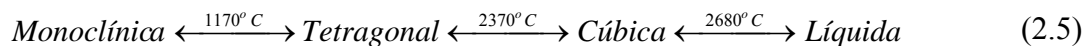


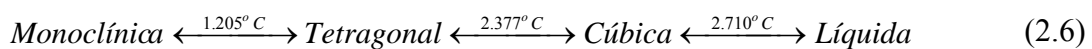
Figura 2.18 - Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura (KISI e HOWARD, 1998).

A transformação tetragonal-monoclinica (ÁLVAREZ, 1998) durante o resfriamento da zircônia pura apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada em algumas evidências:

- a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através de abaixamento súbito de temperatura;
- a transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas a 1170°C, conforme esquema a seguir:



Observa-se que há um pequeno desacordo de valores de temperaturas (diferenças na ordem de 0,3%) entre os trabalhos divulgados no mesmo ano (ÁLVAREZ, 1998; KISI; HOWARD, 1998), sendo o último resumido na expressão (2.6). Tais diferenças podem ser atribuídas a fatores diversos, como contaminação de material, condições de equipamentos, etc.



Na Tabela 2.3, a seguir, estão evidenciadas as dimensões cristalográficas da zircônia.

Tabela 2.3 – Características dos polimorfos da zircônia (MORAES, 2004).

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
Parâmetro de Rede*, em Å.	a =5,124	a =5,094 c =5,177	a =5,156 b =5,191 c =5,304

*O parâmetro de rede varia com o tipo de ânion e sua concentração.

Uma representação esquemática das células cristalográficas da zircônia pura é apresentada na Figura 2.19, conforme publicação em 1998, de autoria dos pesquisadores KISI e HOWARD.

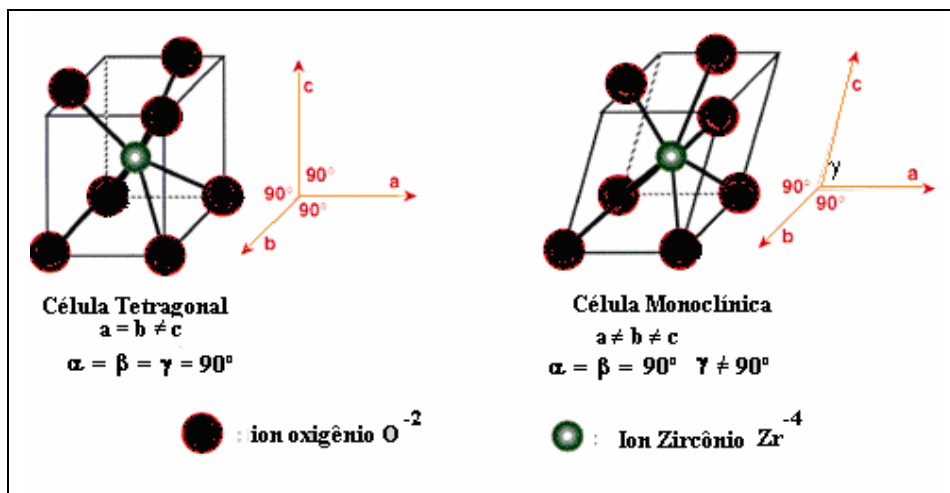


Figura 2.19 - Representação esquemática das células cristalográficas Tetragonal e Monoclínica da Zircônia pura (KISI e HOWARD, 1998).

2.4.3 Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)

É uma mistura de polimorfos da zircônia fase cúbica (c_{ss}) e fase tetragonal metaestável (t_{ss}) ou monoclínica (m_{ss}). Usualmente, a PSZ consiste de quantidades maiores que 8% mol (2,77% peso) de MgO; 8% mol (3,81% peso) de CaO ou ainda 3 a 4% mol (5,4 a 7,1% peso) de Y_2O_3 .

A PSZ típica apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho está na faixa de 40 a 60 μm , com precipitados submicrométricos, tetragonais e monocínicos, finamente dispersos (HEUER et al., 1988).

2.4.4 Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)

A TZP consiste de uma quantidade de estabilizante menor do que a PSZ, por exemplo, 4 a 5% peso de Y_2O_3 . Apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 a 5 μm (HEUER et al., 1988).

Segundo o trabalho, acima citado, os cátions de óxidos estabilizadores na forma cúbica da zircônia, na temperatura ambiente, são de valências menores que a da zircônia. Para sustentar a carga do balanço, deve ser formado cátion intersticial ou vacância de ânion. No caso das ligas à base de zircônia, normalmente ocorre formação de vacância de ânion. Um entendimento disto pode ser obtido do cálculo de energia de defeitos, por exemplo, no sistema CaO-ZrO_2 , que indica energia de reação de somente 0,88eV para a formação de vacância de oxigênio, comparada com 10,05eV para um cátion intersticial. Acredita-se que as vacâncias de anions sejam largamente responsáveis para a estabilização da fase cúbica.

Uma pequena quantidade de estabilizante, adicionada à zircônia pura, levará sua estrutura a uma fase tetragonal em temperaturas superiores a 1000°C, e uma mistura de fases cúbica com monocínica ou tetragonal em temperaturas menores. Portanto, a zircônia parcialmente estabilizada é também conhecida como zircônia tetragonal policristalina (TZP).

A classe de cerâmicas de zircônia estabilizadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), também chamadas de “Y-TZP”, é muito utilizada como biomateriais, pois apresenta boa biocompatibilidade. Devido aos avanços significativos dessas cerâmicas de nova geração, a partir de 1990 tornou-se possível a execução de próteses dentárias totalmente cerâmicas. Há uma tendência natural de substituição da subestrutura metálica por cerâmica de maior resistência mecânica (PHILLIPS, 1996; ROSENBLUN et al., 1997).

Materiais como a alumina, e mais recentemente a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), vêm sendo utilizados na confecção de pilares totalmente cerâmico para implantes osseointegrados. O material foi avaliado quanto à sua biocompatibilidade e estabilidade química, utilizando testes de solubilidade química (Norma

ISO 6872-95, Dental Ceramics), e os resultados foram plenamente satisfatórios, concluíram os autores acima citados (PHILLIPS; ROSENBLUN).

Entretanto, no caso da TZP, é necessário que seja adicionada uma quantidade maior que 16% mol (7,9% peso) de CaO, ou 16% mol (5,86% peso) de MgO, ou ainda 8% mol (13,75% peso) de Y₂O₃, conforme informações captadas em publicação de Kumar (KUMAR et al., 2004). Nesse trabalho os autores afirmam, também, que sua estrutura se torna uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até 2500°C.

Esta forma de zircônia pura tem um alto ponto de fusão (2700°C) e uma baixa condutividade térmica (OLIVEIRA, 1997). O polimorfismo da zircônia restringe seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações pode provocar tensões internas e, até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações. No mesmo trabalho é afirmado que adições de certas quantidades de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes como CaO, CeO₂, MgO e Y₂O₃, estabilizam a forma cúbica evitando transformação de fase durante o aquecimento ou o resfriamento. Os estabilizantes mais adequados são óxidos cujos cátions possuem estrutura cristalina cúbica, e a razão da diferença entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior a 40%.

Em consonância com este trabalho, são apresentados alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais (MORAES, 2004). A Tabela 2.4 apresenta alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais. Os tamanhos dos átomos comparados com o tamanho do átomo de zircônio é um fator importante para justificar os estabilizadores das fases da zircônia.

Tabela 2.4 – Raios iônicos, medidos em Å, de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio, este último medindo 0,84Å (MORAES, 2004).

Íon	Ba ²⁺	Ca ²⁺	Ce ⁴⁺	Hf ²⁺	Mg ²⁺	Sc ³⁺	Sr ²⁺	Y ³⁺	Yb ³⁺
Raio Atômico (Å)	1,42	1,12	0,97	0,83	0,89	0,87	1,260	1,102	1,125
R (%)	69	33	15	≈1	6	3,6	50	31	34

Ainda com referência ao trabalho citado acima, os sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como (i) precipitados ou (ii) de soluções sólidas na matriz zircônia.

- (i) Os sistemas precipitados são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia, em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 1400\text{K}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes (ex: Ca e Mg) em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal e monoclinica.
- (ii) Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante (ex: Y_2O_3 e CeO_2) é tal que, cessa a mobilidade do cátion, e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Estes sistemas podem formar policristais de zircônia tetragonal, dependendo do teor de estabilizante.

Em síntese, na Tabela 2.5, está apresentada a composição química, as principais características térmicas e mecânicas da cerâmica Y-TZP, mais comumente utilizada.

Tabela 2.5 – Principais Características das Cerâmicas “Y-TZP”. (PICCONI et al., 1999).

CARACTERÍSTICAS	QUANTITATIVOS
Composição química	$\text{ZrO}_2 + 3\% \text{ mol Y}_2\text{O}_3$
Densidade	$> 6\text{g.cm}^{-3}$
Porosidade	$< 0,1\%$
Resistência a flexão	900 - 1200MPa
Resistência a compressão	2000MPa
Módulo de Young	210GPa
Tenacidade à fratura	$7 - 10\text{MPa.m}^{1/2}$
Coefficiente de expansão térmica	$11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
Condutividade térmica	2W.m.K^{-1}
Coefficiente de Poisson - μ	0,23
Dureza	1200HV

Quando a ZrO_2 pura é aquecida a uma temperatura entre 1.470 e 2.010°C e resfriada lentamente, sua estrutura cristalina começa a mudar de uma fase tetragonal para monoclinica a uma temperatura do intervalo $(1180 \pm 20)^\circ\text{C}$. Durante o resfriamento para a temperatura ambiente, ocorre um aumento de volume, em torno de 3%, quando a estrutura cristalina

tetragonal se transforma em monoclinica, conforme Figura 2.18 (KISI e HOWARD, 1998). Essa transformação polimórfica pode ser evitada com certos aditivos, como 3% molar de óxido de ítrio (Y_2O_3). O aumento de volume neste caso é restringido se os cristais de zircônia forem suficientemente pequenos e a microestrutura forte o bastante para resistir às tensões resultantes. Este material é extremamente resistente (resistência à fratura por flexão de aproximadamente 900MPa) e tenaz com $K_{IC} \approx 9MPa.m^{1/2}$.

O mecanismo de proteção contra crescimento de trincas, pelo aumento da tenacidade por transformação de fases, ocorre em função da transformação controlada da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável. Vários tipos de mecanismos de “bloqueio de crescimento de trincas” são possíveis, incluindo microfraturas ortogonais ao plano da trinca, que ocasionam formação de zona dúctil, e formação de zona de transformação. Pelo controle da composição, do tamanho de partícula e da taxa de variação da temperatura com o tempo, a zircônia pode vir a ser densificada por meio da sinterização a uma temperatura elevada. Deste modo a estrutura tetragonal pode ser mantida, com os grãos individuais ou precipitada, à medida que ela é resfriada até a temperatura ambiente. A fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente, e pode transformar-se em fase monoclinica com um aumento de volume, segundo a transformação martensítica “t→m”.

Quando tensões suficientes se desenvolvem na estrutura tetragonal e uma trinca começa a se propagar nas imediações, os cristais tetragonais (grãos) ou precipitados com metaestabilidade, próximos à extremidade da trinca, podem transformar-se na forma monoclinica estável. Neste processo, há uma expansão de 3% em volume dos cristais ou precipitados de ZrO_2 (Figura 2.18), e isso coloca a trinca sob tensões compressivas, dificultando sua progressão. Para que a trinca avançasse mais, seria necessária uma tensão adicional, atuando numa direção normal à superfície da trinca (KUMAR et al., 2004).

A Figura 3.20 apresenta o diagrama de fases do sistema ZrO_2/Y_2O_3 . Neste diagrama é possível observar que a região de estabilidade da solução sólida tetragonal é bastante alta e que a temperatura da transformação “t→m” é bastante baixa. O óxido de ítrio (ou ítria) é extraído do mineral xenotímio e este é utilizado como aditivo de sinterização em Sialons (soluções sólidas de Alumínio e Oxigênio no nitreto de silício) e nitreto de silício. A ítria é usada também para a estabilização da zircônia e para melhorar a tenacidade à fratura (KUMAR et al., 2004). A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F_M) pode ser calculada a partir das equações 2.7 e 2.8 considerando as partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ($\bar{1} 1 1$)_M e (1 1 1)_M e, ainda, do pico tetragonal (1 0 1)_T. A quantidade

de fase monoclinica é indicado por X_M . Onde o plano cristalográfico $(\bar{1}11)_M$ apresenta $2\theta = 28^\circ$, o plano $(111)_M$ possui $2\theta = 31,2^\circ$ e o plano $(101)_T$, $2\theta = 30^\circ$.

$$X_M = \frac{(1\bar{1}1)_M + (111)_M}{(1\bar{1}1)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (2.7)$$

em que:

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1+0,311X_M} \quad (2.8)$$

Na Figura 2.21 tem-se um gráfico relacionando o teor de fase tetragonal com o percentual de ítria e o tamanho crítico de grão, em uma cerâmica “Y-TZP”. Pode-se observar experimentalmente que teores de Y_2O_3 abaixo de 3% exigem granulação mais refinada para reter a fase tetragonal (PICONI et al., 1999).

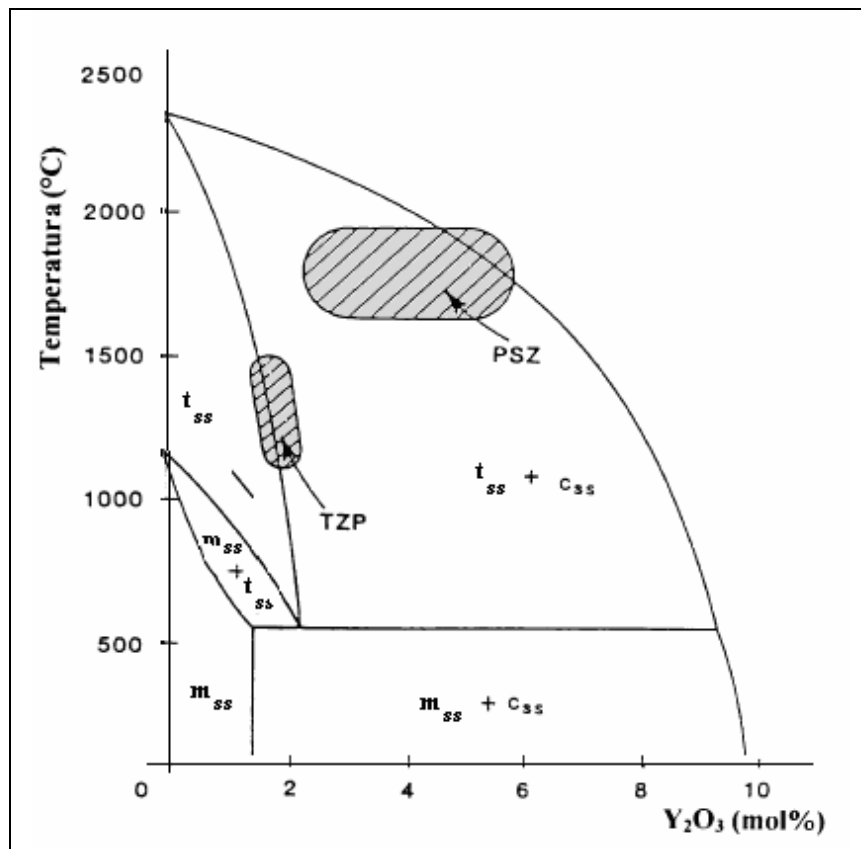


Figura 2.20 - Diagrama de fases “Zircônia-Ítria”₂ na região rica em zircônia. As regiões indicadas por “t_{ss}”, “m_{ss}” e “c_{ss}” representam soluções sólidas das fases tetragonal, monoclinica e cúbica, respectivamente (KUMAR ET AL., 2004).

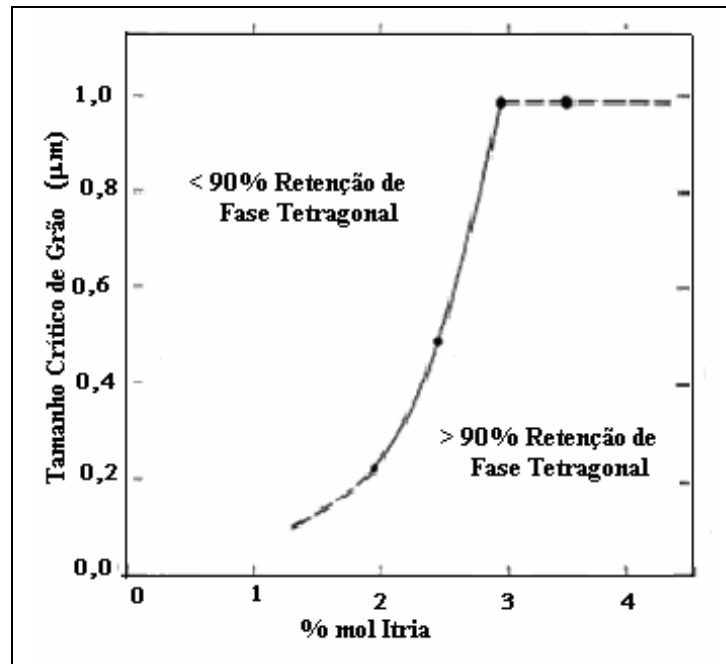


Figura 2.21 - Retenção de fase tetragonal, em função do tamanho crítico de grão (PICCONI, 1999).

Na Figura 2.22 verifica-se que a zircônia com teor de Y_2O_3 próximo de 3% apresenta maior tenacidade, tendo constituição cristalográfica tetragonal e cúbica (Y-TZP).

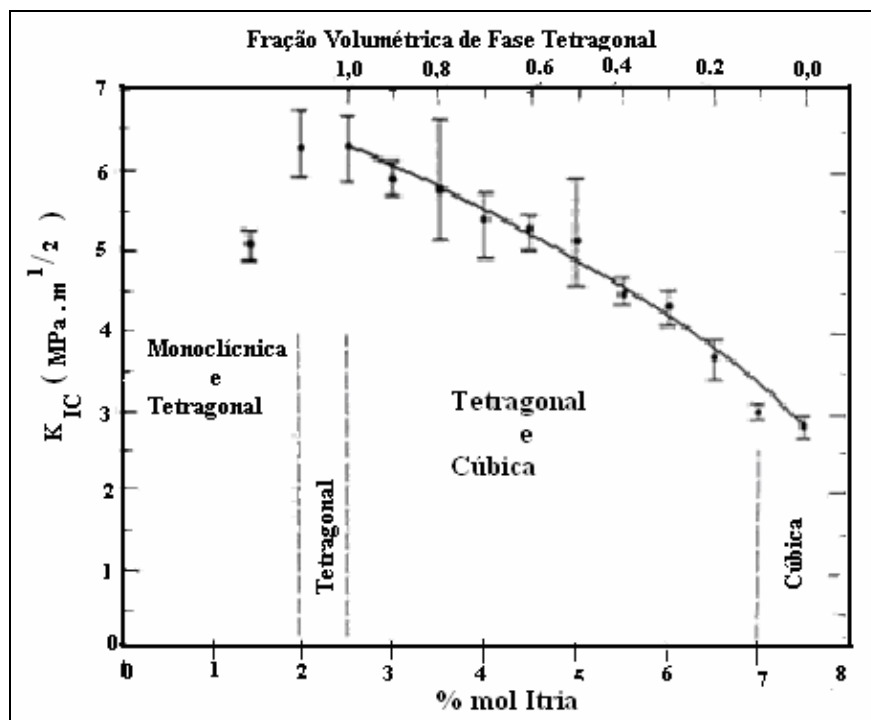


Figura 2.22 - Relação entre tenacidade, cristalografia e teor de Y_2O_3 . (PICCONI, 1999).

2.4.5 Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica.

A transformação cristalográfica é acompanhada por uma expansão volumétrica (STEVENS, 1981; EVANS, 1980; GARVIE, 1985; KISI et al., 1998), que varia entre 3 e 5%. Isso provoca tensões internas no material, gerando microtrincas ao redor dos grãos transformados, induzindo o corpo cerâmico à fragilidade e prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam a partir da transformação de fase “t→m”, ocorrem pela imposição de energias de tensões externas aplicadas e melhora as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura.

Stevens (STEVENS, 1986), destaca três casos evidentes de mecanismos de tenacificação: microtrincamento, compressão superficial e indução por tensão. A mesma conclusão é comungada por outros pesquisadores (WANGE et. al., 1989; CANNON et al., 1989; JUSTO et al., 1990), que afirmam:

“mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca”.

Estes mecanismos podem ser exemplificados em ‘Microtrincamento’, ‘Tensão compressiva superficial’ e ‘Transformação de Fases Induzida por Tensão’.

2.4.5.1 Microtrincamento:

O aumento de volume que ocorre na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induz ao aparecimento de microtrincas (Figura 2.23). A trinca propaga-se até encontrar a partícula da fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada. O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando consequentemente a tenacidade do cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado.

Objetivando obter tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo, de acordo com Clausen (CLAUSSEN, 1976). Segundo o

mesmo autor, a tenacidade atinge um valor máximo, e a partir daí, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando um decréscimo da resistência. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens, publicado em 1986, apresentado na Figura 2.23, a seguir.

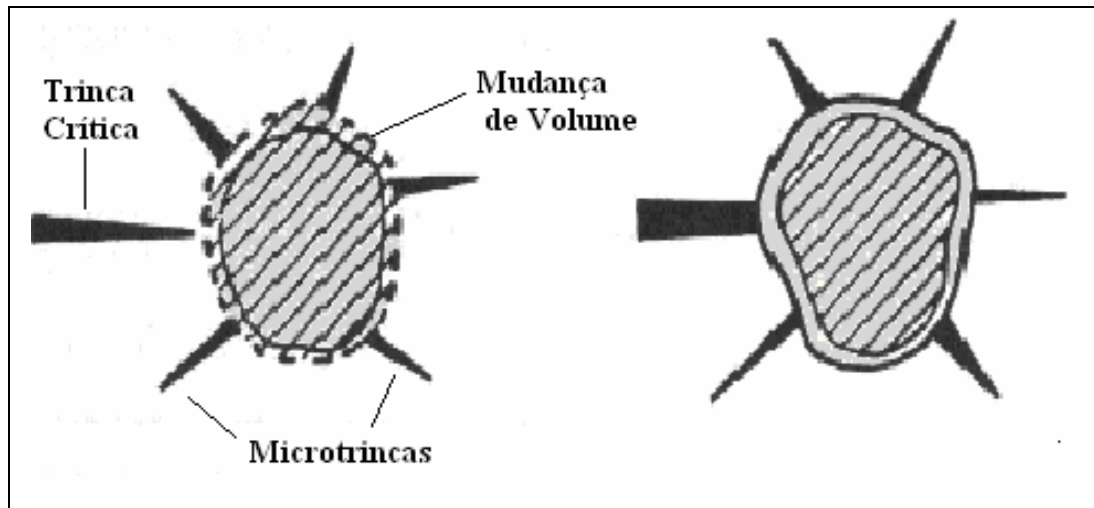


Figura 2.23 - Interação entre a partícula de zircônia monoclinica transformada martensiticamente e a ponta da trinca (STEVENS, 1986).

Ritchie e Venkateswara (RITCHIE; VENKATESWARA, 1988) propuseram uma regra resumida para bloqueio do avanço da trinca na sua raiz, e para o comportamento de crescimento de trinca em materiais cerâmicos e em compostos intermetálicos, destacando mecanismos de danos intrínsecos, nas temperaturas elevada e ambiente. Os autores estabeleceram comparações entre comportamentos de SiC e TiAl. Na cerâmica SiC observou que atingia destacada curva-R (dK/da elevado no gráfico “Fator intensidade de tensão versus Comprimento da trinca”), sob carregamento monotônico, atribuído a pontos de ligação entre as paredes internas da trinca, os quais são diminuídos sob carregamento cíclico. Afirmam também que “taxas de crescimento de trinca sob fadiga cíclica são extremamente sensíveis a K_{max} e menos dependente de ΔK ”, embora, em temperaturas elevadas, este comportamento é influenciado por efeitos intrínsecos e extrínsecos associados com deformações e danos em contornos de grãos. Ao contrário, o crescimento de trinca em TiAl reforçado com TiNb, é função de ambos os mecanismos, intrínseco e extrínseco um comportamento intermediário, entre cerâmica e metal, onde a taxa de propagação da trinca é

sensível a ambos, K_{\max} e ΔK (fator intensidade de tensão máximo e faixa de variação do fator intensidade de tensão, respectivamente). Esta comparação é apresentada na Figura 2.24.

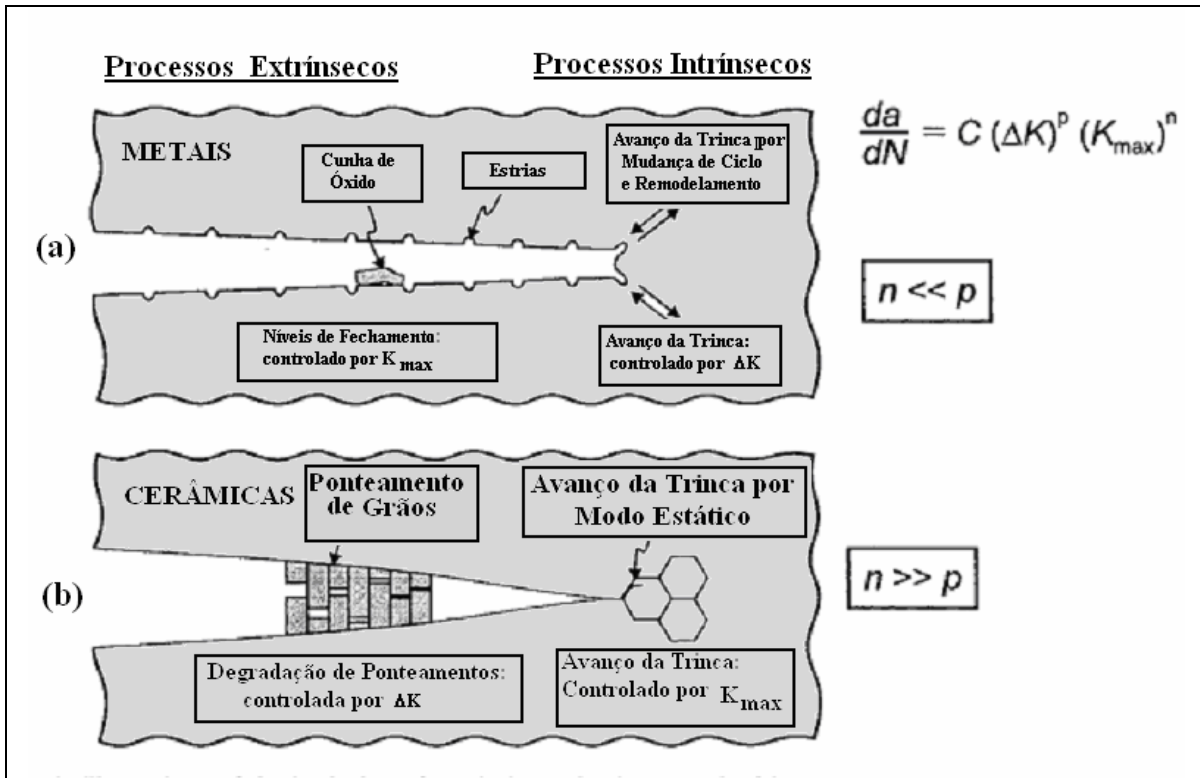


Figura 2.24 - Representação esquemática de mecanismos intrínsecos e extrínsecos, envolvendo crescimento de trinca sob fadiga em (a) metais e (b) cerâmicas, mostrando a dependência relativa da taxa de crescimento sobre K_{\max} , e sobre ΔK (RITCHIE et al., 1986).

2.4.5.2 Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica:

Através de tratamentos mecânicos superficiais, como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula tetragonal para monoclinica, onde são desenvolvidas tensões de compressão na superfície do material (Figura 2.25). Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que os defeitos internos no corpo do material.

O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia a partir de transformação é um fenômeno bem conhecido (REED; LEJUS, 1977; LANGE; EVANS, 1979). Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia de tetragonal para monoclinica, na superfície ou em sua vizinhança, devido à ausência de restrição próxima a superfície livre. Um considerável aumento na resistência à fratura do cerâmico pode ser obtido. A usinagem foi reconhecida como o mais eficiente método de indução da transformação de partículas tetragonais, já que tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade de 10 a 100 μm .

O efeito do aumento de resistência é reconhecido ser dependente da severidade da usinagem (PASCOE; GARVIE, 1977). A quantidade de fase monoclinica presente na superfície decresce rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida em camadas. O benefício máximo é alcançado se a espessura da camada de tensão compressiva for maior que o tamanho crítico da falha, porém pequena quando comparada com a seção transversal do cerâmico. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens (STEVENS, 1986), apresentado na Figura 2.25, a seguir.

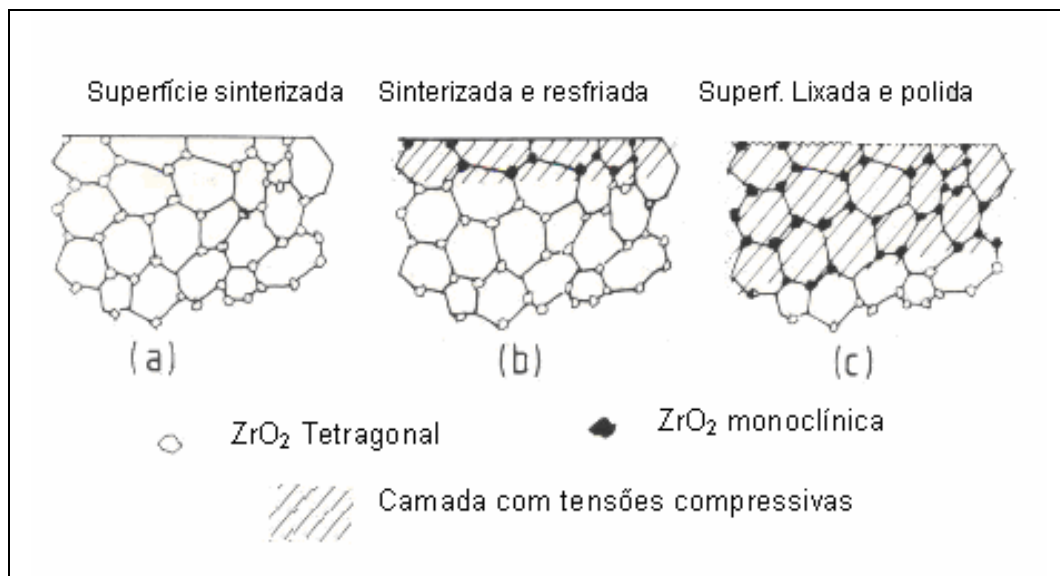


Figura 2.25 - Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação que ocorre na zircônia, de partículas de tetragonais metaestáveis em partículas monoclinicas, “t→m” (STEVENS, 1986).

2.4.5.3 Transformação de Fase Induzida por Tensão:

Uma trinca se propaga sob tensão (Figura 2.26), e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (tetragonal para monoclinica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como consequência um aumento na tenacidade da zircônia, conforme afirmação de Mammott (MAMOTT, 1991).

A presença de falhas tais como trincas, poros ou inclusões num material cerâmico, resultam em concentradores de tensão, diminuindo a resistência mecânica do material, podendo resultar em falhas catastróficas (PETZOW et al., 1991).

A Equação 2.9 exhibe a relação entre os concentradores de tensão na ponta de uma trinca elíptica e a resistência mecânica num material não dúctil (PETZOW et al., 1991).

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (2.9)$$

Nesta equação, os componentes significam:

σ_m = tensão máxima na ponta da trinca;

σ_a = tensão aplicada;

a = comprimento do semi-eixo maior da trinca;

ρ = raio da ponta da trinca.

Observa-se que a multiplicação da tensão na ponta da trinca é favorecida pelo comprimento e pela redução do raio de curvatura na ponta da trinca. Esta tensão, localizada na frente da ponta da trinca, é a responsável pela transformação martensítica ($t \rightarrow m$), atuando no sentido de bloquear o avanço da trinca. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens (STEVENS, 1986), apresentado na Figura 2.26.

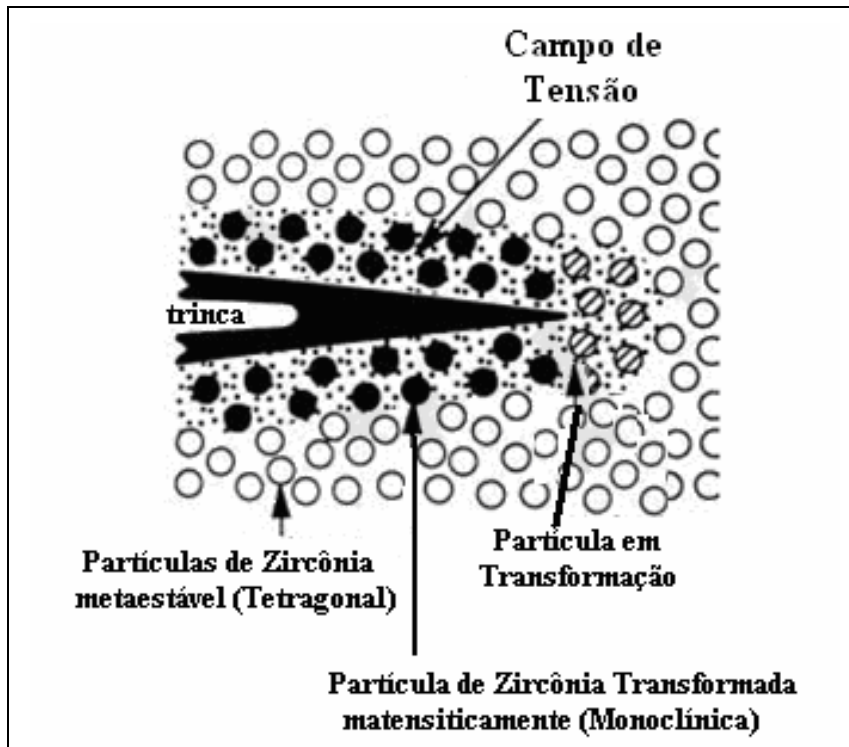


Figura 2.26 - Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica (STEVENS, 1986).

O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas se expandam contra uma matriz, formando um campo de tensões compressivas, próximo à ponta da trinca (Figura 2.27), que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca. Cannon (CANNON, 1989) propõe o mesmo esquema, para explicar este comportamento.

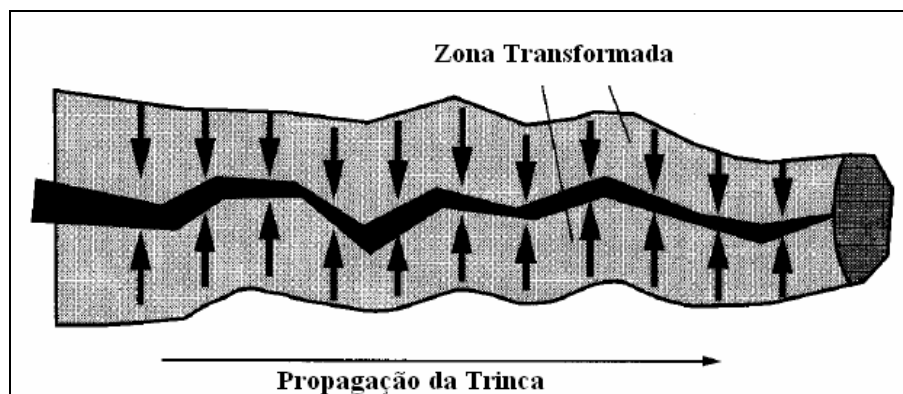


Figura 2.27 - Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca (CANNON, 1989).

De maneira geral, a redução da resistência de um material cerâmico é afetada por uma combinação de fatores, como: formato do poro; a presença de trincas ou contornos de grãos adjacentes aos poros; distância entre poros ou entre um poro, e a superfície; tamanho e formato de uma inclusão, e diferenças entre os módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica das inclusões e matriz (ZANOTTO, 1991).

No intuito de melhorar o desempenho das cerâmicas, principalmente a altas temperaturas, vários mecanismos são utilizados, como: tratamento térmico pós-sinterização para cristalização (devitrificação) da fase intergranular, e melhora da microestrutura; adição de “*whiskers*”, os quais atuam como verdadeiros escudos das pontas das trincas, impedindo de certa forma a propagação das mesmas, por meio da absorção de energia da ponta da trinca (STEVENS, 1986; PETZOW et al., 1991, DUSZA et al., 1999).

Petzow (1991), Zanotto (1991) e Dusza (1999), afirmam que, geralmente os mecanismos mais comuns de absorção de energia e, conseqüentemente, a paralisação da propagação da trinca presenciada nas cerâmicas de Si_3N_4 e SiC ocorre pela presença de grãos alongados (alta razão de aspecto) ou em forma de plaquetas, provocando uma transformação da energia da ponta da trinca em energia de superfície, e o mecanismo de ponteamento da trinca “*crack bridging*”, ocasionado por ligações pontuais entre as paredes da trinca; nestes casos a ponta da trinca desvia dos grãos. Uma esquematização destes dois casos é oferecida por Moon (2000), indicado na Figura 2.28, a seguir.

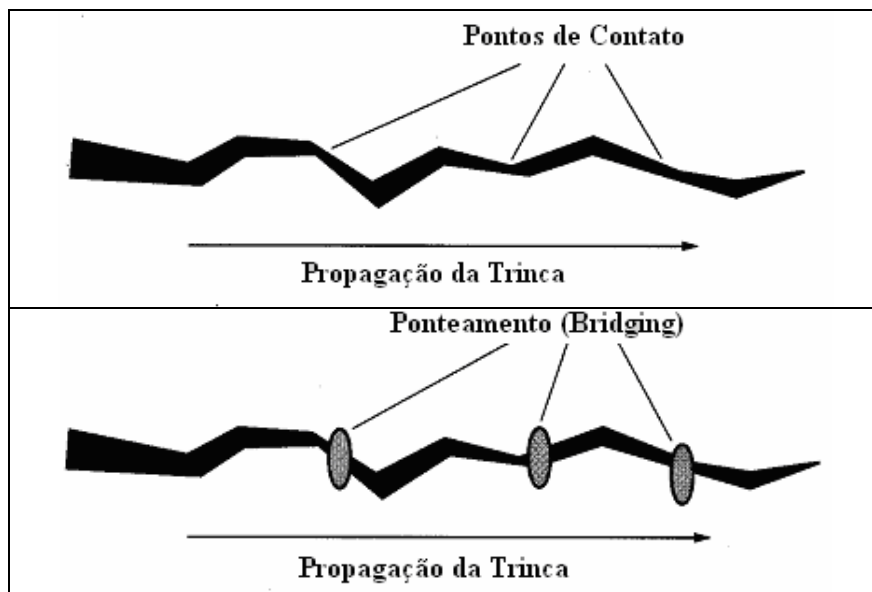


Figura 2.28 - Mecanismos de absorção de energia de propagação da trinca: Deflexão (acima) e “Bridging” (abaixo) (MOON, 2000).

Para que isso seja realmente efetivo, as características das fases das cerâmicas constituem fatores importantes, tais como: composição, quantidade e estrutura cristalina da fase secundária aliada à morfologia, à razão de aspecto, ao tamanho e à distribuição dos grãos. (CHARLIE et al., 1994).

2.4.6 Compósitos de Matriz Cerâmica.

2.4.6.1 Análise Teórica.

Conforme apresentado por Meyers e Chawla (1993) os compósitos consistem na junção de dois ou mais materiais, desenvolvidos para melhorarem ou aprimorarem alguma propriedade. Os requisitos básicos para fabricação de compósitos de matriz cerâmica são: a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais (para não haver grandes tensões internas resultantes de mudanças na temperatura) e a estabilidade química, que se refere à não reação química entre a matriz e a fase dispersa (caso contrário poderia haver a formação de um novo composto, que comprometeria o objetivo do material).

A compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica tende a evitar possíveis tensões térmicas na adesão, originada pelo desajuste entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do substrato; quanto mais próximos forem os coeficientes, melhores resultados de adesão serão obtidos, pois a incompatibilidade pode gerar fissuras no material. A natureza dessas fissuras é dependente da diferença entre os coeficientes de expansão térmica, podendo apresentar maior ou menor diferença, o que irá determinar a característica das tensões térmicas induzidas (trativa ou compressiva). Se o coeficiente “ α_R ”, do reforço particulado, é maior do que o “ α_M ” (coeficiente de expansão térmica da matriz), então uma trinca ao longo da circunferência pode ser produzida na matriz, e, para $\alpha_R < \alpha_M$, trincas radiais podem ser encontradas. Desta forma, os valores de cada coeficiente de expansão térmica devem ser combinados adequadamente, para limitar estes problemas.

A energia térmica está sempre presente e, é responsável pela vibração atômica ou molecular, em cada ponto de um material. À medida que ocorre a elevação de temperatura em um dado material, a amplitude das vibrações induzidas pela energia aumenta e o espaçamento

interatômico e intermolecular também aumentam, isto é, ocorre a expansão do corpo. Muitos materiais apresentam essa expansão com maior evidência, durante a elevação da temperatura.

De uma forma geral, a expansão térmica de um material é maior no estado líquido do que no estado cristalino, com uma etapa de transição ocorrendo durante a fusão. No caso específico de material vítreo, essa transição ocorre na chamada temperatura de transição vítrea. Acima de certa faixa e temperatura, a variação de temperatura e a dilatação térmica podem ser relacionadas a um coeficiente, chamado coeficiente de expansão térmica. No caso de dilatação linear, o coeficiente linear de expansão térmica, α_{ij} , é um tensor simétrico secundário e está relacionado ao tensor deformação, ε_{ij} , pela Equação 2.10.

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (2.10)$$

O parâmetro ΔT é a variação de temperatura. O coeficiente de expansão térmica, α_{ij} , de forma geral, não apresenta um valor constante para uma larga faixa de temperatura. Entretanto, pode-se definir α_{ij} de uma forma genérica assumindo sua variação com a temperatura como na Equação 2.11, ou seja, variação do tensor deformação com a variação incremental da temperatura.

$$\alpha_{ij} = \frac{\delta \varepsilon_{ij}}{\delta T} \quad (2.11)$$

Considerando-se dilatação volumétrica, o coeficiente de expansão térmica, β , se traduz da seguinte forma (Equação 2.12):

$$\beta_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right) \quad (2.12)$$

Onde V é o volume e T a temperatura. Para pequenas dilatações pode-se considerar de forma simplificada,

$$\beta_{ij} = 3 \alpha_{ij} \quad (2.13)$$

Muitas equações foram propostas para obter os coeficientes de expansão térmica de um compósito, conhecendo-se as constantes dos materiais componentes e seus arranjos geométricos. Quase a totalidade dessas expressões considera valores diferentes daqueles obtidos por simples regras de misturas. O desvio deve-se à presença de reforço, com

coeficiente de expansão menor, e que introduz uma restrição mecânica na matriz. Uma fibra causará uma restrição mecânica na matriz mais intensa que uma partícula de reforço.

Um compósito particulado pode ser considerado como um material homogêneo sob o ponto de vista estatístico, isto é, assumindo uma distribuição uniforme das partículas na matriz. Uma expressão para o coeficiente de expansão linear de um compósito que consiste de partículas esféricas dispersas na matriz é descrita na Equação 2.14:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_p V_p K_p}{V_p K_p + V_m K_m} \quad (2.14)$$

Os índices c, m e p denotam o compósito, matriz e reforço, respectivamente; o parâmetro α é o coeficiente de expansão linear, V o volume e K significa o módulo de elasticidade específico. Essa expressão não difere significativamente das que se baseiam na regra das misturas, porque o reforço por partículas restringe mecanicamente a matriz de forma muito mais reduzida que o reforço por fibras.

Durante o resfriamento de cerâmicas, a partir da temperatura na qual foram sinterizadas, o tamanho de grão decresce em função seu coeficiente de expansão (ou mais precisamente, de contração). Entretanto, estarão presentes tensões residuais nos contornos de grãos e entre fases diferentes, se existirem diferenças entre as taxas de contração dos grãos, e/ou fases (SHI et al., 1998).

Alguns modelos de cálculo foram desenvolvidos para avaliação da tensão residual resultante de diferentes taxas de contração, como por exemplo, um modelo simplificado o qual considera uma partícula em uma matriz infinita. Outra vertente de desenvolvimento mais recente encaminhou um modelo extremamente complexo para o cálculo da distribuição de tensões residuais, que expandiu os horizontes de investigação, considerando sistemas mais elaborados com base em compósitos particulados que foram desenvolvidos a partir do modelo ideal de partícula em matriz infinita.

A avaliação do nível de tensão e do efeito da tensão residual na tenacidade dos compósitos foi realizada para compósitos particulados, nos quais as partículas se dispersam homogêneamente na matriz. Foi avaliado o aumento da tenacidade de vários tipos de compósitos com sistemas de reforço tais como, por partículas, “whiskers” e fibras. A elevação nos níveis de tenacidade, basicamente, foi atribuída a vários mecanismos que foram associados à tensão no contorno de grão. Embora a contribuição desses mecanismos colabore para o aumento da tenacidade, eles não respondem pelo efeito isoladamente, havendo efeitos conjugados provenientes das tensões residuais que induzem campos de tensões, interferindo

de modo significativo nas propriedades mecânicas, cujo foco de interesse recai sobre o aumento da tenacidade.

2.4.6.2 Avaliação Experimental.

A partir de procedimento experimental descrito por Taya (1990) e, também, por Shi (1998), no qual se estabelece zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria para matriz de compósitos com fase intergranular, conjugam-se com a matriz três tipos de fases vítreas com base em $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, para sinterização, via fase líquida.

Considera-se no modelo estabelecido que a fase intergranular não seja grande comparada com a matriz, e que a energia da interface, entre a fase vítrea e os grãos da matriz, é pequena quando comparada com aquela residente entre os grãos da matriz. Adicionalmente considera-se que a fase intergranular se distribui de forma uniforme pelos contornos de grão de todo o material. Dessa forma, a fase vítrea poderia ser admitida como um revestimento fino de espessura constante.

O cálculo da tensão residual térmica gerada durante o resfriamento deve estar de acordo com a diferença na contração entre o compósito e a fase vítrea.

Baseado na equação básica que define a lei de Hooke, a tensão residual entre matriz e fase intergranular pode ser definida como:

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (2.15)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (2.16)$$

Onde σ_b e σ_m significam as tensões residuais geradas sobre o contorno de grão e a matriz, respectivamente; $\langle \alpha \rangle$ é o coeficiente de expansão térmica do compósito, enquanto α_b e α_m são os coeficientes de expansão térmica do grão e da matriz, respectivamente. Os termos ' E_m ' e ' E_b ' representam os módulos de elasticidade da matriz e do contorno de grão, respectivamente.

2.4.7 Utilização de Biovidros como Aditivo em Sinterização de Cerâmicas Estruturais

Cerâmicas com adição de biovidros do sistema $3\text{CaO-P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2\text{-MgO}$ em proporções molares de “ $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ ” variando de 1 a 7, tem sido objeto de pesquisa por um número significativo de autores (YI-QUAN WU et al., 2002;. YU-FENG ZHANG et al., 2002; KOKUBO et al., 2002; TADASHI et al., 2004; VALLET-REGI, et al., 2005;. STUDART et al., 2007;). Um trabalho de pesquisa, considerando uma relação “ $\text{CaO/P}_2\text{O}_5$ ” de aproximadamente 3 (OLIVEIRA et al., 1997), induz a obtenção de cerâmica vítrea a partir de tratamentos térmicos em uma família de vidros com composição nominal em peso 52,75% ($3\text{CaO.P}_2\text{O}_5$), 30,0% (SiO_2) e 17,75% (MgO). Foi observada a formação de uma fase cristalina em um patamar de temperatura mais baixo, e outra fase em um patamar de temperatura mais elevado. O material, com as duas fases cristalinas associadas, apresentou melhorias relevantes em sua resistência mecânica, facilidade para usinagem e adicionalmente, capacidade de precipitação de apatita na sua superfície quando imersa em fluido humano sintético.

Em outro trabalho (AMARAL et al., 2002), os autores descrevem a obtenção de um novo biomaterial compósito, estabelecendo rota alternativa de densificação e descreve seu caráter microestrutural e suas características mecânicas. A metodologia envolve um material composto de 70% de Si_3N_4 fase cerâmica e 30% biovidro (percentagens em peso), com este último agindo como aditivo para sinterização via fase líquida e, simultaneamente, promovendo características de bioatividade para o compósito. Foram estabelecidas condições de fabricação voltadas para a obtenção de um material quase totalmente denso (98% de densidade relativa). Para a rota de densificação utilizou-se parâmetros otimizados, considerando patamar a 1350°C , de 40 min com prensagem a quente de 30 MPa. A taxa de densificação com elevada velocidade evita a cristalização da fase intergranular do biovidro, e sustenta suas propriedades intrínsecas. Também, a grande quantidade de fase vítrea assegura a densificação, via fase líquida, induzindo o rearranjo dos grãos sem transformação de fase para o Si_3N_4 . As propriedades mecânicas obtidas para o “ Si_3N_4 - biovidro” são listadas a seguir: tenacidade a fratura, $K_{IC} = 4,4 \text{ MPam}^{1/2}$; dureza Vickers, $\text{HV} = 10,3 \text{ GPa}$; módulo de Young, $E = 197 \text{ GPa}$; resistência à flexão de 383 MPa ; módulo de Weibull, $m = 8,3$. Os valores obtidos apontam para um conjunto de características de interesse relevante quando comparadas às características de outros materiais bioativos e ressaltam a possibilidade de utilização desses

materiais, como patamar evolutivo para os biomateriais e biocerâmicas para aplicações médicas sujeitas às altas solicitações.

Um aprofundamento relativo à microestrutura e propriedades mecânicas da Alumina tenacificada com Zircônia, “Zircônia-toughened Alumina” (ZTA), é descrito em um trabalho recente (HUANG, 2003). A Alumina tenacificada com Zircônia, neste trabalho, tem a fração volumétrica de ZrO_2 considerada variando de 0 a 50%. A mistura foi preparada sem pressurização tendo 1% TiO_2 , 1% MnO_2 e 2% $CaO-Al_2O_3-SiO_2$ (em peso), atuando como aditivos de sinterização. Foram investigadas as influências da Zircônia e da temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos compósitos. Todas as amostras foram totalmente densificadas abaixo de $1400^\circ C$. Para a amostra de Alumina pura (Al_2O_3), desenvolveram-se grãos planos. Com a adição de ZrO_2 os grãos planos de Al_2O_3 se converteram em grãos equiaxiais e seus tamanhos decresceram de forma gradual. As propriedades mecânicas foram elevadas com a introdução da Zircônia e quando se atingiu o nível de adição de 50% de ZrO_2 , a resistência e tenacidade do compósito alcançaram os valores $(619\pm 36)MPa$ e $(7,02\pm 0,06)MPam^{1/2}$, respectivamente. A principal conclusão indica que o mecanismo principal de tenacificação foi a transformação de fase, a partir da análise da transformação do conteúdo de Zircônia.

2.4.8 Breve Histórico do Desenvolvimento de Biovidros e Biovidros Cerâmicos

A utilização clínica de materiais no ser humano é uma prática que remonta, pelo menos, ao tempo das civilizações egípcia, grega e hindu. Dos materiais cerâmicos, o gesso e, já neste século, o fosfato tri-cálcico foram os mais procurados, segundo afirmação de Hench (1997; 1998). O vidro como biomaterial é aplicado mais recentemente. O trabalho pioneiro neste domínio data do início da década de 70 e deve-se a Larry Hench, responsável pelo projeto de desenvolvimento do Bioglass[®] 45S5 (HENCH et al., 1971). A principal característica diferenciadora deste material biocompatível (WILSON et al., 1981) é a sua capacidade para promover uma rápida e durável ligação química, através de uma interface apatítica, com o tecido ósseo, o que lhe valeu a designação de vidro bioativo. Com o seu desenvolvimento nasceu o conceito de bioatividade e acelerou-se toda a investigação realizada no campo dos materiais para implantes ósseos.

Materiais como o Bioglass[®] 45S5 e outros vidros, vitrocerâmicos (obtidos por cristalização controlada de vidros) e ainda materiais cerâmicos à base de fosfatos de cálcio constituem um vasto grupo de materiais designados por biocerâmicos. Os biocerâmicos são geralmente classificados em bioinertes (exemplo: alumina), absorvíveis (exemplo: tri-fosfato de cálcio) e porosos (cerâmicos porosos) para além dos bioativos já referenciados.

Dos vitrocerâmicos bioativos o Ceravital[®] (BROMER et al., 1977; OHTSUK et al., 1991; GROSS et al., 1991) foi o primeiro a ser comercializado mas o Cerabone A/W[®] (KOKUBO et al., 1998; KOKUBO et al., 1990), desenvolvido por Kokubo, rapidamente se tornou mais “popular”, dadas as suas melhores propriedades mecânicas. Os Bioverit[®] (VOGEL et al., 1986) apresentam a vantagem de serem usináveis devido à presença de cristais curvos do tipo mica (flogopite) na respectiva microestrutura1 (HENCH, 1978).

Atualmente os vidros são utilizados em três situações clínicas distintas: como material bioinerte para aplicações em medicina dentária (vidros do tipo alumino-silicato com elementos alcalinos e/ou alcalino-terrosos, dos quais se destacam os ionoméricos) (WILSON, 1991; MCLEAN, 1991; NICHOLSON, 1998), como veículos de agentes radioativos para tratamentos localizados de tumores, em especial do fígado, por radioterapia (vidros do tipo alumino-silicato com elementos terras-raras, sendo o ítrio o elemento mais frequente) e como material bioativo para implantologia (vidros de sílica do tipo Bioglass[®]) especificamente em ortopedia, em cirurgias do ouvido médio, como espaçador intervertebral e em reconstruções maxilo-faciais e ósseas diversas (HENCH, 1998; NICHOLSON, 1998; DAY et al., 1993). Embora muitos dos biovidros e biovitrocerâmicos existentes tenham sido desenvolvidos pelo “método de tentativa e erro”, atualmente é já possível melhorar a bioatividade de uma composição vítrea através do seu correto projeto. O principal obstáculo à sua utilização generalizada no ser humano é o fraco desempenho mecânico, dada as inerentes fragilidades e, como na maioria dos materiais inorgânicos, à elevada rigidez destes materiais.

2.4.9 Modelo de Comportamento Mecânico

O comportamento mecânico dos materiais cerâmicos a temperatura ambiente é frágil, e a tensão de fratura pode ser expressa através da Equação 2.17 (HUBNER, 1978):

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left(\frac{2\gamma_i E}{c} \right)^{1/2} \quad (2.17)$$

Onde:

σ_f : resistência à fratura;

Y: fator geométrico, o qual depende da geometria da amostra e da trinca.

γ_i : energia específica efetiva para iniciação da fratura;

E: módulo de elasticidade; e

c: tamanho de defeito crítico.

A energia de fratura (γ_i) é relacionada com a tenacidade à fratura, K_{IC} , pela equação de Irwin ($K_{IC}^2 = 2\gamma_i E$), que introduzindo na Equação 2.17 obtém-se a relação da tenacidade com a resistência à fratura dada pela Equação 3.18 (HUBNER, 1978).

$$K_{IC} = Y \sigma_f c^{1/2} \quad (2.18)$$

Observando a Equação 3.13, verifica-se que a resistência à fratura (σ_f) é controlada pela energia de fratura (γ_i), a qual representa a resistência do material contra a propagação de trincas e é uma propriedade intrínseca do material sem defeitos (hipotético). Essa resistência à fratura depende de parâmetros microestruturais, tais como morfologia e tamanho de grão. Porém como indica a quantidade de energia consumida pelo processo de fratura, pode ser aumentada, através da adição de outras fases que dificultem a propagação de trincas.

No caso dos materiais reais, as propriedades mecânicas são extremamente influenciadas pela presença de defeitos, os quais podem ser introduzidos durante o processo de fabricação ou de acabamento. A Figura 2.29 apresenta possíveis defeitos que podem surgir durante as etapas de processamento destes materiais.

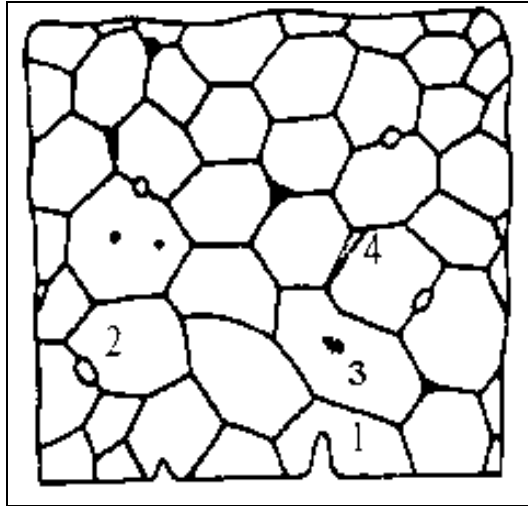


Figura 2.29 - Defeitos em materiais cerâmicos: 1- Riscos na superfície (externos); 2- Poros de sinterização, 3- Inclusões e 4- Contornos de grãos fraturados internamente (HUBNER, 1978).

Sob uma determinada tensão aplicada, existe um fator de intensidade de tensão devido aos micro-defeitos, o qual é altamente dependente das características intrínsecas do material, sendo a falha do material caracterizada quando o fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}), característico de cada material é atingido, e é então denominado tenacidade à fratura. Fica evidenciado que, para aplicações estruturais, o objetivo é a redução do tamanho e quantidade de defeitos para o menor valor possível e, aumentar a energia consumida no processo de fratura.

Em baixas temperaturas, abaixo da temperatura de amolecimento da fase intergranular, as propriedades mecânicas são controladas pela presença de defeitos provenientes do processamento do corpo cerâmico, o qual é também controlado, pelo arranjo dos grãos, pela presença de defeitos internos e defeitos introduzidos durante o processo de fabricação. Pela Equação 2.18 pode-se notar que a resistência à fratura (σ_f) é diretamente proporcional à tenacidade à fratura (K_{IC}), e, pela Equação 2.17, é inversamente proporcional ao tamanho dos defeitos.

Um outro fator que altera essas propriedades é a composição dos pós de partida. Pesquisadores reportaram que a utilização de pós obtidos através de diferentes sínteses (diferentes composição química, morfologia, tamanho médio de partículas, etc.) conduziu a diferentes densidades relativas e microestruturas e, por consequência, diferentes valores de resistência (SANTOS, 2001).

2.4.10 Efeitos da Adição de Vidro Sobre a Resistência e a Tenacidade da Cerâmica

Contornos de grão têm importante papel no desempenho de cerâmicas de alto desempenho. Exercem influência direta nas propriedades mecânica, tais como resistência, tenacidade à fratura, creep e plasticidade. É evidente que diferenças entre taxas de contração térmicas, durante resfriamento, geram tensões residuais em contornos de grãos, nas cerâmicas oriundas de sinterização. Na sinterização por fase líquida pode haver adição de componente objetivando baixar a temperatura de sinterização; estes aditivos se alojarão nos contornos de grãos numa fase vítrea. Esta fase poderá ter coeficiente de expansão térmica diferente da matriz. Micro tensão residual tem influência importante no modo de propagação de trinca.

Os efeitos da tensão no contorno de grão, sobre as propriedades da cerâmica alumina foram publicados em trabalho de Yi-Quan Wu e colaboradores (2002). Essa pesquisa analisa possibilidades de controlar tensões nos contornos de grão, visando conferir propriedades desejadas às ‘cerâmicas alumina’. Uma tensão residual no contorno de grão resulta da diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre a matriz alumina e o vidro segregado no contorno de grão. Trabalharam com alumina sinterizada com pós dos vidros $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ ali identificado como “A/BAS”, e $\text{Li}_2\text{O-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, nomeado como “A/LAS”. Estes vidros foram escolhidos por apresentarem, respectivamente, elevada e baixa taxa de expansão térmica, em relação ao da alumina.

Nos contornos de grão aparecem tensões trativas no sistema A/BAS e compressivas no sistema A/LAS. Os resultados mostram que o compósito A/BAS fraturam intergranularmente com tenacidade maior que a alumina monolítica. Por outro lado, o compósito A/LAS assumiu fratura transgranular e elevada resistência ao dobramento, a despeito de sua baixa tenacidade. Ambos os compósitos poderiam ser sinterizados a altas densidades, a 1500°C , por 2 horas, devido à presença da fase líquida. Outra conclusão importante, apresentada naquele trabalho, corresponde ao fato de que microfratura em contorno de grão, ali gerada por tensão de tração, origina a fratura intergranular, resultando em elevada tenacidade à fratura, mas com baixa resistência à flexão.

Na Figura 2.30 observa-se o modo de propagação da fratura: A/LAS totalmente transgranular, enquanto que na A/BAS totalmente intergranular. Os resultados obtidos, apresentados na Tabela 2.6, justificam tais comportamentos.

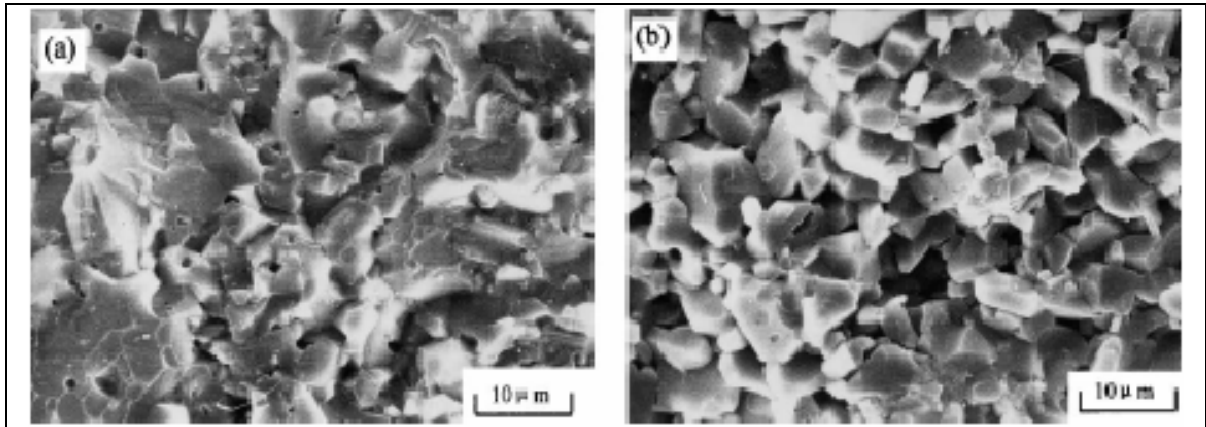


Figura 2.30 - Imagens “MEV” de fratura de compósitos:
 (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ peso LAS e
 (b) $\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ peso BAS (YI-QUAN WU et al., 2002).

Tabela 2.6 – Composição, Coeficiente de Dilatação Térmica e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Biovidro.

Produto	Composição do vidro (wt%)				α ($\times 10^{-6}/^\circ\text{C}$)	Resistência À flexão (MPa)	Tenacidade à fratura ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
	Al_2O_3	SiO_2	LiO_2	BaO			
$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ peso LAS	25,4	67,1	7,5	—	4,36	404 ± 30	$3,44 \pm 0,2$
$\text{Al}_2\text{O}_3/5\%$ peso BAS	21,0	28,5	—	50,5	10,7	273 ± 42	$4,76 \pm 0,3$
Al_2O_3	—	—	—	—	6 a 8	336 ± 28	$3,8 \pm 0,2$

2.4.11 Alguns Problemas com a Zircônia

Estudando o comportamento da zircônia, no aspecto cristalográfico, Kisi e Howard (KISI et al., 1998) levantam alguns pontos, ainda obscuros para os pesquisadores no final do século XX, a serem esclarecidos por estudiosos do assunto, em futuro breve.

2.4.11.1 Pura:

- Os conhecimentos e entendimentos de diagramas de fases ‘pressão-temperatura’ disponíveis são limitados. Existem, também, detalhes ainda a serem esclarecidos. Estudos em temperaturas ambientes e sob pressões elevadas são dificultados pela cinética lenta de transformações, e, acesso a altas pressões e temperaturas elevadas são difíceis.
- Não é surpreendente que o conhecimento da fase cúbica seja incompleto, devido a dificuldades de acessá-la.
- O mecanismo de estabilização de tamanho de grão pelo qual a zircônia pura é retida na forma tetragonal, não é bem compreendido. Nestas circunstâncias a estabilização pode depender de vacâncias ou de outros tipos de defeitos.
- A zircônia monoclinica mostra comportamento anisotrópico com respeito à compressão e expansão térmica. Isto, presumivelmente, se relaciona a sua estrutura cristalográfica, mas não é ainda bem entendido.

2.4.11.2 Ligada:

- As estruturas das zircônias estabilizadas receberam intensos estudos e são bem compreendidas. Questões como possíveis ordenações de cátions e possíveis associações de vacâncias com íons dopantes ainda não foram suficientemente esclarecidas.
- Há incerteza sobre a importância de vacâncias na estabilização da zircônia em sua fase tetragonal. O autor indica que a presença de vacâncias não seja essencial para estabilização da fase tetragonal, mas é exigida evidência mais definitiva.
- Em zircônia estabilizada com ítria e magnésia, o parâmetro de rede varia linearmente com a concentração do estabilizante. Por contraste, tal variação, no caso do cério, fica longe da linearidade. Esta diferença evidente, ainda, não é bem entendida.
- A expansão térmica da zircônia pura, na fase tetragonal, é bastante isotrópica. Já na fase tetragonal, da zircônia estabilizada com Mg, observa-se diferenças de expansões entre direções cristalográficas. A razão para tal diferença não é bem conhecida.
- É difícil estabelecer a seqüência operada na transformação martensítica, especialmente porque exige medições em temperaturas elevadas.

Com as informações, até aqui apresentadas, conclui-se que elas constituem ferramenta fundamental para um bom entendimento de como as cerâmicas à base de zircônia comportam quando utilizadas em aplicações estruturais. Certamente os projetistas consideram todos estes fatos, ao confiar no material.

Nos próximos tópicos serão abordados aspectos mecânicos focando os materiais cerâmicos.

2.5 FADIGA

2.5.1 Breve Histórico

Segundo o autor de “Aleaciones Ligeras” (ZEERLEDER, 1955), deve-se a Fué Albert, em 1829, o primeiro registro da ruptura sob cargas repetidas muito inferiores a de ruptura à tração estática. Na mesma publicação diz que Fairbairn construiu, em 1850, a primeira máquina para ensaios de fadiga, e, Wöhler em 1860 estabeleceu os fundamentos dos ensaios modernos.

De acordo com Schütz (em 1996) o início da história da fadiga data de 1837, quando o alemão Albert descreve a falha de correntes utilizadas nas esteiras das minas de Clausthal. Naquela época, muitos acidentes ocorriam devido a problemas com eixos de carroças puxadas a cavalo, e principalmente, com eixos de rodas de trens. O termo “fadiga” foi mencionado pela primeira vez no trabalho do inglês Braithwaite, em 1854, onde foram descritos muitos problemas de falhas em serviços relacionados a equipamentos de preparação de bebidas fermentadas, dutos de água, eixos de trens, virabrequins, etc.. Este tipo de falha era imputado a “cansaço do material”, surgindo daí o jargão “fadiga”.

Mas foi com o engenheiro alemão Wöhler, no período de 1858 a 1870, que o estudo da fadiga ganha maior impulso, devido à sistematização dos ensaios realizados. Wöhler apresentou os resultados de seus ensaios em forma de tabelas, e somente Basquin, em 1910, traçou estes resultados em forma de curvas, tendo como ordenada o logaritmo da tensão normal atuante, e, como abscissa logaritmo do número de ciclos até a falha. Kloth denominou estas curvas de “curvas S-N”, que atualmente podem ser encontradas em grande variedade bibliográfica. A primeira publicação teórica que se tem conhecimento na área da Mecânica da

Fratura foi feita por Griffith em 1920. Griffith estava particularmente preocupado com a determinação das tensões e deformações, em material isotrópico, na presença de fissuras com tamanhos variáveis. Com a ajuda da teoria desenvolvida pelo professor Inglis, em 1913, Griffith desenvolveu a teoria de energia para uma placa plana trincada aplicável a materiais frágeis, mais especificamente o vidro, com o qual realizou seus experimentos. Neuber publicou o primeiro livro de cálculo teórico sobre fatores de concentração de tensão “ K_t ”. Muitos outros autores também se dedicaram ao tema. (SHÜTZ, 1966)

2.5.2 Conceitos Fundamentais

Grande parte dos materiais utilizados estruturalmente é submetida a cargas cíclicas. Os exemplos são numerosos, passando por meios de transportes, plataformas de prospecção e/ou produção de petróleo e gás, assim como peças e equipamentos de maquinários em geral. Em todos estes casos o material é suscetível a colapso mecânico, mesmo submetido a regime de solicitações dentro da segurança, caracterizando a fadiga.

Toda ruptura por fadiga inicia-se pela formação de uma pequena trinca (caso não haja uma trinca pré-formada), quase sempre na superfície externa, se propagando para o interior do material, mais ou menos perpendicular ao eixo principal de tração, em direção a secção ainda não afetada, sob forma de fenda, até que a superfície residual seja insuficiente para suportar os esforços aplicados.

A fadiga caracteriza-se pelo rompimento da peça, ou do componente, numa carga inferior àquela necessária para que haja a fratura do material, devido à aplicação de uma carga estática.

Na prática observam-se flutuações na amplitude do ciclo de tensões, que geralmente provocam aparecimento de certo número de estrias mais longas e mais evidentes, as quais podem ser observadas na superfície fraturada.

A ruptura por fadiga torna-se facilmente reconhecível, uma vez que a superfície colapsada mostra duas áreas distintas: uma série de estrias concêntrica e outra resultante da ruptura simples de tração (ruptura dúctil ou frágil).

É facilmente reconhecível a natureza, quanto à caracterização dúctil/frágil, de uma fratura ao se comparar com um ensaio de tração convencional. Pela definição aceita correntemente, o comportamento frágil é aquele que admite pouca deformação no regime

plástico. Deste modo, numa ruptura dúctil, a superfície fraturada se mostra rugosa, como resultado de deformações plásticas localizadas, antes da ruptura.

O dano acumulado a um componente mecânico submetido a solicitações cíclicas pode levar a nucleação de trincas superficiais, sub-superficiais ou mesmo internas; tais trincas irão se propagar na medida em que os ciclos de tensão forem sendo aplicados. Ao atingir um tamanho crítico, por ser este tamanho uma função da tenacidade do material, a trinca se propagará instavelmente. Este dano, na maioria das vezes, não pode ser detectado pela medida de propriedades mecânicas médias macroscópicas, como dureza e resistência à tração, nem mesmo pelo exame metalográfico das fases presentes. Para o caso de metais e ligas, a alteração ocorre na amplitude de defeitos cristalinos, em particular, na alteração do arranjo de discordâncias e num aumento de defeitos pontuais.

A vida sob fadiga, no caso dos materiais metálicos, pode ser expressa pelo número de ciclos “N”, composto de duas parcelas: número de ciclos até o início da trinca e número de ciclos para a propagação da trinca até a fratura. A primeira parcela é imputada à nucleação da trinca; já a segunda parcela se refere ao crescimento da trinca até a ruptura da peça.

Com os atuais conhecimentos podem-se dividir a falha, nos materiais metálicos, nos seguintes estágios:

- 1º) Microdeformação plástica em fadiga cíclica, com formação de bandas de escorregamento;
- 2º) Nucleação de uma ou mais microtrincas;
- 3º) Propagação de uma ou mais macrotrincas;
- 4º) Propagação instável da trinca até a fratura final.

Todos os estágios do processo são importantes para o estudo do mecanismo da fadiga, sendo que o início da falha do material é devido à ocorrência de microdeformações plásticas em sua estrutura, sem o qual o processo de fadiga não ocorre.

Vários pesquisadores relacionaram a nucleação de trincas por fadiga ao deslizamento de planos cristalográficos. Estes planos são os locais propícios para a nucleação de microtrincas. O surgimento destes planos de deslizamento está associado à estrutura e movimentação de discordâncias ocasionadas pela solicitação alternada. (HASHIMOTO, 1989; MEYERS, 1982; CHAWLA, 1982).

Nos monocristais esta fase inicial do aparecimento da trinca pode levar um tempo considerável. Isto se deve ao fato de que, um componente estrutural envolve uma variedade de características de concentradores de tensões na superfície e no seio do corpo, e isto

incluem contornos de grão, pontos triaxiais, marcas de usinagem, inclusões com superfícies quebradiças, e grandes entalhes, que separadamente, ou em uma variedade de combinações podem imediatamente dar início a uma trinca. (PERES, 1996; BRANCO et al., 1986; MILLER, 1993; OKAMOTO, 1990).

2.5.3 Mecanismos da Fadiga

Em um ensaio de fadiga, é quase universalmente aceito que as fraturas de fadiga se iniciam na superfície do corpo de provas. Além disso, as fraturas de fadiga começam como trincas microscópicas e, então, são muito sensíveis mesmo a pequenas concentrações de tensão. (CHAWLA, 1982).

É significativo o fato de que fratura de fadiga ter sido observada em ensaios realizados na temperatura de 4K. A essa temperatura, extremamente baixa, a energia térmica não pode contribuir apreciavelmente para o mecanismo de fratura de fadiga. Pode-se então concluir que é possível haver fratura de fadiga sem ativação térmica, o que significa que, embora processos de difusão possam estar envolvidos em alguns casos, não são necessários para a formação de trincas de fadiga. (CHAWLA, 1982).

O escorregamento e a maclação são processos de deformação plástica capazes de ocorrer sem ativação térmica, e, assim, presume-se que estejam bastante envolvidos nos mecanismos de falha por fadiga. Como as falhas por fadiga são provocadas pela presença de concentradores de tensão, o estudo dos mecanismos de fadiga é mais bem conduzido em metais ou ligas que possuam um mínimo de inclusões não-metálicas.

2.5.3.1 Nucleação:

Ocorre em pontos que são consequência de concentradores de tensões, localizados superficialmente ou sub-superficialmente, ou ainda, a pequenas profundidades da peça submetida à fadiga; de um modo geral fica nas regiões de esforços acentuados, a exemplo de regiões afastadas da chamada “fibra neutra” (região da peça onde a tensão normal transita em tração/compressão). Estes pontos concentradores podem ser riscos, amassamentos, gradientes

de secção, gradientes de concentração mássica (como inclusão, pontos de corrosão, etc.), micro trincas. Tais concentradores de tensões podem ter sido introduzidos durante a fabricação, o uso ou a manutenção das peças e componentes das máquinas.

2.5.3.2 Propagação da Trinca

As trincas de fadiga são produzidas por microdeformações plásticas, em que pese a aparência frágil. A solitação cíclica, onde a tensão máxima, mesmo não atingindo a tensão de escoamento, tem a tendência de produzir continuamente a deformação plástica, tendência esta mais acentuada com a elevação da frequência, que impede o relaxamento das tensões entre os entes constitutivos da matéria (átomos, moléculas, cristais, grãos). O escoamento não é habitual nos materiais cerâmicos, em temperaturas ambiente, portanto, em se tratando de cerâmicos, é válido afirmar que a fratura é tipicamente frágil.

Após as trincas atravessarem alguns grãos, o que pode demorar alguns milhares ou milhões de ciclos, dependendo da amplitude da tensão, verifica-se uma alteração na direção de penetração, e as trincas passam crescer perpendicularmente ao eixo principal da tração. O avanço é agora muito mais rápido e origina as características estrias de fadiga.

Em cada meio ciclo de tensão aplicado correspondente à tração, as faces da trinca são afastadas uma da outra por rasgamento plástico do material na raiz da trinca. Durante o meio ciclo compressivo, as faces são novamente apertadas, uma contra a outra, acontecendo o mesmo na região rasgada plasticamente. O processo repete-se do mesmo modo no ciclo seguinte à tensão, com a diferença de que agora a trinca é ligeiramente mais longa que anteriormente, porque a região rasgada plasticamente passou a fazer parte da superfície da trinca.

2.5.3.3 Colapso

Uma vez continuando com a tensão cíclica, a trinca cresce. Como a seção resistente do material da peça ou componente diminui, conseqüentemente, a tensão aumenta na seção até que ocorra a ruptura final, em condições de crescimento instável da trinca.

As superfícies de fratura por fadiga tendem a ser macroscopicamente planas e apresentam duas aparências distintas. A superfície polida é devida ao atrito entre as superfícies da trinca conforme a peça ou componente é deformado devido às solicitações alternadas ou flutuantes. Na região de ruptura instável a superfície apresenta uma aparência grosseira e irregular, pois já não existe o atrito.

A curva correspondente, de modo habitual, é plotada no plano cartesiano, com utilização de uma escala “log x log”, que é o método de estruturar e apresentar os dados obtidos experimentalmente de um material imposto a ensaios de fadiga, método este chamado de curvas “ σ x N”, ou curvas de Wöhler (em muitas publicações autores utilizam a terminologia curva “S-N”).

Outra representação dos resultados de fadiga cíclica são as curvas das taxas de crescimento de trincas por fadiga. A presença da trinca pode ser representada pela taxa de crescimento de trinca média durante um ciclo, segundo a equação:

$$V_{\text{méd}} = \frac{\Delta a}{T} \quad (2.19)$$

sendo “T” o período de carregamento, “ Δa ” o aumento de extensão da trinca; ou, ainda, como a extensão da trinca em um ciclo, comumente indicada como “da/dN”.

O gráfico usual dos resultados de crescimento de trinca é “(da/dN) versus (ΔK_I)”, em uma escala “log-log”. Algumas vezes “da/dN” é substituído por “ $V_{\text{méd}}$ ”, e “ ΔK_I ” por “ $K_{I\text{min}}$ ” ou “ $K_{I\text{máx}}$ ”, ao se aplicar as relações entre as grandezas da trinca (MUNZ & FETT, 1998).

O comportamento esquemático da curva “log V vs log K_I ” (Curva de velocidade de crescimento da trinca) é mostrado na Figura 2.31. Nesse gráfico podem ser observadas três regiões entre K_{I0} (valor limite abaixo do qual, não ocorre crescimento da trinca) e a tenacidade à fratura (K_{IC}). Na região I, a velocidade do crescimento da trinca pode ser descrita pela Equação 2.20:

$$v = A K_I^n \quad (2.20)$$

Nessa região, o crescimento da trinca é regido pela velocidade das atividades físico-químicas (adsorção, difusão) na ponta da trinca.

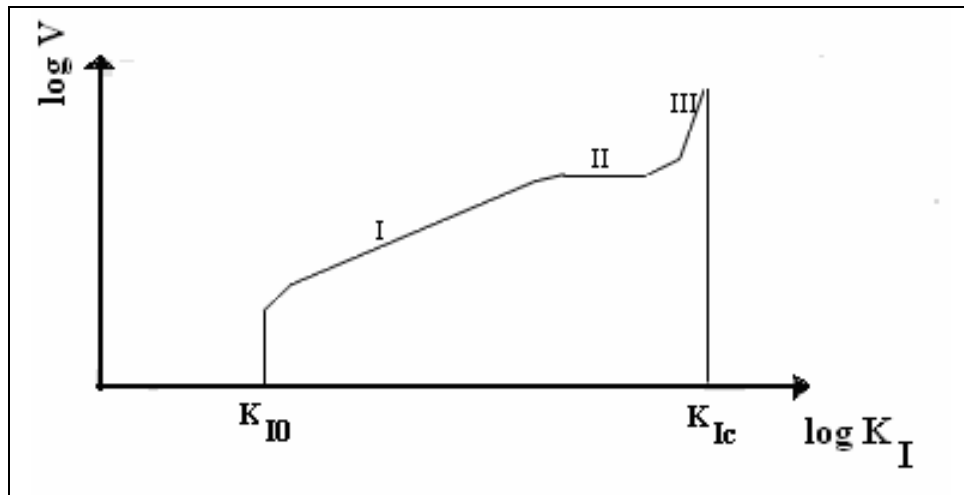


Figura 2.31 - Representação de uma curva “ $\log V \times \log K_I$ ” (MUNZ e FETT, 1998).

Na região II, a taxa de crescimento da trinca é controlada pelo transporte por difusão, do meio corrosivo. Na região III, a falha resulta de efeitos simultâneos, corrosivos e mecânicos (EVANS-1972).

2.5.4 Curva “ $\sigma - N$ ”

A Figura 2.32, mostra como são as curvas características de fadiga para metais ferrosos e não ferrosos, quando sujeitos a ensaios de flexão rotativa. Observando esta figura, verifica-se que, para níveis de tensões baixos, aumenta o número de ciclos que um metal suporta até a falha. O limite de fadiga será o valor da tensão normal correspondente a “ $d\sigma/dN = \text{zero}$ ”, onde, supostamente, o corpo de provas assumiria vida infinita para um valor máximo de tensão normal.

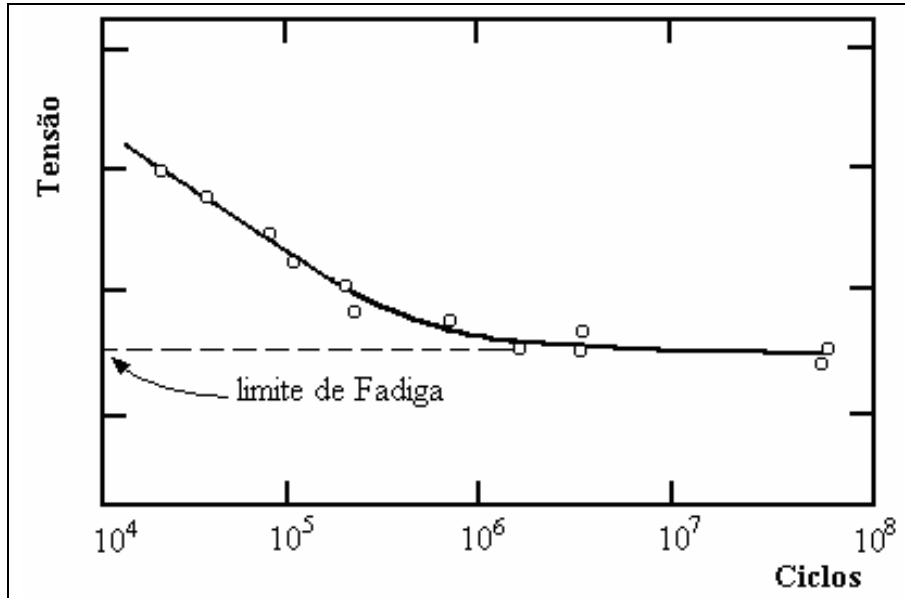


Figura 2.32 - Forma típica de curva “Tensão crítica vs Número de ciclos até o colapso”, “ $\sigma \times N$ ” (MEYERS, 1982).

É considerada vida infinita para os materiais ferrosos como sendo $N \geq 10^7$ ciclos. A grande maioria dos materiais não ferrosos não apresenta um limite horizontal. As propriedades de fadiga dos materiais não ferrosos normalmente são caracterizadas fornecendo a resistência à fadiga para um valor de N , da ordem de 10^7 ciclos.

Esta representação, denominada curva de Wöhler, é a utilização clássica dos resultados de fadiga em que os valores dos números de ciclos até a fratura são traçados em função das tensões aplicadas. O procedimento utilizado na construção de curva “ $\sigma \times N$ ” é ensaiar o corpo de prova com um valor de tensão alta “ $\sigma_{m\acute{a}x}$ ”, onde se espera que a fratura do corpo de prova ocorra para um número baixo de ciclos “ N ”. Em seguida, diminui-se progressivamente o valor da tensão até que não ocorra mais a fratura do corpo de prova, onde, teoricamente para valores abaixo desta tensão, o material teria vida infinita.

Em se tratando do estudo de fadiga, observa-se que há uma dispersão acentuada nos resultados obtidos nos ensaios, daí a necessidade de repetir várias vezes o ensaio para um mesmo nível de tensão. A curva de Wöhler representada na forma $\sigma = f(\log N)$ é a mais comum e mais utilizada em engenharia.

2.5.5 Resistência à Fadiga de Materiais Cerâmicos

Um material frágil estará sujeito a falha mecânica para valores de sollicitação cada vez menor, à medida que for submetido a trabalho (ANUSAVICE, 2005). O esforço de colapso terá valores mais decrescentes quanto maior for a rugosidade superficial. Do mesmo modo, a profundidade de rugosidade também faz decrescer o limite de carga mecânica de colapso; este decréscimo deverá ser mais acentuado para sollicitações dinâmicas, quando se compara com sollicitações estáticas. Tais comportamentos são representados na Figura 2.33.

O fenômeno da fadiga cíclica de materiais cerâmicos só foi reconhecido a partir dos anos 70. Supunha-se que devido à ausência de uma região de plasticidade na ponta da trinca, em materiais frágeis, não existisse fadiga cíclica (EVANS, 1990). Entretanto, foi verificado esse efeito na ZrO_2 , na Al_2O_3 e no Si_3N_4 (FREI, 1991; WEDDIGEN, 1992; KAWAKUBO, 1987; UENO, 1992; JACOBS, 1994). As relações entre os mecanismos que aumentam a tenacidade à fratura e mecanismos de fadiga cíclica vêm sendo discutidas, desde os anos 90. (GRATHWOHL, 1991; GRATHWOHL, 1992; MAI, 1992).

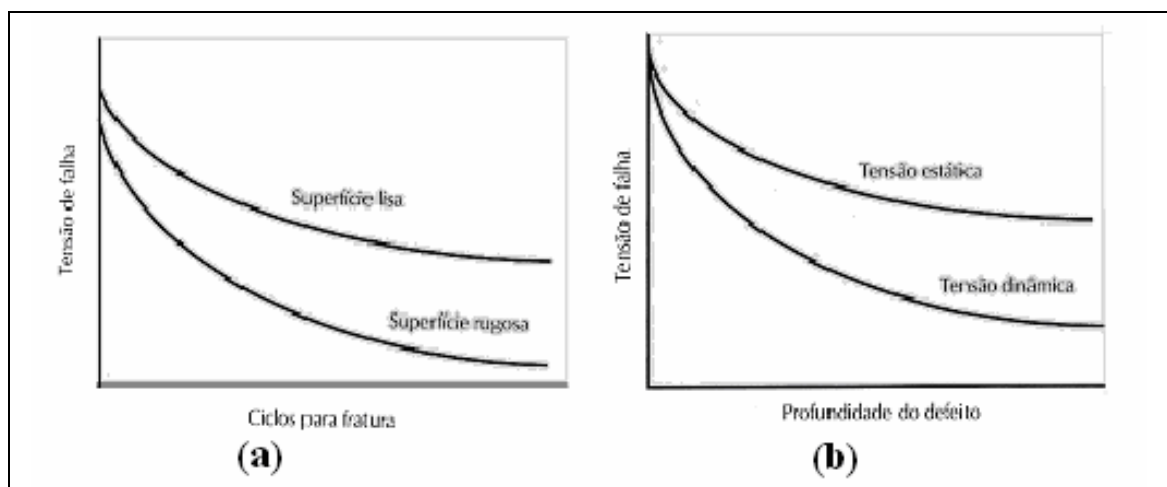


Figura 2.33 - Representação esquemática da influência da tensão crítica sobre o colapso em um material frágil:

(a) rugosidade superficial e do número de ciclos de tensão;

(b) profundidade de defeito superficial e do tipo de tensão

(ANUSAVICE, 2005).

2.5.6 Ensaio de Flexão/Fadiga a 4 pontos.

A Figura 2.34 mostra esquematicamente um corpo de provas em ensaio de flexão/fadiga, adaptado à máquina universal de ensaios. Os parâmetros mais importantes no controle da determinação da resistência flexão são: o alinhamento da amostra, a taxa de carregamento, e a razão L_1/h , que deve ser pelo menos 10/1. Método padrão deve ser utilizado para realizar o teste de resistência a flexão, ou seja, a posição dos roletes e o tamanho da amostra devem estar de acordo com as normas “JIS 1601” (Japão), “ASTM C 1161” (Estados Unidos), “DIN 51-110-1” (Alemanha) e “B41-104” (França), entre outras (TAGUCHI, 2005).

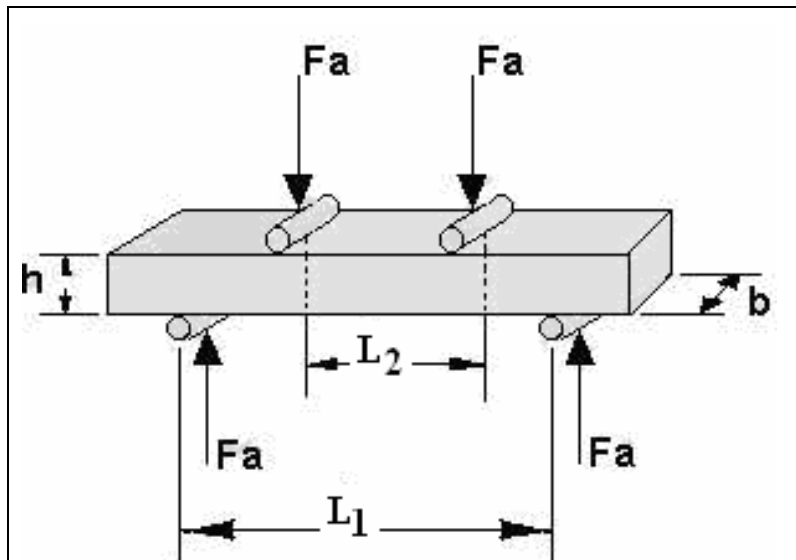


Figura 2.34 - Esquemática de um corpo de provas submetido a flexão/fadiga.

Para ensaio de determinação de módulo de flexão, aplica-se a carga crescente, monotonicamente, até à fratura; já no ensaio de fadiga, é selecionada uma carga que corresponde à tensão desejada. Como explicado na teoria de resistência dos materiais, para o caso em tela a tensão normal máxima ocorrerá na superfície tracionada (inferior), numa região de momento fletor máximo, o que é dado pela Equação 2.21.

$$\sigma = \frac{3F_a(L_1 - L_2)}{2bh^2} \quad (2.21)$$

Portanto, conhecendo a carga de fratura, “ F_a ” e os entes geométricos, chega-se à tensão crítica, que é o módulo de flexão do material. Nesta equação, quando se explicita o valor de “ F_a ” tem-se a carga correspondente à tensão desejada no ensaio de fadiga.

2.5.7 Mecanismos de Crescimento de Trinca – “METAIS x CERÂMICAS”

É interessante, do ponto de vista prático, a comparação entre os comportamentos de metais e cerâmicas, no que se refere aos mecanismos de crescimento de trincas por fadiga, numa publicação especializada (KAWAKUBO, 1995).

2.5.7.1 Crescimento de Trincas de Fadiga em Metais.

Pode-se classificar em cinco categorias:

- (i) **Fadiga**: surge de danos acumulados, em consequência de deformação plástica, alternada em tração/compressão, nas imediações da raiz da trinca; o crescimento depende do ciclo de carregamento.
- (ii) **Fadiga por Corrosão**: crescimento acelerado de fadiga em meios corrosivos. A taxa de crescimento depende não somente do ciclo de carregamento, mas também do tempo de exposição.
- (iii) **Trincamento por Corrosão sob Tensão (SCC)**: crescimento de trinca devido a reações químico-mecânicas, sob carregamento estático, em ambiente corrosivo. Da mesma forma que a anterior, depende do tempo de exposição.
- (iv) **Trincamento por Corrosão sob Tensão Dinâmica**: o crescimento acelerado da trinca depende não somente do tempo de carregamento, mas também da taxa de deformação na raiz da trinca ou da frequência de carregamento.
- (v) **Competição e/ou Superposição dos Casos (i) e (iii)**: crescimento de trinca em condições particulares de material/carregamento/ ambiente, onde ambas as formas de crescimento de trinca são possíveis. No caso de competição, o crescimento de trinca é governado por um dos dois mecanismos, enquanto que no caso de superposição de efeitos, a taxa de crescimento de trinca é uma soma de efeitos.

Todos esses casos são resumidos esquematicamente na Figura 2.35, como gráfico cartesiano que relaciona frequência com taxa de crescimento de trinca, em escalas “log-log”.

A declividade, que implica na dependência da frequência, varia de zero (categoria “III”) até a unidade (categoria “I”), dependendo da relação entre os tipos de danos (mecânico ou ambiental), na raiz da trinca. Deve-se notar que sinergismo de efeitos (mecânico e ambiental) é verificado nas imediações da raiz da trinca, durante o lapso de carregamento, onde deformação plástica ocorre acompanhada da abertura da raiz da trinca.

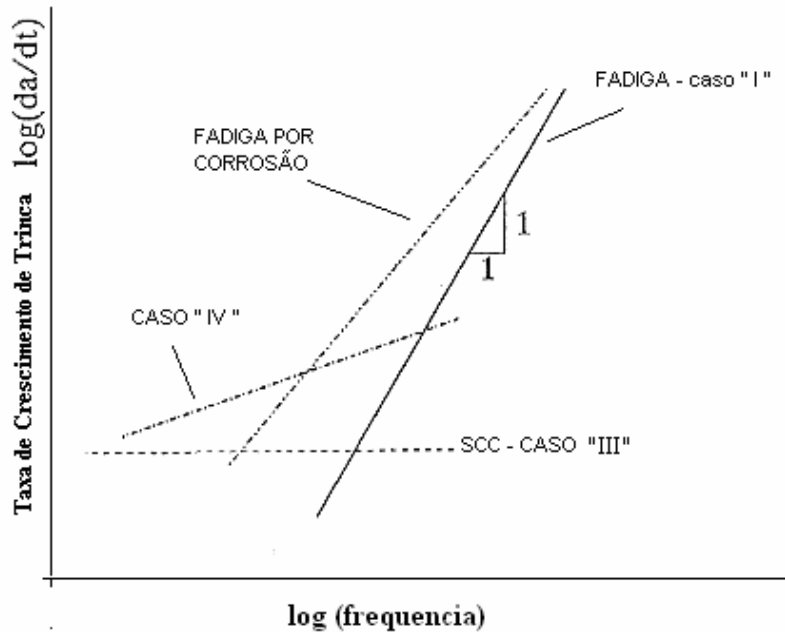


Figura 2.35 - Diagrama esquemático do efeito de frequência sobre crescimento subcrítico de trinca em metais (KISHIMOTO, 1995).

2.5.7.2 Crescimento de Trincas de Fadiga em Cerâmicas.

As investigações experimentais, apresentadas pela literatura especializada, esclarecem que a teoria convencional de fadiga em cerâmicas (onde a taxa de crescimento de trinca é apenas dependente do tempo — categoria “III” dos metais), é aplicada a tipos limitados de cerâmicas. Enquanto que uma grande quantidade de crescimento acelerado de trinca devido a carregamento cíclico, era observada em muitos tipos de cerâmicas, a maioria delas Alumina, TZP e Nitreto de Silício. Ao se comparar microestrutura, morfologia de trinca e grau de aceleração de carregamento para cada cerâmica, a aceleração do crescimento de trinca por fadiga cíclica pode ser classificada, indubitavelmente, em dois tipos: (i)-trincamento intergranular e (ii)-transformação cristalográfica.

(i) Aceleração do Tipo Trincamento Intergranular

O primeiro tipo parece estar aproximadamente relacionado à trinca intergranular e à fratura de superfície rugosa. Carbetto de silício com trinca plana transgranular não apresentou nenhuma falha de fadiga acelerada sob carregamento cíclico. Por outro lado, nitreto de silício, que mostrou trinca intergranular de microestrutura de cristais em forma alongada, exibiu fadiga cíclica bem maior do que fadiga sob carga estática. Este fato sugere que deve haver forte interação entre a complexa linha de contorno de grão da microestrutura e a tensão cíclica.

Fenômenos similares de aceleração cíclica foram observados em alumínio, onde predominantemente trinca intergranular, junto com cristais granulares, foram notados.

O efeito de carregamento cíclico é diferente entre aluminas, de diferentes teores de pureza. Elementos impuros tendem a formar fases cristalográficas distribuídas (spinel ou espinélio), e a espessura e/ou estrutura da fase intergranular podem afetar o comportamento da trinca intergranular sob carregamento cíclico.

Está claro que a aceleração cíclica fica bem relacionada com o comportamento crescimento da trinca intergranular. Material cerâmico, contudo, não forma zona de deformação plástica na raiz da trinca, que é fundamental no crescimento da trinca de fadiga cíclica nos metais, como mencionado anteriormente. Portanto, a aceleração cíclica deve ser causada por outros mecanismos que não seja de deformação plástica na raiz da trinca.

(ii) Aceleração do Tipo Transformação Cristalográfica

Este segundo tipo é caracterizado por transformação de fase evidenciada por carregamento cíclico, observada em TZP e zircônia-alumina. Fase tetragonal parcialmente estabilizada é conhecida na mudança para fase monoclinica por tensão ou por baixa temperatura de recozimento em presença de umidade. A tensão cíclica origina muito mais esta transformação na raiz da trinca, do que a tensão estática.

Kishimoto (KISHIMOTO et al., 1995) apresenta estudos em investigação de crescimento de trinca e comportamento de “Curva-R”, em cerâmicas monolíticas (alumina e nitreto de silício), também em alumina reforçada com whiskers de carbetto de silício. Analisando as relações entre fator intensidade de tensão com comprimento de trinca e com a taxa de crescimento de trinca, formulou uma comparação de tais comportamentos entre metais

e cerâmicas. A comparação está resumida na Figura 2.36, onde K_{SC} representa o fator intensidade de tensão para um máximo efeito de bloqueio na região da raiz da trinca (transformada martensiticamente), K_{th} vem a ser o fator intensidade de tensão inicial (quando há o mínimo de resistência), K_{fc} indica tenacidade à fratura para a qual fadiga estável se torna instável e K_{IC} é a tenacidade à fratura de uma trinca ideal.

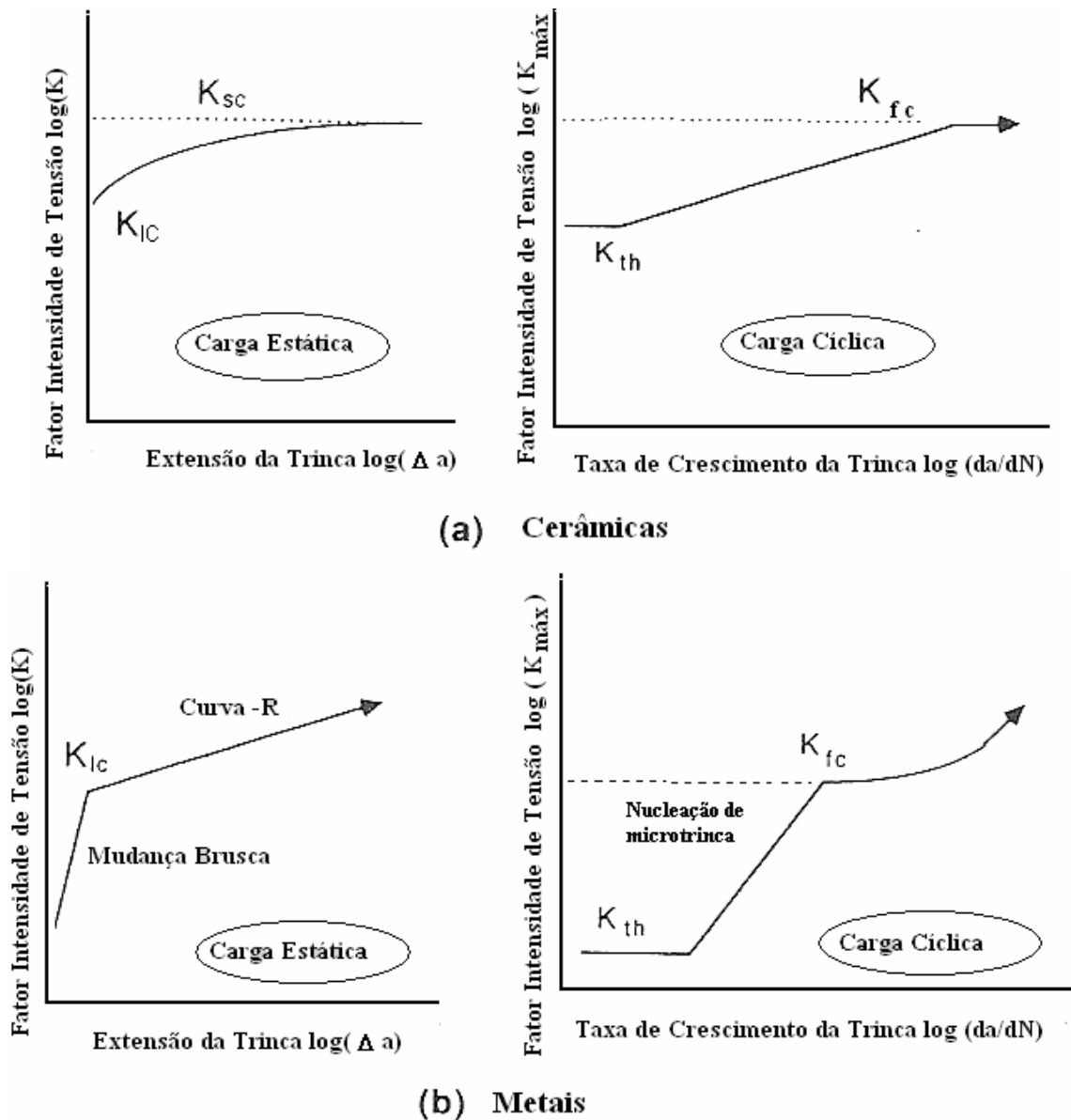


Figura 2.36 - Relacionamento entre Curva-R e crescimento de trinca por fadiga; (a) Metais e (b) Cerâmicas (KISHIMOTO et al., 1995).

2.5.8 Teoria de Griffith da Fratura Frágil

Griffith (GRIFFITH, 1924) propôs, na década de 1920, a primeira explicação para a discrepância observada entre a resistência de fratura dos cristais e a resistência coesiva teórica. Tal teoria é aplicada a um material perfeitamente frágil, como o vidro, por exemplo. Ainda assim foi base de influência no estudo de fraturas dos metais. (REED-HILL, 1983)

A proposta se baseia no fato de existir densidade de trincas finas que produzem concentração de tensões em regiões localizadas de uma grandeza suficiente para atingir o valor teórico da resistência coesiva, mesmo sob a ação de uma tensão nominal bem inferior ao valor da tensão teórica. Quando uma das citadas trinca se expande para uma fratura frágil ela produz um aumento da área superficial das faces da trinca, requerendo para tal uma energia superior à força coesiva dos átomos, ou, em outras palavras, requer um acréscimo na energia superficial. A origem do aumento da energia superficial está na energia elástica de deformação, que é liberada quando a trinca se propaga. Griffith estabeleceu o seguinte critério para a propagação de uma trinca:

“Uma trinca se propagará quando a diminuição da energia elástica de deformação for pelo menos igual à energia necessária para criar a nova superfície da trinca.”

Este critério pode ser usado para determinar o valor mínimo da tensão de tração que causará a propagação de uma trinca, de certo tamanho, como uma fratura frágil. Para o caso, estatisticamente possível, de uma trinca perpendicular à direção da tração a tensão localizada é ampliada nas extremidades da trinca, e, de acordo com a proposta de Griffith, terá um valor máximo:

$$\sigma_m = 2\sigma_a \left(\frac{a}{\rho} \right)^{1/2} \quad (2.22)$$

Em que:

σ_m = tensão mínima para propagação da trinca;

σ_a = tensão normal atuante na direção perpendicular ao eixo da trinca.

ρ = raio de curvatura na raiz da trinca;

a = metade do comprimento da trinca.

Na Figura 2.37, Mitchell (MITCHELL, 2004), resume esquematicamente como a tensão se distribui nas imediações da raiz da trinca, em função da tensão aplicada (σ_a).

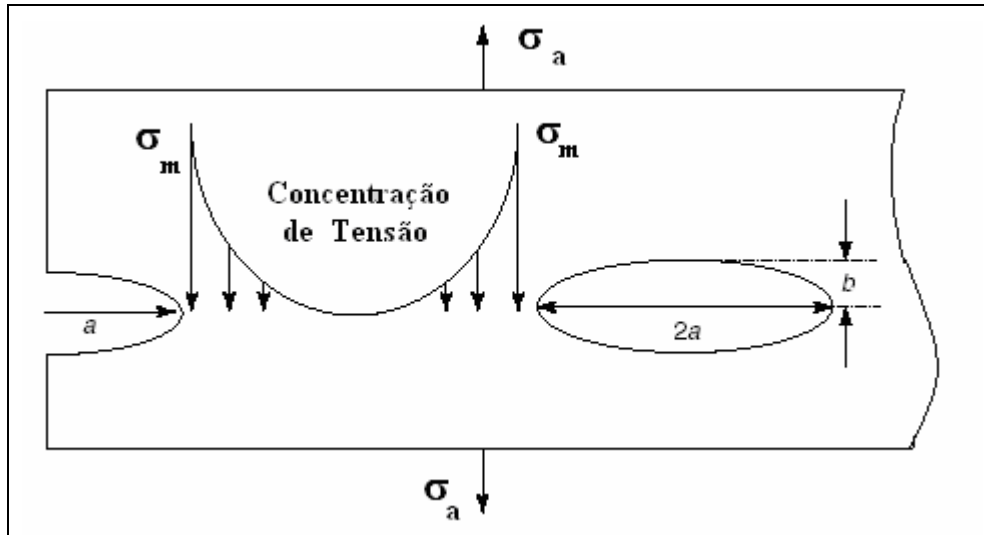


Figura 2.37 - Modelo de Griffith para fratura frágil (MITCHELL, 2004).

Em rápida análise da Equação 2.22 podemos observar que o raio de curvatura citado tem ordem de grandeza infinitesimal, o que conduz a uma elevação muito grande do multiplicador da tensão nominal “ σ_a ” (MITCHELL, 2004). Em outras palavras:

“A trinca, por menor que seja, é, de fato, um multiplicador de tensão, e por isto, um elemento propiciador da fratura por fadiga.”

É comum nomear a razão “ σ_m/σ_a ” como “*Fator de concentração de tensões*”, indicando por “ K_C ”. Durante a propagação da trinca existe uma liberação de energia de deformação elástica, que estava armazenada, oriunda da deformação imposta. Griffith demonstrou que a tensão crítica “ σ_C ”, exigida para a propagação da trinca em um material frágil, é descrita por:

$$\sigma_C = \left(\frac{2E\gamma_s}{\pi a} \right)^{1/2} \quad (2.23)$$

Nesta equação “ γ_s ” é a energia de superfície específica; “E” é o módulo de elasticidade e “a” indica a metade do comprimento da trinca interna. Já o fator “ π ” é consequência de uma operação matemática de integração, uma vez que se operou comprimento de arco, em uma superfície da trinca.

2.5.9 Classificação das Fraturas

A literatura especializada disponível oferece informações, afirmando que a fratura pode ser classificada sob três aspectos:

- (i) **quanto ao tipo (macroscópica):** dúctil, frágil, por fluência ou por fadiga;
- (ii) **quanto à maneira de carregamento que a origina:** estática ou dinâmica;
- (iii) **como se propaga durante o processo de fratura:** modo I, modo II e modo III.

Modo I: corresponde à separação normal em relação ao plano de fratura, resultante de esforço de tração neste plano;

Modo II: corresponde à separação por cisalhamento em direção normal à frente de propagação da fratura;

Modo III: semelhante ao modo II, com a separação por cisalhamento em direção paralela à frente de propagação da fratura.

Os modos de propagação de fratura denominados II e III, que operam por cisalhamento, estão associados, por analogia, ao movimento de discordâncias em arestas e em cunha, respectivamente. Como a fratura nos corpos sólidos frágeis não envolve deformação plástica, as trincas tendem a se propagar em direções que minimizem as tensões de cisalhamento, tornando o modo I característico para os cerâmicos (LAWN; WILSHAW, 1975). Há consenso, no ambiente da Mecânica, em se representar a propagação de trinca por estes três modos distintos, conforme a Figura 2.38:

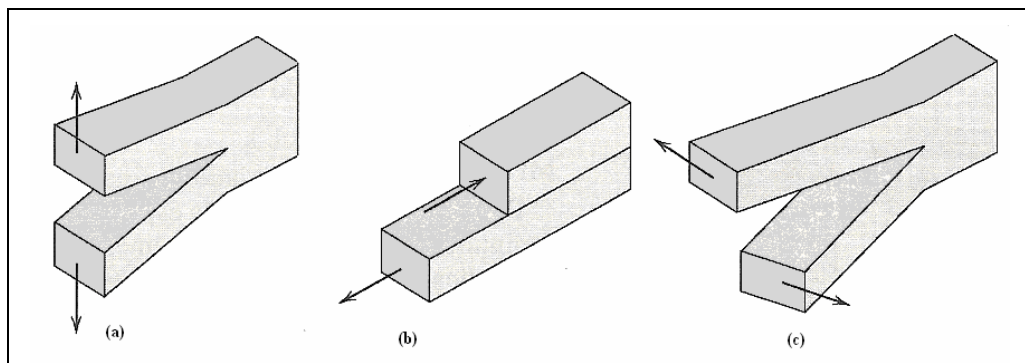


Figura 2.38 - Os três modos de deslocamento da superfície da trinca: (a) Modo I: abertura ou tração; (b) Modo II: deslizamento e (c) Modo III: rasgamento.

Para a configuração do Modo I, a tensão normal à superfície da trinca tem um fator de proporcionalidade com a localização da raiz da trinca; tal fator se traduz como um campo de tensões no material junto à raiz da trinca, e, é chamado de “*fator de intensidade de tensão*” (K_I), que mesmo sendo semelhante ao fator “ K_C ” (razão entre tensão máxima e tensão nominal aplicada) não é equivalente, uma vez que, o primeiro significa tenacidade e, o segundo apenas uma relação entre tensões (a máxima, junto à raiz da trinca e a aplicada que a gerou), ou seja, K_C representa um multiplicador de tensão. O valor de K_I está relacionado à tensão aplicada (σ) e ao comprimento da trinca (a), conforme a equação:

$$K_I = Y \sigma \sqrt{\pi a} \quad (2.24)$$

Em que “ Y ” representa um parâmetro adimensional que depende da geometria da trinca e de sua relação (forma e tamanho), com relação ao corpo trincado. Este coeficiente assume o valor 1, quando a trinca for elíptica, com o tamanho do eixo maior desta elipse sendo desprezível, em relação à dimensão da peça, e esse eixo da elipse paralelo ao comprimento da peça.

Uma característica comum para os materiais cerâmicos é a de se comportarem como materiais frágeis até temperaturas relativamente elevadas, em torno de 1000°C, segundo afirmativa atribuída a Freiman (FREIMAN, 1988).

2.5.10 Tenacidade à Fratura

As tensões na vizinhança da ponta da trinca podem ser definidas em termos do fator de intensidade de tensão (K), o qual admite um valor crítico, que pode ser usado para especificar as condições para a fratura frágil, esse valor é conhecido por tenacidade à fratura, K_C . Tenacidade à fratura mede a habilidade, do material com falha, em suportar cargas.

Conforme indica a Equação 2.24, a tensão normal atuando na raiz da trinca, no modo I de deslocamento da superfície da trinca, proporciona o valor do fator de tensão K_I . Quando atinge o valor suficiente para propagar a trinca, a tensão passa a ser denominada tensão crítica, e, conseqüentemente, o fator intensidade de tensão passa a assumir o valor denominado tenacidade a fratura, indicado por K_{IC} .

2.5.11 Fatores Influentes na Tenacidade à Fratura.

Este importante parâmetro é determinado em ensaios especiais que reproduzem um estado de deformação plana e pode ser considerado como uma propriedade característica de um dado material. 'K_{IC}' depende, dentre outros fatores, da temperatura e da taxa de deformação. Num mesmo material, K_{IC} depende de outros fatores metalúrgicos, tais como a textura, o nível de inclusões, segregação, etc. Varia de 0,01 a valores superiores a 100 MPa.m^{1/2} para a maioria dos materiais convencionais de engenharia.

A tenacidade à fratura (K_{IC}) de um material representa a resistência do material a uma rápida propagação da trinca. Em contraste, a resistência de um material depende principalmente do tamanho da trinca presente. A resistência das cerâmicas odontológicas e outros materiais restauradores é controlada pelo tamanho de trincas ou defeitos, que são introduzidos durante o processamento, produção e manipulação.

Sob uma determinada tensão aplicada existe um fator de intensidade de tensão atuando em cada micro-defeito, o qual é altamente dependente das características intrínsecas do material, sendo a falha do material caracterizada quando o fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}), característico de cada material, é alcançado passa a ser denominado tenacidade à fratura do material. Nota-se que, partindo do que foi exposto, fica evidenciado que, para aplicações estruturais, o objetivo é a redução do tamanho e quantidade de defeitos para o menor valor possível e aumentar a energia consumida no processo de fratura (MEYERS; CHAWLA, 1993).

2.5.12 Fatores Influentes na Habilidade do Material em Resistir ao Crescimento da Falha.

Falhas grandes reduzem a tensão admitida (ex. filtragem de metal líquido, durante a prensagem à quente na sinterização).

Conforme publicação de Fleck e colaboradores (1993), onde divulga estudos sobre propriedades cíclicas de materiais de engenharia, sobre o comportamento e as características dos materiais, é consenso afirmar que:

- a) Aumentando a resistência à fratura, decai a ductilidade e diminui a tenacidade à fratura.
- b) Cerâmicas e polímeros têm tenacidade à fratura menor que os materiais metálicos.

- c) Materiais espessos têm menor tenacidade à fratura que materiais finos.
- d) Maiores taxas de aplicação das cargas (tais como teste de impacto) reduzem a tenacidade à fratura.
- e) Tenacidade à fratura é maior em altas temperaturas (a fratura não se propaga a quente).
- f) Tenacidade à fratura aumenta com granulometria fina e diminui com aumento dos defeitos pontuais, discordâncias, etc.

2.5.13 Rugosidade Superficial

Consiste em imperfeições planimétricas resultantes do processo de usinagem, fazendo com que a superfície do corpo sólido, em escala micrométrica, não fique perfeitamente plana.

Pode ser avaliada com recurso do instrumento denominado rugosímetro, que, mediante um sensor de contato, faz uma varredura linear num comprimento oferecido e numa quantidade escolhida de trechos, devolvendo resultados das variações topográficas verificadas naquela varredura. Tais resultados são a média aritmética entre os valores absolutos dos picos e vales, verificados na varredura, a diferença de desnível entre o maior pico e o maior vale, além do desvio padrão das diferenças entre as medidas absoluta dos picos e vales.

Deste modo, o resultado de uma avaliação de rugosidade pode ser indicado pelo terno de valores (R_m R_y R_q), representando, respectivamente, a rugosidade média, a maior diferença entre pico e vale e o desvio padrão em uma varredura. Na Figura 3.39 está um esquema representativo de tais medições.

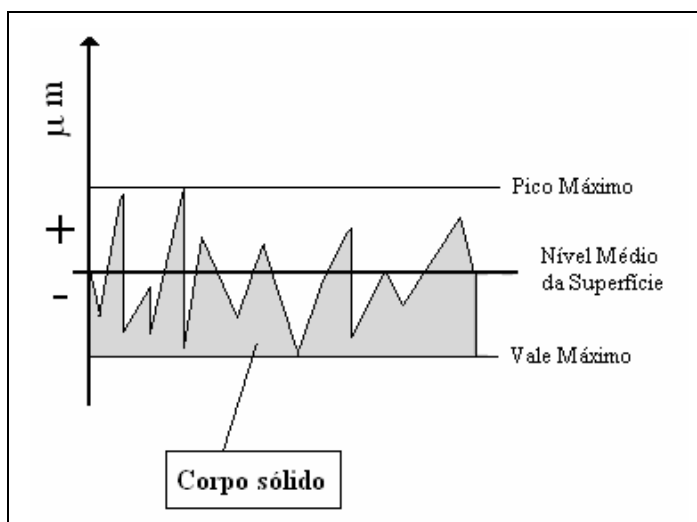


Figura 2.39 - Representação esquemática da ampliação de uma superfície, destacando a rugosidade superficial, com vales e picos, em relação à superfície.

2.5.14 Determinação Experimental da Tenacidade à Fratura.

2.5.14.1 Em Ensaios de Flexão

Os cálculos de tenacidade à fratura, nos ensaios de flexão, podem ser determinados utilizando-se a fórmula empírica, apresentada a seguir (RIBEIRO, 1997).

$$K_{IC} = 0,59 \left(\frac{E}{HV} \right)^{1/8} (\sigma p^{1/3})^{3/4} \quad (2.25)$$

Em que: K_{IC} = tenacidade a fratura; E = módulo de elasticidade do material; HV = dureza Vickers; σ = tensão de ruptura; p = carga de ruptura.

2.5.14.2 Em Ensaios de Dureza

A dureza é definida como a reação do material ao tipo de tensão imposta e medida por meio do tamanho da impressão plástica residual deixada na superfície do material. Essa impressão plástica residual pode apresentar várias geometrias, dependendo dos testes de dureza empregado, Vickers (piramidal), Knoop (piramidal) e Rockwell (esférico). Cargas até 1 kgf são utilizadas para medidas de microdureza, já para cargas entre 1 e 5 kgf tem-se a baixa dureza e para dureza padrão ou real, cargas acima de 5 kgf (MCCOLM, 1990). Com indentador piramidal, somente no descarregamento são geradas as tensões, evitando um largo anel de trincas em volta da superfície (MARCHI, 1999, PONTON, RAWLINGS, 1989, COOK, 1990, DUSZA, 1992). É por essa razão que a dureza Vickers é baseada no comprimento das duas diagonais formadas pelo indentador, e é dada pela Equação 2.26 (MARCHI, 1999). Neste caso tem-se indentador piramidal com ângulos de 136° , em que $2a$ é o comprimento da diagonal da impressão deixada pelo indentador, medida em μm ; e P é a carga de indentação, dada em N.

$$H_v = \frac{0,322 P}{a^2 \text{ sen}(136^\circ)} = \frac{0,464 P}{a^2} \quad (2.26)$$

A tenacidade à fratura de materiais frágeis pode ser determinada com a utilização de ensaios de indentações Vickers (indentação e medida de trincas), método ICL (Indentation Crack Length). Outro método que apresenta maior confiabilidade em relação ao ICL é o IBS (Indentation Strength Bending), que consiste na indução de trinca e posterior quebra das amostras. Em ambos os casos são aplicadas cargas que geram trincas nas extremidades da impressão (DUSZA; STEEN, 1999).

Um balanço geral de energia para o processo de impressão Vickers pode ser formulado onde o trabalho externo aplicado pelo indentador é consumido na deformação e no processo de fratura do material. O trabalho é convertido em uma componente de energia superficial, proporcional a área de contato da pirâmide (MARCHI, 1999). Vários parâmetros influenciam um ensaio de dureza, como: tamanho e morfologia de grãos; carga aplicada; superfície e porosidade da amostra (PETZOW, 1991; MCCOLM, 1990).

Quando as amostras são indetadas, microtrincas são desenvolvidas abaixo do indentador, chamadas de “trincas Half-Penny”, e na superfície chamadas de “trincas Palmqvist”, conforme ilustrada Figura 2.40. As trincas geradas pelo indentador Vickers são geralmente mais superficiais, e formadas durante o descarregamento, no contorno entre a zona elástica (material deformado não permanente), e a plástica (material deformado plasticamente próximo ao indentador). A interface entre estas duas regiões é a fonte do campo de tensão. No descarregamento, a tensão é maior que no carregamento, podendo propagar trincas ao longo da direção do indentador ou paralelo ao plano da superfície. Após a nucleação da trinca ocorre sua propagação instável, que termina na zona plástica. O comprimento da trinca final é geralmente maior que a diagonal da indentação (MARCHI, 1999).

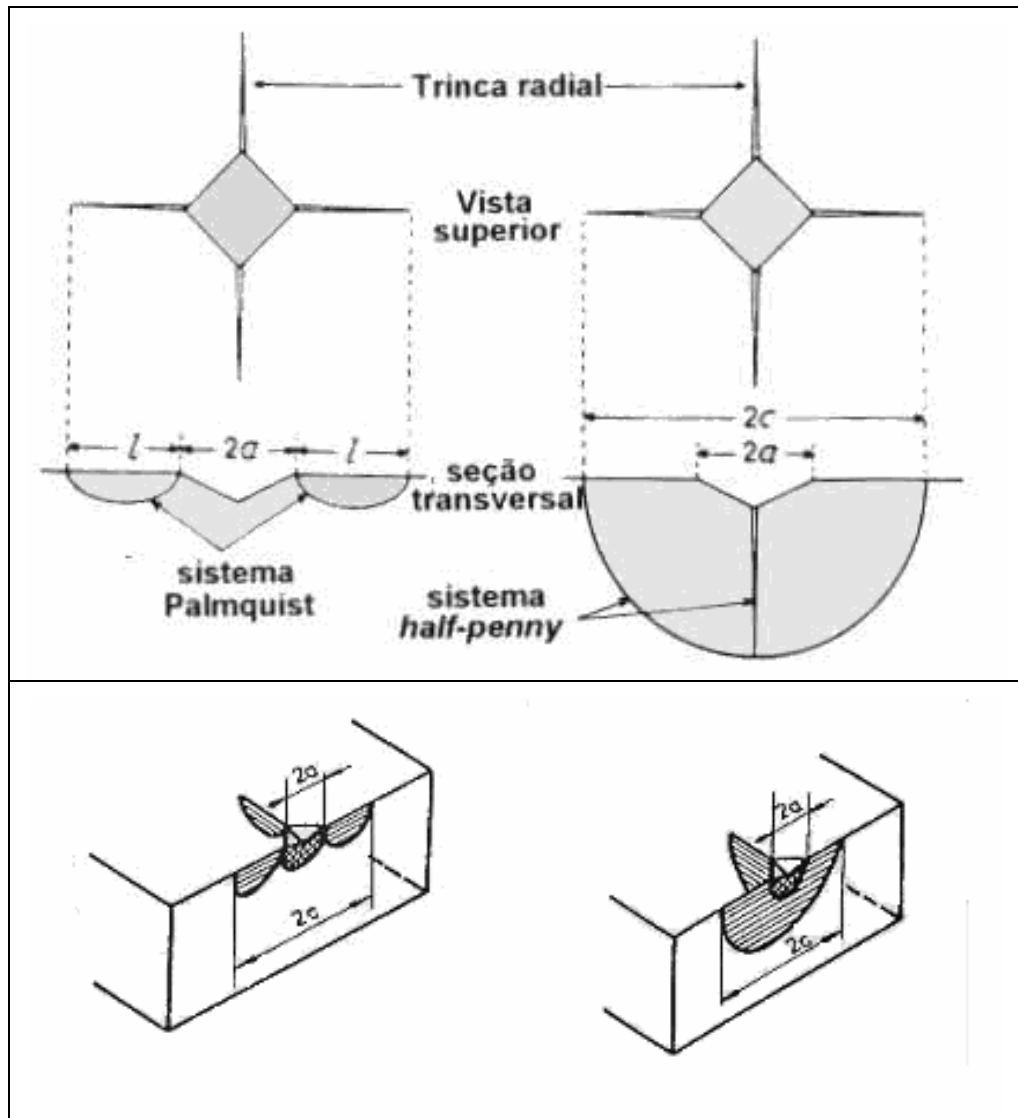


Figura 2.40 - Sistemas de indução de trincas: (a) Palmquist e (b) Half-Penny (MARCHI, 1999).

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de tenacidade à fratura por indentação Vickers das amostras segue a norma ASTM C 1421-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente.

Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais (Figura 2.40), sendo utilizadas aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas deve ser realizada logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o

crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

As equações propostas na literatura e utilizadas para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura estão apresentadas na Equação 2.27 proposta por (ANSTIS, et al., 1981) e nas equações 2.28, para trinca “Palmqvist”, e 2.29, para trinca “half-penny”, propostas por (NIIHARA et al., 1982):

$$K_{IC} = 0,032H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{1/2}\left(\frac{c}{a}\right)^{-3/2} \quad (2.27)$$

$$K_{IC} = 0,032H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{0,4}\left(\frac{c}{a}-1\right)^{-1/2} \quad \text{para} \quad \left(\frac{c}{a}\right) \geq 2,5 \quad (2.28)$$

$$K_{IC} = 0,067H\sqrt{a}\left(\frac{E}{H}\right)^{0,4}\left(\frac{c}{a}-1\right)^{-3/2} \quad \text{para} \quad \left(\frac{c}{a}\right) < 2,5 \quad (2.29)$$

Para tais equações, os componentes e respectivas unidades são:

K_{IC} = tenacidade à fratura do material (MPam^{1/2});

E = módulo de elasticidade do material, calculado pela regra das misturas (GPa);

H = dureza do material (GPa);

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

l = comprimento da trinca (m);

$c = l + a$ (m);

A título de informação é mostrado, na Tabela 2.7, valores de limite de escoamento, resistência à flexão e tenacidade à fratura, para alguns materiais de uso corrente, entre metais, cerâmicos e polímeros.

Tabela 2.7 – Limite de Escoamento, Resistência à Flexão e Tenacidade à Fratura de Alguns Materiais de Uso Corrente.

MATERIAL	Limite de escoamento (MPa)	Resistência à flexão (MPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})
METÁLICOS			
Liga de Alumínio	345	—	24
Alumínio	35	—	—
Aço	180	—	—
Liga de Titânio	910	—	55
Aço 4340 temperado	1500	—	60
CERÂMICOS			
Concreto	—	—	0,20 a 1,4
Porcelana Feldspática	55 a 87	100 200	0,9 a 1,5
Alumina infiltrada com Vidro	—	256 a 500	4,4 a 4,8
ZrO ₂ estabilizada com Ítria	—	900 a 1200	7 a 12
Dente Humano (3º Molar)	—	—	0,77
Alumina	120	200	2,5 a 4,6
Vidro	—	50 a 100	0,7 a 0,8
POLÍMEROS			
PVC	40 a 45	—	2,0 a 4,0
Epóxi	—	—	0,6
PET	59,3	—	5,0
Poliestireno	—	—	0,7 a 1,1
Policarbonato	—	—	2

2.5.15 Aspectos Estatísticos da Resistência Mecânica dos Materiais Cerâmicos.

A fragilidade peculiar dos materiais cerâmicos ocasiona suscetibilidade à falha, em uma faixa consideravelmente ampla de tensões, trazendo como consequência, a probabilidade de se encontrar, no universo ensaiado, o defeito crítico. Fica evidente o aspecto estatístico desse problema, pela dispersão de valores de resistência mecânica obtidos para amostras ensaiadas de um mesmo lote de materiais idênticos.

A distribuição probabilística de defeitos e a dificuldade de detecção, com respectiva quantificação, por métodos não destrutivos (o que não ocorre com metais), levaram à necessidade da utilização de tratamentos estatísticos para caracterizar a resistência mecânica de maneira bem própria (PIORINO, 1990).

2.5.16 Estatística de Weibull

Para avaliar a confiabilidade dos compósitos cerâmicos, as propriedades mecânicas em estudo foram submetidas a análises estatísticas, utilizando a estatística de Weibull, a partir da utilização da Equação 2.30:

$$P = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{\sigma}{\sigma_0}\right]^m\right\} \quad (2.30)$$

onde:

P = probabilidade de falha;

m = módulo de Weibull;

σ = parâmetro de ajuste;

σ_0 = propriedade mecânica avaliada.

A estatística de Weibull (1951) tem-se mostrado bastante útil no tratamento estatístico nas pesquisas com materiais cerâmicos. Ela se baseia na analogia do fato que uma corrente não ser mais forte que seu elo mais fraco. No caso dos materiais cerâmicos os elos mais fracos podem ser correspondidos por pequenos lotes de material contendo falhas.

Os parâmetros de Weibull, m e σ , são obtidos transformando a Equação 2.30 na Equação 2.31, e plotando os resultados, no plano cartesiano “ln ln (1/(1-P)) vs ln σ ”.

$$\ln \ln \frac{1}{(1/P)} = m \cdot \ln \sigma - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (2.31)$$

O parâmetro “m” é determinado utilizando fatores de correção, segundo o número de amostras utilizadas, e aplicando-se a norma DIN-51-110.

Em análises estatísticas usualmente utiliza-se em torno de 30 corpos de provas para cada tipo de ensaio, visando análise estatística de Weibull, sendo que a partir desta quantidade não haverá ganho significativo nos resultados. Em outras palavras, a taxa de variação do fator “m”, com o aumento de número de amostras, a partir de 30 amostras, começa a tender para zero.

Observa-se que a maioria dos materiais cerâmicos apresenta valores de “m” correlacionados com inclusões, microestrutura, distribuição de poros e acabamento superficial. Estes valores são usualmente entre 3 e 15, no caso das cerâmicas, que significa para $m = 15$ um baixo espalhamento de resultados de resistência a fratura, ao contrário do valor $m = 3$ com grande espalhamento de tais resultados. Portanto maiores valores de “m” indicam maior confiabilidade do material. Segundo Quinn (QUINN, 1991) os materiais cerâmicos com parâmetros $m > 10$ podem ser considerados bons e confiáveis para aplicações estruturais.

2.5.17 Fadiga em Cerâmicas.

Kishimoto (1991) apresentou, em bibliografia especializada, uma proposta de mecanismo de fadiga cíclica para cerâmicas, onde afirma que, naquela época, eram recentes os estudos em cerâmicas submetidas à fadiga. Propôs o seguinte resumo:

- (1) Crescimento de trinca, as quais resultam de geração de vacâncias e outros defeitos de rede por movimentos de discordâncias para a ponta da trinca.
- (2) A aceleração da taxa de crescimento da trinca, de ponta a ponta, gera calor nas pontas das microtrincas.
- (3) A importância da tensão de tração interna residual, que resulta de encolhimento térmico. Neste mecanismo muitas variações são propostas, geralmente propagação da trinca pelo modo I, durante a carregamento, seguido do modo II ou III durante o

descarregamento.

- (4) Propagação por perda de força de coesão entre as faces da trinca. Este modelo é mostrado na Figura 2.41.
- (5) Função de bloqueio na raiz da trinca.

A força motriz de propagação da trinca é determinada por K_{tip} (fator intensidade de tensão na raiz da trinca) ou por ΔK_{tip} (faixa de valores do fator intensidade de tensão na raiz da trinca), que podem ser expressos conforme as equações 2.32 e 2.33.

$$K_{tip} = K_I - K_S \quad (2.32)$$

$$\Delta K_{tip} = \Delta K - K_S \quad (2.33)$$

Nas equações acima ΔK é a faixa de valores do fator intensidade de tensão aplicada, dada por $(K_{max} - K_{min})$, K_I é o fator intensidade de tensão normal e K_S o fator intensidade de tensão devido ao efeito de bloqueio nas imediações da raiz da trinca

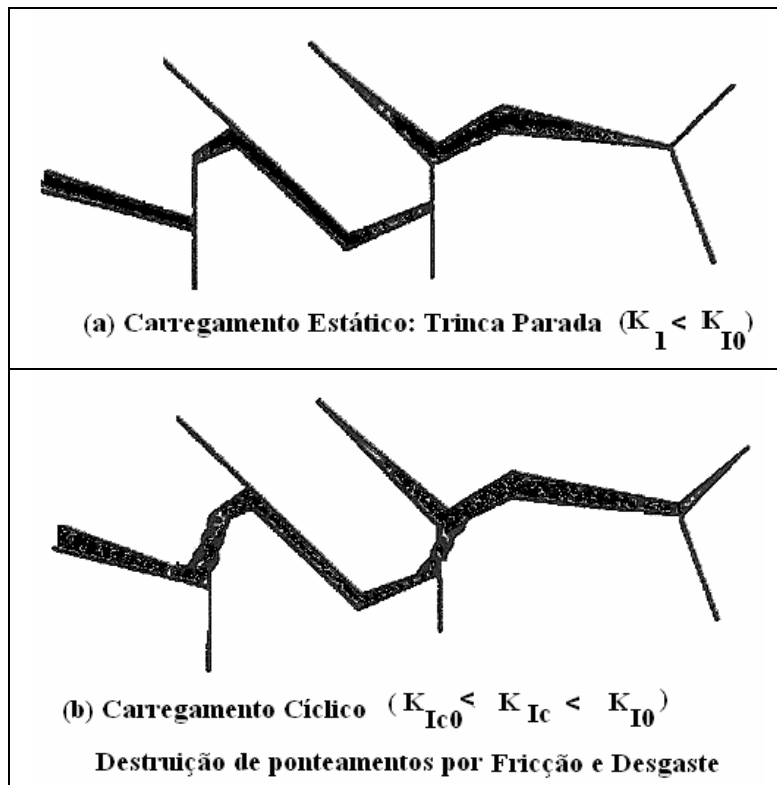


Figura 2.41 - Representação esquemática do mecanismo de propagação da trinca, em cerâmicas, por perda de adesão entre as faces da trinca (KISHIMOTO, 1991).

A fricção ocorre facilmente por causa das partículas que desprendem da matriz, ou porque a redução no esforço residual depois propagação da trinca deixa alguma aspereza resultante do desencontro entre grãos. O contato repetido pelas faces da trinca ocasiona aspereza em dois efeitos durante o descarregamento. Um é a formação de trincas secundárias laterais nas asperezas da superfície da trinca, que contribuem para a propagação da trinca principal. Outro é um efeito de reforço. Este último, que causa o fator de intensidade de tensão devido ao incremento de tensão, é sugerido ter quatro consequências. A primeira é a propagação da trinca sob a circunstância em que o fator de intensidade de tensão na carga mínima é elevado o bastante para que a trinca cresça. A segunda é a propagação da trinca baseada na consideração que a resistência da trinca que causou microfissuras ramificadas (ou a deflexão de trajeto da trinca, durante o carregamento elástico) e a reativação da trinca devido aos contatos da aspereza durante o descarregamento, que ocorrem repetidamente. A terceira é propagação da trinca por causa de um nível relativamente elevado do fator de intensidade de tensão durante o descarregamento. A quarta é a diminuição na taxa da propagação da trinca por causa de uma redução da escala eficaz do fator de intensidade de tensão, que é o fator de intensidade de tensão na carga da abertura da trinca. Estes mecanismos são estreitamente relacionados entre si, e uma combinação destes mecanismos pode ser verdadeira para toda a circunstância da fadiga. (KISHIMOTO, 1991)

Y-TZP (ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3) tem alta resistência mecânica e também elevada tenacidade à fratura. Portanto, esse material tem um grande potencial para aplicações estruturais. Testes de fadiga cíclica desse material foram reportados principalmente em amostras com falhas controladas, por exemplo, indentações de dureza Vickers (LIU-1991) e ensaios de flexão (LIU, 1990; JIAN, 1993; GRATHWOHL, 1991; SCHMITT, 1994), ou tração (CHEN, 1991; LIU, 1991; MAJIMA, 1989). Somente poucos trabalhos tratam do comportamento da fadiga cíclica com populações naturais de defeitos de processamento e da avaliação estatística desses defeitos (LIU, 1990; SCHMITT, 1994). A comparação da vida útil em fadiga cíclica, determinada em ensaios de flexão com $R=0,2$ e frequência de 2 e 200Hz, demonstra a dependência da vida útil em relação a frequência. Para 200Hz os tempos de vida eram significativamente inferiores. Chen e Liu (1991) conduziram ensaios cíclicos de tração-compressão com cerâmicas 3Y-TZP, e observaram uma histerese no diagrama tensão-deformação (σ vs ϵ), como também uma diminuição do módulo de elasticidade com o avanço do tempo.

Em resumo, para cerâmicas de ZrO_2 , pode-se dizer que:

- Frequentemente, limites inferiores, K_{IC} , são observados, abaixo dos quais não ocorra crescimento de trinca;
- a vida útil é determinada por falhas pré-existentes ao contrário de materiais metálicos, onde entra também a geração de defeitos, como parâmetro que determina a vida útil;
- a fadiga cíclica mostra uma dependência em relação a frequência;
- o ambiente (umidade) influencia a velocidade de crescimento das trincas.

2.5.18 Evolução Significativa das Pesquisas em Cerâmicas

Em publicação de 1995, um grupo de pesquisadores, com participação de Kishimoto (KISHIMOTO et al., 1995), destacou as pesquisas divulgadas, envolvendo fadiga cíclica em materiais cerâmicos.

A seguir será apresentado um pequeno resumo dos pontos mais importantes daquela publicação, com foco na presente revisão bibliográfica.

2.5.18.1 Interferência no Avanço da Trinca.

Tanaka e colaboradores (KISHIMOTO, 1995) descrevem pesquisas de comportamento de resistência sob fadiga, em nitreto de silício, onde avalia efeitos do tipo de onda de tensão sobre a resistência a fadiga, características da distribuição de vida em fadiga e comportamento de crescimento de trinca. Embora o efeito do tipo de onda de tensão não seja possível visualizar no gráfico “S-N”, o fator intensidade de tensão inicial “ K_I ”, determinado por fratura pré-existente, governa a resistência à fadiga, sob cada condição de tensão, e, é também observado que tal resistência sob onda senoidal é ligeiramente maior do que aquela sob onda retangular. Evolução estatística indicou que a distribuição de vida em fadiga obedece à função de distribuição de Weibull. Pode haver um impedimento à abertura da trinca (consequentemente ao avanço), causado por um número de pequenos fragmentos na superfície da trinca, partículas essa resultante de “esfarelamento” da região deformada, que se

deposita no interior da trinca, gerando forças coesivas entre as paredes da trinca. Estes fragmentos acabam por influenciarem no crescimento da trinca.

2.5.18.2 Trincamento em Temperaturas Elevadas.

Michida et al. (1995) estudaram fadiga em temperaturas elevadas (1000 a 1400°C) e verificaram que a fadiga (estática e cíclica) sobre o carbetto de silício depende do tempo de carregamento, mas não do ciclo de carregamento. Constataram que o processo de crescimento de trinca em fadiga consiste de três estágios distintos: no primeiro a trinca mostra uma rápida taxa de crescimento, mas a taxa decresce no segundo estágio; no terceiro estágio, uma taxa de crescimento rápido, ou comportamento de travamento de trinca é observado, de acordo com o nível de tensão. Verificaram que a fadiga não pode ser observada no vácuo. Concluíram que a oxidação termo-ativada significa ser dominante em processos de fadiga, em temperaturas elevadas. Ainda, a resistência em curto prazo, em pequenos defeitos (ranhuras, por exemplo), aumenta com a elevação da temperatura, devido ao efeito de fechamento da trinca por oxidação. Entretanto, esta influência não ocorre em amostras polidas. Para temperaturas elevadas, a fadiga estática depende da atmosfera. Ocorre ao ar, mas pode não aparecer quando submetido ao vácuo. Já a fadiga cíclica, em carbetto de silício, é um fenômeno dependente do tempo, pois independe do ciclo de carga ou da razão de tensão, mas do tempo efetivo de atuação da carga.

2.5.18.3 Normalização de Tensão de Tempo Efetivo de Atuação da Carga.

Urashima et al. (1995) estudaram a resistência à fratura e comportamento sob fadiga em três tipos de nitreto de silício, sinterizados sob pressão a gás, com K_{IC} variando de 4 a 9MPam^{1/2}. Foi utilizado método de trinca por indentação para caracterização de curvas de resistência à fratura, “curvas-R”. Os resultados indicaram que aqueles materiais de mais pronunciada “curva-R”, tinham maiores resistência à fratura, para comprimento inicial de trinca maior. Observações em MEV, das superfícies das trincas, mostraram que o comportamento da curva-R resulta de mecanismos de fratura intergranular. Duas modalidades

de ensaios de fadiga, “Fator intensidade de tensão versus Taxa de crescimento da trinca com a ciclagem” ($K_{I_{max}} \times dc/dN$) e “Medidas de tempo de vida”, foram, ainda, conduzidos em amostras polidas e pré-trincadas. Ambos os testes foram de flexão a 3 pontos, nas frequências 10 e 200Hz. O material de maior tenacidade mostrou maior resistência à fadiga do que aquele de menor tenacidade, o que pode ser observado no diagrama “ $K_{I_{max}} \times dc/dN$ ”, devido ao efeito de zona de bloqueio frontal. O comportamento de fadiga cíclica, em material tenacificado, para amostras com e sem pré-trincas, depende do número de ciclos. Para reduzir os efeitos de espalhamento de dados, um diagrama “S-N”, a tensão “S” foi substituída por tensão normalizada “ (σ_{max}/σ_f) ”, e o número de ciclo “N”, por “tempo efetivo de carregamento”. O termo “ σ_f ” significa a tensão resistente média, em cada grupo de corpos de provas submetidos simultaneamente à sinterização. Neste gráfico ficou evidenciado, como era de se esperar, que a elevação de frequência faz com que a falha ocorra em tensões efetivas menores. O tempo efetivo de carregamento seguiu a equação:

$$t_{c,eff} = \frac{t_c}{2\pi} \int_0^{2\pi} \left[\frac{1+R}{2} + \frac{1-R}{2} \text{sen}\varphi \right]^n d\varphi \quad (2.34)$$

Nesta equação “ φ ” é relacionado à onda senoidal de tensão, no ensaio de fadiga por flexão, “R” vem a ser a razão de carregamento e “ t_c ” o tempo de falha sob carregamento cíclico (tempo efetivo em que o corpo submetido a carregamento cíclico esteve tensionado). Cabe lembrar que a Equação 2.34 pode ser deduzida algebricamente a partir da integração equação diferencial 2.35 (lei de Paris), com o valor do fator intensidade de tensão obtido da Equação 2.18.

Na Figura 2.42 está o gráfico dos resultados para amostras polidas, sob diferentes tipos de carregamento e, na Figura 2.43, a comparação entre frequências de carregamentos, para amostras do mesmo material. O material, com superfície polida, ali utilizado, trazia as seguintes características: densidade 3,30g/cm³, dureza (HV30) 1340, módulo de Young (E) 300GPa, resistência à flexão 700MPa, tenacidade à fratura (K_{IC}) 9,0MPam^{1/2}.

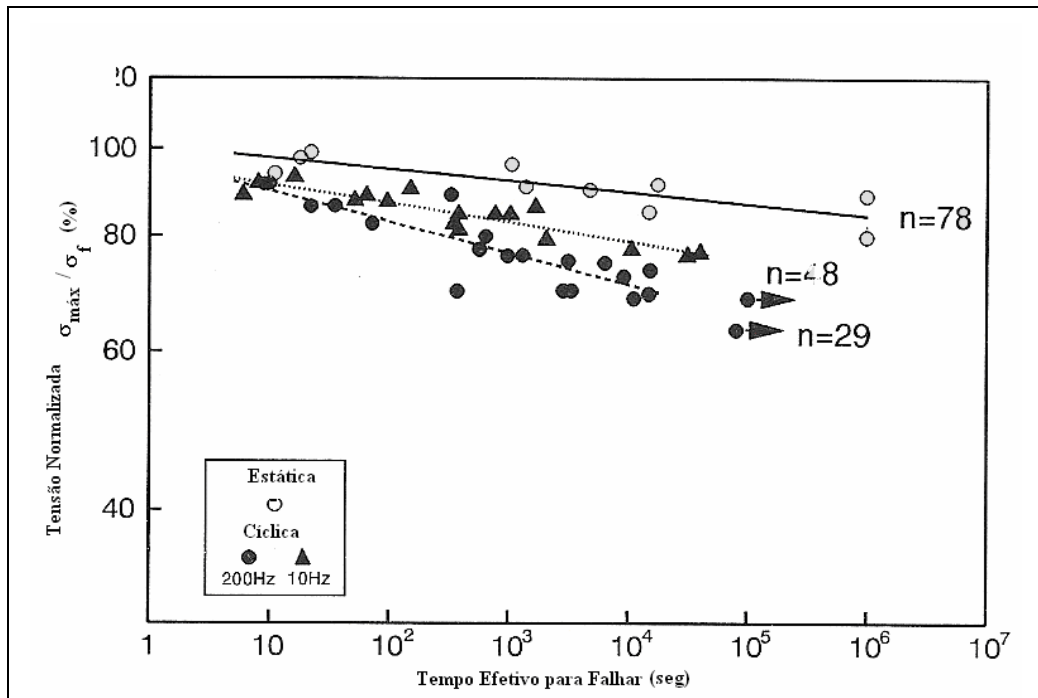


Figura 2.42 - Resultados de ensaios de fadiga cíclica e estática, aplicada em Nitreto de Silício. “Tensão normalizada X Tempo efetivo”, para falha. O valor “n” foi determinado pelo método dos mínimos quadrados (URASHIMA et al., apud KISHIMOTO et al., 1995).

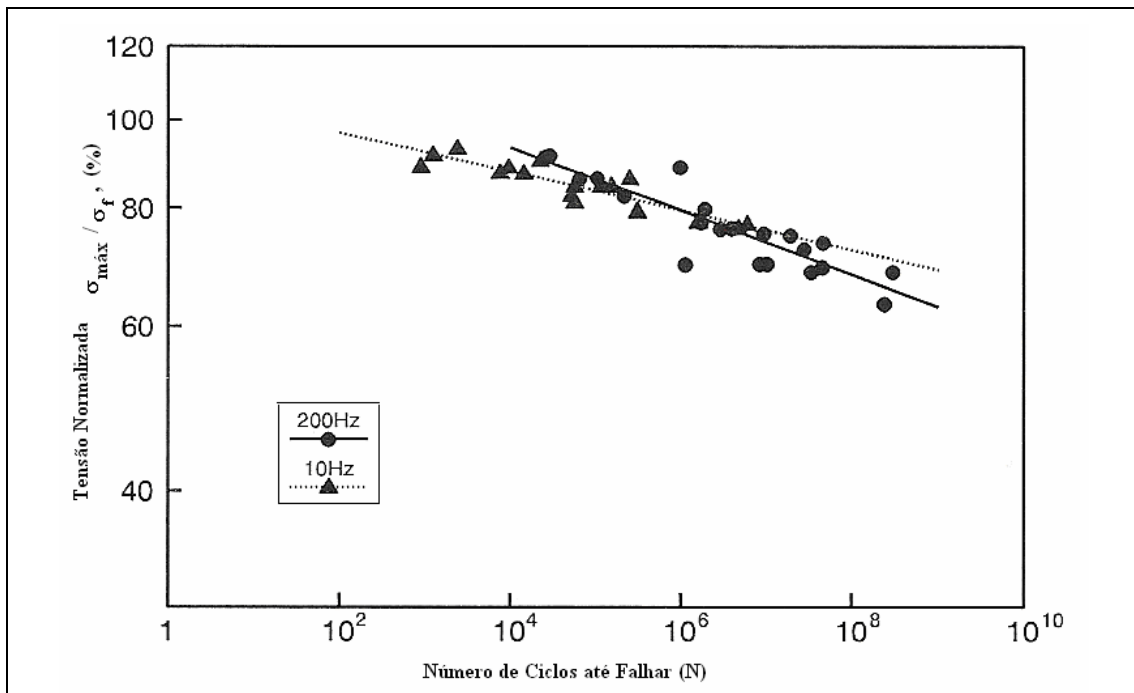


Figura 2.43 - Comparação de resultados de “Tensão normalizada vs Número de ciclos”, para falha, em carregamento cíclico sob duas diferentes frequências, no Nitreto de Silício (URASHIMA et al., 1995).

2.5.18.4 Análise Estatística de Fadiga em Cerâmicas Submetidas a Carregamento Cíclico.

Em simulação numérica pelo método “Monte Carlo”, Hoshide (1995) apresentou pesquisa, onde formulou características de fadiga, em cerâmicas, com base em análises de crescimento de trinca de falhas inerentes. A simulação numérica em dois materiais, alumina e nitreto de silício, foi dirigida para investigar o efeito da razão de tensão sobre a resistência à fadiga e seu relacionamento sobre as propriedades do material. A simulação chegou aos seguintes resultados:

- A probabilidade cumulativa de vida em fadiga aumenta com a elevação da taxa de carregamento;
- A vida mínima aumentou e aproximou o valor extremo, ao mesmo tempo em que a taxa descarregando da tensão foi aumentada, embora não fosse afetada pela taxa de tensão do carregamento.

2.5.18.5 Previsão de Tempo de Vida sob Fadiga

Uma alternativa para a Equação 2.34 seria determinar o tempo de vida sob fadiga, em função do número de ciclos. A lei de Paris (PARIS, 1962), referente a propagação de trincas, nos oferece a equação:

$$\frac{da}{dN} = C(\Delta K)^n \quad (2.35)$$

Para quem os termos “a” é o tamanho instantâneo da trinca, “N” é o número de ciclos de carregamento até produzir “a”, os valores das constantes “C” e “n” são determinadas experimentalmente e “ΔK” a variação do fator intensidade de tensão, desde o início até que a trinca alcance a dimensão “a”. O valor do fator de intensidade de tensão máximo é dado pela Equação 2.36.

$$K_{\max} = \sigma_{\max} \sqrt{\pi a_{eq}} \quad (2.36)$$

Nesta equação “σ_{max}” é a tensão máxima aplicada e “a_{eq}” significa o tamanho da trinca correspondente ao fator K_{max}.

Com um grupo de operações é possível chegar a um valor de “N”, número de ciclos, correspondente àquele de colapso, isto é, $N_{falha} = f(\sigma_{max}, a_{eq})$. Depois de devidas substituições e uma integração, chega-se à Equação 2.37.

$$N_f = 2 \frac{\{a_i^{(1-n/2)} - a_f^{(1-n/2)}\}}{(n-2)CF_0^n \pi^{n/2} \sigma_{max}^n} \quad (2.37)$$

Nesta equação F_0 significa um fator de correção.

2.5.18.6 Relação entre os Comportamentos de Fadiga Estática e Cíclica.

Em trabalho publicado pelo grupo de pesquisadores liderados por Fernández (1999), os autores estudaram as características de fadiga e fratura, estabelecendo comparações entre uma zircônia de granulação fina com adição de espinelio, “(MG, Y)-PSZ” e outra zircônia de granulação normal, “MG-PSZ”, sob carregamento cíclico ($R=0,2$) e carregamento estático ($R=1$), sendo “R” a relação entre as cargas mínima e máxima. Foi observada a ocorrência de evidente diferença entre as taxas de crescimento de trinca, em ambos os tipos de carregamento e, ainda, grandes diferenças entre os efeitos de razão de carregamento, como evidencia a Figura 2.44. Pode-se observar, nesta figura, que a zircônia de granulação fina apresenta taxas de crescimento de trinca inferiores àquelas da zircônia de granulação normal. Tal fato pode ser atribuído também à presença de fase dispersa (espinelio), que atua como bloqueador ao avanço da trinca; isto tanto em fadiga cíclica quanto em solitação estática. Outro fato importante que se observa é que a tenacidade à fratura, em ambos os materiais, é sempre maior quando em solitação estática.

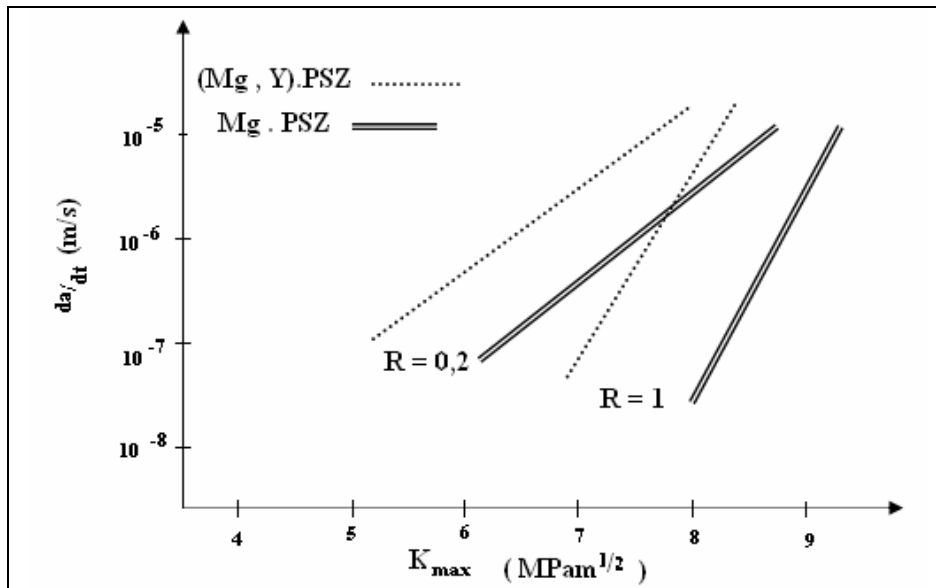


Figura 2.44 - Dados experimentais correspondendo a crescimento de trinca sob fadiga, de (MG,Y)-PSZ de granulação fina e MG-PSZ granulação normal, ambas envelhecidas, sob fadiga cíclica e estática (FERNANDEZ et al., 1999).

2.5.19 Resumo das Principais Publicações Relativas à Fadiga de Cerâmicas Diretamente Relacionadas com este Trabalho

São apresentados, em resumo, sob forma de tabela as principais publicações de órgãos internacionais, das duas últimas décadas, relativas às cerâmicas e que são diretamente relacionadas com o presente trabalho.

São resultados de pesquisas em cerca de 180 artigos disponíveis na rede mundial de computadores e, também, em bases de dados disponíveis em periódicos internacionais.

Nestes resumos foram enfocados apenas aqueles itens de interesse das cerâmicas, não sendo considerados outros aspectos não pertinentes ao comportamento mecânico.

As Tabelas 2.8 a 2.33 apresentadas nas páginas seguintes mostram os resultados de tais levantamentos bibliográficos.

Tabela 2.8 – 1º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
A. R. Studart		TMG = 100 - 300nm	2 x 4 x 50mm	Parâmetros de crescimento sub-crítico de trinca, sob condições de umidade e fadiga cíclica;	1. Material mostra significativa propagação subcrítica de trinca, para níveis consideravelmente baixos de K_I ;
F. Filser		K_{IC} (via indentação	Lixado (#80) no		
P. Koecher		Vickers 50 e 200N)	sentido perpendicular à		
L. J. Gauckler		$5,6MPam^{1/2}$	tensão, visando induzir início de trinca.	Análise de Weibull de	
Dental Materials 23 (2007) pág 106-114	3Y-TZP	RUGOSIDADE (μm): $R_a = 0,1$ a $0,5$ $R_z = 1,0$ a $3,5$ $R_{m\acute{a}x} = 1,0$ a $5,5$	Resistência à flexão por 2pontos Estática 250MPa/seg Cíclica (10Hz, R=-1). Imerso em água.	resistência mecânica e tempo de vida; 15 cp's: resistência mecânica 15 cp's: fadiga cíclica ao ar 15 cp's: fadiga cíclica em água. Veloc. de propagação da trinca Vs $K_{Im\acute{a}x}$	2. A despeito da suscetibilidade da fadiga cíclica e crescimento de trinca em meio aquoso, TZP pode ser aplicado com sucesso em componentes dentários, podendo ser usado por mais de 20 anos.
Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the dental bridges					

Tabela 2.9 – 2º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
R. Fernández, F. Meschke, G. De Portu, M. Anglada and L. Llanes		Pó peneirado a 140µm compactado a 31MPa uniaxialmente seguido de compressão isostática a 500MPa.;	c.p.: 4x4x30mm. (inner span 11,5mm, outer span 23mm)	Tenacidade a fratura;	1. A adição de partículas de spinel em PSZ não somente retarda o crescimento de grãos, mas ainda afeta fortemente a distribuição intrínseca de tamanhos de grãos, particularmente em termos de fração de precipitados monoclinico maiores.
Jounal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 1703-1715	(Mg,Y)-PSZ granulação fina, com adição de spinel - 3vol% (MgAl ₂ O ₄)	Sinterizado ao ar a 1720°C por 30 min, resfriado rapidamente a 1400°C, mantido isotermicamente por 60 min, e finalmente resfriado para temperatura ambiente.	Polimento com pasta de diamante 30 e 6µm. Flexão 4 pontos Onda senoidal; R=10, freq.=20 Hz; Carga mínima de 300 e 380 MPa	Curva de resistência ao crescimento de trinca (Curva R) e Comportamento de crescimento de trinca sob fadiga (FCG)	
Fatigue and Fracture Characteristic s of a Fine-grained (Mg,Y)-PSZ Zirconia Ceramic	Tamanho Médio de Grãos de 1 a 5µm.	Resistência a Flexão na ordem de 678MPa ±45 MPa, cerca de 40% maior que prevista na literatura especializada, para Mg-PSZ.. Elevação da resistência pode ser associada a menor tamanho de falha resultante de granulação fina.	FCG medida em R=0,2 e 0,5; freq = 2Hz; Trincas de 50 a 150µm após 10 ⁵ e 10 ⁶ ciclos.		2. A cerâmica (Mg,Y)-PSZ, de granulação fina, mostrou maior resistência à flexão do que a Mg-PSZ, usada como referência, mas sem afetar o comportamento de tenacidade, isto é, o material apresenta tenacidade a fratura similar e pronunciada “curva-R” como a Mg-PSZ, em condições de fadiga estática.

(continua)

Tabela 2.9 – 2º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
R. Fernández, F. Meschke, G. De Portu, M. Anglada L. Llanes	(Mg,Y)-PSZ granulação fina, com adição de spinel - 3vol% (MgAl ₂ O ₄)	Pó peneirado a 140µm compactado a 31MPa uniaxialmente seguido de compressão isostática a 500MPa.;	c.p.: 4x4x30mm. (inner span 11,5mm, outer span 23mm)	Tenacidade a fratura; Curva de resistência ao crescimento de trinca (Curva R)	3.A cerâmica (Mg,Y)-PSZ, de granulação fina, a exemplo de outras cerâmicas PSZ, mostra claramente efeitos verdadeiros de fadiga mecânica. 4.A sensibilidade mecânica a fadiga da (Mg-Y)-PSZ > Mg- PSZ indica que:
Journal of the European Ceramic Society, 19 (1999) 1703- 1715		Densidade dos corpos verdes: 55%;	Flexão 4 pontos Onda senoidal; R=10, freq.=20 Hz; Carga mínima de 300 e 380MPa	e	a) a maior prevalência de ponteamto; conseqüentemente, um efeito mais pronunciado com sua degradação sob carregamento cíclico;
Fatigue and Fracture Characteristics of a Fine- grained (Mg,Y)-PSZ Zirconia Ceramic	Tamanho Médio de Grãos de 1 a 5µm.	Sinterizado ao ar a 1720°C por 30min, resfriado rapidamente a 1400°C, mantido isotermicamente por 60 min, e finalmente resfriado para temperatura ambiente.	FCG medida em R=0,2 e 0,5; freq = 2Hz;	Comportamento de crescimento de trinca sob fadiga (FCG)	b) a existência de efeitos cumulativos em termos de interação entre superfície da trinca e partículas duras de spinel no caminho da trinca, as quais resultam em outro processo de degradação cíclica operando na raiz da trinca.

Tabela 2.10 – 3º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
M. Matsuzawara and S. Horibe.	3Y-TZP	E = 210GPa Resist Frat = 930MPa TMG = 0,5 µm	4 x 8 x (≥ 12) mm Flexão 4 pontos	Nucleação e Propagação de trinca. Relação entre K_I e comprimento de trinca.	1) A inelasticidade pode atuar efetivamente como resistência contra a nucleação de trinca, devido ao efeito de relaxação, sob condições de baixa taxa de tensão e temperatura elevada.
Materials Science and Engineering A333 (2002) Pág 199-207.	3Y-TZP	E = 171GPa Resist Frat = 320MPa TMG = 1,6µm		Relação entre Quantidade de trincas produzidas e temperatura de Indentação.	2) Há preocupação de que a saturação leve a fragilização.
Resistance against crack nucleation and propagation in Y_2O_3 doped tetragonal zirconia ceramics.	2Y-TZP	E = 212GPa Resist Frat = 422MPa TMG = 1,0 µm	3 x 4 x 30mm 2 tipos de Pré-trinca por indentação Vickers: 40 e 300µm/seg, a 198K e 367K	Relação entre Quantidade de trincas produzidas e tempo de Indentação. Carga de indentação Vs Comprimento de trinca.	3) KIC diminui com a redução da temperatura de indentação. Isto sugere que a deformação anelástica é notavelmente produzida e satura quando a taxa de tensão diminui, resultando em fragilização.

(Continua)

Tabela 2.10 – 3º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
M. Matsuzawara and S. Horibe.	3Y-TZP	E = 210GPa Resist Frat = 930MPa TMG = 0,5 µm	4 x 8 x (≥ 12) mm Flexão 4 pontos	4) A sensibilidade ambiental ns cerâmicas zircônia é extremamente elevada. Por esta razão crescimento de trinca de fadiga estática ocorre durante o período de indentação e isto influencia a exata estimativa de tenacidade a fratura.
Materials Science and Engineering A333 (2002) Pág 199-207.	3Y-TZP	E = 171GPa Resist Frat = 320MPa TMG = 1,6µm	3 x 4 x 30mm	5) Crescimento de trinca em cerâmica zircônia � contida por atividades anelásticas sob condi�es de baixa taxa de tensão a temperaturas elevadas. O efeito da anelasticidade sobre crescimento de trinca � especialmente observado como resistência ao início de crescimento de trinca. Pelo contrário, satura�o de anelasticidade pode trazer um aumento de fragiliza�o.
Resistance against crack nucleation and propagation in Y ₂ O ₃ doped tetragonal zirconia ceramics.	2Y-TZP	E = 212GPa Resist Frat = 422MPa TMG = 1,0 µm	2 tipos de Pré-trinca por indenta�o Vickers: 40 e 300µm/seg, a 198K e 367K	

Tabela 2.12 – 5º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
B. Taskonak, J. A. Grigs, J. J. Melcholski Jia Hua Yan	<u>Vitadur alpha</u> (mol%) SiO ₂ : 66-70 Al ₂ O ₃ : 11-14 B ₂ O ₃ : 4-5 Na ₂ O: 3-4 K ₂ O: 7-9	<u>Sinterização:</u> 600°C – 6 min 60°C/min 960°C – 1 min Vácuo.	CP: 25 x 4 x 1,2mm (ISO 6872) Lixados até #600; <u>Glazamento:</u> 600°C – 4min 107°C/min 920°C – 1min Resfriado ao ar	Resistência à flexão e tamanho crítica de falha em função do ambiente: Ar, água ou óleo. <u>Testadas duas hipóteses:</u> Tamanho crítico de falha do corpo e do revestimento será controlado pela presença de água e mudança na taxa de tensão no ambiente testado, devido a SCG;	1) Resistência no óleo significativamente maior e menor tamanho crítico de falha do que aquelas testadas em água; mas não tinham diferenças significativas na tenacidade à fratura.
Dental Materials (2007)	<u>In-Ceram® Zircônia</u> (mol%) Al ₂ O ₃ : 62 SiO ₂ : 20 Vidro: 11 a 15 12La ₂ O ₃ .4,5SiO ₂ .0,8 CaO Outros óxidos: 0,7	<u>Sinterização:</u> 600°C -1min 20°C/min 1400°C – 40min Vácuo. Resfriado ao ar	CP coberto com fita adesiva p/ reter partículas. Falha superf. induzida por indentação Vickers (4,9N) Flexão 4 pontos 0,01 a 100MPa / seg em água a 37°C, óleo a 140°C e ao ar	Resistência à flexão das amostras diminuirá com o acréscimo da taxa de tensão, quando na água, entretanto suas tenacidade a fratura permanecerão as mesmas. Tensão de falha Vs Taxa de tensão	2) Resistência a flexão, tamanho crítico de falha e padrão de fratura, em ambas as cerâmicas, carregadas sob flexão, foram governados pelo tipo de ambiente e taxa de tensão, mas a tenacidade a fratura é propriedade do material, o qual independe dos fatores aplicados neste trabalho.

Tabela 2.13 – 6º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
M. Matsuzawa, E. Fujimagari, H. Horibe	2Y-TZP	2% Mol Y ₂ O ₃	Flexão 4 ponto; Aplica carga, mantém por 180seg, e avaliada a deformação; a deformação remanescente definia a inelasticidade	Comportamento anelástico sob tensão: • 100MPa X 180seg a seguir avaliou deformação em 100, 200, 300 e 400 seg;	1) Y-TZP produz deformação anelástica significativa; 2) Loop de histerese depende da frequência;
Materials Science and Engineering A314 Pág 105-109 (2001)	8Y-FSZ	8% Mol Y ₂ O ₃	Onda triangular: A: 9,5 s X 0,5 s B: 0,5 s X 0,5 s C: 0,5 s X 0,5 s	• σ MPa X 180seg a seguir avaliou deform. para $\sigma = 100, 200, 300, 400$ e 500. • Loop de histerese em 3Y-TZP, freq 0,01 e 0,2Hz • Efeito do tipo de onda no crescimento de trinca (A, B,C)	3) Comportamento de crescimento de trinca é influenciado pela temperatura, taxa de tensão e tipo de onda de carregamento; 4) T-TZP produz deformação mais pronunciada que os demais; 5) A propriedade anelástica depende fortemente do tipo de dopante: 2Y-TZP > 8Y-TZP > Mg-PSZ > Ce-TZP;
Cyclic deformation and crack growth in zirconia ceramics.	Mg-PSZ	9% Mol MgO	3X4X40 (mm) 4X8X40 (mm) Span: 10X30 Indent Vickers e SEPB	• Comportamento de crescimento de trinca em 2Y-TZP, nas temperaturas ambiente e 373K para as taxas de tensão (MPa/s): 8×10^n (n= 2, -1 e -4).	6) Comportamento de histerese depende da freq. Que é explicado pela operação e exaustão de anelasticidade em Y-TZP. 7) Nas duas temperaturas houve queda na tensão de fratura com o decréscimo da taxa de tensão
	Ce-TZP	12% Mol CeO ₂			

Tabela 2.14 – 7º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CONSIDERAÇÕES SOBRE APLICAÇÃO	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Andrew R. Curtis, Adrian J. Wright, Garry J. P. Fleming	Y-TZP	Vida: 10 ⁷ ciclos	Diam 13mm X1,48 a 1,54mm de espessura	Dureza com ciclagem em posições relativas à aplicação da carga.	1) Elevação da dureza superficial no ponto de aplicação da carga, com aumento do módulo de Weibull;
Journal of Dentistry (2005)		Carga mastigatória: 200N Carga de mordida ou bruxismo atinge 1220N	Rugosidade média 0,21±0,03µm 2000 ciclos • a 500N (383-672MPa) • a 700N (536-588MPa)	Variação da resistência à flexão com a ciclagem	2) Atribui-se a transformação localizada ou densificação por esmagamento, sendo mais intenso para 800N comparado com 700N
The influence of simulated masticatory loading regimes on the bi-axial flexure strength and reliability of a y-tzp dental ceramic.		Mordidas rotineira: 150 a 665N	• a 800N (613-672MPa) A seco e imerso em água a 37,1°C Freq 1,7 a 2,8Hz Carga aplicada no centro por esfera de 3mm diâmetro a 40mm/min.	Estatística de Weibull.	3) Houve redução do módulo de Weibull para carga 80N a 10 ⁵ ciclos, como resultado de acumulação de danos por micro trincas.

Tabela 2.15 – 8º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	OBTENÇÃO DO MATERIAL	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Yi-Quan Wu, Yu-Feng Zhang, Giuseppe Pezzotti, Jing-Kun Guo	Vitro alumina 5wt%BAS BaO: 56,8 Al ₂ O ₃ : 18,3 SiO ₂ : 24,9	Coeficiente de expansão térmica Menor que o da alumina.	Pós de vidros fundidos a 1550°/6h e resfriados em água gelada; Pós misturados em etanol por 24h – esferas Al ₂ O ₃	Efeito da adição de vidros sobre a resistência e tenacidade de alumina policristalina Análises SEM, XRD, TEM	1) Al ₂ O ₃ . 5%BAS mostrou fratura intergranular com K _{IC} médio de 4,76±03 MPa.m ^{1/2} e resistência a Flexão 273±42MPa, porque o vidro BAS tem coeficiente de expansão térmica maior que a matriz alumina.
Journal of the European Ceramic Society 22 (2002) Pág 159-164	Vitro-alumina 5%LAS Li ₂ CO ₃ : 16,7 Al ₂ O ₃ :22,9 SiO ₂ : 60,4	Coeficiente de expansão térmica Maior que o da alumina.	alta pureza; secado e peneirado #120µm. Prensagem uniaxial. 100MPa, a seguir Isostática, a frio, 250MPa. Sinterizado em cadinho 1500°C x 2h; 2,5 x 5 x 25		2) Al ₂ O ₃ . 5%LAS mostrou fratura transgranular com K _{IC} médio de 3,44±0,2 MPa.m ^{1/2} e resistência a Flexão 404±30 MPa, porque o vidro LAS tem coeficiente de expansão térmica menor que a matriz alumina. 3)É possível tenacidade e resistência da alumina por adição de fase vidro com desejável coeficiente de expansão térmica, resultando em policristais de alta tenacidade e alta resistência.
Effect of glass additives on the strngth and toughness of polycrystalline alumina					

Tabela 2.16 – 9º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Georg Grathwohl Tianshun Liu	Z-191 3mol% Y ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1183 E = 223GPa Mod Ruptura: 643±72 K _{IC} =5,6MPa.m ^{1/2}	Corpos de provas: 3,5 x 4,5 x 45mm Compressão uniaxila 6MPa e isostática a 400MPa;	XRD e SEM superfícies polida e fraturada. % fases cristalográficas nas superfícies: • Sinterizada, • Lixada e • Fraturada.	1) Nas cerâmicas Y-TZP ocorre um elevado valor para a tensão induzida por transformação martensítica ($\sigma_{t-m} \geq \sigma_c$) e, deste modo, uma zona de transformação muito pequena (< 5µm), acarreta comportamento largamente linear-elástico no material. Consequentemente nem comportamento curva R nem elevada tenacidade a fratura foi encontrada nestes materiais.
Journal of the American Ceramic Society 74 [2] (1991) Pág 318-25	TZ-2Y 2mol% Y ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1220 E = 215GPa Mod Ruptura: 775±92 K _{IC} =10,6MPa.m ^{1/2}	Sinterizados a 1450°C - 2h (ar) Polidos e recozidos a 1350°C-2h	Resistência ao crescimento de trinca Fator K Vs comprimento Normalizado de trinca	2) Comportamento linear elástico e relativamente baixa tenacidade a fratura conduzem a que resistência de cerâmicas Y-TZP é diretamente definida por falha crítica inicial (poros, trincas, inclusões e grãos maiores).
Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: I, Materials in the ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ System	TZ-3Y 3mol% Y ₂ O ₃ TZ-3Y20A 3mol% Y ₂ O ₃ 20wt%Al ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1231 E = 223GPa Mod Ruptura: 656±93 K _{IC} =4,8MPa.m ^{1/2} TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1412 E = 251GPa Mod Ruptura: 780±113 K _{IC} =5,2MPa.m ^{1/2}	Flexão 4 pontos, Span:20 e 40mm em água a 20°C; R =0,2; Freq 2, 180 e 200Hz	Tensão máx Vs ciclos falha (tempo de vida) Resist Vs Probab falha. K _{10cicl, est} /K _{IC} Vs VOL% fase transformada	3) As cerâmicas ZrO ₂ exibem pronunciado SCG causado pela umidade. Isto é destacado da forte dependência de curva K _I sobre taxa de carregamento e sobre ambiente, também do valor baixo de K _{I0} , comparado com K _{IC} .

(Continua)

Tabela 2.16 – 9º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Georg Grathwohl Tianshun Liu	Z-191 3mol% Y ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1183 E = 223GPa Mod Ruptura: 643±72 K _{IC} =5,6MPa.m ^{1/2}	Corpos de provas: 3,5 x 4,5 x 45mm Compressão uniaxila 6MPa e isostática a 400MPa;	XRD e SEM superfícies polida e fraturada. % fases cristalográficas nas superfícies: • Sinterizada, • Lixada e • Fraturada.	4)Juntamente com crescimento subcrítico de trinca, causado por corrosão sob tensão, há um efeito adicional de fadiga cíclica: tempo de falha mito pequeno comparado com o de fadiga estática e de mais baixo K _{10cicl} comparado com K _{10est}
Journal of the American Ceramic Society 74 [2] (1991) Pág 318-25	TZ-2Y 2mol% Y ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1220 E = 215GPa Mod Ruptura: 775±92 K _{IC} =10,6MPa.m ^{1/2}	Sinterizados a 1450°C - 2h (ar)	Resistência ao crescimento de trinca	5)Junto ao efeito de fadiga cíclica, um efeito de melhoria da resistência foi encontrado nas amostras que não falharam em testes cíclicos. Isto deve ser atribuído a zona de tensão induzida por transformação martensítica relacionada com tensão cíclica.
Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: I, Materials in the ZrO ₂ -Y ₂ O ₃ -Al ₂ O ₃ System	TZ-3Y 3mol% Y ₂ O ₃ 20wt%Al ₂ O ₃	TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1231 E = 223GPa Mod Ruptura: 656±93 K _{IC} =4,8MPa.m ^{1/2}	Polidos e recozidos a 1350°C-2h	Fator K Vs comprimento Normalizado de trinca	
		TMG: 0,3µm Dureza Vickers: 1412 E = 251GPa Mod Ruptura: 780±113 K _{IC} =5,2MPa.m ^{1/2}	Flexão 4 pontos, Span:20 e 40mm em água a 20°C; R =0,2; Freq 2, 180 e 200Hz	Tensão máx Vs ciclos falha (tempo de vida) Resist Vs Probab falha. K _{10cicl, est} /K _{IC} Vs VOL% fase transformada	6) Deste modo transformação sob tensão cíclica leva a evidente deterioração se condições de crescimento de trinca são alcançadas; se estas condições não são alcançadas, um efeito benéfico é ganho pelas cerâmicas ZrO ₂ , sob cargas cíclicas.

Tabela 2.17 – 10º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Georg Grathwohl Tianshun Liu	Ce-TZP-I	Sinteriz: 1400°C; 0,2h TMG: 0,5µm Dens relat: 97,56% E = 201GPa Dureza Vickers: 836	3,5 x 4,5 x 45 mm Recozidos a 1200°C	Características de resistência e propriedades de fadiga.	1)As cerâmicas Ce-TZP são caracterizadas por baixa tensão crítica relativamente à tensão induzida na transformação martensítica e, deste modo, maiores zonas transformadas, até 200µm. Esta transformação
Journal of the American Ceramic Society 74 [12] (1991) Pág 3028-34	Ce-TZP-II	Sinteriz: 1400°C; 2h TMG: 1,0µm Dens relat: 99,83% E = 202GPa Dureza Vickers: 849	<u>Fadiga estática:</u> Flexão 4 pontos imerso em água destilada a 20°C; tempo máx de 200h.		
Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: II, CeO- Stabilized Tetragonal ZrO ₂	Ce-TZP-III	Sinteriz: 1500°C; 0,5h TMG: 1,4µm Dens relat: 99,55% E = 190GPa Dureza Vickers: 816	<u>Fadiga cíclica:</u> Flexão 4 Pontos	R = 0.2 Frequenc. = 180 e R = -1 Frequência = 70 Hz.	martensítica, pelo tamanho da zona e pelo efeito de endurecimento da transformação. Por este motivo a resistência final mostra valores moderados, entre 340 e 570 MPa.
	Ce-TZP-IV	Sinteriz: 1500°C; 1h TMG: 1,5µm Dens relat: 97,56% E = 202GPa Dureza Vickers: 854			
	Ce-TZP-V	Sinteriz: 1600°C; 1h TMG: 2,7µm Dens relat: 99,36% E = 199GPa Dureza Vickers: 780			

(Continua)

Tabela 2.17 – 10º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Georg Grathwohl Tianshun Liu	Ce-TZP-I	Sinteriz: 1400°C; 0,2h TMG: 0,5µm Dens relat: 97,56% E = 201GPa Dureza Vickers: 836	3,5 x 4,5 x 45mm Recozidos a 1200°C <u>Fadiga estática:</u> Flexão 4 pontos imerso em água destilada a 20°C; tempo máx de 200h.	Características de resistência e propriedades de fadiga.	2)A transformação na plasticidade implica em elevação da curva R, foi observada em Ce-TZP, investigada neste trabalho. Tamanho da zona transformada e a tenacidade a fratura $K_{I\text{máx}}$ mostram um máximo quando tamanho de grão sofre variação. Tamanho crítico de grão encontrado levou à conclusão de que a transformação martensítica ocorre como um tipo de autocatálise somente em microestruturas com tamanho de grão maiores que o tamanho crítico.
Journal of the American Ceramic Society 74 [12] (1991) Pág 3028-34	Ce-TZP-II	Sinteriz: 1400°C; 2h TMG: 1,0µm Dens relat: 99,83% E = 202GPa Dureza Vickers: 849	<u>Fadiga cíclica:</u> Flexão 4 Pontos		Cerâmicas de microestruturas mais finas mostram somente quantidade limitada de transformação. Nas grosseiras o efeito de autocatálise é muito pronunciado; Os processos resultantes de transformação são acompanhados por um grau de dano microestrutural.
Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: II, CeO- Stabilized Tetragonal ZrO ₂	Ce-TZP-III	Sinteriz: 1500°C; 0,5h TMG: 1,4µm Dens relat: 99,55% E = 190GPa Dureza Vickers: 816	R = 0.2 Frequência = 180		
	Ce-TZP-IV	Sinteriz: 1500°C; 1h TMG: 1,5µm Dens relat: 97,56% E = 202GPa Dureza Vickers: 854	e R = -1 Frequência = 70 Hz.		
	Ce-TZP-V	Sinteriz: 1600°C; 1h TMG: 2,7µm Dens relat: 99,36% E = 199GPa Dureza Vickers: 780			

(Continua)

Tabela 2.17 – 10º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Georg Grathwohl Tianshun Liu	Ce-TZP-I	Sinteriz: 1400°C; 0,2h TMG: 0,5µm Dens relat: 97,56% E = 201GPa Dureza Vickers: 836	Características de resistência e propriedades de fadiga.	3)As cerâmicas Ce-TZP mostram um crescimento subcrítico de trinca e um efeito adicional de fadiga cíclica, este último sendo mais pronunciado em microestruturas com tamanho de grão maiores. Isto indica que existe uma interação entre a tensão induzida por transformação martensítica e processo relevante de fadiga. Aumento de conteúdo de fase monoclinica em amostras submetidas à carga cíclica mostrou também que nos grãos de tamanho maiores verificam este conceito.
	Journal of the American Ceramic Society 74 [12] (1991) Pág 3028-34	Ce-TZP-II		
Crack Resistance and Fatigue of Transforming Ceramics: II, CeO-Stabilized Tetragonal ZrO ₂	Ce-TZP-III	Sinteriz: 1500°C; 0,5h TMG: 1,4µm Dens relat: 99,55% E = 190GPa Dureza Vickers: 816		
	Ce-TZP-IV	Sinteriz: 1500°C; 1h TMG: 1,5µm Dens relat: 97,56% E = 202GPa Dureza Vickers: 854		
	Ce-TZP-V	Sinteriz: 1600°C; 1h TMG: 2,7µm Dens relat: 99,36% E = 199GPa Dureza Vickers: 780		

Tabela 2.18 – 11º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Shih-Yu Liu and I-Wei Chen	3Y-TZP Tamanho médio de grão: 0,38 µm.	Corpos de Provas: pinos de 16mm com diâmetro 6mm (ASTM E606.34)	Carga uniaxial controlada com fadiga de baixo ciclo. Utilizado extensômetro e termopar.	Histerese na curva tensão-deformação plástica.	1) Histerese observada na curva tensão-deformação plástica pode ser atribuído a microtrincas, que pode ser considerado como dominante nas falhas das cerâmicas.
J Am Ceram Soc 74 [6] 1197-1206 (1991) Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: I, Fatigue Damage, Fracture Origins, and lifetime Prediction		Superfície polida com pasta de diamante 1µm E = 210MPa Poisson = 0,33 K _{IC} = 5,33MPa.m ^{1/2} Resistência à Flexão 4 Pontos = 849±65Mpa	Carga, temperatura, deformações axial e radial foram monitoradas. Antes de iniciar, cada cp era submetido a ±100MPa por 500 ciclos, antes de se aplicar a tensão máxima Onda triangular visando avaliar ciclos e tempo de vida. R = 0 pico 400MPa R = 0 pico 500MPa R = 0,8 pico 400MPa R = 0,8 pico 500MPa	Estatística de fratura depende fortemente da tensão máxima e fracamente da amplitude de tensão. Estatística de Weibull O tempo de vida sob fadiga é controlado pela propagação da trinca.	2) Falha por fadiga é originada de falhas internas pré-existentes. 3) Tempo de vida sob fadiga é provavelmente controlado pela propagação da trinca. Isto é consistente com a curva “S-N” e a origem da fratura.

Tabela 2.19 – 12º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Shih-Yu Liu, I-Wei Chen	3Y-TZP 3mol% Y ₂ O ₃	CP: 25 x 10 x 1 mm Superfície polida com pasta diamante 1µm	Geometria da trinca Fator intensidade de tensão	1) A lei de crescimento da trinca é fortemente dependente de K _{máx} e quadraticamente dependente de ΔK. Isto é consistente com os dados do tempo de vida sob fadiga uniaxial tração-compressão e taxa de crescimento sob tensão residual.
Journal of the American Ceramic Society 74 [6] (1991) Pág 1197-1206	Tamanho médio de grão: 0,38µm. E = 210MPa Poisson = 0,33 K _{IC} = 5,33MPa.m ^{1/2} Res Flex 4Pont=849±65Mpa Mód Weibull = 15,90	Indentação Vickers a 20Kgf R =0,1 Tratamento a 1200°C por 10min, resfriamento lento para remover tensões residuais.	Aceleração de crescimento da trinca Influência de K _{máx} e de ΔK sobre a propagação da trinca	
Fatigue of Ytria-Stabilized Zirconia: II, Fatigue Damage, Fracture Origins and Lifetime Prediction.		Tensão máxima a 80% do limite de resistência Onda senoidal a 3Hz; comprimento da trinca medido periodicamente	Propagação de trinca de fadiga em campo de tensão residual	2) O tempo de vida sob fadiga é controlado pelo crescimento de falhas pré-existentes. Conhecendo tamanho e geometria de falhas pré-existentes pode-se prever tempo de vida.

(Continua)

Tabela 2.19 – 12º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Shih-Yu Liu, I-Wei Chen	3Y-TZP 3mol% Y ₂ O ₃	CP: 25 x 10 x 1mm	Geometria da trinca	3) O aparente comportamento de trinca curta por indentação mostra uma dependência inversa da taxa de crescimento com KI. Pela inclusão da contribuição da tensão residual, a taxa de crescimento se mostra em concordância com outros dados de falhas pré-existentes livres de tensão residual.
Journal of the American Ceramic Society 74 [6] (1991) Pág 1197-1206	Tam. médio de grão: 0,38µm. E = 210 MPa Poisson = 0,33	Superfície polida com pasta diamante 1µm Indentação Vickers a 20Kgf R =0,1	Fator intensidade de tensão Aceleração de crescimento da trinca	
Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: II, Fatigue Damage, Fracture Origins and Lifetime Prediction.	K _{IC} = 5,33MPa.m ^{1/2} Res Flex 4Pont=849±65Mpa Mód Weibull = 15,90	Tratamento a 1200°C por 10min, resfriamento lento para remover tensões residuais. Tensão máxima a 80% do limite de resistência	Influência de K _{máx} e de ΔK sobre a propagação da trinca Propagação de trinca de fadiga em campo de tensão residual	4) Estrias de fadiga formam quando sobrecarga de fratura e fratura de fadiga se alternam durante o ciclo. A aparência das estrias depende de R e é sensível às condições de carga e geometria da trinca.
		Onda senoidal a 3Hz; comprimento da trinca medido periodicamente		5) Crescimento de trinca sob fadiga em cerâmicas é sugerido seguir mecanismo de relação com micro plasticidade, mas fortemente dependente de K _{máx} . Micro trinca é possível consequência de micro plasticidade.

Tabela 2.20 – 13º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
M. Guazzato, Mohammada Albakry, Linda Quach, Michael V. Swain.	Comercialmente disponíveis: Vita in-ceran Vita Zahnfabrik	$K_{IC} = 4,9\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$. $Y = 1,12$ (considerando falhas tomadas na superfície)	Corpos de Provas: 20 x 4 x 1,2mm; Módulo de Flexão: (3 pontos)	Influência de jateamento, lixamento, orientação de lixamento, polimento e tratamento térmico sobre a resistência a flexão de cerâmicas dentária alumina-zircônia infiltradas com vidro.	1) O fator primordial na determinação da resistência final, do material em estudo, é a temperatura desenvolvida durante o tratamento térmico
Dental Materials 21 (2005) Pág 454-463	<u>vidro infiltrado:</u> 1140°C - 150min;			XRD MEV	2) A resistência à flexão de todas as amostras é aumentada após tratamento térmico e indica que como tratamento deveria sempre seguir: lixamento, polimento e jateamento. Nas amostras onde não se aplicou tratamento térmico a tensão de compressão induzida por transformação de fase são, entretanto, efetivas e provavelmente limitarão degradações causadas por tratamentos de superfície.
Influence of surface and heat treatments on the flexural strength of a glass-infiltrated alumina/zirconia-reinforced dental ceramic.				Análise estatística de Weibull	3) Deve ser considerado que exposição de falhas a cargas mecânicas em ambiente aquoso pode leva a SCG (crescimento subcrítico de trinca) e considerável degradação da resistência.

Tabela 2.21 – 14º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Eleftheria Tsalouchou, Mike J. Cattell, Jonathan c. Knowles, Piyapanna Pittayawan, Ailbhe McDonald.	50 blocos de Zircônia Y-TZP, utilizando blanks de material “Kavo Everest ZS” e tecnologia CAD/CAM.	Cilindros de diâmetro 8.0mm e comprimento 8.5mm. Fadiga cíclica e resistência a fratura imerso em água destilada a 37°C	Teste de fadiga <i>in vitro</i> e propriedades da fratura no bloco e no revestimento superficial.	1) Dentro das limitações do ensaio, o material mostra qualidades para ser utilizado em restaurações cerâmicas de alta resistência.
	Em 25 com revestimento prensado a quente (IPS e.max® ZirPress);			2) Os dois tipos de revestimentos não afetam de modo significativo o comportamento de fratura do corpo de Y-TZP. Assim ambas as técnicas de revestimento podem ser adotadas em coroas, sem comprometer a vida da restauração.
	Em 25 com material sinterizado (IPS e.max® Ceram).	Indentação com esfera de 4mm de diâmetro, normal no centro da superfície plana;	Difração de raios X (XRD)	
Dental Materials 24 (2008) Pág. 308-318		Carga cíclica de 20 e 200N; frequência de 1Hz.	e processamento de imagens de elétron secundário (SEI).	3) As falhas ocorrem principalmente na região da interface revestimento/corpo; deve ser focada atenção especial no contato com ambiente bucal, para reduzir efeitos físico-químicos.
Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems		Resistência foi aplicada com carga dinâmica a 1mm/min até o colapso.	A carga máxima simula força de mordida e a frequência utilizada equivale a média	4) Houve modificação de fases na zircônia antes e após a sinterização do revestimento.
			Estudo preliminar indicou que após 50.000 ciclos começa a cair a resistência. Testes de fadiga seguiram os ensaios de resistência;	

Tabela 2.22 – 15º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Jin-Ren Hwang, Jiunn-Long Shih, Ming-Chang Jeng	Y-TZP Sinterizado Densidade = 6,097g/cm ³ 99% da dens teórica Resist flexão: 895MPa	CP: 3 x 4 x 18 mm Polida pasta diam 1µm Pré-trinca Vickers a 196N / 15seg	Taxa de crescimento de trinca com K _{máx} e com K _{eff} , para valores de R e da Carga máxima	1. A relação entre a taxa de crescimento de trinca sob fadiga e o fator intensidade de tensão efetivo, pode ser expressa como $dc/dN = C(K_{eff})^n$.
Journal of the European Ceramics Society 17 (1997) 1587-1590 Fatigue Crack Growth Rate of Zirconia Ceramics		Flexão 3 pontos com spam 6mm; R: 0,1 - 0,3 e 0,5 Trinca medida a cada 100 ou 1000 ciclos com microscópio ótico	$K_{eff} = K_{máx} + K_r$ $K_r = K$ residual, obtido em $X_r \cdot P/c^{1,5}$ $X =$ constante valendo relação entre módulo de Youg e dureza $c =$ constante do material	2. Sob um dado nível de K _{eff} , a taxa de crescimento de trinca sob fadiga diminui com o aumento da razão de tensão. $K_{eff} =$ Fator intensidade de tensão efetivo

Tabela 2.23 – 16º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
<p>J. Chevalier, C. Olagnon, G. fantozzi</p> <p>Composites: Part A 30 (1999) Pág. 525-530</p> <p>Crack propagation and fatigue in zirconia-based composites</p>	<p>Revisão de estudos publicados sobre comportamento de propagação de trinca em compósitos baseados em zircônia.</p> <p><u>SCG sob carga estática.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • K_I atuando nana resistência ao SCG, pela transformação tenacificante. • Influência da adição de ZrO_2 na Al_2O_3. <p><u>SCG sob carga cíclica.</u></p> <ul style="list-style-type: none"> • Degradação mecânica de todo compósito à base de zircônia pelo decréscimo de bloqueio de trinca. 	<p>Revisão sobre SCG em compósitos zircônia indica que:</p> <p>1) SCG é consequência direta de corrosão sob tensão na raiz da trinca;</p> <p>2) Transformação tenacificante atua no sentido de reduzir o fator intensidade de tensão na raiz da trinca, e assim travar a velocidade da trinca. A curva “V-K_I/K_{IC}” indica que para todas as cerâmicas zircônia o mecanismo de corrosão sob tensão, na raiz da trinca, é o mesmo;</p> <p>3) SCG sob carga flutuante deve ser visto como combinação de corrosão sob tensão na raiz da trinca e degradação tenacificante.</p> <p>4) Há limitação em literatura especializada sobre SCG sobre compósitos ZTA. Partículas de zircônia adicionadas elevam a resistência à trincas, sob carga estática, sem entretanto levar a evidenciar suscetibilidade a degradação. O tema necessita de mais publicações, dada sua importância.</p>

Tabela 2.24 – 17ª Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
T. Machida H. Miyata S. Usami H. Ohata Cyclic Fatigue in Ceramics Edited by H. Kishimoto, T. Hoshide and N. Okabe (1995) p. 33-58 The society of Materials Science. Japan	CSi Aditivado com B ₄ C, sinterizado ao ar; Densidade = 3,1 t/m ³ E = 418 GPa Coef Poisson = 0,15 H Vickers = 27GPa Resist Frat = 450MPa Mód Weibull = 7,4	3x4x36 mm JIS.R1601 Flexão 4 pontos Span: 10cm compressão e 30cm tração; Ensaio conduzidos de 1000 a 1400°C Onda retangular, visando analisar tempo e numero de ciclos; Rugosidade máx = 0,8µm Condições atmosféricas R = 0,1 e 1 Freq = 0 a 5Hz Vida Infinita > 2,5x10 ⁶ ciclos.	Influência da atmosfera, temperatura e tamanho de falha, sobre a fadiga estática. Influencia da atmosfera e ciclo de carga sobre o tempo de vida em fadiga cíclica; Comportamento de crescimento de trinca em fadiga estática Efeito da temperatura sobre o tempo de vida em fadiga estática (polidos) Tensão X tempo de vida em superfície polida e pré-trincadas a 1000, 1200 e 1400°C;	1) Resistência a curto prazo para pequenas falhas aumenta com a elevação da temperatura, devido ao efeito de oxidação com a temperatura. Entretanto, a influência do espalhamento de tamanho dos defeitos mascara este efeito nas amostras polidas. A resistência à fratura dos cp's com falha induzida de diam 200µm não depende da temperatura, seja no ar ou no vácuo. Isto não foi observado nas amostras polidas
Fatigue Behavior of Structural Ceramics at Elevated Temperatures		2 tipos de cp: Superfície Polida e também com Falha inicial induzida por impressão c/ esfera diam 60 a 1100µm. Aquece por 15min, carrega mede tamanho de trinca na temperatura ambiente	Relacionamento entre comprimento trinca e tempo de carga, nos polidos e pré-trincados, nas diversas temperaturas;	2)Fadiga estática em temperatura elevada de pende da atmosfera; ocorre no ar, mas não no vácuo;

(Continua)

Tabela 2.24 – 17^o Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
T. Machida H. Miyata S. Usami H. Ohata	CSi Aditivado com B ₄ C, sinterizado ao ar; Densidade = 3,1 t/m ³ E = 418GPa Coef Poisson = 0,15	3x4x36 mm JIS.R1601	Influência da atmosfera, temperatura e tamanho de falha, sobre a fadiga estática.	3) Fadiga cíclica no carbetto de silício é tempo-dependente, porque não depende do ciclo de carga ou da relação de carregamento, mas principalmente de tempo de carregamento.
Cyclic Fatigue in Ceramics Edited by H. Kishimoto, T. Hoshide and N. Okabe (1995) p. 33-58 The society of Materials Science. Japan	H Vickers = 27GPa Resist Frat = 450MPa Mód Weibull = 7,4	Flexão 4 pontos Span: 10cm compressão e 30cm tração; Ensaio conduzidos de 1000 a 1400°C Onda retangular, visando analisar tempo e numero de ciclos; Rugosidade máx = 0,8µm Condições atmosféricas R = 0,1 e 1 Freq = 0 a 5Hz Vida Infinita > 2,5x10 ⁶ ciclos.	Influencia da atmosfera e ciclo de carga sobre o tempo de vida em fadiga cíclica; Comportamento de crescimento de trinca em fadiga estática Efeito da temperatura sobre o tempo de vida em fadiga estática (polidos) Tensão X tempo de vida em superfície polida e pré-trincadas a 1000, 1200 e 1400°C;	4) Crescimento de trinca em fadiga estática mostra complicado comportamento, incluindo desaceleração e travamento. O tempo de vida é principalmente dependente do período e de como ocorre a desaceleração ou o travamento.
Fatigue Behavior of Structural Ceramics at Elevated Temperatures		2 tipos de cp: Superfície Polida e também com Falha inicial induzida por impressão c/ esfera diam 60 a 1100 µm. Aquece por 15min, carrega mede tamanho de trinca na temperatura ambiente	Relacionamento entre comprimento trinca e tempo de carga, nos polidos e pré-trincados, nas diversas temperaturas;	5) Tanto no Nitreto de silício quanto na Alumina, embora sob carga estática, a taxa de crescimento de trinca é maior para trincas de pequenas extensões, sob carga cíclica, o efeito extensão da trinca sobre a taxa de crescimento não é significativo.

Tabela 2.25 – 18º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FLEXÃO	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Burak Taskonak, Jason A. Griggs, John J. Mecholsky Jr., Jia-Hau Yan	aluminous porcelain (Vitadur Alpha; VITA, Germany)	In-Ceram Zirconia: (mol%) 62 Al ₂ O ₃ , 20 SiO ₂ , 11–15, 12 La ₂ O ₃ , 4.5 SiO ₂ , 0.8 CaO, 0.7 other oxides	25mm×4mm×1.2mm (ISO 6872) Taxa de compressão 0.1 a 100MPa/s para Vitadur e de 0.01 a 10MPa/s para In- Ceram® Zirconia	Tamanho crítico de falha no corpo e no revestimento de blocos variando com a umidade e a taxa de aplicação da carga. Crescimento subcrítico de trinca	1) Tamanho crítico da falha, em bloco ou em revestimento, é controlado pela umidade e pela taxa de aplicação da carga 2) A resistência à flexão diminui na ambiente água, diminui também com a redução da taxa de carregamento.
Dental Materials (2007)	alumina–zirconia–glass composite (In-Ceram® Zirconia; VITA Zahnfabrik)	Vitadur Alpha: (mol%) 66–70 SiO ₂ , 11–14 Al ₂ O ₃ , 4–5 B ₂ O ₃ , 3–4 Na ₂ O, 7–9 K ₂ O, 1–2 CaO, e <0.1 TiO ₂ [Imerso em Em água e em óleo Com e sem indentação	Resistência a flexão e tenacidade a fratura	3) A tenacidade à fratura independe dos fatores estudados

Tabela 2.26 – 19º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
T. Tanaka H. Nakayama N. Okabe T. Imamichi “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 1-32 Strength and Crack Growth Behavior of Sintered Silicon Nitride in Cyclic Fatigue	Si ₃ N ₄ com Aditivos de Al ₂ O ₃ e Y ₂ O ₃	Flexão 3 Pontos 3x4x38 mm JIS.R1601 Condições atmosféricas R = 0,05 Freq = 3Hz Vida Infinita > 2,5x10 ⁶ ciclos. Fadiga (estát e cicl.) Por tração axial Barra cilíndr diam 10 mm; cintura 5mm; Pré tratada a 1273k por 24h. Flexão 4 Pontos 12x16x40 mm Pré-trinca por indentação Vickers; superf polida, sem tratamento Térmico.	<ul style="list-style-type: none"> Efeito do tipo de onda de tensão sobre a resist a fadiga; Características da distribuição de vida em fadiga, a partir de pré-trinca; Comportamento de crescimento de trinca a partir de pré-trinca; Tensão máx.. Vs N; Tensão máx. Vs tempo de falha K(inicial) Vs tempo falha K (incial) Vs N Decréscimo de K com o avanço da trinca $K = f(\alpha)$ Taxa de Propagação Vs $K_N(\text{falha})$ a partir da lei de Paris Análise estatística Weibull. 	<p>1) Resistência à fadiga, sob onda senoidal, foi maior que sob onda retangular;</p> <p>2) Taxa de crescimento de trinca é governada pela amplitude de valores de “K” (e de seu valor médio).</p> <p>3) Efeito de ponteamto, causado por fragmentos no interior da trinca, tem forte efeito no fechamento da trinca, durante o ciclo de fadiga.</p>

Tabela 2.27 – 20º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
k. Urashima Y. Tajima M. Watanabe “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 83-100 Cyclic Fatigue Behavior of in-situ Toughened Silicon Nitrides	A: Si ₃ N ₄ B: Si ₃ N ₄ aditivado com MgO C: Si ₃ N ₄ aditivado com ZrO ₂	Sinterizado sob pressão Material A: Densidade = 3,25 H Vickers 30 = 1480 E = 320GPa Resist Flex= 770MPa K _{IC} = 4,1 MPA m ^{1/2} T. méd grão = 0,40µm Material B: Densidade = 3,25 H Vickers 30 = 1430 E = 320 GPa Resist Flex= 750MPa K _{IC} = 6,0MPa m ^{1/2} T. méd grão = 0,53µm Material C: Densidade = 3,30 H Vickers 30 = 13400 E = 300GPa Resist Flex= 700MPa K _{IC} = 9,0MPa m ^{1/2} T. méd grão = 1,36µm	Material A: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Material B: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Material C: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Cp polido FAD ESTÁT FAD CÍCL R = 10 e 200	Curva “R”: indent Vickers 49N a 196N; Temperat ambiente ao ar K _{Imáx} X dc/dN Tempo de vida Comprime de trinca X tempo Velocidade de trinca X K _{Imáx} σ _{máx} /σ _{frat} Vs tempo de falha Vantagem de medidas de curva R para pequenas trincas, usando método de crescimento de trinca de indentação. Razão de aspecto da trinca considerado constante até crescimento instável.	1) Método de indentação para crescimento de trinca foi efetivo no comportamento de evolução da curva “R”; Nitreto mais tenecificado mostrou mais pronunciada curva “R” e maior resistência à fratura, na trinca inicial. O comportamento de curva “R” resulta de mecanismo de ponteamto de trinca. 2) Comportamento de fadiga cíclica do material mais tenacificado, tanto nos polidos quanto nos pré-trincados, dependeu do número de ciclos.

(Continua)

Tabela 2.27 – 20º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
k. Urashima Y. Tajima M. Watanabe “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 83-100 Cyclic Fatigue Behavior of in-situ Toughened Silicon Nitrides	A: Si ₃ N ₄ B: Si ₃ N ₄ aditivado com MgO C: Si ₃ N ₄ aditivado com ZrO ₂	Sinterizado sob pressão Material A: Densidade = 3,25 H Vickers 30 = 1480 E = 320 GPa Resist Flex= 770 MPa K _{IC} = 4,1 MPA m ^{1/2} T. méd grão = 0,40µm Material B: Densidade = 3,25 H Vickers 30 = 1430 E = 320GPa Resist Flex= 750MPa K _{IC} = 6,0MPa m ^{1/2} T. méd grão = 0,53µm Material C: Densidade = 3,30 H Vickers 30 = 13400 E = 300GPa Resist Flex= 700MPa K _{IC} = 9,0MPa m ^{1/2} T. méd grão = 1,36µm	Material A: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Material B: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Material C: Cp c/ indentação; Fad cíclica 10 e 200Hz; R =0,1 Cp polido R = 10 e 200	Curva “R”: indent Vickers 49N a 196N; Temperat ambiente ao ar K _{Imáx} X dc/dN Tempo de vida Comprime de trinca X tempo Velocidade de trinca X K _{Imáx} $\sigma_{máx}/\sigma_{frat}$ Vs tempo de falha Vantagem de medidas de curva R para pequenas trincas, usando método de crescimento de trinca de indentação. FADIGA ESTÁTICA FADIGA CÍCLICA Razão de aspecto da trinca considerado constante até crescimento instável.	3) Comportamento de fadiga cíclica com 2 freq foi analisado em cp’s polidos e “indentados”; o material de maior tenacidade a fratura mostrou maior resistência a fratura do que o de baixa tenacidade, observado no diagrama “K _{Imáx} X dc/dN”; presumivelmente devido ao efeito de bloqueio frontal da trinca. 4) Observações MEV sugerem cristais de Si ₃ N ₄ (fretting wear) em sites de ponteamto de trinca.

Tabela 2.28 – 21º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
H. Kishimoto A. Ueno H. Kawamoto		Resistência Flexão (3 pontos) 740MPa	Onda senoidal; R = 0,75; 0,85; 0,90 e 1	Influência da razão de tensão sobre a taxa de propagação da trinca;	1. É necessário usar “ $K_{Imáx}$ ” em vez de “ ΔK ”, para mostrar resultados eficientes de propagação de trinca;
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 101-122 Crack Propagation Behavior and mechanism of a Sintered Silicon Nitride under Cyclic Load	Si_3N_4 dopado com Y_2O_3 e Al_2O_3	E = 310 GPa K_{ic} médio = $5,55Pam^{1/2}$ (indentação) Diâmetro médio cristais 0,48 μm Razão aspecto = 6,8	Temperatura ambiente 25°C Úmida relativa 60% Vácuo de $4 \times 10^{-4} Pa$	Influência da carga compressiva sobre a taxa de propagação da trinca; Relação dentre “da/dN” e “da/dt” Influência da frequência sobre a taxa de propagação da trinca, da/dt aumenta com a elevação da frequência de carga; Propagação da trinca no vácuo: • Crescimento lento em cargas cíclicas; • Dependência de propagação com o tempo ocorre no ar e não o vácuo; A redução do efeito de bloqueio de tensão “ ΔK_s ” foi determinada por dados experimentais.	2. “ $K_{Imáx}$ ” que resulta de uma taxa de propagação específica de trinca, permanece inalterado para R entre 1,0 e 0,92; “ $K_{Imáx}$ ” decresce quando R decresce abaixo de 0,92. Isto significa que apesar da carga cíclica não acelera a taxa de propagação da trinca com pequena amplitude de tensão, ela acelera com grandes amplitudes de tensão. Maior amplitude de tensão, maior o decréscimo de “ $K_{Imáx}$ ” por ciclo de carga. O decréscimo de “ $K_{Imáx}$ ” é devido a redução de efeito de bloqueio de tensão “ K_s ” em regiões de “pontamento”.

(Continua)

Tabela 2.28 – 21º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
H. Kishimoto A. Ueno H. Kawamoto “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 101-122 Crack Propagation Behavior and mechanism of a Sintered Silicon Nitride under Cyclic Load	Si ₃ N ₄ dopado com Y ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃	Resistência Flexão (3 pontos) 740MPa E = 310 GPa K _{ic} médio = 5,55Pam ^{1/2} (indentação) Diâmetro médio cristais 0,48µm Razão aspecto = 6,8	Onda senoidal; R = 0,75; 0,85; 0,90 e 1 Temperat ambiente 25°C Úmida relativa 60% Vácuo de 4x10 ⁻⁴ Pa	Influência da razão de tensão sobre a taxa de propagação da trinca; Influência da carga compressiva sobre a taxa de propagação da trinca; Relação dentre “da/dN” e “da/dt” Influência da frequência sobre a taxa de propagação da trinca, da/dt aumenta com a elevação da frequência de carga; Propagação da trinca no vácuo: • Crescimento lento em cargas cíclicas; • Dependência de propagação com o tempo ocorre no ar e não o vácuo; A redução do efeito de bloqueio de tensão “ΔKS” foi determinada por dados experimentais.	3. Carga compressiva acelerou a taxa de propagação da trinca pela redução da carga de abertura da trinca. O grau de aceleração é corretamente evoluído pela faixa de valores “ΔKeff”. 4. “KImáx” é mais importante fator na propagação da trinca por fadiga cíclica e “ΔKeff” (ou ΔK) é o segundo mais importante. 5. No ar a propagação foi ciclo-dependente, com KImáx, algumas vezes, menor que o valor limiar sob carga estática. A propagação era quase tempo-dependente com KImáx; com elevado; valor médio era tempo e ciclo-dependente.

(Continua)

Tabela 2.28 – 21º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
H. Kishimoto A. Ueno H. Kawamoto “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 101-122 Crack Propagation Behavior and mechanism of a Sintered Silicon Nitride under Cyclic Load	Si ₃ N ₄ dopado com Y ₂ O ₃ e Al ₂ O ₃	Resistência Flexão (3 pontos) 740 MPa E = 310GPa K _{ic} médio = 5,55Pam ^{1/2} (indentação) Diâmetro médio cristais 0,48µm Razão aspecto = 6,8	Onda senoidal; R = 0,75; 0,85; 0,90 e 1 Temperat ambiente 25°C Úmida relativa 60% Vácuo de 4x10 ⁻⁴ Pa	Influência da razão de tensão sobre a taxa de propagação da trinca; Influência da carga compressiva sobre a taxa de propagação da trinca; Relação dentre “da/dN” e “da/dt” Influência da frequência sobre a taxa de propagação da trinca, da/dt aumenta com a elevação da frequência de carga; Propagação da trinca no vácuo: • Crescimento lento em cargas cíclicas; • Dependência de propagação com o tempo ocorre no ar e não o vácuo; A redução do efeito de bloqueio de tensão “ΔKS” foi determinada por dados experimentais.	6. No vácuo a taxa de propagação da trinca sob carga cíclica, foi elevada quando comparada com aquela sob carga estática; 7. O deslocamento da abertura, da trinca pequena semi-elíptica era aumentado pela aplicação da carga cíclica de 106 ciclos, a qual verificou que o efeito de bloqueio por ponteamto era reduzido pela carga cíclica. 8. Sub-trincas próximas à raiz da trinca atuam como escudo da propagação da trinca principal

Tabela 2.29 – 22º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES	
Takashi Kawakubo	SiC Cristais colunares 2 a 3µm	Onda senoidal, Freq 10Hz R= zero;	Evolução do comprimento da trinca com o tempo de carregamento.	1) Houve crescimento de trinca intergranular , sem carregamento.	
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 123-137	PZT Cristais equiaxiais 2 a 5µm	Microtrinca por indentação (9,8 e 98N)	Grande aceleração na taxa de crescimento da trinca, sob fadiga cíclica, para TZP, ZrO ₂ .Al ₂ O ₃ , Alumina, PZT e Si ₃ N ₄ .	2) Incremento de transformação martensítica causado por crescimento de trinca.	
	Alumina I Cristais equiaxiais 1 a 20µm			3) Ramificações de trincas, deflexão e trincamento múltiplo em trincas intergranulares.	
	Alumina II Cristais equiaxiais 2 a 20µm			Vida sob fadiga similar p/ Si ₃ N ₄ e Alumina (99,5%);	3) Tensão induzida por mudança de fase, com microtrincamento.
	Si ₃ N ₄ Cristais colunares 1µm			DRX indicou transformação martensítica em TZP.	
Fatigue Crack Growth mechanisms in Ceramics	3Y-TZP Cristais equiaxiais 0,5 a 1µm				
	TZP-Alumina Cristais equiaxiais 0,5 a 2µm				

Tabela 2.30 – 23º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
A. Otsuka T. Miyata H. Sugawara Sung-Keun Yoo T Suzuki	Vidro Borosilicatado	Densidade = 2,23g/cm ³ E = 63GPa K _{IC} = 0,77MPa.m ^{1/2} Dureza = 418 (Knoop) Resist Frexão = 40-70MPa	K constante, por aplicação de momento constante	Velocidade de propagação da trinca Vs Extensão da trinca;	1) Efeito de aceleração de carga cíclica sobre taxa de crescimento da trinca é evidente, igual em material no qual não se observa efeito de carga cíclica sobre resistência a fadiga em amostras polidas. Isto se deve ao fato de que o efeito de aceleração de carga cíclica sobre taxa de crescimento da trinca é mais evidente nas trinca maiores do que nas menores.
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science, Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 139-166	Nitreto de silício A	Densidade = 3,22g/cm ³ E = 310 GPa K _{IC} = 6,0MPa.m ^{1/2} Dureza = 87,2 (HR45N) Resist Frexão = 880MPa		Extensão da trinca Vs Tempo (ou N)	2) Para Nitreto de Silício o efeito de aceleração de carga cíclica sobre a taxa de crescimento da trinca é muito maior na região de “K” pequeno, enquanto não se observa efeito sobre a taxa de crescimento na região de “K” elevado.
Crack Growth characteristics of Silicon Nitride and Alumina	Nitreto de silício B Alumina A Alumina B	Densidade = 2,25g/cm ³ E = 280-300GPa K _{IC} = 6,4MPa.m ^{1/2} Dureza = 1200-1600 (Vickers) Resist Frexão = 690-780MPa Densidade = 3,93g/cm ³ E = 384GPa K _{IC} = 4,3-4,5MPa.m ^{1/2} Dureza = 1622±28 (Vickers) Res Frexão = 349±18MPa Densidade = 3,83g/cm ³ E = 340-360GPa K _{IC} = 3,5 Dureza = 1300-1500(Vickers) Resist Frexão = 320MPa		Velocidade de propagação da trinca Vs K _{IC} ; Relação entre “Δa-K _I ” e “Δa-K _{I máx} ”; Comportamento de abertura de trinca e zona de ponteamto.	

(Continua)

Tabela 2.30 – 23º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
A. Otsuka T. Miyata H. Sugawara Sung-Keun Yoo T Suzuki	Vidro Borosilicatado	Densidade = 2,23g/cm ³ E = 63GPa K _{IC} = 0,77MPa.m ^{1/2} Dureza = 418 (Knoop) Resist Frexão = 40-70 MPa	K constante, por aplicação de momento constante	Velocidade de propagação da trinca Vs Extensão da trinca;	3) Para alumina tal efeito é evidente em região de “K” elevado, enquanto não se observa tal efeito no Nitreto de Silício.
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 139-166	Nitreto de silício A Nitreto de silício B Alumina A	Densidade = 3,22g/cm ³ E = 310GPa K _{IC} = 6,0MPa.m ^{1/2} Dureza = 87,2 (HR45N) Resist Frexão = 880MPa Densidade = 2,25g/cm ³ E = 280-300GPa K _{IC} = 6,4MPa.m ^{1/2} Dureza (Vickers)= 1200-1600 Resist Frexão = 690-780MPa Dens = 3,93g/cm ³ E = 384GPa K _{IC} = 4,3-4,5MPa.m ^{1/2} Dureza = 1622±28 (Vickers) Res Frexão = 349±18MPa		Extensão da trinca Vs Tempo (ou N) Velocidade de propagação da trinca Vs K _{IC} ;	4) Tanto no Nitreto de silício quanto na Alumina, embora sob carga estática, a taxa de crescimento de trinca é maior para trincas de pequenas extensões, sob carga cíclica, o efeito extensão da trinca sobre a taxa de crescimento não é significativo.
Crack Growth characteristics of Silicon Nitride and Alumina	Alumina B	Densidade = 3,83g/cm ³ E = 340-360 GPa K _{IC} = 3,5 Dureza = 1300-1500(Vickers) Resist Frexão = 320MPa		Relação entre “Δa-K _I ” e “Δa-K _{I máx} ”; Comportamento de abertura de trinca e zona de ponteamto.	

(Continua)

Tabela 2.30 – 23º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
	Vidro Borosilicatado	5) Tanto no Nitreto de silício quanto na Alumina, a resistência ao crescimento de trinca é muito menor sob carga cíclica do que sob carga estática e diminui com a diminuição da taxa de crescimento da trinca, enquanto sob carga
	Nitreto de silício A	estática o efeito de taxa de crescimento de trinca sobre a resistência é menor, exceto na região de “ Δa ” muito pequeno.
	Nitreto de silício B	6) Devido às características mencionadas o valor liminar de crescimento de trinca para carga cíclica é muito menor que “ K_{IC} ”, tanto para o Nitreto quanto para a Alumina.
	Alumina A	7) Observações MEV mostram que zona de ponteamto em trinca, formada por carga cíclica, é muito menor que em trincas formadas por carga estática. Tais resultados explicam porque a resistência ao crescimento de trinca é
	Alumina B	reduzida e a taxa de crescimento de trinca é elevada para carga cíclica.

Tabela 2.31 – 24º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Takeshi Ogawa	Alumina 90% Pureza	TMG: 2-10, média 4 μ m; Res traç = 221MPa Res. Compress = 2482Mpa Resist Frexão = 338MPa E = 276GPa	CP; 25 X 5 X 30mm entalhe de 9mm (compr)	Curva “R” e Valores críticos de “K” pra valores estáveis de crescimento de trinca.	1) Comportamento de crescimento de trinca foi descontínuo na alumina, enquanto continuo com flutuações nos demais materiais;
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 167-188	Alumina reforçada com SiC 20% (whiskers)	Whiskers: 1,85 μ m, diâm 10 a 100 μ m	Medição contínua de trinca K _{máx} considerado constante	Comparação entre: “K” Vs comprimento de trinca e “K” Vs taxa de cresc trinca	Diferenças atribuídas às características dos materiais. 2) Curva R evoluída com sucesso sob carregamento monotônico. Não se observou elevação evidente com crescimento de trinca. Entretanto a cura R foi considerada diferente daquela para uma trinca ideal, porque existia efeito de bloqueio na região de avanço da trinca.
Fatigue Crack Growth of Monolithic and Composite Ceramics	Nitreto de silício Sinterizado em gás pressurizado	Densidade = 3,23g/cm ³ E = 320GPa Dureza Vickers=14.3GPa K _{IC} = 6,0MPa.m ^{1/2}			

(Continua)

Tabela 2.31 – 24º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Takeshi Ogawa	Alumina 90% Pureza	TMG: 2-10, média 4µm; Res traç = 221MPa Res. Compress =2482Mpa Resist Frexão = 338MPa E = 276GPa	CP; 25 X 5 X 30 mm entalhe de 9mm (compr)	Curva “R” e Valores críticos de “K” pra valores estáveis de crescimento de trinca.	3) Superfícies de fratura sem diferenças significativas, observadas na região de crescimento de trinca, curva R e fratura rápida, exceto que se notou presença de fragmentos na região de fadiga, nos casos de Alumina e Nitreto.
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 167-188	Alumina reforçada com SiC 20% (whiskers)	Whiskers: 1,85µm, diâm 10 a 100µm	Medição contínua de trinca K _{máx} considerado constante	Comparação entre: “K” Vs comprimento de trinca e “K” Vs taxa de cresc trinca	4) Enquanto que no compósito, a superf. de fratura era muito mais rugosa na região de crescimento de trinca e Curva R do que na região de fratura rápida, formação fragmentos e aparência de whiskers eram diferentes ns regiões de cresc. de trinca e curva R.
Fatigue Crack Growth of Monolithic and Composite Ceramics	Nitreto de silício Sinterizado em gás pressurizado	Densidade = 3,23g/cm ³ E = 320GPa Dureza Vickers=14.3GPa K _{IC} = 6,0MPa.m ^{1/2}			

Tabela 2.33 – 26º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(Continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Toshihiro Hoshide “Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 207-232 Proof Testing and Subsequent Fatigue Characteristic s in Ceramics	Al ₂ O ₃ Pureza 96%	Densidade = 3,7g/cm ³ E = 349GPa	4 x 5 x 25mm Flexão 3 pontos (span 20mm) Onda senoidal 40Hz , R= 0,05 Sinterizado na dimensão; Si₃O₄ : barras e ainda Anel diâmetros 19,1mm X 29,1mm e espessura 5mm. Carga compressiva aplicada sobre diâmetro do anel. Al ₂ O ₃ – 300MPa Si ₃ O ₄ – 600MPa	Teste de Prova com tensão 1,5 vezes a tensão cíclica.; Taxa de carregamento: 100MPa/seg; Taxa de descarregamento: 1000MPa/seg; Resistência a flexão 3 pontos Al ₂ O ₃ – 414 ± 42 MPa Si ₃ O ₄ – 8344 ± 92 MPa; Anel SiO ₃ : compressão 800± 82 MPa; Distribuição de vida sob fadiga; Simulação numérica Monte Carlo ‘da/dn’ e ‘da/dt’	4) O efeito de aumento da taxa de descarregamento era sempre o mesmo, que no caso da taxa de carregamento, exceto que a probabilidade não mudou para elevação da taxa de descarregamento, além da taxa de tensão crítica, determinada pelos ensaios e pelas características de crescimento de trinca do material. 5) O efeito de taxa de tensão sobre a fadiga foi observado ser maior no material mais sensível ao crescimento subcrítico de trinca.

(Continua)

Tabela 2.33 – 26º Resumo das Principais Publicações envolvendo Fadiga em Cerâmicas.

(continuação)

AUTORIA / FONTE	MATERIAL	CARACTERÍSTICAS DO MATERIAL	DADOS DO ENSAIO DE FADIGA	O QUE AVALIOU	PRINCIPAIS CONCLUSÕES
Toshihiro Hoshide	Al ₂ O ₃	Densidade = 3,7g/cm ³ E = 349GPa	4 x 5 x 25mm Flexão 3 pontos (span 20mm) Onda senoidal 40Hz , R= 0,05 Sinterizado na dimensão;	Teste de Prova com tensão 1,5 vezes a tensão cíclica.; Taxa de carregamento: 100MPa/seg;	6) Testes de resistência à fadiga nem sempre são efetivos, a menos que se adote uma taxa de descarregamento adequada.
“Cyclic Fatigue in Ceramics” The Society of materials Science , Japan Edited by: Hidehiro Kishimoto Toshihiko Hoshide And Nagatoshi Okabe (1995) p. 207-232	Pureza 96%		Si₃O₄ : barras e ainda Anel diâmetros 19,1mm X 29,1mm e espessura 5mm.	Taxa de descarregamento: 1000MPa/seg;	7) Elevando o N° de CP, a probabilidade de falha e a probabilidade cumulativa de vida em fadiga foram maiores, apesar de não se observar diferença no N° mínimo de ciclos de vida.
Proof Testing and Subsequent Fatigue Characteristics in Ceramics	Si ₃ O ₄	Densidade = 3,26g/cm ³ E = 330GPa	Carga compressiva aplicada sobre diâmetro do anel. Al ₂ O ₃ – 300MPa Si ₃ O ₄ – 600MPa	Resistência a flexão 3 pontos Al ₂ O ₃ – 414 ± 42MPa Si ₃ O ₄ – 8344 ± 92MPa; Anel SiO ₃ : Compressão 800± 82MPa; Distribuição de vida sob fadiga; Simulação numérica pelo método Monte Carlo: ‘da/dn’ e ‘da/dt’.	

2.6 BIOMATERIAL

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982, como: “Qualquer substância (outra que não seja droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (ORÉFICE, 2005).

Tradicionalmente biomaterial engloba um grande número de produtos diferentes que têm como objetivo, por definição, algum uso em contato com um organismo vivo, sem causar resposta adversa a este organismo. Na atualidade os biomateriais são desenvolvidos para numerosas aplicações na medicina, na odontologia entre outras aplicações. Tais produtos incluem materiais duros para restauração óssea, materiais macios para implante de tecidos, também como substitutos de órgãos artificiais, vários dispositivos para liberação controlada de drogas, protetor de feridas entre muitas outras aplicações. A característica comum, referida para tais aplicações, tem certo grau de tolerância desses materiais quando em contato com tecidos, órgãos, sangue, etc. Como uma consequência, os biomateriais devem estar ajustados a exigências muito críticas, diferindo amplamente para cada aplicação particular. Na produção de biomateriais são encontrados inúmeros problemas com relação à estrutura química e física do produto, além de que, este produto tem que satisfazer uma força mecânica adequada, uma boa resistência ao meio biológico, propriedades aceitáveis de envelhecimento, etc.

O principal critério para a seleção de biomateriais é baseado na aplicação final a que se destinam. Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais (ex.: biopolímeros), que são manufacturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos, que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos.

Os biomateriais não podem produzir qualquer resposta biológica adversa, local ou sistêmica, ou seja, o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sanguíneas, eles não devem ser trombogênicos. As complicações que poderiam ser causadas pelos dispositivos implantados, variam de acordo com as suas aplicações. Por exemplo, dispositivos que têm aplicações de longa duração, como próteses permanentes e válvulas cardíacas, poderão ser afetados por infecções e biodegradação.

A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. Os seguintes aspectos devem ser levados em conta (MUSTER, 2001):

Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem: enxertos de veia aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Cada um desses dispositivos requer propriedades bastante específicas;

Módulos de elasticidade, de torção ou de flexão: os módulos de torção e de flexão são de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de elasticidade e baixos módulos de torção e flexão.

Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são, em sua maioria, feitos de poliuretano, poliésteres e metais em geral. Esses dispositivos funcionam como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.

Rugosidade: em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como no caso endo-ósseos, é desejada uma rugosidade elevada.

Taxa de permeação: dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a cristalinidade do material. Os hidrogéis são permeáveis à água, e, são muito utilizados como liberadores de drogas.

Absorção de água: alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência à tração, à fadiga, à fluência, em seus módulos de elasticidade, de torção ou de flexão, quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície, enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter, primeiramente, suas superfícies degradadas.

Bioestabilidade: dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.

Bioatividade: a bioatividade se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas, que previnem coágulo sanguíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada de recobrimento constitui uma superfície bioativa para a ancoragem de osso neoformado.

Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando assim, a resposta celular. Os polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas, quando esterilizados por irradiação de raios gama.

2.6.1 Classificação dos Biomateriais quanto a Resposta Biológica

Existem várias classificações para os materiais em razão das respostas biológicas. Quando os materiais são considerados de maneira genérica (não se restringindo aos biomateriais), podem ser classificados em tóxicos e não tóxicos. Quando são considerados apenas os biomateriais, estes podem ser classificados em materiais bioinertes, biorreativos e bioativos (HENCH, 1993; ORÉFICE, 2005). É importante também que, a categoria de materiais bioartificiais seja destacada (DESCOUTS et al., 1995). Os materiais bioartificiais podem ser definidos como uma combinação de materiais sintéticos e células vivas.

A Figura 2.45 divide os possíveis materiais a serem utilizados em implantes em três zonas: na zona vermelha ficam os materiais tóxicos, na zona amarela, os bioinertes e na zona verde, os materiais que interagem positivamente com o corpo humano.

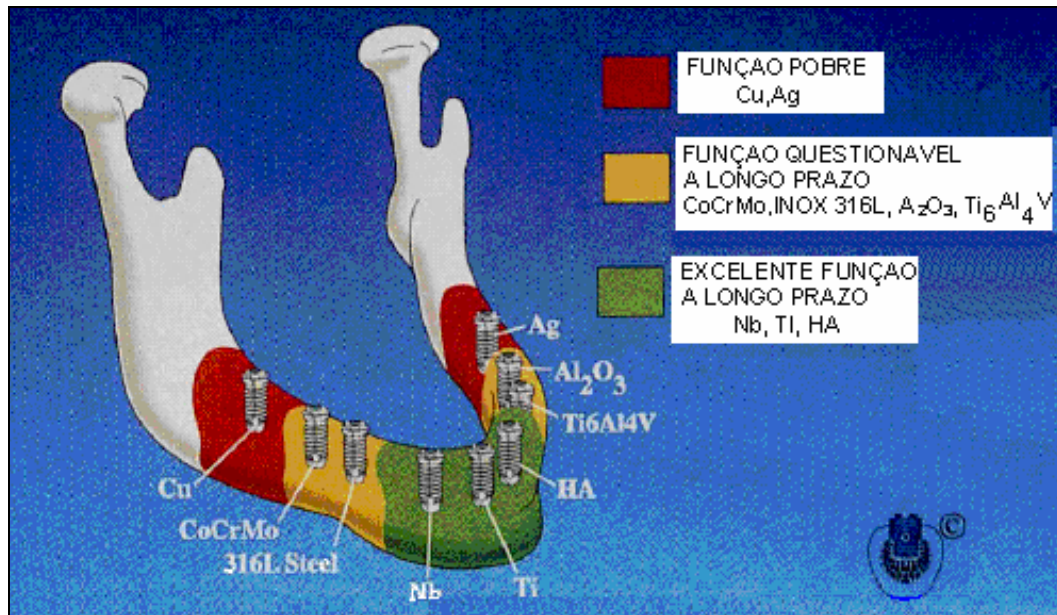


Figura 2.45 - Biocompatibilidade de implantes odontológicos (HOBKIRK; WATSON, 1996).

Os materiais que o tecido ósseo tem demonstrado maior tolerância estão na zona verde, e, são exemplificados pelo titânio, nióbio, tântalo e hidroxiapatita (HA). Outros materiais como os aços inoxidáveis, ligas Cr-Co-Mo, óxidos de alumínio e zircônio, ligas de titânio, dentre outros, são questionáveis quanto à função em longo prazo. Os materiais posicionados na zona vermelha são aqueles que apresentam resposta adversa do tecido ósseo. Sendo a cerâmica a base de estudo do presente trabalho, os materiais bioinertes serão focados com mais profundidade.

2.6.1.1 Materiais Bioinertes

São materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua estabilidade química em comparação a outros materiais. Como exemplos clássicos: carbono, alumina e zircônia (KOHN, DUCHEYNE, AWERBUCH, 1992). Estas cerâmicas são de elevada estabilidade química e, portanto, muito pouco provável a indução de uma resposta biológica adversa. A alumina e a zircônia são mais usadas em superfícies de juntas artificiais sujeitas à fricção por causa da sua boa resistência ao desgaste.

Sendo as cerâmicas quimicamente muito estáveis é pouco provável a indução de uma resposta biológica adversa. As cerâmicas bioinertes mais empregadas como biomateriais são: cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia.

2.6.1.2 Materiais Biorreativos

Os metais utilizados em ortopedia, e em implantodontia, dominam essa classe de materiais. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é biorreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada de óxido estável, fina e aderente. Cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada, a fim de que não haja degradação química da camada de óxido, nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Os metais classificados como biorreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. São eles o titânio, o nióbio e o tântalo.

2.6.1.3 Materiais Bioativos

O termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais (KOHN; DUCHEYNE, 1992). O conceito de bioatividade foi introduzido com respeito aos Biovidros através da seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN; DUCHEYNE, 1992). Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: (i) vidros bioativos e vitrocerâmicas, (ii) cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e (iii) cerâmicas com fases inertes.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos necessários quanto às etapas de processamento e caracterização dos materiais utilizados na confecção deste trabalho. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que detalha a rota de desenvolvimento do presente projeto.

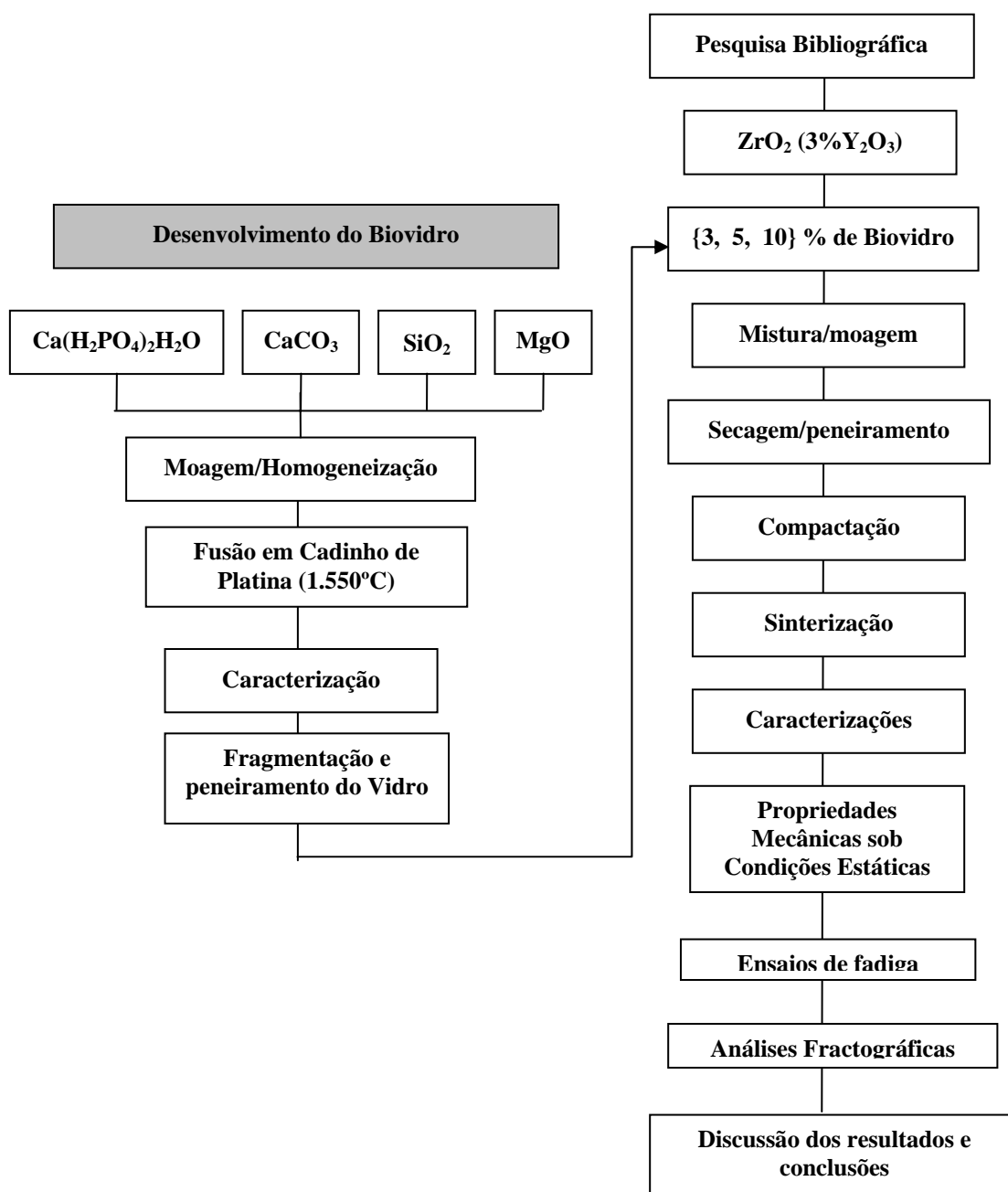


Figura 3.1 - Fluxograma das atividades.

3.1. MATERIAIS

Os materiais utilizados neste trabalho, comercialmente disponíveis, são apresentados a seguir:

- a) Zircônia, ZrO_2 , tetragonal estabilizada com Itria (3% mol) TZ3YSB, contendo 3% de ligante, adquirida da TOSOH (Japão).
- b) Di-hidrogenofostato de cálcio hidratado, $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$, de alta pureza (99,99%), adquirido da SYNTH;
- c) Carbonato de cálcio, $CaCO_3$, de alta pureza (99,99%), adquirido da SYNTH;
- d) Óxido de silício, SiO_2 , de alta pureza (99,99%), adquirido da FLUKA;
- e) Óxido de magnésio, MgO , de alta pureza (99,99%), adquirido da VETEC.

Na Tabela 4.1 está a composição química da zircônia utilizada, segundo informações do fornecedor.

Tabela 3.1 – Características da Zircônia TZ - 3YSB – Tosoh (Japão).

Óxido	Quantidade (%)
ZrO_2	94,82
Y_2O_3	5,16
SiO_2	0,003
Fe_2O_3	0,004
Na_2O	0,004
Al_2O_3	<0,005

Características do pó

Área superficial específica (m^2/g)	6,21
---	------

Propriedades típicas

Tamanho médio de partículas (μm)	0,97
Densidade (g/cm^3)	6,05

3.2 MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este item apresenta todos os passos envolvidos na execução dos experimentos exigidos para se chegar a um bom termo, detalhando todos os componentes envolvidos apresentados na Figura 1.

Foi avaliada a influência do teor de Biovidro nos resultados de densificação, resistência à flexão e à fadiga, retração durante a sinterização, além dos efeitos na configuração microestrutural e na rugosidade durante a etapa de polimento. Para determinar variações da densidade foram efetuadas medições e pesagens dos compactados à verde e após a sinterização.

3.2.1 Preparação do Biovidro

Foi preparada uma composição de Biovidro, à base de 52,75% CaOP_2O_5 , 30% SiO_2 , 17,25% MgO , sendo estes percentuais dados em peso. Esta composição foi estudada por Oliveira (OLIVEIRA et al., 1997), tendo apresentado biocompatibilidade com elevada bioatividade. Foram calculadas as massas de cada reagente visando a obtenção da composição acima citada. Os cálculos estão apresentados no 'Apêndice A'.

Os pós de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , SiO_2 e de MgO foram, então, misturados em moinho rotativo por 2 horas, utilizando pote e haste de agitação de polipropileno em meio de álcool isopropílico, com esferas de zircônia sinterizada para necessária homogeneização.

Depois de misturados, os pós foram secados em estufa (110°C) por 24 horas, peneirados (peneira 63 μm) e fundidos à temperatura de 1550°C, ao ar em cadinho de platina por 2 horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. O fundido (Biovidro) foi então resfriado rapidamente em água à temperatura ambiente para se obter amorfização e melhor fragmentação.

O Biovidro foi levado à estufa para secagem, posteriormente sendo fragmentado, com a utilização de almofariz de ágata, moído e passado em peneira de 32 μm . O pó, após peneiramento, foi submetido à caracterização, utilizando as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dilatometria, cujos detalhes experimentais serão apresentados nos próximos capítulos.

3.2.2 Preparação das Misturas de Pós

Foram preparadas composições de misturas de pós, adicionando teores distintos de Biovidro com variação de 3, 5 e 10% em peso na mistura com $ZrO_2(Y_2O_3)$. Teores maiores foram considerados inviáveis, pois apresentaram baixas propriedades mecânicas devido ao pequeno grau de densificação, conforme as avaliações elaboradas anteriormente por Habibe (HABIBE, 2007).

As matérias primas foram misturadas em moinho de atrito, em meio a álcool isopropílico e agitadas, a 1000 rpm, por 2 horas. A Figura 3.2 mostra o moinho de atrito utilizado nos experimentos.



Figura 3.2 - Moinho utilizado na etapa de moagem/homogeneização.

Para cada 100g de mistura de pós, durante a moagem, foram utilizados 180 g de bolas de zircônia sinterizada (adquiridas da BASF) com diâmetro médio de 2 mm. A haste de agitação e a câmara de moagem, aqui utilizadas, são fabricadas com polipropileno, para evitar a contaminação das misturas de pós pelo possível desgaste por atrito com as superfícies em contato.

Após a moagem, foi efetuada a secagem de cada mistura, utilizando absorção a vácuo do líquido em excesso, cujo aparato é mostrado na Figura 4.3. O processo de secagem foi concluído em uma estufa, como mostra a Figura 4.4, na temperatura de 100°C durante 24 horas.

Os pós foram, em seguida, desaglomerados utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 425, 125, 63 e 32 μm . Novamente utilizou-se de almofariz de ágata para cada “overflow” de peneiras.



Figura 3.3 - Sistema para absorção a vácuo do líquido das misturas de pós.



Figura 3.4 - Estufa utilizada na secagem das misturas de pós $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Biovidro.

3.2.3 Preparação das Amostras

3.2.3.1 Compactação

Os corpos à verde foram confeccionados com base em experimentos anteriores. Para cada corpo verde utilizou-se cerca de 65 g de mistura de pós, submetidos em matriz de aço, com secção retangular nas dimensões 114,30 mm x 25,30 mm, por prensagem uniaxial a frio, sob carga correspondendo a uma pressão de 100 MPa por 30 seg. Em testes preliminares verificou-se que esta pressão atendeu as qualidades da compactação. O pistão e as paredes da matriz foram lubrificadas com estearina, para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. Foi utilizada uma prensa uniaxial, de marca Schultz, destacada na Figura 3.5. As barras prensadas, ditas “verdes”, apresentavam espessura média com medidas em torno de 8 mm, com aumento de massa próximo de 0,50 g, correspondendo tais elevações à estearina adsorvida.



Figura 3.5 - Prensa uniaxial utilizada na etapa de compactação.

3.2.3.2 Análise Preliminar por Dilatometria

Amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro foram submetidas à dilatometria visando determinar os seus respectivos coeficientes de expansão térmica. Foi utilizado um DILATÔMETRO-

BAHR Thermoanalyse GmbH 2000, Modelo DIL801L, forno 7040 (1600°C), da Universidade de Aveiro - Portugal. Amostras, com dimensões (em mm) de 3 x 3 x 10 foram confeccionadas e aquecidas, ao ar, em taxa de aquecimento de 25°C/min e resfriamento de 5°C/min. Tais estudos foram aplicados para as composições 0, 3, 5 e 10% em peso de Biovidro, verificando apenas variações dimensionais no sentido da maior dimensão das amostras.

3.2.3.3 Estudo da Sinterabilidade

Foram realizados, em duplicata, ensaios dilatométricos a uma taxa de 10°C/min (aquecimento e resfriamento) até temperatura máxima de 1300°C, por 120 minutos, ao ar, nas amostras monolíticas de $ZrO_2(Y_2O_3)$, e em amostras contendo 3, 5 e em 10% (em peso) de Biovidro. Estes ensaios foram realizados em dilatômetro tipo NETZSCH DIL 402PC, na Universidade Federal de São João del Rei. A Figura 3.6 mostra o equipamento utilizado, obtendo-se curvas de retração linear e velocidade de retração em função da temperatura.

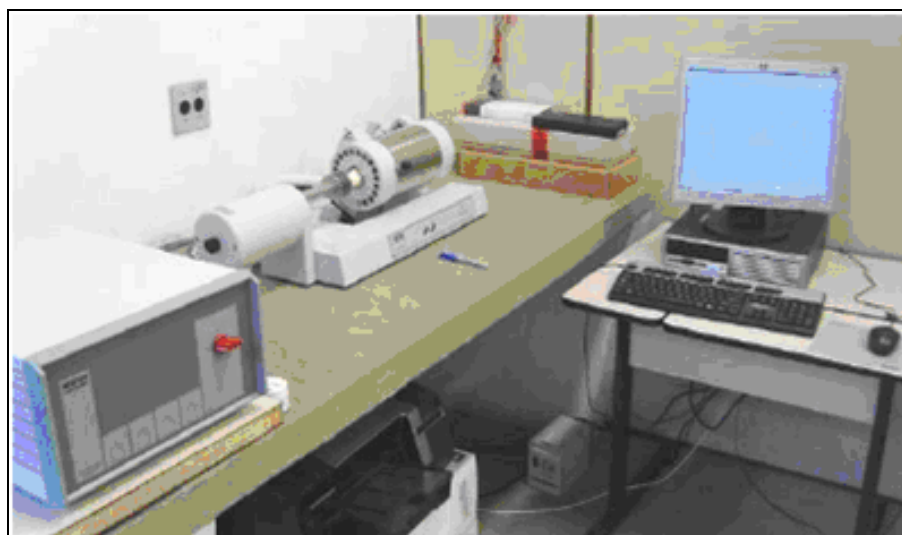


Figura 3.6 - Dilatômetro NETZSCH DIL 402PC utilizado nesse estudo.

3.2.3.4 Sinterização

Os corpos à verde foram sinterizados ao ar em temperatura final de 1300°C, com patamar de 120 minutos. A taxa de aquecimento foi de 10°C/min até a temperatura final pré-

estabelecida. A taxa de aquecimento foi escolhida visando assegurar a eliminação de voláteis de forma constante e homogênea. A taxa de resfriamento foi de 5°C/min até a temperatura ambiente, visando minimizar os efeitos das tensões residuais geradas pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre fases presentes no material. Para a realização das sinterizações foi utilizado forno, mostrado na Figura 3.7, a resistência de MoSi₂, modelo F1650-MAITEC,



Figura 3.7 - Forno de sinterização F1650-MAITEC.

3.2.3.5 Preparação dos Corpos de Provas para Ensaios de Flexão e Fadiga

Após a sinterização, as barras apresentavam pequenas variações dimensionais, como resultado de perda de planicidade durante a sinterização. A seguir, as barras cerâmicas foram submetidas à operação de retífica, para tanto se utilizou o equipamento disposto na EEL-USP, marca “FERDIMAT”, como mostra a Figura 3.8.



Figura 3.8 - Retífica automática utilizada para preparação superficial das amostras sinterizadas.

As barras cerâmicas retificadas foram cortadas em hastes com dimensões em milímetros de '3 x 4 x 45', seguindo as especificações ditadas pela norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90). As superfícies receberam lixamento na seqüência de 74, 40 e 20 μm . A direção de lixamento foi modificada em 90° em cada mudança de lixa, observando o cuidado de que a última lixada ocorresse no sentido longitudinal da superfície. Imediatamente, após lixamento, aplicou-se polimento com utilização de pastas adiamantadas, sucessivamente, de 15, 9, 6 e 3 μm ; novamente modificando a posição das amostras em 90° a cada troca de "pano de polimento". As inversões de direções no acabamento superficial tiveram como objetivo principal chegar com condições de ranhuras mínimas na direção longitudinal da superfície a ser submetida a esforços de tração, durante os ensaios de flexão/fadiga. O equipamento utilizado nesta etapa foi a Politriz automática da marca WIRTZ-BÜLLER, conforme mostra a Figura 3.9.

Durante esta etapa, as amostras foram observadas em Microscópio ótico Stero Zoom Baush & Lomb, com auxílio do analisador de imagens, IMAGE IA-3001, para a avaliação do processo de polimento quanto aos defeitos superficiais como riscos, poros e arrancamentos. O tempo de polimento, para cada amostra (mínimo de 15 amostras, para cada um dos 5 níveis de tensão nos ensaios de flexão/fadiga, para cada uma das 4 composições em Biovidro, totalizando mais de 300 amostras), variou de 3 a 8 minutos.

Esta etapa dos trabalhos demandou cerca de 1.000 horas de utilização do equipamento denominado 'politriz'.



Figura 3.9 - Politriz automática utilizada na preparação dos corpos de provas.

3.2.3.6 Avaliação da Rugosidade

A eficácia do polimento foi verificada pela análise de rugosidade, realizada com utilização do Rugosímetro de marca MITUTOYO, modelo JS-201, mostrado na Figura 3.10, cujos resultados são apresentados no capítulo 4.

Foram realizadas medições de rugosidade em uma amostra de cada composição, escolhida aleatoriamente, durante a fase de polimento, antecedendo aos ensaios de fadiga por flexão.

As avaliações foram feitas do seguinte modo: 3 leituras na direção longitudinal de 5 varreduras de 2,5 mm cada e 3 leituras de uma varredura de 0,8 mm na direção transversal. Uma esquematização das regiões onde foram feitas as leituras é mostrada na Figura 3.11. A cada leitura o medidor oferece a média entre os valores absolutos de picos e vales, a diferença entre a maior altura de pico e a maior profundidade de vale e, o desvio padrão correspondente à média. Na Figura 3.12 está exemplificado um registro de uma dessas leituras.



Figura 3.10 - Rugosímetro utilizado na avaliação da superfície 4mm x 45mm, indicando rugosidade média em 3 avaliações de 2,5 μm cada, na direção transversal.

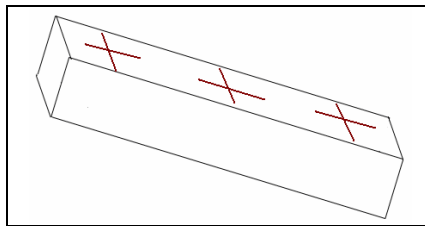


Figura 3.11 - Representação esquemática das 6 regiões de leituras de rugosidade na superfície polida de um corpo de provas para flexão/fadiga.

Pode-se observar na Figura 3.12 os 5 passos de uma leitura de rugosidade, feitos continuamente sobre a superfície, em direção e sentido constantes, mostrando a topografia da amostra analisada, em corpo de provas para ensaios de fadiga por flexão a 4 pontos.

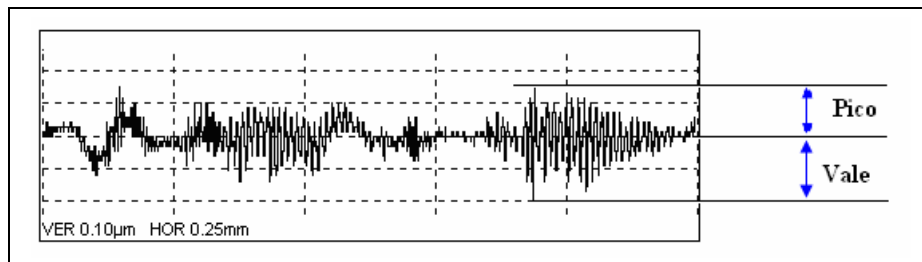


Figura 3.12 - Perfil de uma leitura de rugosidade em 5 passos de 0,25 mm cada, executada pelo rugosímetro, na direção longitudinal de uma amostra.

Na Figura 3.13 está evidenciada a mesma região da face simplesmente retificada e outra face ao final do polimento, de um corpo de um mesmo prova de composição 10% peso de Biovidro.

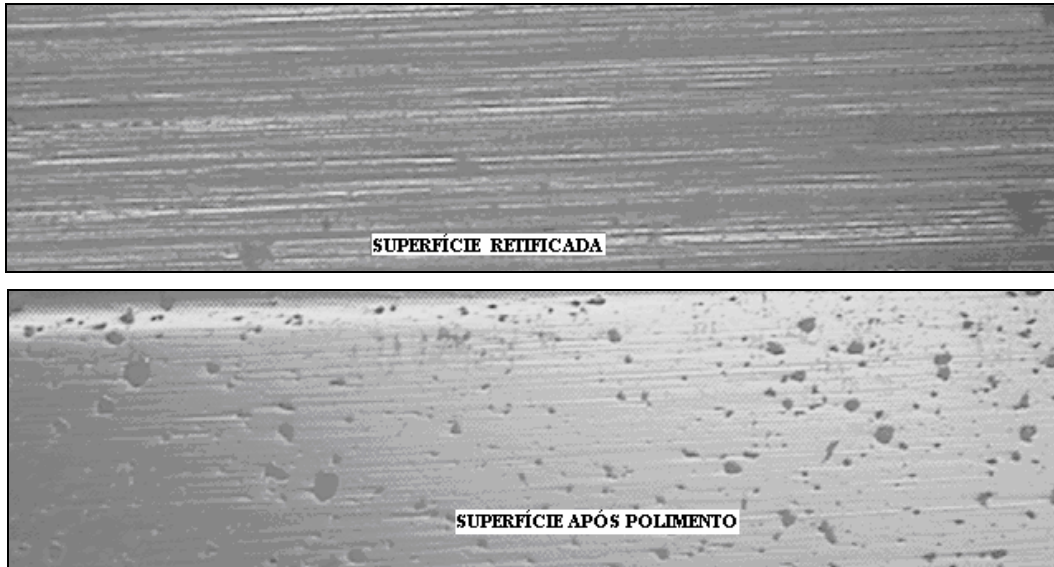


Figura 3.13 - Imagem aumentada de 200X, em microscópio ótico, mostrando superfície simplesmente retificada e superfície ao final do polimento.

3.2.4 Caracterizações

3.2.4.1 Caracterização dos Pós

(i) Análise Térmica do Biovidro

O comportamento térmico dos vidros desenvolvidos nesse trabalho foi estudado utilizando técnicas de análise térmica por TG-DTA-DSC e Dilatometria.

Para determinação de curvas diferenciais térmicas, foi utilizado um analisador térmico TG-DTA-DSC – SETARAM. Os coeficientes de expansão térmica e a temperatura de transição vítrea das composições estudadas foram determinados por dilatometria, utilizando Dilatômetro - Bahr Thermoanalyse GmbH 2000 Modelo DIL801L, forno 7040 (1600°C), Figura 3.14, da Universidade de Aveiro-Portugal. Amostras de 3 mm x 3 mm, com 10 mm de comprimento foram confeccionadas com medida baseada em padrão de Al_2O_3 , e aquecidas ao ar, taxa de aquecimento de 25°C/min e resfriamento 5°C/min.



Figura 3.14 - Dilatômetro BAHR Thermoanalyse GmbH 2000 Modelo DIL801L

(ii) Análise das Fases na Mistura de Pós

As fases presentes, tanto dos pós de partida quanto da mistura de pós foram identificadas por difração de raios X, utilizando difratômetro modelo XRD-6000 da marca SHIMADZU, o qual apresenta radiação “Cu-K α ”, com varredura entre 20° e 80°, aplicando-se passo angular de 0,05° e 3 segundo de varredura por ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS (JCPDS, 1988). Na Figura 3.15 tem-se uma fotografia do difratômetro utilizado para difração de raios X.



Figura 3.15 - Difratômetro de raios X utilizado nas caracterizações.

(iii) Morfologia dos Pós

Os pós foram observados, quanto à morfologia das partículas, através de análise por microscopia eletrônica de varredura – MEV, utilizando microscópio LEO 1450VP com EDS e WDS acoplados, Figura 3.16. Nas análises, os pós foram metalizados com filme fino de ouro e observados utilizando feixe de elétrons retroespalhados, que permitem verificar, por diferença de tonalidade, as fases e morfologia das partículas.



Figura 3.16 - Microscópio eletrônico de varredura – MEV.

3.2.4.2 Caracterização das Amostras Sinterizadas

Antes dos ensaios de flexão/fadiga foram feitas caracterizações quanto à densidade, dureza, tenacidade à fratura, fases presentes e microestrutura superficiais.

(i) Determinação da Densidade

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas em paquímetro com precisão de 0,01 mm, e posteriormente pesadas em balança analítica de precisão (10^{-5} g). Para maior grau de precisão, foram realizadas 15 medições de cada amostra para se obter um valor médio confiável. A partir destes dados utilizou-se a Equação 3.1 para obter o valor da massa específica a verde, ρ_v (g/cm^3), das amostras.

$$\rho_v = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}} \quad (3.1)$$

Os corpos sinterizados foram submetidos à pesagem, em balança de precisão, visando verificar a perda de massa durante a sinterização, comparando as massas com a massa do corpo à verde. O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi realizado utilizando-se o princípio de Arquimedes, ou seja, com a imersão do corpo-de-prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20°C como veículo. Foram realizadas 10 medições utilizando balança de precisão (10^{-5} g), e cujos valores foram aplicados na Equação 3.2.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (3.2)$$

onde:

ρ_{SINT} = Massa 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)

A determinação da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi obtida mediante a aplicação da equação 3.3, como função da temperatura absoluta.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (3.3)$$

A densidade relativa (ρ_{Rel} em %) foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{SINT}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), obtida por picnometria de He. Como é mostrado na Equação 3.4.

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{SINT}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (3.4)$$

As amostras foram caracterizadas quanto a sua retração linear e volumétrica pelas medidas dos corpos-de-prova antes e após sinterização.

(ii) Difração de Raios X

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação “Cu-K α ”, com varredura entre 10° e 80°, passo angular de 0,05° e velocidade de 3 seg/ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F_M) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ($\bar{1}11$)_M e (111)_M e, ainda, do pico tetragonal (101)_T.

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1 + 0,311X_M} \quad (3.5)$$

Para o qual:

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (3.6)$$

onde: ($\bar{1}11$)_M 2 θ = 28,0°; (111)_M 2 θ = 31,2°; (101)_M 2 θ = 30,0°, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos ($\bar{1}11$)_M e (111)_M, no plano tetragonal (101)_T.

O cálculo da profundidade de penetração de raios-X na superfície analisada foi baseado na absorção destes raios pelo material. A profundidade de penetração de raios X foi dada pela equação (3.7) (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$h = -\frac{\text{sen}\theta}{2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \left[\ln \frac{I}{I_0} \right] \quad (3.7)$$

Com:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = w_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots \quad (3.8)$$

Onde:

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ = coeficiente de absorção de massa [cm²/g] (Zr = 143; O = 11,5; Y = 134);

h = profundidade de penetração [μ m];

θ = ângulo de difração,

I = intensidade do feixe de raios X difratado,

I₀ = intensidade do feixe de raios x incidido,

μ = coeficiente de absorção;

w = fração em peso de elemento ou componente;

ρ = massa específica [g/cm³] (Zr = 6,511, O = 1,354, Y = 4,472, ZrO₂.3%Y₂O₃ = 6,051).

(iii) Análise Microestrutural

Foram executadas observações dos materiais sintetizados, por microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450VP com WDS acoplado), no Laboratório de Microscopia do DEMAR-EEL-USP.

Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas conforme procedimento mencionado a seguir.

Após o embutimento das amostras em baquelite, foi realizado o desbaste automático em lixas adiantadas, com granulometria, em mesh, de 180 até 600, para a remoção total do material de embutimento e obtenção de uma superfície plana para análise. Em seguida as amostras foram polidas com pastas de diamante na seqüência de 15, 9, 6, 3, 1 μm . O tempo de polimento variou em função da evolução do processo. Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofreram ataque térmico, ao ar, a 1400°C, por 15 min, utilizando taxa de aquecimento de 30°C/min, visando minimizar os efeitos da temperatura no tamanho de grão. A distribuição de tamanhos de grão foi avaliada, visando o estudo da influência do teor de Biovidro no tamanho de grão final da ZrO_2 , com o intuito desses resultados também serem correlacionados com os resultados das propriedades mecânicas avaliadas.

A distribuição de tamanhos de grão foi avaliada utilizando microscópio analisador de imagens, da marca LEICA, visando o estudo da influência do teor de Biovidro no tamanho de grão final da ZrO_2 . Esses resultados também foram correlacionados com os resultados das propriedades mecânicas avaliadas.

3.3 PROPRIEDADES MECÂNICAS

3.3.1 Dureza Vickers (HV)

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras, seguiu a norma ASTM C 1327-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

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 30 segundos. Foi utilizado microdurômetro modelo Micromet 2004, fabricado pela empresa BUEHLER. A Figura 3.17 apresenta de forma esquemática uma indentação Vickers.

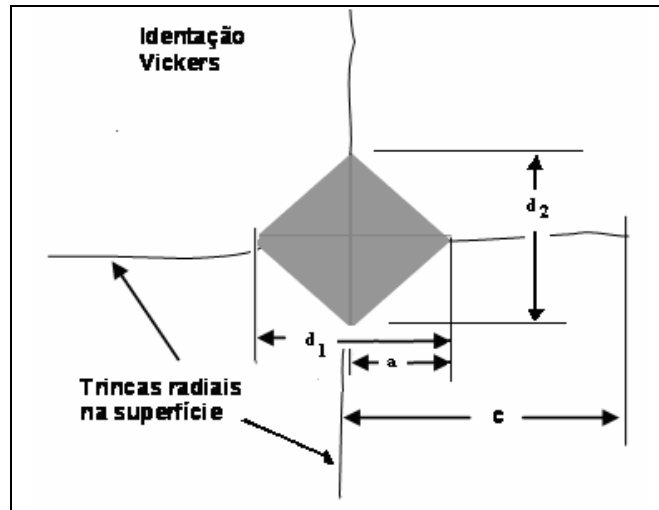


Figura 3.17 - Representação esquemática da indentação Vickers e formação das trincas.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões seja de quatro vezes a diagonal da indentação ($4d$). Somente foram consideradas as diagonais de impressão consideradas aceitáveis dentro dos padrões da norma. Foi utilizado o microscópio ótico, em ampliação de 100X com analisador de imagens, mostrado na Figura 3.18.

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 3.9:

$$HV = 0,0018544 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (3.9)$$

Onde:

HV = Dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N);

d = média aritmética dos comprimentos das duas diagonais (mm).



Figura 3.18 - Microdurômetro Micromet 2004, utilizado nas identações Vickers.

3.3.2 Determinação da Tenacidade à Fratura (K_{IC})

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 (Figura 3.17). Foi levantado o comprimento médio das trincas para cada uma das 30 indentações para obtenção da tenacidade das amostras (K_{IC}), utilizando a Equação 3.10, escolhida devido à relação ‘c/a’ ter sido menor que 2,5, indicando sistema de trincas do tipo ‘Palmqvist’, proposta por Niihara et al. (1982):

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} P b^{-3/2} \quad (3.10)$$

Onde:

K_{IC} = Tenacidade à fratura (MPam^{1/2})

E = Módulo de elasticidade = 190 GPa

H_V = Dureza Vickers (GPa)

P = Carga de indentação (N)

b = Comprimento médio de trinca (m).

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de tenacidade à fratura por indentação Vickers das amostras, segue a norma ASTM C 1421-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em

temperatura ambiente.

Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais, conforme mostrado na Figura 3.17, o que geram 60 pares de trincas. Nos cálculos, serão utilizados, para cada amostra, pelo menos 30 pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas deve ser realizada imediatamente após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

3.3.3 Resistência à Flexão/Fadiga – 4 pontos

Para a análise da resistência à flexão foram utilizados corpos-de-prova polidos, nas dimensões (em mm) 45 x 4 x 3, como descrito anteriormente.

A resistência à flexão, à temperatura ambiente, (σ_f) foi avaliada pela carga de colapso do corpo de provas, determinada no método ‘4 pontos’, seguindo as especificações dadas pela norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90), com velocidade de carregamento no valor de 0,5 mm/min e com espaçamentos de 40 e 20 mm entre os roletes de apoio e de aplicação de carga (I_1 e I_2 , respectivamente) como mostra a Figura 3.19, utilizando-se uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS-250 kN, mostrada na Figura 3.20. Na Figura 3.21 é evidenciado o detalhe do dispositivo de flexão utilizado na máquina universal de ensaios.

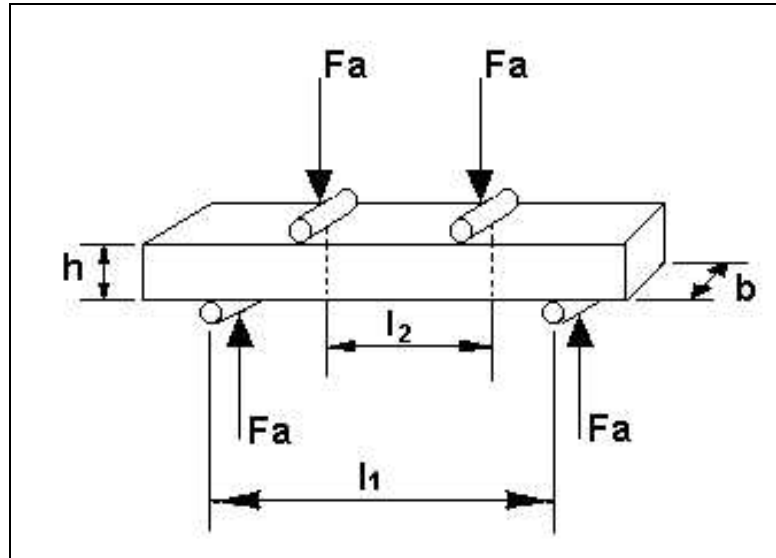


Figura 3.19 - Representação esquemática do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos. A face polida é voltada para baixo (KELLY, 2000).



Figura 3.20 - Aspecto geral da Máquina Universal de Ensaios (MTS).



Figura 3.21 - Detalhe do dispositivo de flexão acoplado na Máquina Universal, para ensaios de flexão e/ou fadiga cíclica, em 4 pontos.

A resistência à flexão dos corpos de prova, foi calculada utilizando-se a Equação 3.11.

$$\sigma_f = \frac{3}{2} F_A \times \frac{(I_1 - I_2)}{b \times h^2} \quad (3.11)$$

Onde:

σ_f = resistência à flexão (MPa);

F_A = carga de ruptura (N);

b = base das amostras (mm);

h = altura das amostras (mm);

I_1 = espaçamento maior entre os roletes de carregamento (mm);

I_2 = espaçamento menor entre os roletes de carregamento (mm).

O comportamento em fadiga cíclica dos materiais cerâmicos, foi avaliado utilizando o ensaio de fadiga por flexão em 4 pontos, em uma Máquina Universal Servohidráulica de Ensaio Mecânico - MTS operada sob controle de carga, sendo utilizada uma forma de onda senoidal em uma frequência de 25 Hz e razão de tensão $R = 0,1$ até a fratura, ou interrompendo-se o ensaio o número de ciclos atingir o limite escolhido (acima de 2×10^6).

Os valores de tensão aplicados nos ensaios de fadiga cíclica foram inferiores a

resistência à fratura característica de cada material, obtidos nos ensaios de flexão em 4 pontos. Em cada composição de Biovidro foram ensaiadas no mínimo 11 amostras por nível de tensão, para avaliar a estatística visando determinar a tendência da vida útil dos materiais. Este número de amostras é necessário devido ao grande espalhamento dos resultados, inerente aos materiais cerâmicos, e assim obter os dados suficientes para uma boa análise estatística. O ciclo de carregamento é mostrado esquematicamente na Figura 3.22.

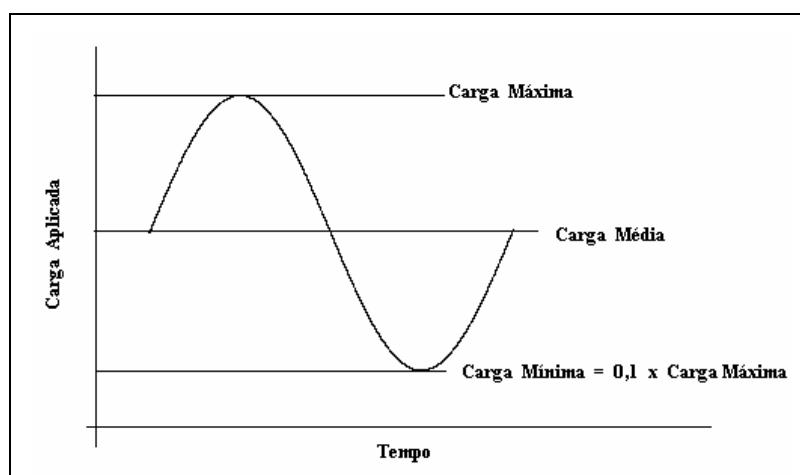


Figura 3.22 - Representação esquemática de um ciclo de carregamento aplicado, em função do tempo, no ensaio de fadiga à flexão em 4 pontos.

Esta quantidade de corpos-de-prova ensaiados representa um número de horas de uso da máquina bastante elevado, devido aos longos tempos necessários para sua realização. As amostras que chegaram a uma vida em fadiga acima de 2×10^6 ciclos sem fraturar, foram interrompidas seus ensaios, sendo considerado vida infinita. Os ensaios de vida infinita são bastante demorados, chegando a consumir um grande número de horas máquina, em alguns casos atingindo 55 horas para cada corpo-de-prova. Em uma estimativa, a grosso modo, foram consumidas cerca de 1200 Máquinas-hora.

Baseado no esquema dos ensaios de 4 pontos utilizados nos testes de fadiga, representados na Figura 4.17, a carga “ F_a ” aplicada, para o ensaio de fadiga, foi determinada a partir da tensão máxima pretendida. A carga mínima foi adotada como 10% da máxima, ficando a carga média como 55% da máxima.

Com base na literatura especializada disponível foram escolhidos os níveis de tensão aplicados em cada grupo de amostras, com os valores obtidos em função do limite de

resistência à flexão (σ_f). Os níveis selecionados foram: 230, 255, 270, 285 e 300 MPa, determinados como frações ajustadas dos limites de resistência para os compósitos de 3, 5 e 10% de Biovidro na zircônia.

Em cada composição foram ensaiadas, no mínimo, 11 amostras para cada um dos cinco níveis de tensão adotados. A quantidade mínima de amostras foi ponderada com o custo do pó cerâmico e a necessidade de determinação da tendência da vida útil dos materiais, pois para uma mesma tensão aplicada, há grande variação nos resultados gerados, inerente aos materiais cerâmicos.

A partir de cada tensão máxima selecionada a tensão mínima era definida como 10% da máxima, visando à relação $R = 0,1$. A máquina universal de ensaios era ajustada com estes valores e aplicada a ciclagem, desligando automaticamente a mesma quando a amostra se rompia ou ainda no caso de não ocorrer fratura até a ciclagem atingir entre 2 e 3 milhões de ciclos, identificando o chamado “limite de vida infinita” dessas cerâmicas.

3.4 ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS DE FLEXÃO/FADIGA

A estatística de Weibull foi realizada para ambos os ensaios de flexão ou fadiga. No caso dos ensaios de flexão, o objetivo foi determinar a probabilidade de falha de um determinado lote de amostras. No caso do comportamento sob fadiga, a análise foi realizada em função da variação do número de ciclos em determinada tensão, aos quais os corpos de prova foram submetidos.

Para avaliar a confiabilidade dos compósitos cerâmicos, as propriedades mecânicas avaliadas foram submetidas à estatística de Weibull, utilizando a equação 3.12, a seguir:

$$P = 1 - \exp\left\{-\left[\frac{\sigma}{\sigma_0}\right]^m\right\} \quad (3.12)$$

onde:

P = probabilidade de falha;

m = módulo de Weibull;

σ = parâmetro de ajuste;

σ_0 = propriedade mecânica avaliada.

O módulo de Weibull, indicado por “ m ”, e a tensão característica, representada por “ σ ”, são obtidos transformando a equação 3.12 na equação 3.13, e plotando os resultados, no plano Cartesiano “ $\ln\{\ln(1/(1-P))\}$ vs $\ln \sigma$ ”, que é um recurso para transformar a relação entre ‘ P ’ e ‘ m ’ em uma reta.

$$\ln \ln \frac{1}{(1/1-P)} = m \cdot \ln \sigma - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (3.13)$$

O módulo de Weibull “ m ” foi determinado utilizando fatores de correção, segundo o número de amostras utilizadas, e aplicando-se a norma DIN-51-110.

3.5 CARACTERIZAÇÃO APÓS ENSAIOS DE FLEXÃO E DE FADIGA

Para cada uma das composições estudadas foram submetidas, tanto na superfície polida (submetida a tração nos ensaios a 4 pontos) quanto nas superfícies fraturadas, a análises de raios X observando percentual e profundidade de fase monoclinica transformada. Foram analisadas superfícies polidas de amostras que resistiram aos ensaios de fadiga, visando presença de fase monoclinica transformada, por MEV e EDS.

Dentre as amostras que resistiram aos ensaios de fadiga, uma de cada composição em Biovidro, para cada nível de tensão de teste, foi submetida a teste de flexão a 4 pontos e as superfícies de fratura analisadas conforme descrito no parágrafo anterior.

3.6 AVALIAÇÃO BIOLÓGICA

Os testes *in vitro* para a análise da citotoxicidade, através do método de incorporação do Vermelho Neutro (ROGERO et al, 2003), foram realizados de acordo com a norma ISO 10993-5.

Amostras dos materiais foram esterilizadas e adicionadas em Meio Mínimo de Eagle (MEM) na proporção de 1 cm²/ml e incubado por 48h a 37°C. Diluições seriadas foram feitas dos extratos de amostras, de Al₂O₃ (controle negativo) e de solução de fenol 2% (controle positivo).

Para o preparo da suspensão celular, primeiramente houve o cultivo das células NCTC-

clone L929 de tecido conectivo de camundongo, originária da American Type Culture Collection [ATCC-(CCL1)], em garrafa de cultura celular (75 cm²), em meio de cultura composto por Meio de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, aminoácidos não essenciais e piruvato de sódio (Meio-uso). Após confluência, a cultura foi tratada com solução ATV (Tripsina 0,2% e Versene 0,02%), para o destaque das células. A densidade celular foi avaliada em hemocitômetro e a suspensão celular foi ajustada para cerca de 5×10^3 a 5×10^4 células por ml.

O preparo da microplaca consistiu na realização de uma suspensão celular de NCTC - clone L929 da ATCC-CCL1, de $2,5 \times 10^5$ células/ml e distribuição de 200 µl em cada poço (5×10^4 células/poço). A placa foi incubada em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por cerca de 24h, para atingir a confluência desejada.

O ensaio propriamente dito foi realizado através da adição de 200µl de cada diluição do extrato em contato com as células aderidas em cada poço, em triplicata. Controles positivo e negativo receberam o mesmo procedimento da amostra, com concentrações de extrato de 100, 50, 25, 12,5 e 6,25%. Os poços com controle de células receberam Meio-uso, isto é, meio de cultura composto por Meio de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, aminoácidos não essenciais e piruvato de sódio. Este controle corresponde a 100% de sobrevida celular.

A placa foi então mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por 24 h. 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 200 µl de solução de extração, sendo esta solução constituída por 1% de ácido acético e 50% de etanol. A placa foi levada para leitor de ELISA com filtro de 540 nm e filtro de referência de 620 nm, e após ser agitada por 10 min, foi realizada leitura de densidade óptica em 540 nm.

Por último, foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e feita a comparação com a média do controle de células (100%), obtendo-se a ‘%’ de sobrevida das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a ‘%’ de sobrevida em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, na qual pode ser encontrado 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.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Neste segmento estão apresentados os resultados dos levantamentos de identificação das matérias-primas utilizadas, das caracterizações dos compactados e dos sinterizados; além dos resultados dos ensaios mecânicos, a que foram submetidas as amostras preparadas. Os procedimentos de identificação e caracterização objetivam verificar se as características dos materiais e produtos, previstos para o presente trabalho, atendem as suficientes condições de qualidade, ao se aplicar a cerâmica final como material dentário.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

O principal objetivo concentra-se na caracterização da matéria-prima utilizada, identificando a procedência de cada material utilizado, avaliando as características cristalográficas e o perfil morfológico dos pós em questão. Tal objetivo visa confirmar se tais características dos pós, e das misturas dos pós, foram adequadas para a densificação final dos sinterizados.

4.1.1 Caracterização Microestrutural

Os pós de zircônia — $ZrO_2(Y_2O_3)$ — e Biovidro foram caracterizados por MEV e os resultados são apresentados nas Figuras 4.1 e 4.2.

Os pós de zircônia utilizados nesse trabalho, adquiridos da TOSOH CORPORATION-JAPAN, foram produzidos pela técnica de “Spray-drying”, com adições de ligantes, os quais promovem a aglomeração em formatos esféricos, conforme observado na Figura 4.1. Esses ligantes são utilizados para facilitar compactação das amostras.

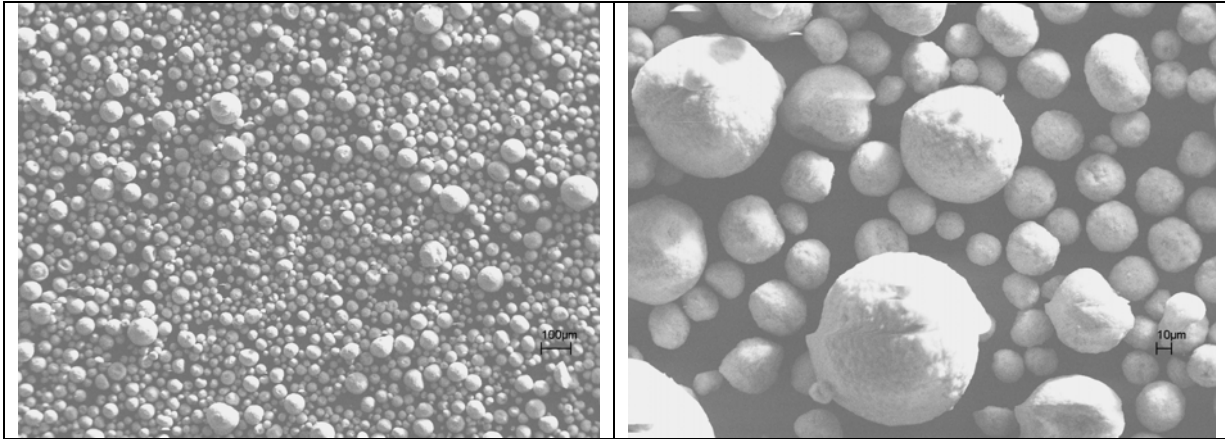


Figura 4.1 - Morfologia das partículas de $ZrO_2 (Y_2O_3) - TZ-3YSB$, como recebidas.

Na Figura 4.2 estão micrografias realizadas por MEV de amostra de pó de Biovidro, depois de peneirada. Observa-se a presença de partículas aciculares apresentando dimensões maiores que a malha da peneira, características intrínsecas de materiais vítreos.

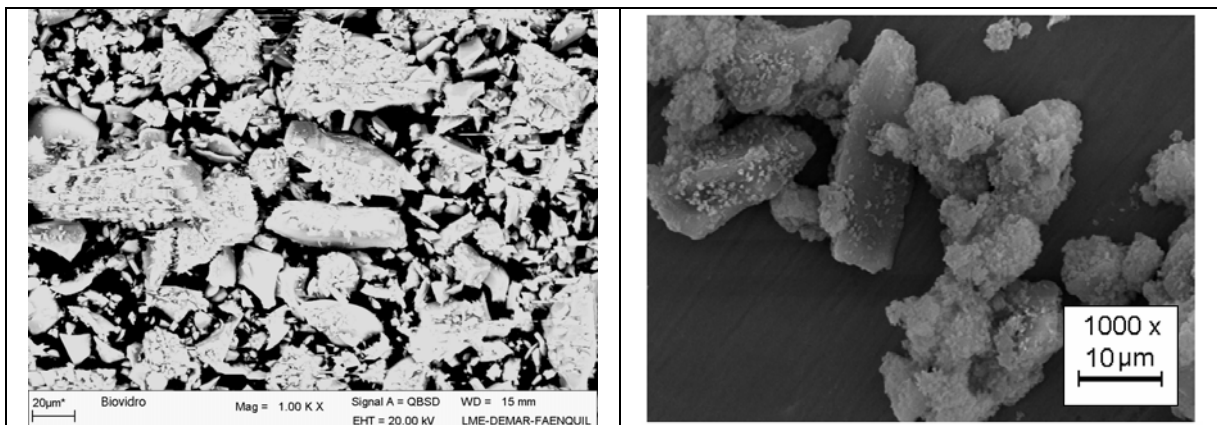


Figura 4.2 - Morfologia das partículas de Biovidro, após fragmentação e peneiramento.

Os Biovidros, após sua obtenção, foram peneirados em malhas de até 32 μm, visando minimizar o efeito de sua distribuição na matriz de zircônia, aumentando a compactabilidade das misturas dos pós, conforme será evidenciado ao verificar a densidade relativa à verde das amostras (item 4.2.1), a qual variou de 48% a 42% em função da adição de Biovidro na matriz $ZrO_2(Y_2O_3)$. A redução do tamanho de partícula do Biovidro visa facilitar o espalhamento do fluido (fase líquida), durante a etapa de sinterização.

4.1.2 Caracterização das fases presentes

Os difratogramas de raios X das amostras utilizadas como matérias-primas, são apresentados nas Figuras 4.3 e 4.4.

Os pós de zircônia, Figura 4.3, e dos reagentes, Figura 5.4, utilizados na obtenção do Biovidro, apresentam fases cristalinas referentes às matérias-primas utilizadas nesse trabalho. Considera-se que, dentro dos limites de detecção do difratômetro, não há presença de outros materiais cristalinos que pudessem contaminar as composições estudadas.

Na Figura 4.3 é observada a presença de $ZrO_2(Y_2O_3)$ em duas formas alotrópicas, tetragonal e monoclinica. O percentual de fase monoclinica calculada no “pó de partida” foi em torno de 15% em volume.

A Figura 4.4 indica o difratogramas de raios X da mistura dos reagentes, após moagem e peneiramento, para obtenção do Biovidro, imediatamente antes da fusão. Os dados estão coerentes com a estequiometria da mistura, sem apresentar contaminantes.

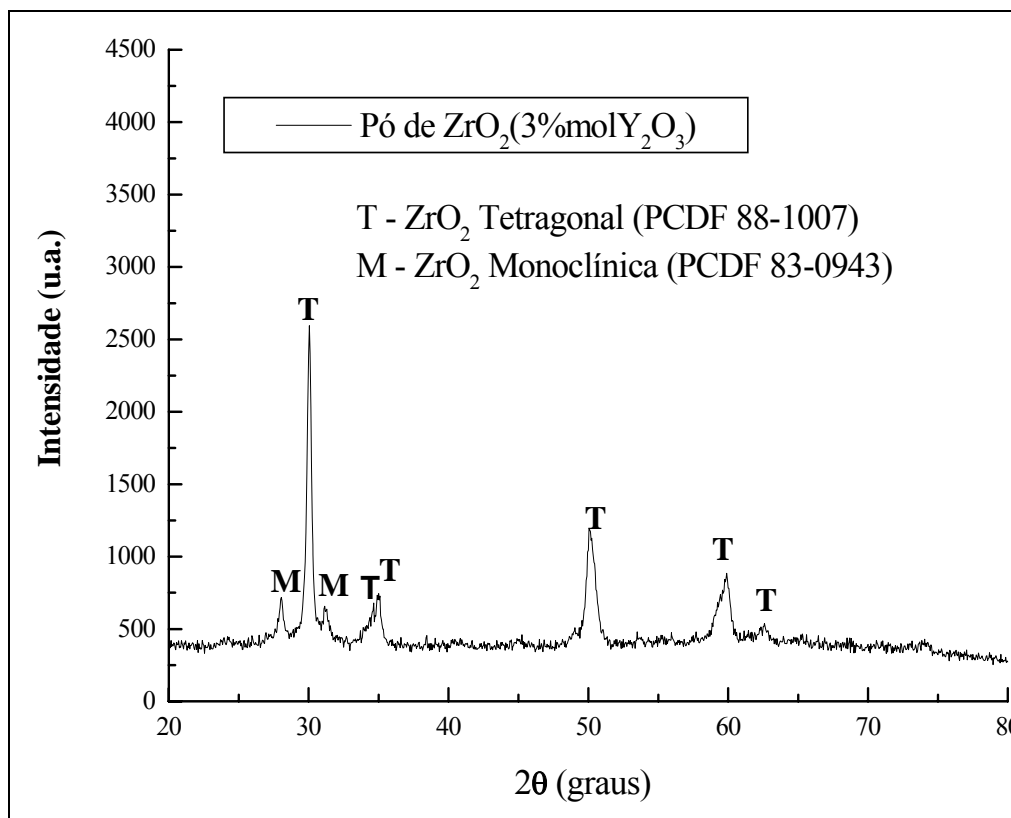


Figura 4.3 - Difratogramas de raios X do pó de zircônia estabilizada com ítria, $ZrO_2(Y_2O_3)$.

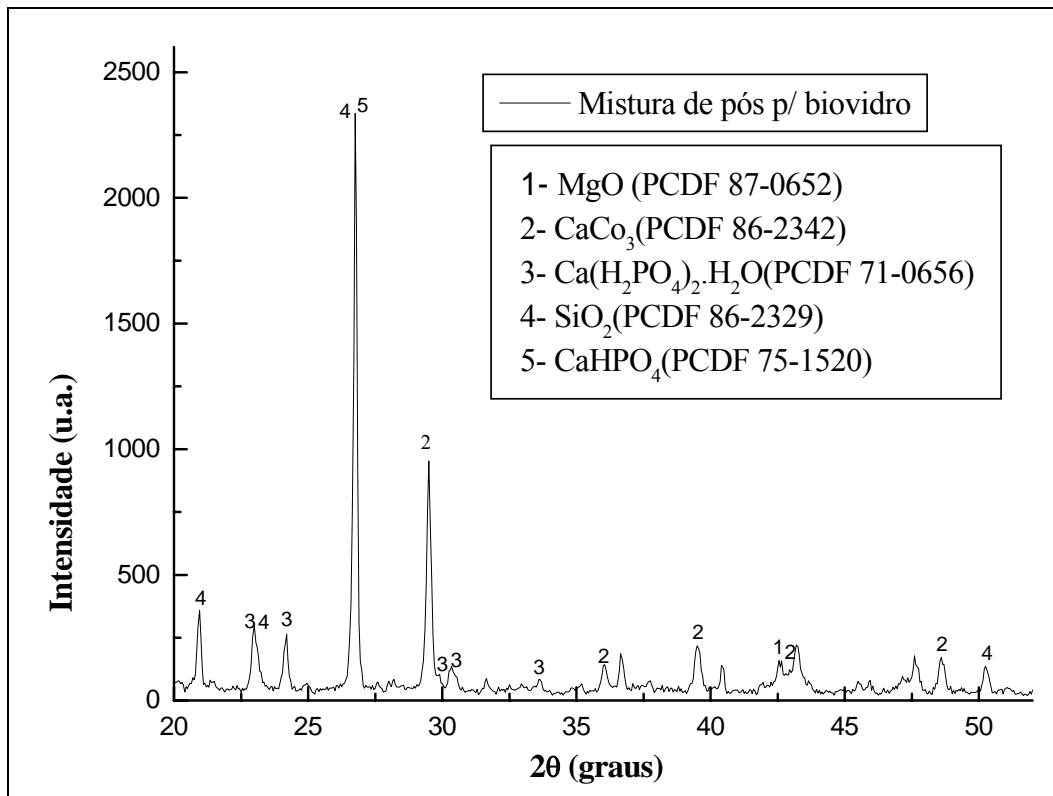


Figura 4.4 - Difractogramas de raios X da mistura de pós dos reagentes, utilizados para obtenção de Biovidros.

Buscando a caracterização cristalográfica dos Biovidros desenvolvidos nesse trabalho, na Figura 4.5 observa-se a formação de material vítreo, caracterizado pela ausência de picos de difração. Na Figura 4.6, nota-se que, utilizando-se taxas lentas de resfriamento observa-se presença de fases cristalinas formadas a partir de cristalização parcial do Biovidro. Nas condições de resfriamento utilizadas nesse trabalho, a fase cristalizada foi a Whitlockita com Mg - substituído, cuja formulação química é $3(\text{Ca},\text{Mg})\text{O} \cdot \text{P}_2\text{O}_5$ (JCPDS / PDF-13-0404).

Estudos anteriores apontam tais materiais como os de alta bioatividade (ROMAN et.al., 2001; OLIVEIRA et.al., 2002; SALINAS et.al., 2003). Durante a implantação, essas fases reagem com os fluidos corpóreos gerando um gel que se cristaliza com estrutura similar à da fase hidroxiapatita, similar ao material base do osso, conforme teoria proposta por Hench (1998).

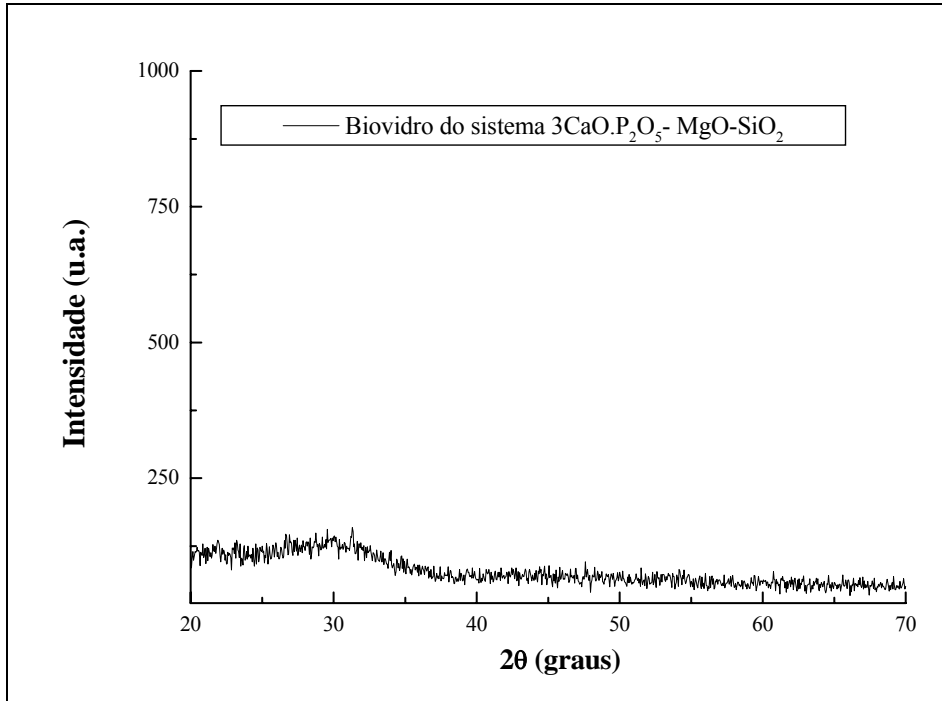


Figura 4.5 - Difratomogramas de raios X do Biovidro obtidos após resfriamento rápido (Vidro).

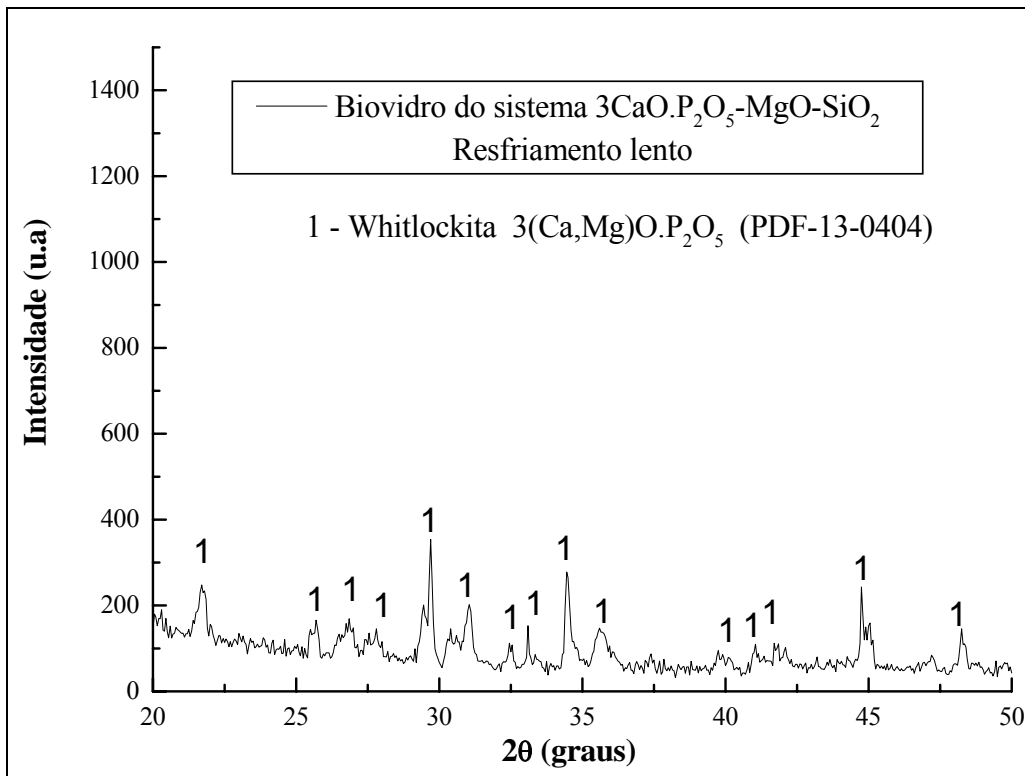


Figura 4.6 - Difratomogramas de raios X do Biovidro obtidos após resfriamento controlado (lento), (vitrocerâmica).

4.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTADOS.

Neste segmento são verificados, através de difração de raios X, os resultados de possíveis alterações químicas ou cristalográficas durante as etapas de moagem, além do estudo da compactabilidade da mistura dos pós, já com Biovidro adicionado. Como principais análises foram focadas a compatibilidade (densidade à verde) e a concentração da fase monoclinica presente nas amostras a serem submetidas a sinterização.

4.2.1 Compactação (Densidade à verde) e Sinterabilidade

Amostras, à verde, compactadas de $ZrO_2(Y_3O_2)$, com diferentes quantidades de Biovidro, foram caracterizadas quanto à densidade relativa. Os resultados são apresentados na Figura 4.7.

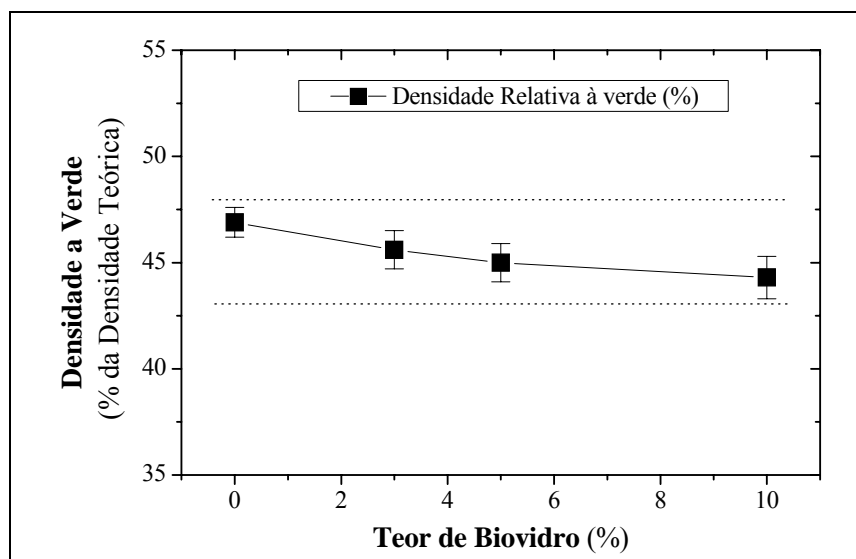


Figura 4.7 - Efeito da adição de Biovidro na densidade à verde dos compactos.

Nota-se que há uma discreta redução da densidade relativa em função da adição de Biovidro na sua composição. Esse comportamento se dá por intermédio da morfologia das partículas de Biovidro, altamente irregulares (Figura 4.2), em relação ao pó de $ZrO_2(Y_3O_2)$, utilizado nesses experimentos. Serão consideradas desprezíveis as diferenças de densidade à verde, observadas no comportamento de sinterização das amostras com os diferentes teores de Biovidro.

4.2.2 Caracterização Cristalográfica

As Figuras 4.8 a 4.11 apresentam os difratogramas de raios X dos compactados de pós de $ZrO_2(Y_2O_3)$ e das misturas de pós de Biovidro nas proporções, em peso, de 3, 5 e 10%.

Nota-se nos difratogramas apenas as fases ZrO_2 monoclinica e ZrO_2 tetragonal. Quanto ao vidro, devido ao fato desse material ter sido obtido a partir de resfriamento brusco, não há evidências de presença de fases cristalinas nos compactados, havendo ainda a possibilidade da presença de cristais em quantidades diminutas, que não ultrapassaram o limite de detecção do difratômetro (aproximadamente 2% em volume). Esta informação sugere que, mediante as análises dos difratogramas não foi possível detectar algum tipo de contaminante ou alteração cristalográfica das fases presentes nas misturas dos pós.

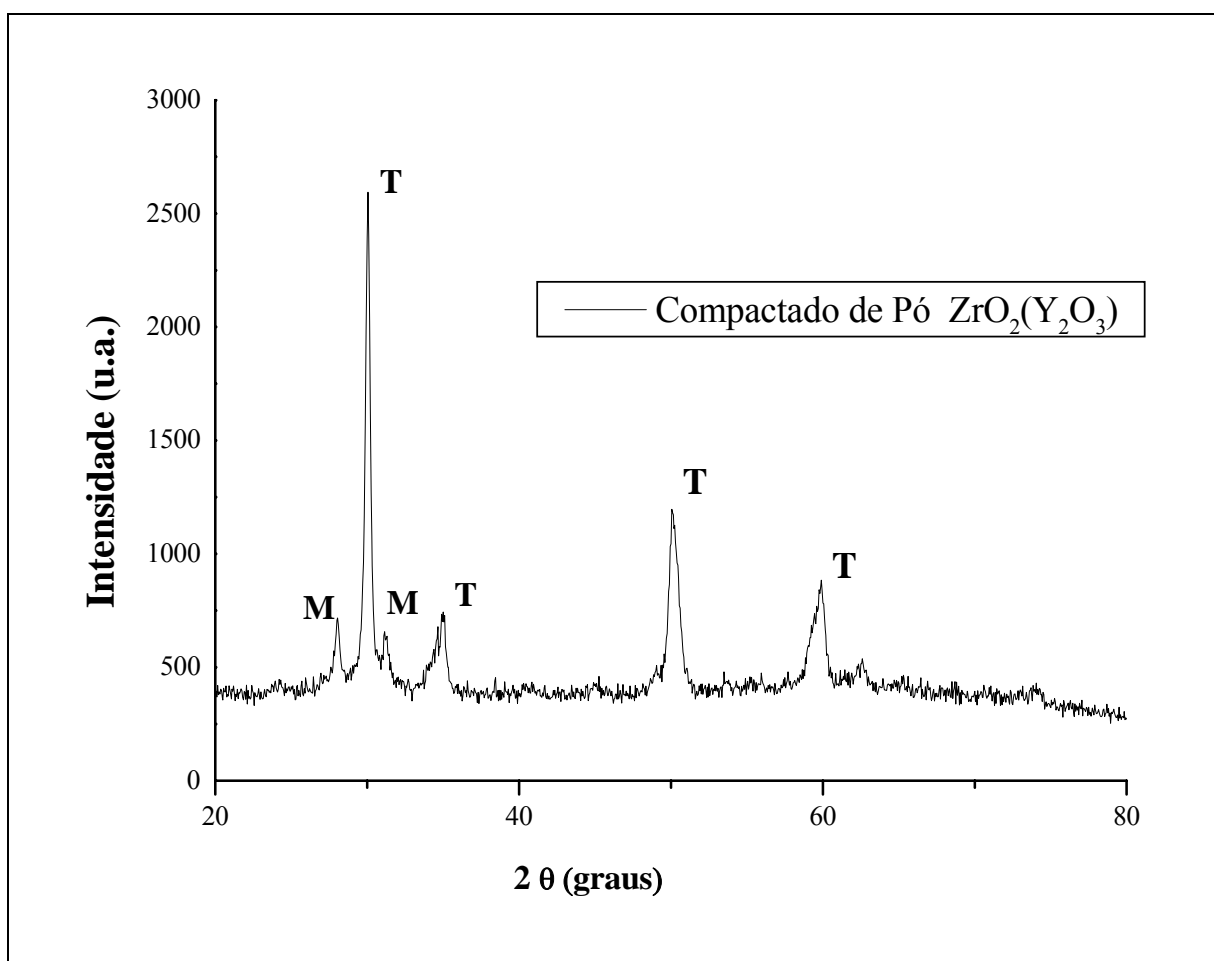


Figura 4.8 - Difratogramas de raios X do compactado de $ZrO_2(Y_2O_3)$, sem adição de Biovidro.

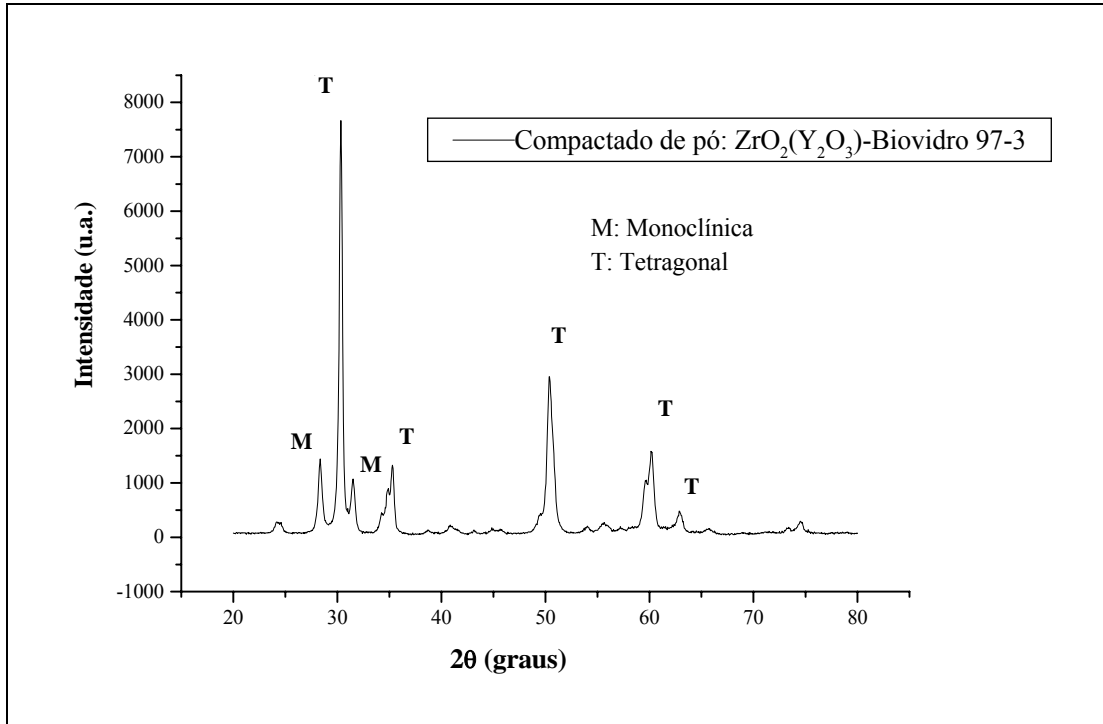


Figura 4.9 - Difratogramas de raios X do compactado de pós $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 3%, em peso, de Biovidro.

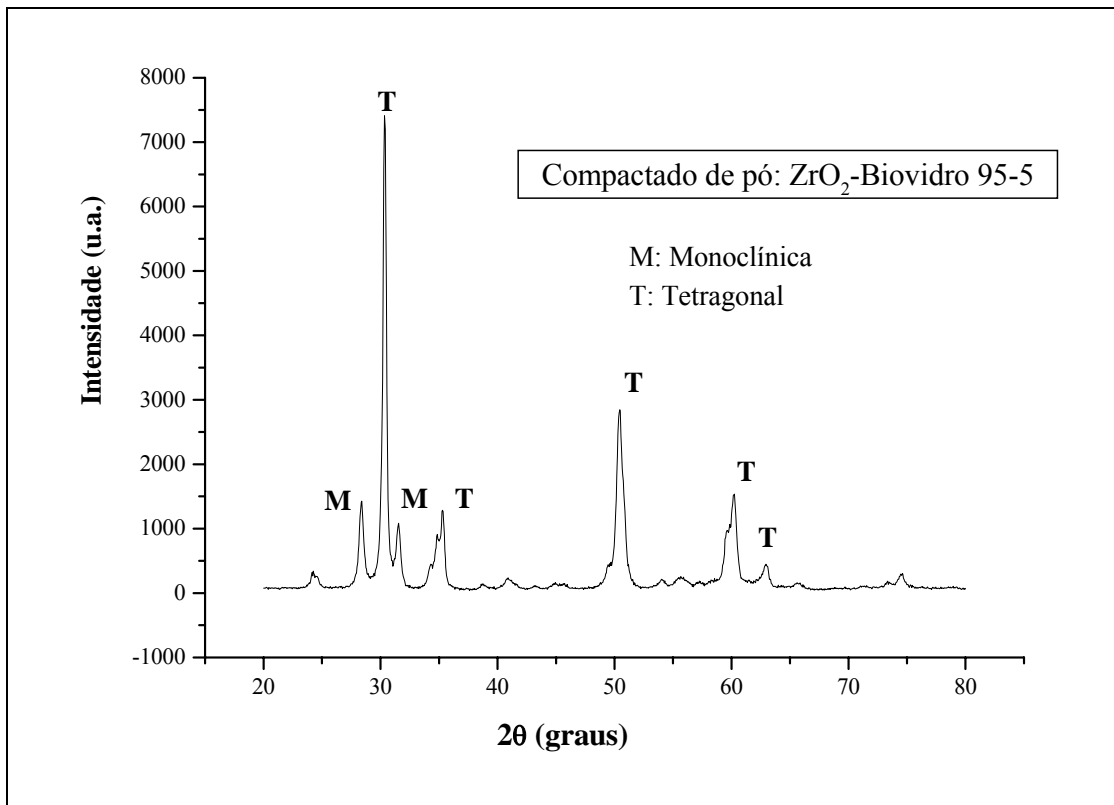


Figura 4.10 - Difratogramas de raios X do compactado de pós $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 5%, em peso, de Biovidro.

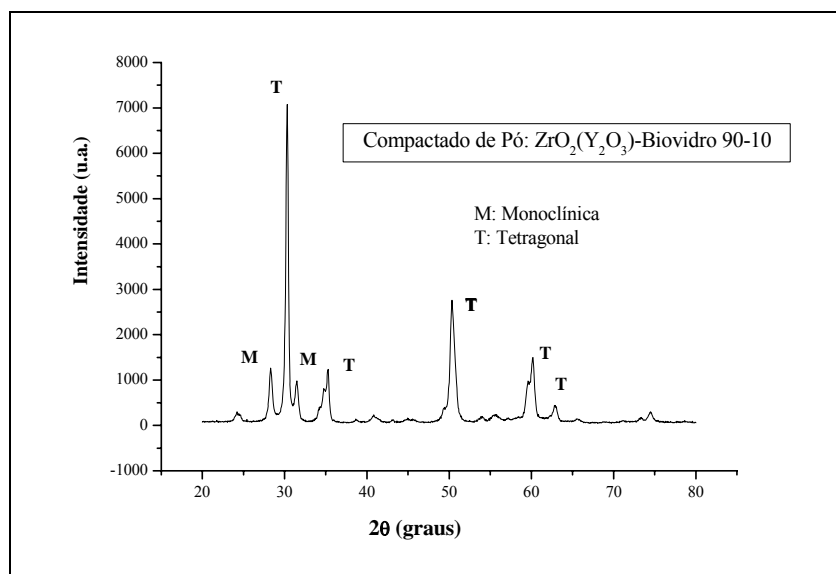


Figura 4.11 - Difratomogramas de raios X do compactado de pós $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 10%, em peso, de Biovidro.

4.2.3 Dilatometria

Neste tópico serão verificados os coeficientes de expansão térmica de cada constituinte e, para o caso do vidro, analisar as temperaturas de interesse, como a temperatura de transição vítrea. Estas análises têm com objetivo verificar o efeito da adição de Biovidro na temperatura de retração máxima do corpo sinterizado, mediante a derivada da retração em função do tempo. Desta forma têm-se condições de se verificar a relação do percentual de Biovidro com as taxas de variação dimensional do material em função do tempo e da temperatura.

Os resultados da análise dilatométrica, realizada em amostras previamente consolidadas das matérias-primas monolíticas, apresentaram coeficientes de expansão térmica ($\alpha_{200-1200^\circ C}$) de $10,6 \times 10^{-6}/^\circ C$ para a zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP) e $10,2 \times 10^{-6}/^\circ C$ para o Biovidro.

Pelos resultados obtidos, verifica-se que há compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica das duas fases (ZrO_2 - Biovidro) para a formação do compósito cerâmica-cerâmica, requisito primário para desenvolvimento dos materiais cerâmicos de dupla fase (CHAWLA, 1998), devido a redução das tensões residuais que são geradas entre as fases rígidas do compósito e após o resfriamento.

A Tabela 4.1 apresenta os resultados dos cálculos referentes aos valores médios dos coeficientes de expansão térmica, realizados para todas as composições estudadas nesse trabalho, baseadas na Equação 4.6. Tal equação se baseia na ponderação entre os valores dos coeficientes de expansão térmica e os módulos de elasticidade dos componentes das misturas. Esses valores serão importantes na determinação da tensão residual gerada entre as fases no sinterizado.

Tabela 4.1 – Características físicas gerais dos compósitos.

Concentração de Biovidro (%)	Biovidro		Zircônia $ZrO_2(Y_2O_3)**$		Compósito
	Modulo de Elasticidade E-(GPa)*	Coef. Exp. Térmica $\alpha-(x 10^{-6}/^{\circ}C)$	Modulo de Elasticidade E-(GPa)	Coef. Exp. Térmica $\alpha-(x 10^{-6}/^{\circ}C)$	Coef. Exp. Térmica $\alpha-(x 10^{-6}/^{\circ}C)$
3					10,599
5	90	10,2	190	10,6	10,594
10					10,587

*Os resultados do Módulo de Elasticidade foram obtidos na literatura disponível (OLIVEIRA, 1997)

** Dados do fabricante.

As curvas de retração e de taxa de retração em função da temperatura e do tempo de patamar são apresentadas na Figura 4.12 a 4.15.

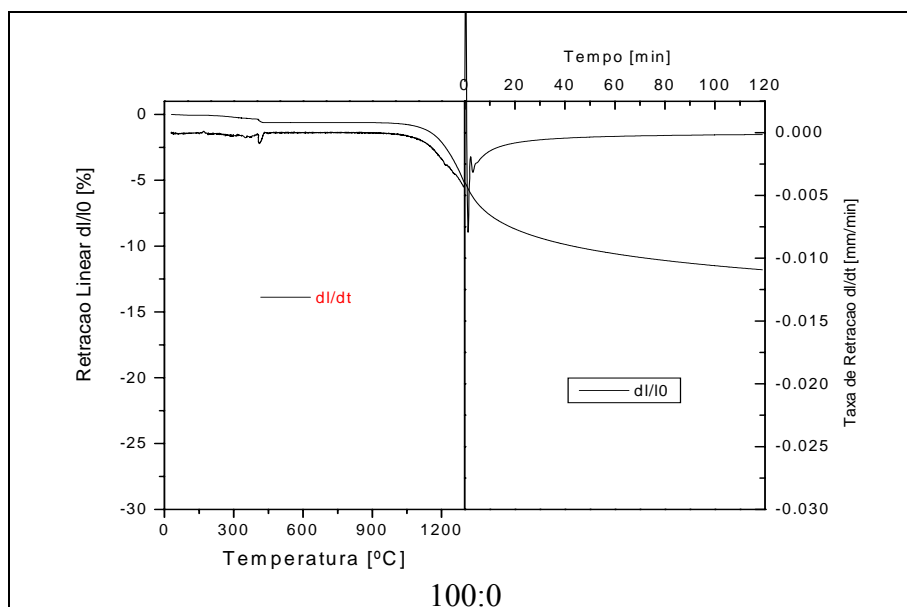


Figura 4.12 - Curvas de retração e de taxa de retração em função da temperatura e do tempo de patamar, de amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$, sem adição de Biovidro.

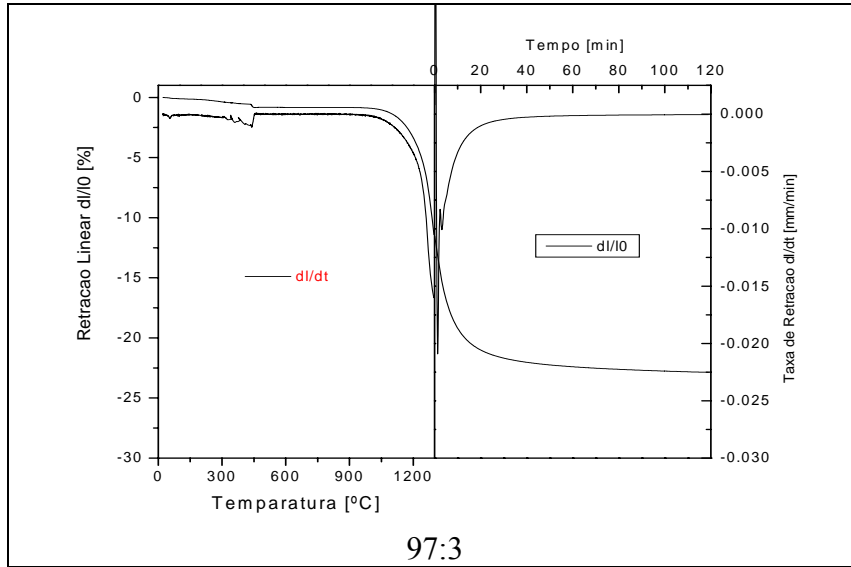


Figura 4.13 - Curvas de retração e de taxa de retração em função da temperatura e do tempo de patamar, das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 3% em peso de Biovidro.

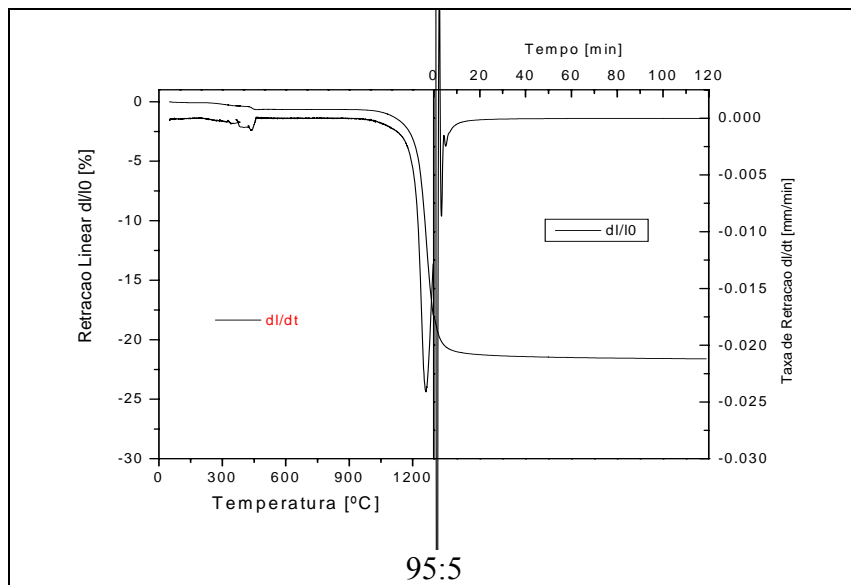


Figura 4.14 - Curvas de retração e de taxa de retração em função da temperatura e do tempo de patamar, das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 5% em peso de Biovidro.

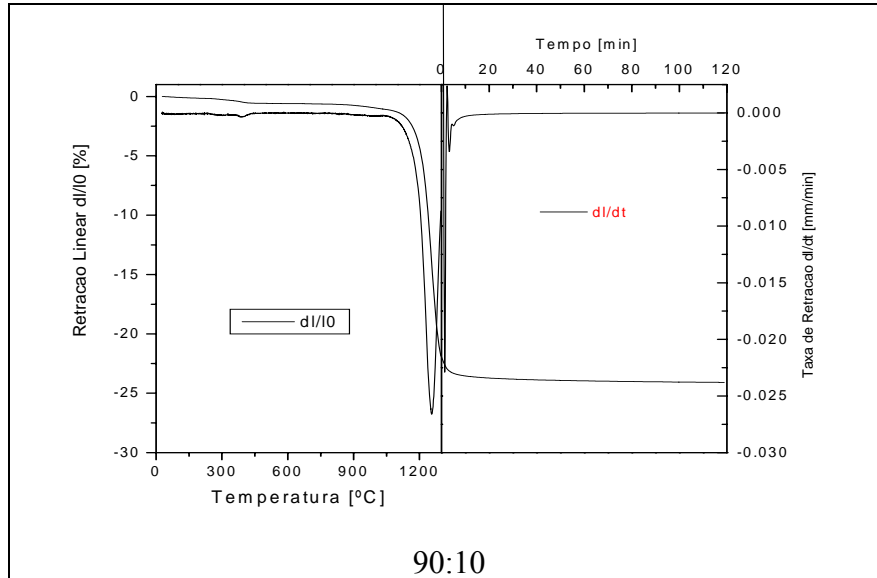


Figura 4.15 - Curvas de retração e de taxa de retração em função da temperatura e do tempo de patamar, das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 10% em peso de Biovidro.

Em relação às curvas apresentadas, podemos dividir a análise em três partes, que são analisadas a seguir:

4.2.3.1 Primeira Parte

Pode ser analisada em temperaturas de até 600°C. As variações mais significativas desta região ocorrem em temperaturas próximas a 450°C. Nessa temperatura há uma suave alteração da retração, que pode se atribuir à volatilização dos orgânicos presentes nos compactos. Esses orgânicos são provenientes da matéria-prima, $ZrO_2(Y_2O_3)$, que possui ligante, e da estearina utilizada na compactação dos pós. A média da perda de massa, em cada composição, será apresentada posteriormente.

4.2.3.2 Segunda Parte

A região representa o efeito da temperatura na retração dos compactos, observada nas Figuras 4.12 a 4.15, a partir de 1050°C. Analisando as curvas observa-se que há uma temperatura característica onde a velocidade de retração (indicada na figura como taxa de retração) apresenta um máximo.

A Figura 4.16 apresenta as temperaturas de retração em função do teor de Biovidro. Nessa Figura são apresentados, ainda, os valores de retração instantânea acumulada nessas temperaturas.

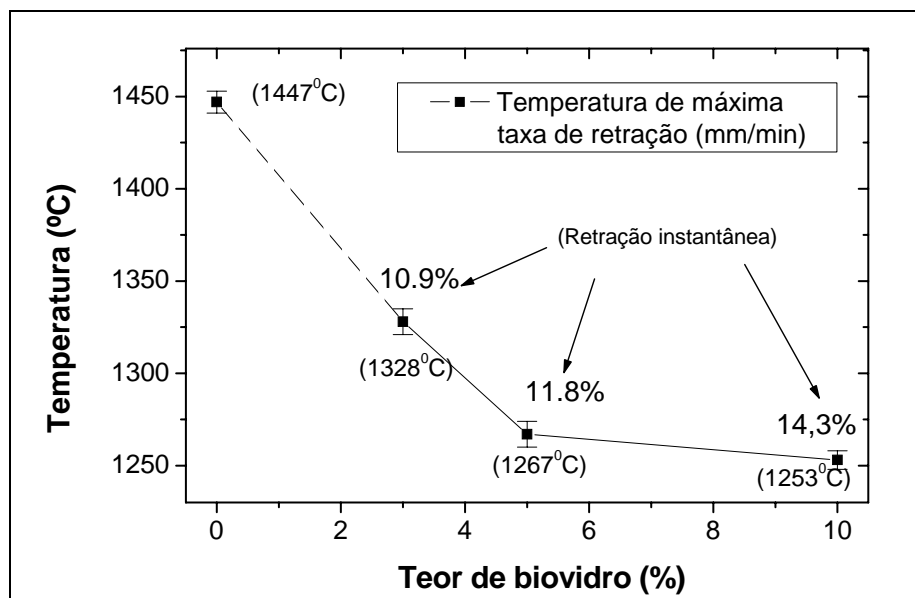


Figura 4.16 - Efeito da adição de Biovidro nas temperaturas de maior taxa de retração.

Observa-se que as amostras apresentam redução da temperatura de retração máxima com o aumento da quantidade de Biovidro adicionada. Esse comportamento infere que uma quantidade maior de vidro reduz a temperatura, pela maior formação de fase líquida, que por sua vez, permite uma maior retração do compacto. Amostras sem a presença de aditivos, possuem comportamento distinto, por se tratar de material sinterizado por fase sólida, e consequentemente regida por outros mecanismos de sinterização.

Foi observado que para as amostras com 3% de Biovidro, em temperaturas abaixo de 1300°C, não foi alcançada a derivada de retração máxima, exigindo assim incorporações de patamares de tempos ao ciclo de sinterização inicialmente proposto.

As temperaturas de máxima retração determinadas para amostras com 5 e 10% de Biovidro são, respectivamente, 1267°C e 1253°C.

4.2.3.3 Terceira Parte

Nesta terceira região de análise é levado em consideração o tempo de patamar a 1300°C. A partir da análise da Figura 4.16, foi possível observar que as amostras com maiores teores de Biovidro, atingiram maiores retrações até a temperatura máxima de teste (1300°C).

A partir daí, observando a Figura 4.17, nota-se que há uma evolução da retração nos primeiros minutos de patamar, em todas as situações onde Biovidro é utilizado como aditivo. Comparativamente, os blocos de ZrO_2 sinterizados sem adição de Biovidro apresentam crescimento permanente em função do tempo de patamar, pois o tempo influencia na cinética de densificação deste material sinterizado por fase sólida.

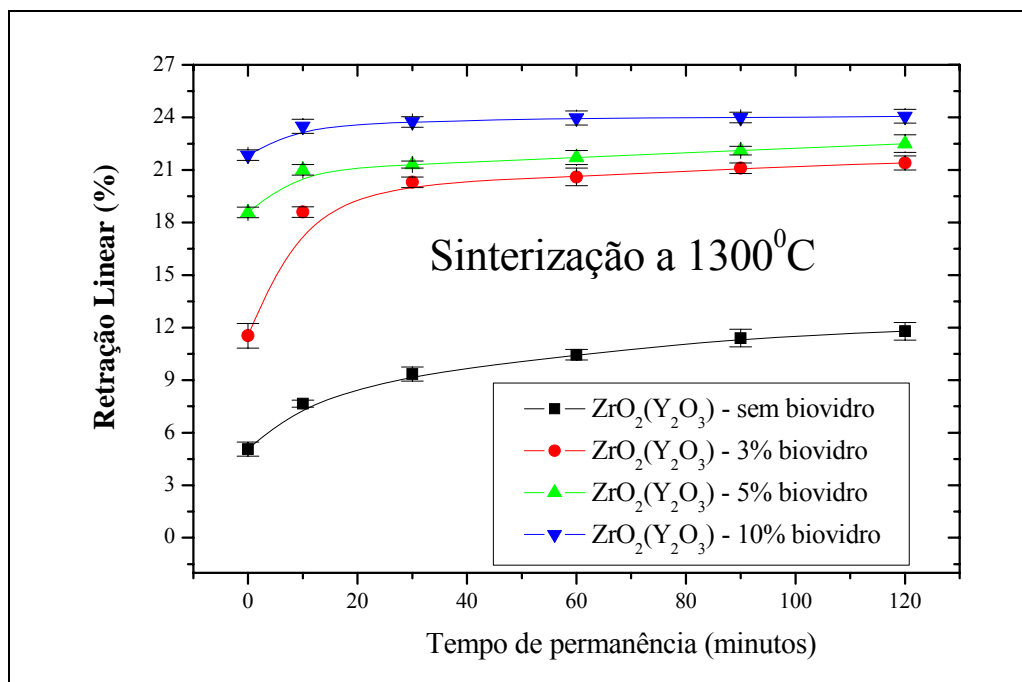


Figura 4.17 - Efeito do patamar de isoterma na retração das cerâmicas sinterizadas a 1300°C.

Observa-se que nos primeiros 20 minutos, nas amostras com Biovidro, que ocorrem retrações mais rápidas quando comparado com o tempo restante, sempre com tendência de estabilizar a velocidade de retração (indicada pela taxa de variação da curva). Tanto a taxa de

retração quanto a retração total aumentam com a elevação do teor de Biovidro. Isto se justifica pela maior quantidade de fase líquida que facilita a difusão da fase sólida.

As 3 curvas correspondentes a 3, 5 e 10 % em Biovidro apresentam comportamento matemático condizente com a lei: “A taxa de retração tende a ser proporcional à diferença entre a retração final e a retração instantânea”. Em outras palavras, na medida em que se aproxima da retração máxima, a taxa de retração vai decaindo.

Os resultados vistos anteriormente podem ser representados em ganhos percentuais de retração em função do tempo de isoterma utilizado. Esses resultados são apresentados nas Figuras 4.18 e 4.19.

Um detalhe importante apresentado pelo comportamento geométrico das curvas diz respeito à correlação entre elevação do percentual em Biovidro e o ganho de retração com o tempo de permanência a 1300°C. As 3 curvas mostram comportamento assintótico, com a taxa de retração linear com o tempo tendendo à proporcionalidade com a diferença entre a taxa instantânea e uma taxa máxima, para cada composição em Biovidro. Maiores quantidades de Biovidro ocasionam menores coeficientes de expansão térmica, em concordância com a Tabela 4.1. Acrescente-se ainda que menor densidade à verde implica em um aumento de espaços a serem preenchido, assim ter-se-á maior taxa de retração.

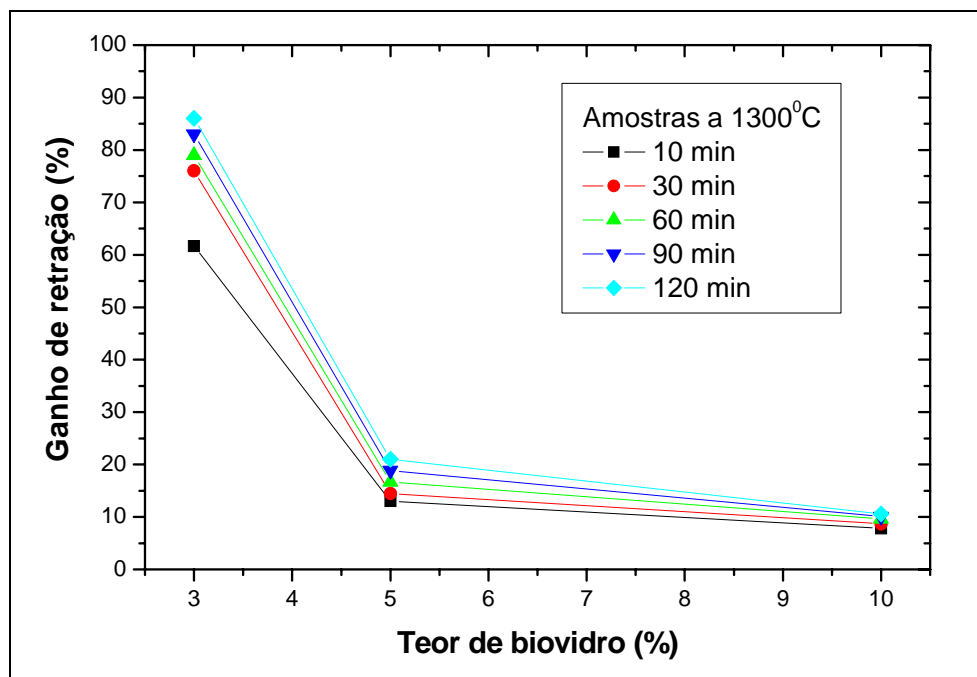


Figura 4.18 - Ganhos de retração em função do teor de Biovidro, para diversos tempos de tratamento a 1300°C.

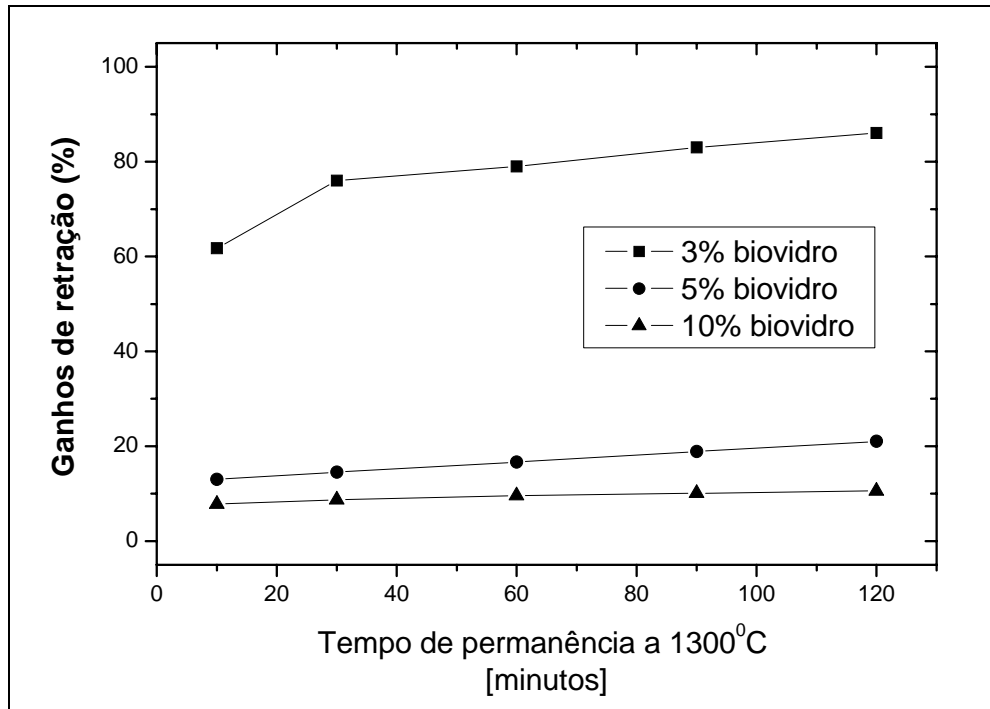


Figura 4.19 - Ganhos de retração em função do tempo de permanência a 1300°C, para cada composição de Biovidro.

Fica evidenciado que as cerâmicas com 3% de Biovidro apresentam ganhos mais significativos com a utilização de patamar de sinterização. Num primeiro momento, com 10 minutos de patamar, há um ganho de 60%, indicando que esse tempo foi suficiente para reduzir a viscosidade do vidro, influenciando no seu espalhamento ao redor dos grãos de ZrO_2 . Tempos superiores levam a ganhos cumulativos superiores a 85%, como no caso de 120 minutos. Amostras com 5 e 10% são menos influenciadas pelo tempo de patamar, para sinterização a 1300°C. Mesmo assim, para tempos máximos estudados, 120 minutos, ocorrem ganhos de até 20%, para cerâmicas com 5% de Biovidro, e de 10% para cerâmicas com 10% de Biovidro. O nível de retração observado nas amostras permite indicar que em todas as situações onde Biovidro foi utilizado como aditivo, e a 1300°C, há total densificação das cerâmicas estudadas. No caso das cerâmicas de $ZrO_2(Y_2O_3)$, sem adição de vidros formadores de fase líquida, o fenômeno não ocorre.

4.3 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS

Nesta etapa pretende-se relatar os resultados das análises das fases cristalográficas presentes nas amostras sinterizadas, além dos estudos da influência do teor de Biovidro na densificação. Com isto ter-se-á a segurança de que as condições de sinterização (temperatura, tempo, taxas de aquecimento e resfriamento) foram adequadas para a obtenção de cerâmica com resistência apropriada ao uso em aplicações dentárias.

Com base nas pesquisas apresentadas em trabalho anterior (HABIBE, 2007), as composições desenvolvidas nesse trabalho foram preparadas com teores limitados até 10% em peso de Biovidro. As pesquisas iniciadas por Habibe mostraram que adições mais elevadas de Biovidro em sinterizados de $ZrO_2(Y_2O_3)$ proporcionam a indesejável transformação martensíticas ‘T-M’, as quais promovem uma expansão volumétrica da matriz cerâmica gerando aumento da porosidade.

Uma das preocupações foi estabelecida em otimizar a densificação, tomando em conta a interrelação entre baixa temperatura de sinterização, tempo de sinterização e aspectos microestruturais.

4.3.1 Caracterização Cristalográfica

Visando demonstrar a eficiência do uso da técnica de difração de raios X na caracterização e mensuração dos percentuais de fases monoclinicas e tetragonais de $ZrO_2(Y_2O_3)$ foi proposto, neste estudo, o uso da determinação da profundidade de penetração da radiação, a partir de parâmetros cristalográficos teóricos.

O cálculo da profundidade de penetração das Radiações nas superfícies analisadas foi baseado na absorção das radiações pelo material, utilizando-se as equações 4.1 e 4.2 (KLUG; ALEXANDER, 1974):

$$h = -\frac{\text{sen } \theta}{2 \cdot \alpha \cdot \rho} \left[\ln \frac{I}{I_0} \right] \quad (4.1)$$

$$a = \frac{\mu}{\rho} = w_1 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_1 + w_2 \left(\frac{\mu}{\rho} \right)_2 + \dots \quad (4.2)$$

Paras estas equações:

h = profundidade de penetração [μm];

θ = ângulo de difração;

I = intensidade de Raios-X refratados;

I_0 = intensidade de Raios-X incidentes;

μ = coeficiente de absorção;

w = fração em peso do elemento ou componente;

μ/ρ = coeficiente de absorção de massa [cm^2/g] ($\text{Zr} = 143$, $\text{O} = 11,5$, $\text{Y} = 134$);

ρ = massa específica [g/cm^3] ($\text{Zr} = 6,511$; $\text{O} = 1,354$; $\text{Y} = 4,472$; $\text{ZrO}_2 \cdot 3\% \text{Y}_2\text{O}_3 = 6,051$).

Utilizando os parâmetros apresentados o resultado obtido ao se aplicar tais equações foi da ordem de $7,3 \mu\text{m}$. Como será observado posteriormente, os tamanhos de grão são inferiores a $0,5 \mu\text{m}$, sendo assim há uma camada suficientemente espessa a ser detectada pela difração permitindo, desta forma, identificar a transformação da fase monoclinica em níveis sub-superficiais com grau de precisão considerável.

As Figuras 4.20 a 4.23 mostram os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas a 1300°C de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ e, também, das composições, com 3, 5 e 10% em peso de Biovidro.

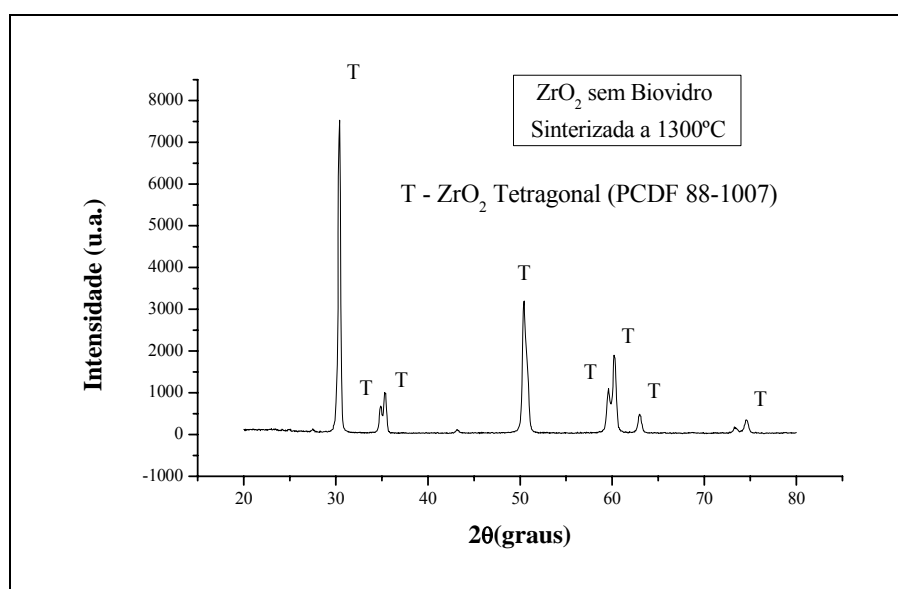


Figura 4.20 - Difratogramas de raios X de zircônia estabilizada, $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, sinterizada a 1300°C , sem adição de Biovidro.

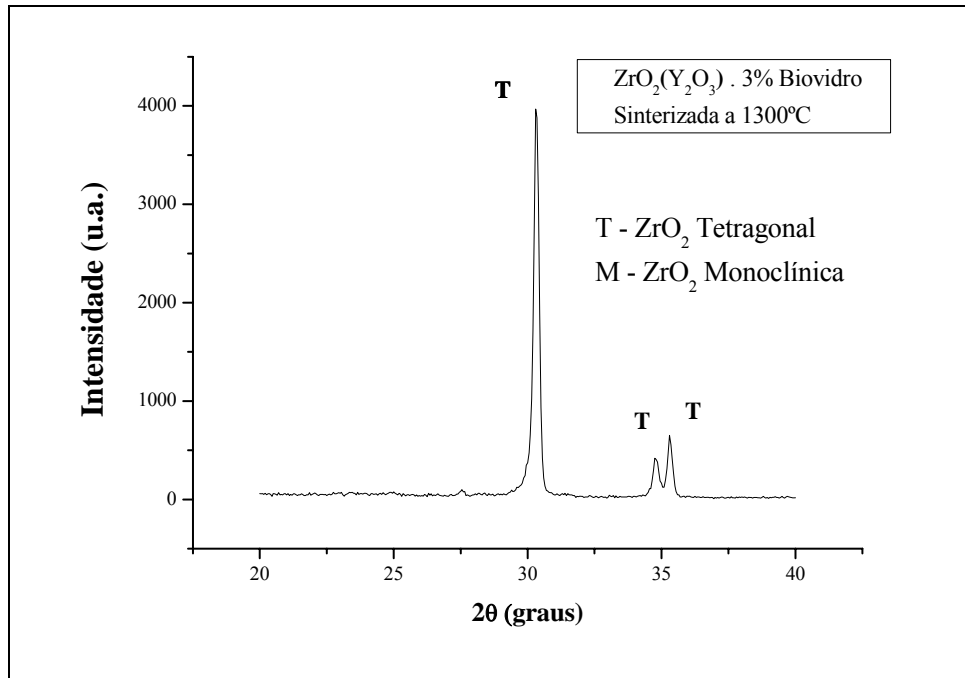


Figura 4.21 - Difratogramas de raios X da mistura $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 3% em peso de Biovidro, sinterizada a $1300^\circ C$.

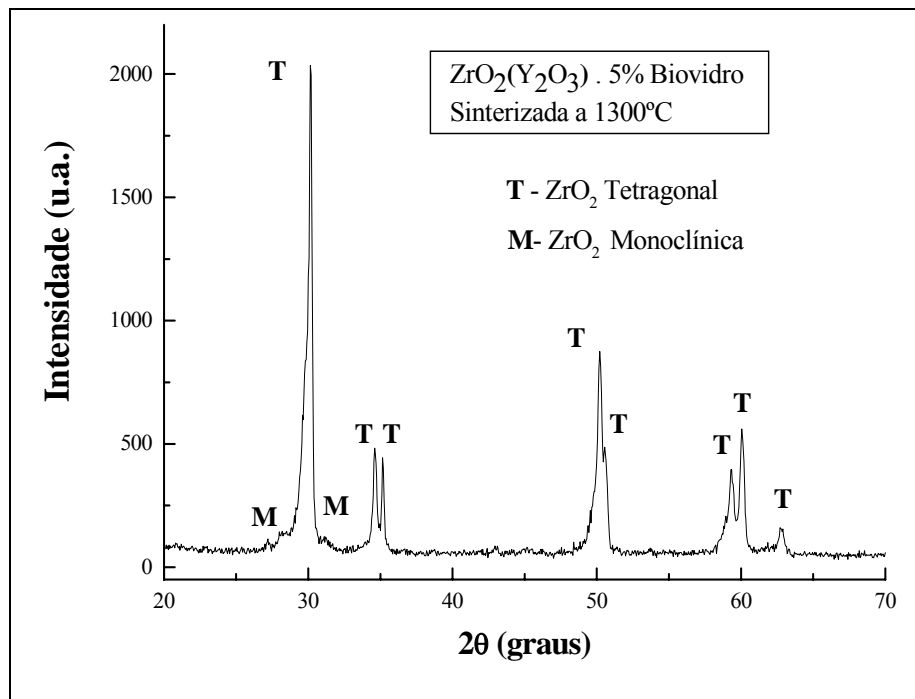


Figura 4.22 - Difratogramas de raios X da mistura $ZrO_2(Y_2O_3)$, com 5% em peso de Biovidro, sinterizada a $1300^\circ C$.

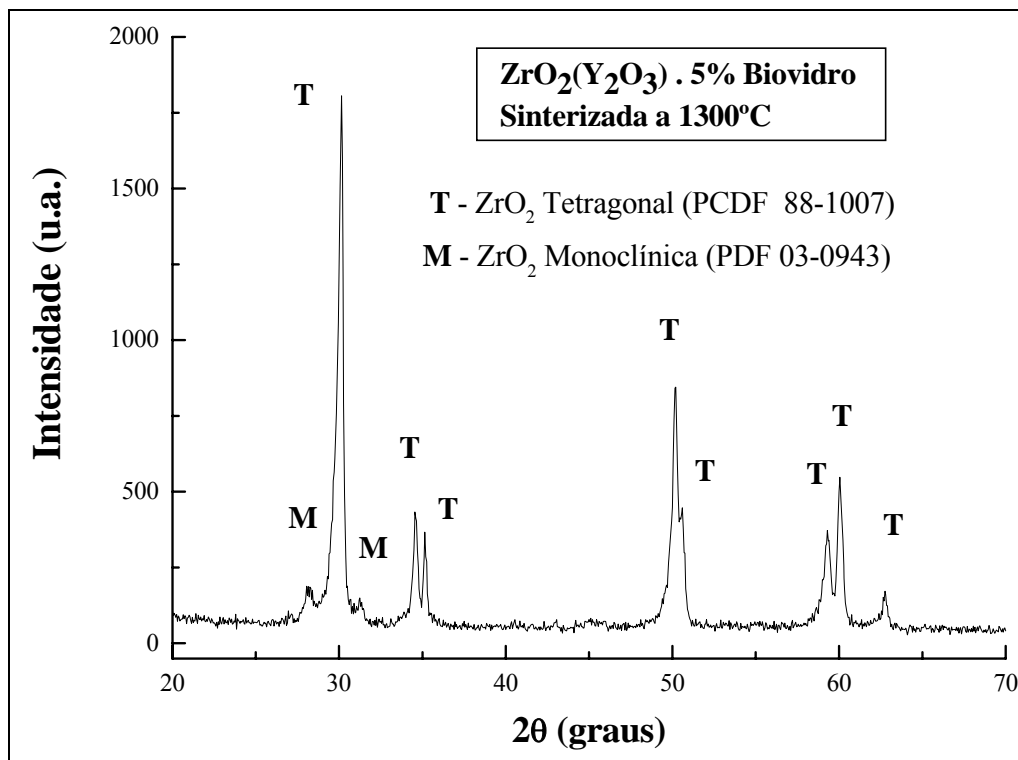


Figura 4.23 - Difratogramas de raios X da mistura ZrO₂(Y₂O₃), com 10% em peso de Biovidro, sinterizada a 1300°C.

Em estudos pré-existentes, os vidros de composição química similares aos deste trabalho, obtidos sob as mesmas condições de fusão e resfriamento, apresentaram valores de dureza Vickers próximos a 6,2 GPa, quando submetidos a um tempo de tratamento térmico superior a 30 minutos. Os valores de tenacidade a fratura e resistência a flexão encontrados foram de 0,93 MPa.m^{1/2} e 54 MPa, respectivamente, para materiais com resfriamento rápido (vidros), e os valores de 1,4 MPa.m^{1/2} e 115 MPa, respectivamente, para materiais com resfriamento lento (vitro-cerâmicos) (OLIVEIRA, 1997).

Os resultados dos cálculos do percentual de fase monoclinica transformada após sinterização, realizados de acordo com as Equações 3.5 e 3.6, são apresentados na Tabela 4.2, e ilustrados na Figura 4.24.

Tabela 4.2 – Percentual de fase monoclinica nas amostras sinterizadas.

% de Biovidro	% de Monoclínica
0	5,69 ±0,02
3	6,71±0,06
5	8,75 ±0,03
10	14,37 ±0,05

Esse comportamento pode estar relacionado ao gradiente de retração entre as duas fases (zirconia e Biovidro) após a sinterização, durante o resfriamento, já que há diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre esses materiais ($10,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$ para a zircônia e para o Biovidro $10,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$). Essa diferença promove geração de campos de tensão ao redor dos grãos de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, que possivelmente superam o limite de tensão necessário para transformação tetragonal-monoclínica (T→M). Assim, os grãos de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ tetragonal, se transformam em monoclínico, com expansão volumétrica da ordem de 3 a 6% em volume (STEVENSON, 1986), o que acarreta em um microtrincamento global da estrutura, resultando em uma redução da densidade relativa da amostra. Na Figura 4.24 estão os resultados referentes à essa caracterização.

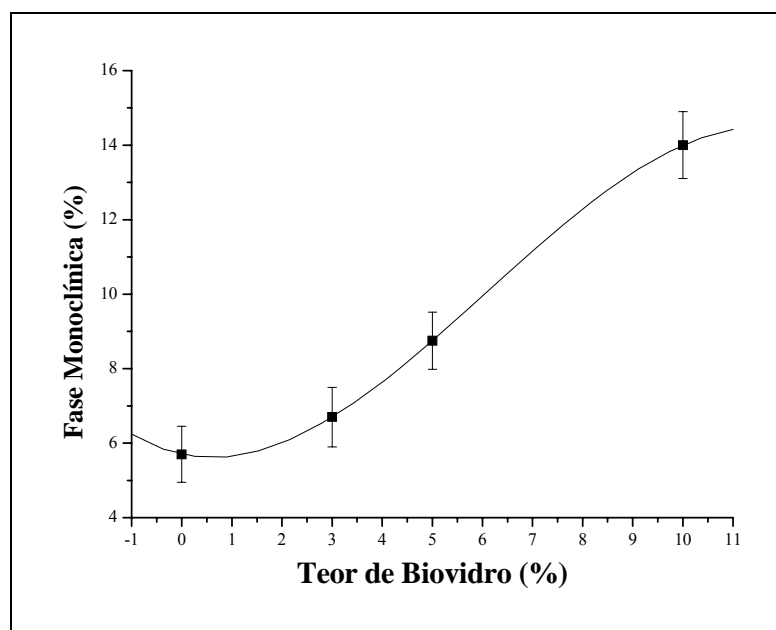


Figura 4.24 - Concentração da fase Monoclínica em função do teor de Biovidro, nos blocos sinterizados a 1300°C.

4.3.2 Densidade Relativa

A Figura 4.25 apresenta os resultados da densidade relativa em função do teor de Biovidro.

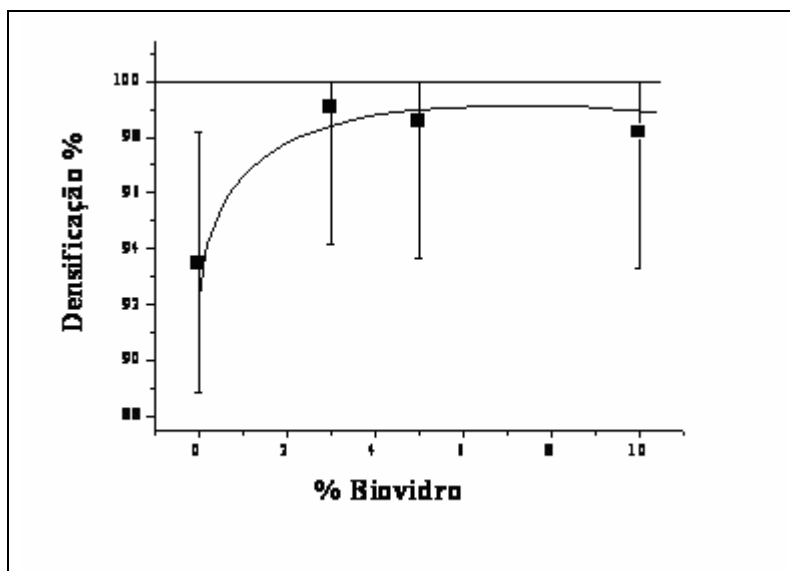


Figura 4.25 - Densidade relativa em função do teor de Biovidro, nos blocos sinterizados a 1300°C.

Como discutido anteriormente, há elevação da fração monoclinica considerando o aumento da quantidade de aditivo. Associada a essa transformação ocorrida durante o resfriamento, e que se deve a tensão residual térmica motivada pela diferença de coeficiente de expansão térmica entre as fases, pode estar a justificativa para a redução da densidade relativa em função do teor de Biovidro, conforme indicado na Figura 4.25.

A análise dos difratogramas de raios X indica a presença de considerável fração de fase tetragonal e fração residual de fase monoclinica. Fases cristalinas intergranulares não foram detectadas em nenhum corpo sinterizado, indicando que a fase intergranular originalmente composta de Biovidro pode ser totalmente amorfa, ou então as frações presentes nas amostras sinterizadas, não são detectadas no difratômetro. Essa possibilidade pode ser considerada, em função de que, em trabalhos anteriores (OLIVEIRA et.al., 1997), Biovidro resfriado considerando taxas controladas, semelhantes às utilizadas nesse trabalho (10°C/min), apresentou as fases cristalinas whitlockita e enstatita, sendo que esta última não foi observada neste trabalho. A possível cristalização do Biovidro, utilizado no presente trabalho, e, conseqüentemente, da vitrocerâmica, pode ter colaborado para a melhoria nas propriedades

mecânicas, com a elevação na resistência (60 a 120 MPa) e tenacidade a fratura (1 a 1,5 MPa.m^{1/2}) na fase vítrea (OLIVEIRA et.al., 1997).

Analisando a Figura 4.25 pode-se observar que as amostras com 3% Biovidro sinterizadas a 1300°C apresentam melhor densidade relativa.

Cabe ressaltar que o material apresenta uma tendência a diminuir a densificação com o aumento da quantidade de Biovidro a partir de 3%, sendo que esses resultados significam função direta do aumento do teor de fase monoclinica transformada, conforme já apresentado anteriormente. Além disso, os baixos resultados de densidade relativa apresentados para a composição '100-00', só servem para efeito de comparação, pois a sinterização deste é realizada por fase sólida, já que não possuem Biovidro em sua composição, o qual poderia ativar mecanismos exclusivos da sinterização por fase líquida.

Os resultados de dilatometria indicaram que amostras monolíticas de ZrO₂(Y₂O₃) não densificam nessas condições, pois a temperatura e os tempos de patamares de sinterização estudados não permitem a atuação eficiente dos mecanismos de densificação do material. Por outro lado, amostras com Biovidro apresentaram temperatura de máxima retração da ordem de 1253, 1267 e 1328°C, para teores de Biovidro de 10, 5 e 3%, respectivamente. Em todos os casos onde Biovidro é aplicado há necessidade de patamares de sinterização a 1300°C, para que densificação completa seja atingida. Porém, teores maiores de Biovidro (acima de 10% em peso) não possibilitam densificação total, pois durante o resfriamento, conforme estudo prévio proposto por Habibe (2005), há geração de campos de tensão entre a matriz e os contornos dos grãos a qual promove transformação de fase (Tetragonal → Monoclinica) que gera expansão volumétrica e aumento da presença de poros e de microtrincas.

4.3.3 Variação Dimensional com a Sinterização

A Tabela 4.3 apresenta os resultados das avaliações geométricas, relacionando-as com as massas, antes e após a sinterização, das amostras de zircônia-Biovidro.

Tabela 4.3 – Variações dimensionais, dos blocos de zircônia-Biovidro, com a sinterização.

Item avaliado	ZrO₂(Y₂O₃) : Biovidro		
	97 : 3	95 : 5	90 : 10
Perda de Massa (%)	3,50 ± 0,11	3,35 ± 0,12	3,39*
Retração Volumétrica (%)	53,65 ± 1,37	53,60 ± 0,32	49,47*
Retração Linear (%)	22,39 ± 0,19	22,18 ± 0,08	19,73*
Densidade Relativa (%)	99,60 ± 0,30	99,20 ± 0,50	98,30 ± 0,70
Densidade a Verde (g/cm ³)	2,72 ± 0,03	2,72 ± 0,01	2,68 ± 0,01
Densidade Sinterizada (g/cm ³)	5,70 ± 0,14	5,69 ± 0,04	5,16 ± 0,01

Obs: Densidade a verde de TZ-3YSB, sem adição de Biovidro foi encontrada $85,3 \pm 1,2$.

* Foi preparado apenas 1 bloco na composição '90:10'; 64,88g (a verde) e 62,68g (sinterizado)

É importante lembrar que a perda de massa se deve à evaporação de ligantes e da estearina utilizada como lubrificante na compactação. Retrações são consequências da presença de fase monoclinica, por isso são diferentes das relações mostradas nos resultados de dilatometria. A densidade à verde, como mostrado anteriormente, foi determinada em utilização de balança e medições lineares.

4.3.4 Avaliação de Micrografias MEV

A Figura 4.26 mostra micrografias representativas de amostras sinterizadas em cada composição estudada. Para análise comparativa entre materiais densos, algumas amostras de ZrO₂(Y₂O₃) sem Biovidro foram sinterizadas a 1500°C / 2 horas.

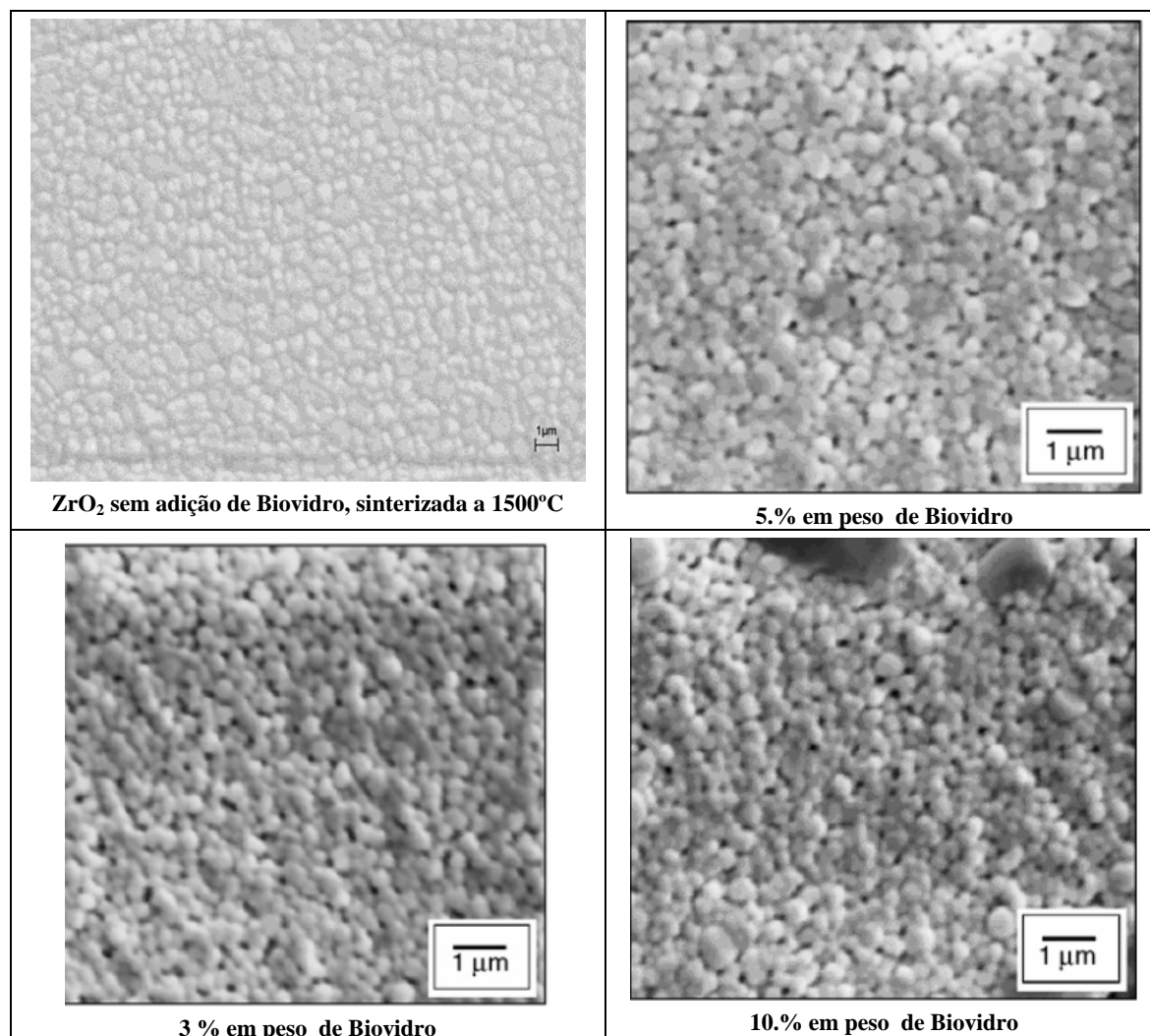


Figura 4.26 - Micrografias de cerâmicas ZrO₂(Y₂O₃) - Biovidro sinterizadas a 1300°C.

É observada a presença de grãos equiaxiais de ZrO₂ em toda a área analisada. Foram obtidas em todos os casos, com 3, 5 ou 10% de Biovidro, microestruturas bastante similares. Há ainda a presença de vazios entre os grãos resultantes da porosidade residual e eliminação da fase intergranular durante o ataque térmico.

A partir das micrografias apresentadas na Figura 4.26, na Tabela 4.4 são apresentados os parâmetros microestruturais, visando verificar se a presença da fase líquida formada a partir da fusão das partículas de vidro interfere ou não no crescimento de grãos de ZrO₂.

Tabela 4.4 – Parâmetros microestruturais de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro, sinterizados a 1300°C.

Composição (ZrO₂: Biovidro)%peso	Tamanho Médio de Grão (μm)	Densidade de grãos (Nº grãos/μm^2)
100:00 (1500°C)	$0,803 \pm 0,121$	3,405
97:03	$0,325 \pm 0,065$	9,982
95:05	$0,329 \pm 0,076$	9,964
90:10	$0,333 \pm 0,070$	9,939

Analisando os resultados da Tabela 4.4 pode-se afirmar que o teor de Biovidro pouco, ou quase nada, interfere no tamanho médio dos grãos de ZrO_2 e na densidade de grãos por unidade de área, conforme mostram a Tabela 4.4 e a Figura 4.26

Essas características microestruturais constituem função direta do tamanho inicial dos grãos e da temperatura de sinterização utilizada. ZrO_2 denso, sinterizado por fase sólida é normalmente obtido em temperaturas da ordem de 1500°C. Nessa faixa de temperatura, dependendo do tempo de sinterização aplicado, o tamanho médio dos grãos pode variar de 0,5 μm até 1 μm , cujos tamanhos de maiores valores são resultantes de sinterização com patamares muito longos, tais como 1500°C/8h.

A utilização de temperaturas de sinterização relativamente baixa, como 1200 a 1350°C, dificulta o crescimento dos grãos da matriz, aumentando assim a população de grão por unidade de área. No presente trabalho, o uso da fase líquida tem, como um dos vários objetivos, facilitar a densificação em baixas temperaturas, minimizando o crescimento de grãos, os quais poderiam dificultar o crescimento e propagação de trincas durante o processo de fratura do material, haja visto que as trincas nesse material se propagam de forma intergranular (seguindo os contornos de grãos), e tem-se ainda o efeito benéfico da transformação martensítica (T-M), que ocorre no momento em que a trinca encontra grão tetragonais, e exerce tensões compressivas sobre as mesmas.

4.3.5 Tamanho Crítico de Falha X Rugosidade Superficial

A resistência à flexão, σ_f , das cerâmicas é diretamente proporcional a tenacidade à fratura, K_{IC} , como prediz a mecânica da fratura linear elástica (KIM et. al., 2000):

$$\sigma = \frac{K_{IC}}{\sqrt{\pi c}} \quad (4.3)$$

O parâmetro “c” pode ser considerado, alternativamente, como o tamanho de falha para início da fratura. Dessa forma, o tamanho de falha para início da fratura em amostras compostas por 3, 5 ou 10% de Biovidro e sinterizadas a 1300°C/2h, são avaliadas entre 80 µm e 230 µm.

A rugosidade superficial máxima, avaliada durante a preparação dos corpos de prova para ensaios de flexão/fadiga, foi inferior a 0,30 µm. Considerando que a rugosidade implica em que um ‘vale’ representa metade de uma trinca, conclui-se que a rugosidade utilizada não comprometeu os resultados dos ensaios.

4.3.5.1 Rugosidade nas Superfícies Polidas

Com objetivo de evitar com que uma ranhura transversal, perpendicular à direção tracionada, atue como início de trinca na superfície durante os ensaios de flexão/fadiga, é importante que tal superfície tenha polimento adequado e rugosidade máxima limitada.

Foram realizadas ações de polimento de modo que, em cada aplicação de abrasivo alterasse o sentido de polimento em 90°, em relação ao eixo maior dos corpos de prova, sobre a superfície a ser tracionada, de modo que o último polimento fosse tal que as ranhuras ficassem orientadas longitudinalmente. Deste modo, a rugosidade final apresenta sulcos maiores no sentido transversal, não constituindo assim um limiar de trinca.

A numeração dos “panos de Polimento” corresponde ao tamanho médio da partícula de abrasivo. Com base nas Figuras 4.27 e 4.28 não foram observadas relações importantes entre as evoluções de rugosidade com as composições em Biovidro. As diferenças iniciais se devem ao sentido de atuação da ferramenta na operação de retificação da superfície sinterizada, isto é, os blocos sinterizados sofreram operação de retífica antes de se cortar as amostras. Deste modo, alguns ficaram com ranhuras de retífica orientadas longitudinalmente e outros transversalmente.

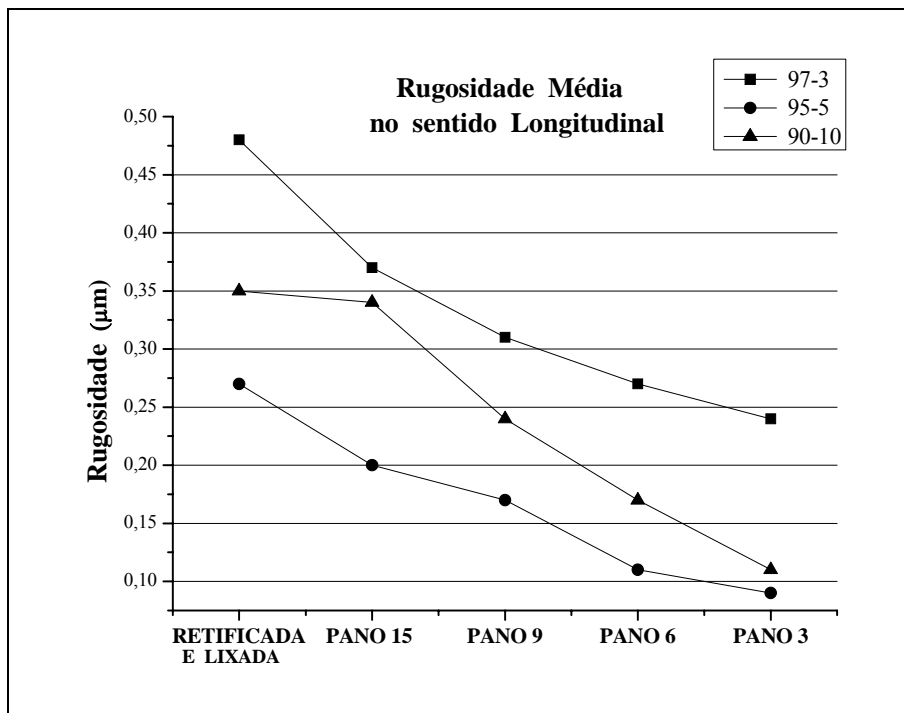


Figura 4.27 - Evolução da profundidade média de sulcos, no sentido longitudinal em cada polimento, de amostras sinterizadas a 1300°C de Zircônia-Biovidro.

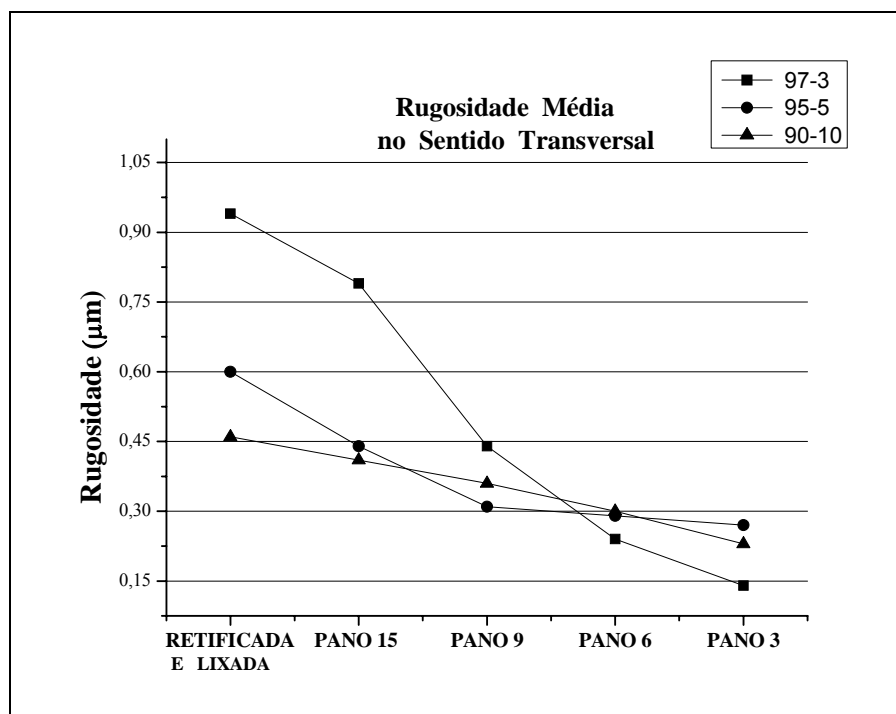


Figura 4.28 - Evolução da profundidade média de sulcos no sentido transversal, em cada polimento, de amostras sinterizadas a 1300°C de Zircônia-Biovidro.

Comparando os resultados nas Figuras 4.27 e 4.28, observa-se que as rugosidades na direção transversal foram maiores, conforme esperado, pois as menores profundidades de sulco devem ser na direção longitudinal. Pode-se observar que a profundidade média (que corresponde a possível metade de trinca inicial), em qualquer sentido, foi inferior a $0,30\mu\text{m}$; esta medida, certamente, está abaixo do valor correspondente à metade do tamanho crítico de uma trinca, portanto conclui-se que a rugosidade utilizada não promoveu interferência negativa nos resultados dos ensaios de flexão/fadiga.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Os materiais sinterizados foram submetidos a ensaios de dureza, tenacidade à fratura, resistência à fratura por flexão, além das avaliações das tensões residuais geradas e dos tamanhos críticos de falhas, visando verificar a interrelação entre a percentagem de Biovidro com a dureza, a porcentagem de fase monoclinica e a porosidade, além das correlações com as propriedades mecânicas.

4.4.1 Dureza e Tenacidade à Fratura

A Tabela 4.5 e a Figura 4.29 apresentam resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, K_{IC} , das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e frações percentuais de Biovidro.

Tabela 4.5 – Dureza Vickers e tenacidade à fratura de amostras sinterizadas a 1300°C .

% de Biovidro	Dureza Vickers (HV)	K_{IC} ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$)
0	875 ± 95	4.1 ± 0.5
3	1167 ± 80	6.3 ± 0.2
5	1134 ± 76	6.1 ± 0.4
10	926 ± 38	5.0 ± 0.5

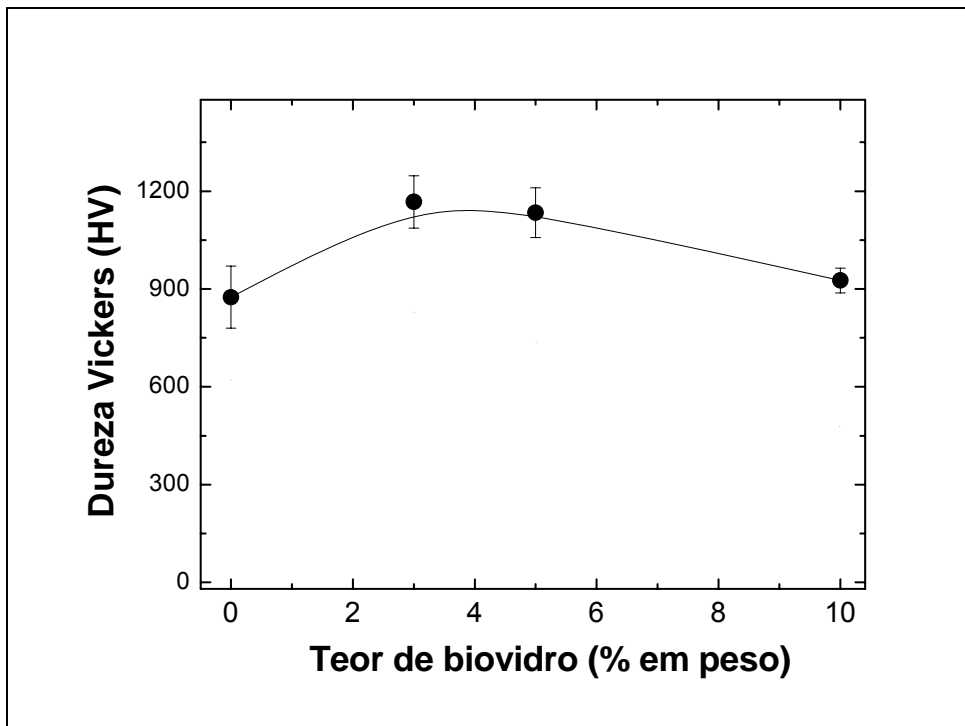


Figura 4.29 - Dureza de amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização e do teor de Biovidro.

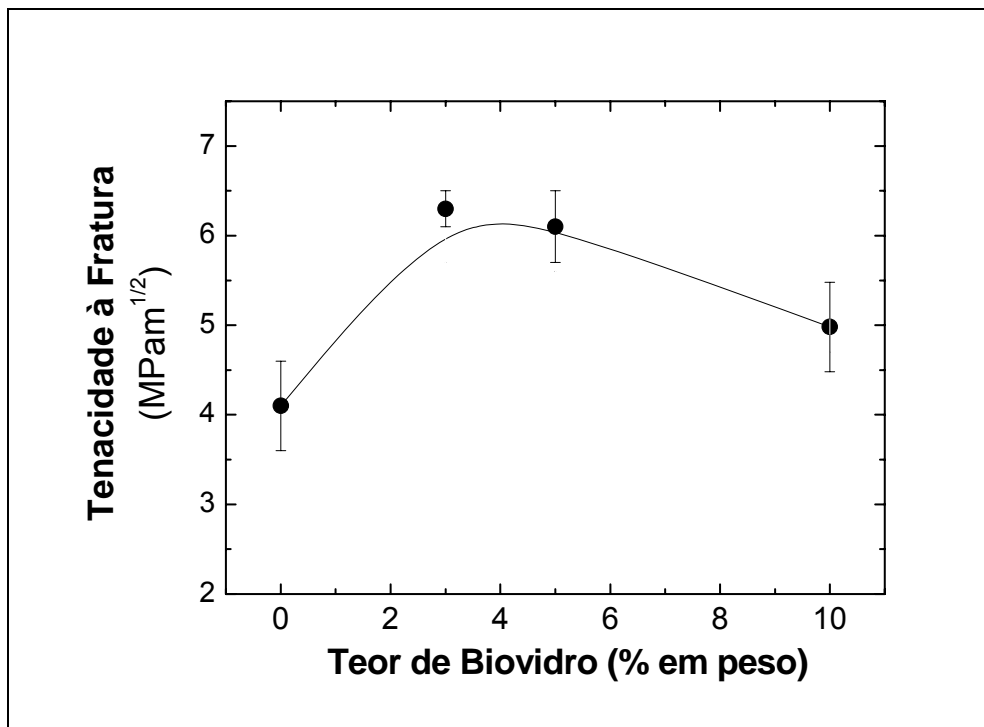


Figura 4.30- Tenacidade à Fratura de amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização e do teor de Biovidro.

As amostras sinterizadas a 1300°C, contendo 3% de Biovidro, apresentaram maior dureza e tenacidade à fratura, respectivamente, 1170 HV e 6.3 MPa.m^{1/2}. Estes resultados estão relacionados aos indicadores de densidade relativa e baixa quantidade de transformação martensítica, apresentados nas Figuras 4.30 e 4.31.

É importante observar que essas amostras apresentam as melhores propriedades, possivelmente resultantes da elevada densidade relativa, oriunda do melhor espalhamento do líquido formado durante a sinterização e de sua penetração em torno das partículas de ZrO₂. Esse fenômeno facilita a eliminação de poros e a redução da acumulação de vidro nas junções triplas, minimizando a geração de campos de tensão durante o resfriamento e consequentemente pontos favoráveis à propagação de trincas.

4.4.2 Resistência a Flexão

Amostras de ZrO₂(Y₂O₃), com e sem adição de Biovidro, sinterizadas a 1300°C foram submetidas a testes de flexão em 4 pontos. Os resultados são apresentados na Tabela 4.6 na Figura 4.31.

Tabela 4.6 – Resistência à Flexão de amostras sinterizadas a 1300°C.

% de Biovidro	Resistência à Flexão (MPa)
0	127,44 ± 57,15
3	453,28 ± 74,64
5	363,31 ± 54,88
10	303,00 ± 77,40

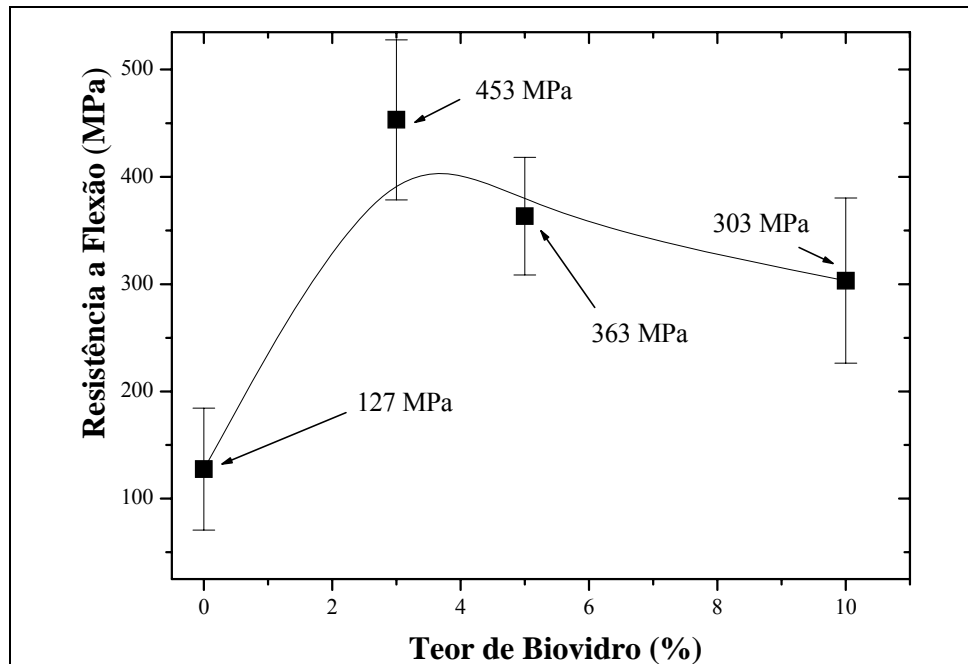


Figura 4.31 - Resistência à flexão de amostras sinterizadas a 1300°C, em função da quantidade de Biovidro adicionado a matriz de ZrO_2 .

Observa-se que as variações ocorridas no comportamento quanto à resistência à flexão se mostram similares àquelas observadas nos comportamentos de densidade relativa (Figura 4.25), dureza (Figura 4.29) e tenacidade à fratura (Figura 4.30), isto é, apresentam elevação no intervalo de zero a 3% Biovidro e redução no intervalo de 3 a 5% Biovidro. Tal comportamento sugere que o teor 3% confere melhor distribuição na matriz zircônia, levando a considerar que os valores mais elevados se dispersam provocando ilhas de concentração em Biovidro, ocasionando certa fragilização e degradação parcial daquelas características.

Tal comportamento é um indicativo de que a concentração 3% em peso de Biovidro na $ZrO_2(Y_2O_3)$ seria a melhor escolha dentre as 4 composições discutidas. Isto sem levar em consideração outros fatores que poderiam influenciar na escolha.

4.4.3 Porosidade na Superfície Fraturada

As Figuras 4.32 e 4.33 apresentam superfícies de fratura e detalhes dos poros superficiais, em amostras sinterizadas com 3 e 10% de Biovidro, respectivamente.

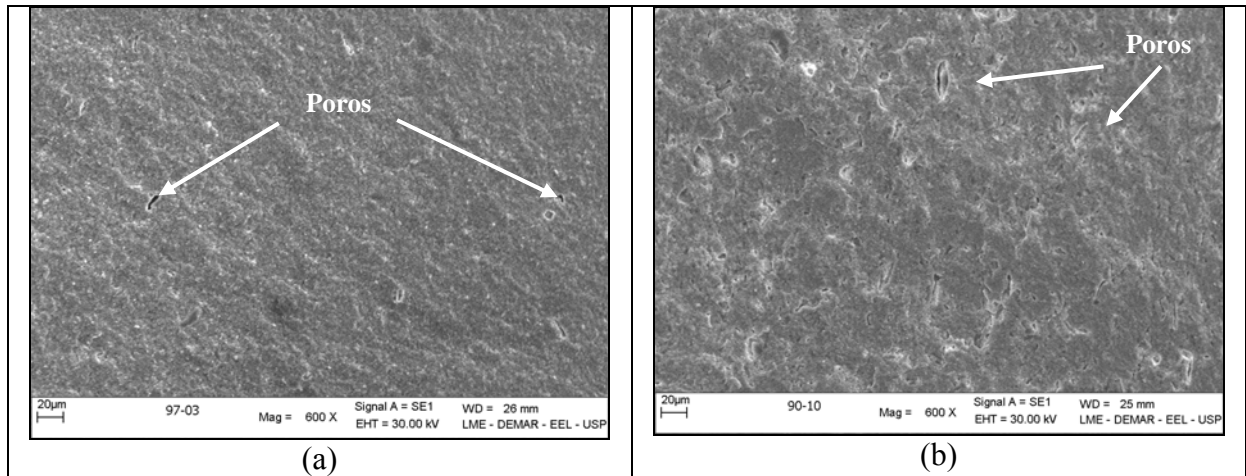


Figura 4.32 - Típicas superfícies de fratura de amostras ZrO_2 -Biovidro sinterizadas a $1300^\circ C$, após ensaios de flexão: (a) 3%-Biovidro; (b) 10%-Biovidro.

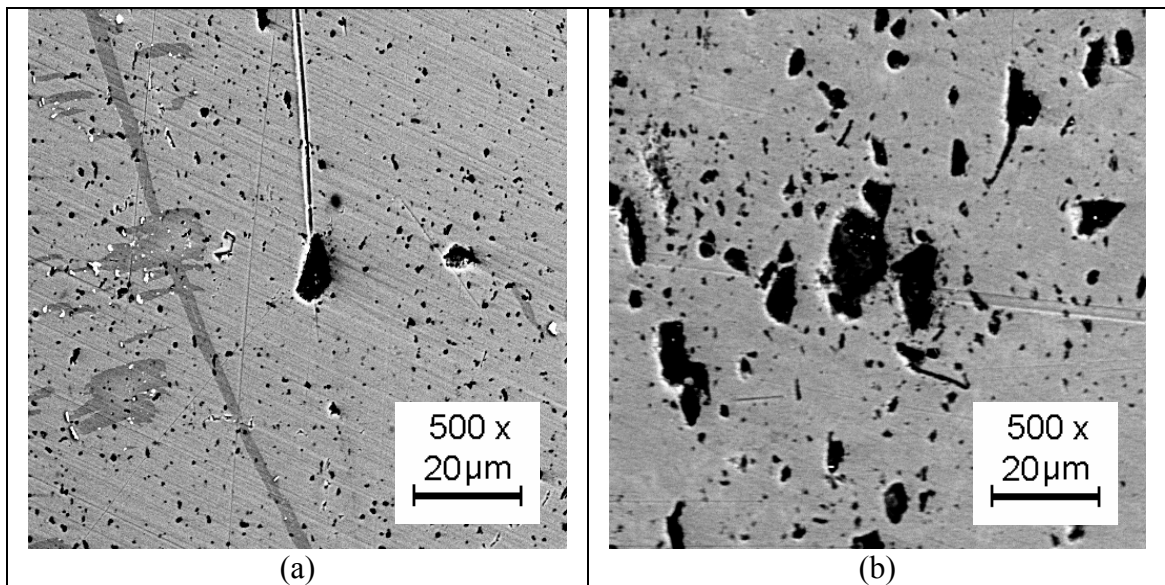


Figura 4.33 - Detalhe do maior poro presente na superfície de amostras de ZrO_2 -Biovidro sinterizado a $1300^\circ C$: (a) 3%-Biovidro; (b) 10%-Biovidro.

Pode ser observado que amostras contendo 10% de Biovidro apresentaram um maior nível de porosidade que amostras com 3% de Biovidro, corroborando com os resultados de dureza e resistência a flexão. Além disso, a menor densificação nas amostras com 10% de Biovidro implica que o tamanho dos poros nesse material também é superior aos poros encontrados nas amostras com 3% de Biovidro, conforme apresentado na Figura 4.33.

4.4.4 Tensões Residuais

O cálculo da tensão residual térmica média gerada durante o resfriamento das amostras sinterizadas foi baseado na consideração de que há distribuição homogênea da segunda fase na matriz cerâmica de ZrO_2 , e é diretamente relacionada a diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases matriz de ZrO_2 e, a fase vítrea intergranular composta de Biovidro (TAYA et.al., 1990; SHI et. al., 1998). Não foi levada em consideração a hipótese de cristalização parcial do vidro nem a faixa de temperatura onde há amolecimento do vidro presente. Essa tensão térmica residual média nas duas fases pode ser calculada como uma função do percentual de fase intergranular (ou segunda fase) que integra o sistema, de acordo com as Equações 4.4 e 4.5, propostas por Shi et. al. (2000).

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (4.4)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (4.5)$$

Onde, σ_b e σ_m são tensões residuais nos contornos e na matriz, respectivamente. E_m e E_b indicam o Módulo de Elasticidade da matriz e dos contornos de grão (fase intergranular), respectivamente; e α , α_m e α_b indicam os coeficientes de expansão térmica média (CET); da matriz (índice m) e da fase intergranular (índice b), respectivamente. O coeficiente de expansão térmica média de cada composição varia, e é dado pela Equação 4.6:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (4.6)$$

Onde $\langle \alpha \rangle$ é o coeficiente de expansão térmica da composição; α_b , C_b , E_b são, respectivamente, coeficiente de expansão térmica, fração e módulo de Young do Biovidro (contorno do grão); α_m , C_m , E_m são, respectivamente, o coeficiente de expansão térmica, a fração e o módulo de elasticidade da matriz de ZrO_2 .

Calculando-se os coeficientes de expansão térmica média e as tensões residuais, é encontrado que quando $\alpha_m > \alpha_b$ ou $\sigma_b < 0$, o contorno de grão estará na transição entre compressão (intragranular) e tração (matriz). (SHI et. al., 1998; SHI et. al., 2000).

A tensão residual em um compósito multifásico é desenvolvida devido à discrepância entre os módulos de elasticidade e os coeficientes de expansão térmica (CET) entre as fases

constituintes. Devido ao menor CET do Biovidro, α_b , comparado a matriz de ZrO_2 , α_m , tensões residuais de tração são desenvolvidas na matriz de ZrO_2 durante o resfriamento, a partir da temperatura de sinterização. (BASU, VLEUGELS, 2004).

A tensão residual na matriz de zircônia foi calculada de acordo com o modelo teórico proposto por Taya (TAYA et. al., 1990) e confirmado por Shi (SHI et. al., 2000). Nos cálculos foram utilizados módulos de elasticidade (E) de 90GPa para o Biovidro e 190GPa para ZrO_2 . Os resultados do cálculo de tensão residual compressiva nos contornos de grão e tensão de tração nos grãos da matriz de ZrO_2 são apresentados na Figura 4.34 e promovem uma barreira a propagação de trincas, tenacificando os materiais.

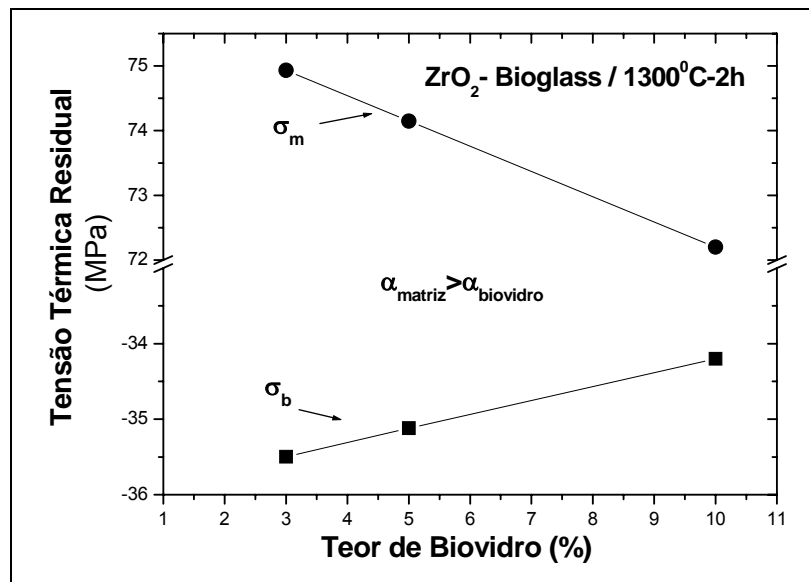


Figura 4.34 - Tensão residual térmica em função do teor de Biovidro (fase intergranular).

A tenacificação das cerâmicas desenvolvidas nesse trabalho pode ser relacionada a vários fenômenos, tais como transformação tetragonal-monoclinica, deflexão de trincas, transformação martensítica induzida por tensão térmica residual, porosidade das amostras sinterizadas, ou a possíveis outras causas não relacionadas. Pode ser observado que o aumento da fase intergranular (Biovidro) leva ao aumento do % de fase monoclinica e aumento da porosidade associada a este fenômeno.

As possíveis diferenças nas características microestruturais das amostras com diferentes teores de Biovidro (tamanho de grão e morfologia) não são consideradas como influentes no fenômeno de deflexão de trincas, já que os resultados mostraram-se similares. Além disso, nas temperaturas e nos tempos de sinterização, a que se submeteram, o fenômeno de crescimento

de grão difusional com diferentes alterações na densidade dos contornos de grão não provoca significantes alterações, independente da quantidade de aditivos utilizados.

Entretanto, o aumento da quantidade de Biovidro leva a um maior acúmulo de concentrações de vidros nas junções triplas, com conseqüente formação de concentração de tensões, que possibilitam crescimento e propagação de trincas. As tensões residuais térmicas na matriz de ZrO_2 mostram um efeito cada vez menor como função da adição de Biovidro na composição. Porém, há uma redução na contribuição da tensão residual na transformação de fases “T-M”, a qual pode melhorar a tenacidade das cerâmicas. A alta porosidade apresentada nas cerâmicas monolíticas (sem adição de Biovidro) em torno de 10% são devido à baixa temperatura de sinterização usada para sinterizar por fase sólida as amostras 100-00, e são consideradas como sendo o principal fator para a baixa tenacidade à fratura apresentada pelas amostras de ZrO_2 sinterizada sem adição de Biovidro.

Por outro lado, a presença de baixas quantidades de Biovidro, facilita os processos difusionais, reduzem a possibilidade da transformação “T-M” ocorrer durante o resfriamento e aumentam a tensão residual térmica entre as fases, favorecendo a transformação de fase durante o surgimento e crescimento de uma trinca, tenacificando o material.

Estudos anteriores demonstraram que propagações de trincas do tipo intergranular predominam em cerâmicas a base de ZrO_2 sinterizadas por fase líquida (SHI et. al., 1998, SUN et. al., 2003, HUANG et. al., 2003, SHI et. al., 2000) devido a presença de fase vítrea. A quantidade de fase intergranular na qual a tenacidade à fratura (K_{IC}), máxima pode ser alcançada, $C_{b,m}$, quando $\alpha_b < \sigma_m$, é a seguinte:

$$C_{b,m} = \frac{\alpha_m - \alpha_b}{3 \left(\alpha_m - \frac{E_b}{E_m} \alpha_b \right)} \quad (4.7)$$

Onde α_b e E_b são os Coeficientes de Expansão Térmica (CET) e Módulo de Elasticidade do Biovidro, respectivamente; e α_m , e E_m são, respectivamente, o Coeficiente de Expansão Térmica e Módulo de Elasticidade da matriz de ZrO_2 .

Os resultados calculados mostram que um valor teórico ótimo é alcançado com 2.84% de Biovidro. Esse resultado é consistente com a composição do compósito ZrO_2 -Biovidro composto de 97% ZrO_2 e 3% de Biovidro, o qual apresenta as melhores propriedades mecânicas entre as amostras sinterizadas a 1300°C-2h. Além disso, os resultados são consistentes com trabalho anterior (SHI et. al., 2000), o qual mostra que somente com pequena quantidade de fase intergranular vítrea, um aumento da tenacidade à fratura pode ser obtido.

4.5 FADIGA CÍCLICA DO COMPÓSITO ‘ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro’

Este tópico descreve os ensaios de fadiga cíclica aplicados nas amostras de ZrO₂(Y₂O₃), com 3, 5 e 10% em peso de Biovidro. Os resultados foram analisados de forma comparativa em função do número de ciclos das amostras, variando-se as tensões aplicadas sobre as diferentes composições aqui estudadas.

4.5.1 Resultados dos ensaios “Tensão aplicada X N^o de Ciclos”

Os resultados dos ensaios de fadiga sob flexão cíclica a 4 pontos são apresentados na Tabela 4.7, para ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro sinterizadas a 1300°C, nas composições com 3% (identificadas com “A”) e 5% (identificadas com “B”) de Biovidro. Os dois dígitos que completam a identificação de cada ‘C.P.’ correspondem ao respectivo número de identificação.

Tabela 4.7 – Resultados de fadiga cíclica de amostras de ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3) e (95-5)

Tensão Aplicada (MPa)	ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) + 3% Biovidro		ZrO ₂ (Y ₂ O ₃) + 5% Biovidro	
	Identificação do C.P.	N ^o de Ciclos até Fraturar	Identificação Do C.P.	N ^o de Ciclos até Fraturar
300	A01	101	B29	101
	A39	106	B04	108
	A03	143	B05	330
	A05	270	B07	540
	A40	343	B06	880
	A11	425	B08	60.999
	A04	867	B28	2.121.485*
	A20	870		
	A19	14.779		
	A02	58.536		
	A12	65.964		

* Interrompido sem fraturar.

Tabela 4.7 – Resultados de fadiga cíclica de amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (97-3) e (95-5) (Continuação)

Tensão Aplicada (MPa)	$ZrO_2(Y_2O_3) + 3\% \text{ Biovidro}$		$ZrO_2(Y_2O_3) + 5\% \text{ Biovidro}$	
	Identificação do C.P.	Nº de Ciclos até Fraturar	Identificação do C.P.	Nº de Ciclos até Fraturar
285	A47	45	B12	192
	A06	122	B48	205
	A13	163	B43	228
	A21	169	B14	230
	A08	197	B30	478
	A07	228	B41	2.225
	A48	309	B15	61.143
	A42	498	B11	1.499.359*
	A10	1.084	B42	2.023.270*
	A14	1.807	B31	2.091.388*
	A09	5.975	B27	2.903.682*
	A41	118.201		
270	A17	139	B10	133
	A38	195	B32	142
	A22	498	B01	153
	A15	511	B13	45.848
	A57	557	B33	2.106.916*
	A18	696	B46	2.113.611*
	A54	2.485	B44	2.180.491*
	A43	17.469	B45	2.186.159*
	A56	71.229	B09	2.228.061*
	A16	184.908	B03	2.287.270*
	A46	2.103.033*	B02	2.352.801*
	A44	2.306.567*		
255	A26	1.400	B17	174
	A27	1.710	B21	223
	A36	2.410	B34	268
	A25	4.700	B47	578
	A24	6.300	B19	781
	A37	9.530	B20	260.917
	A49	95.949	B16	2.628.291*
	A28	580.000	B37	2.711.399*
	A55	2.010.585*	B35	2.878.745*
	A23	2.069.704*	B36	3.612.274*
	A50	2.152.588*	B18	3.758.079*

* Interrompido sem fraturar.

Tabela 4.7 – Resultados de fadiga cíclica de amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (97-3) e (95-5) (Continuação)

Tensão Aplicada (MPa)	$ZrO_2(Y_2O_3) + 3\%$ Biovidro		$ZrO_2(Y_2O_3) + 5\%$ Biovidro	
	Identificação do C.P.	Nº de Ciclos até Fraturar	Identificação do C.P.	Nº de Ciclos até Fraturar
230	A32	340	B40	101
	A34	2.340	B24	115
	A35	2.750	B25	106.590
	A29	3.500	B39	2.146.807*
	A31	13.550	B38	2.188.626*
	A30	135.890	B26	2.514.564*
	A33	166.000	B22	3.383.284*
	A45	810.000	B23	3.727.352*
	A53	2.180.467*		
	A52	2.556.144*		
	A51	3.735.272*		

* Interrompido sem fraturar.

Para análise comparativa, as amostras sinterizadas com 10% em peso de Biovidro, identificados como letra ‘C’ e numerados de 1 a 11, foram submetidas a ensaios de fadiga, nos mesmos moldes que aquelas com 3 e 5%, na tensão 255M Pa. Este valor de tensão foi arbitrado por ser imediatamente superior àquela considerada (neste trabalho) como limite de resistência à fadiga daquelas duas composições. Os resultados estão apresentados na Tabela 4.8, mostrando a distribuição do número de ciclos até a ruptura.

Tabela 4.8 – Resultados de fadiga cíclica de amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro 90-10.

Tensão Aplicada (MPa)	Identificação Do C.P.	Nº de Ciclos até Fraturar
255	C03	350
	C04	1.078
	C05	4.613
	C08	8.650
	C01	35.495
	C07	162.117
	C02	342.269
	C09	861.819
	C11	2.008.685*
	C06	2.111.038*
	C10	2.366.425*

* Interrompido sem fraturar.

Em função dos resultados apresentados na Tabela 4.7, foram obtidas curvas de fadiga (Tensão aplicada X N° de Ciclos), para os compósitos de $ZrO_2(Y_2O_3)$ com 3 e 5% de Biovidro. Essas curvas são apresentadas nas Figuras 4.35 e 4.36.

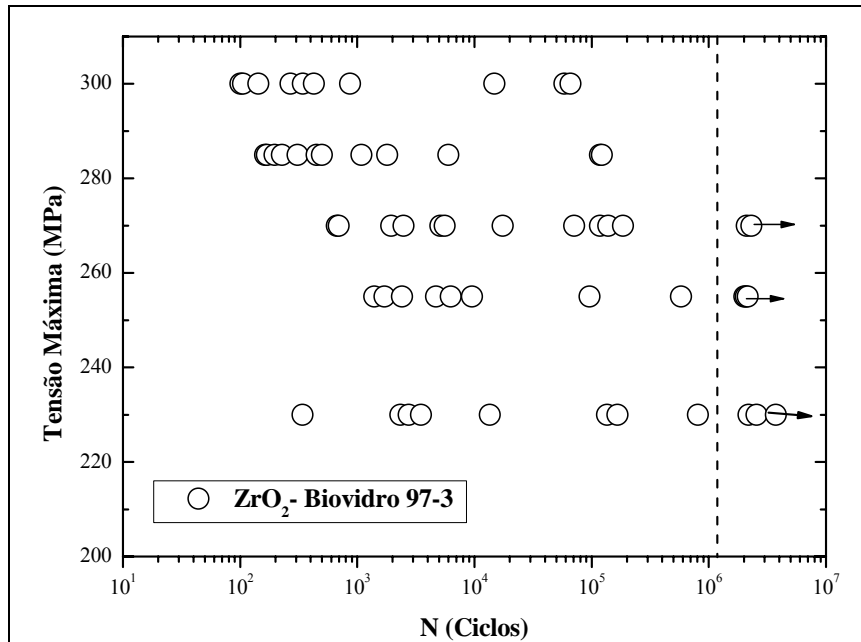


Figura 4.35 - Resultados dos testes de fadiga cíclica em $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro 97-3.

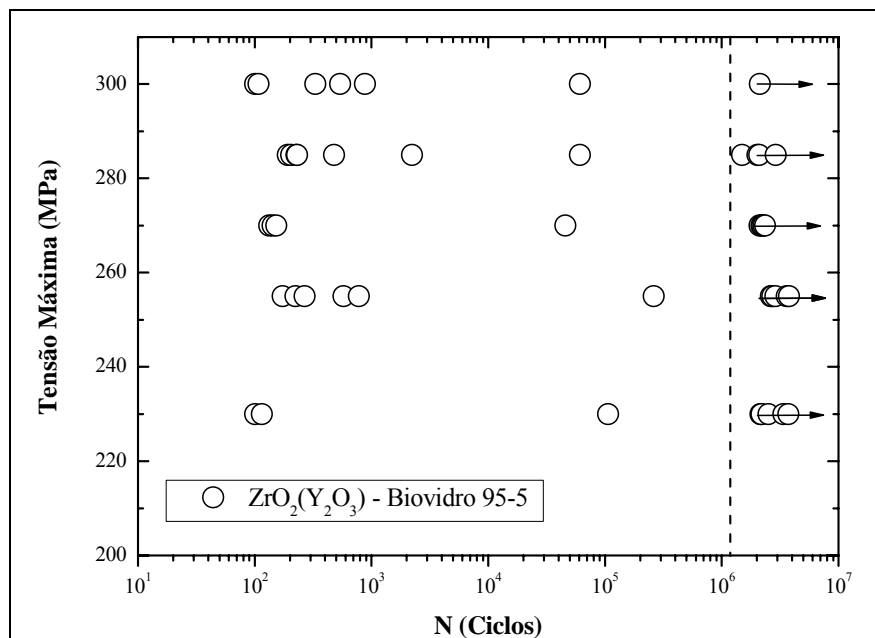


Figura 4.36 - Resultados dos testes de fadiga cíclica da $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro 95-5.

4.5.2 Discussão dos Resultados de Ensaios de Fadiga

Os ensaios totalizaram cerca de 120 amostras, entre flexão simples e fadiga por flexão, nas três composições estudadas. Os resultados das amostras que atingiram o número de ciclos em fadiga acima de 1×10^6 sem fratura, foram interrompidos e o material foi considerado com vida infinita. Conforme observado nas Figuras 4.35 e 4.36, as amostras que não fraturaram são assinaladas com uma seta e também com o símbolo “ * ”, nas Tabelas 4.7 e 4.8. Foram escolhidos cinco níveis de tensão para os ensaios, de forma a identificar possíveis diferenças de comportamento, visando indicar uma tendência de limite de fadiga. Os valores adotados para as tensões aplicadas nos ensaios de fadiga por flexão foram escolhidos a partir do módulo de resistência a flexão a 4 pontos. Pela disposição dos valores observados nas Figuras 4.35 e 4.36, o limite de resistência à fadiga, além de 1×10^6 ciclos, projeta valores em torno de 220 MPa.

Com o aumento da tensão aplicada, acima de 230 MPa, algumas amostras alcançaram N_f (Número de ciclos até o colapso) acima de 1×10^6 e algumas falharam abaixo de 10^3 . Por outro lado, o número de amostras que falharam entre 10^3 ciclos e 1×10^6 ciclos, foi relativamente elevado.

Um detalhe importante diz respeito à grande dispersão de resultados, levando a um desvio padrão acima da média, o que no aspecto matemático, implicaria em um número de ciclos mínimo com valor negativo. Como será observado posteriormente, para análise dos resultados, os valores negativos desse espalhamento de valores (desvio padrão) serão desprezados.

As Figuras 4.37 a 4.41 apresentam um resumo do comportamento da distribuição das quantidades de amostras por número de ciclos (abaixo de 1000 ciclos, entre 10^3 e 1×10^6 ciclos e acima de 1×10^6 ciclos), para as composições: A = 97-03, B = 95-05 e C = 90-10.

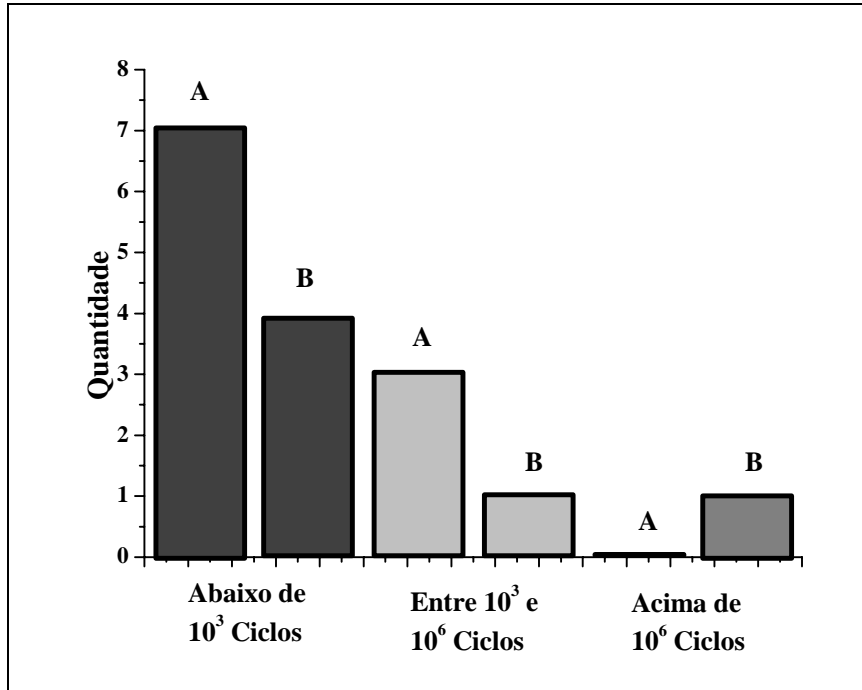


Figura 4.37 - Quantidades de amostras por número de ciclos, sob tensão de 300 MPa. A = 3% Biovidro; B = 5% Biovidro.

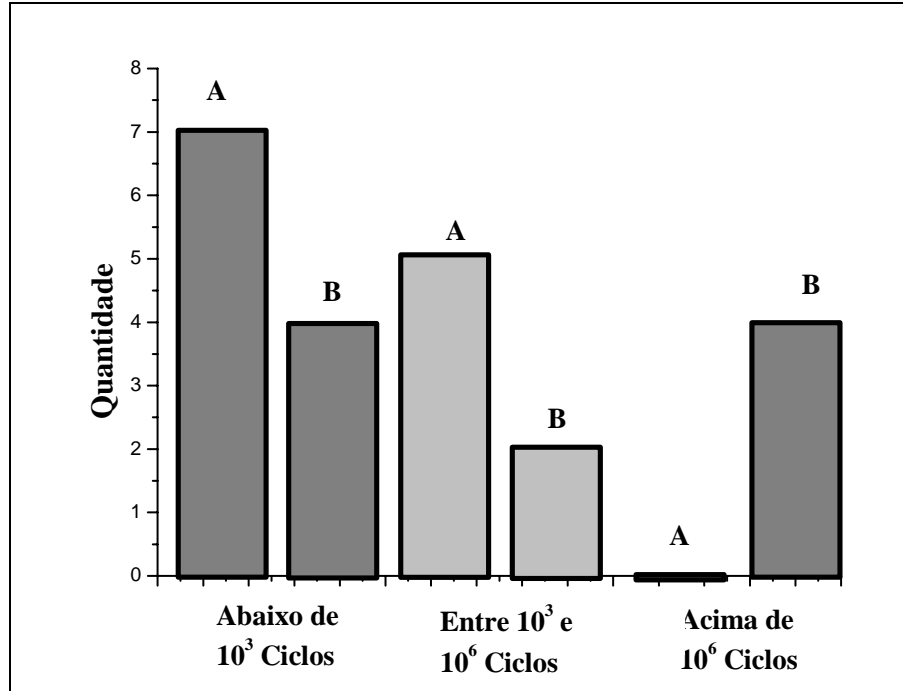


Figura 4.38 - Quantidades de amostras por número de ciclos, sob tensão de 285 MPa. A = 3% Biovidro; B = 5% Biovidro.

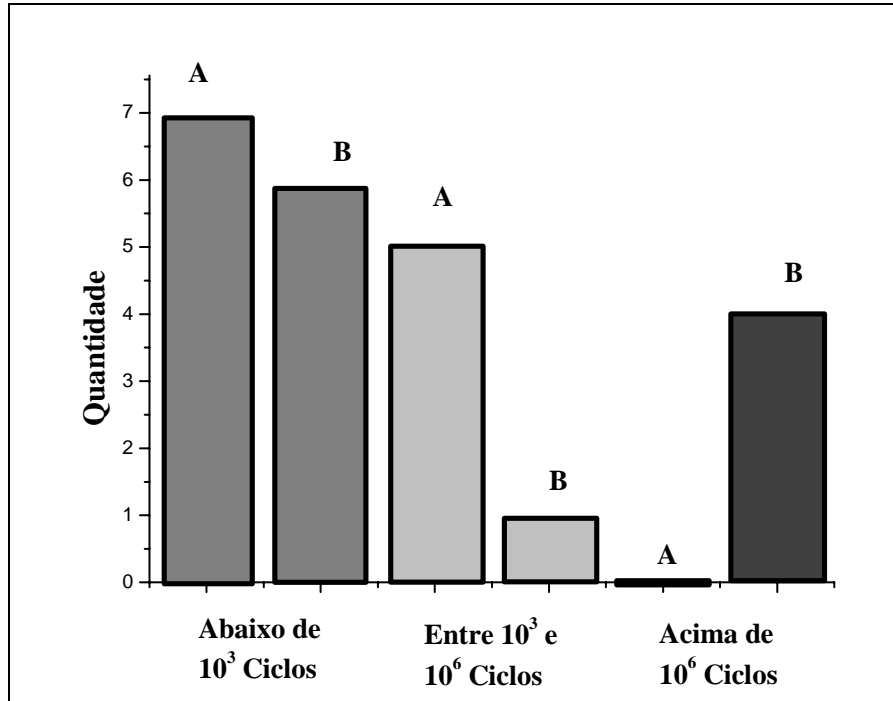


Figura 4.39 - Quantidades de amostras por número de ciclos, sob tensão de 270 MPa. A = 3% Biovidro; B = 5% Biovidro.

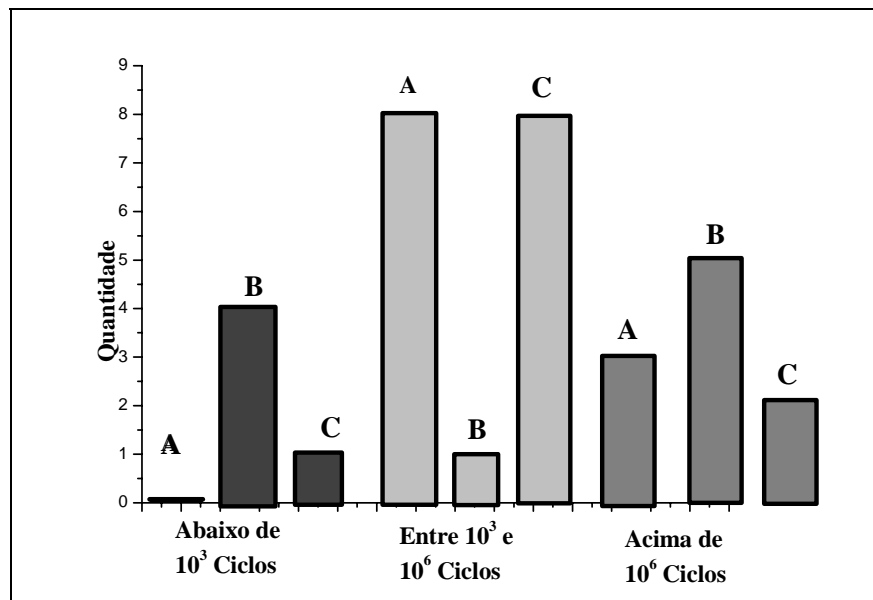


Figura 4.40 - Quantidades de amostras por número de ciclos, sob tensão de 255 MPa. A = 3% Biovidro; B = 5% Biovidro; C = 10% Biovidro.

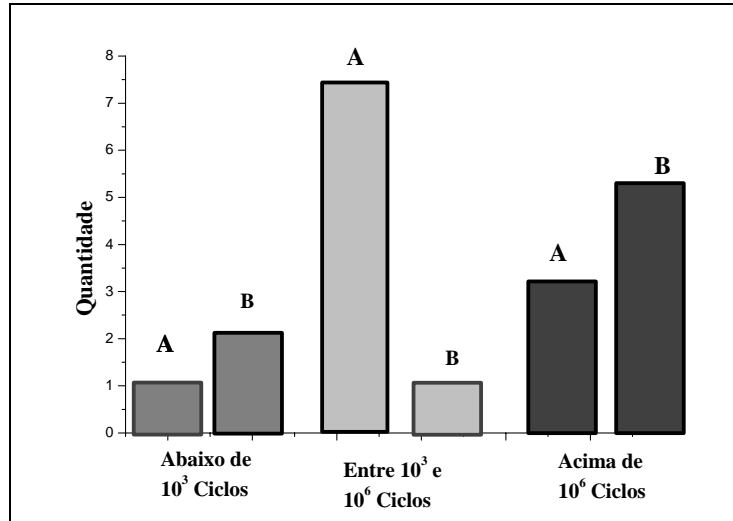


Figura 4.41 - Quantidades de amostras por número de ciclos, sob tensão de 230 MPa. A = 3% Biovidro; B = 5% Biovidro.

Pode-se observar nas Figuras 4.37 e 4.39 que, na tensão máxima que se estudou, a composição 3% Biovidro não apresentou nenhuma amostra com vida infinita, ao passo que, a composição 5% Biovidro apresentou uma única com vida infinita. No entanto, a composição 3% Biovidro teve mais amostras fraturadas abaixo de 1000 ciclos.

A Figura 4.40 mostra resultados comparativos das três composições ensaiadas na tensão 255MPa. Como destaque, observa-se que a quantidade de amostras que tiveram vida infinita predominou para a composição 5% Biovidro.

De forma similar, para a tensão de 230MPa, as amostras com 5% Biovidro tiveram maior vida, em relação àquelas com 3% Biovidro, conforme indica os resultados dos ensaios, na Figura 4.41.

Um resumo do percentual de amostras que sobreviveram (acima de um milhão de ciclos sem fraturar) é mostrado na Figura 4.42.

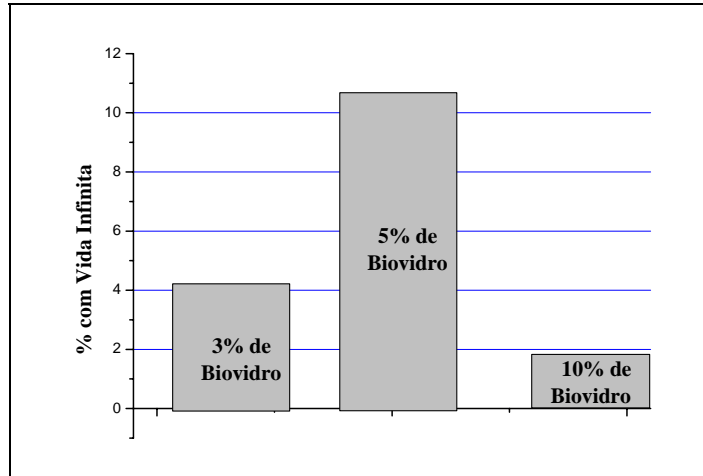


Figura 4.42 - Percentuais de vida infinita, por composição, em relação ao total geral de amostras.

Estes resultados são indicadores de que a composição 5% Biovidro, apesar da grande dispersão de valores, é a mais confiável das três composições estudadas, em termos de fadiga.

As Figuras 4.43 e 4.44 apresentam as curva ‘ $\sigma_{m\acute{a}x} \times N$ ’, com os resultados dos valores médios e desvios padrões dos testes de fadiga cíclica, das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (97-3) e (95-5).

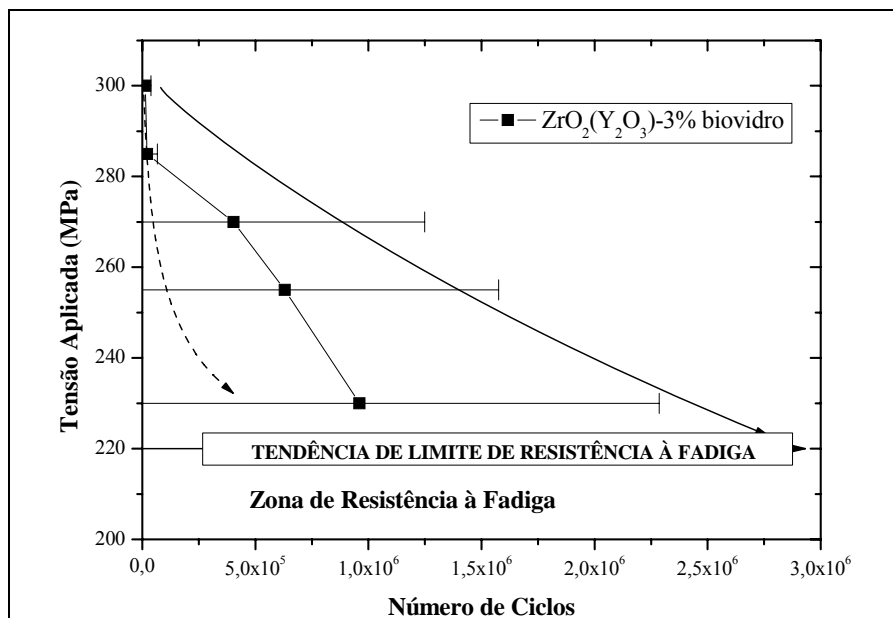


Figura 4.43 - Resultados dos valores médios e desvios padrões dos testes de fadiga cíclica das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -3%Biovidro.

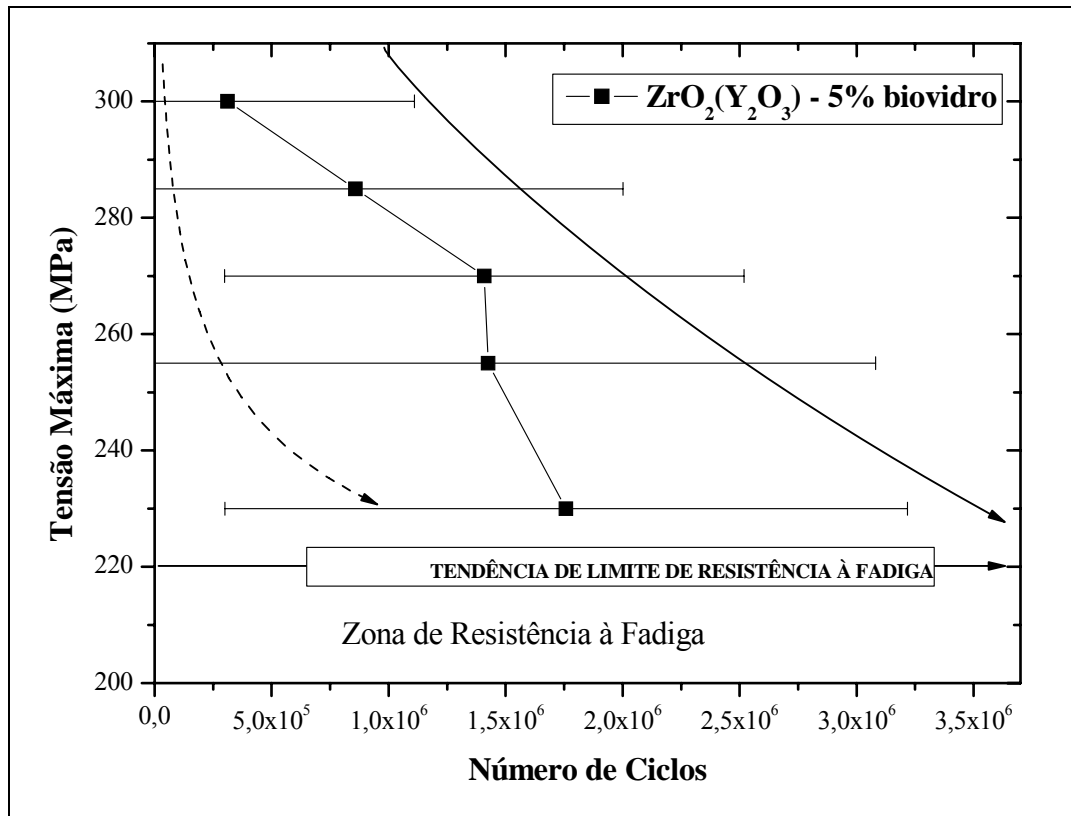


Figura 4.44 - Resultados dos valores médios e desvios padrões dos testes de fadiga cíclica das amostras de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -5%Biovidro: curva $\sigma_{max} \times N$.

É possível observar nas Figuras 4.43 e 4.44 que há uma grande dispersão dos resultados dos testes de fadiga ensaiados em 300, 285, 270, 255 e 230 MPa, o que é bem característico de materiais cerâmicos. Verifica-se que quanto menor a tensão máxima, maior foi o valor médio do número de ciclos e bem maior o desvio padrão. Isto ocorre, pois o número de amostras com vida infinita aumenta e, algumas amostras falham em baixo número de ciclos.

As médias de número de ciclos e os valores positivos dos desvios padrões mostram uma tendência clássica de curvas de fadiga para metais. Desta forma fica bem claro, a observação do limite de resistência à fadiga, limitando valores máximos dos níveis de tensões onde a falha por fadiga é menos provável.

Em uma análise mais cuidadosa observa-se que o comportamento do material 95-5 é ligeiramente melhor que o de composição 97-3, em função de que:

- Sob tensão de 300MPa nenhuma amostra de 97-3 ultrapassou o limite estipulado para vida infinita, com dispersão reduzida para número de ciclos; em outras palavras, é esperado que as amostras 97-3 fraturem abaixo de 1000 ciclos. Isto não ocorrerá, necessariamente, com as amostras 95-5, pois houve uma amostra com vida infinita, o

que elevou o desvio padrão, vindo a ocasionar expectativa de aumento de vida sob fadiga.

- Para os ensaios sob a tensão de 230 MPa foi verificado que a vida média, traduzida pelo número de ciclos até fraturar, foi maior para o material 95-5, tendo ainda maior desvio padrão; isto implica em que a expectativa de vida pode alcançar maiores resultados em relação ao material 97-3.
- Na tensão 255 MPa, em que foram ensaiadas amostras de 90-10, menos de 10% das amostras desta composição (2 em 11) sobreviveram ao limite de vida infinita; já para as amostras 97-3 ocorreram 3 em 11, o que resulta em menos de 30% e, para a composição 95-5 houve 5 amostras com vida infinita, em 10 amostras ensaiadas; o mesmo comportamento, ou seja, maior média e maior desvio padrão para a composição 97-3, quando comparada com a de composição 97-3.

Desta forma, observa-se uma tendência de que o limite de vida sob fadiga fique perto do valor 220 MPa.

4.5.3 Análise de Weibull

Tendo em vista que os resultados de fadiga normalmente apresentam grande dispersão de valores e muito mais pronunciado para materiais cerâmicos, onde o amplo espalhamento é mais crítico, é conveniente avaliá-los com o emprego de ferramentas de análise estatística. Embora a norma ASTM E739 (1997) preconize o emprego da distribuição ‘Log-Normal’, é atualmente aceito que a distribuição de Weibull melhor representa esses dados (WEIBULL, 1961; LIPSON, 1980; BORGES, 1996). A função densidade de probabilidade de Weibull, por ser assimétrica, não admite, por exemplo, probabilidade de falha não nula para uma vida negativa. Além disso, tem-se que certos elementos mais ciclados, em relação ao valor médio, falham com maior probabilidade que elementos menos ciclados em relação a esse mesmo valor, o que é, naturalmente, o esperado. Neste trabalho, será empregada nas análises dos dados de fadiga a função de probabilidade acumulada de Weibull (obtida pela integração da função densidade), dada pela equação 4.8, que define $P(x)$ como a probabilidade de uma amostra falhar por fadiga com vida (em número de ciclos) menor ou igual a ‘ x ’.

$$P(x) = 1 - \exp\left(-\left(\frac{x-x_0}{b}\right)^m\right) \quad \text{para } x > x_0$$

$$e \quad P(x) = 0 \quad \text{para } x \leq x_0 \quad (4.8)$$

onde:

$P(x)$ = probabilidade associada ao valor x ,

x_0 = vida mínima esperada (tempo no qual nenhuma falha ocorrerá),

b = parâmetro de escala da distribuição,

m = parâmetro de inclinação ou módulo de Weibull.

A distorção da curva de probabilidade é controlada pelo módulo de Weibull m , ou seja, quanto maior o valor de m , mais homogênea será a amostra e conseqüentemente, menor a dispersão dos resultados. O valor de b representa o número de ciclos correspondente à probabilidade acumulada de 0,632, ou seja, existe 63,2% de chance de uma peça falhar com vida em fadiga menor ou igual a b . A determinação dos parâmetros da distribuição pode ser feita pelos métodos de 3 ou de 2 parâmetros. O segundo, mais simples, admite fixar-se em zero o valor de x_0 (ou seja, a vida mínima é assumida como ‘zero ciclo’ — a amostra falharia ao ser colocada na máquina de ensaios). Considerou-se este método mais conveniente pelo grande número de testes realizados, o qual forneceu informações prévias sobre os ensaios mostrando que há a possibilidade da amostra falhar com zero ciclo. Assim, fazendo $x_0 = 0$ e aplicando duas vezes o logaritmo natural ao primeiro termo da equação 4.8, obtém-se, após pequenas manipulações, a equação 4.9:

$$\ln \ln\left(\frac{1}{1-P(x)}\right) = m \ln(x) - m \ln(b) \quad (4.9)$$

A equação 4.9 é resolvida em termos de ‘ b ’ e ‘ m ’ pelo ajuste linear dos pontos experimentais e, para isso, é necessário o emprego de um estimador não-viciado para a probabilidade associada a cada ensaio realizado. Este pode ser feito ranqueando-se (dispondo-se em ordem crescente) os resultados e empregando-se a equação 4.10, na qual ‘ k ’ é o número de ordem de cada ponto e ‘ n ’ é o número total de ensaios realizados em cada nível de tensão.

$$P(x) = \left(\frac{k}{(n+1)}\right) \quad (4.10)$$

4.5.3.1 Análise da Composição ‘97-3’

Foram determinados os parâmetros de Weibull para os ensaios conduzidos com os corpos-de-prova de zircônia, com 3%Biovidro (97-3), nas tensões de 300, 285, 270, 255 e 230 MPa. Os resultados são apresentados nas Figuras 4.45 a 4.49.

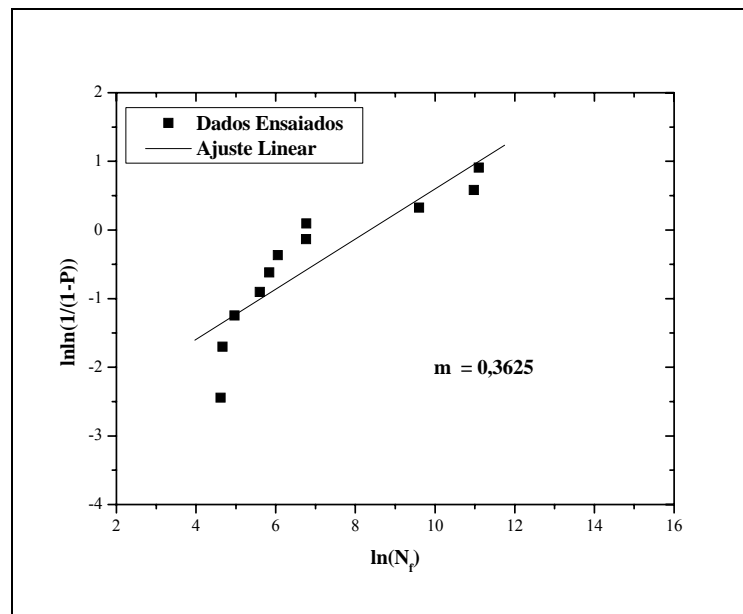


Figura 4.45 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3), ensaiada na tensão máxima de 300 MPa.

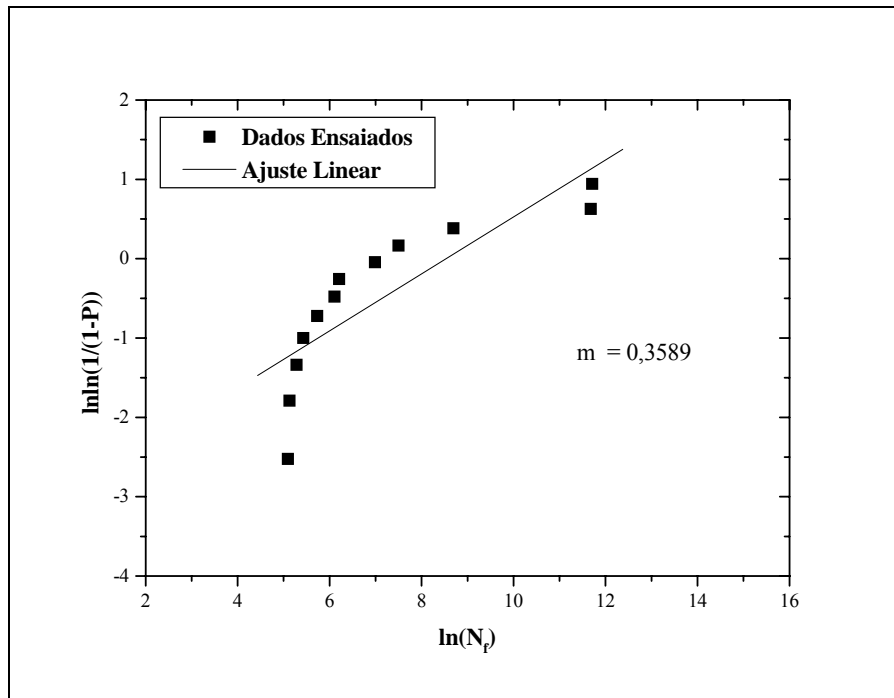


Figura 4.46 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3), ensaiada na tensão máxima de 285 MPa.

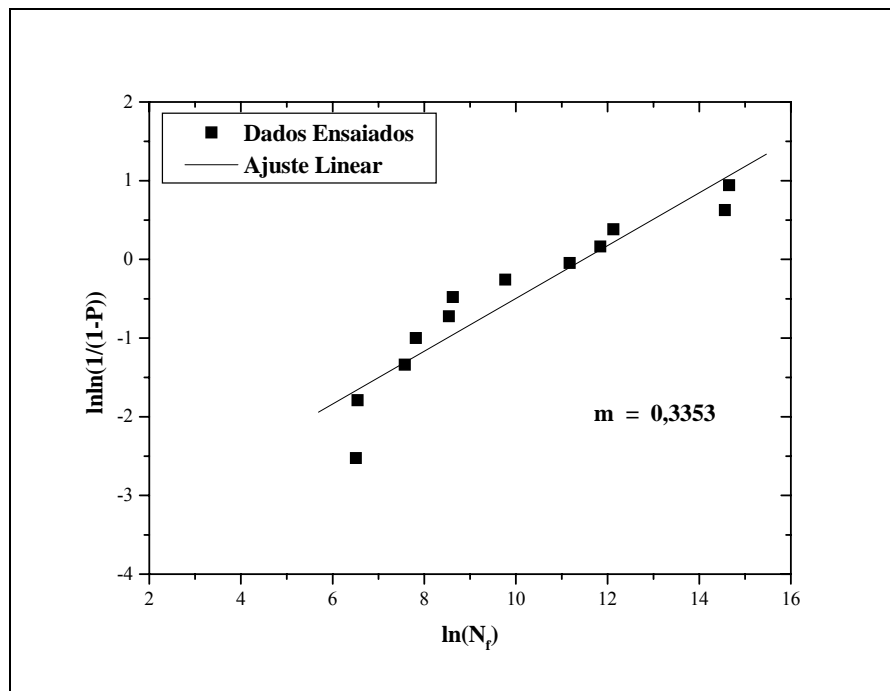


Figura 4.47 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3), ensaiada na tensão máxima de 270 MPa.

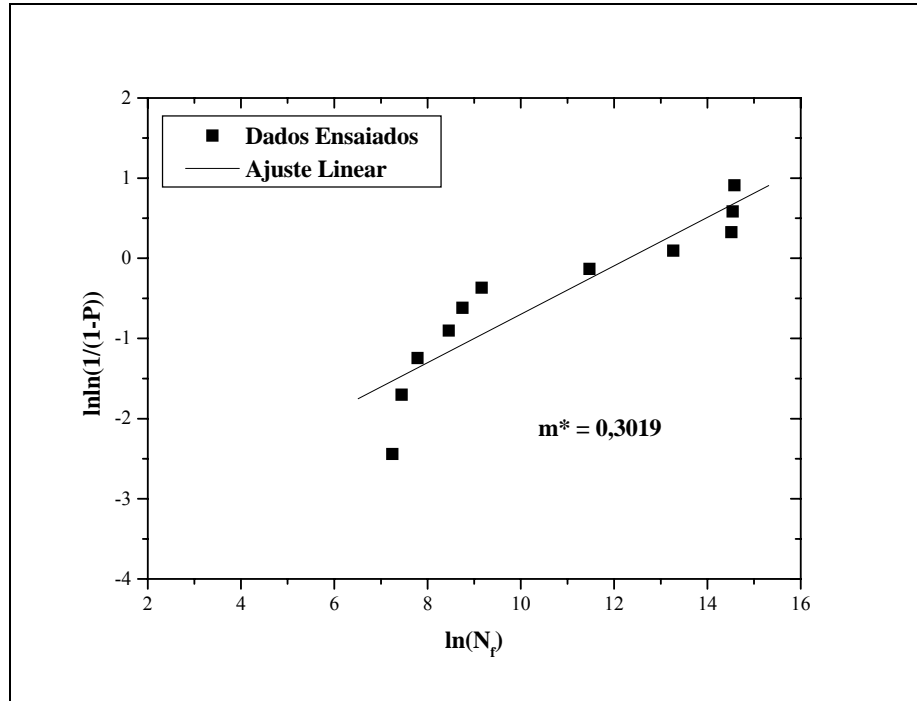


Figura 4.48 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3), ensaiada na tensão máxima de 255 MPa.

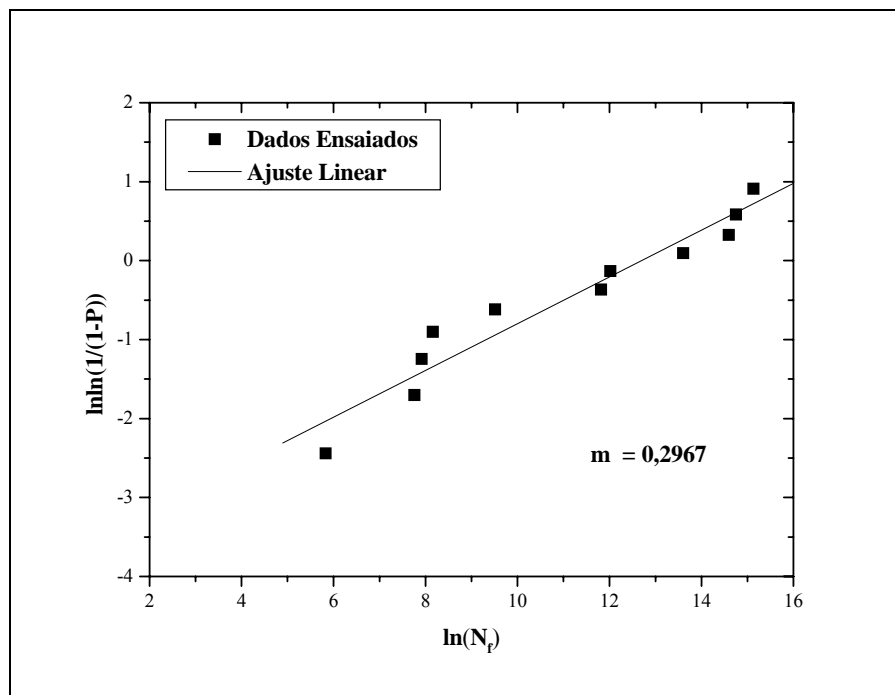


Figura 4.49 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (97-3), ensaiada na tensão máxima de 230 MPa.

Os parâmetros obtidos pelos ajustes lineares, nos gráficos das Figuras 4.45 a 4.49, e que representa os parâmetros ‘m’(módulo de Weibull) e ‘b’(número de ciclos) estão resumidos na Tabela 4.9.

Tabela 4.9 – Parâmetros de Weibull para a fadiga da ZrO₂ - Biovidro (97-3).

Tensão Máxima [MPa]	m	b [ciclos]
300	0,3652	4282
285	0,3589	5081
270	0,3353	96665
255	0,3019	222177
230	0,2960	326837

Com os valores de b e m , pode-se determinar a vida confiável para qualquer probabilidade de falha. Este cálculo é feito de acordo com a equação 4.10, onde $N(r)$ é a vida confiável com probabilidade r , ou seja, existem $r\%$ de chances do material não falhar até um número de ciclos igual a $N(r)$. Os valores de $N(10\%)$ e $N(90\%)$ foram calculados para cada nível de tensão máxima adotado nos ensaios e os resultados são apresentados na Tabela 4.10.

$$N(r) = b(-\ln r)^{1/m} \quad (4.10)$$

Tabela 4.10 – Vida confiável com probabilidade r para a fadiga da ZrO₂-Biovidro (97-3).

Tensão Máxima [MPa]	$N(90\%)$ [ciclos]	$N(10\%)$ [ciclos]
300	9	42.009
285	10	51.889
270	118	1.162.312
255	129	3.517.685
230	163	5.466.607

A partir desses valores, foram traçadas duas curvas que delimitam um intervalo no qual se espera que 80% das falhas venham a ocorrer. As curvas foram traçadas em um gráfico contido na Figura 4.50, no qual foram colocados também os pontos correspondentes aos dos ensaios de zircônia-Biovidro (97-3).

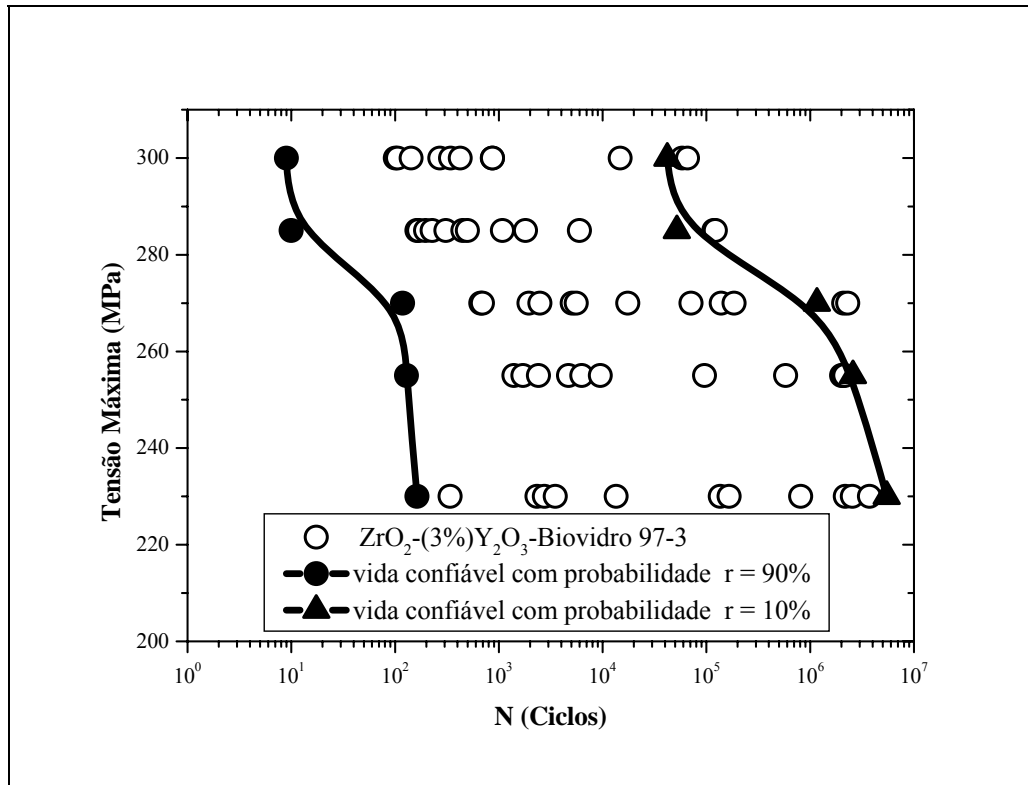


Figura 4.50 - Intervalo de confiança de 80% da distribuição de Weibull da cerâmica ZrO_2 -Biovidro (97-3) com os resultados dos testes de fadiga cíclica.

4.5.3.2 Análise da Composição '95-5'

Os parâmetros de Weibull para os ensaios conduzidos com os corpos-de-prova na condição de zircônia-Biovidro (95-5), nas tensões de 300, 285, 270, 255 e 230 MPa são apresentados nas Figuras 4.51 a 4.55.

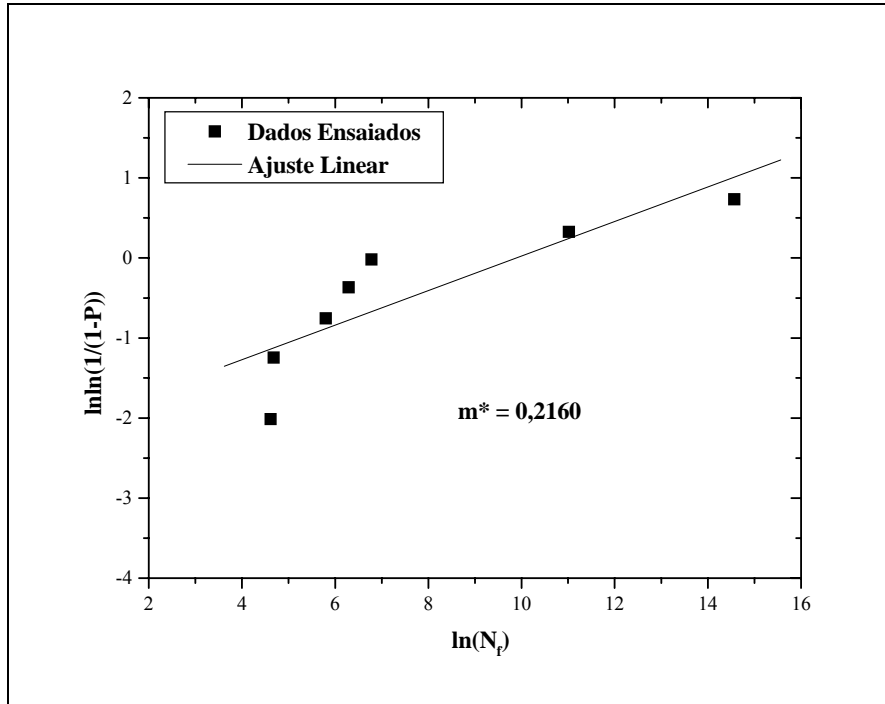


Figura 4.51 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro (95-5), ensaiada na tensão máxima de 300 MPa.

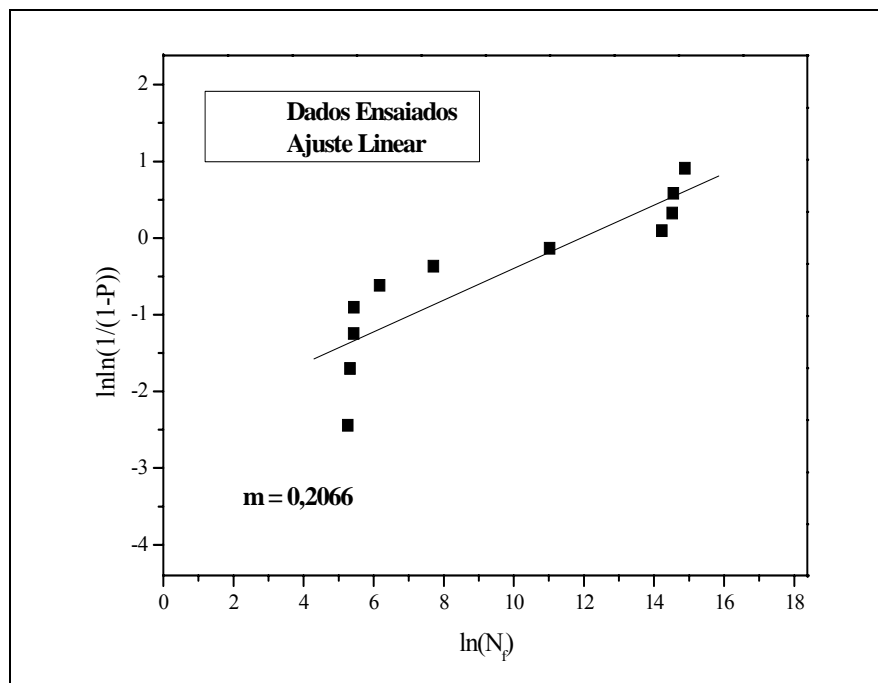


Figura 4.52 - Distribuição de Weibull da ZrO₂-Biovidro (95-5) ensaiada na tensão máxima de 285 MPa.

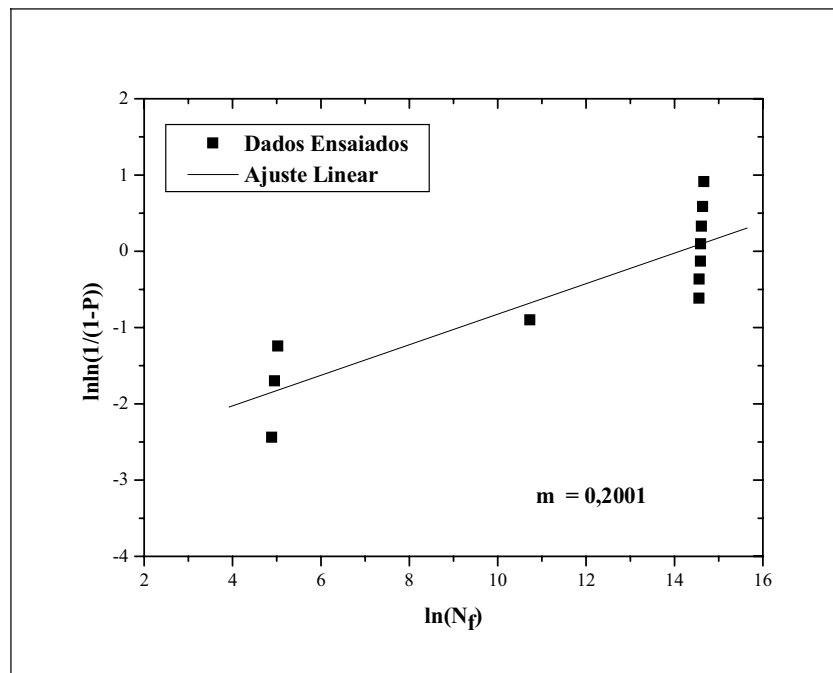


Figura 4.53 - Distribuição de Weibull da $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Biovidro (95-5), ensaiada na tensão máxima de 270MPa.

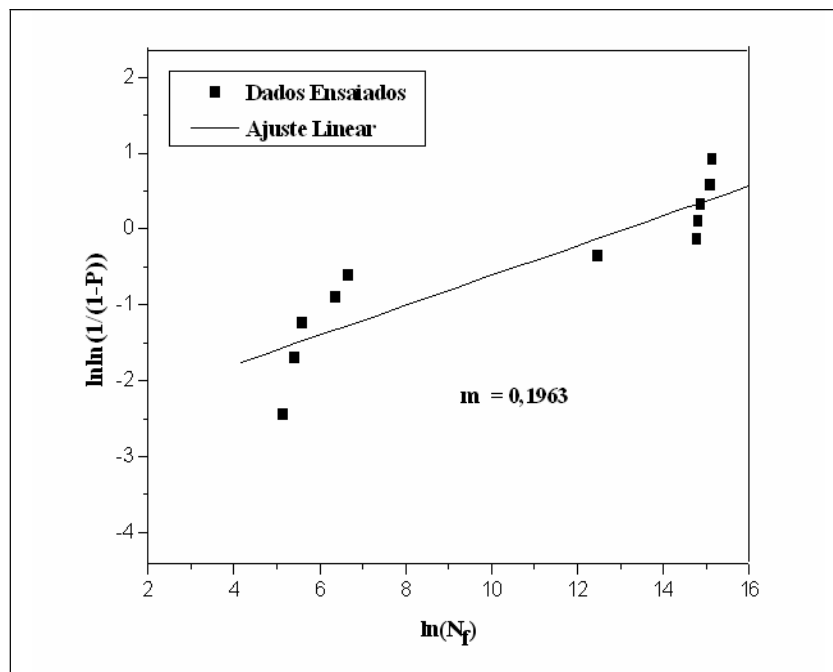


Figura 4.54 - Distribuição de Weibull da $ZrO_2(Y_2O_3)$ - Biovidro (95-5), ensaiada na tensão máxima de 255MPa.

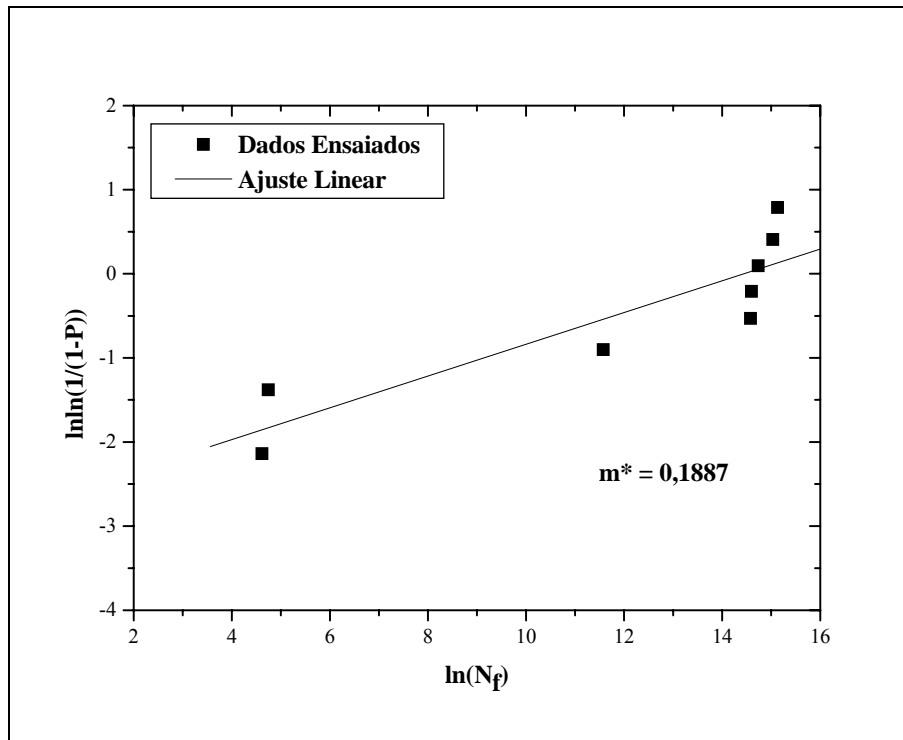


Figura 4.55 - Distribuição de Weibull da ZrO₂(Y₂O₃) - Biovidro (95-5), ensaiada na tensão máxima de 230 MPa.

Os parâmetros obtidos pelos ajustes lineares, nos gráficos das Figuras 4.51 a 4.55, e que representam os parâmetros 'm' (módulo de Weibull) e 'b' (número de ciclos) estão destacados na Tabela 4.1.

Tabela 4.11 – Parâmetros de Weibull para a fadiga da ZrO₂ - Biovidro (95-5).

Tensão Máxima [MPa]	m	b [ciclos]
300	0,2160	19.710
285	0,2066	150.261
270	0,2001	1.354.773
255	0,1963	500.387
230	0,1887	1.873.961

Os valores de $N(10\%)$ e $N(90\%)$ foram calculados para cada nível de tensão máxima adotado nos ensaios e os resultados são apresentados na Tabela 4.12.

Tabela 4.12 – Vida confiável com probabilidade r para a fadiga da ZrO_2 -Biovidro (95-5).

Tensão Máxima [MPa]	$N(90\%)$ [ciclos]	$N(10\%)$ [ciclos]
300	1	936.268
285	3	8.511.450
270	18	87.345.084
255	5	35.045.885
230	12	155.672.599

A partir desses valores, foram traçadas duas curvas que delimitam um intervalo no qual se espera que 80% das falhas venham a ocorrer. As curvas foram traçadas em um gráfico contidos na Figura 4.56, no qual foram colocados também os pontos correspondentes aos dos ensaios da $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (95-5).

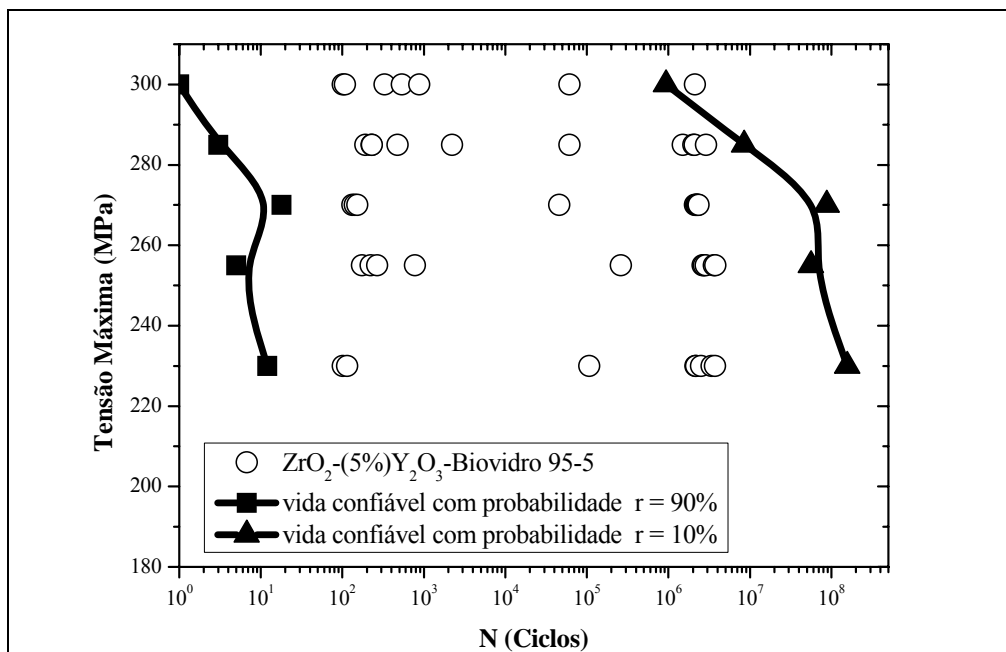


Figura 4.56 - Intervalo de confiança de 80% da distribuição de Weibull da cerâmica $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro 95-5, com os resultados dos testes de fadiga cíclica.

4.5.3.3 Comparação entre as Composições ‘97-3’ e ‘95-5’

A regressão linear é feita pelo método dos mínimos quadrados que não permite a consideração mais precisa dos ensaios interrompidos, ou seja, considera que ali houve uma fratura, e não que é um ensaio de vida infinita. Porém como os números de ensaios em vida infinita não são muitos em relação ao total de peças ensaiadas, admite-se que o erro induzido possa ser desprezado.

A partir dos resultados das análises dos parâmetros de Weibull, para fadiga de $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro, nas composições 3 e 5% de Biovidro, é mostrada na Figura 4.57 uma comparação entre os resultados dos módulos de Weibull em todos os níveis de tensão estudados.

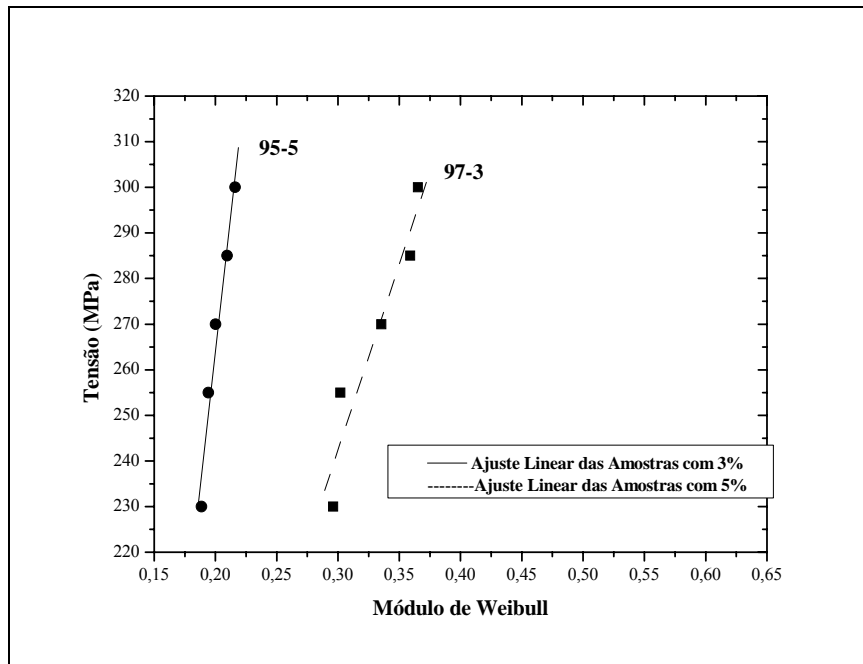


Figura 4.57- Comparação entre os módulos de Weibull, para fadiga, da cerâmica $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro, nas composições 3% e 5% de Biovidro.

É possível observar que a confiabilidade para a composição ‘97-3’ é sempre maior que a correspondente ‘95-5’. As amostras com módulo de Weibull maiores oferecem maior confiabilidade, por terem menor dispersão de valores número de ciclos sob fadiga, representando maior homogeneidade nos lotes ensaiados.

Também foram calculados os parâmetros de Weibull, para os parâmetros de Weibull, encontrados na fadiga de todos os níveis de tensão, aqui estudados. Os resultados estão mostrados na Figura 4.58.

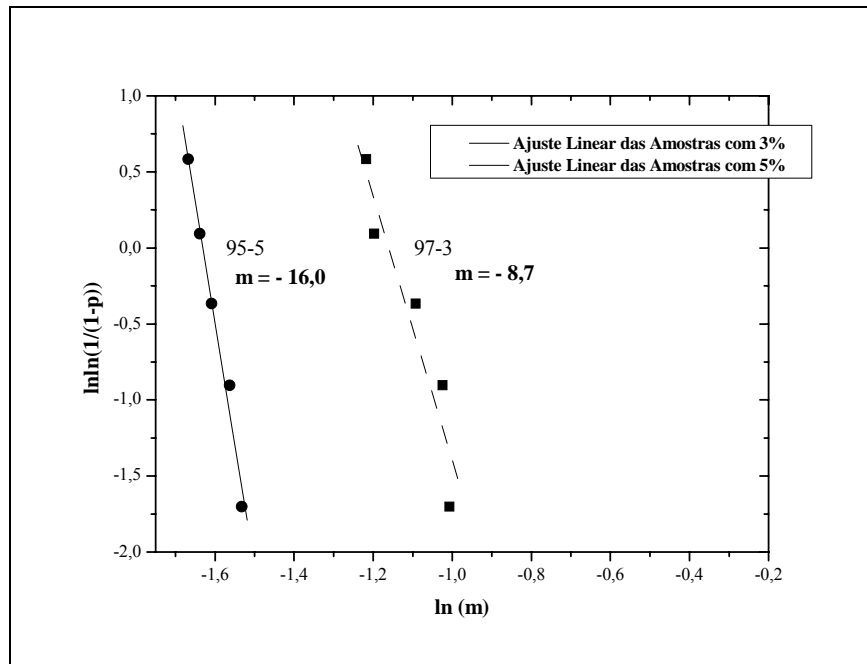


Figura 4.58- Comparação entre os módulos de Weibull, dos módulos de Weibull, para fadiga da cerâmica $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro, nas composições 3 e 5% de Biovidro.

Verifica-se que o módulo de Weibull, dos módulos de Weibull, para a composição em biovidro ‘97-3’ ($m = -8,7$) foi maior que o da composição ‘95-5’. Isto implica em afirmar que estes resultados mostram a mesma confiabilidade das que foram obtidas individualmente para cada tensão. Portanto, os grupos de menor composição em Biovidro apresentam mais homogeneidade, entre as amostras, oferecendo maior confiabilidade. Acrescente-se ainda que a resistência mecânica, sob flexão a 4 pontos, da composição ‘97-3’ tenha sido maior, em relação á composição ‘95-5’ (Tabela 4.6 e Figura 4.31).

Cabe lembrar que a resistência mecânica e a tenacidade à fratura $ZrO_2(Y_2O_3)$, tanto com 3 ou com 5% de Biovidro são dependentes da distribuição homogênea deste aditivo. Também as distribuições do tamanho médio e forma dos grãos irão comprometer as características mecânicas do compósito $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro.

4.5.3.4 Causas Prováveis das Dispersões de Vida em fadiga

Em uma trajetória retilínea, ligando dois pontos intergranulares de dois grãos vizinhos, pode ocorrer: (a) continuidade de $ZrO_2(Y_2O_3)$, sem passar por Biovidro; (b) descontinuidade

de $ZrO_2(Y_2O_3)$, com vazios (poro intergranular) e (c) descontinuidade de $ZrO_2(Y_2O_3)$, com Biovidro entre os grãos. Neste último caso o tamanho da região com Biovidro de espessura reduzida, cumpriria função de preencher porosidade interna e, no caso de ser espessa constituiria um sítio concentrador de tensões e de fragilidade passível de comprometer, catastróficamente, a estrutura durante a fadiga cíclica. Estes motivos contribuem para que a grande dispersão de resultados de vida sob fadiga (desvio padrão elevado). As análises fractográficas indicaram que as amostras que fraturaram com baixo ciclo mostraram tipos de defeitos que poderiam ser originados das características citadas.

4.5.3.5 Busca da Atenuação da Dispersão dos Resultados de Vida sob Fadiga

O desvio padrão dos resultados de vida sob fadiga poderia ser reduzido, e conseqüentemente diminuir a dispersão dos tempos de ciclagem até atingir o colapso, com melhor homogeneização da mistura $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro. A redução do desvio padrão poderia ser obtida com a aplicação de um ou mais dos recursos, que favorecem a homogeneização da mistura, detalhados a seguir.

- Redução do tamanho médio dos grãos e da melhor dispersão nas distribuições de tamanho e forma destes grãos, por aplicação de recursos de moagem e peneiramento mais criteriosos. Isto viria, certamente, diminuir a porosidade.
- Aumentar o tempo de moagem/mistura em meio aquoso, que levaria à uma dispersão mais homogênea dos componentes, reduzindo a presença concentrada de Biovidro em regiões isoladas.
- Aumentar o tempo de patamar de sinterização, que, provavelmente, promoveria maior distribuição do Biovidro entre as partículas de $ZrO_2(Y_2O_3)$.
- Elevar a temperatura de sinterização, que tornaria o Biovidro mais fluido e, conseqüentemente, facilitaria uma homogeneização da concentração dos componentes.
- Adequar a compressão da mistura, com tempos e taxas de compressão (detalhes a serem estudados, sobre interferência no sinterizado); a estrutura mecânica do compactado depende destes dois parâmetros e, certamente, a qualidade do sinterizado está diretamente ligada à qualidade do compactado.

4.5.4 Análise Microestrutural

As figuras que seguem apresentam imagens de microscopia eletrônica de varredura, mostrando superfícies de fratura e, também, de regiões tracionadas durante os ensaios de fadiga em algumas das amostras em diferentes condições de carregamento e vida em fadiga.

4.5.4.1 Análise nas Superfícies Fraturadas em Baixo Ciclo

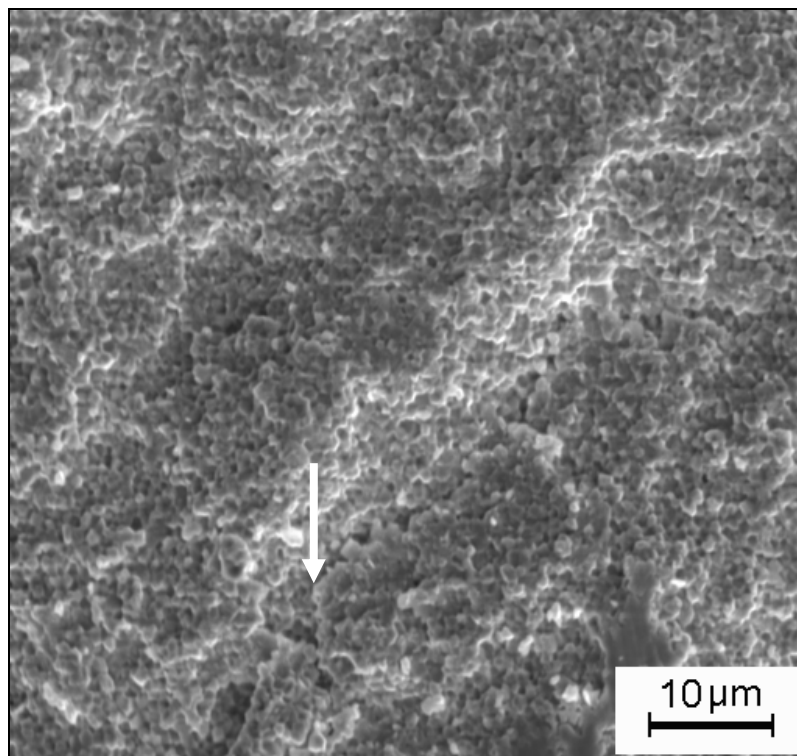


Figura 4.59 - Ampliação de 1.000X de superfície fraturada sob fadiga por flexão, em 498 ciclos, a 270MPa em uma amostra com 3% Biovidro.

Na parte superior horizontal da Figura 4.59 fica a região submetida a cargas trativas, durante o ensaio. Observa-se, na direção diagonal, uma trinca (indicada pela seta) que poderia ser ortogonal à superfície de fratura ou, ainda, uma trinca secundária, resultante de ponteamto. Trata-se, provavelmente, de defeito atribuído a desvio ocorrido durante o processamento do material, podendo ter origem numa ‘ilha’ de concentração do aditivo. Tais fraturas são tipicamente frágeis, características dos materiais cerâmicos estruturais, submetidos a esforços mecânicos, à temperatura ambiente.

A Figura 4.60 destaca uma ocorrência evidente de falha catastrófica do material, por defeito em concentração de aditivo. Concentração localizada de Biovidro, elevada ou reduzida poderia ser responsável pelo início da fratura. Outra causa que veio facilitar a fratura foi a localização da ‘ilha’ ter sido próxima à superfície tracionada, onde as tensão alcançam valores mais elevados durante o ensaio.

As Figuras 4.59 e 4.60 mostram fraturas que não apresentam indicações de serem originadas por fadiga. Nestes casos, as fraturas são típicas de carregamento estático. Nos dois casos ocorreram fraturas em baixo ciclo e, ainda, sob carregamento máximo abaixo do limite de resistência à fratura por flexão (453 MPa para amostra com 3% de Biovidro e 363 MPa para amostra com 5% de Biovidro, dados pela Figura 4.31).

Portanto, uma hipótese provável das causas das fraturas, referidas acima, pode ser imputada a falha durante a etapa de processamento do material.

A concavidade evidente na foto da parte inferior é indicativa de concentração de Biovidro responsável pelo ‘arrancamento’ ocorrido no material, indicado como ‘detalhe’ na foto da parte superior. As aparências acusam concentração de Biovidro. As trincas subcríticas poderiam ser efeitos de dilatação por mudança de fases ‘t-m’.

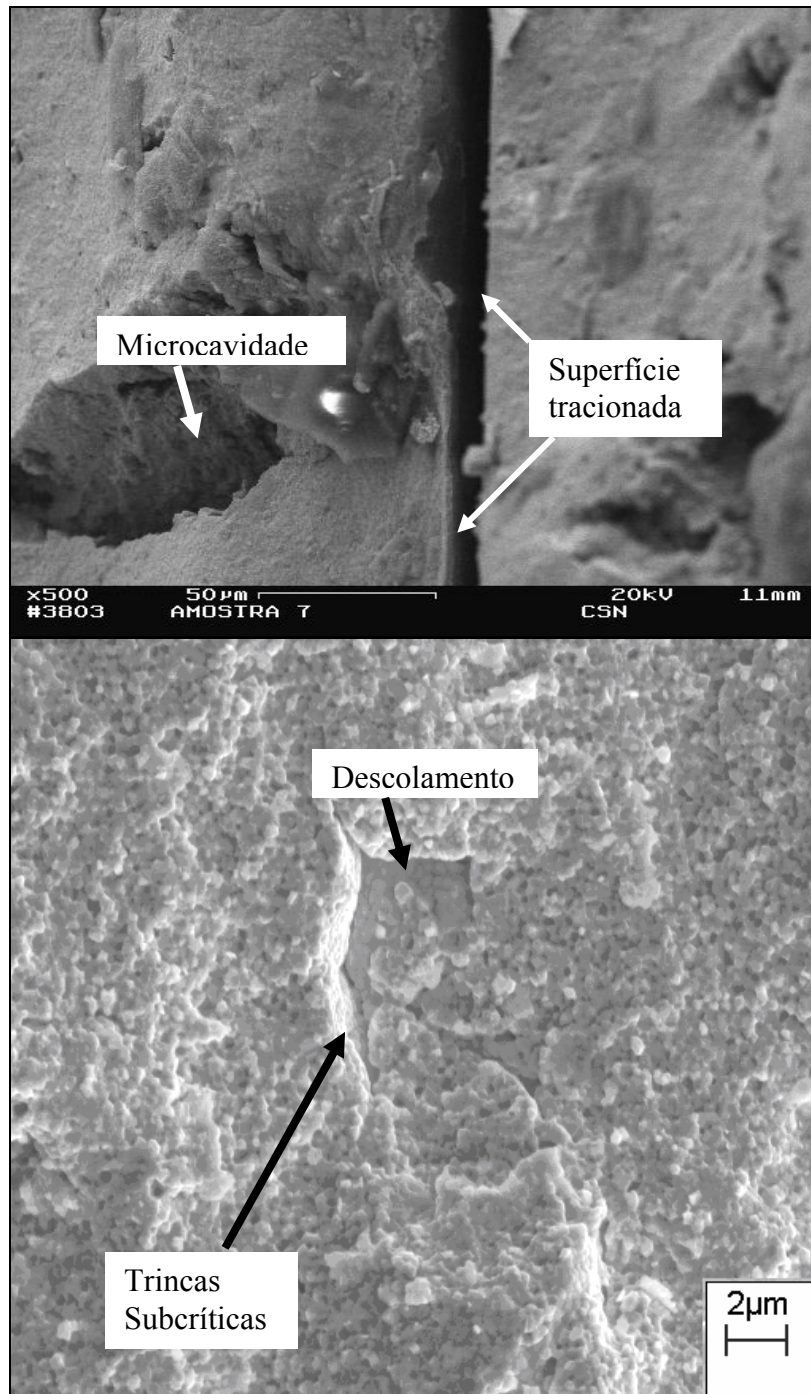


Figura 4.60 - Superfície fraturada sob fadiga por flexão, em 350 ciclos, a 255 MPa em uma amostra com 10% Biovidro. Acima: ampliação de 500X das interfaces da fratura; abaixo: ampliação do detalhe assinalado.

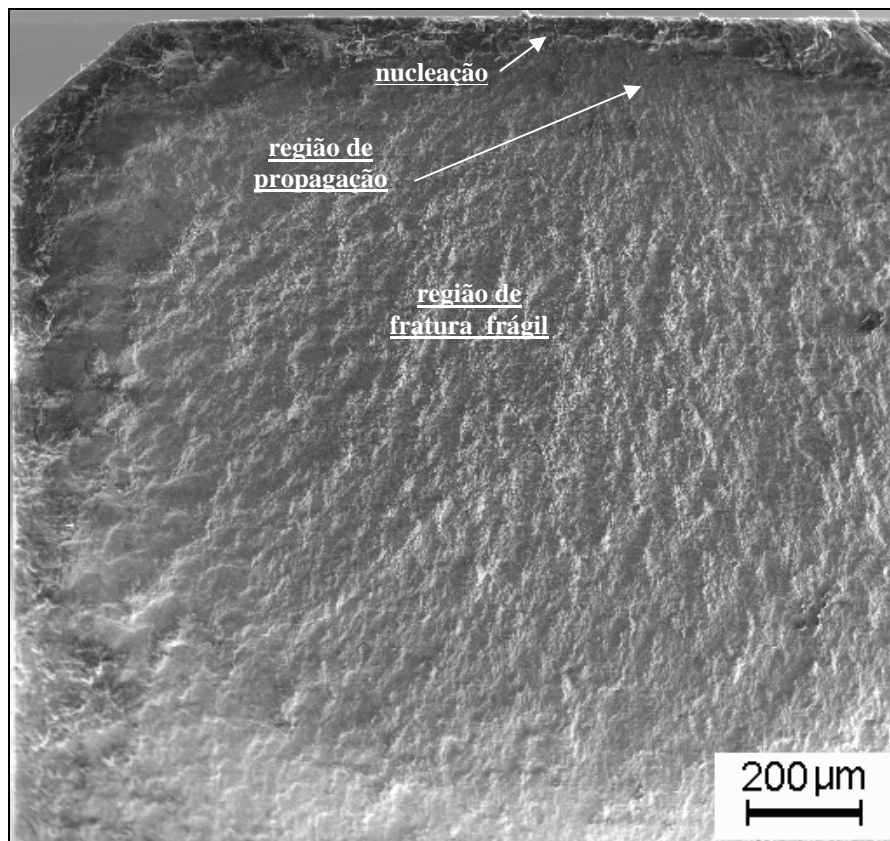


Figura 4.61 - Superfície fraturada de uma amostra com 5% Biovidro, com vida de 880 ciclos, sob fadiga cíclica a 300 MPa.

O corpo de provas fraturado após 880 ciclos, apresenta a topografia típica de fratura por fadiga. Observa-se que a trinca foi nucleada próximo à superfície, possivelmente, pela presença de inclusão ou poro oriundo de processamento. Após a região de propagação, tem-se a região de fratura por sobrecarga.

Pode-se observar as três regiões bem definidas, mediante variação de tonalidades, onde a parte superior da figura é superfície submetida a tração.

A Figura 4.61 apresenta a fractografia de amostra oriunda de um lote de oito, onde 2 tiveram vida abaixo de 1.000 ciclos e outras 5 tiveram vida infinita.

4.5.4.2 Análise nas Superfícies Fraturadas em Médio Ciclo

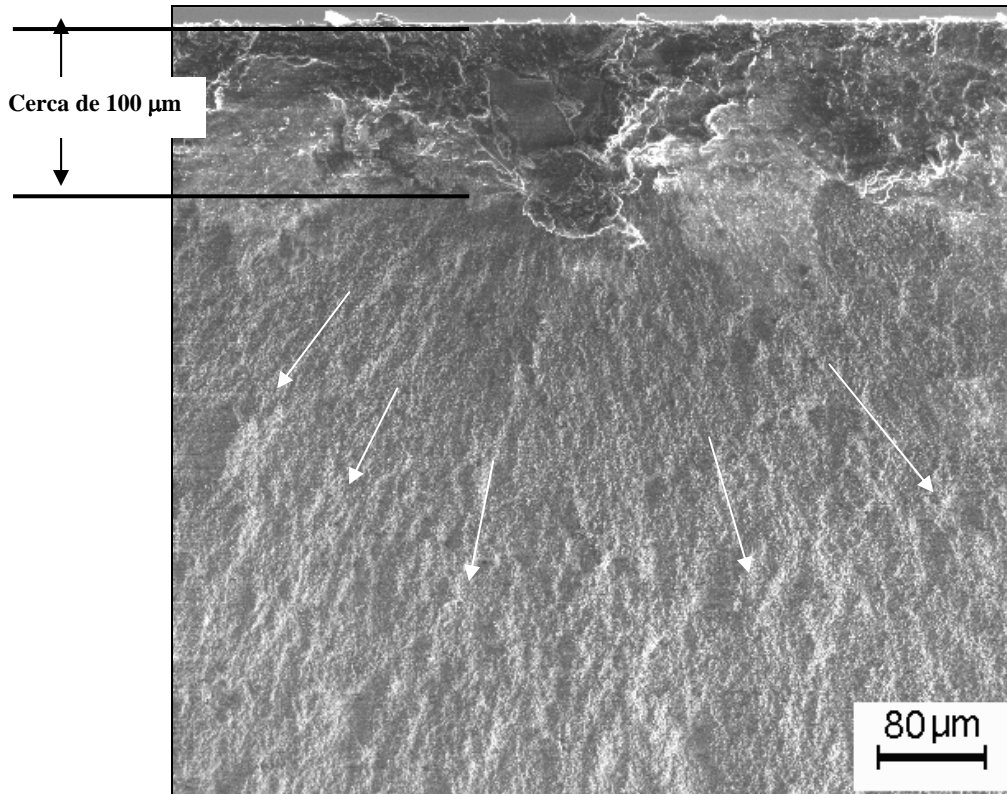


Figura 4.62 - Superfície fraturada em uma amostra com 3% Biovidro, com vida de 5.975 ciclos, sob fadiga cíclica a 270 MPa.

Também está evidente na Figura 4.62, as três regiões (nucleação, propagação e crescimento catastrófico); pode-se observar claramente o trajeto de propagação da trinca, de modo radial, a partir do ponto de nucleação.

O ponto de nucleação, situado cerca de 100 μm abaixo da superfície tracionada, sugere ser originado de impureza ou concentração de uma fase, originado na etapa de preparação da mistura dos pós.

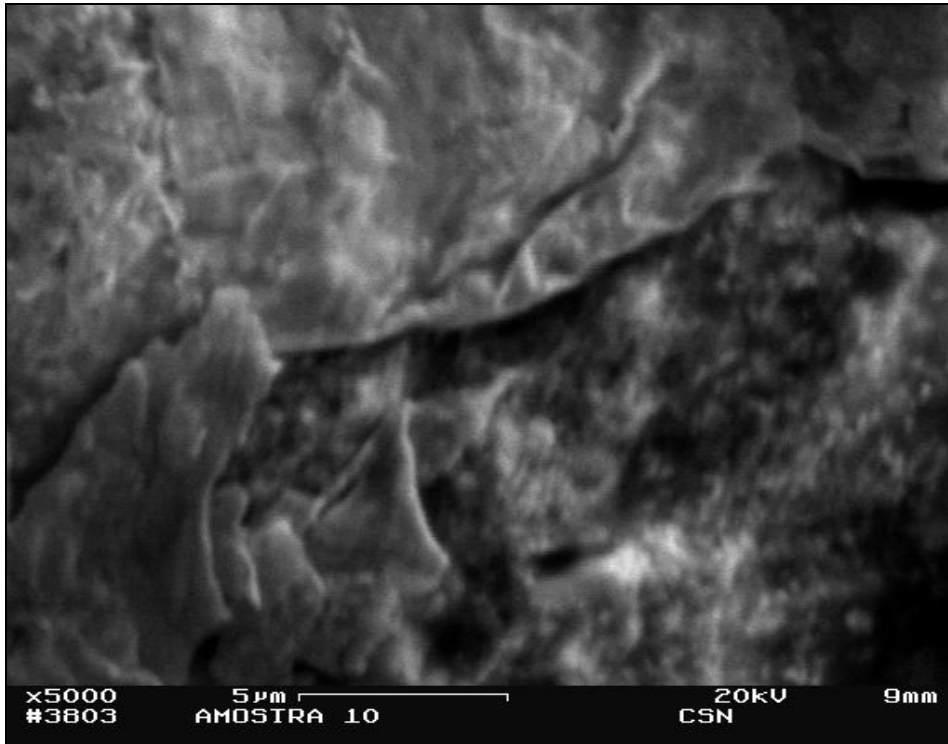


Figura 4.63 - Aumento de 5.000X de uma superfície fraturada em amostra com 5% Biovidro, com vida de 45.848 ciclos, sob fadiga cíclica a 270 MPa.

Em que pese a tensão máxima aplicada ser inferior ao limite de resistência, em cerca de 74%, ocorreram 4 amostras fraturadas, sendo 3 em baixo ciclo, com 7 tendo vida infinita. Esta amostra, indicada na Figura 4.63, apresenta uma trinca na superfície fraturada; uma possível causa desta trinca poderia ter sido ‘ilha’ de Biovidro que cristalizou durante o resfriamento no processo de sinterização e, com isso deixando a região fragilizada.

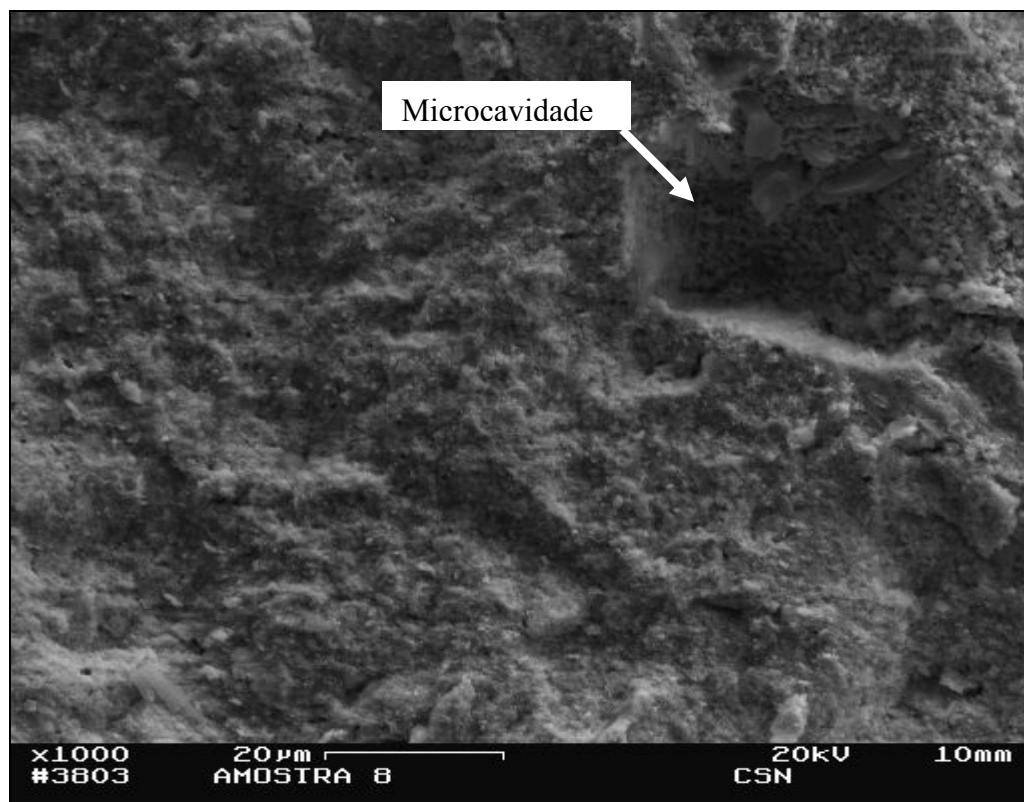


Figura 4.64 - MEV de uma superfície fraturada sob fadiga por flexão a 255 MPa em uma amostra com 10% Biovidro, com vida de 35.495 ciclos.

A Figura 4.64 mostra um detalhe da topografia da região fraturada em uma amostra com 10% de Biovidro. A microcavidade que aparece é uma das várias naquela superfície, sendo que não há evidências de que a fratura tenha sido originada por comportamento de fadiga.

É possível atribuir a mesma relação ‘causa-efeito’, considerada na Figura 4.63.

4.5.4.3 Análise nas Superfícies Fraturadas em Alto Ciclo

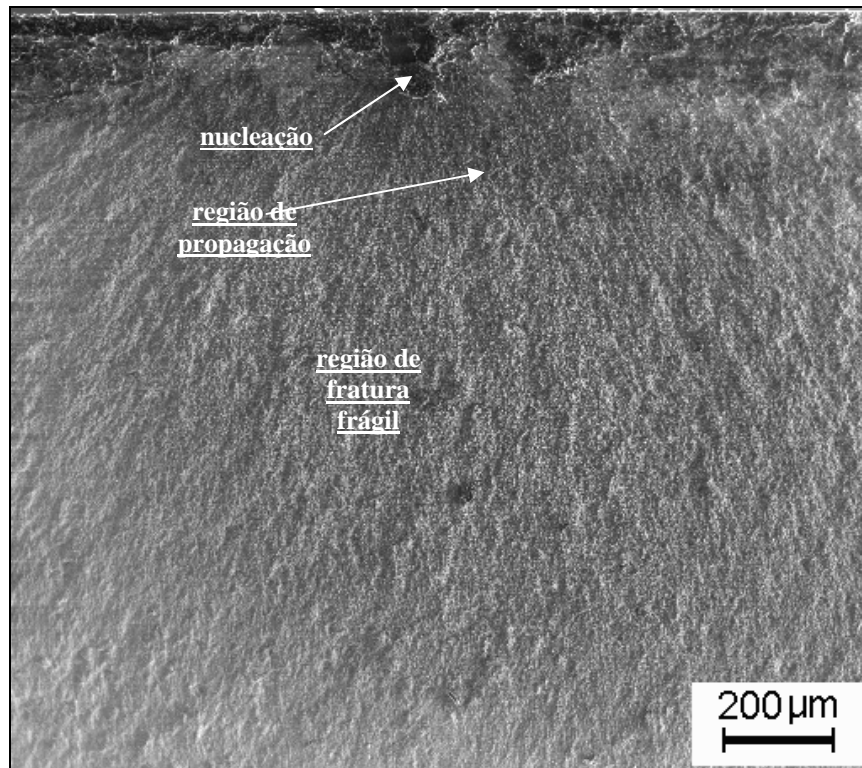


Figura 4.65 - MEV de uma superfície fraturada sob fadiga por flexão a 255 MPa em uma amostra com 3% Biovidro, com vida de 580.000 ciclos.

É possível notar que não há diferença significativa entre as morfologias das superfícies de fratura em corpos-de-prova ensaiados em baixo ciclo e alto ciclo, pois a região de nucleação e propagação é extremamente pequena em relação à região de ruptura catastrófica final, a exemplo da Figura 4.61 (baixo ciclo), que mostra forte semelhança com a de alto ciclo.

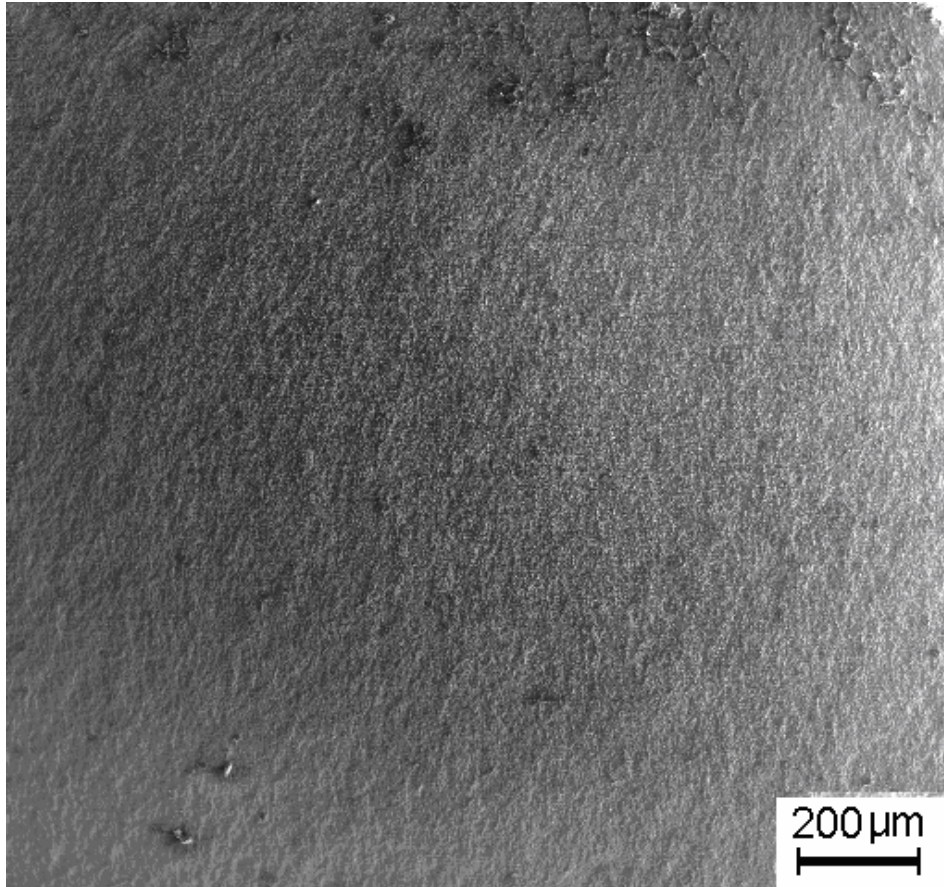


Figura 4.66 - MEV de uma superfície fraturada sob fadiga por flexão a 255 MPa em uma amostra com 5% Biovidro, com vida de 260.917 ciclos.

Na parte superior aparecem marcas sugerindo ‘alto relevo’, que podem ser resultados de expansão causada por transformação martensítica, pois estão localizadas numa região de tensão máxima durante o ensaio de fadiga. É possível que tais regiões sejam consequências de fase líquida não dispersa, durante a etapa de sinterização.

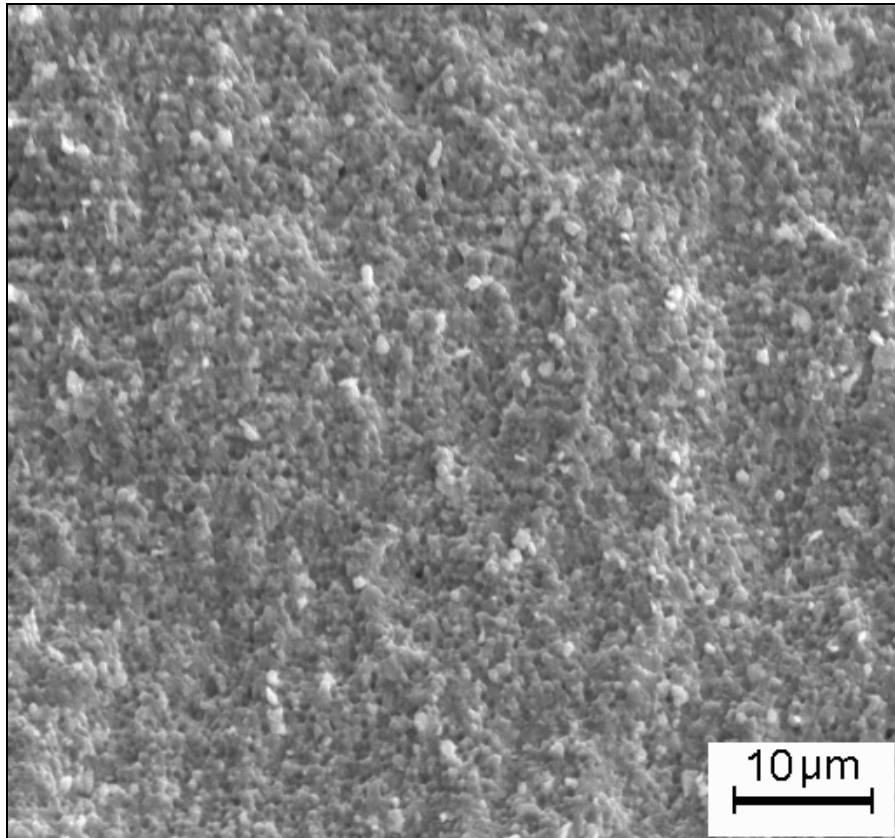


Figura 4.67- MEV de uma superfície fraturada sob fadiga por flexão a 255 MPa em uma amostra com 10% Biovidro, com vida de 861.819 ciclos.

Os pontos claros dispersos na superfície fraturada evidenciam ser ‘ilhas’ de Biovidro, responsáveis pelo elevado espalhamento de resultados de vida sob fadiga. Tais detalhes de concentração da fase líquida se devem à insuficiência de tempo de permanência na temperatura de patamar durante a sinterização, faltando fluidez para a fase líquida se espalhar melhor na matriz $ZrO_3(Y_2O_3)$.

Pode-se dizer, também, que estas ‘ilhas’ poderiam ser evitadas com melhor mistura dos pós, durante a etapa de preparação do material.

4.5.4.4 Análise nas Superfícies em Ensaios após Vida Infinita sob Fadiga

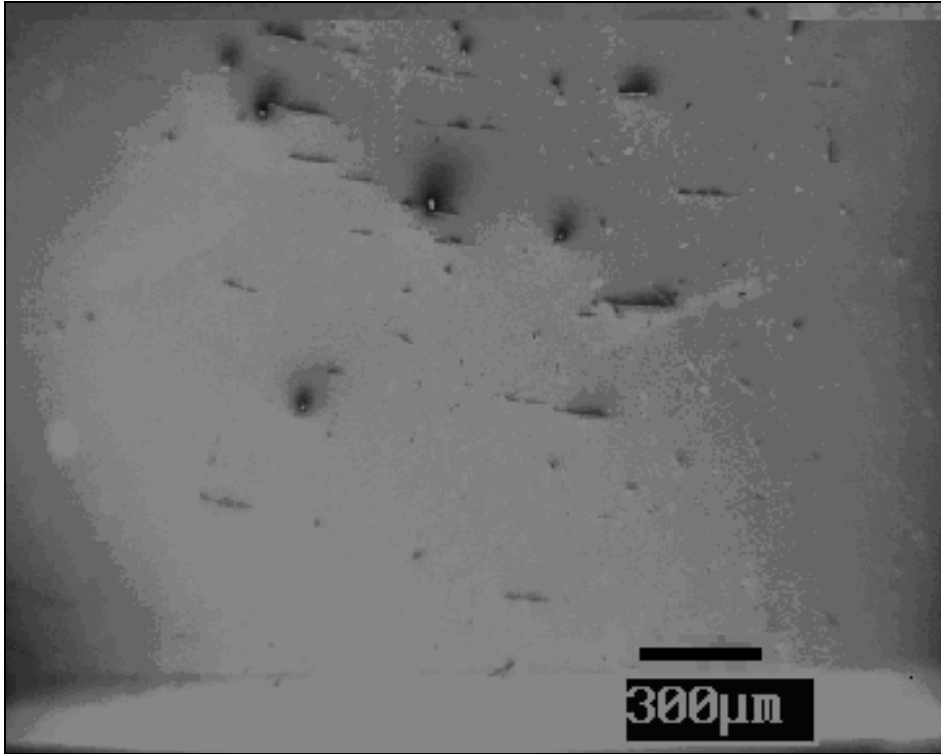


Figura 4.68 - Ampliação de 25 vezes de uma superfície que foi tracionada sob fadiga cíclica por flexão a 270 MPa em uma amostra com 3% Biovidro, com vida infinita.

Na Figura 4.68 destacam-se as marcas do polimento e ausência de trinças. Trata-se de superfície tracionada, após vida infinita num ensaio de fadiga. O valor de tensão máxima aplicada durante o ensaio de fadiga não foi suficiente para nuclear uma trinca superficial. É bem provável que esta amostra não tenha apresentado falha estrutural de processamento.

A região central da Figura 4.68 foi submetida a técnica de análise por difração de raios X. O difratograma é apresentado na Figura 4.69.

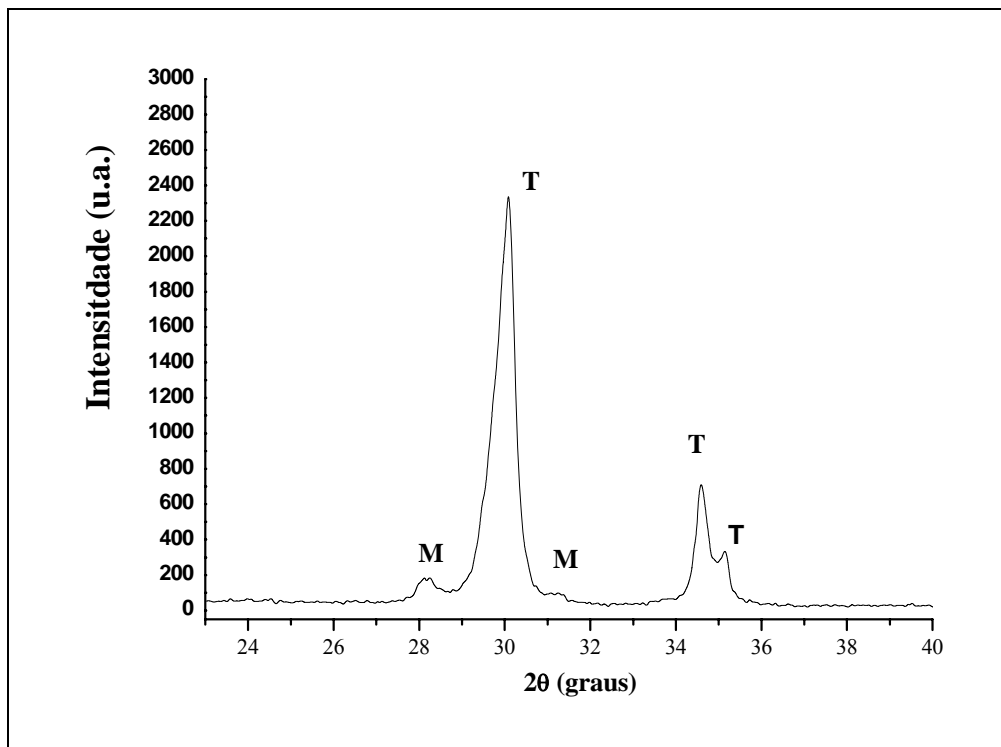


Figura 4.69 - Difratoograma de raios X de $ZrO_2(Y_3O_2)$ -Biovidro (95-5), na superfície tracionada após ensaio de fadiga, sob tensão de 255 MPa, com vida infinita (T – Tetragonal; M – Monoclínica).

Observa-se a presença da fase monoclinica na camada superficial onde ocorreram tensões máximas, durante o ensaio de fadiga cíclica. Comparando com difratogramas, anteriores aos ensaios, verifica-se que manteve a presença da fase ‘m’ após os ensaios.

Esse tipo de transformação de fase sob tensão (STEVENS, 1986) induz resistência ao crescimento e propagação da trinca originada por fadiga.

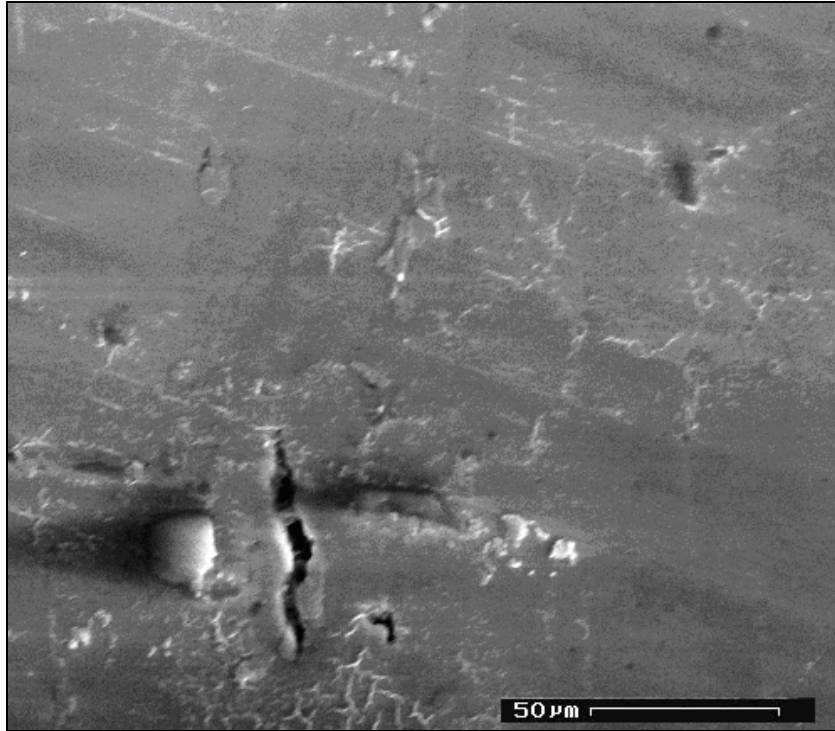


Figura 4.70 - Superfície que foi tracionada em fadiga por flexão, sob fadiga cíclica a 285 MPa em uma amostra com 5% Biovidro, com vida infinita.

A ampliação, destacada na Figura 4.70, mostra uma microtrinca perpendicular à direção de tração, a qual não se propaga, provavelmente, por transformação matensítica (T-M).

Uma breve avaliação visual do tamanho da trinca leva a concluir que esta não foi de amplitude suficiente para atingir o tamanho crítico; como indica a Equação 4.3, o tamanho crítico seria entre 80 e 230 μm , enquanto que o comprimento da trinca foi inferior a 50 μm .



Figura 4.71 - Superfície que foi tracionada em fadiga por flexão, sob fadiga cíclica a 255 MPa em uma amostra com 10% Biovidro, com vida infinita.

Na ampliação de 500 vezes aparece um poro (indicado pelo número '1'), possivelmente resultante de 'arrancamento' durante a etapa de polimento da amostra. Não foi verificada a presença de trinca nesta amostra de vida infinita sob fadiga por flexão cíclica.

4.5.4.4.1 Análise nas Superfícies Fraturadas em Testes Após Vida Infinita sob Fadiga

Para avaliação de possíveis danos induzidos por fadiga nas amostras com vida infinita, foram aplicados ensaios de flexão simples, a 4 pontos, em algumas amostras que tiveram vida infinita nos ensaios de fadiga.

Nas Figuras 4.72 a 4.75 estão informações acerca de superfícies de fratura sob flexão simples, em testes aplicados após as amostras apresentarem vida infinita sob fadiga em 255MPa.

Na Tabela 4.13 estão os resultados dos ensaios de flexão simples, após as amostras terem alcançado vida infinita sob fadiga a 255 MPa. A título de comparação, aparecem os valores de ensaios de amostras sem terem sido submetidas à fadiga.

Tabela 4.13 – Avaliação da Resistência à Flexão antes e após os Ensaios de Fadiga Cíclica.

ENSAIO	COMPOSIÇÃO		
	97-03	95-05	90-10
Resistência à Flexão (MPa)	453,28±74,64	363,31±54,88	303,00±77,40
Resistência após Fadiga (MPa)	467,78	395,37	327,68

São verificadas as mesmas relações entre os valores, antes e após, isto é, a menor composição mostrou maior valor de resistência à flexão, enquanto a de maior composição em Biovidro apresentou a menor resistência. Os três valores de resistência após vida infinita, em que pese resultarem acima das respectivas médias, estão situados nas faixas de valores de resistência, antes da flexão.

Já na comparação com informações disposta na Figura 4.72 conclui-se que, há elevação da quantidade de fase monoclinica na superfície de fratura sob flexão simples.

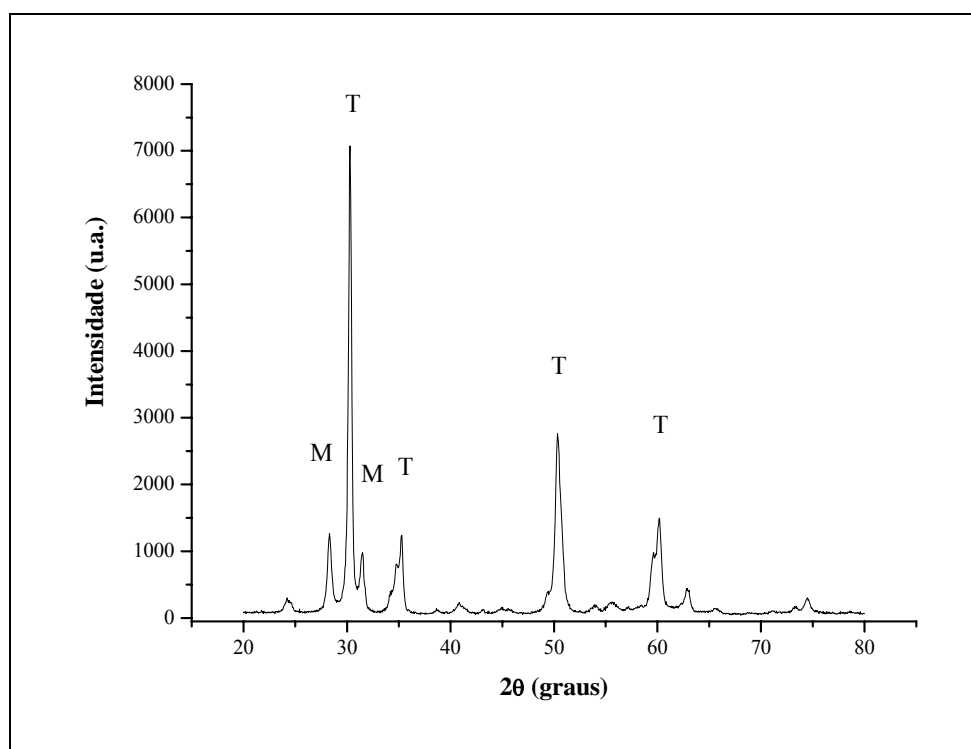


Figura 4.72 - Difratograma de raios X de $ZrO_2(Y_3O_2)$ -Biovidro (97-3), na superfície fraturada por flexão, após vida infinita sob fadiga, na tensão de 255 MPa (T – Tetragonal; M – Monoclínica).

Pode-se observar que, com a aplicação de tensão na amostra, sobre a superfície da zircônia com predominância tetragonal, houve geração de transformação martensítica (tetragonal-monoclínica) na superfície de fratura durante a ruptura do corpo de prova. Considerando que as avaliações por raios X, na superfície polida e na superfície de fratura após vida infinita, foram nas mesmas condições, pode-se concluir que a quantidade de fase monoclínica foi maior na superfície fraturada. Isto é coerente com a afirmativa de que, ao se aplicar tensão na zircônia tetragonal, esta sofre mudança parcial para fase monoclínica.

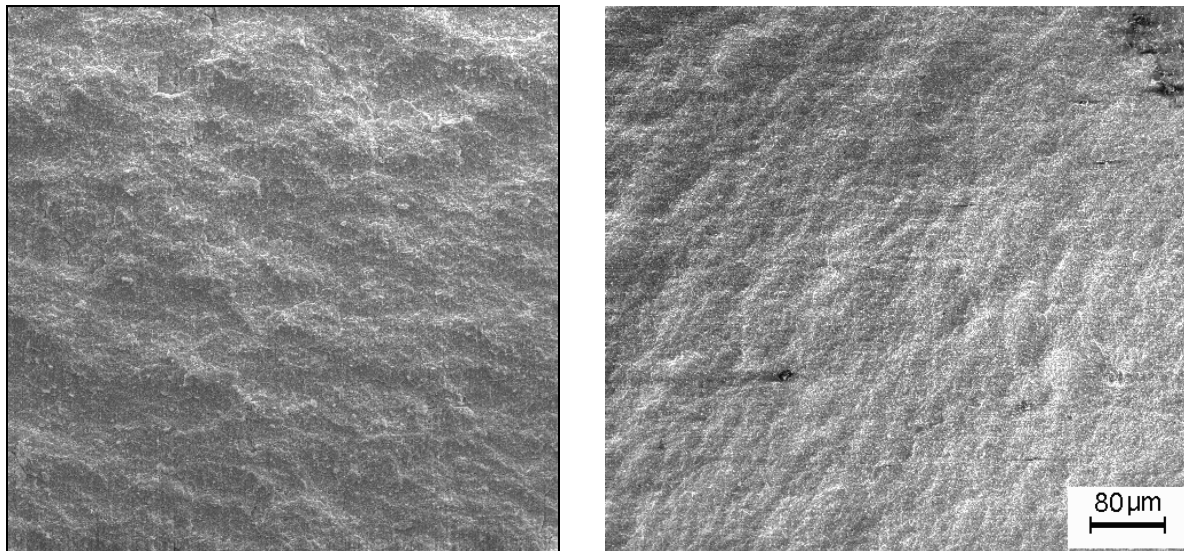


Figura 4.73 - Ampliações de 1000 vezes de superfícies de fratura em corpos de prova, rompidos por flexão simples, após vida infinita sob fadiga cíclica a 255 MPa. Na direita: (Y-TZP)-Biovidro (97-3) e na Esquerda: (Y-TZP)-Biovidro (95-5).

A região superior, mostrada tanto no lado esquerdo quanto do lado direito da Figura 4.73, corresponde à superfície tracionada no ensaio de flexão simples, isto é, onde iniciou a fratura. Nesta região se confundem as regiões de início e de propagação da trinca.

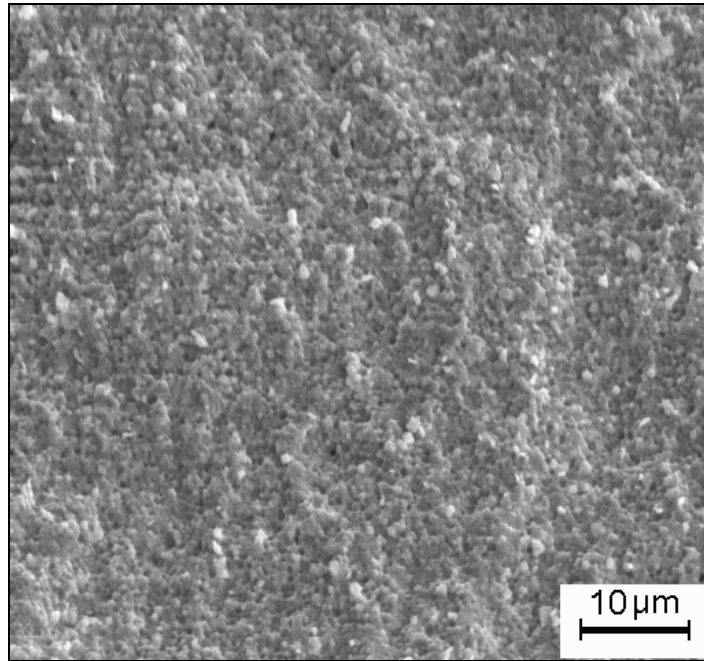


Figura 4.74- Ampliação de 5.000 vezes de uma superfície de fratura em um corpo de prova de (Y-TZP)-Biovidro (90-10), rompido por flexão simples, após vida infinita sob fadiga cíclica a 255 MPa.

Não se observam diferenças significativas nas aparências mostradas na Figuras 4.73. Já na Figura 4.74 fica evidente a distribuição de pontos claros, correspondentes a ‘ilhas’ de Biovidro não totalmente espalhadas na matriz $ZrO_2(Y_3O_2)$.

Um detalhe importante verificado foi a superfície fraturada ter sido praticamente ortogonal ao eixo da amostra, fato este ocorrido nas três composições (3, 5 e 10% de Biovidro).

A fadiga não induziu a formação de danos críticos suficientes para reduzir a resistência sob condições estáticas.

4.5.5 Crescimento Subcrítico da Trinca

Os resultados e as discussões que decorrem do presente estudo são organizados como se segue. Primeiramente os resultados de resistência mecânica estática e de vida sob fadiga são apresentados sob a forma de gráficos de Estatística de Weibull, utilizando apenas 11 amostras das composições com 3 e 5% de Biovidro. Para tanto as análises foram aplicadas apenas nos níveis de tensão de 255, 270 e 285 MPa, em função da disponibilidade de amostras ensaiadas.

Informações fornecidas por estes gráficos são posteriormente utilizadas para calcular os parâmetros de fadiga e de crescimento subcrítico de trinca nas tensões em que foram submetidos os materiais $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (97-3) e $ZrO_2(Y_2O_3)$ -Biovidro (95-5). Em seguida, são mostradas como as curvas de crescimento de trinca subcrítica, as quais exibem a velocidade de trinca, como uma função do fator intensidade de tensão, podem ser determinadas com base nos dados de Weibull. Nesta etapa, a curva obtida para o crescimento subcrítico de trinca, para amostras sob cargas cíclicas é obtida a partir dos gráficos que determina a inclinação ‘ p ’. O comportamento em fadiga nos três níveis de tensões, do material nas duas composições investigadas é discutido e, posteriormente, utilizado para estabelecer os diagramas de vida, conforme proposto por Studart (STUDART et al, 2007).

4.5.5.1 Resultados e discussão da (3Y-TZP)-Biovidro (97-3)

A resistência mecânica estática das amostras em questão foi descrita pela estatística de Weibull, utilizando a seguinte equação:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) = m \ln \sigma_c - m \ln \sigma_{c,0} \quad (4.11)$$

Onde ‘ F ’ é a probabilidade de falha, σ_c , é a resistência mecânica estática, $\sigma_{c,0}$, é a resistência mecânica característica a uma probabilidade de falha de, aproximadamente 63% (valor que anula o 1º membro da Equação 4.11) e ‘ m ’ é modulo de Weibull da resistência. A probabilidade de falha foi calculada assumindo a seguinte relação: $F_i = (i - 0.5)/p$, onde ‘ F_i ’ é a probabilidade de falha da ‘ i -ésima’ amostra (numa sequência crescente de resistência, $\sigma_{c,i}$) e ‘ p ’ é o número total de amostras testadas.

A Figura 4.75 mostra os dados obtidos da resistência (equação 4.12), num gráfico de duplo logarítmico. O parâmetro de Weibull ‘ m ’ é a declividade do ajuste linear dos dados

obtidos nos ensaios, enquanto o parâmetro ‘ $\sigma_{c,0}$ ’ é a abscissa da interceptação do ajuste linear com o eixo ‘ $\ln \ln[1/(1-F)] = 0$ ’, ou seja, a probabilidade escolhida como 63%.

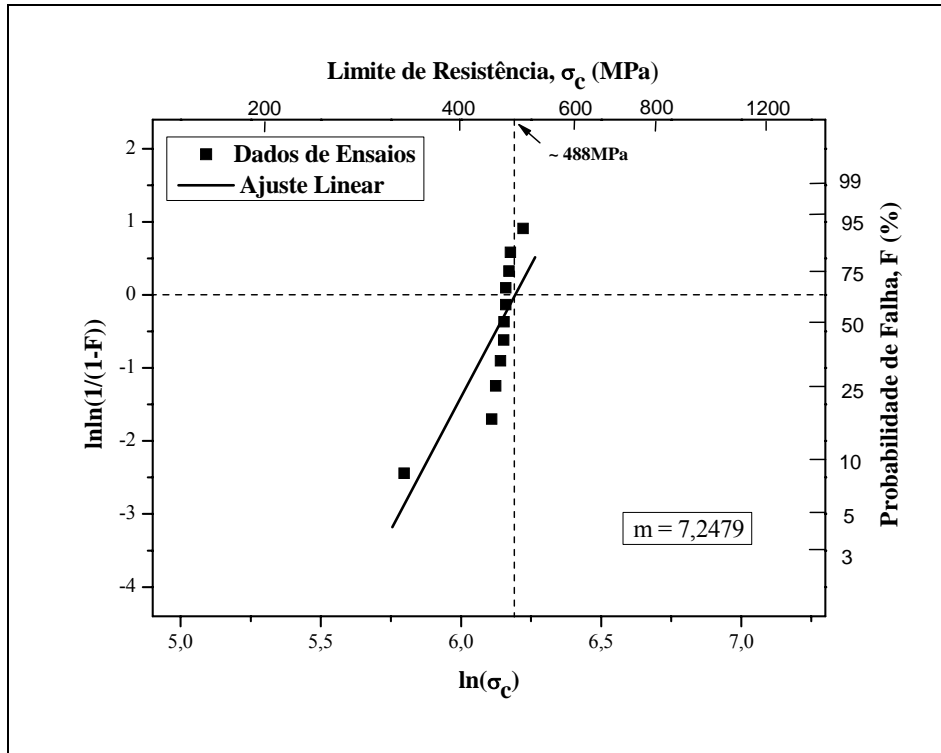


Figura 4.75 - Distribuição de Weibull da resistência mecânica estática do compósito cerâmico 3Y-TZP-Biovidro (97-3) investigado.

As amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3), exibiram elevada resistência mecânica característica $\sigma_{c,0}$ (488MPa). De acordo com a lei de Griffith, a resistência mecânica estática σ_c , de componentes frágeis, é determinada pela relação que envolve o fator de intensidade tensão crítica do material, K_{IC} , e o tamanho de trinca crítica inicial, a_c , como a seguinte:

$$\sigma_c = \frac{K_{IC}}{Y \sqrt{a_c}} \quad (4.12)$$

Onde Y é uma constante geométrica que depende da localização e forma da trinca (equivalente a 1,3 para trincas de abertura elíptica, assumida neste trabalho). Em materiais policristalinos, baixas rugosidades superficiais e granulometria reduzida conduzem, geralmente, a baixos tamanhos de trinca crítica inicial, a_c , e assim alta resistência mecânica, σ_c .

A elevada resistência mecânica estática das amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3), pode ser atribuída ao seu elevado valor de tenacidade ($K_{IC} = 6,3 \text{ MPam}^{1/2}$, Tabela 5.5), à baixa

rugosidade superficial ($R_{\max} < 0,30\mu\text{m}$, como mostram as Figuras 4.27 e 4.28) e à granulação fina (tamanho médio na faixa de 260 a 390 nm, Tabela 4.4).

Os resultados da vida (N_f) obtidos a partir dos testes flexão cíclica também foram descritos com estatísticas de Weibull utilizando a equação abaixo:

$$\ln \ln \left(\frac{1}{1-F} \right) = m^* \ln N_f - m^* \ln N_{f,0} \quad (4.13)$$

Onde ' N_f ' é o número de ciclos até a falha, ' $N_{f,0}$ ' é o número de ciclos característico, arbitrado em 63%, da probabilidade de falha e ' m^* ' é o módulo de Weibull da vida.

As Figuras 4.76 a 4.78 mostram curvas de duplo logarítmico dos dados de vida obtidos para as amostras de composição '97-3', nos três níveis de tensões propostas. Os parâmetros de Weibull ' m^* ' e ' $N_{f,0}$ ' (equação 4.13), foram obtidos a partir da inclinação e da ordenada correspondente a ' $\ln \ln(1/(1-F)) = 0$ ', respectivamente, das curvas obtidas.

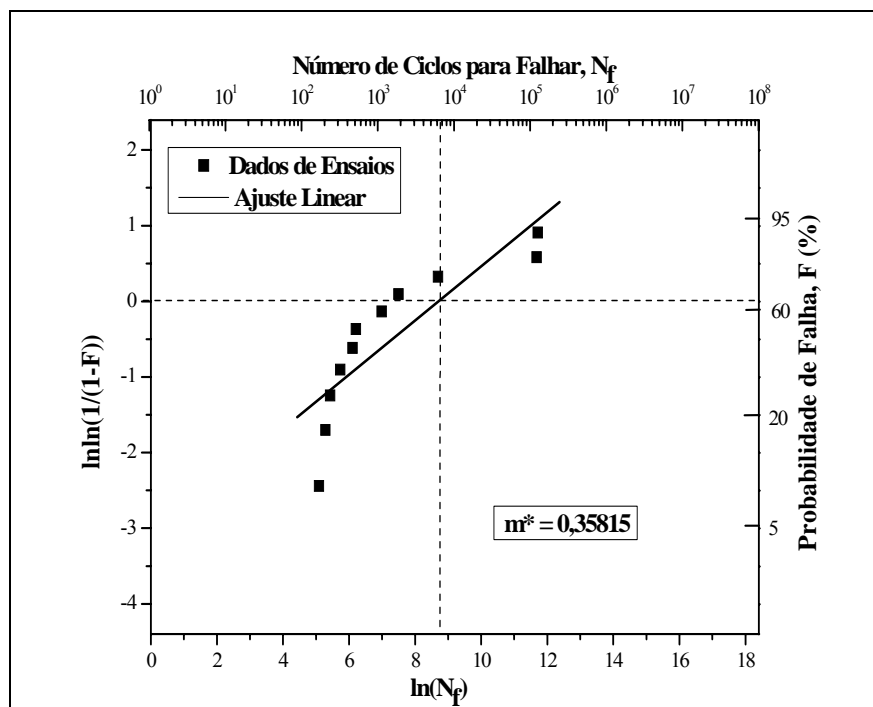


Figura 4.76 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) para o material 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 285 MPa.

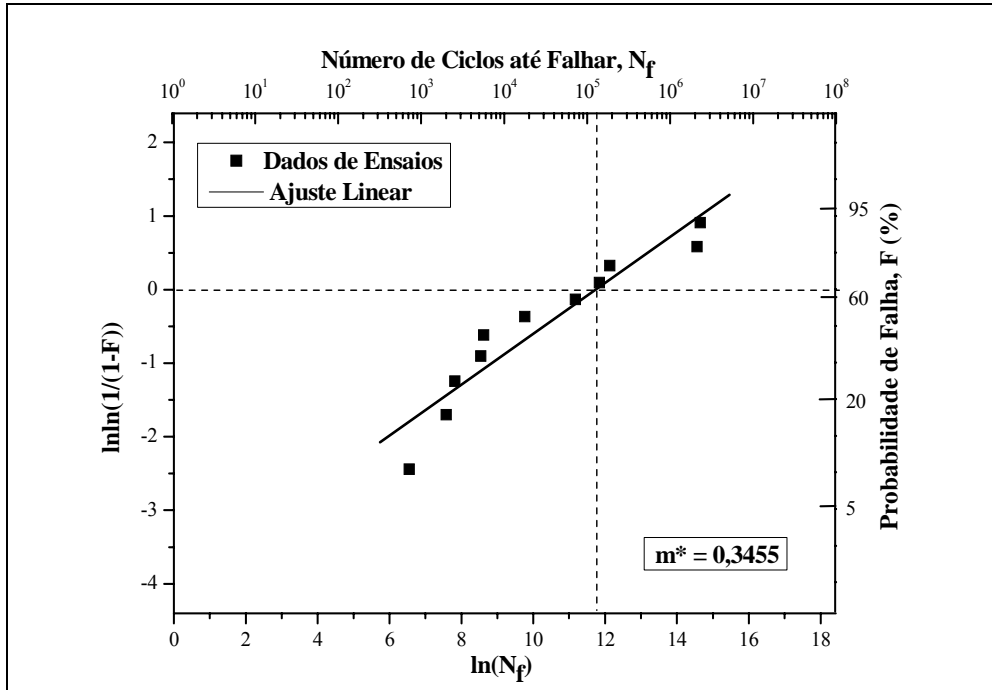


Figura 4.77 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) para o material 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 270 MPa.

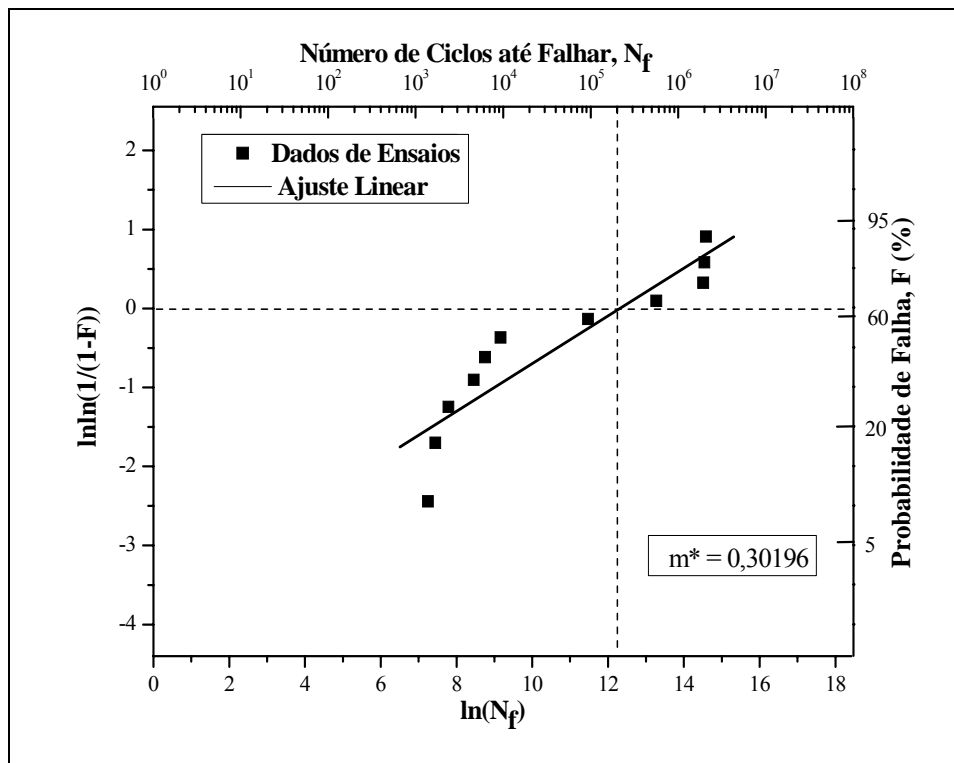


Figura 4.78 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) para o material 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 255 MPa.

A fadiga e o crescimento subcrítico de trinca, em materiais submetidos a cargas cíclicas, são geralmente descrito pela *Lei empírica de Paris*, que correlaciona a velocidade de propagação da trinca ‘ v ’ com o fator intensidade de tensão aplicado, como segue:

$$v = A(\Delta K_I)^n = A(1 - R)^n (K_{I,max})^n = A * (K_{I,max})^n \quad (4.14)$$

Onde ‘ ΔK_I ’ é a amplitude do fator intensidade de tensão aplicada ($K_{I,max} - K_{I,min}$), ‘ $K_{I,max}$ ’ e ‘ $K_{I,min}$ ’ são os fatores intensidade de tensão máximo e mínimo aplicados, ‘ R ’ é a razão de tensão ‘ $K_{I,min}/K_{I,máx}$ ’, e, ‘ n ’ e ‘ A ’ (ou A^*) são os parâmetros de crescimento subcrítico de trincas sob fadiga cíclica. Em caso de carregamento cíclico, a velocidade da trinca ‘ v ’ é dada pela taxa de variação do incremento no tamanho trinca (da) em relação à do número de ciclos aplicados (dN): ‘ da/dN ’. Os valores de ‘ $K_{I,max}$ ’ e ‘ ΔK_I ’ estão diretamente relacionados com a tensão máxima ‘ σ_{max} ’ e a amplitude de tensão ‘ $\Delta\sigma$ ’, respectivamente, através da lei de Griffith (MUNZ; FETT, 1999):

$$K_{I,max} = \sigma_{max} Y \sqrt{a} \quad (4.15)$$

$$\Delta K_I = \Delta\sigma Y \sqrt{a} \quad (4.16)$$

Para os testes cíclicos alternados realizados neste estudo ($R = 0,1$), a amplitude de tensão $\Delta\sigma$ é igual a ‘ $0,9 \cdot \sigma_{max}$ ’.

No caso das cerâmicas policristalinas, tais como 3Y-TZP, a velocidade da trinca sob cargas cíclicas exibe uma forte dependência em relação ao fator intensidade de tensão máxima ‘ $K_{I,max}$ ’ do que sobre a amplitude de tensão ‘ ΔK_I ’ (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; LIU; SHEN, 1991). Outras equações empíricas, que abordam explicitamente esta questão, têm sido assim propostas para descrever o comportamento de fadiga de cerâmica policristalinas (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; LIU; SHEN, 1991). Uma vez que estas equações ainda não foram generalizadas para outros materiais policristalinos, descreve-se o comportamento em fadiga de cerâmicas dentárias avaliados aqui, em termos da simples relação “ $v = A^* (K_{I,max})^n$ ”.

A distribuição de Weibull da resistência mecânica e da vida, mostradas nas Figuras 5.75 a 5.78 foram utilizadas para calcular diretamente os parâmetros crescimento de trinca subcrítica ‘ A^* ’ e ‘ n ’, das composições estudadas. Estes parâmetros foram calculados a partir

dos dados de ‘ $\sigma_{c,0} = 488\text{MPa}$ ’ e ‘ $m = 7,25$ ’, e dos valores de ‘ $N_{f,0}$ ’ e ‘ m^* ’ mostrados na Tabela 4.14 usando as equações 5.16 e 5.17 (MUNZ; FETT, 1999; STUDART et al, 2006):

Tabela 4.14 – Valores dos parâmetros do número de ciclos característicos e do módulo de Weibull da vida, para $\text{ZrO}_2(\text{Y}_3\text{O}_2)$ -biovidro (97-3).

Tensão (MPa)	$N_{c,0}$ (Ciclos)	m^*
285	6.073	0,3582
270	133.168	0,3455
255	223.988	0,3020

$$n = \frac{m}{m^*} + 2 \quad (4.17)$$

e

$$A^* = \frac{2K_{IC}^{2-n} \sigma_{c,0}^{n-2}}{N_{f,0} Y^2 (n-2) (\sigma_{\max})^n} \quad (4.18)$$

Os cálculos foram realizados utilizando os valores de K_{IC} anteriormente relatado de $6,3\text{MPam}^{1/2}$ para o material 3Y-TZP-Biovidro (97-3).

Além dos parâmetros de fadiga calculados acima, também se podem obter curvas de crescimento de trinca subcríticas exibindo a velocidade da trinca como uma função de $K_{I,\max}$ das distribuições de Weibull da resistência e da vida, mostrados nas Figuras 4.40 a 4.41. O método estatístico descrito por Munz et al. (MUNZ; FETT, 1999; FETT; MUNZ, 1985; FETT et al, 1991) pode ser utilizado para esse propósito, se o grupo de amostras submetidos aos testes de resistência é assumido como, estatisticamente, conter a mesma distribuição do tamanho de defeitos como o que das amostras submetidos à experimentos de vida em fadiga. Sob este pressuposto, o método exige que inicialmente um diagrama auxiliar seja plotado, com base numa sequência crescente do aumento dos dados da resistência mecânica inicial ($\sigma_{c,i}$, Figura 4.75) e da vida ($N_{f,i}$, Figuras 4.76 a 4.78) obtidos para as distribuições Weibull. As Figura 4.79 a 4.81 mostram os diagramas que exibem o $\log(\sigma_{\max}/\sigma_{c,i})$, em função do $\log(N_{f,i} \cdot \sigma_{\max}^2)$ para os três níveis de tensão.

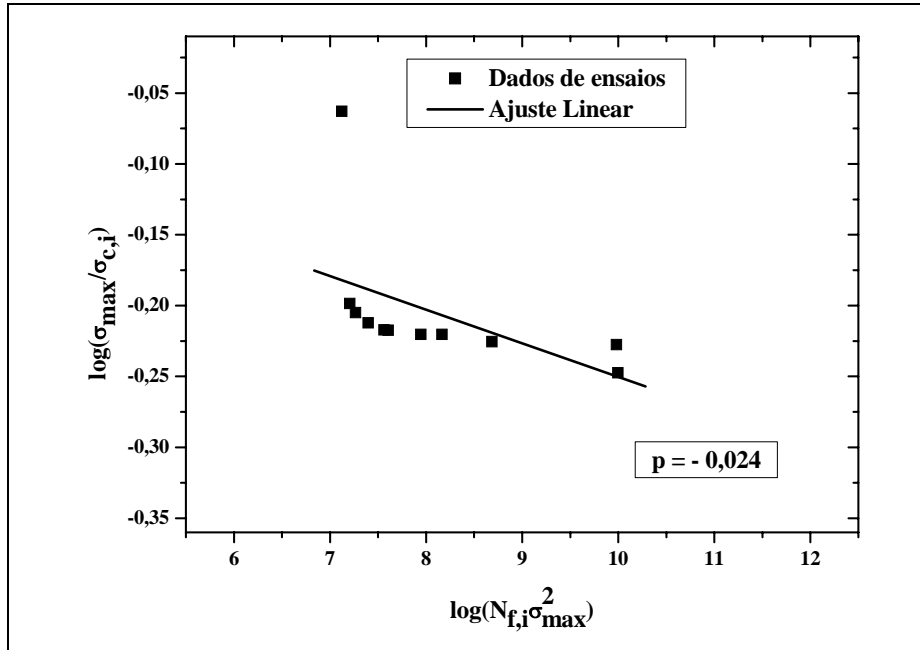


Figura 4.79 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 285 MPa.

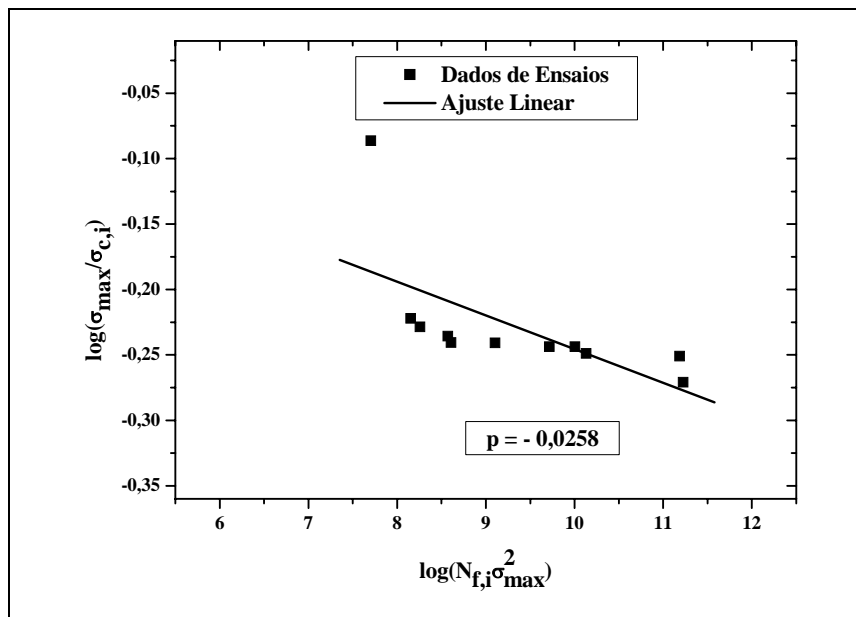


Figura 4.80 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 270 MPa.

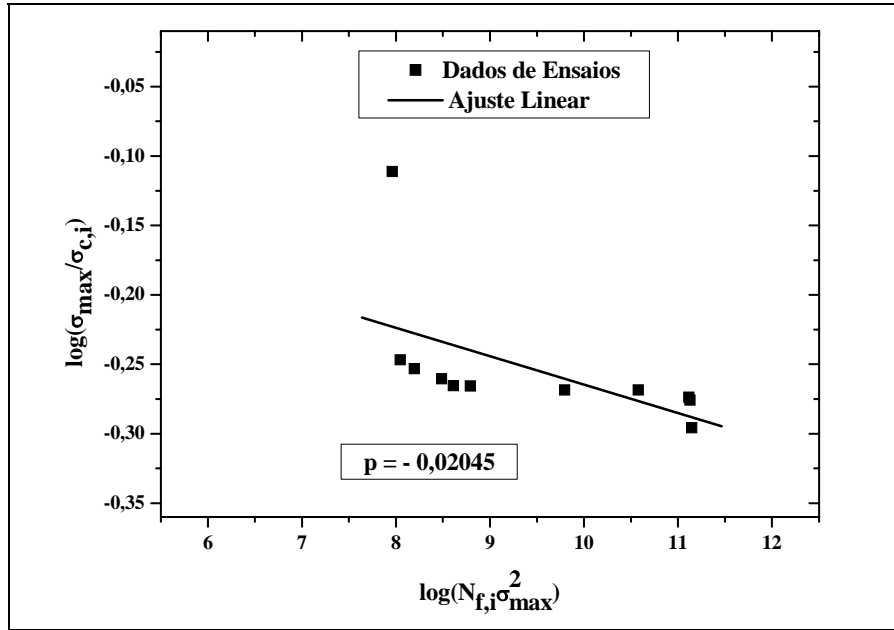


Figura 4.81 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob tensão cíclica de 255 MPa.

A partir da inclinação ‘p’, das curvas obtidas nestes diagramas, pode-se calcular a velocidade da trinca num fator intensidade de tensão ‘ $K_{I,\max} = (\sigma_{\max}/\sigma_{c,i}) \times K_{IC}$ ’ utilizando a seguinte equação:

$$v = -\frac{2pK_{IC}^2}{N_{f,i} \sigma_{c,i}^2 Y^2} \tag{4.19}$$

A Figura 4.82 mostra um exemplo de um diagrama ‘velocidade versus $K_{I,\max}$ ’, obtida para 3Y-TZP-Biovidro (97-3), utilizando este método estatístico (STUDART et al., 2006). Esta figura sugere que a técnica utilizada no presente trabalho, é particularmente apropriada para avaliar velocidades muito baixas de propagação de trinca. Desde que a velocidade de trinca não exceda cerca de ‘ 10^{-11} m/ciclo’. Se vidas longas são alcançadas, a técnica empregada neste trabalho é muito apropriada para a avaliação do comportamento em fadiga de longo prazo em cerâmicas dentárias. Em oposição às outras técnicas, o método usado aqui também é baseado na propagação de ocorrência de defeitos intrínsecos no material, que é semelhante à condição encontrada na prótese de cerâmica real submetidos à fadiga. As curvas de crescimento de trincas subcríticas, obtidas utilizando o método anteriormente citado (Figura 4.82) para amostras da composição ‘97-3’, submetidas a cargas cíclicas. As curvas foram obtidas usando os valores de K_{IC} indicados anteriormente.

A Figura 4.82 mostra que o fator intensidade de tensão ‘ $K_{I,\max}$ ’, exigido para propagação da trinca, não mudou consideravelmente entre as tensões investigadas, devido

principalmente aos seus mesmos fatores intensidade de tensão críticos (K_{IC}). Em materiais com alto ' K_{IC} ', como 3Y-TZP, o crescimento subcrítico de trinca foi detectado apenas para valores de ' $K_{I,max}$ ' superiores a 3,1; 3,3 e 3,5 MPa $m^{1/2}$, para 255, 270 e 285 MPa, respectivamente.

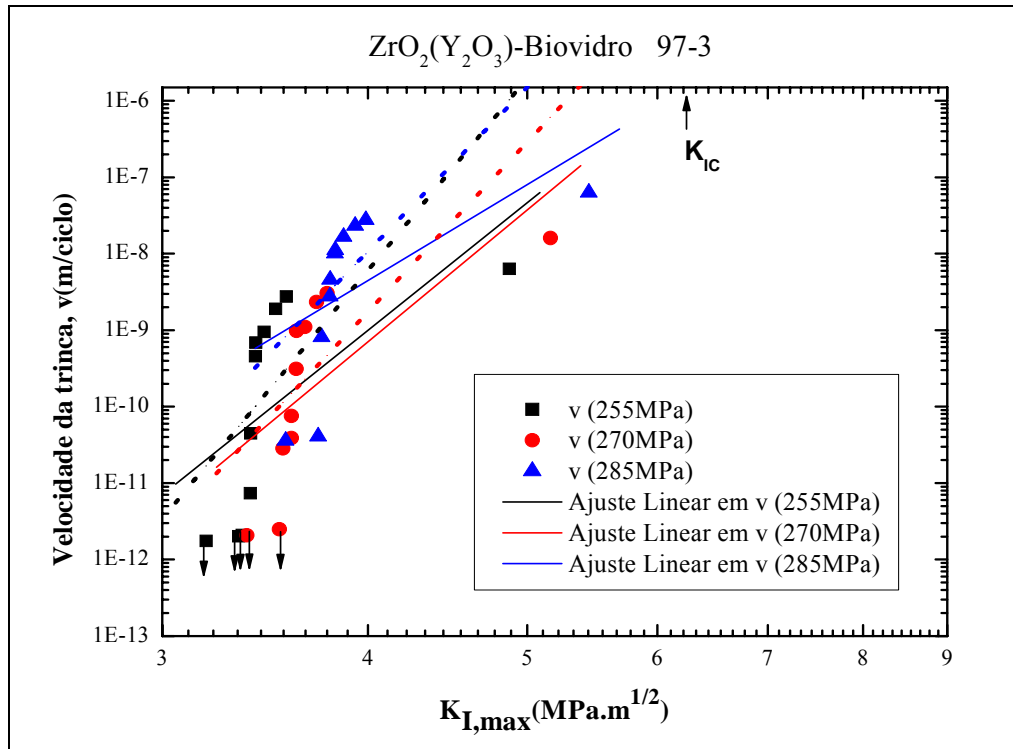


Figura 4.82 - Velocidade da trinca (v) em função do fator intensidade de tensão máximo ($K_{I,max}$), para amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3), em 255, 270 e 285 MPa, sob a carregamento cíclico.

As linhas pontilhadas foram obtidas utilizando os parâmetros ' A^* ' e ' n ', calculados da distribuição de Weibull. Os resultados em preto correspondem ao carregamento cíclico sob 255 MPa, em vermelho para carregamento sob 270 MPa e em azul para 285 MPa.

As linhas tracejadas foram obtidas da curva de crescimento de trinca subcrítica. As setas na parte inferior indicam as amostras que não falharam após 2×10^6 ciclos de ensaio.

A Figura 4.83 mostra que, quando o fator intensidade de tensão ' $K_{I,max}$ ' é normalizado com relação ao K_{IC} do material, torna-se evidente que uma menor razão ' $K_{I,max}/K_{IC}$ ' é exigida, para a propagação da trinca, ao ser submetida a tensões menores.

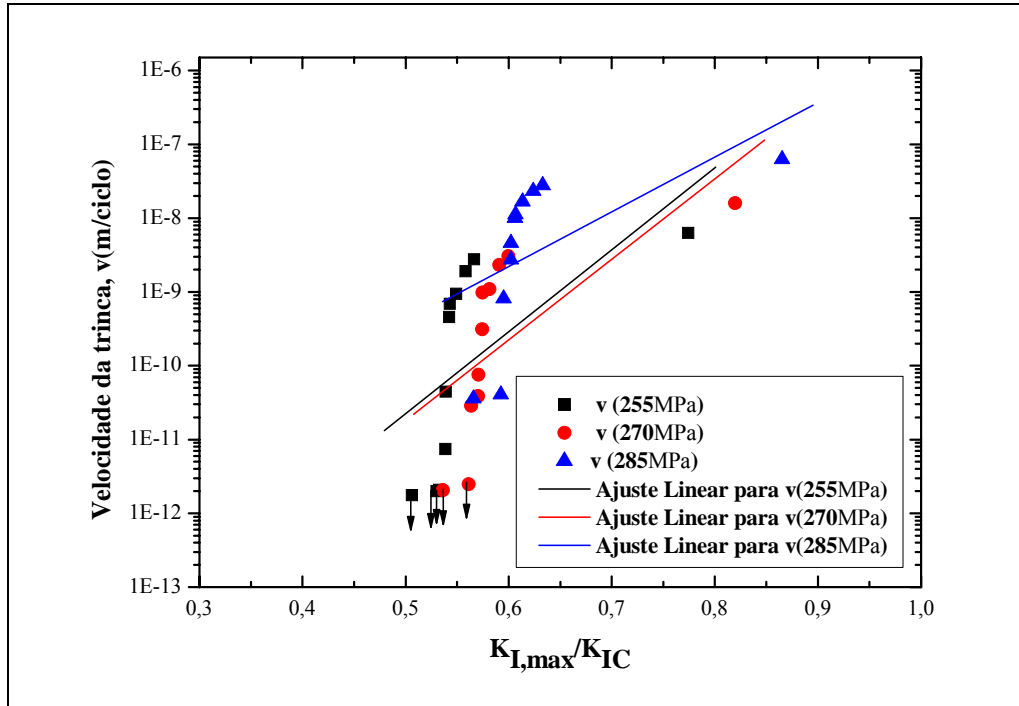


Figura 4.83 - Velocidade da trinca (v) em função do fator intensidade de tensão máximo normalizado ($K_{I,max}/K_{IC}$) para amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3), sob carregamentos cíclicos de 255, 270 e 285 MPa. As setas na parte inferior indicam as amostras que não falharam após 2×10^6 ciclos de ensaio.

Crescimentos subcríticos das trincas, em materiais policristalinos submetidos a tensões cíclicas, podem resultar de rompimento de ligações na ponta da trinca em cerâmicas submetidas à degradação dos mecanismos tenacificantes, envolvendo ponteamto de grãos ou transformações de fase (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; DAUSKARDT; YU; RITCHIE, 1987; JACOBS; CHEN, 1995; TSAI; SHETTY, 1995). No caso do material em estudo, a presença da fase intergranular vítrea pode facilitar os fenômenos citados.

Os parâmetros de fadiga ‘ A^* ’ e ‘ n ’ obtidos neste estudo, podem ser usados para estimar o tempo de vida de componentes estruturais (N_f) sob condições úmidas e de cargas cíclicas encontradas durante a mastigação. Para este propósito, assumimos que os mecanismos de falha ocorrendo nos testes acelerados realizados neste estudo permanecem inalterados na situação *in vivo* em cargas menores.

Reordenando ligeiramente a equação 4.18, pode-se estimar o número de ciclos de falha (N_f) de um determinado componente como uma função dos parâmetros de fadiga ‘ A^* ’ e ‘ n ’, a tensão máxima aplicada ‘ σ_{max} ’, a resistência mecânica inicial do componente ‘ σ_c ’ e o fator intensidade de tensão crítico ‘ K_{IC} ’ como segue:

$$N_f = \frac{2K_{IC}^{2-n} \sigma_c^{n-2}}{A^* Y^2 (n-2) (\sigma_{max})^n} \tag{4.20}$$

Para um determinado material exposto a condições fixas de carregamento, os valores de ‘A*’, ‘n’, ‘K_{IC}’ e ‘Y’ na equação 5.20 são constantes e a vida ‘N_f’ depende unicamente da resistência mecânica do componente ‘ σ_c ’ e da tensão máxima aplicada durante o carregamento ‘ σ_{max} ’. Com base nesta análise, podem-se construir diagramas para prever o tempo de vida de componentes dentários para condições diferentes de resistência mecânica iniciais ‘ σ_c ’ e tensão aplicada ‘ σ_{max} ’.

As Figuras 4.84 a 4.86 apresentam diagramas de vida calculados a partir da equação 4.20, para as três tensões de fadiga aplicada no material de infra-estrutura investigado de 3Y-TZP-Biovidro (97-3), utilizando os parâmetros de fadiga ‘A*’ e ‘n’, obtidos a partir das distribuições de Weibull. Os diagramas apresentam a vida útil esperada para as diferentes tensões aplicadas em fadiga neste material de infra-estrutura dentária, em função da resistência mecânica estática ‘ σ_c ’ (tomada na Figura 4.40) e tensão aplicada durante a mastigação ‘ σ_{max} ’. A vida útil foi calculada assumindo uma frequência conservadora de mastigação de 1400 ciclos/dia (KELLY J.R., 1997). O diagrama foi dividido em regiões correspondentes a uma vida mais de 20 anos (acima da área preta), menor que 1 mês (entre a zona vermelha e azul) ou menor do que uma única mordida (abaixo da área azul, onde $\sigma_{max} > \sigma_c$).

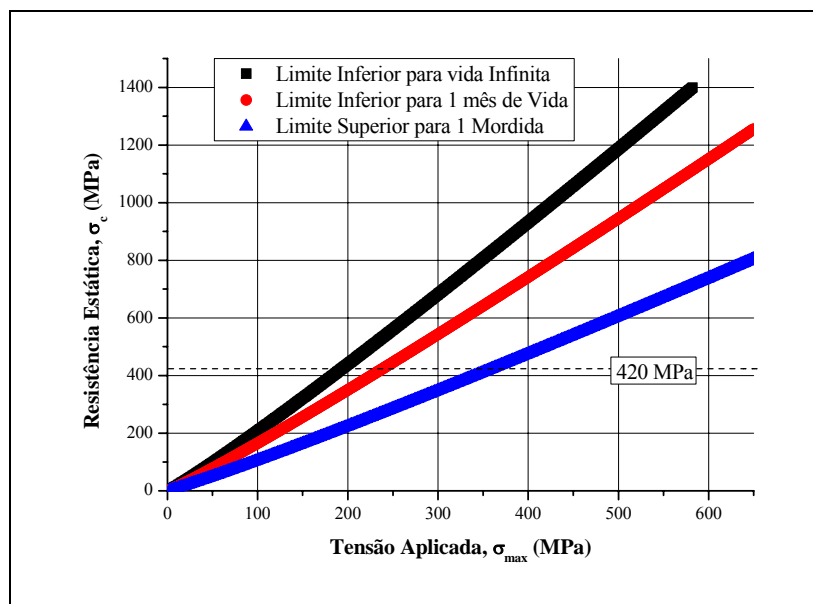


Figura 4.84 - Diagramas de vida para as amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3) em 255 MPa

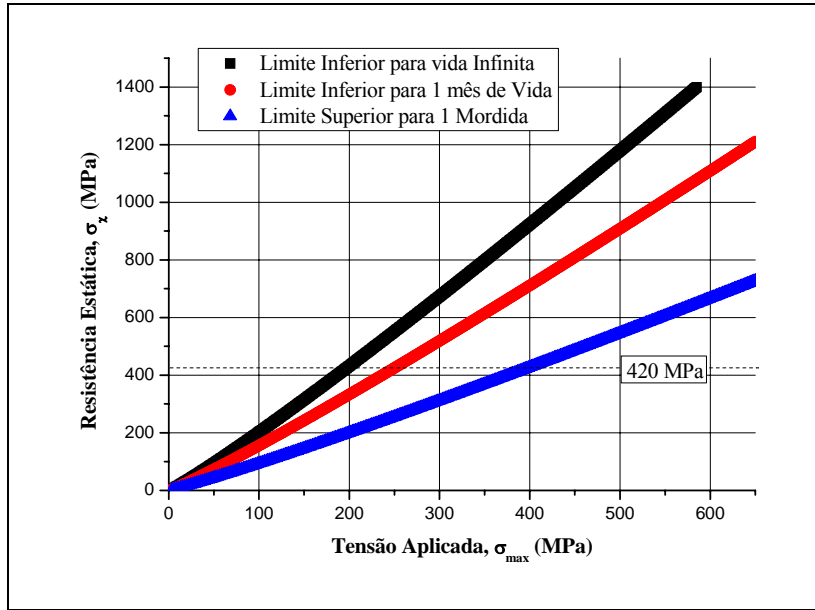


Figura 4.85 - Diagramas de vida para as amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3) em 270 MPa

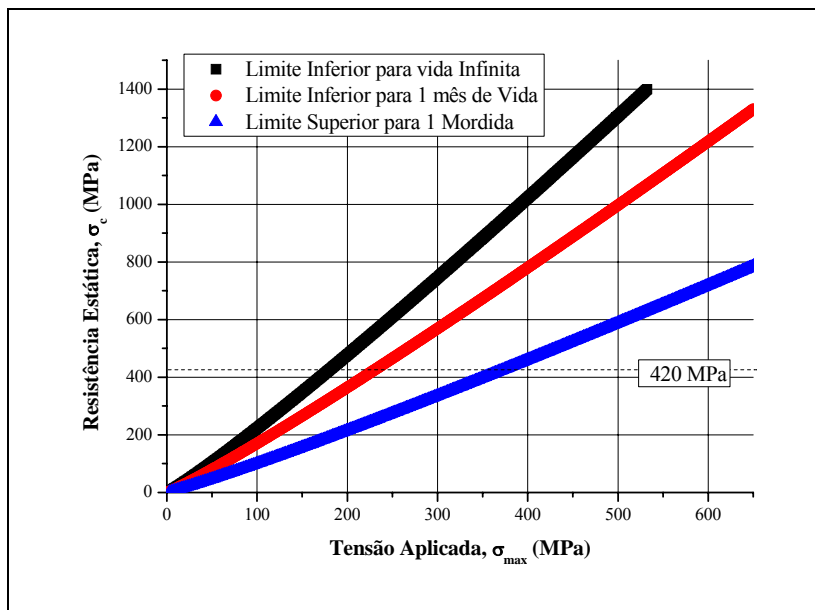


Figura 4.86 - Diagramas de vida para as amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3) em 285 MPa

Além dos diagramas de vida ilustrado nas Figuras 4.84 a 4.86, o comportamento em fadiga do material estudado, nas três tensões aplicadas, também pode ser representado na forma de um diagrama Wöhler, como mostrado na Figura 4.87. Este diagrama mostra o efeito da tensão máxima aplicada durante o carregamento (σ_{max}) sobre o número de ciclos de falha (N_f) de componentes exibindo uma determinada resistência mecânica inicial (σ_c). O diagrama

é obtido diretamente da equação 4.20 (para as constantes A^* , n , K_{IC} , σ_c e Y) e descreve a variação do número de ciclos de falha ao longo da linha horizontal retratada nos diagramas de vida das Figuras 4.84 a 4.86.

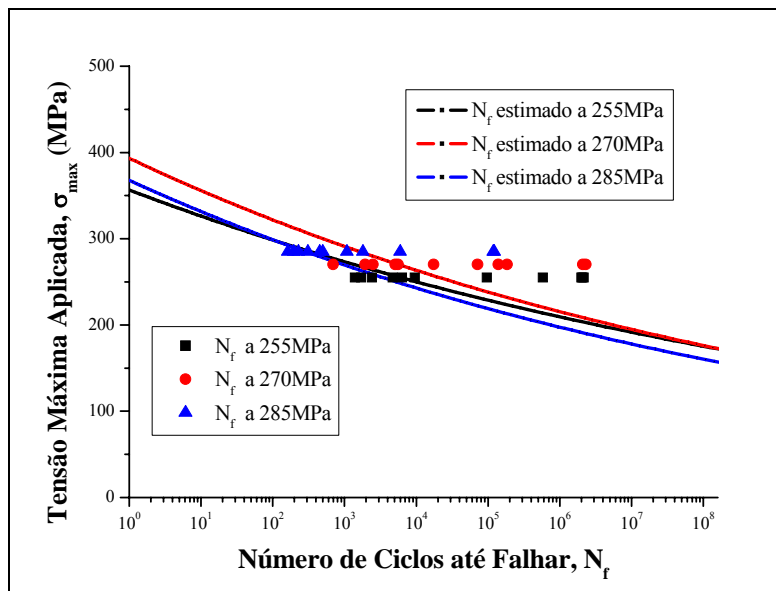


Figura 4.87 - Número de ciclos de falha (N_f) esperados para as amostras de 3Y-TZP-Biovidro (97-3) submetidas a diferentes tensões máximas aplicadas (σ_{max}), utilizando o valor da resistência mecânica de $\sigma_{c,25\%} = 420$ MPa, assumida nestes cálculos.

4.5.5.2 Resultados e discussão da (3Y-TZP)-Biovidro (95-5)

As curvas obtidas para o crescimento subcrítico de trinca para amostras cerâmicas de 3Y-TZP-Biovidro (95-5) sob cargas cíclicas, obtidas a partir dos gráficos que determinam a inclinação ‘ p ’, em cada tensão analisada, são apresentadas a seguir. O comportamento sob fadiga nas três tensões aplicadas ao material, na composição investigada, é discutido e, posteriormente, utilizado para estabelecer os diagramas de vida.

A resistência mecânica estática, das amostras desta composição, foi descrita pela estatística de Weibull, utilizando a equação 4.10.

A Figura 4.88 mostra os dados medidos da resistência num gráfico de duplo logarítmico. O parâmetro de Weibull ‘ m ’ é a declividade do ajuste linear dos dados obtidos nos ensaios, enquanto o parâmetro ‘ $\sigma_{c,0}$ ’ é a abscissa da interceptação do ajuste linear com o eixo ‘ $\ln[1/(1-F)] = 0$ ’, ou seja, a probabilidade escolhida como 63%.

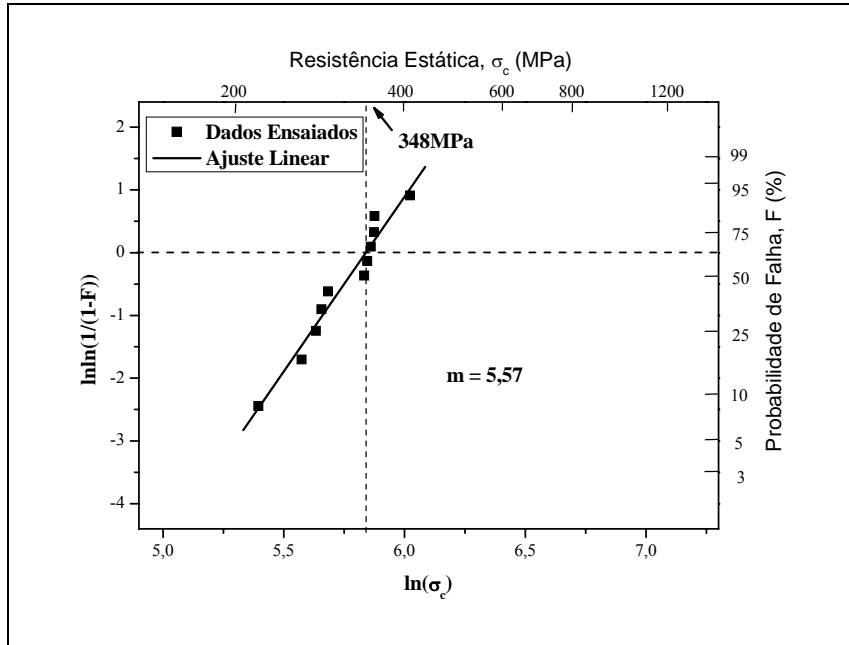


Figura 4.88 - Distribuição de Weibull da resistência mecânica estática da cerâmica de composição 3Y-TZP-Biovidro (95-5) investigada.

As amostras de 3Y-TZP-Biovidro (95-5) exibiram uma menor resistência mecânica característica ($\sigma_{c,0} = 348\text{MPa}$) em relação às amostras da cerâmica 3Y-TZP-Biovidro (97-3) ($\sigma_{c,0} = 488\text{MPa}$), porém, ainda favorável em termos de aplicação dentária. De acordo com a lei de Griffith, a resistência mecânica estática σ_c de componentes frágeis é determinada pelo fator de intensidade tensão crítica do material, K_{IC} , e o tamanho de trinca crítica inicial, a_c , de acordo com a equação 4.11. Onde Y é uma constante geométrica que depende da localização e forma da trinca (equivalente a 1,3 para trincas de superfície elíptica, assumida neste trabalho). Em materiais policristalinos, baixas rugosidades superficiais e pequenas granulometria conduzem geralmente os baixos tamanhos de trinca crítica inicial, a_c , e assim alta resistência mecânica, σ_c .

A resistência mecânica estática favorável das amostras de 3Y-TZP-Biovidro (95-5) pode ser atribuída ao seu fator de intensidade tensão crítica ($K_{IC} = 6,1\text{MPam}^{1/2}$ - Tabela 5.5), com baixa rugosidade superficial ($R_{\max} < 0,30\mu\text{m}$ - Figura 5.27 e 5.28) e de tamanhos de grãos pequenos (tamanho médio 265 a 410nm - Tabela 5.4).

Os resultados da vida obtidos a partir dos testes flexão cíclica também foram descritos com estatísticas de Weibull utilizando a equação 4.11.

As Figuras 4.89 a 4.91 mostram gráficos de duplo logaritmo dos dados de vida obtidos para as amostras investigadas, em cada uma das três tensões. Conforme no caso da distribuição de resistência mecânica, os parâmetros de Weibull ‘ m^* ’ e ‘ $N_{f,0}$ ’ (equação 4.13), foram calculados a partir da inclinação e da interceptação do eixo $y = 0$, respectivamente, das curvas obtidas.

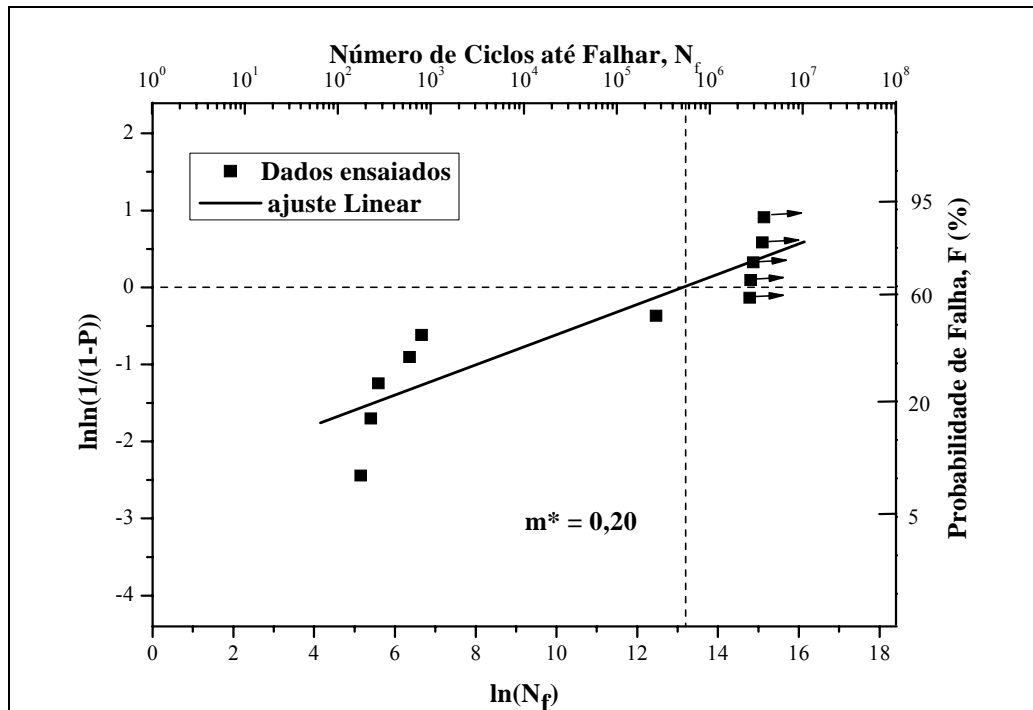


Figura 4.89 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) do material 3Y-TZP-Biovidro (95-5), em 255 MPa.

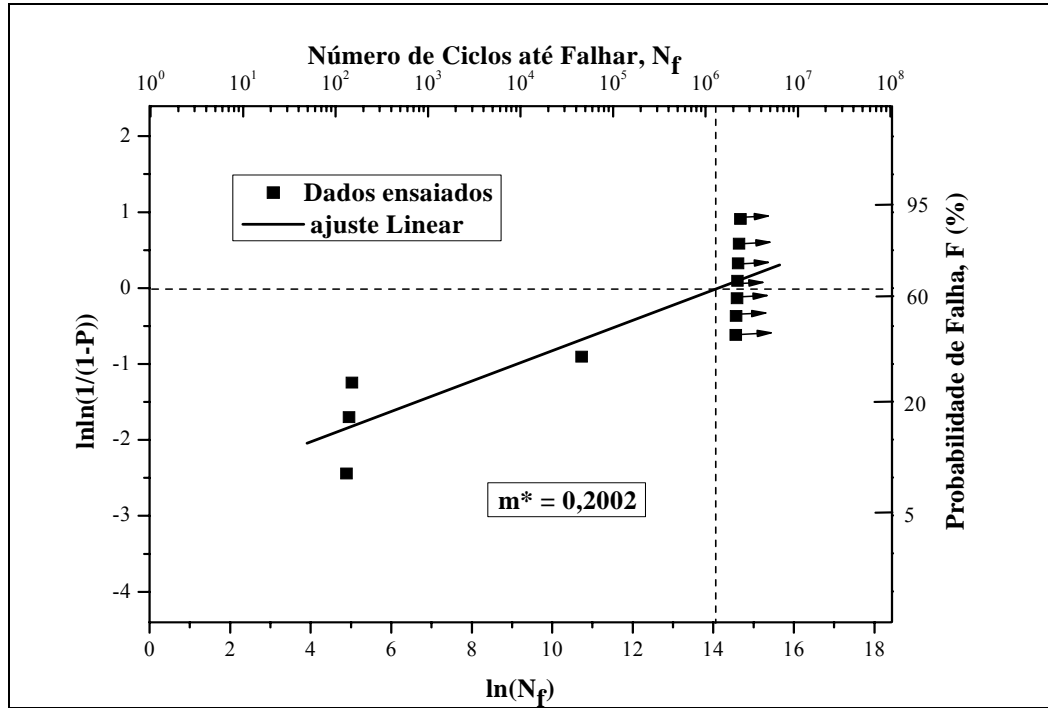


Figura 4.90 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) do material 3Y-TZP-Biovidro (95-5), em 270 MPa.

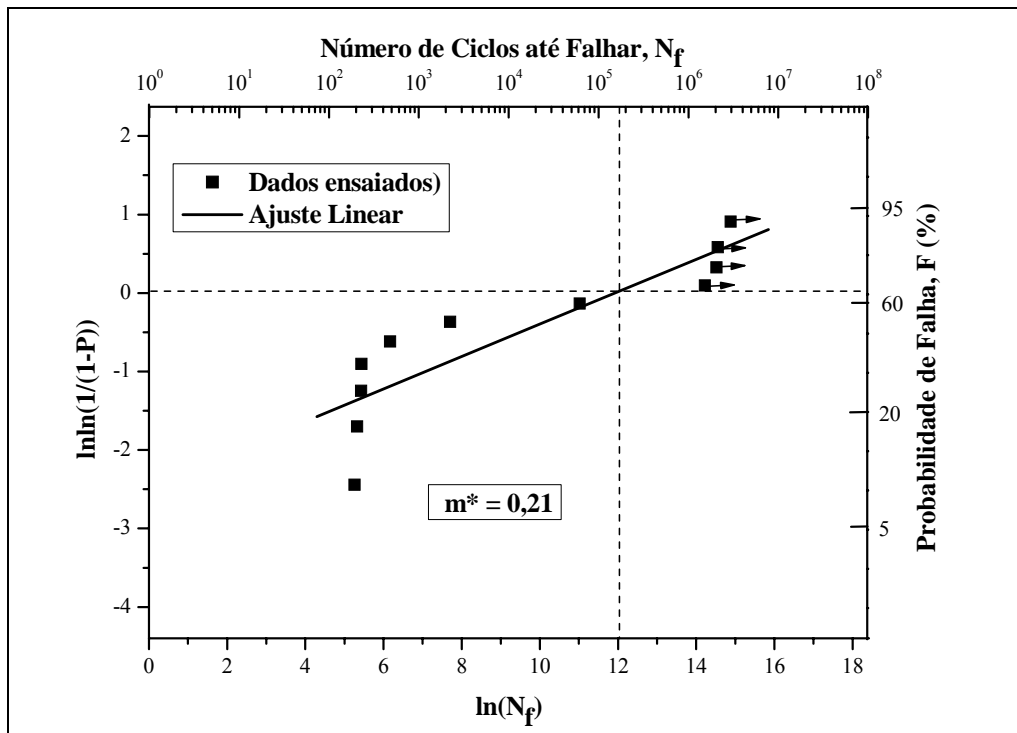


Figura 4.91 - Distribuição de Weibull do número de ciclos para falha (N_f) do material 3Y-TZP-Biovidro (95-5), em 285 MPa.

A fadiga e o crescimento subcrítico de trinca, em materiais submetidos a cargas cíclicas, são geralmente descritos pela *Lei empírica de Paris*, que correlaciona a velocidade de propagação da trinca ' v ' com o fator intensidade de tensão aplicado, de acordo com a equação 4.14. Onde ΔK_I é a amplitude do fator intensidade de tensão aplicada ($K_{I,max} - K_{I,min}$), ' $K_{I,max}$ ' e ' $K_{I,min}$ ' são os fatores intensidade de tensão máximo e mínimo aplicados, ' R ' é a razão de tensão ' $K_{I,min}/K_{I,máx}$ ', e os termos ' n ' e ' A ' (ou A^*) são parâmetros de crescimento de trincas subcríticas, sob fadiga cíclica. Em caso de carregamento cíclico, a velocidade da trinca ' v ' é dada pela relação entre os incrementos do tamanho de trinca (da) e do número de ciclos aplicados (dN): ' $da/dN \cdot K_{I,max}$ '; ΔK_I estão diretamente relacionados com a tensão máxima σ_{max} e a amplitude de tensão $\Delta\sigma$, respectivamente, através da lei de Griffith (MUNZ; FETT; 1999), de acordo com as equação 4.15 e 4.16.

Para os testes cíclicos realizados neste estudo ($R=0.1$), a amplitude de tensão $\Delta\sigma$ é igual a $2\sigma_{max}$.

No caso de cerâmicas policristalinas, tais como 3Y-TZP, a velocidade da trinca sob cargas cíclicas exibe uma forte dependência em relação ao fator intensidade de tensão máxima $K_{I,max}$ do que sobre a amplitude de tensão ΔK_I (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; LIU; SHEN, 1991). Outra equação empírica, que explicitamente aborda esta questão, foi proposta para descrever o comportamento de fadiga de cerâmica policristalinas (CHEVALIER; OLAGNON; FANTOZZI, 1999; LIU; SHEN, 1991). Uma vez que estas equações ainda não foram, salvo melhor juízo, generalizadas a outros materiais policristalinos, descrever-se-á o comportamento em fadiga de cerâmicas dentárias avaliados aqui, em termos da simples relação $v = A^* K_{I,max}^n$.

As distribuições de Weibull, para resistência mecânica e para vida sob fadiga, mostradas nas Figuras 4.92 a 4.94 foram utilizadas para calcular diretamente os parâmetros de crescimento de trinca subcrítica: ' A^* ' e ' n ', do material estudado nestas tensões. Estes parâmetros foram calculados a partir dos dados de $\sigma_{c,0} = 348\text{MPa}$ e $m = 4,57$, e dos valores de ' $N_{f,0}$ ' e ' m^* ', mostrados na Tabela 4.15 usando as equações 5.17 e 5.18 (MUNZ; FETT; 1999; STUART et al, 2006).

Tabela 4.15 – Valores dos parâmetros do número de ciclos característicos e do módulo de Weibull da vida, para $ZrO_2(Y_3O_2)$ -biovidro (95-5).

Tensão (MPa)	$N_{c,0}$ (Ciclos)	m^*
285	152.234	0,2066
270	1.454.972	0,2002
255	524.878	0,1963

Os parâmetros de crescimento subcrítico de trinca, calculados utilizando as equações 4.17 e 4.18 para os três níveis de tensão, foram obtidos utilizando os valores de ' K_{IC} ', anteriormente relatado de $6,1MPam^{1/2}$, para o material 3Y-TZP-Biovidro (95-5). Os parâmetros de fadiga descritos serão discutidos posteriormente.

Além dos parâmetros de fadiga calculados acima, também se podem obter curvas de crescimento de trinca subcríticas exibindo a velocidade da trinca como uma função de ' $K_{I,max}$ ' das distribuições de Weibull da resistência e da vida mostrado nas Figuras 5.47 e 5.48. O método estatístico descrito por Munz et al. (MUNZ; FETT, 1999; FETT; MUNZ, 1985; FETT et al, 1991) pode ser utilizado para esse propósito, se o grupo de amostras submetidos aos testes de resistência é assumido como estatisticamente exibir a mesma distribuição do tamanho de defeitos, como o das amostras submetidos à experimentos de vida sob fadiga. Sob este pressuposto, o método exige que um diagrama auxiliar seja plotado primeiro baseado numa seqüência crescente do aumento dos dados da resistência mecânica inicial ($\sigma_{c,i}$, figura 4.89) e da vida ($N_{f,i}$, Figuras 4.90 a 4.92), obtidos para as distribuições Weibull. As Figuras 4.92 a 4.94 mostram os diagramas que exibe o $\log(\sigma_{max}/\sigma_{c,i})$, em função do $\log(N_{f,i} \cdot \sigma_{max}^2)$ para os três níveis de tensão.

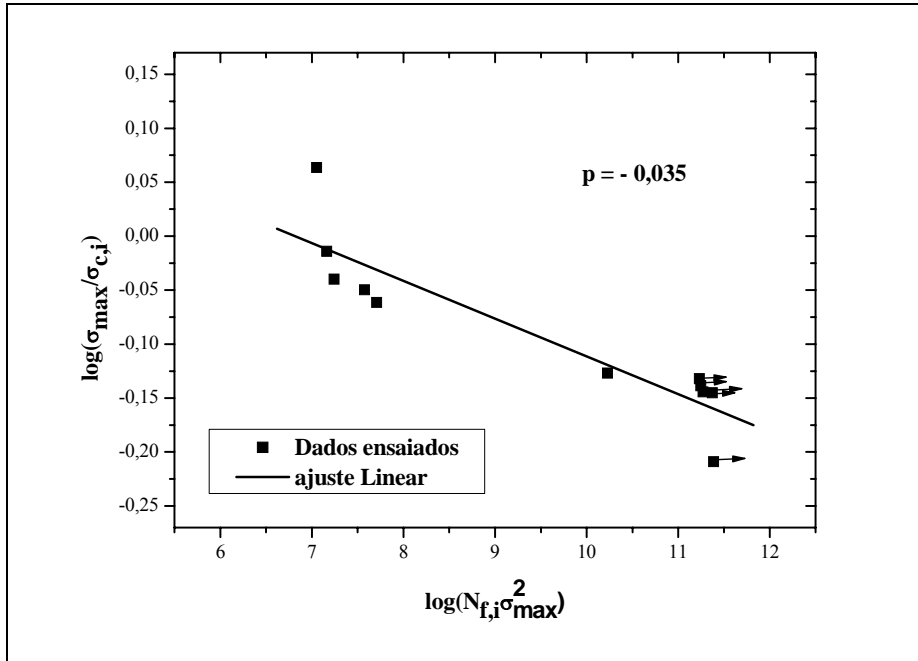


Figura 4.92 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (95-5), sob tensão cíclica de 255 MPa.

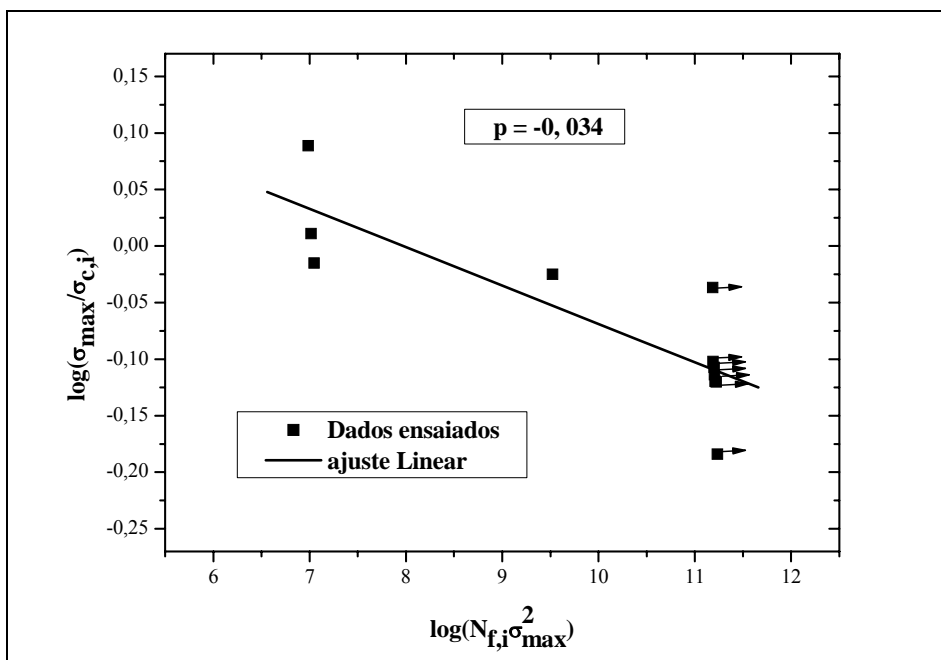


Figura 4.93 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (95-5), sob tensão cíclica de 270 MPa.

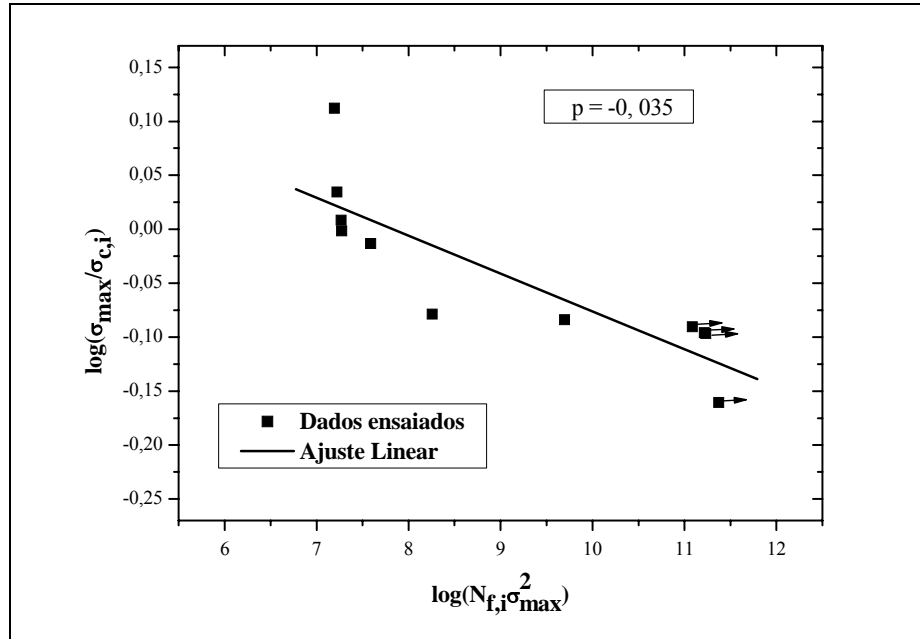


Figura 4.94 - Diagrama auxiliar usado no cálculo da curva de crescimento da trinca subcrítica para 3Y-TZP-Biovidro (95-5), sob tensão cíclica de 285 MPa.

A partir da inclinação ‘p’, das curvas obtidas nestes diagramas, pode-se calcular a velocidade da trinca num fator intensidade de tensão $K_{I,\max} = (\sigma_{\max}/\sigma_{c,i})$, K_{IC} utilizando a equação 4.18.

A Figura 4.95 mostra um exemplo de um diagrama velocidade versus $K_{I,\max}$ obtida para 3Y-TZP utilizando este método estatístico (STUDART et al., 2006). Esta figura sugere que a técnica de medição utilizada no presente trabalho é particularmente apropriada para avaliar velocidades muito baixas de propagação de trinca. Desde que a velocidade de trinca não exceda cerca de ‘ 10^{-11} m/ciclo’ se vidas longas são alcançadas (ver discussão abaixo), a técnica empregada neste trabalho é muito apropriada para a avaliação do comportamento em fadiga de longo prazo de cerâmicas dentárias. Em oposição às outras técnicas, o método usado aqui também é baseado na propagação de ocorrência de defeitos natural no material, que é semelhante à condição encontrada na prótese de cerâmica real submetidos à fadiga.

As curvas do crescimento da trinca subcrítica obtidas utilizando o método acima mencionado são mostrados na Figura 4.95 para amostras cerâmicas na composição ‘95-5’, para as três tensões estudadas. As curvas foram calculadas usando os valores de K_{IC} indicados anteriormente.

A Figura 4.95 mostra que o fator intensidade de tensão ‘ $K_{I,\max}$ ’ exigidos para propagação da trinca não mudou consideravelmente entre as tensões investigadas, devido

principalmente à seus mesmos fatores intensidade de tensão críticos (K_{IC}). Em materiais com considerável K_{IC} , como 3Y-TZP-Biovidro (95-5), o crescimento subcrítico de trinca foi detectado apenas para valores de $K_{I,max}$ superiores a 3,8; 4 e 4,2 MPa $m^{1/2}$, para tensões aplicadas de 255, 270 e 285 MPa, respectivamente.

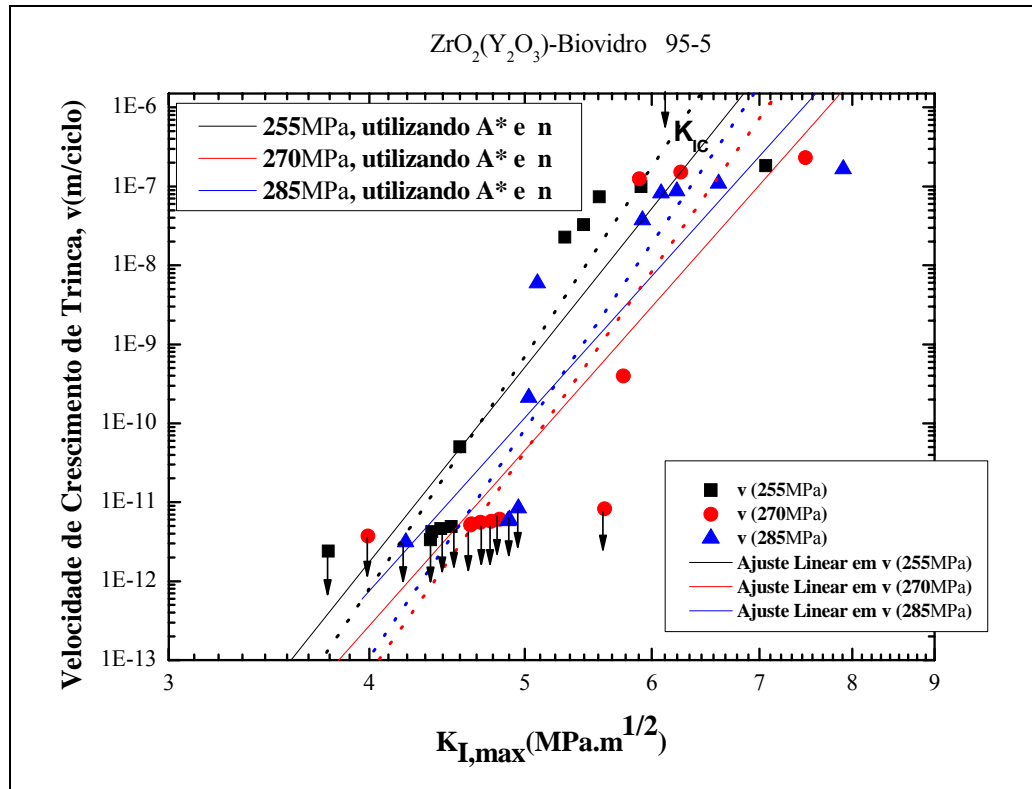


Figura 4.95 - Velocidade da trinca (v) em função do fator intensidade de tensão máximo ($K_{I,max}$) para amostras de 3Y-TZP-Biovidro (95-5), submetidas a carregamento cíclico de 255, 270 e 285 MPa.

As linhas pontilhadas foram obtidas utilizando os parâmetros ‘ A^* ’ e ‘ n ’, calculados da distribuição de Weibull. Os resultados em preto correspondem ao carregamento cíclico sob 255 MPa, em vermelho para carregamento sob 270 MPa e em azul para 285 MPa.

As linhas tracejadas foram obtidas da curva de crescimento de trinca subcrítica. As setas na parte inferior indicam as amostras que não falharam após 2×10^6 ciclos de ensaio.

No entanto, quando o fator intensidade de tensão ‘ $K_{I,max}$ ’ é normalizado em relação ao K_{IC} do material (Figura 4.96), torna-se evidente que uma menor razão ‘ $K_{I,max}/K_{IC}$ ’ é exigida para a propagação da trinca no material 3Y-TZP-Biovidro (95-5), submetido a menor tensão, com velocidades maiores de propagação. Crescimentos da trinca subcríticas, em materiais policristalinos submetidos a tensões cíclicas, podem resultar de rompimento de ligações na

ponta da trinca em cerâmicas submetidas à degradação dos mecanismos tenacificantes, que envolvendo ponteamto de grão ou transformações de fase. A maior susceptibilidade das amostras de 3Y-TZP-Biovidro (95-5) ao crescimento da trinca subcrítica está, provavelmente, relacionada à degradação da zircônia pela transformação por tenacificação.

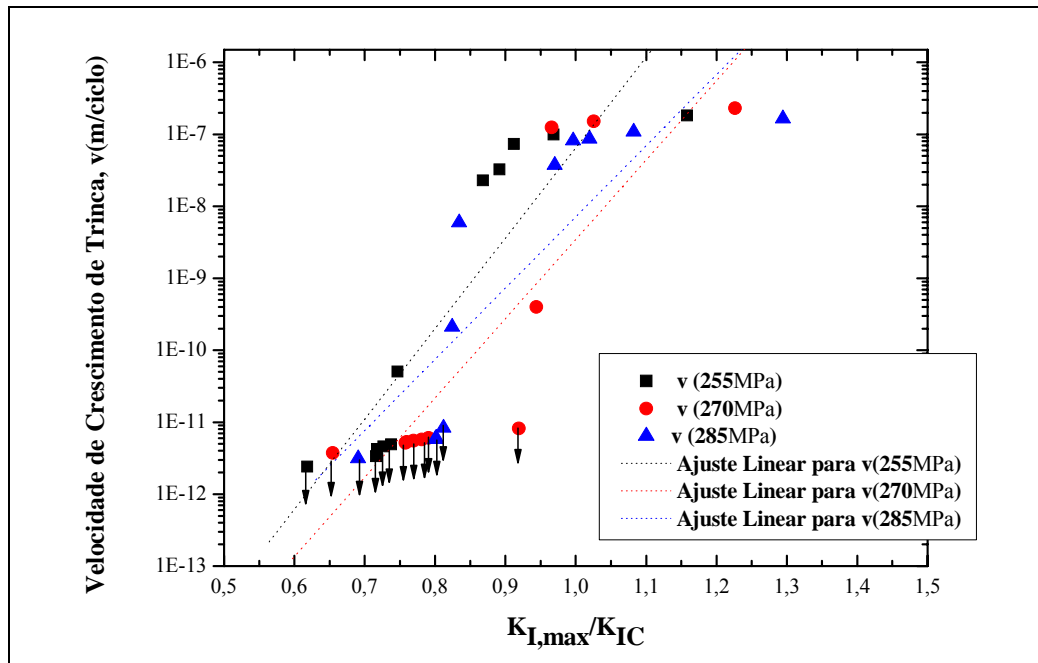


Figura 4.96 - Velocidade da trinca (v) em função do fator intensidade de tensão máximo normalizado ($K_{I,max}/K_{IC}$) para amostras de 3Y-TZP-Biovidro (95-5), submetidas a carregamento cíclico sob 255, 270 e 285 MPa. As setas na parte inferior indicam as amostras que não falharam após 2×10^6 ciclos de ensaio.

É interessante notar que o crescimento subcrítico da trinca em dentina humana toma lugar em fatores intensidade de tensão visivelmente inferior ao observado para os materiais dentários artificiais. No entanto, deve-se considerar também que os dentes naturais não são submetidos a mesmas altas tensões desenvolvidas em conectores de pontes artificiais durante a mastigação (STUDART, 2007).

Os parâmetros de fadiga ‘ A^* ’ e ‘ n ’, dos materiais investigados, também podem ser determinados a partir dos coeficientes lineares das retas tracejadas e das respectivas declividades (n), mostrados na Figura 4.96. Os resultados são comparados com aqueles calculados diretamente a partir das distribuições Weibull. Embora os valores absolutos de ‘ A^* ’ e ‘ n ’ possam mudar, de acordo com o método de cálculo utilizado, uma boa concordância é observada quando estes parâmetros são comparados no diagrama ‘ v vs $K_{I,max}$ ’, ilustrado na Figura 4.95 (linhas pontilhada e tracejada).

Os parâmetros de fadiga ‘A*’ e ‘n’ obtidos neste estudo pode ser usado para estimar o tempo de vida de componentes estruturais (N_f) sob condições úmidas e de cargas cíclicas encontradas durante a mastigação. Para este propósito, assumimos que os mecanismos de falha ocorrendo nos testes acelerados, realizados neste estudo, permanecem inalterados na situação in vivo sob cargas menores.

As Figuras 4.97 a 4.99 apresentam diagramas de vida calculados a partir da equação 4.18, para o material cerâmico investigado, (3Y-TZP)-Biovidro(95-5), nas três tensões de fadiga aplicada, utilizando os parâmetros de fadiga ‘A*’ e ‘n’, obtidos a partir das distribuições de Weibull. Os diagramas apresentam a vida útil esperada para as diferentes tensões aplicadas em fadiga neste material de infra-estrutura dentária, em função da resistência mecânica inicial σ_c e tensão aplicada durante a mastigação σ_{max} . A vida útil foi calculada assumindo uma frequência conservadora de mastigação de 1400 ciclos/dia. O diagrama foi dividido em regiões correspondentes a uma vida mais de 20 anos (acima da área preta), menor que 1 mês (entre a zona vermelha e azul) ou menor do que uma única mordida (abaixo da área azul, onde $\sigma_{max} > \sigma_c$).

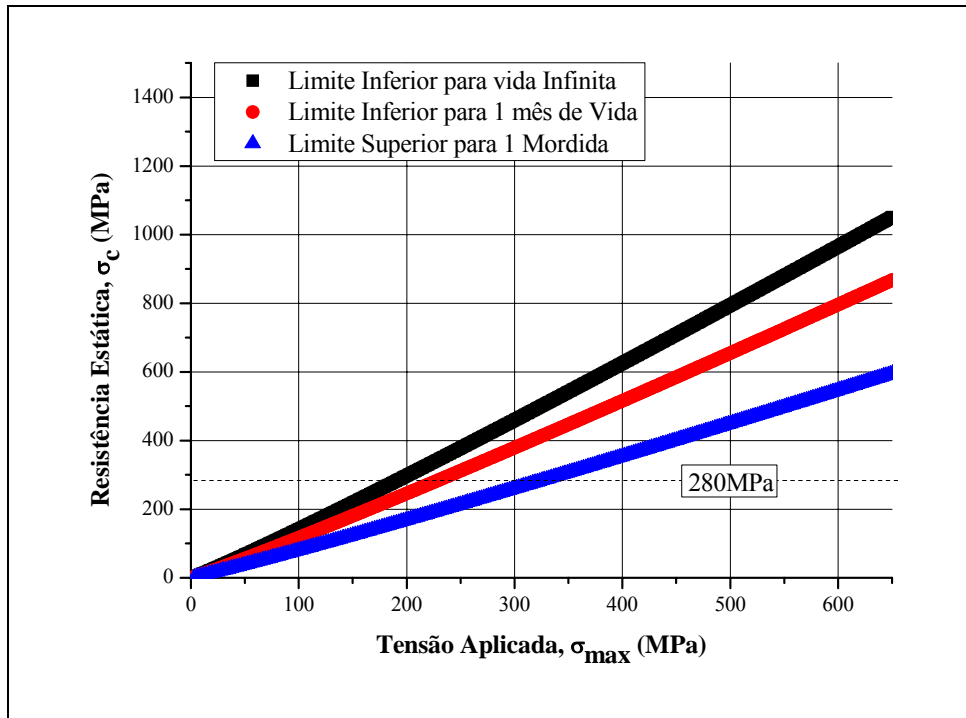


Figura 4.97 - Diagramas de vida para amostras 3Y-TZP-Biovidro (95-5) em 255 MPa

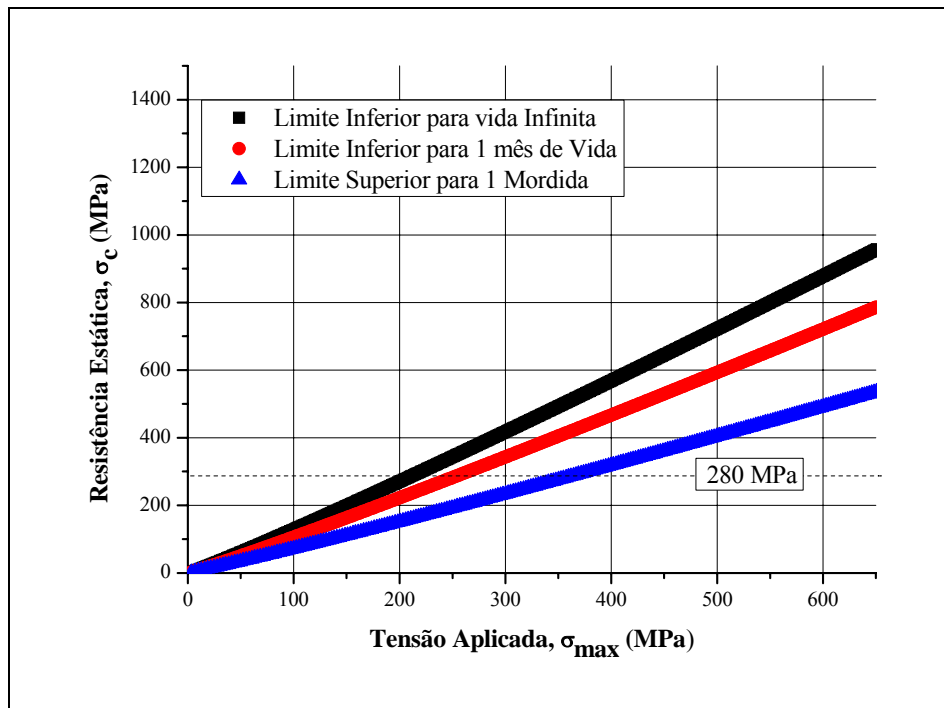


Figura 4.98 - Diagramas de vida para amostras 3Y-TZP-Biovidro (95-5) em 270 MPa

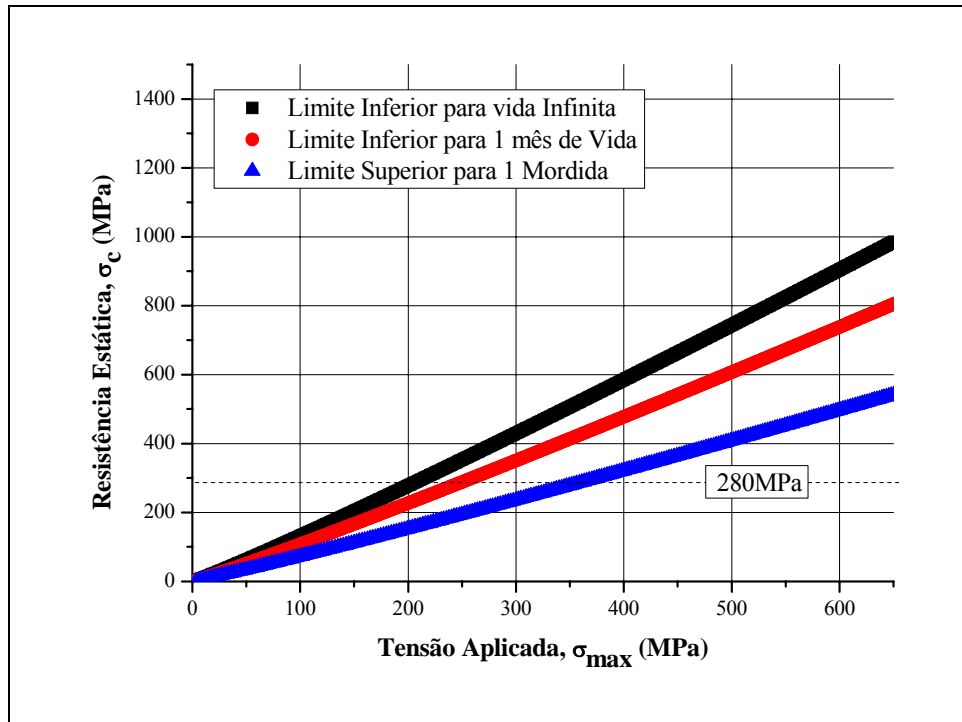


Figura 4.99 - Diagramas de vida para amostras 3Y-TZP-Biovidro (95-5) em 285 MPa

Além dos diagramas de vida ilustrado nas Figuras 4.97 a 4.99, o comportamento em fadiga do material estrutural, nas três tensões de fadiga aplicadas, também pode ser representado na forma de um diagrama Wöhler, como mostrado na Figura 4.100. Este diagrama mostra o efeito da tensão máxima aplicada durante o carregamento (σ_{max}) sobre o número de ciclos de falha (Nf) de componentes exibindo uma determinada resistência mecânica inicial (σ_c). O diagrama é obtido diretamente da equação 4.19 (para as constantes A^* , n , K_{IC} , σ_c e Y) e descreve a variação do número de ciclos de falha ao longo da linha horizontal retratada no diagramas de vida das Figuras 4.97 a 4.99.

4.6 TESTES BIOLÓGICOS PRELIMINARES

A Figura 4.101, apresenta os resultados dos testes de citotoxicidade realizados entre as cerâmicas estudadas nesse trabalho.

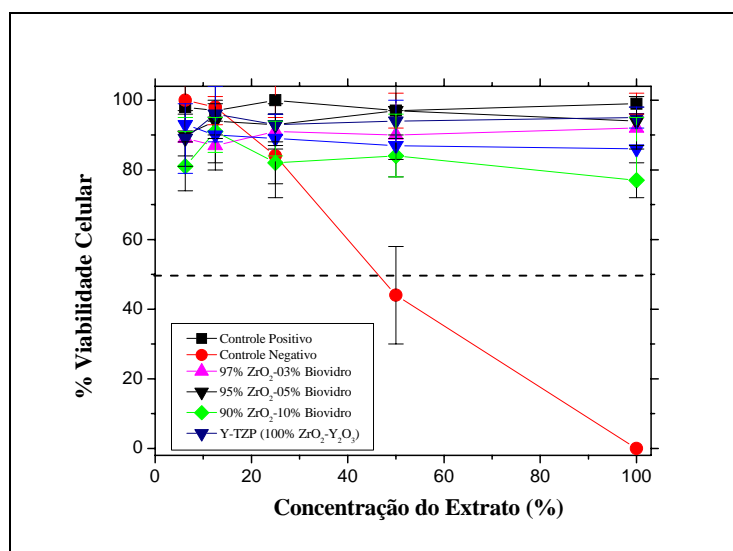


Figura 4.101 - Resultados do teste de viabilidade celular de cerâmicas sinterizadas, à base de ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro.

A avaliação da compatibilidade biológica dos compósitos ZrO₂(Y₂O₃)-Biovidro foi feita pela incorporação do "vermelho neutro", no citoplasma e nas membranas lisossomais de células vivas, que estavam em contato com o material cerâmico.

Ao traçar o percentual médio da célula de sobrevivência em função da concentração do extrato, é obtida a citotoxicidade pelo índice 'CI_{50%}', correspondente à concentração onde 50% das células sobreviveram. É sabido, que o controle negativo simula um ambiente em que a célula tem capacidade total de desenvolvimento de criar colônias, enquanto que o controle positivo simula um ambiente totalmente adverso ao seu desenvolvimento. A Figura 4.101 mostra os resultados obtidos para as cerâmicas desenvolvidas nesse trabalho e dos controles utilizados. Esta análise mostrou resultados promissores, porque a viabilidade de 90% do material compósito é claramente acima dos 80% viabilidade limite, o que indica uma excelente biocompatibilidade do material. Assim, pode-se afirmar que os materiais analisados neste trabalho são classificados como não-citotóxicos, possuindo grande potencial de aplicação como biomateriais.

5 CONCLUSÕES

Após realização dos experimentos e, com base nos resultados obtidos, chega-se às conclusões a seguir.

1. As amostras de composição 3% Biovidro apresentam melhor densificação em relação às de composição 0, 5 e 10%, devido ao melhor espalhamento da fase líquida entre os grãos de $ZrO_2(Y_2O_3)$. Esses resultados estão relacionados com alta densidade relativa e baixo percentual de fase monoclinica ZrO_2 , presentes nas amostras sinterizadas.
2. A adição de maiores teores de aditivos promoveu um aumento de ‘ilhas’ de Biovidro, nas junções entre os grãos da matriz de $ZrO_2(Y_2O_3)$ ocasionando campos de tensão residual, que conduziram a maiores quantidades de transformações martensítica, logo após a sinterização, aumentando a fragilização do material.
3. Os resultados de caracterização mecânica favorecem a utilização do Biovidro como aditivo de sinterização, em lugar da $ZrO_2(Y_2O_3)$ pura. De uma forma geral, zircônia sinterizada a 1300°C, sem adição de fase líquida, apresentou porosidade superior a 6% (densificação indicada na Figura 4.25). A utilização das técnicas de difratometria de raios X de alta resolução, juntamente com ensaios de dureza, de tenacidade à fratura, de resistência à flexão em 4 pontos e de comportamento sob fadiga confirmaram esta suposição.
4. As composições cerâmicas sugeridas para os estudos, aliadas às condições de processamento (parâmetros de moagem, prensagem e sinterização) foram efetivas na obtenção de corpos cerâmicos de alta densidade relativa, e com granulação relativamente fina. Independentemente do teor de Biovidro adicionado à zircônia, o tamanho médio de grão da zircônia ficou na ordem de 0,30 a 0,35 μ m.
5. As adições de 3 e 5% de Biovidro produziram um aumento da dureza em relação à zircônia com 3% de Y_2O_3 e, também, em relação à adição de 10% de Biovidro, com valores de 1240 e 1210 HV para os compósitos 3Y-TZP-Biovidro (97-3) e 3Y-TZP-Biovidro (95-5), respectivamente. Tais resultados são devidos à maior densificação apresentada pelas amostras com 3% de Biovidro.
6. Em relação ao $ZrO_2(Y_2O_3)$ sinterizado sem adição de Biovidro, e que apresentou elevado nível de porosidade, houve um aumento na dureza de 33% com a adição de 3% de Biovidro (875 p/ 1167 HV) e 30% com adição de 5% de Biovidro (875

- p/1134HV) além de uma elevação de 6% na dureza com adição de 10% de Biovidro (875 p/ 926 HV).
7. Os valores de tenacidade à fratura estão próximos a $6,0 \pm 0,4 \text{ MPam}^{1/2}$, tanto para 3Y-TZP-Biovidro (97-3) como para a 3Y-TZP-Biovidro (95-5), ambas sinterizadas a 1300°C , apresentando valores inferiores nas demais condições (0 e 10% de Biovidro).
 8. Os resultados apresentados indicam que tanto a composição '97-3' quanto a composição '95-5' possuem alta densidade relativa (baixo nível de porosidade), com fases cristalinas compostas de ZrO_2 tetragonal, além de boa resistência à fratura por flexão.
 9. Nas cerâmicas 3Y-TZP-Biovidro '97-3' e '95-5', sinterizadas a 1300°C , submetidas a carregamento cíclico por flexão, em quatro pontos, são observadas fortes tendências em apresentar comportamento característico de fadiga, apresentando uma larga escala de carregamento, onde a fadiga cíclica pode ser detectada. Os resultados obtidos indicam que o limite de resistência à fadiga, com vidas superiores de 2×10^6 ciclos, está em torno de 220 MPa, tanto para a 3Y-TZP-Biovidro '97-3' como para a 3Y-TZP-Biovidro '95-5', ou por volta de 50% da resistência estática por flexão da 3Y-TZP-Biovidro '97-3' ($450 \pm 75 \text{ MPa}$) e em torno de 65% da resistência estática por flexão para a 3Y-TZP-Biovidro '95-5' ($365 \pm 55 \text{ MPa}$), com acentuada dispersão de resultados nos dois casos.
 10. Cerâmicas à base de 3Y-TZP-Biovidro '97-3', sinterizadas a 1300°C , são as mais adequadas para a preparação de elementos estruturais com vida útil prolongada, acrescentando que sua resistência mecânica inicial é mais elevada. Isto permite a preparação de elementos estruturais para aplicações dentárias com vida comparável aos das restaurações à base de metal (>20 anos), com as vantagens de apresentação estética e de biocompatibilidade.

PROPOSTAS DE TRABALHOS FUTUROS

1. Estudos envolvendo Processamento:

- Preparar misturas com tamanho médio de partículas do Biovidro, abaixo de $63\mu\text{m}$, buscando maior densificação.
- Aumentar o tempo de moagem com objetivo de tornar a mistura mais homogênea, com isso melhor a densificação e evitar formação de 'ilhas' de Biovidro ou de regiões sem Biovidro.
- Eliminar o ligante do pó de ZrO_2 antes da moagem, por meio de calcinação em temperaturas levemente acima da temperatura de volatilização do mesmo, em torno de 400°C ; isto evitará possíveis formações de vazios e/ou canais durante a sinterização.
- Estudar alterações dos parâmetros de sinterização (patamares e/ou rampas), visando estudar possíveis alterações microestruturais no material sinterizado.
- Avaliar os efeitos de temperatura e tempo de sinterização, na viscosidade do Biovidro estudado neste trabalho.

2. Estudos envolvendo outros sistemas de vidros:

- que não permitam a cristalização parcial, evitando fragilização localizada;
- que possuam diferentes 'CET' (maiores ou menores que o da ZrO_2), avaliando os respectivos comportamentos quanto a tenacificação, densificação e módulo de resistência.

3. Estudar Fadiga dos compósitos $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Biovidro, após imersão por tempos prolongados em líquido simulando saliva.

4. Desenvolver e caracterizar cerâmicas à base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Biovidro contendo teores intermediários entre 3 e 5% de Biovidro.

5. Realizar estudos de adesão de porcelanas comerciais na superfície do compósito $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ -Biovidro, comparando com substrato de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ monolítico.

PRODUÇÃO BIBLIOGRÁFICA RELACIONADA A ESSE TRABALHO

Artigos completos publicados em periódicos

1. BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; HABIBE, A. F.; SANTOS, C.; Performance of ZrO₂-bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading. *Cadernos UNIFOA*, v. 5, p. 30-35, 2008.
2. HABIBE, A. F.; SOUZA, R. C.; MAEDA, L. D.; BICALHO, L. A.; BARBOZA, M. J. R.; SANTOS, C.; Biocerâmicas à base de ZrO₂-tetragonal obtidas por sinterização via fase líquida. *Tecnologia em Metalurgia e Materiais (São Paulo)*, v. 4, p. 23-29, 2008.
3. BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; Fatigue of Zirconia-bioglass dental ceramics. *Materials Science Forum*, v. 591-93, p. 628-633, 2008.

Trabalhos completos publicados em anais de congressos

4. DAGUANO, J. K. M. F.; SANTOS, C.; SUZUKI, P. A.; BICALHO, L. A.; FERNANDES, M. H.; Improvement of the mechanical properties of glasses based on the 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO system after heat-treatment. In: *The V Materials Symposium MATERIAIS*, 2009, Lisboa. Anais do V Materiais, 2009. v. 1. p. 1-6.
5. BICALHO, L. A.; SANTOS, C.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; Mechanical behavior of ZrO₂-bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading. In: *The V Materials Symposium*, 2009, Lisboa. Anais do V Materiais, 2009. v. 1. p. 1-6.
6. C. SANTOS; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BICALHO, L. A.; BAPTISTA, C.A.R.P.; STRECKER, K.; Fatigue Behaviour of dental ceramics based on Zr₂O-Al₂O₃ composites. In: *64º Congresso anual da ABM*, 2009, Belo Horizonte. Anais do 64º Congresso ABM, 2009. v. 1. p. 1-10.
7. BICALHO, L. A.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. J. R.; STRECKER, K.; MOREIRA, M. E. S.; Avaliação da sinterabilidade de cerâmicas de ZrO₂(3% Y₂O₃) - Biovidro utilizando dilatometria. In: *52º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2008, Florianópolis-SC. Anais do 52º CBC, 2008. v. 1. p. 1-12.
8. BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. J. R.; DAGUANO, J. K. M. F.; ELIAS, C. N.; Fatigue Behavior of Zirconia Dental Materials. In: *WEC 2008 - World Engineering Convention*, 2008, Brasília-DF. Anais do WEC 2008, 2008. v. 1. p. 1-6.
9. C. N. ELIAS, C. SANTOS, M. J. R. BARBOZA, L. A. BICALHO, R. C. SOUZA. Fatigue in zirconia bioceramics. In: *137th Annual Meeting & Exhibition*, 2008, New Orleans. Proceedings of 137th TMS, 2008. v. 1. p. 315.

10. SANTOS, C.; MAEDA, L. D.; DAGUANO, J. K. M. F.; SOUZA, R. C.; HABIBE, A. F.; BARBOZA, M. J. R.; BICALHO, L. A.; Efeito da adição de biovidro na resistência à fratura dos compósitos biocerâmicos ZrO₂-Biovidro. In: *51º Congresso Brasileiro de Cerâmica*, 2007, Salvador-BA. Anais do 51º CBC- Congresso Brasileiro de Cerâmica. v. 1.
11. SANTOS, C.; HABIBE, A. F.; SOUZA, R. C.; MAEDA, L. D.; BARBOZA, M. J. R.; BICALHO, L. A.; Propriedades mecânicas de cerâmicas a base de ZrO₂ estabilizado com Y₂O₃ sinterizadas por fase líquida. In: *62º Congresso anual da ABM*, 2007, Vitória-ES. Anais do 62º Congresso anual da ABM, 2007. v. 1.
12. BICALHO, L. A.; C. SANTOS; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; Fadiga cíclica de compósitos biocerâmicos de zircônia com adição de biovidro. In: *64 SOEAA - Semana Oficial da Engenharia, da Arquitetura e da Agronomia - CONFEA/CREA-RJ*, 2007, Rio de Janeiro. Anais do 64º SOEAA - CONFEA/CREA-RJ, 2007. v. 1. p. 1-4.
13. BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; Fatigue of zirconia-bioglass dental ceramics. In: *Sixth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH*, 2007, Búzios-RJ. Proceedings of the PTech 2007, 2007. v. 1. p. 1-6.
14. SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; BAPTISTA, C.A.R.P.; BICALHO, L. A.; BARBOZA, M. J. R.; Fatigue behavior of tetragonal-ZrO₂ based ceramic. In: *19th International Congress of Mechanical Engineering*, 2007, Brasília-DF. Anais do 19º COBEM, 2007. v. 1. p. 1-10.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

15. SANTOS, C.; BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; ELIAS, C. N.; Bending Strength of Zirconia-bioglass composites. In: *1 ENEBI - Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica*, 2007, Petrópolis-RJ. Anais do ENEBI 2007, 2007. v. 1. p. 1-2.
16. SANTOS, C.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; BICALHO, L. A.; ELIAS, C. N.; Cyclic fatigue of zirconia bioceramics. In: *1º ENEBI - Encontro Nacional de Engenharia Biomecânica*, 2007, Petrópolis-RJ. Anais do ENEBI 2007, 2007. v. 1. p. 1-2.
17. SOUZA, R. C.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; BICALHO, L. A.; MARTINEZ, G. A.; STRECKER, K.; Fadiga cíclica de cerâmicas biocompatíveis à base de ZrO₂ estabilizada com Y₂O₃ e ZrO₂-Al₂O₃. In: *5º COLAOB - Congresso Latino-Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*, 2008, Ouro Preto-MG. Anais do 5º COLAOB, 2008. v. 1. p. 1-1.
18. SANTOS, C.; BICALHO, L. A.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; ELIAS, C. N.; Fadiga cíclica de biocerâmicas à base de ZrO₂ estabilizado

com Y_2O_3 com biovidro. In: 5^o COLAOB - *Congresso Latino Americano de Órgãos Artificiais e Biomateriais*, 2008, Ouro Preto-MG. Anais do 5^o COLAOB, 2008. v. 1. p. 1-1.

19. Santos, C.; BICALHO, L. A.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; SOUZA, R. C.; A Preliminary Fatigue Characterization of Zirconia-bioglass ceramics. In: 2nd ISAMN - *International Symposium o Advanced Materials Nanostructures*, 2007, S.Carlos-SP. Abstract book of 2nd ISAMN, 2007. v. 1.

Artigos aceitos para publicação

20. BICALHO, L. A.; SANTOS, C.; SOUZA, R. C.; BARBOZA, M. J. R.; BAPTISTA, C.A.R.P.; Mechanical behavior of ZrO_2 -bioglass dental ceramics under cyclic fatigue loading. *Materials Science Forum*, 2010.
21. DAGUANO, J. K. M. F.; Santos, C.; FERNANDES, M. H.; BICALHO, L. A.; SUZUKI, P. A.; Improvement of the mechanical properties of glasses based on the $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ system after heat-treatment. *Materials Science Forum*, 2010.

REFERÊNCIAS

- ADELL, R., LEKHOLM, U.; BRÅNEMARK, P. I. A 15-year study of osseointegrated implants in the treatment of edentulous jaw. **It. J Oral Surg**, v. 10, p.387- 416, 1981.
- ALEXANDER, K.B., BECHER, P.F. WATERS, S.B., BLEIER, A. Grain growth kinetics in Alumina-Zirconia (CeZTA) Composites. **J. American Ceram. Soc.**, v. 77, n.4, p.939-46, 1994.
- ÁLVAREZ, M.R., LANDA, A.R., et al. Structural and textural study on ZrO_2 - Y_2O_3 powders. **J. Eur Ceram Soc.**, v.18, p.1201-1210, 1998.
- AMARAL, M.; LOPES, M.A.; SILVA, R.F.; SANTOS, J.D. Densification route of Si_3N_4 – bioglass biocomposites. **Biomaterials**, v.23, p.857-862, 2002.
- ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R. MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I direct crack measurements. **J. of American Ceramic Society**. v. 64, n. 9, p.533-538, 1981.
- ANTUNES, I. C. R. **Influência do Fator Intensidade de Tensão na Propagação de Trincas por Fadiga no Aço Carbono Manganês A516-70N – Soldado**. 135p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) - Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 1997.
- ANUSAVICE, K. J.; **Phillips Materiais Dentários**. 11^a Ed. Rio de Janeiro; Elsevier Editora, 2005.
- ARASHI, H.; ISHIGAME, M. **Phys. Stat. Sol.** v.71; p.313; 1982.
- ARASHI, H.; SHIMOMURA, O.; YAGI, T.; AKIMOTO, S.; KUDO, Y. **Adv. Ceram.** v.24; p.493; 1985.
- ARASHI, H. YAGI, T.; AKIMOTO, S. **J. Am. Ceram. Soc.** v.74, p.520; 1991.
- ASTM F-1873-98, **Standard specification for high-purity dense yttria tetragonal zirconium oxide polycrystal(Y-TZP) for surgical implant applications**. p.1349-1351; 1998.
- ASTM: C1327-99, **Standard test method for Vickers indentation hardness of advanced ceramics**. p.1-8, 1999.
- ASTM: C-1421-99, **Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature**. p.1-32, 1999.
- ASTM: F-603-00, **Standard specification for high-purity aluminium oxide for medical application**. p.103-105, 2000.

- BAJONS, P., NEITE, B. Cyclic fatigue tests of brittle materials. **Glass Technology**, v.26, n. 3, p.144-151, 1985.
- BAPTISTA, C. R. P. **Estudo da Propagação de Trincas por Fadiga em um Aço de Baixo Carbono Submetido a Tratamentos Térmicos Intercríticos**. 114p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Projetos e Materiais) – Faculdade de Engenharia, Universidade Estadual Paulista Guaratinguetá, 1993.
- BAPTISTA, C. R. P. **Modelagem Preditiva do Comportamento de Trincas de Fadiga com Aplicação ao Titânio de Pureza Comercial**. 130p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Faculdade de Engenharia Química de Lorena, 2000.
- BARBOZA, M. J. R. **Modelagem de Propagação de trincas por Fadiga em Amplitudes Constante e Variável**. Dissertação de Mestrado em Engenharia Mecânica. 109p. Universidade Estadual Paulista. Guaratinguetá, 1995.
- BASU, B., VLEUGELS, J. VAN DER BIEST, O. J. **Materials Research**. v.16, n. 7, p.2158-2169, 2001.
- BASU, D., SARKAR, B. K. Effect of zirconia addition on the fatigue behaviour of fine grained alumina. **Bull. Mater. Sci.**, v. 24, n. 2, p.101-104, Apr, 201.
- BASU, D., SARKAR, B. K. Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks. **J. Mater. Res.** v. 11, n. 12, p.3057-3062, 1996.
- BECHER, P. F., ALEXANDER, K. B., WARMICK, W. Influence of ZrO₂ grain size and content on the transformation response in the Al₂O₃- ZrO₂(12% mol CeO₂) system. **J. Am. Ceram. Soc.** v.76; p.657-663, 1993.
- BICALHO, L. A.; SANTOS, C.; BARBOZA, M. R. J.; STRECKER, K.; MOREIRA, M. E. S. Avaliação da Sinterabilidade de Cerâmicas de ZrO₂(3%Y₂O₃)-Biovidro Utilizando Dilatometria. In: **52º Congresso Brasileiro de Cerâmicas. Florianópolis**, 2008.
- BLACK, J. **Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility**. New York: Marcel Dekker, 1992.
- BLOCK, S.; JORDANA, J. A. H. D.; PIERMARINI, G. J. **Journal Am. Ceram. Soc.** v.68, p.497, 1985.
- BRANCO, C. M., FERNANDES, A. A., CASTRO, P. M. S. T. **Fadiga de Estruturas Soldadas**. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian; 290p. 1986.
- BRANEMARK, P. I., ZARB, G. A., ALBREKTSSON, T. Tissue-integrated prostheses: osseointegration in clinical dentistry. **Quintessence Verlags – GMBH – Berlim**, 1987.
- BRESSIANI, J. C. & BRESSIANI, A. H. A. **Cerâmicas a base de zircônia**. INFORMATIVO INT. v.20, n.41, p.24-27, 1988.
- BROMER, H.; DEUTSCHER, K.; BLENCKE, B.; PFEIL, E.; STRUNZ, V. Properties of the Bioactive Implant Material Ceravital. **Science of Ceramics**. n.9, p.219-225, 1977.

- CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: Torti, M. L., **Treatise on materials Science and technology**. 1 ed., New Jersey, USA: Academic Press. 1989, v.29, cap. 5, p. 195-225.
- Casellas, D., Nagl, M. M., et al. Growth of Surface Indentation Cracks in Alumina and Zirconia Toughened Alumina. **Key Engineering Materials**. v.127-131, p.895-902, 1997.
- CHELL, C. O.; McCLUNG, R. C. Significant Issues in Poof Testing: A Critical Appraisal. NASA, **Contractor Report** 4628, 1994.
- CHEN, I.-W., LIU-S.-Y. Constitutive relations for mechanical fatigue in zirconia ceramics. In: **Engineering Foundation Conference Mechanical Fatigue in Advanced Materials**, p.153-168, 1991.
- CHEVALIER, J., OLAGNON, C., FANTOZZI G. Subcritical crack propagation in 3Y-TZP ceramics: static and cyclic fatigue. **J American Ceram. Soc.** v.82, n.11, p.3129-38, 1999.
- CLAUSSEN, N. J.; Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. **J. American Ceram. Soc.** v.61, p.49-51, 1976.
- COOK, R. F.; Direct observation and analysis of indentation cracking in glasses and ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.73, p.783 – 817, 1990.
- COTTRELL. A. H.; **Introdução à metalurgia**. 3^a Ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian. 1976.
- DAUSKARDT, R. H., YU W., RITCHIE, R. O. Fatigue crack-propagation in transformation-toughened zirconia ceramic. **J. American Ceram. Soc.**; v.70, n.10, p.C248-52, 1987.
- DAUSKARDT, R. H.; A frictional-wear mechanism for fatigue-crack growth in grain bridging ceramics. **Acta Metallurgica et Materialia**, v.41, n.9, p.2765-2781, 1993.
- DAY, D. E.; DAY, T. E.; RADIOTHERAPY GLASSES. in Hench, L. L.; Wilson, J. **An Introduction to Bioceramics**, 1, Singapore, World Scientific. p.305-317, 1993.
- DAY, D.; Using Glass in the Body. **The American Ceramic Society Bulletin**, v.74; p. 64-68; 1995.
- De AZA, A.H., CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G.; SCHEHL, M.; TORRECILLAS, R. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v.23, p.937-945, 2002.
- DEVILLE, S.; CHEVALIER. J.; GREMILLARD, L. Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. **Biomaterials**. p.2186-2192, 2006.
- DUSZA, J. Comparison of fracture toughness testing methods applied to $Si_3N_4 + Si_3N_4$ – whiskers system. **Scripta Metalurgicall and Materials**, v.26, p.337 – 342, 1992.

- DUSZA, J. STEEN, M.; **International Materials Reviews**. v.44, n.5, 1999.
- EVANS, A. G. Perspective on the development of high-toughness determination ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.73, p.187-206, 1990.
- EVANS, A.G., HEUER, A. H.; Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. **J Americ. Ceram. Soc.** v.63, n.5, p.241-248, 1980.
- EVANS, A.G. A method for evaluation the time-dependent failure characteristics of brittle materials – and its application to polycrystalline alumina. **J Mat Sci**, n.7, p.1137-1146; 1972.
- FANTOZZI, G.; ORANGE, G. Thermomechanical properties of zirconia toughened alumina materials. In: Moya, J. S., De Aza, S. editors. **Processing of advanced ceramics**. Arganda Del Rey Madrid. Soc. Esp. Ceram. Virid. Spain, p.187-215, 1986.
- FEIGHERY, A. J. & IRVINE, J. T. S. Effect of alumina additions upon electrical properties of 8% mol yttria-stabilised zirconia. **Solid stat ionics**, v.121, p.209-216, 1999.
- FERNÁNDEZ, R.; MESCHKE, F.; De PORTU, G.; ANGLADA, M.; LLANES, L.; Fatigue and Fracture Characteristics of a Fine-Grained (Mg-Y)-PSZ Zirconia Ceramic. **Journal of the European Ceramic Society**. n.19, p.1705-1715, 1999.
- FETT, T., KELLER, K., MUNZ, D. Determination of v-K curves for subcritical crack growth in naturally cracked specimens. **Journal of Materials Science**. p.798-803. 2005.
- FETT, T., MUNZ, D. Determination of v–KI curves by a modified evaluation of lifetime measurements in static bending tests. **J Am Ceram Soc.** v.68, n.8, p.C213–5, 1985.
- FLECK, N. A.; KANG, K. J. ASHBY, M. F.; The cyclic Properties of Engineering Materials. **Acta metal. Matter**. v. 42, n.2. p.365-381, 1994.
- FREIMAN, W. S.; Brittle Fracture Behavior of Ceramics. **Ceram. Bull.** v.67, n.2, p.392-402, 1988.
- GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: in the presence of an applied stress. **J Materials Science**, v.20, p.3479-3486, 1985.
- GERMAN, M.R.; **Powder Metalurgy Science**. 2nd. Ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
- GERMAN, R.M.; **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley and Sons, 1996, 550p.
- GRATHWOHL, G., LIU, T. Crack resistance and fatigue of transforming ceramics: I materials in the ZrO₂-Y₂O₃-Al₂O₃ system. **J Am Ceram Soc**, v.74, n.2, p.318-325, 1991.
- GRATHWÖHL, G. **Crack resistance and fatigue limits of structural ceramics**. p.98-105, pmi, v.24, n.2, 1992.

- GREEN, D. J., HANNINK, R. H. J.; SWAIN, M. V. **Transformation toughening of ceramics**. p. 232; Boca Raton, Fl.: CRS Press, inc., 1989.
- GREGORI, G., BURGER, W., SERGO, V. Piezo-spectroscopic analysis of the residual stress in zirconia-toughened alumina ceramics: the influence of the tetragonal-to-monoclinic transformation. **Materials Science and Engineering**. v.A271, p.401-406, 1999.
- GROSS, U. M.; MÜLLER-MAI, C. Hard Materials-Tissue Interface: General Considerations and Examples for Bone Bonding and for Epithelial Attachment. In: YAMAMURO, T.; HENCH, L. L.; WILSON, J.; **CRC Handbook of Bioactive Ceramics**, 1, Boca Raton; CRC Press, 1990, 25-39.
- GUAZZATO, M., ALBAKRY, M., RINGER, S. P., SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part I. Pressable and alumina glass-infiltrated ceramics. **Dent Mater**. v.20, n.5, p. 441–8, 2004.
- GUPTA, T. K., BECHTOLD, J. H., KUZNICK, R. C., CADOFF, L. H., ROSSING, B. R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. **J Mater Science**, v.12, p.2421-2426, 1977.
- GUPTA, T. K., LANGE, F. F., BECHTOLD, J. H. Effect of stress-induced phase transformation on properties of polycrystalline zirconia containing metastable tetragonal phase. **J. Mater. Sci.**, v.13, p.1464-1470, 1978.
- HABIBE, A. F. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO₂ utilizando um biovidro do sistema 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO como aditivo de sinterização**. 123f.; Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo, Lorena. 2007.
- HANNINK, R. H. J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
- HENCH, L. L.; Bioceramics, **Journal of the American Ceramic Society**, v.81, p.1705-1728, 1998.
- HENCH, L. L. **La Fabbricazione dei Bioceramici**, **Ceramurgia**, v.7, p.253-266, 1977.
- HENCH, L. L.; SPLINTER, R. J.; ALLEN, W. C.; GREENLEE, T. K. Bonding Mechanisms at the Interface of Ceramic Prosthetic Materials. **Journal of Biomedical Materials Research Symposium**, v.36, 117, 1971.
- HENCH, L.; WILSON, J. **An Introduction to Bioceramics**. London: Word Science, 1993.
- HENCH, L.L. **Introduction to biomaterials**. **Anales de Quimica**, v.93, p. S3-S5, 1997.
- HERTZBERG, R. W. **Deformation and Fracture Mechanics of Engineering Materials**. New York: John Wiley, 1996. 786p.
- HEUER, A. H., CHAIM, R., LANTERI, V. Review: phase transformation and microstructural characterization of alloys in the system ZrO₂-Al₂O₃. **Advances in ceramics**. 1988, v.24 Science and technology of Zirconia III, p.3-20.

- HEUER, A. H. Transformation toughening in ZrO_2 -containing ceramics. **Journal Am. Ceram. Soc.**, v.70, n.10, p.689-698, 1987.
- HOLAND, W.; VOGEL, W.; MORTIER, W. J.; DUVINGNEAUD, P. H.; NAESSENS, G.; PLUMAT, E. A New type of Phlogopite Crystal in Machineable Glass-ceramics, **Glass Technology**, v.24, p.318-322, 1983.
- HORI, S., YOSHIMURA, M., SOMIYA, S. Strength-toughness relation in sintered and isostatically hot-pressed ZrO_2 - toughened Al_2O_3 . **J. Am. Ceram. Soc.** v.69, p.169-172, 1986.
- HUANG, X.W.; WANG, S. W.; HUANG, X. X.; Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering. **Ceramics International**, v.29, p.765-769, 2003.
- HÜBNER, H.W.; Mecânica da fratura e a resistência mecânica de materiais cerâmicos. In: **CBECIMAT**, 3, 1978.
- HULBERT, S. F.; HENCH, L. L.; FORBERS, D.; BOWMAN, L. S.; History of Bioceramics, **Ceramics International**, v.8, p.131-140, 1982.
- HUSSEI, B., WILSON, J.; Advanced Technical Ceramics-Directory and Databook. **Analytica Chimica Acta**, v.279, n.1, p.185-192, July 1993.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-1. **Biological evaluation of medical devices. part 1: guidance on selection of tests.** 1993.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-5. **Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods.** 1993.
- JACOBS, D. S., CHEN, I.-W. Mechanical and environmental factors in the cyclic and static fatigue of silicon nitride. **J Am Ceram Soc**, v.77, n.5, p.1153-61, 1994.
- JCPDS – POWDER DIFFRACTION FILE SEARCH MANUAL. Hanawalt Method Inorganic, USA. **Published by the International Center for Diffraction Data**, 1988.
- JUSTO, L. F.; MELLO, F. C. L.; DEVEZAS, T.; **Conjugados cerâmicos nos sistemas Al_2O_3 - ZrO_2 e ZrO_2 - CeO_2 .** In: CBECIMAT, 9, São Paulo, 1990, Anais, p.439-441.
- KAWAKUBO, T. Fatigue Crack Growth Mechanisms in Ceramics. In: **Cyclic Fatigue in Ceramics**, Edited by CJMR Vol. 14. 1995.
- KELLY, J. R. Ceramics in Restorative and Prosthetic Dentistry. **Ann. Rev. Mater. Sci.**, v.27, p. 443–68, 1997.
- KIM, D.-J., LEE, M.-H., LEE, D. Y., HAN, J.-S. Mechanical Properties, Phase Stability, and Biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 Composite Abutments for Dental Implant. **J. Biomed Mater Res**, v.53, n.4, p. 438-443, 2000.

- KINGERY, W. D., BOWEN, H. K., UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976 p. 1032.
- KISHIMOTO, H.; HOSHIDE, T. AND OKABE, N. **Cyclic Fatigue in Ceramics**. **Current Japanese Materials Research**, v. 14. Elsevier Science B.V. 1995
- KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Engineering Materials**. v. 153-154, p.1-36, 1998.
- KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystallines and Amorphous materials**. John Wiley and Sons, New York, 1974
- KOHN D. H., DUCHEYNE P., AWERBUCH, J. Sources of acoustic emission during fatigue of Ti-6Al-4V: effect of microstructure: **Journal of Materials Science**. v.27, n. 6, p.1633–1641, 1992.
- KOHN D. H.; DUCHEYNE P.; AWERBUCH, J. Acoustic emission during fatigue of porous-coated Ti-6Al-4V implant alloy. **Journal Of Biomedical Materials Research**, v. 26, n.1, p.19-38 January 1992.
- KOKUBO, T. Bonding Mechanism of Bioactive Glass-ceramic A-W to Living Bone, in Yamamuro, T.; Hench, L. L.; Wilson, J. **CRC Handbook of Bioactive Ceramics**, 1, Boca Raton; p.41-49, CRC Press, 1990.
- KOKUBO, T.; HYUN-MIN KIM. KAWASHITA, M. Novel bioactive materials with different mechanical properties. **Biomaterials**. v.24, p.2161–2175, 2003.
- KOKUBO, T.; SHIGEMATSU, M.; NAGASHIMA, Y.; TASHIRO, M.; NAKAMURA, T.; YAMAMURO, T.; HIGASHI, S. Apatite -and Wollastonite-Containing Glass-ceramic for Prosthetic Application. **Bullettin of the Institute of Chemical Research**, Kyoto University, v.60, p.260-268, 1982.
- KOUROUKLIS, G. A. E.; LIAROKAPIS, **Journal Am. Ceram. Soc.**; v.78, p.445, 1995.
- KUMAR, A. S.; DURAI, A. R., SORNAKUMAR, T. Ytria ceramics: cutting tool application. **Materials**. v.22, p.1808-1810, 2004.
- LANGE, F. F., EVANS, A. G. Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.62, p.62-65, 1979.
- LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al₂O₃- ZrO₂ composites. **J. Mat. Sci**. v.17, p.247-254, 1982.
- LAWN, B. R.; WILSHAW, T. R. **Fracture of Brittle Solids**. Cambridge University Press. p. 46-72, 1975.
- LEITÃO, E.; BARBOSA, M. A.; GROOT, K. In vitro testing of surface-modified biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.9, p.543-548, 1998.

- LIA, S. J.; NIINOMIA, M.; AKAHORIA, T.; KASUGAC, T.; YANGB, R.; HAOB, Y. L. Fatigue characteristics of bioactive glass-ceramic-coated Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr for biomedical application. **Biomaterials**. v.25, p.3369-3378, 2004.
- LIU, S.-Y., CHEN, I.-W.; Fatigue of yttria-stabilized Zirconia: I, fatigue damage, fracture origins and lifetime prediction. **J. Am Ceram Soc**, v.74, n.6, p.1197-1205, 1991.
- LIU, S.-Y.; CHEN, I.-W. Fatigue of yttria-stabilized Zirconia: II, crack propagation, Fatigue Striations, and short-crack behavior. **J. Am Ceram Soc**, v.74, n.6, p.1206-1216, 1991.
- MAI, Y.-W., HU, X., DUAN, K., COTTEREL, B; Crack-resistance curve and cyclic fatigue in ceramic materials, **Fracture Mechanics of Ceramics**. v.9, p.387-422, N York Plenum, 1992.
- MAJIMA, K., AMAFUJI, K., NAGAI, H., SHOJI, K; Fatigue of the transformation toughened Y-TZP(A) and Ce-TZP ceramics. **Proceedings of Engineering Foundation Conference Mechanical Fatigue in: Advanced Materials**, S.Barbara, Ca, p.265-285, 1991.
- MCLEAN, J. W. The Clinical Use of Glass-Ionomer Cements - Future and Current Developments. **Clinical Materials**, v.7, p.283-288, 1991.
- MESING, G. L., MARKHOFF, C. J., McCOY, L. G. **Characterization of Ceramics Powder Compactation**. Pennsylvania State University, v.61, n.8, 1982.
- MEYERS, M. A., CHAWLA, K. K. **Princípios de Metalurgia Mecânica**. São Paulo: Edgard Blücher, 1982.
- MICHIDA, T.; MIYATA, H.; USAMI, S.; OHTA, H. Fatigue Behavior Of Structural Ceramics At Elevated Temperatures. In: **Cyclic Fatigue Ceramics**. Edited by H. Kishimoto, T. Hoshide and N. Okabe, Elsevier Science B.V; v.p33-58, 1995.
- MIELCZAREK, A.; FISCHER, H.; RIEHEMANN, W. Amplitude-dependent damping of PSZ with sinter defects. **Materials Science and Engineering**. v. 442, p. 488–491, 2006.
- MILLER, K. J.; Materials Science Perspective of Metal Fatigue Resistance. **Materials Science and Technology**, v. 9, p.452-62, 1993.
- MITCHELL, Brian S. **An Introduction to Engineering and Science: For Chemical and Materials Engineers**, [S.L.]; John Wiley, 2004
- MORAES, M. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 258p. Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- MUNZ, D., FETT, T. **Mechanisches Verhalten Keramischer Werkstoff**. SprInger-Verlag, Berlin, 1989.
- MUNZ, D.; FETT, T. **Ceramics – Mechanical Properties, Failure Behaviour, Materials Selection**. Springer, 1998.

- MURAKAMI, Y.; KOBAYASHI, M., MATSUI, T. Mechanism of Creation of Compressive Residual Stress by Shot Peening. **International Journal of Fatigue**, v.20, n.5, p.351-7, 1998.
- MUSTER, D.; et.al. **High-Tech Biomaterials**. Amsterdam: Elsevier Science, 1992.
- NAERT, I. **Osseointegração na reabilitação bucal**. Quintessence Publishing Co, Inc.1ª Edição 1998, 133.
- NALLA, R. K., IMBENI, V., KINNEY, J. H., STANINEC, M., MARSHALL, S. J., RITCHIE, R. O. In vitro fatigue behavior of human dentin with implications for life prediction. **J. Biomed. Mater. Res.** v.66A, n.1, p. 10-20, 2003.
- NICHOLSON, J. W. Chemistry of Glass Ionomer Cements: A Review. **Biomaterials**, v.19, p.485-494, 1998.
- NIIHARA, K. Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics. **J. Mat. Sci**, 1982.
- NONO, M. C. A. **Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)**. Tese (Doutorado) - ITA-CTA, S.J.Campos. 1990.
- OBERACKER, R.; THUMMLER, F. **An Introduction to Powder Metallurgy**. 332 p. The Institute of Materials, 1993.
- OHTAKA, O.; KUME, S.; ITO, E. **Journal Am. Ceram. Soc.** v.71, n.448, 1988.
- OHTAKA, O.; YAMANAKA T.; KUME, S.; HARA, N.; ASANO, H.; IZUMIE, F. **Proc. Japan Acad. Ser. B**, v. 66, p. 193, 1990.
- OHTAKA, O.; YAMANAKA, T.; YAGI, T. **Phys. B**. v.49, p.9295, 1994.
- OHTSUKI, C.; KUSHITANI, H.; KOKUBO, T.; KOTANI, S.; YAMAMURO, T. Apatite Formation on the Surface of Ceravital-type Glass-ceramic in the Body, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.25, p.1363-1370, 1991.
- OKAMOTO, A., NAKAMURA, H. The Influence of Residual Stress on Fatigue Cracking. **Journal of Pressure Vessel Technology**, v. 112, p.199-203, 1990.
- OKASAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.250-256, 1998.
- OKESON, JEFFREY P.; **Fundamentos de oclusão e desordens temporomandibulares**. [S.L.] Artes Médicas, 2ª Edição, 1992.
- OLIVEIRA, A. P. A. **Influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia**. Tese (Doutorado). PUC-RJ, 1997.
- OLIVEIRA, J. M.; FERNANDES, M. H.; CORREIA, R. N. Development of a New Glass Ceramic in the System MgO-3CaO.P₂O₅-SiO₂. **Bioceramics**, v.5, p. 7-14, 1997.

- ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, S. **Biomateriais - Fundamentos e Aplicações**. Ed Cultura Médica, 2005. 538p.
- OSHIDE, T. Proof Testing and Subsequent Fatigue Characteristics in Ceramics. In Cyclic Fatigue in Ceramics. **Current Japanese Materials Research**, v.14, p.207-232, 1995.
- PARIS, P. C., ERDOGAN, F.; A Critical Analyze of Crack Propagations Law. **Journal of Basic Engineering, Transaction ASME**, serie D, v.85, p.528-534, 1963.
- PARIS, P. C. **The growth of fatigue cracks due to variations in load**. Ph.D., Dissertation, Lehigh University. 1962.
- PASCOE, R. T.; GARVIE, R. C. **Ceramic microstructures**. [S.L.] Westview Press, p.774-785, 1977.
- PEREIRA, C. P. M. **Fadiga na Liga Al 7475-T761**. Tese (Doutor em Engenharia de Materiais). Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena, 1996.
- PEZZOTTI, G.; SERGO, V.; SBAIZERO., O.; MERIANI, S.; NISHIDA, T. **J Eur Ceram Soc**. N.19, p.247, 1999.
- PICONI, C.; MACCAURO, G.; Zirconia as a Ceramic Biomaterial. **Biomaterials** v.20, p.1-25, 1999.
- PIORINO, Francisco Neto. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. Tese (Mestrado em Engenharia). UFUSCar, São Carlos, 1990, 153 p.
- PITTAYACHAWAN, P.; MCDONALD, A.; PETRIE, A.; KNOWLES, J. C. The biaxial flexural strength and fatigue property of Lava™ Y-TZP dental ceramic. **Dental Materials**. v.23, p.1018-1029, 2007.
- PONTON, C. B., RAWLINGS, R. D. Vickers indentation fracture toughness test part I: Review of literature and formulation of standardized indentation toughness equations. **Materials Science and Technology**. v.5, p. 865-871, 1989.
- PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. [S.L.], 2nd Ed., Chapman & Hall, 1992.
- QUINN, G. D. Strength and proof testing. Engineered Materials Handbook, **Ceramics and Glasses**. ASM International, Metals Park, OH, v. 4, p.585, 1991
- RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. [S.L.], Marcel Dekker, 1995, 770p.
- RAJU, I. S.; NEWMAN, J. C. **Engineering Fracture Mechanics**. v.11, p. 717, 1979.
- REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. 658 p New York: John Wiley, 1995.
- REED, J. S. LEJUS, A. M. Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia. **Mat. Res. Bull**, v.12, p.949-954, 1977.

- RITCHIE, R. O. and VENKATESWARA RAO, K. T. **Cyclic Fatigue-Crack Growth in Toughened Ceramics and Intermetallics at Ambient to Elevated Temperatures**. ECF II – Mechanisms and Mechanics of Damage and Failure. p 53-69.
- ROGERO, S. O.; LUGÃO, A. B.; IKEDA, T. I.; CRUZ, A. S. Teste in vitro de citotoxicidade: Estudo comparativo entre duas metodologias. **Mater. Res.**, v.6, n.3, p.317-320, 2003.
- RUF, H. EVANS, A. G. Toughening by monoclinic zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.** v.66, n.5, p.328-323, 1983.
- RÜHLE, M., STECKER, A., WAIDELICH, D., KRAUS, B. In situ observations of stress-induced phase transformation in ZrO₂ containing ceramics. In: eds. Claussen, N. Rühle, M., Heuer, A. *Advanced in ceramics. Science and technology II*. Columbus: **American Ceramic Society**, v.12, p.256-274, 1984.
- SALZ, C. R. J. and HOFFMAN, M. Cyclic Fatigue Crack Growth in PZT Under Mechanical Loading. **J. Am. Ceram. Soc.** v.88, n.5, p.1331–1333, 2005.
- SANTOS, C. **Cerâmicas de Si₃N₄ obtidas por prensagem à quente utilizando E₂O₃-AlN ou E₂O₃-Al₂O₃ como aditivos: Caracterização Microestrutural e Resistência à Fluência**. 212p.; Tese (Doutorado). Faenquil / PPGEM, Lorena, 2004.
- SCHÜTZ, W. **A History of Fatigue**. **Engineering Fracture Mechanics**. v.54, n.2, p.263. 2004.
- SCHWARTZ, H. Application for Ceramics Materials and Processes. **Struct. Cer.** n.8, p.8.1-8.85, 1992.
- SHI, J. L., LU, Z. L., GUO, J. K. Model analysis of boundary residual stress and its effect on toughness in thin boundary layered yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics. **J Mat Res**, v.15, n.3, p.727-732, 2000.
- SHI, J. L.; LI, L. GUO, J. K. Boundary Stress and its Effect on Toughness in thin Boundary Layered and Particulate Composites: Model Analysis and Experimental Test on T-TZP Based Ceramic Composites. **J E. Cer. Soc**, v.18, p.2035-2043, 1998.
- SHULMAN, et. al. Zirconia toughened Alumina (ZTA) Optimisation of the toughening mechanism. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v.34, n.2, p.127-131, 1998.
- STANDARD, O. **Application of transformation-toughened Zirconia Ceramics as bioceramics**. Ph.D. (Thesis). University of New South Wales, Australia, 1995.
- STEVENS, R. **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. [S.L.]. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.
- STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Trans Brit Ceram Soc**, v.80, p 81-85, 1981.
- STUDART, A. R., FILSER, F., KOCHER P., GAUCKLER, L. J. Fatigue of zirconia under cyclic loading in water and its implications for the design of dental bridges. **Dent. Mater.** v.23, n.1, p. 106-14, 2006.

- STUDART, A. R., FILSER, F., KOCHER, P., LUTHY, H., GAUCKLER, L. J. Mechanical and fracture behavior of veneer-framework composites for allceramic dental bridges. **Dent. Mater.** v.23, n.1, p.115-23, 2006.
- STUDART, A. R., FILSER, F., KOCHER, P., LUTHY, H., GAUCKLER, L. J. Cyclic fatigue in water of veneer-framework composites for all-ceramic dental bridges. **Dent. Mater.** v.23, n.2, p.177-85, 2007.
- STUDART, A. R.; FILSER, F.; KOCHER P.; GAUCKLERYUJI KIMURA L. J.; SATOKO TAKUBO. In vitro lifetime of dental ceramics under cyclic loading in water. **Biomaterials.** v.28, p. 2695-2705, 2007.
- SUN, Y.-H. ZHANGA, Y-F. GUO, J-K. Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition. **Ceramics International.** v.29, p.229-232, 2003.
- TAYA, M.; et. al. Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. **J. Am. Ceram. Soc.** v.73, n.5, p.1382-1391, 1990.
- TAYLOR, D. Predicting the fracture strength of ceramic materials using the theory of critical distances. **Engineering Fracture Mechanics.** v.71, p. 2407-2416, 2004.
- THOMPSON, J. Y.; STONER, B. R.; PIASCIK, J. R. Ceramics for restorative dentistry: Citical aspects for fracture and fatigue resistance. **Materials Science and Engineering C.** v. 27, p.565-569, 2007.
- THÜMMLER, F., OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy.** [S.L.], The Institute of Materials, 1993. 332 p.
- TSALOUCHOU, E.; CATTELL, M. J., KNOWLES, J. C. Fatigue and fracture properties of yttria partially stabilized zirconia crown systems. **Dental Materials.** v.24, p. 308-318, 2008.
- UENO, A., KISHIMOTO, H., KAWAMOTO, H. Effects of crack size on crack propagation behavior and experimental verification of cyclic fatigue mechanism of sintered silicon nitride. **Frac Mechan of Ceram,** v.9, p.423-438, 1992.
- URASHIMA, K., Yo TAJIMA, WATANBE, M. Cyclic Fatigue Behavior of in-Situ Toughened Silicon Nitrides. In: **Cyclic Fatigue in Ceramics.** Current Japanese Materials Research, v.14, p.83-100, 1995.
- VALLET-REGI', M.; ROMA'N, J.; PADILLA, S.; DOADRIOA J. C. AND GILB, F. J. Bioactivity and mechanical properties of SiO₂-CaO-P₂O₅. Glass-Ceramics. **J. Mater. Chem.,** v.15, p.1353-1359. 2005.
- VOGEL, W.; HOLLAND, W.; NAUMANN, K.; GUMMEL, J. Development of Machineable Bioactive Glassceramics for Medical Uses, **Journal of Non-Crystalline Solids,** v.80, p.34-51, 1986.
- WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **J. Mat. Science.** v.24, p.3421-3440, 1989.

- WEIBULL, W. A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. **J. App. Mech.** v.18, p. 293-297, 1951.
- WILSON, A. D. Glass-Ionomer Cements-Origins, Development and Future, **Clinical Materials**, v.7, p.275-282, 1991.
- WILSON, J.; PIGOTT, G. H.; HENCH, L. L. Toxicology and Biocompatibility of Bioglasses, **Journal of Biomedical Materials Research**, v.15, p.805-817, 1981.
- WOOD, C.A., ZHAO, H., CHENG, Y.-B. **J.Am.Ceram. Soc.**, v.82, n.2, p.421-28, 1999.
- YI-QUAN WU. YU-FENG ZANG. PEZZOTTI, GIUSEPPE. JING-KUN GUO. **Journal of the European Ceramic Society**. n.22, p.159-164, 2002.
- YI-QUAN WUA. YU-FENG ZHANG. PEZZOTTI, GIUSEPPE. JING-KUN GUO. Effect of glass additives on the strength and toughness of polycrystalline alumina. **Journal of the European Ceramic Society**. v.22, p. 159–164, 2002.
- ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE Jr., A. R. **Review-Cerâmica**, v. 37, n.247, p.07-16, 1991.
- ZEERLEDER, A. **Aleaciones Ligeras**. Tradução de F. M. del Corral. Madrid: Aguilar, 1955. 372p.
- ZHU, X. Y, SHAW, W. J. D. Correlation of Fatigue Crack Growth Behavior with Crack Closure in Penned Specimens. **Fatigue Fracture of Engineering Materials & Structures**, v. 18, n. 7/8, p. 811-20, 1995.

APÊNDICE A BALANÇO DE MASSA PARA OBTENÇÃO DAS % EM PESO DE CADA REAGENTE DO BIOVIDRO.

Biovidro: 52,75% $3\text{CaOP}_2\text{O}_5$; 30% SiO_2 ; 17,25% MgO

Reagentes: $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$; CaCO_3 ; SiO_2 ; MgO

Elemento	Ca	H	P	O	Si	Mg	C
Peso molecular (g/mol)	40,08	1,01	30,97	16,00	28,09	24,31	12,01

Peso Molecular dos Reagentes:

$$\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}: \dots\dots\dots 40,08 + (6 \times 1,01) + (2 \times 30,97) + (9 \times 16,00) = \mathbf{252,08 \text{ g/mol}}$$

$$\text{CaCO}_3: \dots\dots\dots 40,08 + 12,01 + (3 \times 16,00) = \mathbf{100,091 \text{ g/mol}}$$

$$\text{SiO}_2: \dots\dots\dots 28,09 + (2 \times 16,00) = \mathbf{60,09 \text{ g/mol}}$$

$$\text{MgO}: \dots\dots\dots 24,31 + 16,00 = \mathbf{40,31 \text{ g/mol}}$$

$$3 \text{ CaO.P}_2\text{O}_5: \dots\dots\dots (3 \times 40,08) + (3 \times 16,00) + (2 \times 30,97) + (5 \times 16,00) = \\ = 120,24 + 48,00 + 61,94 + 80,00 = \mathbf{310,18 \text{ g/mol}}$$

Quantidades dos componentes do Biovidro:

$$52,75 \% \text{ (peso) } 3 \text{ CaO.P}_2\text{O}_5 = \mathbf{52,75 \text{ g}}$$

$$30,0 \% \text{ (peso) } \text{SiO}_2 = \mathbf{30 \text{ g}}$$

$$17,25 \% \text{ (peso) } \text{MgO} = \mathbf{17,25 \text{ g}}$$

Relações Estequiométricas:

1) Quantidade de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$:

$$\begin{array}{l} \text{cada } 310,18 \text{ g de } [3\text{CaO.P}_2\text{O}_5] \text{ implicam em } (2 \times 30,97) \text{ g de P} \\ 52,75 \text{ g} \dots\dots\dots \text{X g de P} \qquad \qquad \qquad \mathbf{X = 10,54 \text{ g}} \end{array}$$

$$\begin{array}{l} \text{cada } 252,08 \text{ g de } [\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}] \text{ implicam em } (2 \times 30,97) \text{ g de P} \\ \text{Y g} \dots\dots\dots 10,54 \text{ g de P} \end{array}$$

$$\mathbf{Y = 42,90 \text{ g de } \text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}}$$

2) Quantidade de 3 CaO.P₂O₅:

cada 252,08 g de [Ca(H₂PO₄)₂H₂O] implicam em (40,08 + 16,00) g de CaO
 42,90 g de [Ca(H₂PO₄)₂H₂O] Z g de CaO

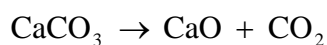
$$\boxed{Z = 9,53 \text{ g de CaO, oriundos do Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}}$$

cada 310,18g de 3CaO.P₂O₅ implicam em (3 x 56,08) g de CaO
 52,75g de 3CaO.P₂O₅ W g de CaO

$$\boxed{W = 28,61 \text{ g de CaO necessários}}$$

3) Aporte de CaCO₃:

Aporte de CaO = CaO necessário – CaO dos Reagentes = 28,61 – 9,53 = 19,08 g



cada (40,08 + 12,01 + 3 x 16,00) g de CaCO₃ implicam em (40,08 + 16,00) g de CaO
 M g de CaCO₃ 19,08 g de CaO

$$\boxed{M = 34,05 \text{ g CaCO}_3}$$

APÊNDICE B DETALHES DOS TESTES DE CITOTOXICIDADE

Os testes de avaliação biológica “in vitro”, foram realizados nos laboratórios do IPEN, sob supervisão da pesquisadora Sizue Ota Rogero, segundo as normas de procedimentos metodológicos ISO 10993-5, conforme apresentado a seguir:

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, de 96 poços, e a avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro.

O ensaio de incorporação do vermelho neutro é um teste *in vitro* eficaz, de baixo custo, reprodutível e quantitativo para selecionar substâncias potencialmente tóxicas. Está baseado no fato de que o vermelho neutro é um corante solúvel em água e que passa através da membrana plasmática e se concentra nos lisosomas de células vivas onde se fixam por ligações eletrostáticas hidrofóbicas com sítios aniônicos na matriz lisosomal.

Muitas substâncias danificam as membranas celulares e lisosomais resultando no decréscimo de captura e ligação do vermelho neutro. Portanto é possível distinguir entre células vivas e mortas pela medida da intensidade de cor final.

Generalidades

Para a análise da citotoxicidade, através do método de incorporação do Vermelho Neutro, foram utilizadas as seguintes soluções:

Cultura celular: foi utilizada a linhagem celular NCTC-clone L929 de tecido conectivo de camundongo, originária da American Type Culture Collection (ATCC-(CCL1)).

Meio de cultura: foi usado Meio de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, amino ácidos não essenciais e piruvato de sódio (Meio-uso).

Soluções: foram preparadas a partir das seguintes composições

1. ATV: Tripsina 0,2% e Versene 0,02%.
2. Vermelho neutro: 50µg em 1mL de MEM
3. Solução de lavagem: 1% cloreto de cálcio e 0,5% formaldeído
4. Solução de extração: 1% Ácido acético e 50% etanol
5. Solução tampão fosfato-salina (PBS).

Equipamentos: foram utilizados durante todo o procedimento os seguintes aparelhos

1. Microscópio invertido
2. Fluxo laminar classe 100
3. Leitor de ELISA com filtro de 540 nm e filtro de referência de 620 nm
4. Incubadora úmida com CO₂

Material descartável, estéril: foram usados durante a análise.

1. Microplacas para cultura de tecidos com 96 poços
2. Pipetas graduadas
3. Garrafas para cultura de células
4. Micropipeta multicanal, com seis canais.
5. Micropipeta monocanal
6. Ponteiras para micropipetas
7. Sistema de filtração para esterilização de soluções e meio de cultura
8. Tubos para centrífuga de 15 e 50 mL, com tampa rosqueada.

Procedimento do teste

Preparo dos extratos: foi realizado de acordo com as normas ISO 10993-1 e 10993-5 (1992).

1. Controle positivo: solução de fenol 2% em PBS – diluir 1/10 em meio de cultura-uso.
2. Controle negativo: pellets de PVC estabilizado com estanho, atóxico: 1cm²/mL de meio de cultura-uso.
3. Amostra sólida: 0,5 – 6cm²/mL meio de cultura-uso, volume mínimo de extrato de 3 mL.
4. Após tempo de incubação de 24 h a 37°C, fazer uma diluição seriada de cada extrato, com meio de cultura-uso.



Figura B.01 - Incubadora úmida com atmosfera de CO₂ contendo os frascos com os extratos dos materiais analisados pelo teste de citotoxicidade.

Preparo da suspensão celular: inicialmente houve o cultivo das células NCTC-clone L929 em garrafa de cultura celular, em meio de cultura Meio-uso. Após crescimento confluyente a cultura foi tratada com solução ATV, para o destaque das células. O número de células foi contado em hemocitômetro e a suspensão celular foi acertada para cerca de 5×10^3 a 5×10^4 células por mL.



Figura B.02 - Preparo de diluição seriada de cada extrato dos materiais em teste.

Preparo da microplaca: foi preparada uma suspensão celular de NCTC – clone L929 da ATCC-CCL1, de $2,5 \times 10^5$ células/mL e distribuiu-se 200 μ L em cada poço (5×10^4 céls/poço). A placa foi incubada em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por cerca de 24 h, para atingir a confluência desejada.



Figura B.03 - Preparo da microplaca para cultura de tecidos e realização do teste de citotoxicidade.

Ensaio propriamente dito:

200µL de cada diluição foi colocado em contato com as células aderidas em cada poço, em triplicata. Os controles positivo e negativo receberam o mesmo procedimento da amostra, conforme mostra esquema a seguir:

	{ amostra 1 }			{ amostra 2 }			{ amostra 3 }			{ amostra 4 }			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A
B	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	B
C	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	C
D	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	D
E	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	E
F	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	F
G	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	G
H	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	H
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	{ C céls }			{ Controle negativo }			{ Controle positivo }						

Concentração extrato: 1= 100%; 2= 50%; 3= 25%; 4= 12,5% e 5= 6,25%.

A placa foi então mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por 24 h. Decorrido este período os meios foram trocados por Meio-uso fresco na concentração 50µg do corante vermelho neutro por mililitro e a placa foi incubada por 3 h 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 200 µL da solução de extração. A placa, após ser agitada por 10 minutos foi levada para leitura de densidade óptica num leitor de ELISA em 540 nm.



Figura B.04 - Leitor de ELISA com filtro de 540nm e filtro de referência de 620 nm.

Análise dos Resultados

Foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e fez-se a comparação com a média do controle de células, obtendo-se a % de sobrevivência das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a % de sobrevivência em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, da qual se pôde 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.

Livros Grátis

(<http://www.livrosgratis.com.br>)

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)
[Baixar livros de Matemática](#)
[Baixar livros de Medicina](#)
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)
[Baixar livros de Meteorologia](#)
[Baixar Monografias e TCC](#)
[Baixar livros Multidisciplinar](#)
[Baixar livros de Música](#)
[Baixar livros de Psicologia](#)
[Baixar livros de Química](#)
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)
[Baixar livros de Serviço Social](#)
[Baixar livros de Sociologia](#)
[Baixar livros de Teologia](#)
[Baixar livros de Trabalho](#)
[Baixar livros de Turismo](#)