

MINISTÉRIO DA DEFESA  
EXÉRCITO BRASILEIRO  
DEPARTAMENTO DE CIÊNCIA E TECNOLOGIA  
INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
CURSO DE DOUTORADO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS

VERA LÚCIA FERNANDES PRAXEDES DE OLIVEIRA

EFEITO DA ADIÇÃO DE FASE VÍTREA NO COMPORTAMENTO MECÂNICO DA  
ZIRCÔNIA

Rio de Janeiro  
2008

# **Livros Grátis**

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

Milhares de livros grátis para download.

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**VERA LÚCIA FERNANDES PRAXEDES DE OLIVEIRA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE FASE VÍTREA NO COMPORTAMENTO  
MECÂNICO DA ZIRCÔNIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Pós Graduação em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph.D.

Rio de Janeiro

2008

c2008

INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA  
Praça General Tibúrcio, 80 – Praia Vermelha  
Rio de Janeiro – RJ CEP: 22290-270

Este exemplar é de propriedade do Instituto Militar de Engenharia, que poderá incluí-lo em base de dados, armazenar em computador, microfilmар ou adotar qualquer forma de arquivamento.

É permitida a menção, reprodução parcial ou integral e a transmissão entre bibliotecas deste trabalho, sem modificação de seu texto, em qualquer meio que esteja ou venha a ser fixado, para pesquisa acadêmica, comentários e citações, desde que sem finalidade comercial e que seja feita a referência bibliográfica completa.

Os conceitos expressos neste trabalho são de responsabilidade do autor e dos orientadores.

O48e Oliveira, Vera Lúcia Fernandes Praxedes de  
Efeito da adição de fase vítrea no comportamento  
mecânico da zircônia/ Vera Lúcia Fernandes Praxedes de  
Oliveira – Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia,  
2008.

194p. il., graf., tab.

Tese: (doutorado) – Instituto Militar de Engenharia –  
Rio de Janeiro, 2008

1. Cerâmica. 2. Zircônia-vidro, produção. I. Título. II.  
Instituto Militar de Engenharia.

CDD 666

**INSTITUTO MILITAR DE ENGENHARIA**

**VERA LÚCIA FERNANDES PRAXEDES DE OLIVEIRA**

**EFEITO DA ADIÇÃO DE FASE VÍTREA NO COMPORTAMENTO  
MECÂNICO DA ZIRCÔNIA**

Tese de Doutorado apresentada ao Curso de Doutorado em Ciência dos Materiais do Instituto Militar de Engenharia, como requisito parcial para a obtenção do título de Doutor em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Luís Henrique Leme Louro – Ph.D.

Aprovada em 21 de agosto de 2008 pela seguinte banca examinadora:

---

Prof. Luis Henrique Leme Louro – Ph.D do IME - Presidente

---

Prof. Claudinei dos Santos – D.Sc. da EEL – USP - DEMAR

---

Prof<sup>a</sup>. Maria Aparecida Pinheiro dos Santos – D.Sc. do IPqM

---

Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva – Ph.D do IME

---

TC. Alaelson Vieira Gomes – D. Sc. do IME.

Rio de Janeiro

2008

Dedico este trabalho:

À Deus, por todos os dias da minha vida.

À Hudson, pelo amor, carinho, compreensão e paciência durante minha ausência e dedicação a este trabalho.

Aos meus pais, Vera e Gleudes, pelo incentivo em todos os momentos da minha vida, por tudo que sou hoje.

Aos meus irmãos, Gleudes, Aline e Nathalie, por todo amor.

A minha amiga e “Irmã” Amália, pela força.

## AGRADECIMENTOS

Ao Instituto Militar de Engenharia pelo apoio a esta pesquisa.

Ao Prof. Luís Henrique Leme Louro, orientador desta tese, pelo interesse, incentivo e atenção demonstrada durante a realização deste trabalho.

Ao Eng. Carlos Roberto Corrêa da Costa, do Laboratório de Cerâmicas do IME, pelas recomendações, sugestões, atenção e interesse em todas as etapas deste trabalho.

Ao Prof. Claudinei dos Santos, da EEL-USP, pelo apoio fundamental para a realização desta tese.

À Pesquisadora Maria Aparecida Pinheiro dos Santos, do IPqM, durante os ensaios de densidade e pelas sugestões e amizade.

Ao Prof. Marcelo Henrique Prado da Silva, do IME, pela colaboração e sugestões quanto às análises de EDS.

Ao Prof. José Brant de Campos e a Pesquisadora Valéria Conde Alves Moraes, do CBPF, pelas análises de difração de raios-X.

À Pesquisadora Márcia Maria Parruzo Garrido, do IEN, pelos ensaios de determinação de área superficial.

Ao Pesquisador José Carlos da Rocha, do INT, pelas análises de tamanho de partículas.

Ao Tecnologista Joel Fonseca dos Santos, do Laboratório de Microscopia Eletrônica do IME, pelas análises de microscopia eletrônica de varredura.

À Tecnologista Rosangela Alves, do Laboratório de Filmes Finos, pela amizade, carinho e atenção.

Ao Tecnologista Leonardo Francisco da Cruz, do Laboratório de Ensaio Mecânicos do IME, pelos ensaios de flexão.

Ao Cap. R/1 Antônio Veltri, por toda atenção e prestatividade durante este período de estudos.

A todos os Professores do IME, em especial ao Prof. Carlos Nelson Elias, pela atenção e carinho durante as aulas de Biomateriais.

A todo corpo técnico da Seção de Engenharia Mecânica e de Materiais, funcionários e técnicos do IME, SE-4.

Aos colegas de pós-graduação do IME Solange, Fernando, Diegles, Alisson, Leonardo, Isabela, Elaine, Maj. Ricardo, Maj. Sousa Fernandes, Cap. Bortolini, Márcia, Maria Elisa, Astrid, Mychelle, Luiz Eduardo, Manoel, Ricardo Cabral e Cláudia pela convivência durante este período de tese.

A CAPES, inicialmente, e ao CNPq pelo auxílio financeiro através das bolsas.

Aos membros da Banca Examinadora pelas correções e sugestões.



“O engenheiro que, após intenso labor, obtém o seu diploma, aprimorar-se-á, no estudo e no trabalho, a fim de dignificar a profissão escolhida, convertendo-se em construtor do progresso e do bem-estar geral.”

MARTINS PERALVA

## SUMÁRIO

LISTA DE ILUSTRAÇÕES .....	12	
LISTA DE TABELAS .....	21	
LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS .....	22	
LISTA DE SIGLAS.....	23	
<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO .....</b>	<b>26</b>
1.1	Posicionamento do Trabalho .....	26
1.2	Justificativa e Objetivo do Trabalho .....	29
<b>2</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>30</b>
2.1	Cerâmicas .....	30
2.1.1	Cerâmicas como Biomateriais .....	31
2.1.1.1	Aspectos Gerais .....	31
2.1.1.2	Biocerâmicas e suas aplicações.....	34
2.1.1.2.1	Aplicações da Zircônia como Biomaterial .....	35
2.2	Cerâmicas à Base de Zircônia.....	36
2.2.1	Estrutura Cristalina da Zircônia .....	38
2.2.1.1	Zircônia Monoclínica.....	38
2.2.1.2	Zircônia Tetragonal.....	39
2.2.1.3	Zircônia Cúbica.....	39
2.2.2	Estabilização da Zircônia.....	40
2.2.2.1	Aspectos Gerais .....	40
2.2.2.2	Zircônia Pura .....	41
2.2.2.3	Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ) .....	41
2.2.2.4	Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP).....	42
2.2.2.5	Zircônia Totalmente Estabilizada.....	45
2.2.3	Transformação Martensítica na Zircônia (T-M).....	45
2.2.4	Mecanismo de Tenacificação .....	46
2.2.4.1	Aspectos Gerais .....	46
2.2.4.2	Aumento da Tenacidade Induzido por Tensão .....	46

2.2.4.3	Microtrincamento .....	49
2.2.4.4	Tensões Superficiais Compressivas.....	50
2.3	Formação de Vidros .....	52
2.3.1	Vidro CAS.....	54
2.3.2	Biovidro.....	55
2.4	Processamento.....	55
2.4.1	Aditivos de Processamento .....	55
2.4.2	Moagem.....	57
2.4.3	Dispersão dos Pós.....	58
2.4.4	Conformação por Prensagem Uniaxial .....	59
2.4.4.1	Características dos Pós para Prensagem .....	63
2.4.4.2	Mecânica da Compactação .....	66
2.4.5	Secagem e Evaporação do Ligante.....	70
2.4.5	Sinterização.....	71
2.4.6.1	Aspectos Gerais .....	71
2.4.6.2	Força Motriz para a Sinterização .....	73
2.4.6.3	Sinterização via fase sólida .....	75
2.4.6.4	Sinterização via fase líquida .....	80
2.5	Propriedades Mecânicas .....	85
2.5.1	Dureza .....	86
2.5.2	Tenacidade à Fratura .....	88
2.5.3	Resistência à Flexão .....	94
2.5.4	Degradação das Propriedades Mecânicas da Zircônia .....	98
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS .....</b>	<b>99</b>
3.1	Matérias-Primas.....	101
3.1.1	Pó Cerâmico .....	101
3.1.1.1	Zircônia.....	101
3.1.2	Pós de Vidros .....	102
3.1.2.1	Vidro CAS.....	102
3.1.2.2	Biovidro.....	102
3.2	Métodos de Caracterização das Matérias-Primas .....	103
3.2.1	Difração de Raios-X.....	104

3.2.2	Análise de Tamanho e Distribuição de Tamanho de Partículas .....	105
3.2.3	Área Específica de Superfície .....	107
3.2.4	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	109
3.2.5	Coeficiente de Expansão Térmica.....	109
3.2.5.1	Aspectos Gerais .....	109
3.2.5.2	Tensões Térmicas .....	111
3.3	Processamento.....	117
3.3.1	Preparação das Composições.....	117
3.3.2	Moagem.....	118
3.3.3	Secagem dos Pós.....	118
3.3.4	Desaglomeração.....	118
3.3.5	Conformação dos Corpos-de-Prova .....	118
3.3.6	Sinterização.....	119
3.3.7	Retificação e Preparação dos Corpos de Provas para Ensaio Flexão.	120
3.4	Métodos de Caracterização da Microestrutura e de Medidas das Propriedades do Material Sinterizado .....	120
3.4.1	Avaliação das Propriedades Físicas.....	121
3.4.1.1	Caracterização dos Compactos.....	121
3.4.1.1.1	Densidade após sinterização.....	121
3.4.2.1	Fases Cristalinas Presentes .....	122
3.4.2.2	Microestrutura.....	123
3.4.3	Avaliação das Propriedades Mecânicas .....	126
3.4.3.1	Dureza Vickers .....	126
3.4.3.2	Tenacidade à Fratura .....	128
3.4.3.3	Módulo de Ruptura por Flexão .....	129
3.4.3.4	Relação entre Geometria da Trinca e Tenacidade à Fratura.....	131
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO .....</b>	<b>133</b>
4.1	Caracterização dos Pós.....	133
4.1.1	Área Específica de Superfície .....	133
4.1.2	Tamanho de Partícula .....	134
4.1.3	Forma da Partícula .....	138
4.1.4	Caracterização das Fases Cristalina Presentes .....	141

4.1.5	Coeficiente de Expansão Térmica.....	143
4.1.6	Resultados de Densidade dos Compactos a Verde .....	147
4.2	Caracterização e Determinação das Propriedades dos Materiais Sinterizados .....	148
4.2.1	Resultados Apresentados pelas Amostras Após Sinterização .....	148
4.2.2	Difração de Raios-X: fases cristalinas e transformação martensítica.....	152
4.2.3	Tamanho de Grão.....	157
4.2.4	Propriedades Mecânicas .....	162
4.2.4.1	Dureza .....	162
4.2.4.2	Resistência Mecânica à Flexão .....	164
4.2.4.3	Tenacidade à Fratura .....	169
4.2.4.4	Aspecto das Indentações .....	171
4.2.4.5	Análise das Superfícies de Fratura.....	178
4.2.4.6	Relação entre Geometria da Trinca e Tenacidade à Fratura.....	180
<b>5</b>	<b>CONCLUSÕES .....</b>	<b>182</b>
<b>6</b>	<b>SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>183</b>
<b>7</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>184</b>
<b>8</b>	<b>ANEXOS .....</b>	<b>193</b>
8.1	ANEXO 1: RESUMO DO COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E SUAS PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	193

## LISTA DE ILUSTRAÇÕES

- FIG. 1 Implante osseointegrado e restauração protética. (MORAES, 2004). ..... 27
- FIG. 2 Pilar pré-fabricado Zi-Real em zircônia. (MORAES, 2004). ..... 27
- FIG. 3 Seqüência de utilização do pilar: (a) Implante osseointegrado de titânio instalado;(b) Pilar cerâmico fixado ao implante; (c) Coroas cerâmicas cimentadas. (MORAES, 2004). ..... 28
- FIG. 4 Estrutura cristalina da zircônia monoclinica com parâmetros de rede a 950 °C. (HEUER e HOBBS, 1981). ..... 38
- FIG. 5 Estrutura cristalina da zircônia tetragonal com parâmetros de rede a 950 °C. (HEUER e HOBBS, 1981). ..... 39
- FIG. 6 Estrutura cristalina da zircônia cúbica. ([http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem\\_uk.htm](http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem_uk.htm)). ..... 40
- FIG. 7 Transformação de fase da zircônia. (BASU et al., 2004). ..... 40
- FIG. 8 Diagrama de fases  $ZrO_2$ - $YO_{1,5}$ . (STEVENS, 1986). ..... 44
- FIG. 9 Transformação induzida por tensão das partículas de  $ZrO_2$  metaestável no campo de tensões de uma trinca. (STEVENS, 1986). ..... 47
- FIG. 10 Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação da  $ZrO_2$ . (<http://concise.britannica.com/ebc/art-266>). ..... 48
- FIG. 11 Curva temperatura – expansão para um cerâmico contendo partículas de  $ZrO_2$ . Transformação nas escalas de temperatura 1, 2 e 3 indica possível mecanismo de tenacificação. (HEUER e HOBBS, 1981). ..... 49
- FIG. 12 A transformação martensítica, que ocorre na  $ZrO_2$  (STEVENS, 1986). ..... 49
- FIG. 13 Diagrama de uma seção através de uma superfície livre a (a) temperatura de sinterização. No resfriamento, partículas  $ZrO_2$  de próximas à superfície (b) se transformam devido à reduzida pressão, desenvolvendo uma tensão compressiva na matriz. A espessura dessa camada tensionada

compressivamente pode ser aumentada (c) pela abrasão ou usinagem. (STEVENS, 1986).....	51
FIG. 14 Quantidade aparente de monoclinica presente na camada de superfície como uma função da profundidade. (STEVENS, 1986). .....	51
FIG. 15 Esquema específico das relações volume-temperatura. (a) relações para líquido, vidro e cristal; (b) vidros formados em diferentes taxas de resfriamento ( $R_1 < R_2 < R_3$ ). (KINGERY, 1975). .....	53
FIG. 16 Diagrama esquemático do moinho de bolas, mostrando os meios que são conectados em cascata de A para B e o subsequente movimento. (REED, 1995) .....	58
FIG. 17 Prensagem uniaxial de ação simples. (ALBARO, 2001).....	60
FIG. 18 Mecanismos de formação de trincas. (a) Formação de trincas durante a eliminação da carga. (b) Formação de trincas durante a extração da peça. (ALBARO, 2001). .....	62
FIG. 19 Compactação de esferas finas no interstício de partículas grosseiras. (REED, 1995).....	64
FIG. 20 Arranjo das partículas anisométricas. (REED, 1995).....	65
FIG. 21 Moléculas adsorvidas de ligante reduzem a densidade de compactação na ausência de tensão. (REED, 1995).....	65
FIG. 22 Diagrama de compactação indicando o campo de pressão dos grânulos e os três estágios de compactação. (REED, 1995).....	67
FIG. 23 Distribuição cumulativa de tamanho de poros indicando porosidades intergranular e intragranular e tamanhos de poros na matriz e mudanças quando prensada (técnica de porosimetria de Hg). (REED, 1995). .....	68
FIG. 24 Ilustração da mudança na forma e mudança da distribuição bimodal de tamanho de poro durante compactação. (REED, 1995).....	68
FIG. 25 Defeitos comuns em compactos prensados. (REED, 1995).....	69
FIG. 26 Perfil de distribuição de pressão na prensagem uniaxial. (REED, 1995).....	70

FIG. 27	Relação da largura do pescoço pelo diâmetro da partícula X/D em termos da geometria da sinterização. (GERMAN, 1996). .....	72
FIG. 28	Sinterização (a) via fase líquida; (b) via fase sólida. (BARSOUM, 1997). .....	73
FIG. 29	Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio. (BARSOUM, 1997). .....	75
FIG. 30	Esquema de redução da energia superficial das partículas. (a) Densificação seguida pelo crescimento de grão. (b) Crescimento de partículas. (BARSOUM, 1997). .....	76
FIG. 31	Equilíbrio do ângulo diedral (a) entre o contorno de grão e as interfaces sólido/vapor. (b) entre o contorno de grão e a fase líquida. (BARSOUM, 1997). .....	76
FIG. 32	Mecanismos de transporte de matéria que conduzem a (a) crescimento e mudança na forma do poro e (b) densificação. (c) ilustração de como remover o material da área entre partículas dentro dos poros, conduzindo à retração e densificação. (BARSOUM, 1997). .....	77
FIG. 33	Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear. (TEBCHERAN et al., 2003). .....	78
FIG. 34	Representação do processo de sinterização em estado sólido. (a) Estágio inicial. (b) Próximo ao fim do estágio inicial. (c) Estágio intermediário. (d) Estágio final. (BARSOUM, 1997). .....	80
FIG. 35	Sistemas (a) de molhabilidade mostrando forças atuando na gota do líquido. (b) de não molhabilidade com $\theta > 90^\circ$ . (BARSOUM, 1997). .....	82
FIG. 36	Experimento ilustrando a origem das duas forças atuando em uma gota de líquido para (a) molhabilidade, $\theta < 90^\circ$ , (b) $\theta = 90^\circ$ , e (c) $\theta > 90^\circ$ . Para os dois primeiros casos a força é atrativa. (BARSOUM, 1997). .....	83
FIG. 37	Estágios da sinterização via fase líquida: rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização em estado sólido. (BARSOUM, 1997). .....	84



FIG. 38	Curvas típicas de tensão-deformação para (a) sólidos frágeis e (b) materiais dúcteis. (BARSOUM, 1997). .....	86
FIG. 39	Sistema de trincas desenvolvido da indentação Vickers. (a) Trinca mediana. (b) Trinca Palmqvist. (BARSOUM, 1997).....	88
FIG. 40	Microestrutura de um cerâmico avançado: a) de baixa tenacidade à fratura e b) de alta tenacidade à fratura. ( <a href="http://www.azom.com">http://www.azom.com</a> ).....	89
FIG. 41	(a) Representação de uma tensão uniforme. (b) Redistribuição da tensão como um resultado da presença de uma trinca. (c) Como a trinca cresce para dada carga aplicada, e as ligações são sequencialmente rompidas, $\sigma_{\text{ponta}}$ move-se acima da curva tensão versus deslocamento, em direção a $\sigma_{\text{máx}}$ . (BARSOUM, 1997).....	90
FIG. 42	Trinca. Em (a)Trinca na superfície de comprimento $c$ e raio de curvatura $\rho$ . (b) Interior da trinca de comprimento $2c$ . Note que do ponto de vista de uma fratura, elas são equivalentes. (BARSOUM, 1997).....	91
FIG. 43	Energia em função do tamanho de trinca. (BARSOUM, 1997). .....	91
FIG. 44	Os três modos de deslocamento da superfície da trinca. (a) modo I, modo de abertura ou tração; (b) modo II, modo de deslizamento; e (c) modo III, modo de rasgamento. (CALLISTER, 2002).....	93
FIG. 45	Esquema simplificado dos ensaios de flexão e suas respectivas distribuições de momentos fletores: A) ensaio em três pontos; B) ensaio em quatro pontos. (BERENZOWSKI et al.) .....	96
FIG. 46	Resumo esquemático dos materiais e métodos empregados no trabalho. ....	100
FIG. 47	Padrão de difração de raios-X (topo) para reação incompleta 1:1 da mistura de periclase MgO e corundum $\text{Al}_2\text{O}_3$ contendo espinel $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , e (em baixo) uma mistura reagida completamente. (REED, 1995).....	105
FIG. 48	Representação esquemática da análise de tamanho de partícula. ....	106
FIG. 49	Histograma e distribuição acumulativa de tamanho de um vidro. (REED, 1995).....	107

FIG. 50	Efeito do calor na distância interatômica entre os átomos. (BARSOUM, 1997). .....	110
FIG. 51	Método de Eshellby. (BARSOUM, 1997).....	112
FIG. 52	Tensões radial e tangencial desenvolvidas sob resfriamento de uma fibra em uma matriz para (a) $\alpha_m < \alpha_f$ e (b) $\alpha_m > \alpha_f$ . (BARSOUM, 1997). .....	115
FIG. 53	Prensa uniaxial modelo Schulz modelo PHS 15t, utilizada na etapa de compactação. (EEL-USP-DEMAR).....	119
FIG. 54	Forno de sinterização modelo FE1600-INTI. (EEL-USP-DEMAR).....	119
FIG. 55	Retífica automática FERDIMAT modelo TA-104A, utilizada para preparação superficial de amostras sinterizadas. (EEL-USP-DEMAR). .....	120
FIG. 56	Amostras embutidas em baquelite (esquerda para direita) – ZrO <sub>2</sub> sem adição de vidro, ZrO <sub>2</sub> com 1, 3 e 5 % (peso) de Biovidro, respectivamente e ZrO <sub>2</sub> com 1, 5 e 3 % de vidro CAS, respectivamente. ....	124
FIG. 57	Imagens mostrando o grau de acabamento das amostras, com aumento de 100X. Em (a) superfície retificada e (b) superfície polida.....	124
FIG. 58	Microdurômetro Micromet 2004 modelo 1600-4988 - Buehler (EEL-USP-DEMAR).....	126
FIG. 59	Distância entre indentações Vickers. (ASTM C 1327-03).....	127
FIG. 60	Indentações (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis. (ASTM C 1327-03).....	127
FIG. 61	Representação esquemática da impressão Vickers e formação das trincas. (HABIBE, 2007). .....	129
FIG. 62	Esquema do ensaio de flexão em 4 pontos (ASTM C 1161-02).....	131
FIG. 63	Ensaio de flexão em quatro pontos, (a) Corpos-de-prova para ensaio e (b) Máquina universal de ensaios com adaptador para ensaio de flexão em quatro pontos. (IME).....	131
FIG. 64	Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia sem adição de vidro. ....	134
FIG. 65	Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 1 %, em peso, de Biovidro.....	135

FIG. 66 Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 3 %, em peso, de Biovidro.....	135
FIG. 67 Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 5 %, em peso, de Biovidro.....	136
FIG. 68 Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 1 %, em peso, de vidro CAS. ....	136
FIG. 69 Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 3 %, em peso, de vidro CAS. ....	137
FIG. 70 Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 5 %, em peso, de vidro CAS. ....	137
FIG. 71 Morfologia das partículas de ZrO <sub>2</sub> obtidas por Spray-drying (TZ-3YSB), com aumentos: (a) X5000, (b) X8000, (c) X10000 e (d) X15000.....	139
FIG. 72 Morfologia das partículas de biovidro e vidro CAS. Em (a) e (b) micrografias do biovidro com aumentos de X5000 e X8000, respectivamente. Em (c) e (d) micrografias do vidro CAS com aumentos de X5000 e X8000, respectivamente.....	140
FIG. 73 Difratoograma de raios-X da zircônia TZ 3YSB.....	141
FIG. 74 Difratoogramas de raios X dos vidros obtidos após resfriamentos rápidos (a) CAS e (b) Biovidro. ....	142
FIG. 75 Tensão térmica residual em função do teor de vidro (a) CAS e (b) Biovidro, nas amostras de zircônia. ....	145
FIG. 76 Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na densidade a verde das amostras de zircônia. ....	147
FIG. 77 Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na retração linear das amostras de zircônia.....	149
FIG. 78 Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na densidade relativa das amostras de zircônia. ....	150
FIG. 79 Porosidade das amostras de zircônia em função do teor de vidro, CAS e biovidro.....	152

FIG. 80	Representação dos planos de difração, de acordo com fichas JCPDS da Zircônia Tetragonal .....	153
FIG. 81	Difratograma da amostra zircônia sem adição de vidro, após sinterização. ....	153
FIG. 82	Difratograma da amostra de zircônia com 1 % (peso) de Biovidro, após sinterização.....	154
FIG. 83	Difratograma da amostra de zircônia com 3 % (peso) de Biovidro, após sinterização.....	154
FIG. 84	Difratograma da amostra de zircônia com 5 % (peso) de Biovidro, após sinterização.....	155
FIG. 85	Difratograma da amostra de zircônia com 1 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.....	155
FIG. 86	Difratograma da amostra de zircônia com 3 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.....	156
FIG. 87	Difratograma da amostra de zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.....	156
FIG. 88	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ sem adição de vidro, atacada termicamente.....	158
FIG. 89	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 1 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.....	158
FIG. 90	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 3 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.....	159
FIG. 91	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 5 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.....	159
FIG. 92	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 1 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente.....	160
FIG. 93	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 3 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente.....	160

FIG. 94	Micrografia eletrônica de varredura da amostra de $ZrO_2$ com 5 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente. ....	161
FIG. 95	Tamanho médio de grão das amostras de zircônia em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).....	161
FIG. 96	Dureza Vickers (GPa) das amostras de zircônia sinterizadas em função do teor de vidro. ....	163
FIG. 97	Resistência à flexão em quatro pontos das amostras, em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).....	164
FIG. 98	Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia sem adição de vidro .....	167
FIG. 99	Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 1 % (peso) de vidro CAS. ....	167
FIG. 100	Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 3 % (peso) de vidro CAS. ....	168
FIG. 101	Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 3 % (peso) de Biovidro. ....	168
FIG. 102	Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 5 % (peso) de Biovidro. ....	169
FIG. 103	Tenacidade à fratura das amostras em função do teor de vidro (CAS e Biovidro). ....	170
FIG. 104	Fotografias indicando as impressões geradas pelas indentações Vickers. Em: (a) amostra de zircônia sem adição de vidro e (b) amostra de zircônia com adição de 3 % (peso) de vidro CAS.....	171
FIG. 105	Micrografias de varredura das amostras indicando as indentações Vickers. Em (a) amostra sem adição de vidro, (b) amostra com 1 % (peso) de vidro CAS, (c) amostra com 3 % (peso) de vidro CAS e (d) amostra com 5 % (peso) de vidro CAS.....	172
FIG. 106	Micrografias de varredura das amostras indicando as indentações Vickers. Em (a) amostra sem adição de vidro, (b) amostra com 1 % (peso) de	

biovidro, (c) amostra com 3 % (peso) de biovidro e (d) amostra com 5 % (peso) de biovidro. ....	173
FIG. 107 Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de biovidro. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície polida (b) espectro de EDS da matriz. ....	174
FIG. 108 Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de biovidro. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da região (fase cinza claro) indicada na micrografia. ....	175
FIG. 109 Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS. Em (a) microscopia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da matriz. ....	176
FIG. 110 Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS. Em (a) microscopia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da região (fase cinza claro) indicada na micrografia. ....	177
FIG. 111 Micrografias de varredura das superfícies de fratura das amostras após ensaio de flexão. Em (a) Zircônia sem adição de vidro (b) Zircônia com 1 % (peso) de vidro CAS, (c) Zircônia com 3 % (peso) de vidro CAS, (d) Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS. ....	179
FIG. 112 Micrografias de varredura das superfícies de fratura das amostras após ensaio de flexão. Em (a) Zircônia sem adição de vidro (b) Zircônia com 1 % (peso) de biovidro, (c) Zircônia com 3 % (peso) de biovidro, (d) Zircônia com 5 % (peso) de biovidro. ....	180
FIG. 113 Tamanho crítico de falha em função do teor de vidro (CAS e Biovidro). .	181

## LISTA DE TABELAS

TAB. 1	Algumas propriedades dos cerâmicos usados como material dentário .....	28
TAB. 2	Funções dos aditivos de processamento.....	57
TAB. 3	Principais Técnicas para Consolidação do Pó e Conformação .....	61
TAB. 4	Ensaio de dureza por penetração e suas características. ....	87
TAB. 5	TOSOH Cerâmicos Avançados. ....	101
TAB. 6	Certificado das Análises. ....	102
TAB. 7	Fatores dilatométricos molares para vidros de silicato. ....	111
TAB. 8	Área específica de superfície .....	133
TAB. 9	Tamanho médio de partículas .....	138
TAB. 10	Características físicas gerais dos compósitos .....	144
TAB. 11	Valores de resistência à fratura dos materiais investigados .....	166
TAB. 12	Medidas do comprimento médio de trinca (c) e razão de c / a. ....	178

## LISTA DE ABREVIATURAS E SÍMBOLOS

### ABREVIATURAS

CAS	-	Aluminossilicato de Cálcio
Y-TZP	-	Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria
TZP	-	Zircônia tetragonal policristalina
PSZ	-	Zircônia parcialmente estabilizada
MEV	-	Microscópio eletrônico de varredura

### SÍMBOLOS

Å	-	Ângstrom
°C	-	Grau Celsius
g	-	Gramas
h	-	Hora
HV	-	Dureza Vickers
K	-	Kelvin
KIC	-	Tenacidade à fratura
Mm	-	Milímetro
µm	-	Micrometro
ml	-	Mililitro
MPa	-	Mega Pascal
M	-	Metro
Min	-	Minuto
Nm	-	Nanometro
s	-	Segundo



## LISTA DE SIGLAS

ASTM	American Standard for Testing Materials
CBPF	Centro Brasileiro de Pesquisas Físicas
EEL-USP	Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo
DEMAR	Departamento de Engenharia de Materiais
IME	Instituto Militar de Engenharia
INT	Instituto Nacional de Tecnologia
IEN	Instituto de Engenharia Nuclear
IPqM	Instituto de Pesquisas da Marinha

## RESUMO

Foram preparadas composições cerâmicas à base de zircônia estabilizada com ítria e sem aditivos, assim como composições desta zircônia contendo separadamente um vidro CAS e um biovidro, como aditivos de sinterização, para fins de aplicações como biocerâmicos. Os aditivos tiveram a função de reduzir a temperatura de sinterização e o custo de fabricação e manter a biocompatibilidade. Investigou-se a influência dessas adições vítreas no comportamento mecânico da zircônia com concentrações de 1, 3 e 5%, em peso, respectivamente, para ambos os vidros. As composições foram compactadas uniaxialmente a 50 MPa e sinterizadas a 1300°C/2h. As amostras sinterizadas foram caracterizadas quanto as suas propriedades físicas, microestruturais e mecânicas, utilizando-se as técnicas de obtenção de densidade relativa, difratometria, microscopia eletrônica de varredura (MEV), resistência mecânica à flexão em quatro pontos, microdureza Vickers e tenacidade à fratura. A densidade relativa da zircônia com biovidro foi superior àquela com vidro CAS. Os materiais sinterizados apresentaram microdurezas entre 10 e 12 GPa, tenacidades na faixa de 3,8 a 4,4 MPa.m<sup>1/2</sup> e resistências mecânicas à flexão entre 302 e 408 MPa. A temperatura de sinterização, relativamente baixa, associada às propriedades mecânicas obtidas, tornam viável e atraente o desenvolvimento de compósitos zircônia-vidro CAS e zircônia-biovidro, como biomateriais.

## ABSTRACT

Yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystals based ceramic compositions without additives were prepared, therefore as compositions of this same zirconia were prepared using a CAS glass and a bioglass, as sintering additives, for applications as bioceramics. The glassy phase additions were incorporated in order to lower the sintering temperature and to reduce the cost of fabrication keeping the biocompatibility. Amounts of 1%, 3% and 5% weight concentrations of both glasses were added to zirconia in order to investigate its mechanical properties and its sintering behavior. The compositions were 50 MPa uniaxially pressed and sintered at 1300°C/2h. The sintered samples were characterized by their physics, microstructurals and mechanics properties by applying the relative density, diffractometry, scanning electronic microscopy, four point flexural strength, Vickers indentation microhardness and fracture toughness methods. The relative densities for the samples of zirconia with bioglass were higher than the samples of zirconia with CAS glass. The sintered samples showed Vickers microhardness between 10 and 12 GPa, fracture toughness ranging from 3.8 to 4.4 MPa.m<sup>1/2</sup> and flexural strength between 302 and 408 MPa. The relatively low sintering temperature, associated with adequate and promising mechanics properties enable such materials for applications as ceramics biomaterials.

# 1 INTRODUÇÃO

## 1.1 POSICIONAMENTO DO TRABALHO

O uso de cerâmicos com propriedades específicas para aplicações médicas tem se expandido desde os anos 70. Aplicações iniciais foram centradas em superfícies polidas de cerâmicos que fizeram surgir pequena reação com tecidos hospedeiros. Estes, então chamados cerâmicos bioinertes, apresentaram sucessos clínicos, particularmente na Europa. Pode ser dito que, com o uso de cerâmicos bioinertes, começou uma revolução na indústria cerâmica. (DOMINGOS SANTOS, 2002).

A classe de cerâmicos usada para reparar e restituir partes do sistema músculo-esquelético é denominada biocerâmica. Os biocerâmicos tornaram-se uma classe de biomateriais, incluindo três tipos básicos: cerâmicos bioinertes de alta resistência, cerâmicos bioativos (com ligações químicas com o osso ou ainda com o tecido mole de um organismo vivo); vários cerâmicos bioabsorvíveis que participam ativamente nos processos metabólicos de um organismo: alumina ( $Al_2O_3$ ), zircônia ( $ZrO_2$ ) e carbono são chamados bioinertes. Biovidro e vitrocerâmicos são bioativos. Cerâmicos de fosfato de cálcio são categorizados em bioreabsorvíveis. Os biocerâmicos tornaram-se um grupo aceito de materiais para aplicações médicas, principalmente para implantes, cirurgias ortopédicas, cirurgia maxilofacial e implantes dentários. (THAMARAISELVI et al, 2004).

De acordo com Domingos (DOMINGOS SANTOS, 2002), diferentes tipos de vidros e cerâmicas vítreas têm sido desenvolvidos e são usados clinicamente. Estes materiais podem ser preparados nas composições desejáveis e projetados estruturalmente através do controle cristalino e das fases vítreas.

Os materiais cerâmicos à base de zircônia ( $ZrO_2$ ) estabilizada com ítria ( $Y_2O_3$ ) possuem combinações únicas de propriedades, tais como: elevada tenacidade, estabilidade química e biocompatibilidade. Devido a essas características, esses materiais possuem grande potencial para aplicação como componentes para implantodontia. (HABIBE et al, 2006).

Na área médica e odontológica, as cerâmicas à base de zircônia têm sido utilizadas como biomaterial em várias aplicações. Como os pilares para restaurações sobre implantes são metálicos, acabam por influenciar na estética. São encontrados

no mercado pilares importados a base de zircônia Y-TZP, porém possuem um custo elevado.

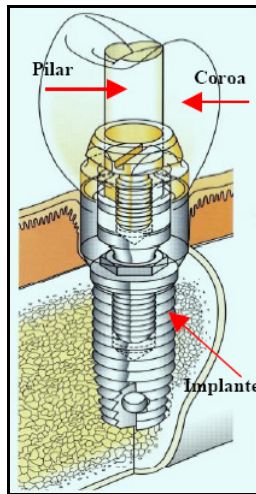


FIG. 1: Implante osseointegrado e restauração protética. (MORAES, 2004).

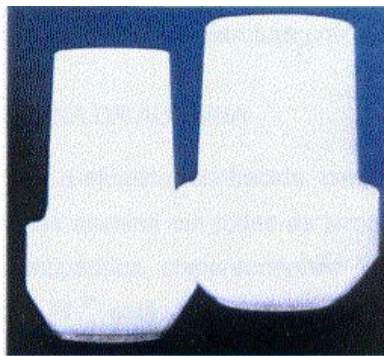


FIG. 2: Pilar pré-fabricado Zi-Real em zircônia. (MORAES, 2004).

As FIG. 1 e 2 mostram, respectivamente, implante e pilar. Na FIG. 2 emprega-se um material cerâmico, conhecido como Zi-Real, o qual é confeccionado com zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria. Neste pilar o corpo cerâmico envolve um cilindro de titânio na base do mesmo.

A FIG. 3 apresenta a seqüência de utilização do pilar.

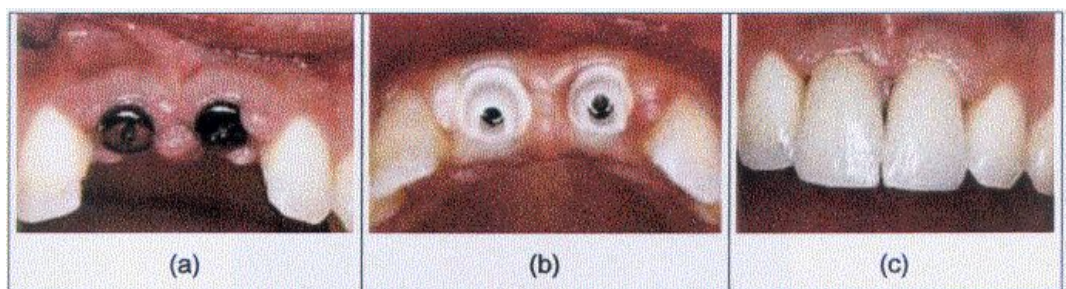


FIG. 3: Seqüência de utilização do pilar: (a) Implante osseointegrado de titânio instalado;(b) Pilar cerâmico fixado ao implante; (c) Coroas cerâmicas cimentadas. (MORAES, 2004).

Na FIG. 3(a) é mostrada a primeira fase que consiste na instalação do implante osseointegrado de titânio. Após esta etapa, o pilar cerâmico já usinado na forma adequada é acoplado ao implante e fixado a ele por meio de um parafuso, o que pode ser visto na FIG. 3(b). Em seguida, as coroas metalocerâmicas são cimentadas nos pilares cerâmicos, chegando dessa forma ao resultado final do tratamento, conforme FIG. 3(c).

Na TAB. 1 são apresentadas propriedades mecânicas de algumas cerâmicas dentárias comerciais.

TAB. 1: Algumas propriedades dos cerâmicos usados como material dentário

MATERIAL	DUREZA VICKERS (GPa)	TENACIDADE À FRATURA (MPa.m <sup>1/2</sup> )
Porcelana aluminizada	4,3	2,0 – 2,9
Vidro ceramizado reforçado com leucita	6,5	1,0 – 2,0
Spinélio com vidro infiltrado	10	2,7
Alumina com vidro infiltrado	13	4,4 – 4,8
Alumina- Zircônia com vidro infiltrado	11	6,8
Alumina	16	3,8 – 4,5

(ANUSAVICE, 1998)

A função desta tabela é apresentar os valores de algumas propriedades mecânicas de materiais cerâmicos, encontrados no mercado, para fins comparativos, em ordem de grandeza, com os resultados deste trabalho.

## 1.2 JUSTIFICATIVA E OBJETIVO DO TRABALHO

O objetivo desta pesquisa é investigar o comportamento mecânico de compósitos de zircônia reforçados com vidro. Neste estudo será investigada a adição de diferentes fases vítreas à zircônia, visando o desenvolvimento de um material, com propriedades mecânicas promissoras, para aplicações odontológicas.

As composições cerâmicas desenvolvidas neste trabalho são à base de  $ZrO_2$ , sinterizadas via fase líquida, utilizando um vidro do tipo CAS e um biovidro como aditivo de sinterização. O aditivo tem a função de reduzir a temperatura final de sinterização e assim, reduzir o custo de fabricação do produto.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo tem por finalidade apresentar informações disponíveis na literatura, de modo a facilitar o entendimento sobre materiais cerâmicos, biocerâmicas, suas aplicações, processamentos e propriedades.

### 2.1 CERÂMICAS

Os cerâmicos têm sido produzidos por séculos, empregando materiais como encontrados na natureza. Nos primórdios das civilizações, verificou-se que a argila tornava-se plástica quando hidratada e podia ser moldada em diversas formas, secada ao sol e endurecida quando aquecida em altas temperaturas. Esta rotina milenar justifica o significado da palavra “cerâmica”, que deriva da palavra grega “keramos”, que pode ser traduzida como “coisa queimada”. (RICHERSON, 1982).

Cerâmica compreende todos os materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente após tratamento térmico a altas temperaturas. ([www.abceram.org.br](http://www.abceram.org.br)).

Os cerâmicos são geralmente materiais com ligações iônicas e/ou covalentes e podem ser cristalinos ou amorfos. Um material com este tipo de ligação tenderá a fraturar antes da deformação plástica, que resulta em pobre tenacidade. Além disso, tendem a serem porosos, e os poros, junto com outras imperfeições, atuam como concentradores de tensões, favorecendo a propagação de trincas e reduzindo a resistência mecânica. Essas combinações acarretam falhas catastróficas, contrastando com o modo de falha mais lento e moderado dos metais, que dissipam energia por meio de deformação plástica. Devido à rígida estrutura cristalina e a presença de íons, são poucos os sistemas de deslizamento disponíveis para que haja movimento de discordâncias, e então eles praticamente não deformam. ([www.wikipedia.org](http://www.wikipedia.org)).

As ligações iônicas, em geral, ocorrem entre elementos metálicos e não metálicos que possuem grandes diferenças em suas eletronegatividades. Estas estruturas tendem a possuir pontos de fusão mais elevados, por serem as ligações fortes e não direcionais. Ao contrário das ligações iônicas, onde os elétrons são transferidos, a ligação covalente compartilha elétrons. Em geral os elementos



envolvidos são do tipo não-metálicos e as diferenças de eletronegatividades são pequenas. Muitos materiais cerâmicos possuem ambos os tipos de ligações. As principais características destes materiais dependem do mecanismo de ligação predominante. Compostos com predominância de um dos dois tipos de ligação possuem pontos de fusão mais altos que àqueles em que nenhum dos dois tipos de ligação predomina. (LAMA et al, 2003).

Os materiais cerâmicos são geralmente classificados em duas categorias: 1) Materiais cerâmicos tradicionais; e 2) Materiais cerâmicos avançados. (VIEIRA, et al, 1997).

Os cerâmicos tradicionais dividem-se em: cerâmica vermelha ou estrutural, cerâmica branca, cerâmica de revestimento, cerâmica refratária, cimento, gesso e cal, vidros. Os cerâmicos avançados, quanto às suas finalidades, dividem-se em: cerâmica mecânica, cerâmica elétrica, cerâmica química, biocerâmica, e etc. (VIEIRA, et al, 1997).

As cerâmicas tradicionais, de maneira geral, são processadas a partir de matérias-primas naturais e submetidas a métodos convencionais de fabricação. Já as cerâmicas avançadas são processadas normalmente a partir de matérias-primas sintéticas, com elevada pureza, e submetidas a métodos que utilizam tecnologia de ponta, com rigoroso controle no processamento. (VIEIRA, et al, 1997).

## 2.1.1 CERÂMICAS COMO BIOMATERIAIS

### 2.1.1.1 ASPECTOS GERAIS

Biocerâmica é qualquer cerâmico, vidro ou vitrocerâmico usado como biomaterial. (WILLIAMS, 1999).

De acordo com Oréfice e colaboradores (ORÉFICE et al, 2005), o termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como: “Qualquer substância (outra que não 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”

Segundo Kunes e colaboradores (KUNES et al, 2000), biocerâmicas são

cerâmicas especiais usadas na medicina para a substituição ou reconstrução de partes afetadas ou destruídas do sistema esquelético.

As biocerâmicas podem ser divididas em reabsorvíveis (fosfato tri-cálcio), bioativas (biovidros, biovitro-cerâmicas e hidroxiapatita) e bioinertes (carbono, alumina sinterizada e zircônia estabilizada com ítria). (HENCH, 1991).

Os materiais cerâmicos bioinertes são usados principalmente para a substituição de ossos, próteses de quadril e implantes dentários. Os mais utilizados em implantes cirúrgicos são a alumina e a zircônia. Estas cerâmicas atendem a esta demanda em função de suas propriedades mecânicas e de corrosão, pureza química e biocompatibilidade. (KUNES et al, 2000).

Inicialmente os materiais bioinertes mais utilizados freqüentemente eram os materiais cerâmicos à base de alumina ( $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , corundum) ,que exibem valores de resistência à flexão em torno de 380 MPa ou superior. Hoje são utilizadas cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com ítria (PSZ ou TZP com 3 % em mol ou 5 % em mol de  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), exibindo resistência à flexão acima de 1200 MPa, assim como misturas (nanocompósitos) de cerâmicas Y-PSZ ou Y-TZP com, por exemplo, 20 % (peso) de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (chamadas cerâmicas ATZ – zircônia tenacificada por alumina), exibindo resistências à flexão acima de 2500 MPa. (KUNES et al, 2000).

Dentre as principais vantagens dos materiais cerâmicos de zircônia estão seus elevados valores de resistência mecânica e tenacidade à fratura, os quais são obtidos devido à transformação de fase da zircônia de tetragonal para a fase monoclinica. Todavia, a resistência mecânica de um material depende fortemente da seleção dos pós iniciais e da microestrutura final do corpo, a qual é resultado do processamento. (HLAVÁČ, 1983).

Os pós utilizados para a preparação de biocerâmicas (exemplo: implantes) devem ser caracterizados por um pequeno tamanho de partícula inicial, uma estreita distribuição de tamanho de partícula, forma de partícula isométrica e elevada pureza química, especialmente a ausência de sódio, ferro e silício. (KUNES et al, 2000).

O termo biocompatibilidade foi redefinido em 1987 por Williams (WILLIAMS, 1992) como sendo a habilidade de um material desempenhar com uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica.

Segundo Silva (SILVA, 2006), existem várias classificações para os materiais quanto à respostas biológicas. Quando se consideram os materiais de maneira

genérica (não se restringindo aos biomateriais), os materiais podem ser classificados em tóxicos e não tóxicos. Quando se considera apenas os biomateriais podem ser classificados em materiais bioinertes, bioreativos e bioativos.

Materiais bioinertes são aqueles que não induzem resposta local do sistema imunológico, mas tendem a ser envolvidos por uma cápsula fibrosa, isolando-se do meio biológico. São materiais inertes nos tecidos, ou seja, a película de óxido em contato com o tecido é praticamente insolúvel. (CASTNER et al, 2002). São menos susceptíveis a causar uma reação biológica adversa, devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplos, pode-se citar: carbono, alumina e zircônia. (BENTO, 2000).

Materiais bioreativos são aqueles que em contato com o ar, água ou qualquer outro eletrólito forma uma camada de óxido espontaneamente na superfície. (BOTHÁ, 1998). A biocompatibilidade dos metais e ligas baseia-se na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. 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 bioreativos 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. (SILVA, 2006).

A introdução do conceito da bioatividade originou a classe dos 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 et al, 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 cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN et al, 1992). Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitro-cerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes. (SILVA, 2006).

Segundo Lama (LAMA et al, 2003), a utilização de cerâmicas como biomateriais

remonta a 1894, quando foi relatado o uso de gesso ( $\text{CaSO}_4 \cdot 1/2 \text{H}_2\text{O}$ ), como um possível substituto para os ossos. Este material apresenta uma resistência mecânica muito baixa e é completamente reabsorvido pelo organismo, resultando em uma rápida fragmentação e degradação. Tais propriedades, pouco atrativas, praticamente excluíram a utilização do gesso como biocerâmica implantável.

Em 1967, Larry L. Hench, um engenheiro especializado em cerâmica, verificou que soldados, da guerra do Vietnã, estavam tendo braços e pernas amputados, devido a implantes defeituosos, contendo metais e plásticos que eram rejeitados.

Em 1969, com verba do exército, Hench apresentou um vidro que se soldava tão bem aos ossos e tecidos de ratos, que os pesquisadores não conseguiram separá-los. Aparentemente o vidro que ele havia desenvolvido atraía células ósseas.

Em 1985, depois de extensos testes e aperfeiçoamento, a “Food & Drug Administration (FDA)” aprovou a petição da “U.S. Biomaterials Corp., de Baltimore”, para utilizar o Bioglass, como agora é chamado os vidros empregados para substituir os ossos do ouvido médio, restaurando a audição. Hench havia, na realidade, descoberto uma nova classe de materiais médicos, também conhecidos como biomateriais. Esta categoria inclui todos os tipos de cerâmicas implantadas no corpo.

### 2.1.1.2 BIOCERÂMICAS E SUAS APLICAÇÕES

Biocerâmicas completam uma função única como materiais biomédicos. O desenvolvimento de materiais e técnicas de produção tem ampliado a diversidade de aplicações no corpo humano. São encontradas como: microesferas, camadas finas ou coberturas em implantes metálicos, compósitos com um componente polimérico. Exemplos de materiais classificados como biocerâmicos incluem: alumina, zircônia, fosfatos de cálcio, sílica na forma de vidros ou vitrocerâmicos. (<http://www.azom.com>).

Materiais cerâmicos tradicionais têm sido usados para aplicações biocerâmicas. A alumina e a zircônia, por exemplo, têm sido usadas como materiais inertes em várias aplicações desde os anos 60. Suas elevadas durezas, baixos coeficientes de atrito e excelente resistência à corrosão oferecem uma porcentagem muito baixa de desgaste nas superfícies das articulações em aplicações ortopédicas. As

microestruturas são controladas, visando inibir a fadiga estática e diminuir o crescimento subcrítico da trinca quando o cerâmico está submetido à carga mecânica. (<http://www.azom.com>)

Cerâmicos à base de zircônia vêm sendo utilizados em diferentes aplicações, como biocerâmicos, por exemplo, na implantodontia, por apresentar biocompatibilidade e propriedades mecânicas necessárias ao seu desempenho funcional. Dentre as propriedades desejadas estão incluídas sua elevada dureza e resistência ao desgaste, resistência mecânica à fratura e tenacidade em níveis satisfatórios (ANUSAVICE, 1998).

Os cerâmicos estão tornando-se cada vez mais úteis no universo médico. Os cirurgiões estão usando biocerâmicos para o reparo e a recolocação dos quadris, de joelhos, de ombros, de cotovelos, dos dedos e dos pulsos humanos. A cerâmica está sendo usada também para substituir válvulas do coração. Os dentistas têm usado cerâmica para a recolocação de implantes dentários e pontes. (<http://www.azom.com>)

A biocerâmica abrange uma área muito grande de aplicações médicas que utilizam alta tecnologia para melhorar a qualidade de vida. É uma área da ciência dos materiais, em franco desenvolvimento, mas que precisa ser melhor compreendida para que novos materiais e aplicações possam ser introduzidos. (LAMA et al, 2003).

#### 2.1.1.2.1 APLICAÇÕES DA ZIRCÔNIA COMO BIOMATERIAL

Com uma excelente combinação de resistência e tenacidade junto com a propriedade de ser bioinerte e das baixas taxas de desgaste, a Y-TZP tem sido mais utilizada que a alumina, como por exemplo, em cabeças femorais para total substituição de quadril. Essas aplicações de zircônia revelam resistência em dobro, se comparada às de alumina, permitindo redução de diâmetro para valores menores que 26 mm, o que reduz o trauma no paciente durante a operação de quadril. Outras regiões que podem ser beneficiadas por um implante de zircônia incluem: articulações de joelhos, articulações de ombros, articulações de falanges e implantes de coluna. (<http://www.azom.com>).

Segundo Thamaraiselvi (THAMARASELVI et al, 2004), a zircônia é um biomaterial

que tem um futuro promissor devido a sua alta resistência mecânica e tenacidade à fratura. Cerâmicos de zircônia apresentam várias vantagens sobre outros cerâmicos, devido aos mecanismos de transformação de tenacidade operando em suas estruturas.

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), as propriedades dos cerâmicos de zircônia, em linhas gerais, sugerem que as combinações de resistência, tenacidade e resistência química permitem a aplicação destes materiais em ambientes adversos, sob rigorosas condições de carregamento.

## 2.2 CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

Os cerâmicos à base de zircônia apresentam várias vantagens sobre outros materiais cerâmicos devido à atuação de mecanismos de aumento da tenacidade operando em sua microestrutura, elevando assim suas propriedades mecânicas. (PICONI E MACCAURO, 1999).

De acordo com Yoshimura e colaboradores (YOSHIMURA et al, 2007), no Brasil, as aplicações de cerâmicas de zircônia se justificam pela excelente qualidade da superfície retificada e boa tenacidade à fratura, quando comparadas às cerâmicas de alumina.

As duas principais fontes de zircônia são a badeleita (dióxido de zircônio) e a zirconita ( $ZrSiO_4$ ). A badeleita, segundo minério mais importante de zircônio, possui teores de óxido de zircônio que variam entre 96,5% e 98,5%. A badeleita contém 2% de  $HfO_2$ , sendo que este material não altera a estrutura da zircônia, pois ambos possuem propriedades químicas similares. A zirconita é um silicato de zircônio, que pode ser encontrada nas cores: marrom, verde, azul, vermelho, amarelo e incolor. Em termos teóricos, a composição do silicato de zircônio (zircão) é de 67,2% de  $ZrO_2$  e 32,8% de  $SiO_2$ . (KISI, et al, 1963).

A zircônia ( $ZrO_2$ ) é um óxido cristalino branco de zircônio. Sua forma de ocorrência mais natural, que apresenta estrutura cristalina monoclinica, é na forma do mineral badeleíta.

O dióxido de zircônio é um dos materiais cerâmicos mais estudados. Puro tem uma estrutura cristalina de fase monoclinica à temperatura ambiente e exhibe transições para as fases tetragonal e cúbica com o aumento da temperatura. A

expansão de volume, causada pela transformação da fase cúbica para a fase tetragonal e depois para a fase monoclinica, induz tensões internas, que propagam trincas na zircônia pura sob resfriamento, a partir de altas temperaturas. Vários óxidos costumam ser adicionados à zircônia para estabilizar as fases tetragonal e/ou cúbica: óxido de magnésio (MgO), óxido de ítrio (Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), óxido de cálcio (CaO) e óxido de cério (Ce<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), entre outros.

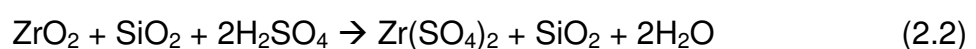
A zircônia é muito utilizada em seu estado 'estabilizado'. Em alguns casos, a fase tetragonal pode ser metaestável. Se quantidades suficientes da fase tetragonal estiverem presentes, e uma tensão externa for aplicada e amplificada pela concentração de tensão na ponta da trinca, pode haver uma conversão da fase tetragonal para a monoclinica, que está associada à expansão de volume. Esta transformação pode colocar a trinca em compressão, retardando seu crescimento, e aumentando a tenacidade à fratura. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconia>).

A fase cúbica da zircônia também exibe uma condutividade térmica muito baixa. Isto tem estimulado o seu uso como revestimento térmico em turbinas e máquinas a diesel, permitindo assim temperaturas de operação mais altas e aumento de rendimento. (<http://en.wikipedia.org/wiki/Zirconia>).

Segundo Reed (REED, 1995), a zircônia (ZrO<sub>2</sub>) com 99% de pureza é obtida pela fusão cáustica do zircônio (ZrSiO<sub>4</sub>):



A dissolução química do silicato na água simultaneamente hidrolisa o zirconato de sódio, dando origem a zircônia hidratada. A zircônia também é produzida pela cloretação à quente do zircônio na presença de carbono, e a hidrólise do tetracloreto de zircônio, formando o ZrOCl<sub>2</sub>. O ZrOCl<sub>2</sub> pode ser calcinado diretamente ou reagido com uma base em solução aquosa, para formar zircônia aquosa. O zircônio também pode ser dissociado de ZrO<sub>2</sub> + SiO<sub>2</sub> pelo aquecimento acima de 1750 °C e a zircônia separada por lixiviação com ácido sulfúrico:



## 2.2.1 ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA

A zircônia é um material conhecido pelas suas três formas cristalinas: Monoclínica (M), Cúbica (C) e Tetragonal (T). (PICONI E MACCAURO, 1999).

### 2.2.1.1 ZIRCÔNIA MONOCLÍNICA

Segundo Stevens (STEVENS, 1986), a forma natural da zircônia, a badeleíta (baddeleyite), contém aproximadamente 2 % de  $\text{HfO}_2$  (óxido de háfnio), o qual é similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas.

Os íons  $\text{Zr}^{4+}$  têm número de coordenação sete (números de vizinhos mais próximos, mostrando o quanto os átomos estão empacotados) com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedais, sendo que a distância média entre um íon de zircônia e três dos sete íons de oxigênio é de 2,07 Å. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21 Å. Assim, um dos ângulos ( $134,3^\circ$ ) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral ( $109,5^\circ$ ). Dessa forma, a estrutura dos íons de oxigênio não é planar. Ocorre uma curvatura envolvendo o plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios de forma completamente irregular.

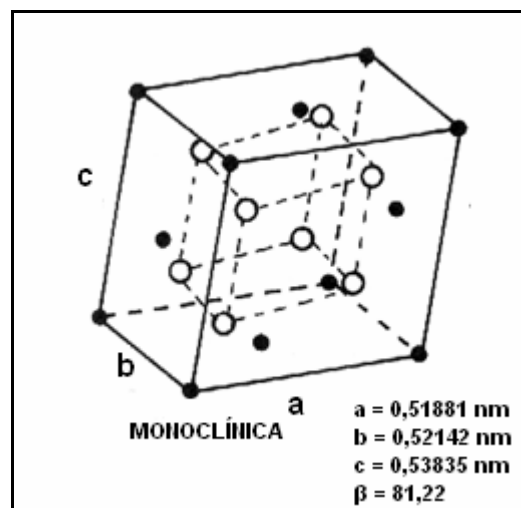


FIG. 4: Estrutura cristalina da zircônia monoclinica com parâmetros de rede a 950 °C. (HEUER E HOBBS, 1981).

Segundo Heuer e Hobbs (HEUER E HOBBS, 1981), esta fase é estável em todas as



temperaturas abaixo de 1170 °C.

### 2.2.1.2 ZIRCÔNIA TETRAGONAL

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), na sua forma tetragonal os íons  $Zr^{4+}$  apresentam número de coordenação oito, onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distância 2,065 Å, na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455 Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90°. Por simplicidade, os parâmetros de rede tetragonal têm sido freqüentemente descritos em termos de simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com objetivo de correlacionar com a estrutura de face centrada fluorita ( $CaF_2$ ).

Esta fase é estável entre 1170 °C e 2370 °C. (HEUER E HOBBS, 1981).

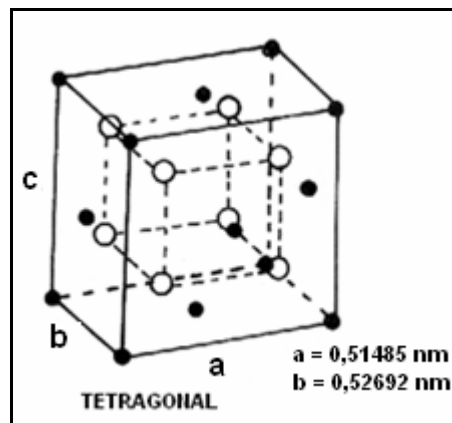


FIG. 5 Estrutura cristalina da zircônia tetragonal com parâmetros de rede a 950 °C. (HEUER E HOBBS, 1981).

### 2.2.1.3 ZIRCÔNIA CÚBICA

Segundo Heuer e Hobbs (HEUER E HOBBS, 1981), a fase cúbica, que é estável a 2370 °C tem uma estrutura cristalina tipo fluorita, na qual cada zircônio é coordenado por oito oxigênios equidistantes e cada oxigênio é tetraedricamente coordenado por quatro zircônios.

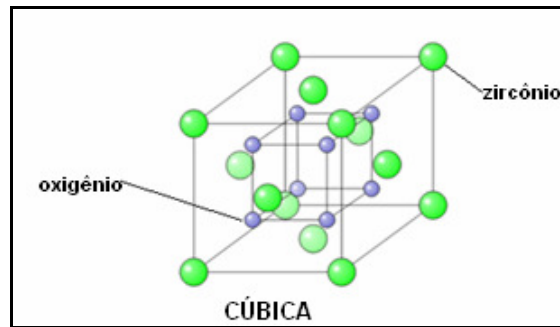


FIG. 6: Estrutura cristalina da zircônia cúbica. ([http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem\\_uk.htm](http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem_uk.htm)).

## 2.2.2 ESTABILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA

### 2.2.2.1 ASPECTOS GERAIS

A zircônia pura monoclinica é a fase estável a temperatura ambiente. Esta fase existe no aquecimento e até 1170 °C é estável. Acima desta temperatura transforma-se em tetragonal, e então a 2370 °C transforma-se na fase cúbica. Durante o resfriamento, a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica (T-M) ocorre na faixa de temperatura de cerca de 100 °C abaixo daquela do aquecimento, ou seja, a 1070 °C. A transformação de fase T - M no resfriamento é associada a uma expansão de volume da ordem de 3-5%. Tensões geradas pela expansão originam trincas nos cerâmicos de zircônia pura. (BASU et al., 2004).

De acordo com Basu e colaboradores (BASU et al., 2004), a zircônia pura não dopada exibe a transformação de fase ilustrada na FIG. 7.

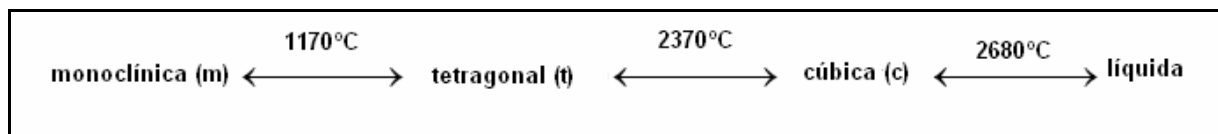


FIG. 7: Transformação de fase da zircônia. (BASU et al., 2004).

As transformações entre as diferentes formas são importantes para o processamento e propriedades mecânicas (resistência, tenacidade, etc.) dos cerâmicos de zircônia. A transformação T - M na zircônia pura não dopada, durante o resfriamento, é uma transformação martensítica, atérmica, reversível, associada com uma grande temperatura de histerese (cerca de 200 °C para a zircônia não

dopada) e uma mudança de volume (3-5%). Isto faz com que a zircônia pura se torne quebradiça. Vários dopantes (íttria, céria, magnésia, cálcia, etc.) são freqüentemente adicionados para estabilizar, a altas temperaturas, a fase tetragonal e/ou cúbica na microestrutura sinterizada. O produto da transformação martensítica, da fase tetragonal metaestável para a monoclinica no campo de tensão ao redor das trincas de propagação, é a chave para o fenômeno de transformação de tenacidade nos cerâmicos de zircônia. (BASU et al., 2004).

#### 2.2.2.2 ZIRCÔNIA PURA

A zircônia pura pode ser usada como um aditivo para melhorar as propriedades de outros óxidos refratários. É particularmente vantajosa quando adicionada à magnésia e alumina, promove a sinterabilidade, e com a alumina, contribui com as características abrasivas. É monoclinica a temperatura ambiente e a 1170 °C, no resfriamento, transforma-se da forma tetragonal mais densa, para a fase monoclinica, envolvendo um aumento volume e criando trincas na sua estrutura. (<http://americanelements.com>).

#### 2.2.2.3 ZIRCÔNIA PARCIALMENTE ESTABILIZADA (PSZ)

Segundo Stevens (STEVENS, 1986), a PSZ é uma mistura das fases cúbica e tetragonal e/ou monoclinica. Ocorre quando o óxido dopante está presente em uma concentração menor que a necessária para a completa estabilização da fase cúbica, ou quando a fase cúbica é aquecida para desenvolver um cerâmico com duas fases.

Por causa da insuficiente formação da fase cúbica, um óxido (estabilizador) é adicionado e é obtida uma mistura de zircônia cúbica mais tetragonal metaestável. Uma menor adição de estabilizador à zircônia pura causará na sua estrutura uma fase tetragonal a temperaturas maiores que 1000 °C, e uma mistura de fase cúbica e monoclinica (ou tetragonal) a uma temperatura mais baixa. (<http://www.stanfordmaterials.com/zr.html>).

Geralmente, a PSZ consiste em mais que 8% em mol (2,77% em peso) de MgO, 8% em mol (3,81% em peso) de CaO, ou 3-4% em mol (5,4 – 7,1 % em peso)

de  $Y_2O_3$ . (<http://www.stanfordmaterials.com/zr.html>).

De acordo com Heuer (HEUER et al, 1981), a zircônia PSZ apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos, cujo tamanho está na faixa de 40 a 60  $\mu m$ , com precipitados submicrométricos tetragonais e monoclinicos, finamente dispersos.

Tem sido usada quando são requeridas temperaturas extremamente altas. A baixa condutividade térmica assegura baixa perda de calor, e o alto ponto de fusão permite a zircônia refratária estabilizada ser usada, continuamente ou intermitentemente, a temperaturas superiores ou iguais a 2200  $^{\circ}C$ , em atmosferas neutras ou com oxigênio. Acima de 1650  $^{\circ}C$ , em contato com carbono, a zircônia é convertida em carbetos de zircônio. (<http://www.stanfordmaterials.com/zr.html>).

Se comparada à alumina, a zircônia parcialmente estabilizada tem maior resistência à flexão, tenacidade à fratura e alto módulo de Weibull (maior segurança), bem como módulo de Young e a vantagem de que pode ser polida na sua superfície. A maior tenacidade à fratura é de importância nas cabeças femorais devido a tensões induzidas pelo estreito ajuste sobre a haste femoral. (<http://www.azom.com/>)

#### 2.2.2.4 ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA (TZP)

A zircônia com adição de ítria (aproximadamente 3 % em mol) é chamada de zircônia tetragonal policristalina (TZP) e têm o mais fino tamanho de grão. Exibe a mais alta tenacidade à temperatura ambiente porque está próxima a 100% de tetragonal, mas degrada severamente, entre 200 e 500  $^{\circ}C$ , em presença de água. Essas transformações irreversíveis também causam mudança dimensional. ([http://en.wikipedia.org/wiki/Tetragonal\\_polycrystalline\\_zirconia](http://en.wikipedia.org/wiki/Tetragonal_polycrystalline_zirconia)).

Segundo Heuer (HEUER et al, 1981), a zircônia TZP apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 a 5  $\mu m$ .

O mecanismo que envolve a degradação das propriedades da TZP ainda é motivo de discussão. Acredita-se que a remoção do constrangimento elástico no contorno de grão seja a causa deste fenômeno. A razão pela qual isto ocorre ainda não foi completamente elucidada. A observação do desenvolvimento de cristais de hidróxido de ítrio nos poros de filmes finos, que tinham sofrido degradação, foi citada como uma evidência em favor deste mecanismo. (STEVENS, 1986).

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), a característica mais importante do diagrama de fases  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  é o decréscimo na temperatura da transformação tetragonal para a monoclinica (T-M), com aumento na quantidade de ítria, um fenômeno que não ocorre com adições de MgO ou CaO. Com isso, partículas maiores de zircônia estabilizada podem ficar retidas na forma tetragonal metaestável.

Com aumento na temperatura, acima do campo de fase monoclinica, é encontrado um estreito campo (monoclinica + tetragonal) antes de se alcançar um campo tetragonal 'transformável'. A solução sólida tetragonal transformável, isto é, uma fase que se transformará no resfriamento na estrutura monoclinica, existe na faixa de composição, em mol, de 0-5 % de  $YO_{1.5}$ . Para composições com maior quantidade de ítria há uma mistura de solução sólida tetragonal 'não transformável' e cúbica. Finalmente, com o aumento de ítria, ocorre uma solução sólida cúbica homogênea, estável, da temperatura ambiente ao ponto de fusão. (STEVENS, 1986).

A inclinação da linha que divide o campo de fase tetragonal transformável e o tetragonal + cúbico (FIG. 8) é significativa. Na sinterização, para uma determinada composição, com aumento de temperatura na faixa de 1300-1650 °C, pela regra da alavanca, a quantidade de fase cúbica aumentará com a temperatura de sinterização. Além disso, para ser obtida 100% de tetragonal, isto é, nenhuma fase cúbica, ou seja, para qualquer temperatura há somente uma composição que modifica com a temperatura.

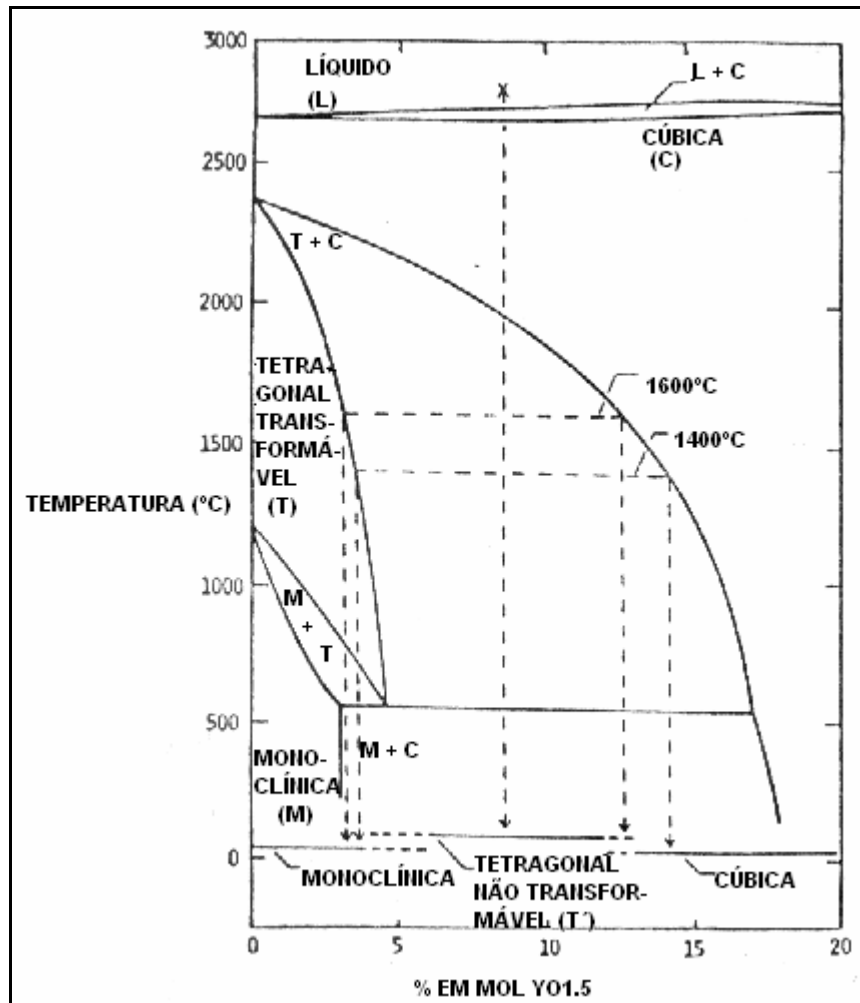


FIG. 8: Diagrama de fases ZrO<sub>2</sub>-YO<sub>1.5</sub>. (STEVENS, 1986).

Segundo o trabalho de Weber e colaboradores (WEBER, 2000), a ZrO<sub>2</sub>-TZP tem sido utilizada com sucesso como material para aplicações em implantes ortopédicos, por quase 15 anos. Nos últimos anos, a zircônia tem sido também introduzida com êxito no campo odontológico. Além das suas superiores propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade, há principalmente o aspecto estético, que faz com que este material seja atrativo para a substituição dos metais. O hábito de usar pilares metálicos, no emprego de coroas e pontes, resulta em uma coloração cinza da superestrutura, mesmo após aplicação de revestimento com cerâmico. A zircônia tem uma cor branca e melhor transparência; o pilar deste cerâmico não apresenta este efeito. Excelentes resultados estéticos podem ser alcançados, que é muito vantajoso, especialmente quando usada em dentes anteriores.

### 2.2.2.5 ZIRCÔNIA TOTALMENTE ESTABILIZADA

Geralmente a adição de mais que 16 % em mol de CaO (7,9 % em peso), 16 % em mol de MgO (5,86 % em peso), ou 8 % em mol de  $Y_2O_3$  (13,75 % em peso), na estrutura da zircônia, é necessária para formar a zircônia totalmente estabilizada. A estrutura se torna cúbica em solução sólida, que não tem transformação de fase da temperatura ambiente até acima de 2500 °C. (<http://www.stanfordmaterials.com.br>).

### 2.2.3 TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA NA ZIRCÔNIA (T-M)

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), a transformação das partículas de zircônia, da fase tetragonal para a monoclinica é do tipo martensítica. Essa transformação é acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, o que é suficiente para exceder o limite elástico, mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica. Tal expansão de volume somente pode ser acomodada pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura.

A transformação martensítica pode ser definida como uma transformação de fase adifusional no estado sólido. (MOTA, 2002). É uma transformação militar, na qual a quantidade transformada não depende do tempo, para uma dada temperatura, uma fração da fase original se transforma rápido, cessando a transformação. A fração transformada é função da temperatura e a velocidade de transformação é alta, não há mudança de composição do produto formado. (PORTER et al, 1992).

A transformação martensítica da forma tetragonal para a forma monoclinica, ocorre em torno de 1170 °C, e por ser acompanhada pelo aumento de volume, leva a fratura do material. Por isso, a fabricação de componentes de zircônia pura não é possível devido à fratura espontânea. (FANCIO, 1999).

Quando a zircônia tetragonal é colocada sob tensão, a transformação martensítica é induzida e é criado um estado compressivo no local, que dificulta a propagação da trinca. Para maximizar a tenacidade do material, a fração da fase tetragonal transformável deve ser otimizada. Em sistemas com alta quantidade de ítria (>10% em mol), a zircônia é estabilizada em sua forma cúbica abaixo da temperatura ambiente. (HARLAN et al, 2002)

## 2.2.4 MECANISMO DE TENACIFICAÇÃO

### 2.2.4.1 ASPECTOS GERAIS

Segundo Stevens (STEVENS, 1986), é conhecido na literatura o potencial da zircônia por aumentar tanto a resistência, quanto a tenacidade de cerâmicos por utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis, induzida pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca. A mudança de volume e a deformação desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas como sendo um fator de oposição à abertura de uma trinca, aumentando a resistência do cerâmico a sua propagação.

Além da deflexão da trinca, a qual pode ocorrer em cerâmicos bifásicos, a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade dos cerâmicos, através de três diferentes mecanismos, descritos a seguir: aumento da tenacidade induzido por tensão, microtrincamento e tensões superficiais compressivas. (STEVENS, 1986).

### 2.2.4.2 AUMENTO DA TENACIDADE INDUZIDO POR TENSÃO

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), no resfriamento da  $ZrO_2$  de 1200 °C para a temperatura ambiente pode ocorrer a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica (T-M). Se, contudo, uma pressão for exercida pela matriz, então a partícula de zircônia pode ficar retida na forma metaestável tetragonal. As partículas podem ser introduzidas como uma segunda fase durante a fabricação inicial, como por exemplo, zircônia na alumina ou pode ser desenvolvida como uma segunda fase por tratamento térmico, durante ou após a sinterização.

A mudança da fase tetragonal para a fase monoclinica ocorre associada ao campo de tensão de uma trinca em regime de propagação. São geradas grandes tensões trativas ao redor da trinca, principalmente na ponta. Estas tensões relaxam a restrição elástica imposta pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas forem suficientemente grandes, a tensão trativa, atuando sobre as partículas de zircônia, irá favorecer a transformação das mesmas para a fase monoclinica. A expansão volumétrica (> 3 %) e a deformação cisalhante (~1 – 7 %) desenvolvidas



nas partículas levam a transformação martensítica, resultando em uma deformação compressiva na matriz. Essas tensões fecham a trinca, devido ao campo compressivo deixado atrás da ponta da trinca, fruto da transformação T-M da zircônia. Isto funciona como uma barreira energética para o crescimento das trincas. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, é necessário um trabalho extra para propagá-la através da microestrutura, aumentando, assim, a tenacidade e a resistência mecânica. (STEVENS, 1986). Este mecanismo de tenacificação é ilustrado nas FIG. 9 e 10.

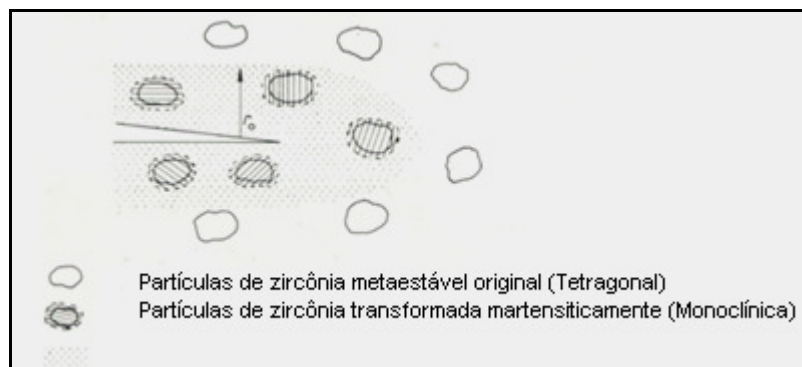


FIG. 9: Transformação induzida por tensão das partículas de  $ZrO_2$  metaestável no campo de tensões de uma trinca. (STEVENS, 1986).

Em um cerâmico de zircônia tetragonal disperso em uma matriz de zircônia (FIG. 9), com campo de tensão avançando para frente da trinca de propagação, as pequenas partículas tetragonais se transformam em partículas maiores monoclinicas. As partículas maiores exercem uma força de fechamento na trinca, efetivamente resistindo a sua propagação. (<http://concise.britannica.com/ebc/art-266>).

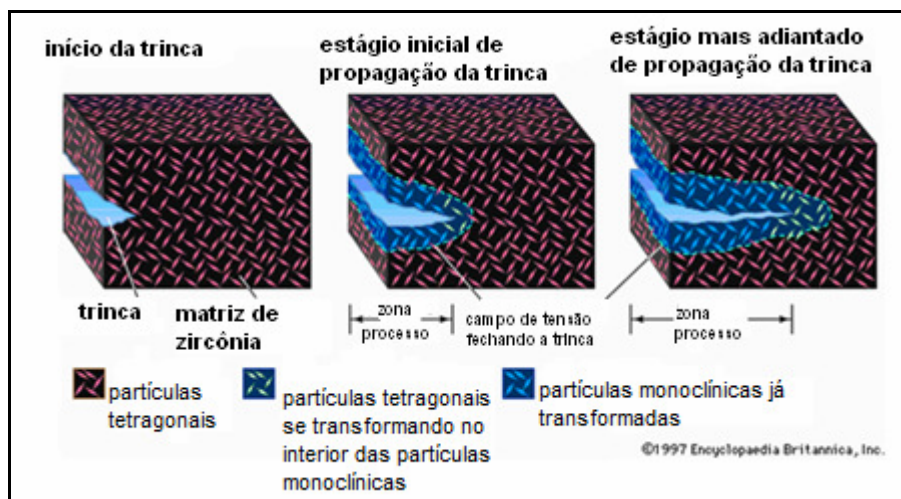


FIG. 10: Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação da  $ZrO_2$ . (<http://concise.britannica.com/ebc/art-266>).

Existe uma faixa de tamanho crítico da zircônia, da qual as partículas tetragonais podem ser transformadas por tensão. Se as partículas forem menores que um tamanho crítico, não irão transformar e se maiores, irão se transformar espontaneamente. Este limite de tamanho crítico depende da matriz utilizada, da quantidade de óxidos estabilizadores e da fração volumétrica da zircônia. (STEVENS, 1986).

Ainda de acordo com Stevens (STEVENS, 1986), à medida que a quantidade de óxido estabilizante é aumentada, ocorre o decréscimo da energia livre associada à transformação. Desta forma, partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável.

Segundo Heuer e Hobbs (HEUER E HOBBS, 1981), este tipo de tenacificação é possível em sistemas matriz/partícula na qual a temperatura de transformação martensítica ( $M_s$ ) de uma grande fração de partículas de  $ZrO_2$  está abaixo da temperatura teste. Por exemplo, para a temperatura ambiente ( $T=RT$ ) a transformação à frente da curva 1, na FIG. 11 seria aplicada.

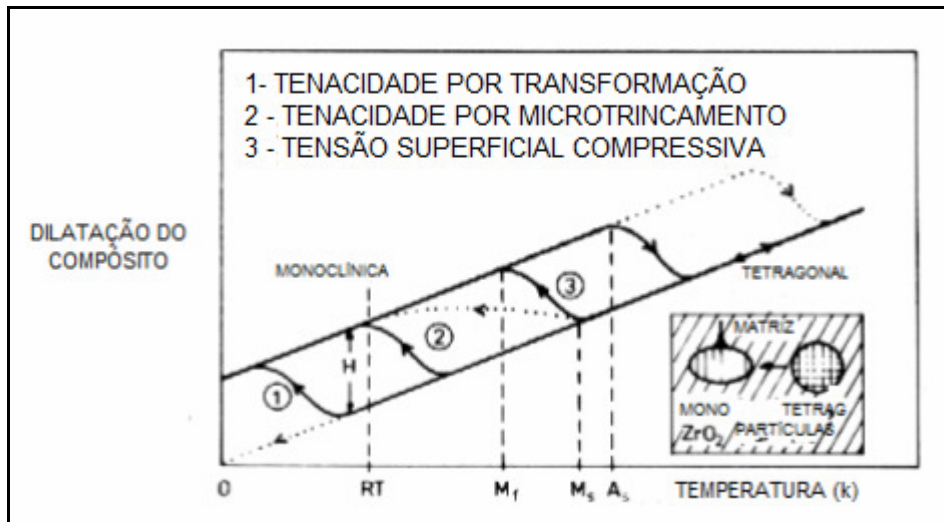


FIG. 11: Curva temperatura – expansão para um cerâmico contendo partículas de ZrO<sub>2</sub>. Transformação nas escalas de temperatura 1, 2 e 3 indica possível mecanismo de tenacificação. (HEUER E HOBBS, 1981).

#### 2.2.4.3 MICROTRINCAMENTO

O microtrincamento pode ser induzido pela incorporação de partículas de ZrO<sub>2</sub> em uma matriz cerâmica (ZrO<sub>2</sub> cúbica ou outro cerâmico, como, por exemplo, a Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). (STEVENS, 1986).

No resfriamento através da transformação de temperatura (T<sub>t-m</sub>), entre 900 e 1100 °C, a expansão de volume de 3-5 % ocorrendo nas partículas de ZrO<sub>2</sub> desenvolve microtrincas ao redor das partículas. Uma trinca se propagando no interior da partícula é desviada e se torna bifurcada, assim, aumentando a medida da resistência à fratura, como mostra a FIG. 12. (STEVENS, 1986).

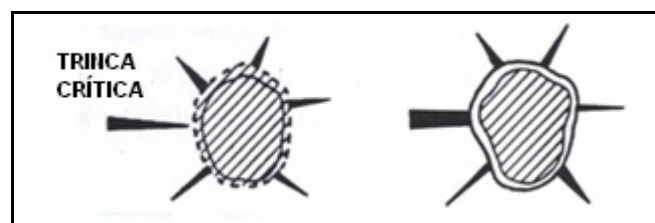


FIG. 12: A transformação martensítica, que ocorre na ZrO<sub>2</sub> (STEVENS, 1986).

Tensões tangenciais são geradas ao redor da partícula transformada que induz microtrincas na matriz. O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia

de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando, conseqüentemente, 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. (STEVENS, 1986).

Ainda segundo Stevens (STEVENS, 1986), com o objetivo de obter tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo. A tenacidade aumentará até um valor máximo e a partir daí, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras, resultando em um decréscimo na resistência.

De acordo com Heuer e Hobbs (HEUER E HOBBS, 1981), partículas de  $ZrO_2$  que são espontaneamente transformadas, isto é, onde a temperatura de transformação martensítica  $M_s > T$  (para  $T = RT$ , curva 2 na FIG. 11) acredita-se contribuir com a tenacidade pela formação de um princípio adicional para o microtrincamento.

#### 2.2.4.4 TENSÕES SUPERFICIAIS COMPRESSIVAS

De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), as camadas superficiais compressivas que são desenvolvidas na zircônia, baseadas na transformação de tenacidade dos cerâmicos, é um fenômeno bem conhecido. Tais tensões se desenvolvem como um resultado da transformação das partículas de zircônia tetragonal para a monoclinica (T-M) na superfície ou perto dela, devido à ausência de restrição próxima a superfície livre. O processo é mostrado no diagrama da FIG. 13.

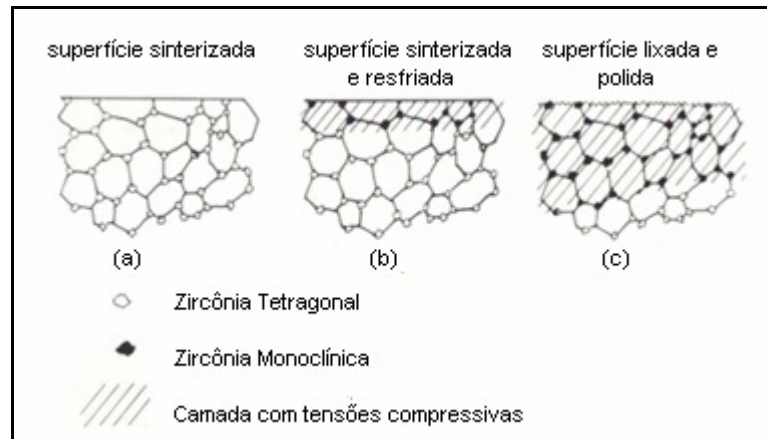


FIG. 13: Diagrama de uma seção através de uma superfície livre a (a) temperatura de sinterização. No resfriamento, partículas  $ZrO_2$  de próximas à superfície (b) se transformam devido à reduzida pressão, desenvolvendo uma tensão compressiva na matriz. A espessura dessa camada tensionada compressivamente pode ser aumentada (c) pela abrasão ou usinagem. (STEVENS, 1986).

Um considerável aumento na resistência à fratura do cerâmico pode ser obtido. A usinagem foi reconhecida como o mais eficiente método de indução de transformação de partículas tetragonais metaestáveis, já que tensões compressivas são geradas a uma profundidade de 10 a 100  $\mu m$  abaixo da superfície que sofreu abrasão. (STEVENS, 1986).

Na FIG. 14, pode ser observado que a quantidade de fase monoclinica presente na região da superfície diminui rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida.

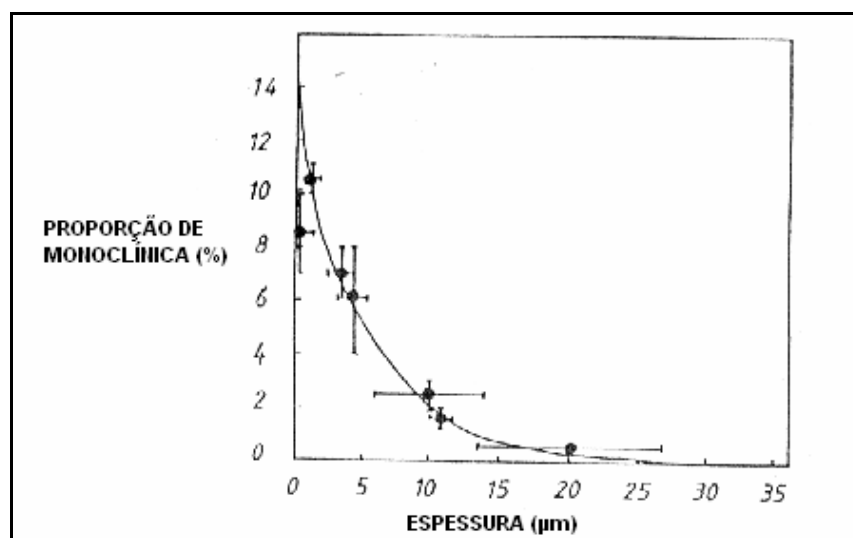


FIG. 14: Quantidade aparente de monoclinica presente na camada de superfície como uma função da profundidade. (STEVENS, 1986).

O desenvolvimento de uma camada superficial compressiva nos cerâmicos quando este é lixado ou submetido à abrasão é talvez o fenômeno mais significativo associado com a transformação de tenacidade nos cerâmicos. (STEVENS, 1986).

De acordo com Maeda (MAEDA, 2006) 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 da cerâmica. 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.

As partículas de zircônia pura na PSZ podem reter a metaestabilidade da fase tetragonal a alta temperatura. A matriz cúbica fornece uma força compressiva que mantém a fase tetragonal. Energias de tensão de propagação das trincas causam a transição da zircônia tetragonal metaestável para a estável monoclinica. A energia usada para esta transformação é suficiente para diminuir ou parar a propagação das trincas. (<http://www.stanfordmaterials.com/zr.html>).

### 2.3 FORMAÇÃO DE VIDROS

Os vidros são normalmente formados pela solidificação a partir da fusão. A estrutura dos vidros pode ser diferenciada dos líquidos, pois os materiais vítreos são sensíveis às alterações na temperatura. Isto pode ser visto melhor através de um gráfico do volume específico do cristal, do líquido e do vidro, como uma função da temperatura (FIG. 15). (KINGERY, 1975).

Os materiais vítreos ou não-cristalinos, não se solidificam do mesmo modo que os materiais cristalinos. No resfriamento, o vidro se torna continuamente mais viscoso; não existe uma temperatura bem definida na qual o líquido se transforma em um sólido, como ocorre nos materiais cristalinos.

No resfriamento do líquido, há uma mudança descontínua do volume quando se atinge a temperatura de fusão. Entretanto, no caso dos materiais vítreos, o volume diminui continuamente em função de uma redução na temperatura; ocorre uma pequena diminuição na inclinação da curva, no que é conhecido por temperatura de

transição vítrea ( $T_g$ ). Abaixo dessa temperatura, o material é considerado como sendo um vidro e acima, o material é primeiro um líquido super-resfriado e finalmente, um líquido. O coeficiente de expansão do estado vítreo é normalmente o mesmo que do sólido cristalino. (KINGERY, 1975).

Taxas de resfriamento variadas dão origem a diferentes configurações no estado vítreo, equivalente a diferentes pontos ao longo da curva para o líquido super resfriado. A configuração do vidro neste limite de temperatura modifica lentamente com o tempo. Em temperaturas substancialmente mais baixas, a configuração do vidro continua sensivelmente estável por longos períodos de tempo. (KINGERY, 1975).

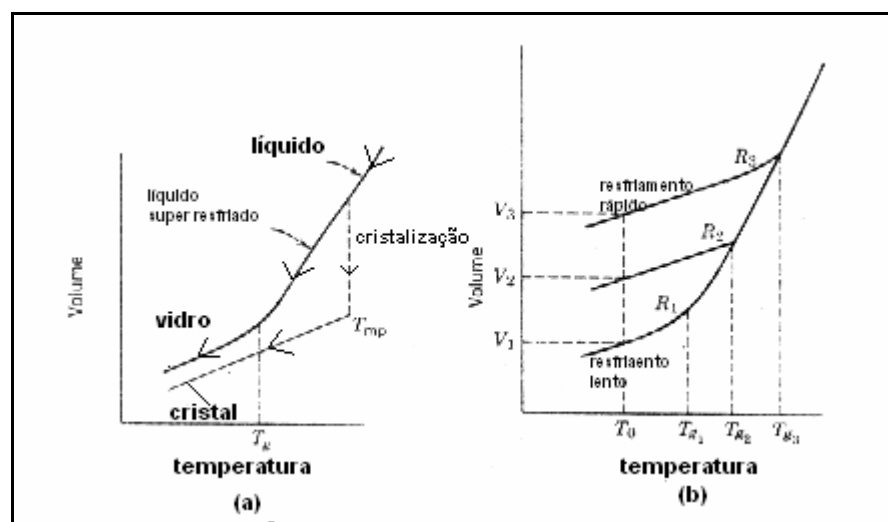


FIG. 15: Esquema específico das relações volume-temperatura. (a) relações para líquido, vidro e cristal; (b) vidros formados em diferentes taxas de resfriamento ( $R_1 < R_2 < R_3$ ). (KINGERY, 1975).

Uma vez que os vidros são conformados a temperaturas elevadas, o comportamento temperatura-viscosidade é uma consideração importante. Os pontos de fusão, operação, amolecimento, recozimento e deformação apresentam temperaturas que correspondem a valores específicos de viscosidade. O conhecimento desses pontos é importante na fabricação e no processamento de um vidro. (CALLISTER, 2002).

O processamento cerâmico à base de zircônia é favorecido pelo uso de aditivos que formam uma fase líquida, como o vidro. O vidro permite uma sinterização em presença de fase líquida, que aumenta a densificação da zircônia sinterizada e reduz o custo de fabricação pela diminuição da temperatura de sinterização.

Biovidros são preferidos como aditivos para biocerâmicas à base de zircônia por serem materiais bioativos. Para facilitar o recobrimento estético de próteses dentárias, deve-se utilizar um vidro cujo coeficiente de expansão térmica seja próximo ao da zircônia.

Em escala atômica, o que distingue os vidros dos materiais cristalinos é a ausência de ordem de longo alcance. Eles são normalmente formados pelos seus resfriamentos, a partir do estado líquido, a altas temperaturas. A velocidade de resfriamento é extremamente importante para estes materiais, uma vez que baixas velocidades permitem o rearranjo dos átomos dispersos na fase líquida, favorecendo sua cristalização (SANTOS, 2002).

Vidro é um material uniforme, sólido, amorfo, normalmente produzido quando um material viscoso fundido resfria muito rapidamente, abaixo de sua temperatura de transição vítrea, sem tempo suficiente para formar a rede do cristal. A forma mais familiar do vidro é o baseado na sílica, usado em janelas, recipientes, lentes, fibra de vidro e objetos decorativos. Na sua forma pura o vidro é transparente, resistente ao desgaste, essencialmente inerte e biologicamente um material não reativo, que pode ser formado com superfícies muito lisas. O vidro é, contudo, frágil e se quebra em pontudos pedaços. Essas propriedades podem ser modificadas com a adição de outros compostos ou tratamento térmico. O vidro comum contém cerca de 70% de dióxido de silício amorfo ( $\text{SiO}_2$ ), como óxido formador, e óxidos de sódio e cálcio como óxidos modificadores, tornando-o facilmente trabalhável. (<http://en.wikipedia.org/wiki/glass>).

### 2.3.1 VIDRO CAS

Segundo Duan e Liang (DUAN E LIANG, 1998), os vidros do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (CAS) fazem parte de um dos sistemas de silicato básico que tem sido usado amplamente em muitos campos da indústria.

De acordo com Duan e colaboradores (DUAN ET AL., 1998), os vidros-cerâmicos do sistema  $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  têm sido aplicados em muitos campos, como: decoração, estruturas, eletrônica e materiais biológicos.

Os vidros do sistema CAS foram pesquisados por autores, como: Duan e colaboradores (DUAN et al, 1998), Hwa e colaboradores (HWA et al, 2000), Wu e



colaboradores (WU et al, 2001), Huang e colaboradores (HUANG et al, 2002), Huang e colaboradores (HUANG et al, 2003), Sun e colaboradores (SUN et al, 2003).

### 2.3.2 BIOVIDRO

BioGlass® é um tipo de vidro bioativo comercialmente disponível. É composto de SiO<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>O, CaO e P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. O Professor Larry Hench desenvolveu o BioGlass® no final da década de 60. Vidros bioativos são grupos de vitrocerâmicos de superfície reativa e incluem o original vidro bioativo, BioGlass®. Quanto à biocompatibilidade, esses vidros têm sido investigados extensivamente para o uso como materiais de implante no corpo humano, para reparar e repor ossos. (<http://en.wikipedia.org/wiki/bioglass>).

O biovidro utilizado no presente trabalho pertence ao sistema 3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO. Segundo Lacerda e colaboradores (LACERDA et al, 1997), os primeiros estudos envolvendo esse sistema foram desenvolvidos por Kokubo e colaboradores (KOKUBO et al, 1986).

Os biovidros do sistema 3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO foram pesquisados por autores, como: Lacerda e colaboradores (LACERDA et al, 1997), Oliveira (OLIVEIRA, 2000), Maeda (MAEDA, 2006) e Habibe (HABIBE, 2007).

## 2.4 PROCESSAMENTO

De acordo com Richerson (RICHERSON, 1982), a natureza da matéria-prima tem um efeito maior nas propriedades finais de um componente cerâmico. Pureza, distribuição do tamanho da partícula, reatividade, forma polimórfica, disponibilidade e custo devem ser considerados e cuidadosamente controlados.

Este item tem por finalidade apresentar as principais etapas do processamento cerâmico.

### 2.4.1 ADITIVOS DE PROCESSAMENTO

Durante o processamento cerâmico, diversos aditivos podem ser introduzidos na mistura para dar origem à dispersão e regular o comportamento adequado à

conformação. Estes aditivos podem ser classificados, como: líquido/solvente, surfactante, defloculante, coagulante, ligante/floculante, plastificante, agente espumante, antiespumante, lubrificante e bactericida/ fungicida. (REED, 1995).

Com exceção do solvente, estes aditivos são adicionados em uma pequena quantidade, e são posteriormente eliminados ao longo do processamento, não aparecendo no produto final. Mas do ponto de vista do processamento, eles são essenciais no desenvolvimento de um produto de boa qualidade. (REED, 1995).

Segundo Reed (REED, 1995), o ligante tem a função importante de conferir resistência à verde, possibilitar o manuseio.

Os solventes são usados no processamento cerâmico para molhar as partículas dos cerâmicos e promover uma viscosidade média entre elas, dissolvendo sais, compostos e substâncias poliméricas no sistema. A mistura de líquido muda o estado de dispersão das partículas e altera a consistência mecânica. (REED, 1995).

Um surfactante é uma substância adicionada para reduzir a tensão de superfície do líquido ou a tensão interfacial entre a superfície da partícula e o líquido, para promover molhabilidade e dispersão. (REED, 1995)

Os defloculantes e coagulantes são muito importantes no processamento. O defloculante tem a função de promover uma dispersão estável, obtida pela sua adsorção sobre as partículas, aumentando as forças repulsivas por carga elétrica ou impedimento estérico de aproximação das partículas, levando à deflocação. Coagulantes são eletrólitos simples que promovem a aglomeração das partículas pela redução das forças de repulsão ou de impedimento estérico. (REED, 1995)

No processamento cerâmico freqüentemente utilizam-se pequenas quantidades de outros tipos de aditivos, além de defloculantes, coagulantes e ligantes, para desenvolver um satisfatório processamento. Um plastificante é adicionado para modificar as propriedades viscoelásticas nas partículas. A tendência para persistirem bolhas em uma mistura pode ser reduzida pela adição de um agente antiespumante. Um lubrificante é um surfactante, que é fortemente adsorvido e especialmente efetivo na redução do coeficiente de atrito das superfícies das partículas cerâmicas e matrizes metálicas. Um conservante é usado quando uma degradação enzimática de um ligante deva ser controlada. (REED, 1995)

A TAB.2 representa um resumo das funções dos aditivos no processamento cerâmico.

TAB. 2: Funções dos aditivos de processamento

Aditivo	Função
Defloculante	Altera a atração eletrostática entre partículas, tornando-as negativas, estímulo a forças repulsivas, ajuda e mantém dispersão.
Coagulante	Aglomerado uniforme após dispersão
Ligante/Floculante	Modifica reologia, retém líquido sob pressão, resistência a verde, adesão.
Plastificante	Mudança das propriedades viscoelásticas do ligante na temperatura de conformação, reduz $T_g$ do ligante.
Lubrificante	Reduz atrito da matriz (externa), reduz atrito interno, libera o molde.
Agente Espumante	Melhora a molhabilidade da partícula pelo líquido, ajuda dispersão.
Antiespumante	Elimina a formação de espuma.
Estabilizante espuma	Estabiliza espuma.
Agente antiestático	Responsável pelo controle do pó seco.
Antioxidante	Retarda degradação oxidante do ligante

(REED, 1995)

Segundo Reed (REED, 1995), a presença dos aditivos permite que as partículas do pó deslizem para um novo arranjo mais empacotado, promove a distribuição de pressão mais uniforme durante o processo de prensagem.

#### 2.4.2 MOAGEM

Segundo Reed (REED, 1995), os processos de cominuição e moagem são amplamente usados em processamentos cerâmicos para reduzir o tamanho médio de partícula de um material, liberar impurezas e reduzir a porosidade das partículas, modificar a distribuição do tamanho das partículas, dispersar aglomerados e agregados, aumentar a quantidade de colóides, e para modificar a forma das partículas.

Os equipamentos mais utilizados para a moagem são os moinhos de bolas ou cilindros. A redução do tamanho da partícula ocorre devido ao impacto das bolas ou cilindros, também conhecidos como corpos moedores, contra o material sob moagem e pelo atrito entre as partículas e as paredes do moinho. Os meios

moedores, corpos moedores ou elementos de moagem são geralmente constituídos de materiais como alumina, zircônia e outros. (MORAES, 2004).

Um moinho de bolas é um cilindro de rotação côncavo ou cônico, parcialmente preenchido com material duro, resistente ao desgaste, tendo a forma de pequenos cilindros, bolas ou seixos, e abastecido com material granular (FIG. 16). O moinho pode ser tão simples quanto uma garrafa de plástico ou jarra de porcelana, ou uma casca cilíndrica de ferro com um cerâmico resistente ao desgaste ou revestimento de ferro. (REED, 1995).

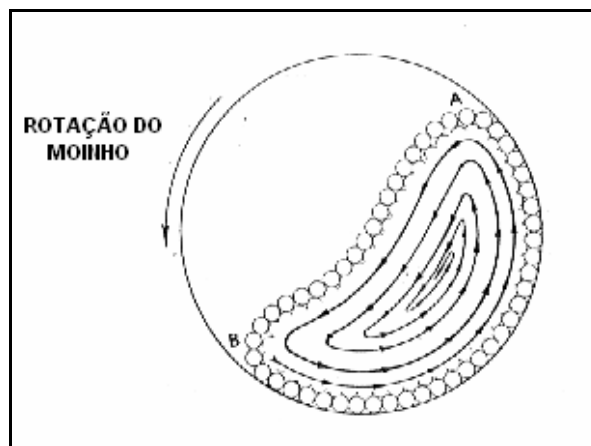


FIG. 16: Diagrama esquemático do moinho de bolas, mostrando os meios que são conectados em cascata de A para B e o subsequente movimento. (REED, 1995)

A fratura da partícula é controlada pela frequência e energias de impacto da partícula no moinho e a resistência à fratura das partículas. Com relação ao moinho de bolas, ao moinho vibratório e ao moinho atritor, as moagens produzem partículas mais finas e uma distribuição de tamanho das mesmas mais estreitas, a uma taxa mais rápida. O moinho de bolas é empregado para uma capacidade de moagem alta e para uma ampla distribuição de tamanho ou mistura e dispersão de aglomerados com o mínimo de dano à partícula. O controle da moagem dos materiais é necessário para minimizar o desgaste e a contaminação química durante a moagem. (REED, 1995).

### 2.4.3 DISPERSÃO DOS PÓS

De acordo com Reed (REED, 1995), uma partícula é uma unidade sólida e

discreta do material e pode ser monofásica ou polifásica. Aglomerado é um grupo de partículas fracamente ligadas que se comporta como pseudopartícula maior e com um comportamento frágil. As ligações podem ser: eletrostática, magnética, Van der Waals e por capilaridade.

Como foi mencionado anteriormente, segundo Reed (REED, 1995), o defloculante que altera a atração eletrostática entre as partículas, tornando-as negativas e estimulando as forças repulsivas, evita a formação de aglomerados.

Aglomerados podem se formar espontaneamente em um pó seco, não magnético devido às forças de Van der Waals ou de atração eletrostática. Forças eletrostáticas ocorrem por causa dos íons adsorvidos ou transferência de elétrons entre as partículas nas regiões de contato. Carregamentos eletrostáticos podem também ser enfraquecidos por um filme adsorvido que intensifica a mobilidade do carregamento. Forças eletrostáticas e de Van der Waals produzem aglomerados relativamente frágeis, contudo, esses frágeis aglomerados podem impedir o fluxo e empacotamento do pó seco e de colóides. A aglomeração também é causada pela força de capilaridade do líquido no contato entre as partículas.

#### 2.4.4 CONFORMAÇÃO POR PRENSAGEM UNIAXIAL

A conformação transforma o material em um “produto verde”, tendo um tamanho controlado, forma e superfície, e uma particular densidade e microestrutura. O cuidado no controle da densidade e da microestrutura do cerâmico à verde é necessário para obter desempenho do produto final, porque grandes defeitos, introduzidos na conformação, nem sempre são eliminados quando o cerâmico é sinterizado. (REED, 1995).

Segundo Albaro (ALBARO, 2001) atualmente, a prensagem uniaxial é a técnica de conformação de peças mais empregadas no processamento de cerâmicos. Ela consiste na compactação de uma massa aglomerada contida em uma cavidade rígida, mediante aplicação de pressão em apenas uma direção axial, através de um ou vários punções rígidos. A cavidade rígida é composta pela base móvel – denominada punção inferior – e pelas paredes, que podem ser móveis ou fixas chamadas de matriz do molde.

As diferentes técnicas de prensagem se diferenciam pela movimentação desses

elementos básicos do molde: punção superior, punção inferior e a matriz, bem como pelo número de elementos responsáveis pela aplicação da pressão.

Na prensagem uniaxial de ação simples (FIG. 17) a pressão é aplicada através do punção superior, que é introduzido na cavidade que contém a massa, formada pela matriz e pelo punção inferior, os quais permanecem imóveis nesta etapa. Uma vez compactada a peça, o punção superior é retirado e o deslizamento do punção inferior permite a extração da peça do molde. Devido à fricção entre os aglomerados e entre estes e a parede do molde, surgem gradientes de densidade na peça. A prensagem uniaxial de ação simples é empregada quando se necessita obter peças de geometria simples e de espessura reduzida.

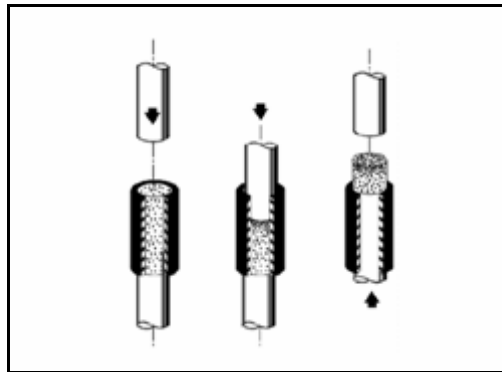


FIG. 17: Prensagem uniaxial de ação simples. (ALBARO, 2001).

Segundo Reed (REED, 1995), a prensagem na qual ambos os punções se movem em relação à matriz, fixa, é chamada por dupla ação e resulta em gradientes de pressão no compacto da ordem de 50% menores que a prensagem por ação simples, na qual apenas um dos punções se movimenta. As pressões de compactação uniaxial estão usualmente situadas na faixa de 20 a 100 MPa.

De acordo com Richerson (RICHERSON, 1982), prensagem é feita pela colocação do pó (pré-misturado com adequados aditivos e lubrificantes e pré-consolidados para assim ficar livre para fluir) no interior de uma matriz e aplicando pressão para realizar a compactação.

TAB. 3: Principais Técnicas para Consolidação do Pó e Conformação

Prensagem	Conformação Plástica
Prensagem uniaxial	Extrusão
Prensagem isostática	Molde de injeção
Prensagem a quente <sup>a</sup>	Molde de transferência
Prensagem isostática a quente <sup>a</sup>	Molde de compressão
Moldagem	Outros
Colagem por barbotina	Conformação por fita
Moldagem Tixotrópica	Aspersão por chama <sup>a</sup>
Moldagem em molde solúvel	Usinagem a verde

<sup>a</sup>Estas técnicas combinam consolidação e densificação em primeiro passo (RICHERSON, 1982).

A prensagem uniaxial envolve a compactação do pó no interior de uma matriz rígida pela aplicação de uma pressão ao longo de uma única direção axial por meio de punção rígido ou pistão. (ALBARO, 2001).

Alguns problemas e defeitos mais freqüentes que aparecem ao longo do processo de fabricação de peças cerâmicas conformadas por prensagem uniaxial, devido a uma inadequada realização desta operação são: compacidade inadequada da peça, desgaste do molde por abrasão, formação de trincas, falta de uniformidade da compacidade no interior da peça e/ou entre peças. (ALBARO, 2001).

A compacidade inadequada é um defeito que pode estar relacionado à falta de controle na preparação da massa, como por exemplo, o teor de umidade da massa. (ALBARO, 2001).

O desgaste do molde é um problema que provoca mudança progressiva nas dimensões da peça e um deterioramento de sua textura superficial. (ALBARO, 2001).

O surgimento de trincas na peça prensada pode ter diferentes motivos, como por exemplo: desenho inadequado do molde, excesso de ar, aprisionado durante a fase de compactação, excessiva expansão da peça durante a extração do molde, fricção elevada entre a peça e a parede do molde durante a extração, etc. (ALBARO, 2001).

Quanto à falta de uniformidade da compacidade no interior da peça, esta se dá pelas variações excessivas de compacidade, que causam deformações e distorções na peça, inclusive quebra durante a queima. (ALBARO, 2001).

Segundo Albaro (ALBARO, 2001), geralmente as trincas começam nas bordas

superiores da peça (FIG. 18 a), ou durante a extração da peça do molde (FIG. 18 b). No primeiro caso a região a região central da face superior da peça se expande axialmente, enquanto o punção é retirado. Por outro lado, nas bordas superiores, esta em expansão está impedida pela fricção entre as paredes da matriz e a superfície da peça, que podem provocar surgimento de trincas, se o valor destas tensões superar a resistência mecânica do material naquela região.

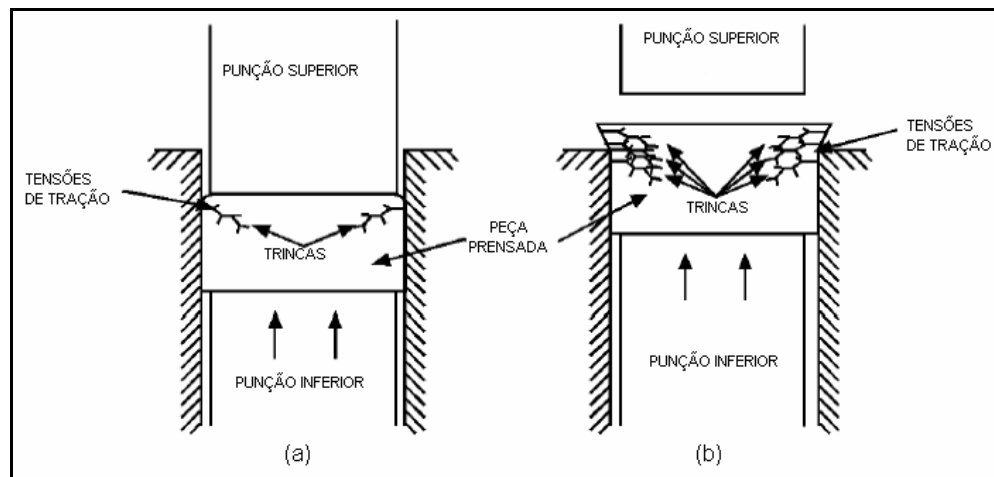


FIG. 18: Mecanismos de formação de trincas. (a) Formação de trincas durante a eliminação da carga. (b) Formação de trincas durante a extração da peça. (ALBARO, 2001).

De acordo com Albaro (ALBARO, 2001), o mecanismo de formação de trincas mostrado na FIG. 18 (a) é chamado “endcapping” e a formação das trincas pode ser evitada, através de alguma ou algumas das seguintes ações: redução do coeficiente de fricção do sistema peça/molde, pelo emprego de um lubrificante adequado; aumento da resistência mecânica à verde da peça prensada, escolhendo natureza e proporção da fase ligante mais adequada; redução da expansão de extração e retirada do punção superior sem a eliminação completa da carga, para evitar a expansão uniaxial da peça durante a extração.

O segundo mecanismo de formação de trincas (FIG. 18 b) também está relacionado com a expansão de extração da peça. Esta expansão provoca o surgimento de tensões de tração na peça, logo acima da borda superior da matriz, provocando a aparição de trincas laminares (laminações), quando o valor destas tensões supera o da resistência mecânica do material. Para evitar o surgimento deste defeito deve-se aumentar a resistência mecânica a verde da peça e reduzir ao



máximo a expansão de extração. O melhor modo de conseguir isto é uma seleção adequada da fase ligante. (ALBARO, 2001).

De acordo com Reed (REED, 1995), a prensagem é o processo de conformação mais empregado em materiais cerâmicos e consiste na compactação e moldagem simultânea de um pó confinado em uma matriz rígida ou um molde flexível.

Ainda em Reed (REED, 1995), a prensagem isostática, realizada em molde flexível, é utilizada para conformações de alta razão de aspecto (maior do que 1), formas complexas e grandes volumes. Nesta prensagem, o molde preenchido é evacuado, submerso em um meio líquido de uma câmara e prensado. Os gradientes são menores que na prensagem uniaxial e as pressões utilizadas são de até 500 MPa.

#### 2.4.4.1 CARACTERÍSTICAS DOS PÓS PARA PRENSAGEM

Os pós para prensagem devem ser de fácil escoamento, ter uma alta densidade de enchimento da matriz, ser composto por grânulos deformáveis, serem estáveis nas condições ambientais, causar desgaste mínimo à matriz, não aderir ao punção e ter resistência mecânica suficiente para a ejeção da matriz e para manuseio.

Segundo Reed (REED, 1995) um bom escoamento do pó é essencial para se obter uma densidade uniforme de preenchimento e uma rápida velocidade de compactação. Pós que apresentam boa densidade de enchimento, na forma de grânulos aproximadamente esféricos, com superfície lisa, são os mais indicados para a operação de prensagem devido a sua elevada fluidez.

Partículas densas, aproximadamente esféricas ou grânulos com superfícies lisas, superfícies não viscosa que são inferiores a 20  $\mu\text{m}$  têm bom comportamento de escoamento. A presença de mais que 5% dos finos, menores que 20  $\mu\text{m}$  pode, algumas vezes, parar o escoamento. Também, finos podem entrar na folga existente entre o punção e a parede da matriz, que aumenta o atrito e reduz o escapamento de ar. Grânulos extremamente grandes geralmente têm formas irregulares, e a ação entre os grânulos grosseiros pode impedir o escoamento e a densidade uniforme do pó na matriz. Estes podem ser removidos pelo peneiramento.

Partículas pequenas introduzidas nos interstícios das partículas maiores reduzirão a porosidade e o tamanho do poro. Este é um modelo de empacotamento.

A mistura do tamanho de partículas para atingir uma densidade elevada de compactação é uma prática comum no processamento de cerâmicos com elevada densidade final. A FIG. 19 representa a compactação de esferas finas no interstício de partículas grosseiras. Assim pode ser observado que a densidade de compactação aumenta com o aumento da razão entre os tamanhos das partículas. (REED, 1995).

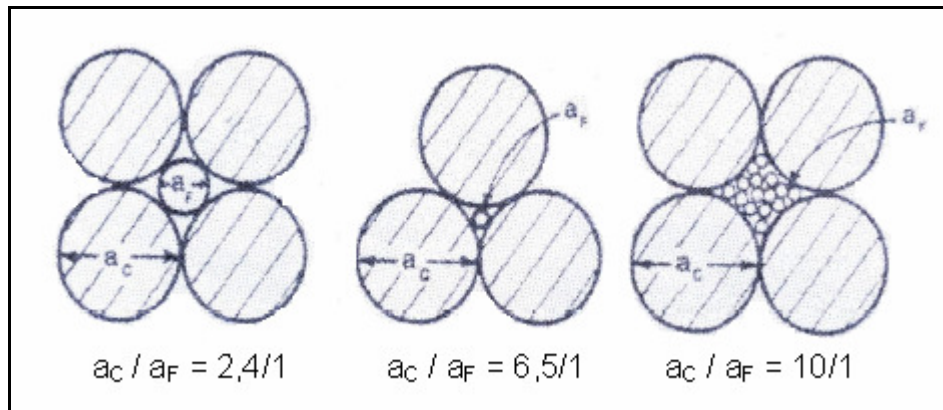


FIG. 19: Compactação de esferas finas no interstício de partículas grosseiras. (REED, 1995).

Ainda de acordo com Reed (REED, 1995), muitos cerâmicos são produzidos a partir de material que apresentam uma distribuição bimodal de tamanho de partículas. A distribuição de tamanhos dos pós granulados, produzidos por spray drying ou pela moagem fina de minerais, geralmente, se aproxima de uma distribuição log-normal.

Coagulação, floculação e forças de adesão, que retardam a movimentação das partículas, podem dificultar a compactação. O arranjo aleatório das partículas anisométricas apresenta, geralmente, uma porosidade maior e uma maior variedade de tamanho de poros, quando comparadas com um arranjo ordenado de partículas anisométricas, como é mostrado na FIG. 20. (REED, 1995).

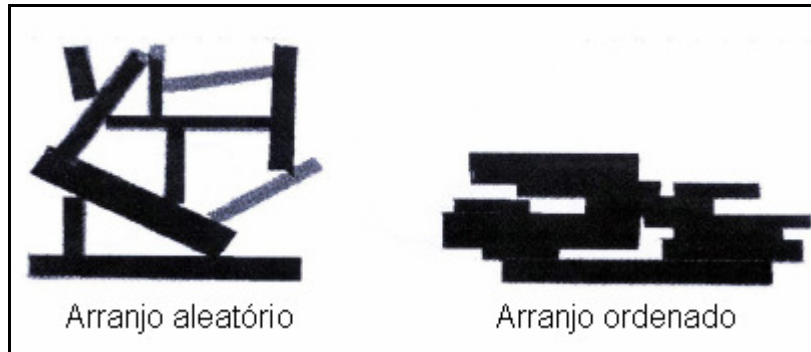


FIG. 20: Arranjo das partículas anisométricas. (REED, 1995).

Moléculas de ligante adsorvidas e partículas coloidais podem dificultar a movimentação das partículas e reduzir a densidade de compactação, quando esta barreira não for suplantada pela tensão aplicada. O impedimento estérico aumenta com o peso molecular do ligante e quanto maior forem as forças de ligação entre as partículas.

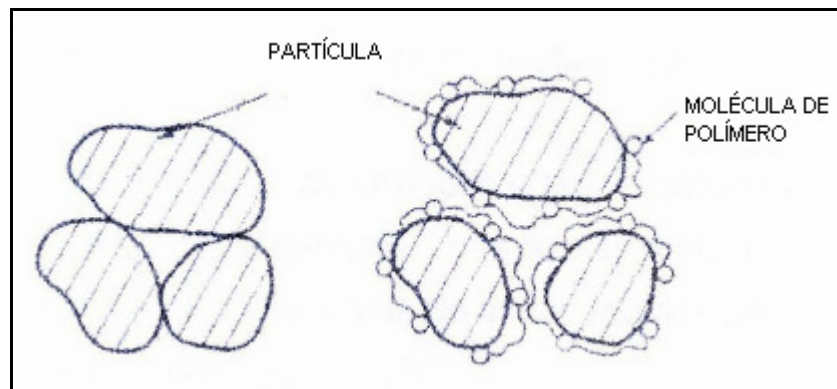


FIG. 21: Moléculas adsorvidas de ligante reduzem a densidade de compactação na ausência de tensão. (REED, 1995).

Problemas na prensagem são reduzidos quando a densidade do “bulk” do material na matriz, chamada de densidade preenchida  $D_{preenchida}$ , é alta. Uma maior densidade de preenchimento reduz ambos o conteúdo de ar no pó e no movimento do punção. Pós com grânulos de alta densidade que empacotam eficientemente, fluindo no interior da matriz, têm uma maior  $D_{preenchida}$ . Pós com características que retardam o fluxo podem dificultar o empacotamento e produzir densidades não uniformes no preenchimento da matriz. (REED, 1995).

#### 2.4.4.2 MECÂNICA DA COMPACTAÇÃO

Em Reed (REED, 1995), na prensagem a seco, a pressão produzida pelo movimento do punção compacta o pó, tendo uma forma particular e microestrutura. A taxa de densificação inicialmente é alta, mas diminui rapidamente em pressões acima de aproximadamente 5 – 10 MPa. A pressão inicial é transmitida pelo contato entre os grânulos. A deformação dos grânulos ocorre pelo deslizamento e rearranjo das partículas cobertas com o ligante. A deformação dos grânulos reduz a porosidade intergranular e aumenta o número e áreas de contatos intergranulares. O ar comprimido nos poros migra e escapa entre o punção e a matriz. Relativamente ocorre uma pequena densificação acima de 50 MPa, mas o desgaste da matriz é maior nestas pressões quando as partículas cerâmicas são duras. A taxa de compactação CR na prensagem é:

$$CR = \frac{V_{preenchido}}{V_{prensado}} = \frac{D_{prensado}}{D_{preenchido}} \quad (2.3)$$

Para pós cerâmicos prensados, uma baixa taxa de compactação reduzirá ambos deslocamento do punção e compressão do ar no compacto, e é desejável uma  $CR < 2$ .

Um gráfico da densidade do compacto em função do logaritmo (da pressão de punção) fornece importante informação sobre a compactação dos grânulos. Podem ser identificados três estágios de compactação, como mostrado na FIG. 22, para os casos de um bom plastificante (92 % de umidade relativa – RH) e pouco plastificante (33 % de umidade relativa) dos grânulos.

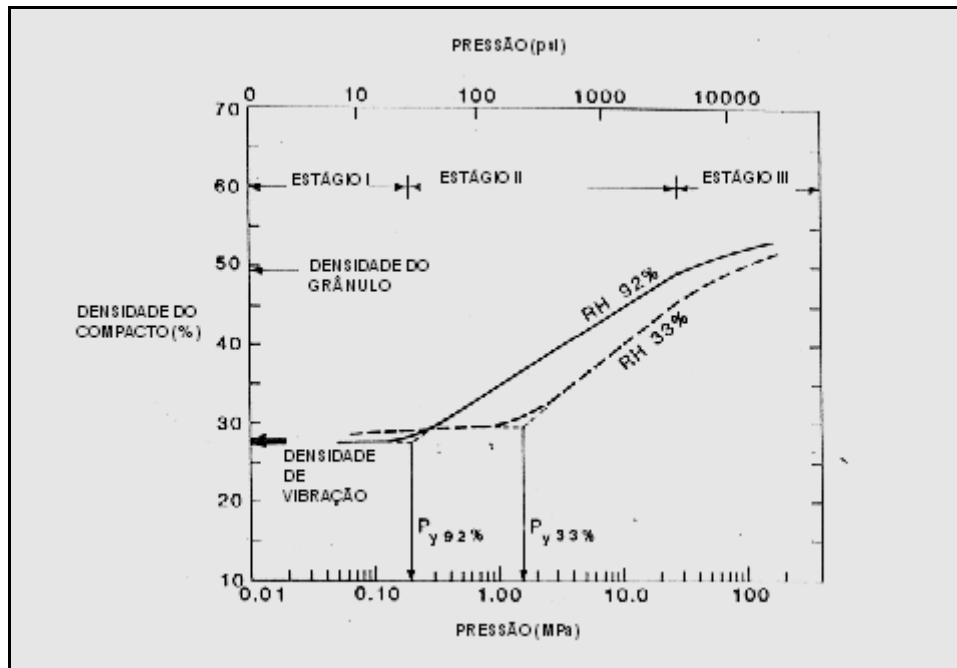


FIG. 22: Diagrama de compactação indicando o campo de pressão dos grânulos e os três estágios de compactação. (REED, 1995).

No Estágio I, uma pequena quantidade do deslizamento e rearranjo dos grânulos em uma baixa pressão, quando o punção entra em contato com o pó pode produzir uma densificação superficial acima da densidade.

O Estágio II começa com grande deformação do grânulo no interior dos interstícios vizinhos, quando a pressão excede da pressão aparente de campo  $P_y$  dos grânulos. Uma redução no volume e tamanho dos interstícios relativamente grandes ocorre com a deformação dos grânulos, mostrados nas FIG. 23 e 24.

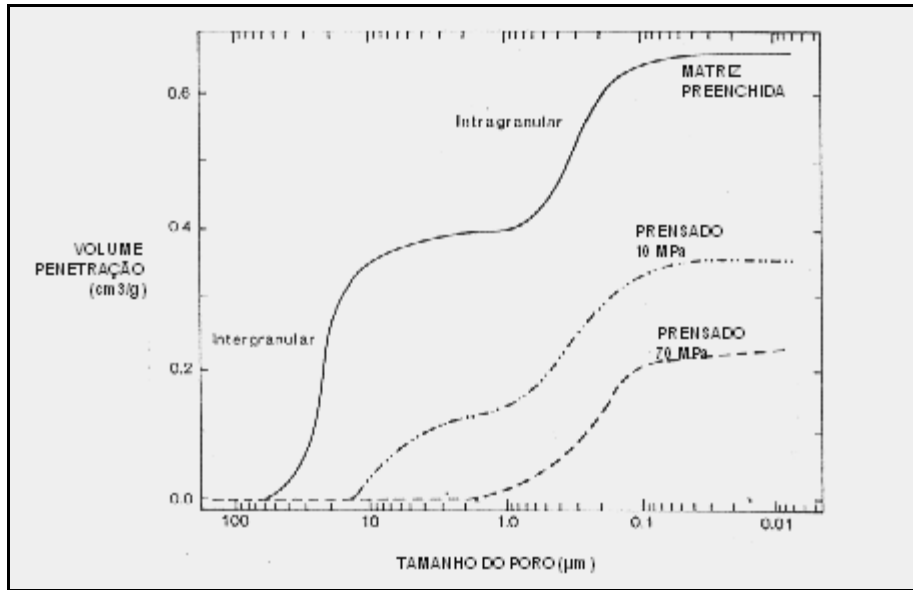


FIG. 23: Distribuição cumulativa de tamanho de poros indicando porosidades intergranular e intragranular e tamanhos de poros na matriz e mudanças quando prensada (técnica de porosimetria de Hg). (REED, 1995).

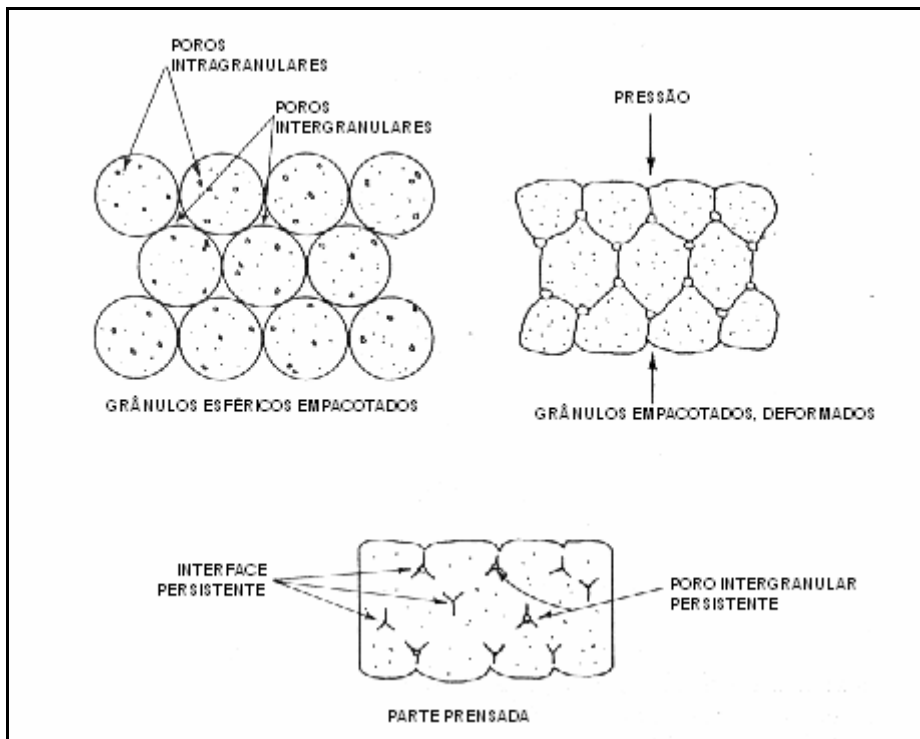


FIG. 24: Ilustração da mudança na forma e mudança da distribuição bimodal de tamanho de poro durante compactação. (REED, 1995).

É no Estágio II que ocorre a maior densificação. A deformação dos grânulos é o mecanismo predominante, mas a densificação dos grânulos ocorre para uma extensão significativa quando eles são de baixa densidade. (REED, 1995).

O Estágio III começa com uma pressão alta, quando a densificação ocorre pelo deslizamento e rearranjo das partículas em uma configuração superficial de empacotamento. De forma ideal, poros maiores entre grânulos deformados têm que desaparecer e não haverá interfaces entre os grânulos. (REED, 1995).

Segundo Reed (REED, 1995), o compacto deve resistir à solicitação mecânica durante a ejeção e manipulação sem apresentação de falhas e deve ser livre de defeitos. Os defeitos mais comuns em compactos prensados a seco são laminações e os defeitos de extremidade (FIG. 25). Estes defeitos são decorrentes de tensões produzidas pelo efeito mola diferencial durante a ejeção. O efeito mola diferencial surge devido à existência de gradientes de pressão interna, gerados pelo atrito com as paredes da matriz, gradientes de energia elástica armazenados, devido aos grânulos não uniformes e quando o efeito mola do compacto for maior que o da matriz.

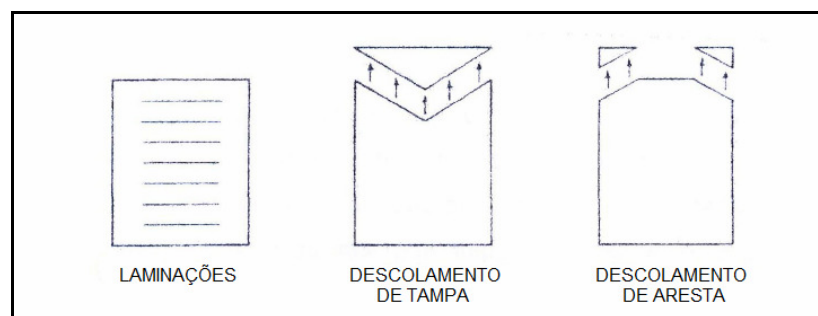


FIG. 25: Defeitos comuns em compactos prensados. (REED, 1995).

Ainda de acordo com Reed (REED, 1995), a prensagem uniaxial apresenta uma limitação. A velocidade de prensagem é afetada pelas forças de atrito do pó com as paredes da matriz, provocando o surgimento de gradientes de pressão e, conseqüentemente, gradientes de densidade no compacto formado. Quanto menor for a densidade aparente do pó, maior será este efeito, pois maior será o percurso do punção no molde, o que resulta em perdas de pressão durante a prensagem.

Estudos do movimento do pó, durante a prensagem, indicam que o deslocamento axial das partículas é maior no centro que nas paredes da matriz, e que o deslocamento diminui à medida que se afasta do punção. A pressão máxima ocorre próximo aos vértices do topo do compacto e diminui próximo aos vértices do fundo, como é mostrado na FIG. 26. (REED, 1995).

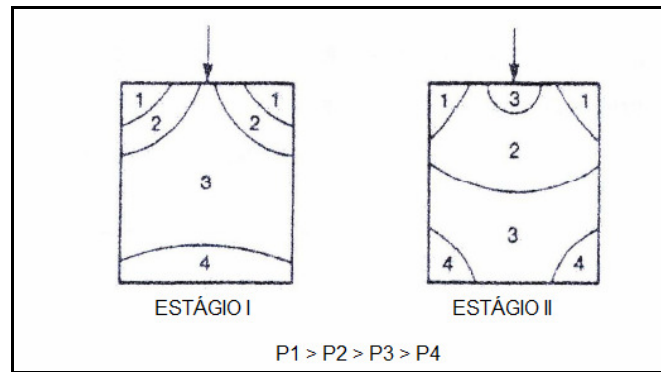


FIG. 26: Perfil de distribuição de pressão na prensagem uniaxial. (REED, 1995).

#### 2.4.5 SECAGEM E EVAPORAÇÃO DO LIGANTE

A secagem é a remoção do líquido de um material poroso por meio do seu transporte e evaporação do interior, envolvendo um gás insaturado, ou, em alguns casos, uma secagem do líquido. (REED, 1995).

A secagem deve ser cuidadosamente controlada, por causa das tensões produzidas pela retração diferencial ou a pressão do gás pode causar defeitos no produto. (REED, 1995).

Durante a secagem, o calor é transportado pelo líquido no corpo, e o líquido evaporado é transportado na atmosfera ao redor. A taxa de secagem depende da temperatura do líquido no corpo e da temperatura, umidade, e fluxo de ar. A radiação pode ser usada para aumentar a condução e convecção do calor. Após o aquecimento inicial e o produto seco, a taxa constante, ocorre a retração. A transição para a diminuição da taxa de secagem ocorre quando a superfície externa do produto está incompletamente coberta com o líquido. Quando a taxa de secagem é muito rápida, ou não uniforme, o período de taxa constante é relativamente curto, e uma retração diferencial causa trincas. (REED, 1995).

De acordo com Moraes (MORAES, 2004), existem alguns métodos de retirada do ligante, sendo o mais utilizado o aquecimento lento das amostras desde a temperatura ambiente até um valor próximo de 600 °C. A etapa de remoção de ligantes do corpo cerâmico é crítica por três razões:

- Defeitos podem ser originados, por exemplo, bolhas e trincas, durante uma retirada rápida do ligante. Em taxas muito lentas, além do custo, poros estáveis podem ser formados, pois os gases produzidos permanecem muito



tempo no interior do poro durante a expansão térmica.

- Tempos de retirada de ligante podem ser comercialmente inaceitáveis em função do tamanho da peça.
- Presenças de resíduos, resultantes de remoção incompleta do ligante, são prejudiciais, pois, durante a sinterização, há formação de bolhas de ar e poros.

Dentre os principais fatores que afetam a remoção do ligante estão: a taxa de aquecimento, o tipo de atmosfera, a geometria da peça, características do pó e do ligante e a porosidade a verde.

A queima afeta os ligantes de maneiras diferentes. Ligantes de baixo peso molecular são removidos por evaporação sem que ocorra a quebra de sua estrutura química. Os de alto peso molecular sofrem degradação térmica com a quebra das cadeias. A presença do oxigênio acelera a degradação do ligante e função do processo de oxidação.

A retirada do ligante pode introduzir defeitos de duas maneiras. Na primeira o ligante sai e deixa um espaço interparticular, gerando poros, que podem aumentar de tamanho durante a sinterização. Na segunda, a pressão de capilaridade dos poros causa o rearranjo das partículas, possibilitando o aparecimento de trincas. Por outro lado, a redistribuição do ligante e a contração decorrente da retirada do ligante, resultam em redução do volume total de porosidade aberta.

O tamanho, a forma e a área superficial das partículas, a homogeneidade são aspectos importantes. Corpos cerâmicos produzidos a partir de pós finos, que adsorvem o ligante mais facilmente, apresentam maior dificuldade para remoção do ligante, sem que haja a introdução de defeitos.

## 2.4.5 SINTERIZAÇÃO

### 2.4.6.1 ASPECTOS GERAIS

A sinterização é um tratamento térmico que visa promover a interligação em nível atômico das partículas cerâmicas de forma homogênea, por meio do processo difusional de transporte de massa. (GERMAN, 1996).

Ainda de acordo com German (GERMAN, 1996), na sinterização as partículas são

aproximadas umas contra as outras, resultando na relação  $X/D$ , como é mostrada na FIG. 27 e definida como a razão entre a largura do pescoço e o diâmetro da partícula. O pescoço constitui uma zona atômica descontinua, no qual os átomos estão agrupados, condicionados a contornos de grão. A sinterização depende de como os átomos se movem para que haja crescimento do pescoço.

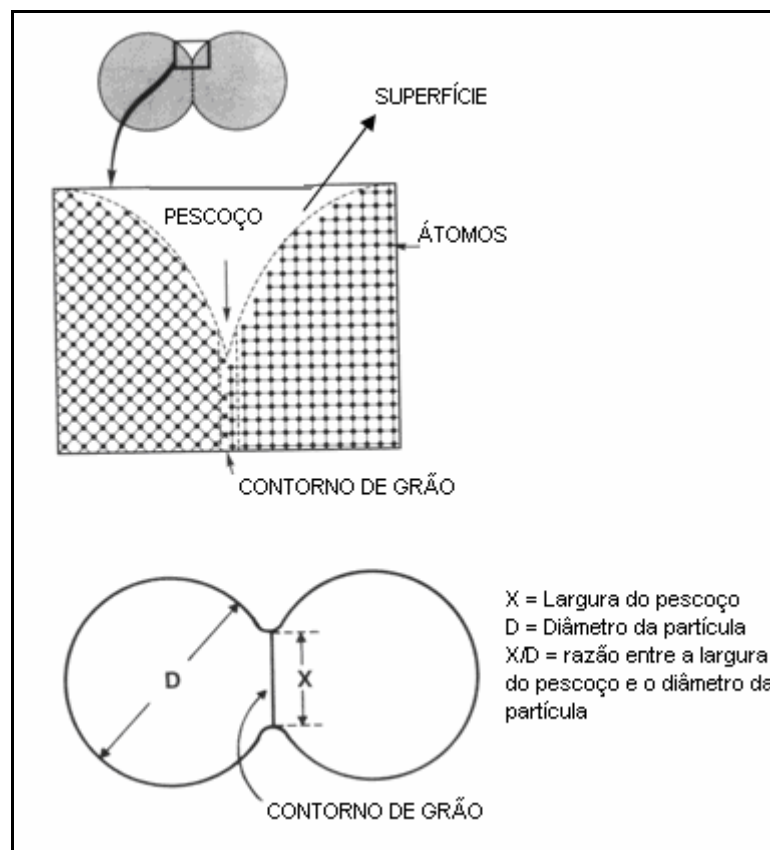


FIG. 27: Relação da largura do pescoço pelo diâmetro da partícula  $X/D$  em termos da geometria da sinterização. (GERMAN, 1996).

Segundo Barsoum (BARSOUM, 1997), a sinterização pode ocorrer na presença ou ausência de uma fase líquida. No primeiro caso, é chamada sinterização via fase líquida, onde a composição e a atmosfera de sinterização possibilitam que um líquido seja formado durante o processo, como é mostrado esquematicamente na FIG. 28. Na ausência de fase líquida, o processo é chamado sinterização via fase sólida.

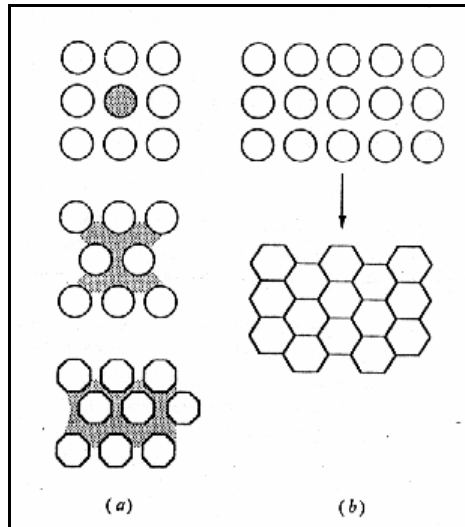


FIG. 28: Sinterização (a) via fase líquida; (b) via fase sólida. (BARSOUM, 1997).

#### 2.4.6.2 FORÇA MOTRIZ PARA A SINTERIZAÇÃO

De acordo com Barsoum (BARSOUM, 1997), a força motriz global durante a sinterização é a redução na energia superficial, que se manifesta localmente em virtude das diferenças de curvatura. A equação de Gibbs-Thompson (EQ. 2.4), mostra a diferença de potencial químico  $\Delta\mu$  entre os átomos sobre uma superfície plana e átomos abaixo de uma superfície de curvatura  $K$ , dada por:

$$\Delta\mu = \mu_{curva} - \mu_{plano} = \gamma_{SV} \Omega_{MX} \kappa \quad (2.4)$$

onde:

$\mu_{curva}$  é o potencial químico dos átomos sob a superfície curva;

$\mu_{plano}$  é o potencial químico dos átomos presentes numa superfície plana;

$\gamma_{SV}$  é a energia de superfície sólido-vapor;

$\Omega_{MX}$  é o volume molar por fórmula unitária do composto MX;

$\kappa = 2/\rho$ , para uma esfera de raio  $\rho$ .

A EQ. 2.4 demonstra o efeito da curvatura  $\kappa$  na força motriz do sistema, que é relacionada ainda à pressão parcial do material e a concentração de vazios. No equilíbrio, esta diferença no potencial químico traduz-se na diferença de pressão parcial entre superfícies curva e plana, dada pela EQ. 2.5:

$$\Delta\mu = kT \ln \frac{P_{curva}}{P_{plano}} \quad (2.5)$$

onde:

K é a constante de Boltzman;

T é a temperatura;

$P_{curva}$  é a pressão parcial acima da superfície curva;

$P_{plano}$  é a pressão parcial acima da superfície plana.

Combinado as duas equações (EQ. 2.4 e EQ. 2.5), chega-se a EQ. 2.6:

$$P_{curva} = P_{plano} \left( 1 + \frac{2\Omega_{MX} \gamma_{SV}}{\rho T} \right) \quad (2.6)$$

Convencionando-se o raio de curvatura ( $\rho$ ) negativo para superfícies côncavas, e positivo, para as superfícies convexas. Assim, a EQ. 2.6 prediz que em superfícies convexas,  $P_{curva} > P_{plano}$  e em superfícies côncavas,  $P_{curva} < P_{plano}$ .

Na FIG. 29 observa-se que os átomos na superfície convexa estão mais soltos do que os da superfície côncava, e, por isso, podem escapar como fase gasosa, resultando em maior pressão parcial ( $P_1 < P_2 < P_3$ ).

Outra importante ramificação da EQ. 2.4 é a concentração de vazios no equilíbrio ( $C_0$ ) em função da curvatura. A formação de um vazio em uma superfície curva é dada por:

$$C_0 = K' \exp\left(-\frac{Q + \Delta\mu}{kT}\right) \quad (2.7)$$

onde:

K' é uma constante;

Q é a entalpia de formação.

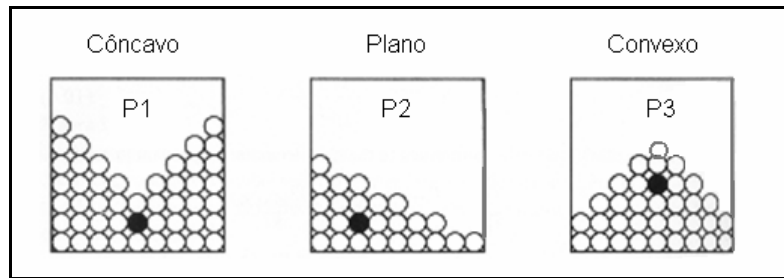


FIG. 29: Efeito da superfície de curvatura sobre a pressão de equilíbrio. (BARSOUM, 1997).

Substituindo a EQ. 2.4 na EQ.2.7:

$$\Delta C_{\text{vazios}} = C_{\text{curva}} - C_{\text{plano}} \text{ igual} - C_0 \frac{\kappa \Omega_{MX} \gamma_{SV}}{KT} \quad (2.8)$$

Desta expressão resulta que nas superfícies côncavas a concentração de vazios é maior do que nas superfícies planas, enquanto que nas convexas a concentração é menor.

As EQ. 2.6 e 2.8 ressaltam que a força motriz local induz a migração de átomos das superfícies convexas para as côncavas e de vazios das côncavas para as convexas.

#### 2.4.6.3 SINTERIZAÇÃO VIA FASE SÓLIDA

A força motriz macroscópica operando durante a sinterização é a redução do excesso de energia livre associada com as superfícies. Isto pode acontecer por (1) redução da área superficial total com aumento do tamanho médio de partículas, que conduz ao crescimento de partículas (FIG. 30 b), e/ou (2) pela eliminação das interfaces sólido / vapor e a criação de área de contorno de grão, seguida pelo crescimento do grão, que conduz à densificação (FIG. 30 a). Estes dois mecanismos estão freqüentemente em competição. Se o processo atômico que conduz à densificação domina, os poros tornam-se menores e desaparecem com o tempo e o compacto se retrai. Mas se os processos atômicos que conduzem ao crescimento de partículas forem mais rápidos, poros e grãos crescem, estes últimos às custas dos menores. (BARSOUM, 1997).

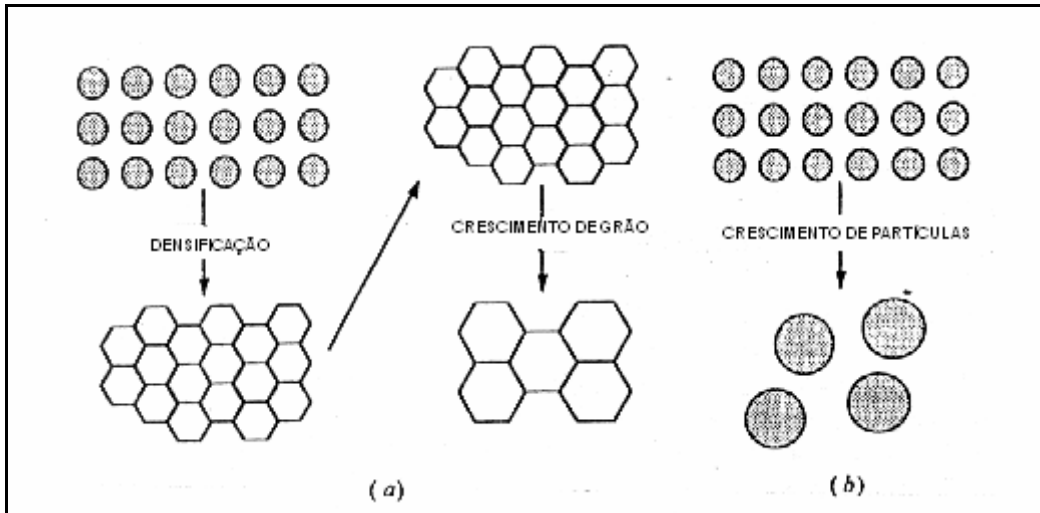


FIG. 30: Esquema de redução da energia superficial das partículas. (a) Densificação seguida pelo crescimento de grão. (b) Crescimento de partículas. (BARSOUM, 1997).

Segundo Barsoum (BARSOUM, 1997), a condição necessária para a densificação ocorrer é que a energia do contorno de grão ( $\gamma_{CG}$ ) seja menor do que o dobro da energia de superfície sólido / vapor ( $\gamma_{sv}$ ), que implica em um ângulo diedral ( $\phi$ ) menor que  $180^\circ$ , mostrado na FIG. 31, e definido pela EQ. 2.9:

$$\gamma_{CG} = 2\gamma_{sv} \cos \frac{\phi}{2} \quad (2.9)$$

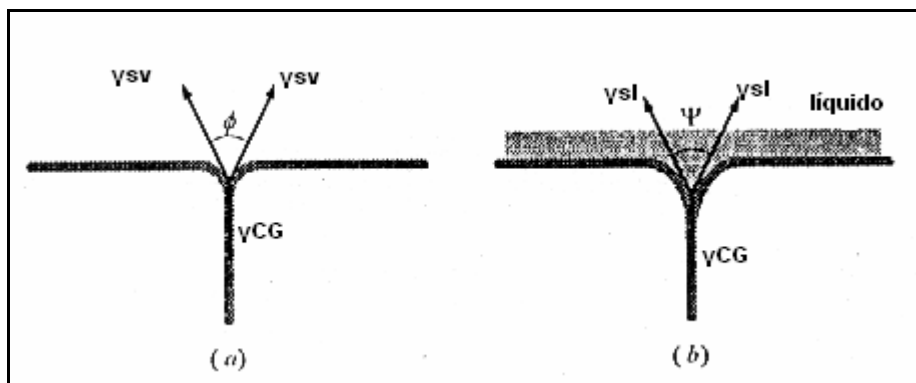


FIG. 31: Equilíbrio do ângulo diedral (a) entre o contorno de grão e as interfaces sólido/vapor. (b) entre o contorno de grão e a fase líquida. (BARSOUM, 1997).

Segundo Barsoum (BARSOUM, 1997), há cinco mecanismos atômicos, pelos quais a massa pode ser transferida em um pó compacto, ocorrendo durante a sinterização:  
 1 – evaporação-condensação, representada no caminho 1 (FIG. 32 a).

2 – difusão de superfície, representado no caminho 2 (FIG. 32 a).

3 – difusão pelo volume. Onde há dois percursos. A massa pode ser transferida da superfície para o pescoço vizinho – caminho 3 (FIG. 32 a) – ou da área de contorno de grão para a área do pescoço – caminho 5 (FIG. 32 b).

4 – difusão do contorno de grão da área de contorno de grão para a área de pescoço – caminho 4 (FIG. 32 b).

5 – escoamento viscoso e fluência. Este mecanismo envolve tanto a deformação plástica como o fluxo viscoso das partículas das áreas de maior tensão para as de menor tensão e pode conduzir à densificação.

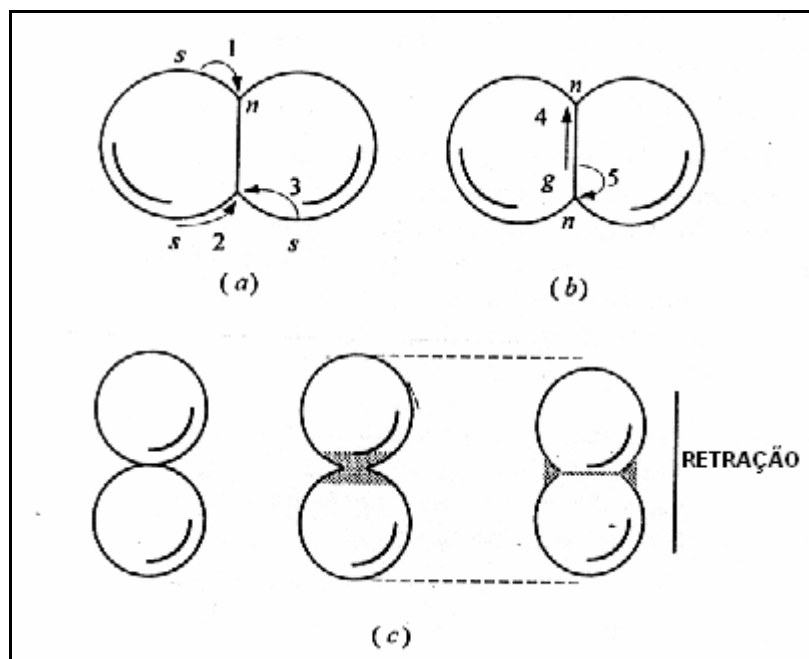


FIG. 32: Mecanismos de transporte de matéria que conduzem a (a) crescimento e mudança na forma do poro e (b) densificação. (c) ilustração de como remover o material da área entre partículas dentro dos poros, conduzindo à retração e densificação. (BARSOUM, 1997).

De acordo com Tebcheran e colaboradores (TEBCHERAN et al., 2003), o processo de sinterização é estudado em três estágios distintos: inicial, intermediário e final. O estágio inicial é definido como a parte do processo onde ocorre o arredondamento das partículas, a formação de pescoços ou de contornos entre as mesmas, o desenvolvimento dos pescoços com pouco crescimento de grão e uma significativa redução na área específica de superfície e porosidade. Este estágio avança até o ponto onde os pescoços interferem uns com os outros.

No estágio intermediário ocorre acentuado crescimento de grão e fechamento de poros, acompanhado de densificação, devido à ação das respectivas energias superficiais. O estágio final é caracterizado pela eliminação de poros residuais, com pouca ou com nenhuma densificação. Quando ela ocorre, observa-se o crescimento do grão. O esquema da figura abaixo apresenta a curva de retração linear  $\Delta L/L_0$  até a densidade teórica, paralelamente é representada a variação microestrutural da cerâmica durante o processo de sinterização.

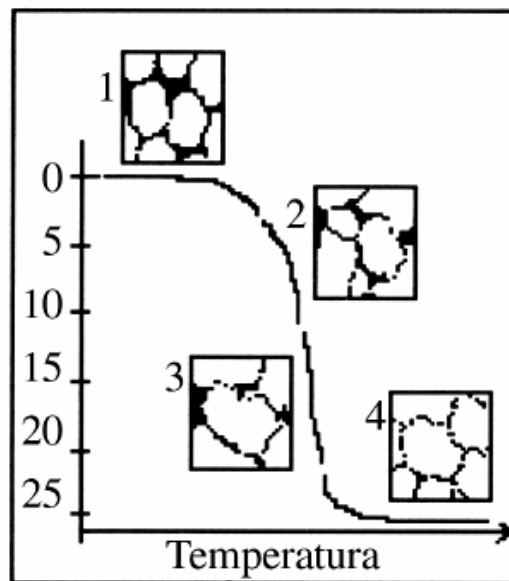


FIG. 33: Evolução esquemática de crescimento de grãos e pescoços e redução de poros do processo de sinterização, quando comparado à curva de retração linear. (TEBCHERAN et al., 2003).

Assim, na FIG. 33, está representada a fase pré-inicial de sinterização (1) variando de 0 % até aproximadamente 3 %, seguida da fase inicial (2) de 3 % a 10 % passando pela fase intermediária (3) de 10 % até 22 % aproximadamente e terminando na fase final de sinterização (4), que deve compreender de 22 % até 25 % da retração linear.

Segundo Florio (FLORIO, 1998), o parâmetro mais importante da sinterização é a redução de energia livre do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Esta é acompanhada por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactos, sendo que essa redução se consegue pela combinação de dois processos. Basicamente o que ocorre é a conversão de partículas pequenas em partículas maiores, em menor número, ou seja, crescimento



de grão e a substituição das interfaces vapor-sólido, por interfaces sólido-sólido de menor energia, ou seja, densificação.

Durante o estágio inicial, a área de contato entre as partículas aumenta pelo crescimento do pescoço (FIG. 34 b) e a densidade relativa aumenta de 60 (densidade inicial do corpo verde) para 65 %, aproximadamente. (BARSOUM, 1997).

No estágio intermediário ocorre a maior densificação do corpo verde, de 65 para 90 % (FIG. 34 c). O modelamento deste estágio é baseado na suposição de que, após o estágio inicial, o arranjo das partículas é composto por tetracaidecaedros perfeitamente empacotados, separados por poros cilíndricos nas arestas dos grãos. Conforme os poros ficam mais finos, por difusão dos vazios, ao final do estágio tornam-se instáveis e dividem-se em pequenos poros esféricos ao longo do contorno de grão ou nas junções triplas de grãos. (BARSOUM, 1997).

O estágio final é caracterizado pela presença de poros isolados. Juntamente com a eliminação de poros, ocorre crescimento de grão. Por isto, seu crescimento anormal deve ser impedido, para que não haja poros aprisionados no interior do grão, limitando então sua densificação. (BARSOUM, 1997).

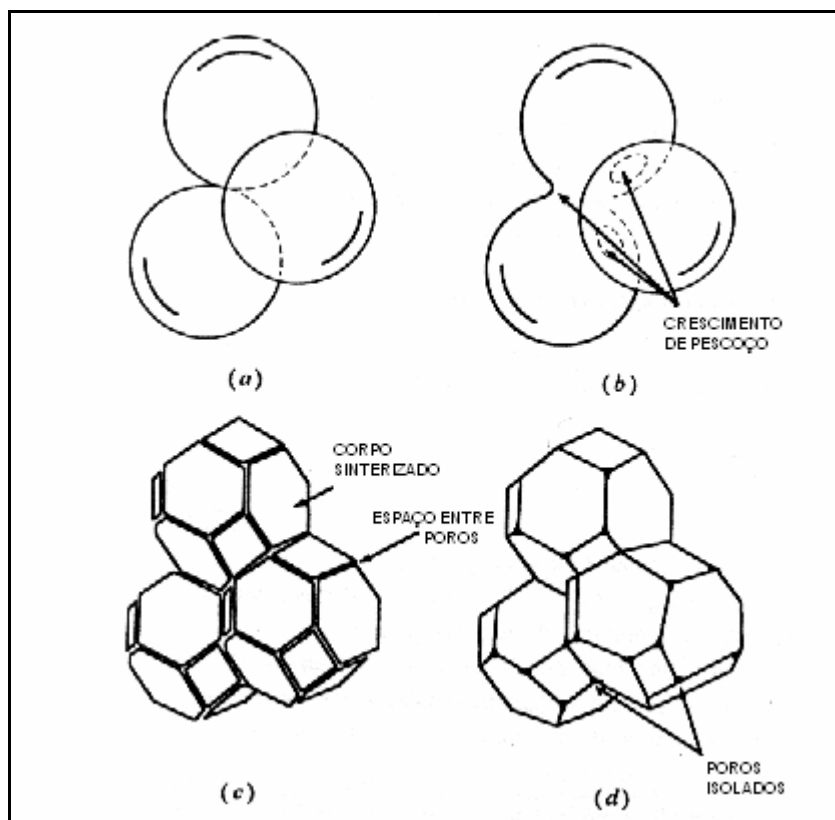


FIG. 34: Representação do processo de sinterização em estado sólido. (a) Estágio inicial. (b) Próximo ao fim do estágio inicial. (c) Estágio intermediário. (d) Estágio final. (BARSOUM, 1997).

De acordo com a FIG. 34, em (a) observa-se o estágio inicial do modelo de sinterização, representado pelas esferas em contato tangencial. Próximo ao final do estágio inicial, as esferas começam a se unir, como é mostrado em (b). Em (c) é representado o estágio intermediário, no qual os grãos de forma dodecaédrica fecham os canais dos poros nas bordas do grão. No estágio final (d), os poros são inclusões tetraédricas nos vizinhos, onde quatro dodecaedros se encontram. (BARSOUM, 1997).

#### 2.4.6.4 SINTERIZAÇÃO VIA FASE LÍQUIDA

O termo sinterização via fase líquida é usado para descrever o processo de sinterização quando uma proporção do material sendo sinterizado está no estado líquido. (BARSOUM, 1997).

A sinterização via fase líquida oferece duas vantagens sobre a sinterização via fase sólida. Primeiro porque é muito mais rápida; segundo porque resulta em uma

densificação uniforme. Para que este processo de sinterização ocorra, é necessário que a fase sólida tenha bastante solubilidade na fase líquida e que esta molhe completamente a fase sólida. A presença de um líquido reduz as forças de atrito entre as partículas e introduz forças capilares, responsáveis pela dissolução das arestas vivas e o rápido rearranjo das partículas sólidas. (BARSOUM, 1997).

Ainda em Barsoum (BARSOUM, 1997), a presença de uma fase líquida introduz energias de superfície que têm que ser consideradas, chamadas energias interfaciais líquido/vapor ( $\gamma_{LV}$ ) e líquido/sólido ( $\gamma_{LS}$ ). Quando um líquido é colocado em uma superfície sólida, espalhará e molhará a superfície (FIG. 35 a) ou formará uma gota (FIG. 35 b). O grau de molhabilidade e no caso de um sistema ser molhado ou não são quantificados pelo equilíbrio do ângulo de contato  $\theta$  que se forma entre o líquido e o sólido e é definido na FIG. 35 a e b. Um simples balanço das forças indica que está em equilíbrio

$$\gamma_{SV} = \gamma_{LS} + \gamma_{LV} \cos \theta \quad (2.10)$$

no qual altos valores de  $\gamma_{SV}$  e baixos valores de  $\gamma_{LS}$  e/ou  $\gamma_{LV}$  promovem molhabilidade. Uma condição necessária para a sinterização via fase líquida ocorrer é que o ângulo de contato deve estar entre 0 e  $\pi/2$ , isto é, o sistema deve ser molhado. Para sistemas de não-molhabilidade o líquido simplesmente formará bolha nos poros, e a sinterização pode ocorrer somente pelo mecanismo via fase sólida, discutido anteriormente.

A completa penetração de um líquido nos contornos de grãos é também importante para o desenvolvimento microestrutural (por exemplo: conduziria a quebra de aglomerados). Uma condição necessária para a penetração e separação dos grãos com um espesso filme líquido é  $\gamma_{CG} > 2\gamma_{LS}$ . Isto implica que o equilíbrio do ângulo diedral  $\psi$  é definido como

$$\gamma_{CG} = 2\gamma_{SL} \cos \frac{\psi}{2} \quad (2.11)$$

deve ser zero. Neste contexto, segue que altos valores de  $\gamma_{CG}$  e baixos valores de  $\gamma_{LS}$  são desejáveis.

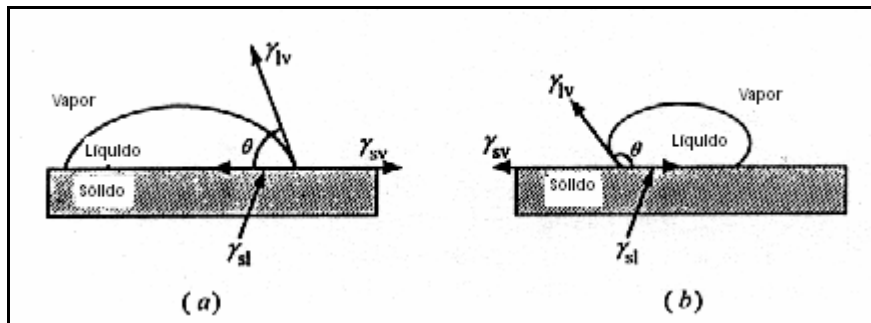


FIG. 35: Sistemas (a) de molhabilidade mostrando forças atuando na gota do líquido. (b) de não molhabilidade com  $\theta > 90^\circ$ . (BARSOU, 1997).

Quando sólidos e líquidos estão juntos, são geradas forças capilares que resultam de tensões superficiais. Essas forças podem aumentar as forças atrativas entre as partículas vizinhas, que quando combinadas com o potencial lubrificante do líquido, pode conduzir a rápido e significativo rearranjo das partículas e densificação. A origem das forças atrativas é: a força exercida pela pressão diferencial através do menisco que resulta de sua curvatura e o componente da energia de superfície líquido/vapor normal às duas superfícies. Para melhor compreender essas duas forças, considere o experimento ilustrado na FIG. 36. Um cilindro sólido, de raio  $X$ , é colocado entre dois pratos, e o sistema é aquecido tanto, que o sólido é fundido. (BARSOU, 1997).

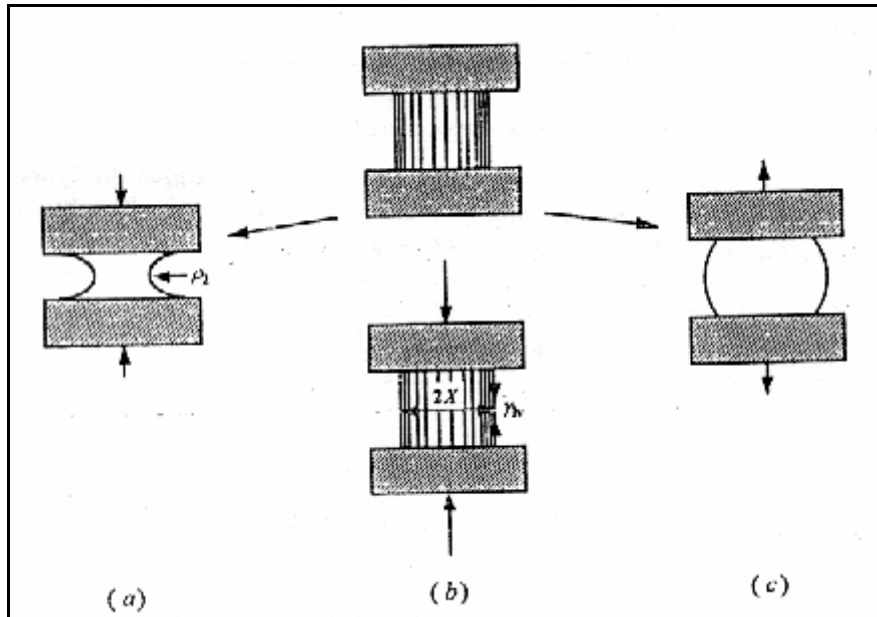


FIG. 36: Experimento ilustrando a origem das duas forças atuando em uma gota de líquido para (a) molhabilidade,  $\theta < 90^\circ$ , (b)  $\theta = 90^\circ$ , e (c)  $\theta > 90^\circ$ . Para os dois primeiros casos a força é atrativa. (BARSOUM, 1997).

Próximo à fusão, o líquido penetrará entre os grãos e exercerá uma força atrativa, colocando os grãos juntos. Quanto aos mecanismos que envolvem a sinterização via fase líquida, segundo Barsoum (BARSOUM, 1997), é a partir da combinação dessas forças e do efeito lubrificante do líquido que penetra entre os grãos. São eles: rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização via estado sólido.

Primeiro estágio (rearranjo de partículas), a densificação resulta do rearranjo de partículas sob influência das forças capilares e o preenchimento dos poros pela fase líquida. Este processo é muito rápido, e uma densidade próxima a 100% pode ser atingida quase que instantaneamente, caso o líquido flua facilmente e preencha os menores poros. (BARSOUM, 1997).

Segundo estágio (solução-reprecipitação), nos pontos de contato entre as partículas, as forças capilares geradas aumentarão o potencial químico dos átomos. O gradiente de potencial químico induz a dissolução dos átomos nos pontos de contato e suas reprecipitações fora da área entre as duas partículas, conduzindo à retração e densificação. (BARSOUM, 1997).

Terceiro estágio (sinterização via estado sólido), uma vez que o esqueleto rígido é formado, a sinterização via fase líquida pára e dá lugar a sinterização via fase

sólida, resultando em grande redução das taxas de retração e densificação. Um esquema da curva de retração para as três fases de sinterização é mostrado na FIG. 37. Em relação aos outros dois processos, o rearranjo das partículas é o mais rápido, ocorrendo na escala do tempo de minutos. Os outros dois processos são mais longos, pois dependem a difusão através do líquido ou sólido. (BARSOUM, 1997).

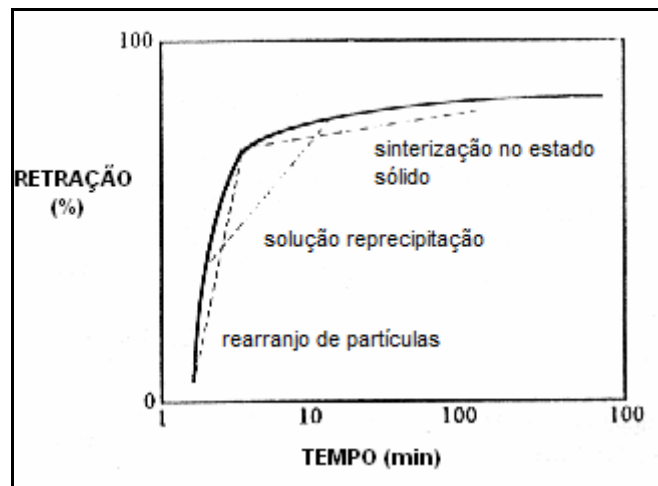


FIG. 37: Estágios da sinterização via fase líquida: rearranjo de partículas, solução-reprecipitação e sinterização em estado sólido. (BARSOUM, 1997).

De forma clara, a sinterização dos cerâmicos via fase líquida é mais favorável em termos de empacotamento do pó, mais rápida, e conseqüentemente mais econômica que a via estado sólido. (BARSOUM, 1997).

De acordo com Richerson, (RICHERSON, 1982), a sinterização via fase líquida envolve a presença de um líquido viscoso na temperatura de sinterização e constitui o principal mecanismo de densificação para a maioria dos sistemas de silicatos. Ela ocorre quando o líquido molha completamente as partículas sólidas na temperatura de sinterização. O líquido penetra nos estreitos canais entre as partículas, exercendo uma pressão de capilaridade, que auxilia a densificação por vários mecanismos:

- Rearranjos das partículas para alcançar melhor empacotamento.
- Aumento da pressão de contato entre as partículas, que aumenta a razão de transferência de material por solução/precipitação, deformação plástica, transporte de vapor, e crescimento de grão.
- A magnitude das pressões de capilaridade, produzida pelos silicatos líquidos,

pode ser maior que 7 MPa. Partículas menores resultam em maior pressão de capilaridade e também têm maior energia de superfície, devido ao menor raio de curvatura e assim têm maior energia disponível para densificação do que partículas mais grosseiras. Materiais que necessitam de maior resistência e mínima porosidade são geralmente processados de pós, tendo um tamanho médio de partícula menor que 5  $\mu\text{m}$  e área de superfície maior que 5  $\text{m}^2/\text{g}$ .

A taxa de sinterização em presença de fase líquida é também fortemente afetada pela temperatura. Para muitas composições um pequeno aumento na temperatura resulta no aumento na quantidade espalhada de líquido presente. Isto pode ser benéfico pelo aumento da taxa de densificação. Contudo pode ser prejudicial por causar excessivo crescimento de grão (que reduz a resistência).

## 2.5 PROPRIEDADES MECÂNICAS

Segundo Callister (CALLISTER, 2002), os materiais cerâmicos têm a sua aplicabilidade limitada em certos aspectos devido às suas propriedades mecânicas, que em muitos aspectos são inferiores às aquelas apresentadas pelos metais. A principal desvantagem é uma disposição à fratura catastrófica de uma maneira frágil, com muito pouca absorção de energia.

A aplicação de uma tensão em um sólido, inicialmente, resultará em uma deformação elástica reversível, que é seguida pela fratura, sem muita deformação plástica (FIG. 38 a) ou fratura que é precedida pela deformação plástica (FIG. 38 b). Cerâmicos e vidros falham em uma categoria anterior e são assim considerados sólidos frágeis, contudo, muitos metais e polímeros acima de suas temperaturas de transições vítreas falham na última categoria. (BARSOU, 1997).

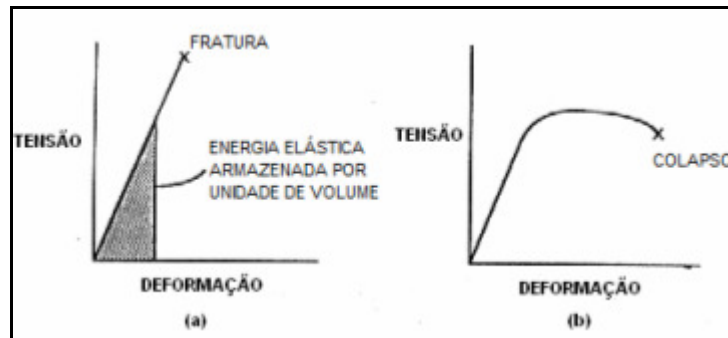


FIG. 38: Curvas típicas de tensão-deformação para (a) sólidos frágeis e (b) materiais dúcteis. (BARSOUM, 1997).

### 2.5.1 DUREZA

A definição de dureza não possui o mesmo significado para todas as áreas técnicas, pois depende do modo de execução do ensaio e da sua interpretação. A dureza pode ser definida como a capacidade do material resistir ao risco, de ser deformado plasticamente, de ser cortado, de absorver energia no impacto ou de resistir ao desgaste. Para cada significado de dureza existe um método mais adequado de medida da propriedade. (ELIAS et. al., 2007).

Ainda segundo Elias (ELIAS et. al, 2007), nos ensaios de dureza realizados na área de Ciência dos Materiais, mede-se a resistência do material à deformação compressiva aplicada por um penetrador acoplado em equipamentos especiais. A dureza é expressa por um número adimensional que depende da carga aplicada e do tipo de penetrador empregado.

A dureza é uma medida da resistência a deformações plásticas localizadas. Em diversas técnicas populares de ensaio de dureza (Rockwell, Brinell, Knoop e Vickers), um pequeno penetrador é forçado contra a superfície do material, e um número índice de dureza é determinado com base no tamanho ou profundidade da impressão resultante. (CALLISTER, 2002).

De acordo com Cella (CELLA, 2005), ensaio de dureza é uma técnica que possibilita a medida da resistência de um material a uma deformação plástica (deformação permanente).

A propriedade dureza de um material depende diretamente das forças de ligação entre átomos, íons ou moléculas, assim como é a dependência da propriedade de resistência. (CELLA, 2005).



Dureza por penetração. Este tipo de ensaio consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície do corpo de prova (ou, também, em peça acabada) pela aplicação de pressão com uma ponta de penetração. A área e a profundidade da marca fornecerão dados quantitativos para a medida da dureza do material em estudo. (CELLA, 2005).

Os vários tipos de ensaios de dureza por penetração são diferenciados tanto pela geometria, quanto pelo material utilizado na fabricação dos penetradores. Os mais conhecidos são apresentados na TAB. 4.

TAB. 4: Ensaio de dureza por penetração e suas características.

ENSAIO	CARACTERÍSTICAS
Dureza Brinell (HB)	Penetrador esférico de aço endurecido (temperado) ou carbeto de tungstênio
Dureza Rockwell	Penetrador esferocônico de diamante ou penetrador esférico de aço endurecido
Dureza Vickers	Penetrador de diamante com forma de pirâmide de base quadrada
Microdureza Knoop	Penetrador de diamante com forma de pirâmide de base alongada

(CELLA, 2005).

Além da dureza convencional (Brinell, Vickers e Rockwell) temos a microdureza. A diferença entre o ensaio de dureza convencional e o de microdureza está na intensidade da carga usada para comprimir o penetrador. Enquanto nos ensaios convencionais de dureza podem ser empregadas cargas de até 3000 kgf, nos de microdureza a carga máxima é 1,0 kgf. A indentação deixada na superfície da amostra pelo penetrador da máquina de ensaio de microdureza somente é visível no microscópio. (ELIAS et. al, 2007).

Existem dois tipos de microdureza, de acordo com o penetrador usado: Vickers e Knoop. No primeiro, utiliza-se o mesmo penetrador e método de ensaio da dureza Vickers convencional; na microdureza Knoop é utilizado um penetrador com base na forma de pirâmide alongada. (ELIAS et. al, 2007).

De acordo com Barsoum (BARSOUM, 1997), devido a sua simplicidade, sua natureza não destrutiva e o fato de que é requerida mínima aparelhagem para

preparar a amostra, o uso da dureza Vickers para medida de  $K_{IC}$  tem se tornado bastante popular. Imediatamente após a remoção do indentador, são medidos os tamanhos das trincas que emanam (algumas vezes) das extremidades, e a dureza Vickers  $H$ , em GPa, do material é calculada. Relações empíricas e semiempíricas têm sido propostas relacionando  $K_{IC}$ ,  $c$ ,  $Y$  e  $H$ , e, em geral, as expressões têm a forma:

$$K_{IC} = \Phi \sqrt{a} H \left( \frac{Y}{H} \right)^{0,4} f \left( \frac{c}{a} \right) \quad (2.12)$$

onde  $\Phi$  é um fator de restrição geométrica e  $c$  e  $a$  são definidos na FIG. 38.

A forma exata da expressão usada depende do tipo de trinca que emana do indentador. Na FIG. 39 são mostradas vistas de corte transversal e da superfície dos dois tipos mais comuns de trincas. Com pequenas cargas, as trincas Palmqvist são favorecidas, enquanto com altas cargas resultam trincas medianas. (BARSOUM, 1997).

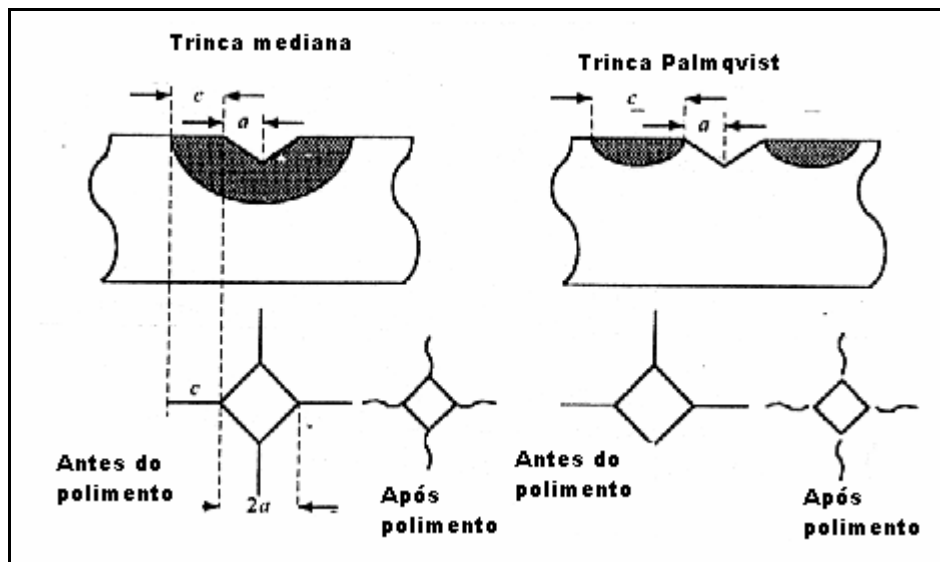


FIG. 39: Sistema de trincas desenvolvido da indentação Vickers. (a) Trinca mediana. (b) Trinca Palmqvist. (BARSOUM, 1997).

## 2.5.2 TENACIDADE À FRATURA

A tenacidade à fratura, medida em ensaio específico, é definida como a

capacidade do material resistir à fratura em presença de uma trinca. (ELIAS et al., 2007).

A tenacidade à fratura de cerâmicos avançados é frequentemente medida usando uma técnica de indentação. Uma superfície polida de um material, sujeito a teste, é marcada usando um indentador de dureza Vickers. As trincas que emanam dos cantos são medidas e fornecem uma indicação da tenacidade do material. A FIG. 40 apresenta as microestruturas típicas da zircônia Technox® frágil (FIG. 40 a) e tenaz (FIG. 40 b). (<http://www.azom.com>).

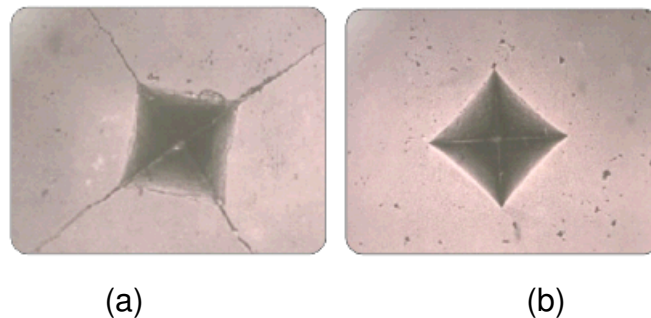


FIG. 40: Microestrutura de um cerâmico avançado: a) de baixa tenacidade à fratura e b) de alta tenacidade à fratura. (<http://www.azom.com>)

Em Barsoum (BARSOUM, 1997), para ilustrar qual é o significado da susceptibilidade a defeito ou entalhe, considere o esquema do que ocorre com base, atômica, na ponta de uma trinca com a aplicação de uma carga  $F_{ap}$ . Para uma amostra livre de trinca (FIG. 41 a), cada cadeia de átomos carregará sua fração da carga  $F/n$ , onde  $n$  é o número de cadeias, isto é, a tensão aplicada  $\sigma_{ap}$  é dita uniformemente distribuída.

A introdução de uma trinca na superfície resulta em uma redistribuição da tensão, tal que, a carga que era suportada pelas várias ligações está agora sendo transportada por somente poucas ligações na ponta da trinca (FIG. 41). Em outras palavras, a presença de um defeito ampliará a tensão aplicada na ponta da trinca  $\sigma_{ponta}$ . Como  $\sigma_{ap}$  é aumentada,  $\sigma_{ponta}$  aumenta e move acima da curva tensão versus distância interatômica, como mostra a FIG. 41. (BARSOUM, 1997).

Ao longo de  $\sigma_{ponta} < \sigma_{máx}$ , a situação é estável e o defeito não se propagará. Contudo, se  $\sigma_{ponta}$  exceder  $\sigma_{máx}$ , a situação se torna catastróficamente instável. Assim, observa-se a razão pela qual a fratura frágil ocorre rapidamente e sem aviso,

com trincas se propagando a velocidades próximas à do som. Verifica-se, também, que os cerâmicos são mais resistentes à compressão que à tração. Pode ser mostrado que  $\sigma_{\text{ponta}}$  é uma tensão aplicada por:

$$\sigma_{\text{ponta}} = 2\sigma_{\text{ap}} \sqrt{\frac{c}{\rho}} \quad (2.12)$$

onde  $c$  e  $\rho$  são, respectivamente, o comprimento da trinca e seu raio de curvatura. (BARSOU, 1997).

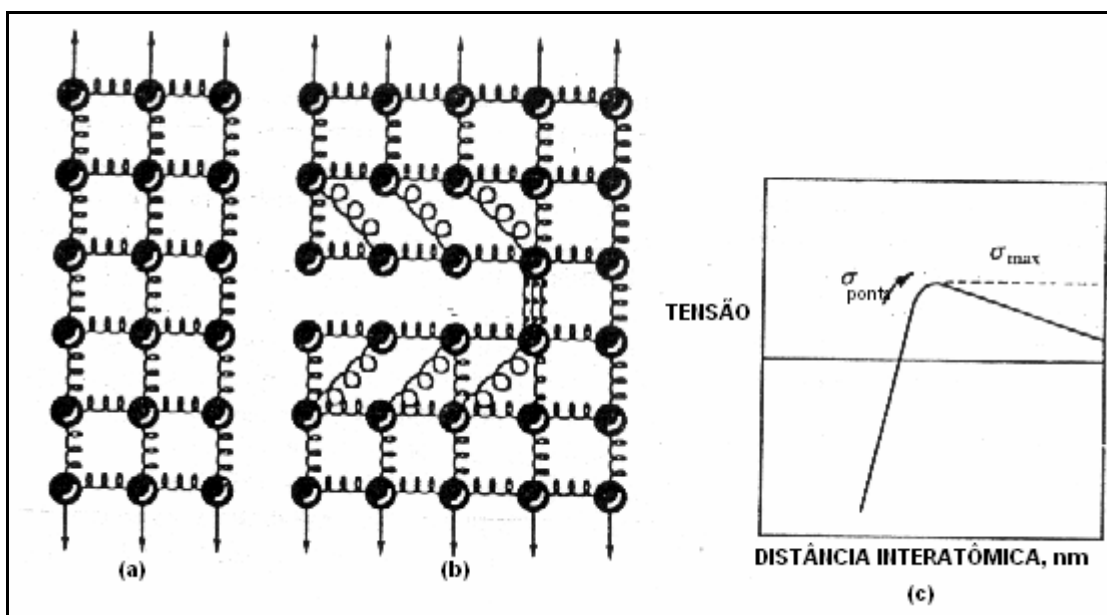


FIG. 41: (a) Representação de uma tensão uniforme. (b) Redistribuição da tensão como um resultado da presença de uma trinca. (c) Como a trinca cresce para dada carga aplicada, e as ligações são sequencialmente rompidas,  $\sigma_{\text{ponta}}$  move-se acima da curva tensão versus deslocamento, em direção a  $\sigma_{\text{máx}}$  (BARSOU, 1997).

Ainda segundo Barsoum (BARSOU, 1997), uma aproximação ao problema da fratura foi desenvolvida na década de 20 por Griffithing. Sua idéia básica foi balancear a energia consumida na forma de nova superfície de como uma trinca se propaga em oposição à energia elástica. A condição crítica para a fratura então ocorre quando a taxa na qual a energia é liberada for maior que aquela na qual é consumida.

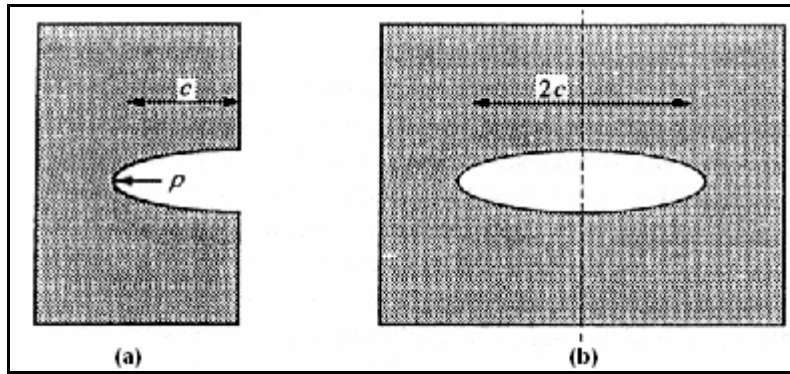


FIG. 42: Trinca. Em (a) Trinca na superfície de comprimento  $c$  e raio de curvatura  $\rho$ . (b) Interior da trinca de comprimento  $2c$ . Note que do ponto de vista de uma fratura, elas são equivalentes. (BARSOUM, 1997).

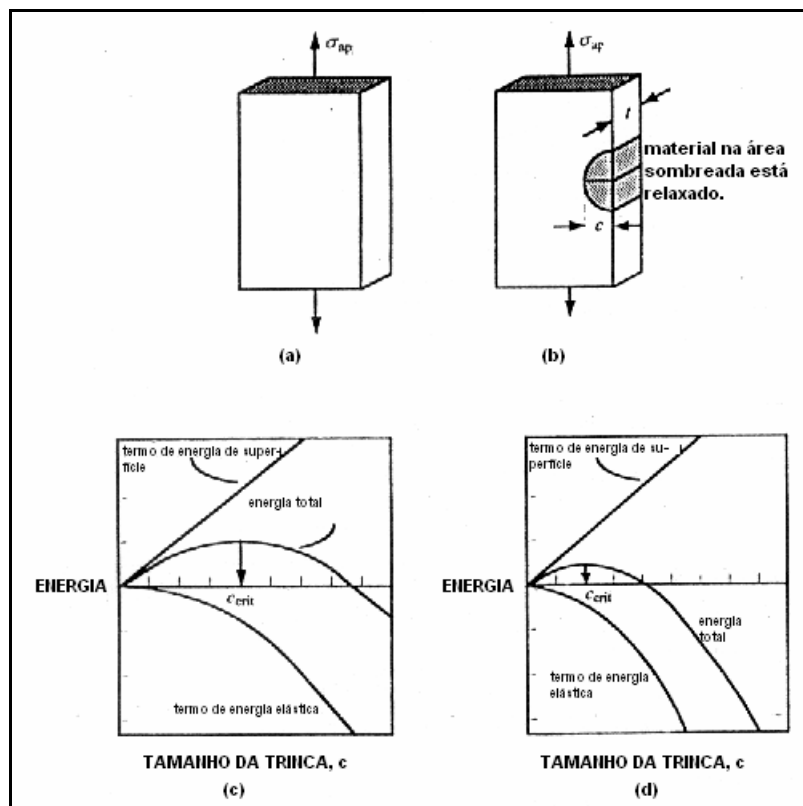


FIG. 43: Energia em função do tamanho de trinca. (BARSOUM, 1997).

A FIG. 43 (a) representa um sólido com tensão uniformemente distribuída. Em (b), o volume relaxado na vizinhança da trinca de comprimento  $c$ . Em (c), o topo da curva representa o termo de energia de superfície e a curva mais abaixo representa o termo de energia de deformação liberada. A curva de energia total é a soma das duas curvas. O comprimento crítico de trinca  $c_{crit}$  na qual a fratura rápida ocorrerá corresponde ao máximo. Em (d) tem-se a mesma curva de (c), mas por  $\sqrt{2}$  vezes a

carga aplicada. Aumentando a tensão aplicada por aquele fator reduz  $c_{crit}$  pelo fator de 2. (BARSOUM, 1997).

A EQ. 2.3 prediz que uma combinação de tensão aplicada e de tamanho de defeito é necessária para causar fratura. (BARSOUM, 1997).

$$\sigma_f \sqrt{\pi c_{crit}} \geq \sqrt{2\gamma} \quad (2.13)$$

A combinação de  $\sigma\sqrt{\pi.c}$  ocorre tão freqüentemente na discussão de fratura rápida que é abreviado pelo símbolo  $K_I$  com unidade  $\text{MPa.m}^{1/2}$ , e é chamado de fator de intensidade de tensão. De forma similar, a combinação dos termos do lado direito da equação, algumas vezes é chamado de fator de intensidade de tensão crítica, ou mais comumente, tenacidade à fratura, e abreviado pelo símbolo  $K_{IC}$ . Dada as abreviações, a condição para fratura pode ser reescrita como:

$$K_I \geq K_{IC} \quad (2.14)$$

De acordo com Richerson (RICHERSON, 1982), a concentração de tensão na ponta da trinca é denotada em termos dos fatores de intensidade de tensão  $K_I$ ,  $K_{II}$  e  $K_{III}$ . Os subscritos referem-se à direção de aplicação da carga, em relação à posição da trinca. Se a carga for perpendicular à trinca, como é tipicamente o caso em um teste de tração ou flexão, o deslocamento refere-se ao modo I e é representado por  $K_I$ . Isto é também chamado modo de abertura. Esse modo é o mais freqüente em cerâmicos. De maneira similar, os carregamentos indicados nos modo II e modo III são representados por  $K_{II}$  e  $K_{III}$ .

Existem três maneiras fundamentais, ou modos, segundo as quais a carga pode operar sobre um trinca, e cada uma irá afetar um deslocamento diferente da superfície da trinca; estes modos estão ilustrados na FIG. 44. O modo I consiste em um modo de abertura (ou de tração), enquanto os modos II e III são modos de deslizamento e de rasgamento, respectivamente. O modo I é encontrado com maior freqüência. (CALLISTER, 2002).

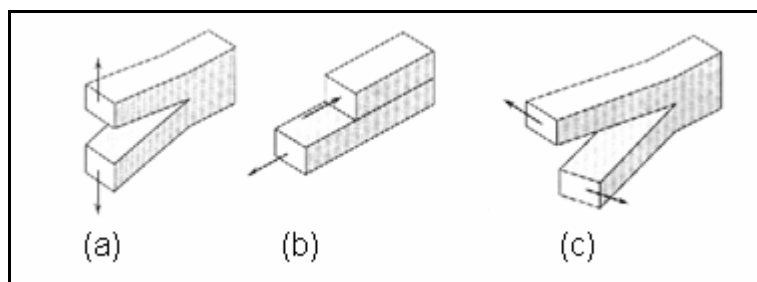


FIG. 44: Os três modos de deslocamento da superfície da trinca. (a) modo I, modo de abertura ou tração; (b) modo II, modo de deslizamento; e (c) modo III, modo de rasgamento. (CALLISTER, 2002).

Segundo Moraes (MORAES, 2004), o modo I, representado por  $K_I$  refere-se à tensão trativa aplicada na direção  $y$  normal às faces da trinca. Esse é o modo usual para o teste de tenacidade à fratura. O modo II, modo de cisalhamento frontal, refere-se a uma tensão de cisalhamento aplicada no plano da trinca normal à aresta frontal da trinca. O modo III, modo de cisalhamento paralelo, é relacionado a tensões cisalhantes aplicadas paralelamente à aresta frontal da trinca. A propagação do defeito em forma de trinca ocorrerá quando o fator de intensidade de tensões, na ponta da trinca, alcançar o valor crítico ( $K_{Ic}$ ), levando a fratura do material.

Os mesmos conceitos de energia que aplicadas ao modo I, também são aplicadas aos modos II e III. O modo I, contudo, é em muito o mais oportuno à propagação de trincas em sólidos frágeis. (BARSOUM, 1997).

Tenacidade à fratura é uma propriedade que descreve a habilidade de um material contendo uma trinca resistir à fratura, e é uma das mais importantes propriedades de alguns materiais para na prática todas as aplicações de projetos. É denotado  $K_{Ic}$  e tem unidade de  $MPa\sqrt{m}$ . A tenacidade à fratura é uma forma quantitativa de expressar a resistência de um material à fratura frágil quando uma trinca está presente. Se um material tem um grande valor de tenacidade à fratura, provavelmente experimentará uma fratura dúctil. Fratura frágil é característica de materiais com baixo valor de tenacidade à fratura. (<http://concise.britannica.com/ebc/art-266>).

À temperatura ambiente, tanto as cerâmicas cristalinas como as cerâmicas não-cristalinas quase sempre fraturam antes que qualquer deformação plástica possa ocorrer em resposta à aplicação de uma carga de tração. (CALLISTER, 2002).

O processo de fratura frágil consiste na formação e na propagação de trincas

através da seção reta do material em uma direção perpendicular à carga aplicada. O crescimento da trinca em cerâmicas cristalinas se dá geralmente através dos grãos (isto é, transgranular) e ao longo de planos cristalográficos (ou de clivagem) específicos, planos de elevada densidade atômica. (CALLISTER, 2002).

A medida da habilidade de um material cerâmico em resistir à fratura quando uma trinca está presente é especificada em termos de tenacidade à fratura. A tenacidade à fratura em deformação plana,  $K_{IC}$ , é definida de acordo com a EQ. 2.15:

$$K_{IC} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.15)$$

onde:

Y é um parâmetro ou função adimensional (que depende tanto da amostra como das geometrias da trinca);

$\sigma$  é a tensão aplicada;

a é o comprimento de uma trinca de superfície, ou a metade do comprimento de uma trinca interna.

Os valores da tenacidade à fratura em deformação plana para os materiais cerâmicos são menores do que aqueles apresentados pelos metais; tipicamente, eles são menores do que  $10 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ . (CALLISTER, 2002).

### 2.5.3 RESISTÊNCIA À FLEXÃO

De acordo com Garcia e colaboradores (GARCIA et al, 1999), o ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga P no centro de um corpo-de-prova específico, apoiado em dois pontos.

A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo-de-prova. O valor da carga aplicada versus o deslocamento do ponto central é a resposta do ensaio. (GARCIA et al, 1999).

Se no ensaio for utilizada uma barra biapoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, se existirem três pontos de carga, o ensaio é o de flexão em três pontos. Se consistir em uma barra biapoiada com aplicação de carga em dois pontos equidistantes dos apoios, ou seja, se existirem quatro pontos



de carga, será o de flexão em quatro pontos. Trata-se de um ensaio bastante aplicado em materiais frágeis ou de elevada dureza, como no caso do ferro fundido, aços-ferramenta e cerâmicos estruturais, pois esses materiais, devido à baixa ductilidade, não permitem ou dificultam a utilização de outros tipos de ensaios mecânicos, como, por exemplo, o de tração. (GARCIA et al, 1999),

O comportamento tensão-deformação de cerâmicas frágeis não é em geral avaliado através de um ensaio de tração. Em primeiro lugar, é difícil preparar e testar amostras que possuam a geometria exigida. Em segundo lugar, é difícil prender e segurar materiais frágeis sem fraturá-los; e em terceiro lugar, as cerâmicas falham após uma deformação de apenas aproximadamente 0,1%, o que exige que os corpos de prova de tração estejam perfeitamente alinhados, com o objetivo de evitar a presença de tensões de dobramento ou flexão, as quais não são facilmente calculadas. Portanto, na maioria das vezes é empregado um ensaio de flexão transversal, mais adequado para tais casos, onde um corpo de prova na forma de uma barra, com seção reta circular ou retangular, é flexionado até a sua fratura, utilizando uma técnica de carregamento em três ou quatro pontos. (CALLISTER, 2002).

Segundo Berezowski e colaboradores (BERENZOWSKI et al.), as cerâmicas são intrinsecamente frágeis, isto é, absorvem a energia aplicada sobre elas sem se deformar, até um ponto crítico no qual se rompem sem aviso prévio (falha catastrófica). Pode-se dizer que elas são materiais de baixa tenacidade, que praticamente não possuem regime plástico de deformação. Tais características desencadeiam dois aspectos fundamentais da Mecânica da Fratura destes materiais: baixa tenacidade à fratura e natureza estatística dos valores.

No caso da baixa tenacidade à fratura, os defeitos existentes na cerâmica provocam concentrações de tensão na estrutura, que se rompe no ponto que primeiro atingir sua tensão crítica (análogo ao caso das correntes, que, ao serem tracionadas, falham no elo mais fraco). No caso da natureza estatística dos valores, como a distribuição dos defeitos nestes materiais é aleatória, torna-se impossível conhecer plenamente as concentrações de tensão e a localização do defeito crítico, o que acaba por interferir uma natureza probabilística à resistência mecânica. Ao se tentar avaliar empiricamente a resistência de um material frágil, ao invés de ser obtido um valor definido e único, chega-se a um conjunto de dados espalhados,

distribuídos probabilisticamente ao longo de uma faixa relativamente ampla de tensões.

O ensaio geralmente usado para caracterizar as cerâmicas é o de flexão, que pode ser em três ou quatro pontos (FIG. 45). Nele, os corpos-de-prova podem assumir seção transversal circular, quadrada ou retangular. É um procedimento de baixo custo e de execução rápida, porém possui o inconveniente de apresentar grandes variações no nível de resistência medida em função das dimensões dos corpos-de-prova e do modo de aplicação da carga. (BERENZOWSKI et al.).

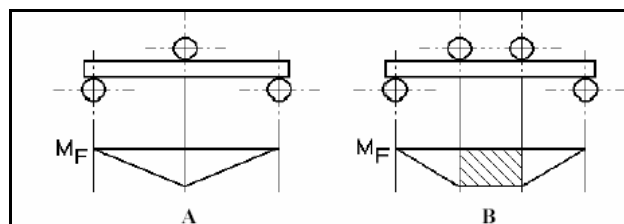


FIG. 45: Esquema simplificado dos ensaios de flexão e suas respectivas distribuições de momentos fletores: A) ensaio em três pontos; B) ensaio em quatro pontos. (BERENZOWSKI et al.).

Opta-se, para a avaliação da tensão de ruptura à flexão, pelo ensaio em quatro pontos, pois nele uma maior extensão do elemento ensaiado está sujeito ao momento fletor máximo. (BERENZOWSKI et al.).

No ensaio de flexão determina-se: limite de resistência à flexão, módulo de elasticidade, módulo de resiliência e variação da flecha com a carga aplicada. Em Engenharia, esse ensaio é indicado para determinar as propriedades de materiais cerâmicos e metais com elevada dureza. (ELIAS, et.al, 2007).

Segundo Berenzowski (BERENZOWSKI et al.), devido à natureza probabilística das fraturas frágeis, torna-se imprescindível que os dados fornecidos pelo ensaio de flexão sofram um tratamento estatístico adequado. Dentre as várias teorias propostas, aquela que se mostrou mais adequada foi a sugerida pelo físico sueco Ernest Weibull em 1939.

Weibull propôs também uma função empírica de distribuição de probabilidade de falhas e obteve a expressão para a probabilidade de fratura acumulada, conhecida como Distribuição de Weibull:

$$F = 1 - \exp\left[-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m\right] \quad (2.16)$$

onde:

F é a probabilidade de fratura;

$\sigma$  é a tensão de ruptura;

$\sigma_0$  é a constante de normalização – correspondente à tensão cuja probabilidade de falha é 63,2%;

m é o módulo ou parâmetro de Weibull.

O coeficiente m é adimensional e fornece uma avaliação da homogeneidade do material e, conseqüentemente, da dispersão de seus valores de resistência e de sua confiabilidade. Quanto menor esta constante, mais próxima da unidade estará a probabilidade F, tornando o material susceptível à falhas em uma vasta faixa de tensões. Já para os valores elevados do parâmetro, a probabilidade de falha torna-se unitária apenas em um estreito intervalo em torno de  $\sigma_0$ . Assim, quanto maior o m, maior é a confiabilidade da cerâmica, pois a dispersão das tensões de ruptura medidas é menor. (BERENZOWSKI et al.).

Para a determinação das constantes m e  $\sigma_0$ , lineariza-se a expressão anterior e obtém-se, então:

$$\ln\left[\ln\left(\frac{1}{1-F_j}\right)\right] = m \cdot \ln \sigma_j - m \cdot \ln \sigma_0 \quad (2.17)$$

no qual o índice j, variando de um a N, representa a localização da j-ésima tensão quando estas são ordenadas em ordem crescente. (BERENZOWSKI, et. al)

De acordo com Barsoum (BARSOUM, 1997), o uso das curvas de Weibull tem que ser empregado com bastante cuidado. Como com todas as extrapolações, uma pequena incerteza na inclinação pode resultar em grandes incertezas nas probabilidades, e conseqüentemente, aumentar o nível de confiança. O número de amostras tem que ser suficientemente grande ( $N > 100$ ). Além disso, no modelo de Weibull, é implicitamente suposto que o material é homogêneo, com uma população

única de defeito que não muda com o tempo. Também assume que somente um mecanismo de falha está operando e que os defeitos são distribuídos aleatoriamente e são relativamente pequenos para a amostra.

#### 2.5.4 DEGRADAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DA ZIRCÔNIA

Zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) tem sido utilizada em aplicações ortopédicas e na área odontológica, devido a sua biocompatibilidade e outras propriedades mecânicas (tenacidade à fratura, resistência ao desgaste, dureza). A degradação da TZP a baixa temperatura ocorre como um resultado da transformação de fase da zircônia tetragonal metaestável, para a fase monoclinica, em uma superfície livre, exposta à água ou vapor d'água, a elevadas temperaturas (130-300 °C). A expansão de volume associada com a transformação T-M, produz microtrincas que conduz à deterioração catastrófica das propriedades mecânicas. (<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=2632>)

Valdez e Rainforth (VALDEZ e RAINFORTH, 2007) estudaram a transformação de fase da 3Y-TZP com a adição de diferentes óxidos ternários ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  e  $\text{CeO}_2$ ). Eles fizeram testes para verificar a degradação hidrotérmica das amostras em vapor de água a 180 °C. Quantificaram a fase monoclinica, por meio de padrões de difração de raios-X, e verificaram a resistência à degradação das amostras com os diferentes óxidos adicionados, em relação à 3Y-TZP sem adição de óxido. Verificaram que os materiais dopados com alumina-lantana exibiram a mais fina camada degradada. Concluíram que a degradação hidrotérmica da 3Y-TZP foi retardada pela adição de óxidos ternários, que retardaram a transformação T-M no material. Assim, os resultados indicaram que a adição de alumina é uma alternativa para o processo de resistência à degradação em cerâmicos de zircônia, mas somente a caracterização superficial, é insuficiente para assegurar este estudo. Novos estudos precisam ser realizados, analisando-se a região próxima à superfície, com o objetivo de ser verificada a propagação da transformação T-M.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

A metodologia a ser empregada neste trabalho tem por objetivo:

- Produzir e caracterizar compósitos cerâmicos a base de zircônia e vidro;
- Caracterizar microestrutura e determinar as propriedades mecânicas dos materiais produzidos, de acordo com o teor de vidro (CAS e Biovidro).

A FIG. 46 é um resumo esquemático dos materiais e métodos que foram empregados no presente trabalho.

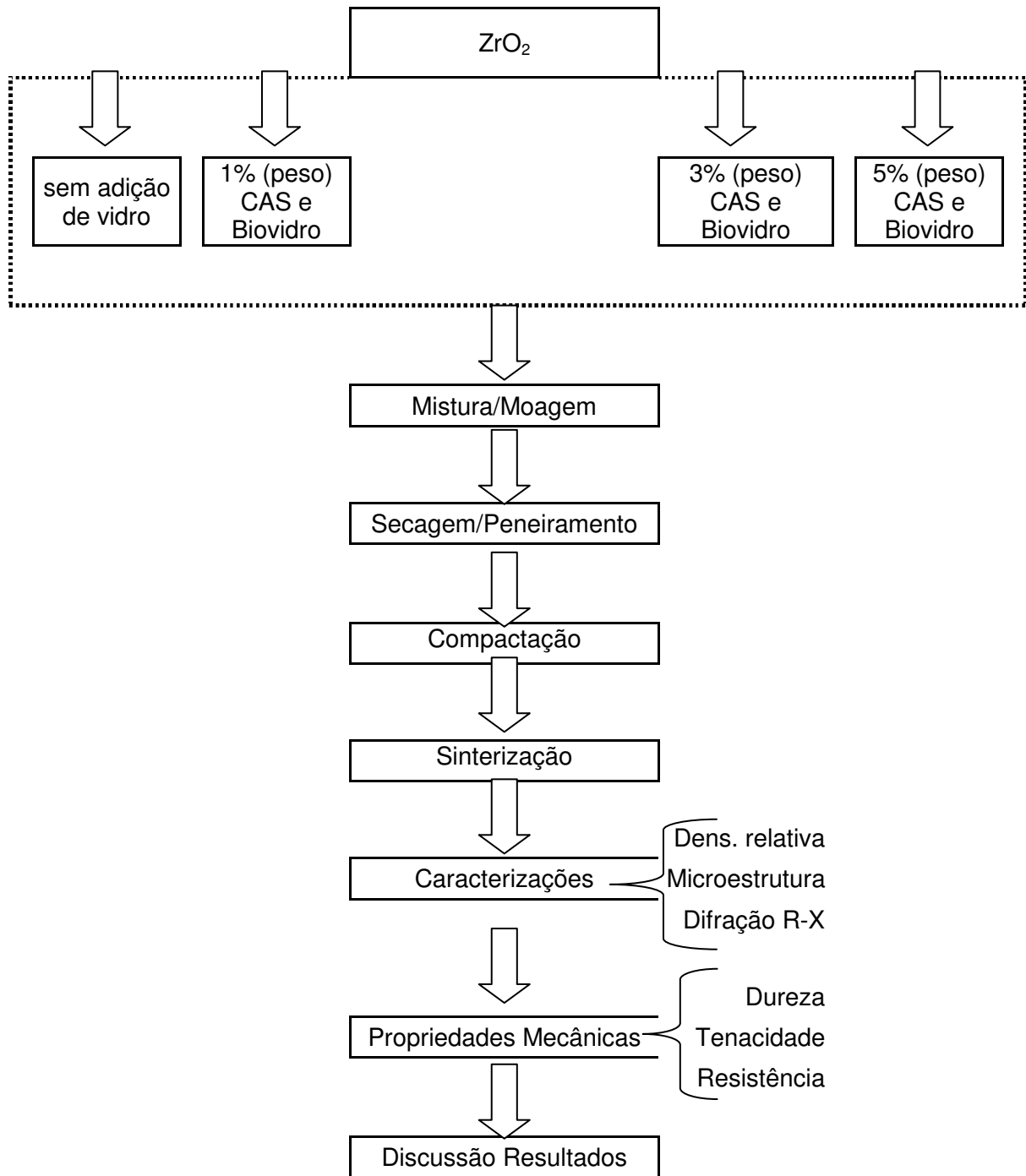


FIG. 46: Resumo esquemático dos materiais e métodos empregados no trabalho.

### 3.1 MATÉRIAS-PRIMAS

#### 3.1.1 PÓ CERÂMICO

##### 3.1.1.1 ZIRCÔNIA

A zircônia utilizada é a tetragonal policristalina estabilizada com 3% em mol de ítria ( $Y_2O_3$ ), contendo ligante depositado por “spray-dryer”, TZ-3YSB (Lote nº S303966B) do fornecedor Tosoh Corporation, Japão, com as características mostradas na TAB. 5.

TAB. 5: TOSOH Cerâmicos Avançados.

	<b>TZ-3YSB</b>
<b>Características do Pó</b>	
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em mol)	3
Área Específica de Superfície (m <sup>2</sup> /g)	(7±2)
Ligante (% em peso)	3
<b>Propriedades Típicas do Corpo Sinterizado</b>	
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	6,05
Resistência à Flexão R.T. (MPa)*1	1,20
Dureza (Hv10)*2	1,25

\*1: JIS R1601 (teste de flexão em três pontos) \*2 : JIS R1610 (Cargas:98.07N);  
([http://www.tosoh.com/Products/basic2\\_grades.htm](http://www.tosoh.com/Products/basic2_grades.htm))

A TAB. 6 apresenta a quantidade de impurezas (óxidos) presentes na zircônia parcialmente estabilizada com ítria, fornecida pelo fabricante.

TAB. 6: Certificado das Análises.

Óxido	Especificação	Resultados
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	4,95~5,35	5,25
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Máx. 0,1	Máx. 0,005
SiO <sub>2</sub> %	Máx. 0,02	Máx. 0,004
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> %	Máx. 0,01	Máx. 0,002
Na <sub>2</sub> O %	Máx. 0,04	0,005

(TOSOH CORPORATION)

### 3.1.2 PÓS DE VIDROS

O vidro aluminosilicato de cálcio (CAS) foi preparado no laboratório de materiais cerâmicos do IME e o biovidro foi preparado no laboratório de materiais da EEL-USP-DEMAR.

#### 3.1.2.1 VIDRO CAS

Para a produção do vidro CAS, foi feita a mistura de CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e SiO<sub>2</sub> na proporção de 21 %, 12 % e 67 %, em peso, respectivamente. Os pós foram colocados em um misturador, com álcool etílico absoluto, durante 4 h. Essa mistura foi levada ao forno, em cadinho de platina, a taxa de 450 °C/h, até atingir a temperatura de 1500 °C (SUN et al, 2003), na qual foi mantido por 1h. O material fundido foi resfriado em água destilada, a temperatura ambiente, resultando no vidro. A moagem foi realizada em moinho de porcelana, com bolas de zircônia e álcool etílico, durante 7 h. Optou-se por utilizar bolas de zircônia, no lugar das de alumina, para evitar a contaminação do vidro pela alumina. Após esse processo, o vidro foi mantido em estufa a 80 °C, para a evaporação do álcool, sendo, assim, peneirado em peneira de 100 mesh (~149 µm), obtendo-se o pó de vidro.

#### 3.1.2.2 BIOVIDRO

Para a produção deste vidro, foi feita a mistura de 52,75 % 3CaOP<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, 30 % SiO<sub>2</sub> e 17,25 % MgO, em peso. Os pós foram colocados em moinhos de atrito por 1



h, utilizando etanol como veículo e bolas de zircônia como meio de moagem. Após a mistura, a suspensão alcoólica foi seca e fundida em temperatura de 1450 °C, ao ar em cadinho de platina por 2 h, com taxa de aquecimento de 10 °C/min. O fundido foi então resfriado rapidamente até temperatura ambiente. O vidro foi fragmentado, moído e peneirado em peneira de 100 mesh (~149 µm).(MAEDA, 2006).

### 3.2 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DAS MATÉRIAS-PRIMAS

A zircônia estabilizada com ítria, o vidro CAS e o biovidro, bem como as composições após moagem em moinho de bolas e desaglomeração, foram caracterizados pelos seguintes ensaios:

a) Determinação das fases cristalinas presentes nos pós por análise por difração de raios-X, em um difratômetro modelo X'Pert Pro da PANalithical, empregando a radiação  $K\alpha$  de um tubo de cobre de  $\lambda = 1,5453 \text{ \AA}$ .

b) Determinação dos diâmetros médios das partículas por espalhamento de laser (granulômetro a laser), com o equipamento CILAS 1064 (INT).

c) Determinação da área específica de superfície dos pós, medidas através do método BET (Brunauer-Emmett-Teller), de adsorção de gases, com equipamento Gemini 2375 V5.00, Micromeritics (IEN).

d) Determinação da morfologia e tamanho das partículas através da observação em microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio JEOL JSM – 5800LV (IME).

e) Determinação da densidade das amostras a verde. Para o cálculo da densidade a verde das amostras compactadas, foram realizadas três medidas de cada uma das dimensões, utilizando um paquímetro (Mitutoyo Corporation – Vernier Caliper), com precisão de  $\pm 5,0 \times 10^{-2} \text{ mm}$ , para o cálculo do volume das mesmas. Em seguida as amostras foram pesadas em balança eletrônica (Precision, modelo PR 1000), com aproximação de  $1,0 \times 10^{-2} \text{ g}$ . A densidade a verde foi obtida pela razão entre a massa e o volume ( $\text{g/cm}^3$ ) e expressa como percentual de densidade teórica.

### 3.2.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X

Os pós de vidros (CAS e Biovidro) obtidos após moagem e desaglomeração, foram submetidos ao ensaio de difração de raios-X para identificação das fases, em um difratômetro PANalytical, modelo X'Pert Pro. Utilizou-se radiação  $\text{CuK}\alpha$  de comprimento de onda  $1,5453 \text{ \AA}$ , com uma tensão de tubo de 40 kV, corrente de 40 mA e varredura com  $2\theta$  entre  $20$  e  $80^\circ$ .

Segundo Albers e colaboradores (ALBERS, et al, 2002), dentre as várias técnicas de caracterização de materiais, a técnica de difração de raios-X é a mais indicada na determinação das fases cristalinas presentes em materiais cerâmicos. Isto é possível porque na maior parte dos sólidos cristalinos, os átomos se ordenam em planos cristalinos separados entre si por distâncias da mesma ordem de grandeza dos comprimentos de onda dos raios-X.

Ao incidir um feixe de raios-X em um cristal, o mesmo interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. A difração de raios-X ocorre segundo a Lei de Bragg (EQ. 3.1), a qual estabelece a relação entre o ângulo de difração e a distância entre os planos que a originaram (característicos para cada fase cristalina):

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (3.1)$$

onde:

n: número inteiro

$\lambda$ : comprimento de onda dos raios-X incidentes

d: distância interplanar

$\theta$ : ângulo de difração

Dentre as vantagens da técnica de difração de raios-X para a caracterização de fases, destacam-se a simplicidade e rapidez do método, a confiabilidade dos resultados obtidos (pois o perfil de difração obtido é característico para cada fase cristalina), a possibilidade de análise de materiais compostos por uma mistura de fases e uma análise quantitativa destas fases.

Segundo Reed (REED, 1995), para amostras policristalinas polidas ou pó são gravados os ângulos de difração  $2\theta$ . A identificação de uma fase é acompanhada

pela comparação dos espaços d e intensidades relativas das amostras do material com dados de referência do material conhecido (FIG. 47).

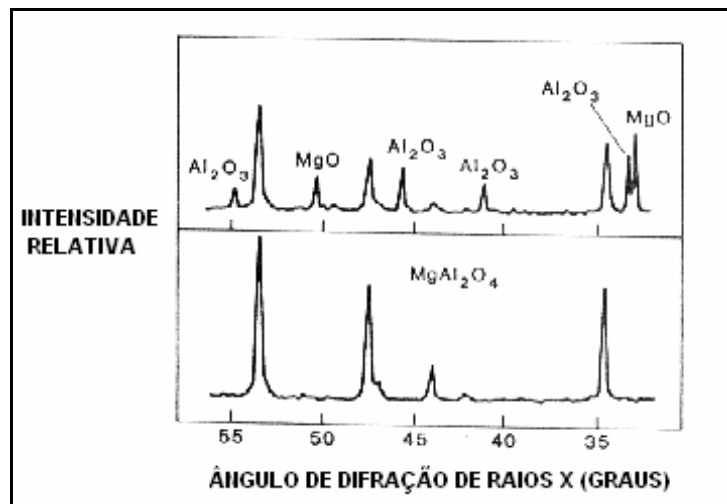


FIG. 47: Padrão de difração de raios X (topo) para reação incompleta 1:1 da mistura de periclase MgO e corundum Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> contendo espinel MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, e (em baixo) uma mistura reagida completamente. (REED, 1995).

### 3.2.2 ANÁLISE DE TAMANHO E DISTRIBUIÇÃO DE TAMANHO DE PARTÍCULAS

A análise de tamanho e distribuição de tamanho de partículas dos pós de zircônia sem adição de vidro e zircônia com adição de vidro CAS e Biovidro ocorreu por difração de lasers, com utilização do analisador de partícula CILAS (Company Industrielle des Lasers), modelo 1064.

De acordo com Reed (REED, 1995), a técnica de difração de laser baseia-se no fato de que partículas passantes por um feixe laser espalham luz em ângulos e intensidades relacionados com o seu tamanho, sendo maiores e menos intensos para partículas pequenas.

Ainda segundo Reed (REED, 1995), a distribuição do tamanho de partículas de um sistema pode ser analisado, usando várias técnicas diferentes. Técnicas de microscopia fornecem informações sobre tamanho e forma das partículas e a presença de partículas aglomeradas; a série potencial de tamanhos que pode ser analisada é extremamente ampla, e o tempo de análises é principalmente reduzido pelo uso de análises de imagens computadorizadas. Técnicas de difração a laser são muito rápidas e convenientes e têm se tornado muito populares para análises de

tamanhos de cerca de 100 a menos que 1  $\mu\text{m}$ . Técnicas de sedimentação são versáteis e possibilitam análises de aproximadamente 44 a menos que 0,1  $\mu\text{m}$  de tamanho em uma análise. Análises de oscilação da intensidade da luz permitem exames de tamanhos abaixo de 0,01  $\mu\text{m}$ . O princípio físico de cada técnica é a base no qual o tamanho é definido, e dados precisos de tamanho para o mesmo pó podem variar em função da técnica empregada.

O equipamento utilizado (CILAS 1064) para análise de tamanho e distribuição de tamanho de partícula deste trabalho está esquematizado na FIG. 48.

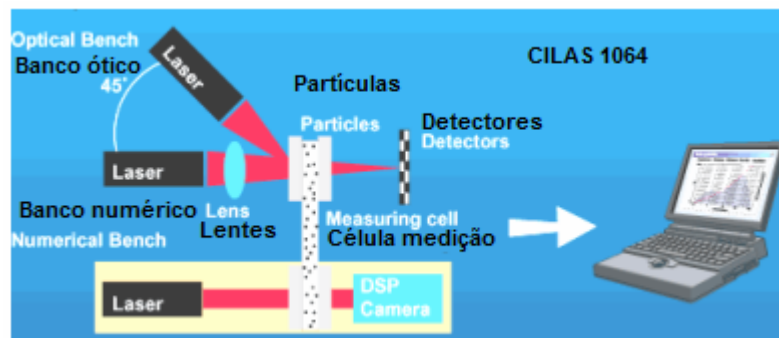


FIG. 48: Representação esquemática da análise de tamanho de partícula.  
(<http://www.cilas.com>)

O funcionamento ocorre por meio de duas fontes de lasers seqüenciais e posicionadas a 0° e 45°. Tais fontes produzem um padrão de difração analisado em um detector de silício com 64 canais. Por meio de um programa, a curva de distribuição é representada por 100 classes ao longo de uma faixa de 0,04 a 500  $\mu\text{m}$ . (<http://www.cilas.com>)

Dados dos tamanhos das partículas são freqüentemente apresentados em forma de tabela ou gráfico de barras, onde se observa o tamanho e a distribuição dos tamanhos. Vários significados diferentes dos tamanhos de partículas e série de dados podem ser calculados para resumir os dados de uma tabela. A distribuição dos tamanhos dos pós, produzidos pela moagem de agregados calcinados e pós atomizados com utilização de “spray-drying”, podem ser freqüentemente aproximados por uma equação matemática, como uma função de distribuição normal. Quando a função de distribuição é conhecida, os dados de tamanho são resumidos em termos do tipo e característica dos parâmetros de distribuição. (REED, 1995).

A FIG. 49 apresenta um histograma e a distribuição acumulativa de tamanho de um vidro.

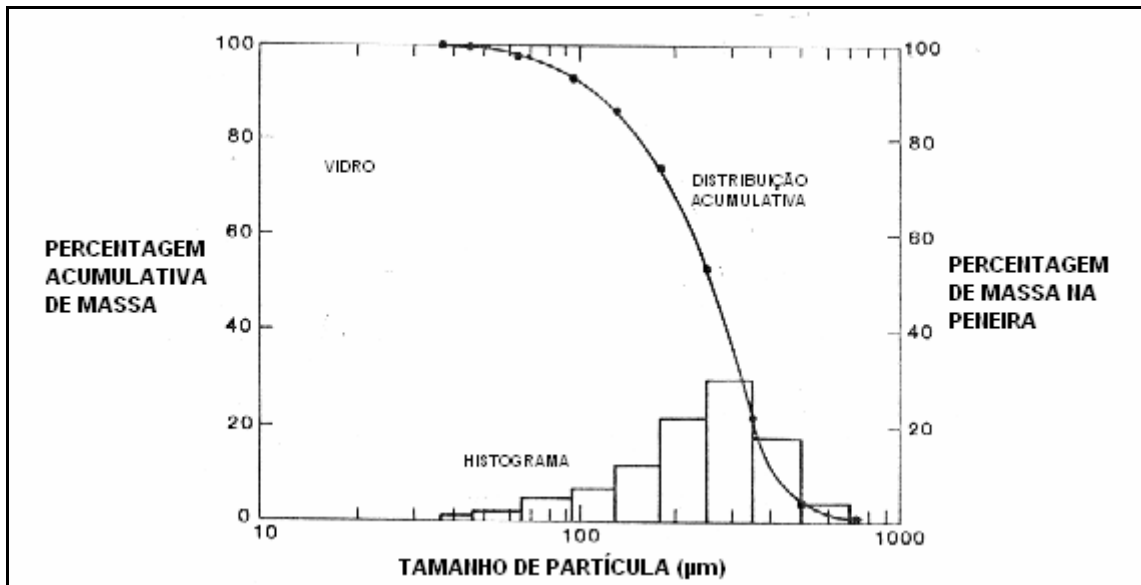


FIG. 49: Histograma e distribuição acumulativa de tamanho de um vidro. (REED, 1995).

Os tamanhos de partículas correspondentes a 90, 50 e 10 % são listados em especificações de um material. Esses valores fornecem uma base apropriada para comparação do tamanho aparente e série de tamanhos. (REED, 1995).

### 3.2.3 ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE

A área específica de superfície é a área de superfície das partículas por unidade de massa ou volume do material. É comumente determinada pela adsorção física de um gás ou pela adsorção química de um pigmento tal como azul de metileno. Para um material poroso, a área de superfície determinada experimentalmente depende do tamanho da molécula adsorvida relativa ao tamanho de poros. Pequenas moléculas do gás podem penetrar em poros menores que 2 nm. (REED, 1995).

Segundo Wang (WANG, 1976), a área de superfície de um pó é importante tanto para a característica do tamanho do pó, como na indicação da atividade de um pó nas reações tais como encontradas na sinterização. Geralmente, as medidas de área superficial são predeterminadas pela adsorção de um gás, seguindo o Método BET (Brunauer, Emmett e Teller), cuja equação é mostrada a seguir. As técnicas de

adsorção determinam o volume de um gás necessário para cobrir o pó com uma monocamada de gás adsorvido, e, a partir do diâmetro molecular, a área de superfície do mesmo é calculada através da EQ. 3.2:

$$\frac{P/P_s}{V_{ad}\left(1 - P/P_s\right)} = \frac{1}{V_m C} + \frac{(C-1)\left(P/P_s\right)}{V_m C} \quad (3.2)$$

onde:

P é a pressão do gás sobre a amostra.

P<sub>s</sub> é a pressão de saturação do gás.

V<sub>ad</sub> é o volume de gás adsorvido na superfície da amostra.

V<sub>m</sub> é o volume de gás adsorvido em uma monocamada.

C é a constante relacionada com a energia de adsorção.

A equação apresentada é utilizada para determinar o volume de gás adsorvido (V<sub>m</sub>) por regressão linear, em um gráfico  $\frac{P/P_s}{V_{ad}\left(1 - P/P_s\right)}$  versus  $\frac{P}{P_s}$ , na região em que

$0,05 < \frac{P}{P_s} < 0,35$ . A área superficial por unidade de massa (S<sub>M</sub>), em g/m<sup>2</sup>, é calculada pelo produto de V<sub>m</sub> por uma constante de recobrimento da monocamada do gás adsorvido, segundo a EQ. 3.3:

$$S_M = \frac{N_A A_m V_m}{V_{mol} M_s} \quad (3.3)$$

onde:

N<sub>A</sub> é o número de Avogadro.

A<sub>m</sub> é a área ocupada por uma molécula de gás.

V<sub>mol</sub> é o volume de 1 mol de gás à pressão e temperatura padrão de V<sub>m</sub>.

M<sub>s</sub> é a massa da amostra.

A medida de superfície incluirá fissuras e poros que estão na superfície. Assim, quando combinados com outros métodos de determinação de tamanho de partícula e assumindo uma dada geometria, pode-se ter informação da quantidade de poros na superfície do pó. Em geral, utiliza-se como gás o Nitrogênio, mas também podem ser utilizados o Criptônio e outros gases. (WANG, 1976).

As medidas de área superficial específica, que corresponde à área da superfície das partículas por unidade de massa ou de volume, foram realizadas nos pós de zircônia e zircônia com adições de vidro CAS e Biovidro, por meio do método BET.

### 3.2.4 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

A morfologia e os tamanhos de partículas foram observados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), no microscópio JEOL JSM – 5800LV (IME). Os pós foram dispersos em etanol (m=0,024 g de pó, v=50 ml de álcool), e depositados sobre suportes de vidro. Após a evaporação do etanol, em estufa a 80 °C, os pós foram recobertos com ouro, antes de serem analisados.

### 3.2.5 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

#### 3.2.5.1 ASPECTOS GERAIS

Segundo Barsoum (BARSOUM, 1997), é bem conhecido que sólidos se expandem quando aquecidos. A extensão da expansão é caracterizada pelo coeficiente linear de expansão  $\alpha$ , definido como uma mudança fracional no comprimento com a mudança de temperatura à pressão constante, ou

$$\alpha = \frac{l}{l_0} \left( \frac{\partial l}{\partial T} \right)_p \quad (3.4)$$

onde  $l_0$  é o comprimento original.

Ainda em Barsoum (BARSOUM, 1997), a origem da expansão térmica pode ser traçada pela não harmonia ou assimetria da distância da curva de energia e reproduzida na FIG. 50. A assimetria da curva expressa o fato de que é mais fácil

estender dois átomos do que colocá-los juntos. A 0 K, a energia total dos átomos é a energia potencial, e os átomos estão situados na parte inferior (ponto a). Quando a temperatura é elevada para  $T_1$ , a energia média do sistema aumenta correspondentemente. Os átomos passam a vibrar entre os pontos  $x_1$  e  $x_2$ , e suas energias flutuam entre o potencial de  $x_1$  e  $x_2$  (isto é, energia cinética zero) e aumenta rapidamente. Em outras palavras, os átomos comportam-se como se fossem atacados pelos outros átomos por saltos. A localização média dos átomos na temperatura  $T_1$  será, então, o meio entre  $x_1$  e  $x_2$ , que é  $x_{T_1}$ . Com o aumento da temperatura, a posição média dos átomos moverá ao longo da linha ab, mostrada na figura, e conseqüentemente, as dimensões também aumentarão.

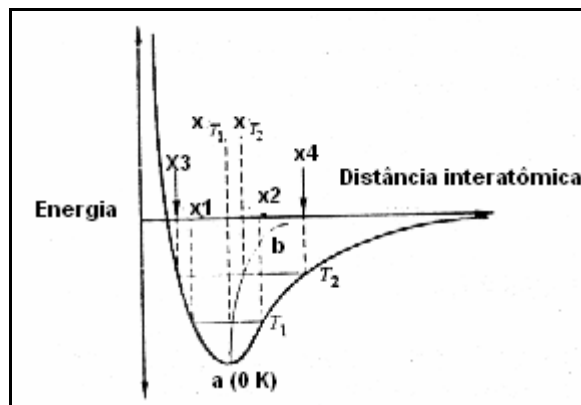


FIG. 50: Efeito do calor na distância interatômica entre os átomos. (BARSOU, 1997).

Observando a FIG. 50, verifica-se que a assimetria é responsável pela expansão térmica. A posição média dos átomos em perfeita assimetria não mudaria com a temperatura. (BARSOU, 1997).

O coeficiente linear de expansão térmica do vidro é uma propriedade aditiva, sendo por isso válida a relação da EQ. 3.5:

$$\alpha \times 10^{-7} = \sum a_i' a_i / 100 \quad (3.5)$$

onde:

$\alpha$  é o coeficiente de dilatação térmica linear do vidro.

$a_i'$  são as percentagens molares dos componentes no vidro.

$a_i$  são os fatores dilatométricos.



Estes fatores foram obtidos a partir de resultados experimentais para composições vítreas específicas. Fatores dilatométricos utilizados neste trabalho estão mostrados na TAB. 7, de acordo com a literatura (FERNANDES, 1999).

TAB. 7: Fatores dilatométricos molares para vidros de silicato.

Componente	$\alpha_{i(20-400 \text{ graus Celsius})}$
P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	140
SiO <sub>2</sub>	5 a 38 <sup>(1)</sup>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	30
MgO	60
CaO	130

<sup>(1)</sup> Para percentagens de SiO<sub>2</sub><67% molar:  $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 38$ . Para 67%< SiO<sub>2</sub><100%:  $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 38 - (\alpha_{\text{SiO}_2} - 67)$ . (Para  $\alpha_{\text{SiO}_2} = 100$   $\alpha_{\text{SiO}_2} \times 10^7 = 5$ , que é o limite inferior na tabela) (FERNANDES, 1999).

### 3.2.5.2 TENSÕES TÉRMICAS

De acordo com Barsoum (BARSOU, 1997), tensões térmicas podem ser induzidas pela expansão térmica diferencial em materiais multifásicos ou anisotropia nos coeficientes de expansão térmica dos materiais monofásicos.

Para ilustrar a idéia de como a expansão térmica diferencial nos materiais multifásicos conduz a tensões térmicas, considera-se o esquema mostrado na FIG. 51 (a), onde um disco sólido é colocado dentro de um anel de diferente material. Este problema é similar ao de uma inclusão em uma matriz. O disco será considerado uma inclusão e o anel externo, a matriz, com coeficientes de expansão térmica  $\alpha_i$  e  $\alpha_m$ , respectivamente. (BARSOU, 1997).

Analisando-se o que acontece com o sistema com a variação da temperatura, pode ser considerado o caso em que  $\alpha_i > \alpha_m$ , e o sistema é aquecido; tanto a inclusão, quanto a matriz irão se expandir (FIG. 51 b). Como  $\alpha_i > \alpha_m$ , a inclusão tentará se expandir a uma taxa mais rápida, mas será radialmente restringida pelo anel externo. Sob calor, inclusão e matriz estarão em compressão radial. (BARSOU, 1997).

Ainda de acordo com Barsoum (BARSOU, 1997), a quantificação deste problema

não é trivial, e é freqüentemente realizada usando elementos finitos e outras técnicas numéricas. No entanto, por simples geometria, o método de Eshelby pode ser resolvido pela série de operações mostradas na FIG. 51.

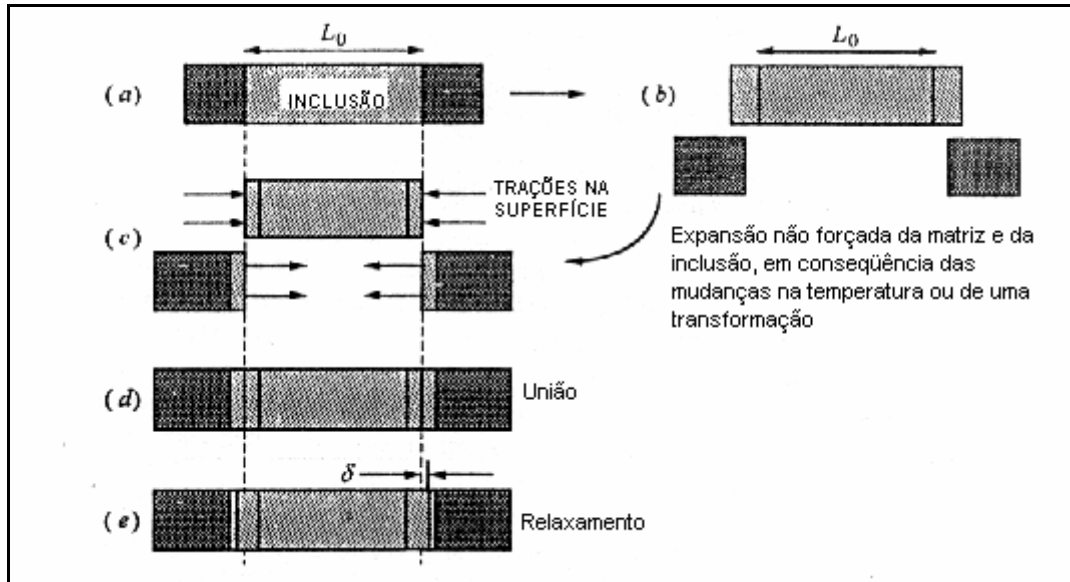


FIG. 51: Método de Eshelby. (BARSOU, 1997).

A FIG. 51 representa em (a) a configuração inicial do Método de Eshelby. Em (b) é mostrado o corte, permitindo expansão da inclusão e da matriz em consequência do aquecimento. O raio do anel externo aumenta com o aquecimento. Em (c) é mostrada a aplicação de forças superficiais necessárias para restaurar os elementos à forma original. Em (d) ocorre a união das peças. Em (e) é permitido que o sistema relaxe. Note o deslocamento da interface original em consequência do relaxamento. (BARSOU, 1997).

Esta técnica envolve cortar a inclusão, e permitir que ambos, inclusão e matriz, se expandam livremente (FIG. 51 b). A deformação térmica na inclusão é dada por (EQ. 3.6):

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \varepsilon_i = \alpha_i \Delta T = -\alpha_i (T_{final} - T_{inicial})$$

$$\varepsilon_i = \alpha_i (T_{final} - T_{inicial}) \quad (3.6)$$

Similarmente, para a matriz

$$\varepsilon_m = \alpha_m \Delta T \quad (3.7)$$

Como definido,  $\Delta T$  é positivo durante o aquecimento e negativo para o resfriamento. No resfriamento,  $T_{\text{final}}$  é a temperatura ambiente;  $T_{\text{inicial}}$ , contudo, é mais difícil determinar, mas é a maior temperatura abaixo daquela em que a tensão residual não é aliviada, que depende do material em questão, podendo ser ou não idêntica à temperatura de processamento. Em temperaturas bastante altas, tensões de relaxamento pela difusão ou fluxo viscoso serão aliviadas. Somente abaixo de uma determinada temperatura que estes mecanismos de relaxação das tensões se tornam inoperantes. (BARSOUM, 1997).

Aplica-se uma tensão para cada elemento voltar a sua forma original (FIG. 51 c). Para a inclusão:

$$\sigma_i = -Y_i \varepsilon_i = Y_i \alpha_i \Delta T \quad (3.8)$$

onde  $Y$  é o módulo de Young. Para a matriz:

$$\sigma_m = -Y_m \varepsilon_m = Y_m \alpha_m \Delta T \quad (3.9)$$

A tensão aplicada necessária para restaurar a inclusão a sua forma original é compressiva (FIG. 51 c), que conta com o sinal negativo na equação (3.8).

Unir as duas partes escuras (FIG. 51 d), e permitir o relaxamento das tensões. Se as tensões não forem iguais, um material será introduzido no outro, e a posição da interface original deslocará por uma deformação  $\delta$  na direção da maior tensão, até que as duas tensões sejam iguais (FIG. 51 e). No equilíbrio, as duas tensões radiais serão iguais e dadas por:

$$\sigma_i = Y_i (\varepsilon + \delta) = \sigma_m = Y_m (\varepsilon_m - \delta) \quad (3.10)$$

A partir de  $\delta$  (EQ. 3.10) e usando-se as EQs. (3.6) e (3.9):

$$\sigma_i = \sigma_m = \frac{\Delta\alpha\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} = \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\Delta T}{\frac{1}{Y_i} + \frac{1}{Y_m}} \quad (3.11)$$

Este é um resultado importante e mostra que:

Se  $\Delta\alpha$  for zero, não desenvolve-se tensão, o que faz com que a matriz e a inclusão se expandam a mesma taxa.

Para  $\alpha_i > \alpha_m$ , sob aquecimento ( $\Delta T$  positivo), as tensões geradas na inclusão e na matriz são compressivas ou negativas.

Se a inclusão for totalmente impedida de se movimentar ( $\alpha_m = 0$  e  $Y_m$  é infinito), então a EQ. 3.11 será simplificada para a EQ. 3.12:

$$\sigma_i = -Y_i\alpha_i\Delta T \quad (3.12)$$

Esta equação prediz que sob aquecimento, as tensões geradas serão compressivas, e vice-versa sob resfriamento. (BARSOUM, 1997).

No sistema mostrado na FIG. 51 foram consideradas somente tensões radiais, pois a situação em três dimensões é muito mais complicada. (BARSOUM, 1997).

Para mostrar qualitativamente a natureza dessas várias tensões (radial, axial, tangencial), um artifício comum é admitir o mais baixo coeficiente de expansão térmica para os dois componentes ser zero e aplicar a técnica. Para ilustrar, considera-se a natureza das tensões térmicas residuais, que seriam geradas se uma fibra com coeficiente de expansão  $\alpha_f$  fosse colocada em uma matriz (mesmo problema ilustrado na FIG. 51, exceto que agora será feita análise para o estado tridimensional das tensões), densificada, e resfriada ( $\alpha_m > \alpha_f$ ). (BARSOUM, 1997).

Considerando-se que  $\alpha_m > \alpha_f$  e utilizando-se o artifício mencionado anteriormente, isto é,  $\alpha_f = 0$  (sua dimensão não varia com a mudança de temperatura), segue que sob resfriamento, a matriz retrairá axialmente e radialmente (o orifício ficará menor). Conseqüentemente, a tensão solicitada para ajustar a matriz à fibra terá que ser trativa. Quando a matriz estiver unida à fibra, e seguido pelo relaxamento, a fibra passará para o estado de tensão residual axial compressiva. Radialmente a matriz apertará a fibra, resultando em tensões radiais compressivas na fibra e na matriz. Por outro lado, o sistema desenvolverá tensões

tangenciais trativas, como mostra a FIG. 52.

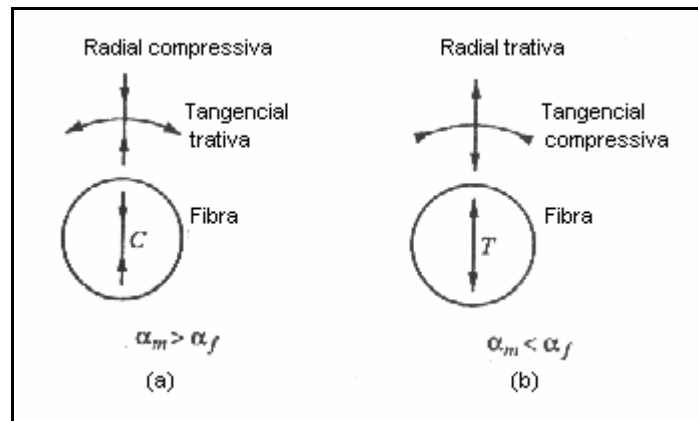


FIG. 52: Tensões radial e tangencial desenvolvidas sob resfriamento de uma fibra em uma matriz para (a)  $\alpha_m < \alpha_f$  e (b)  $\alpha_m > \alpha_f$ . (BARSOUM, 1997).

Assim, foi mostrado o problema de uma inclusão esférica em uma matriz infinita. Pode ser mostrado que as tensões radial ( $\sigma_{rad}$ ) e tangencial ( $\sigma_{tan}$ ) geradas por uma inclusão esférica de raio R a uma distância r da interface são dadas por:

$$\sigma_{rad} = -2\sigma_{tan} = \frac{(\alpha_m - \alpha_i)\Delta T}{(1 - 2\nu_i)/Y_i + (1 + \nu_m)/(2Y_m)} \left(\frac{R}{r + R}\right)^3 \quad (3.13)$$

Onde  $\nu_i$  e  $\nu_m$  são, respectivamente, a razão de Poisson para a inclusão e para a matriz. A tensão é máxima na interface, isto é,  $r = 0$ , e diminui rapidamente com a distância. Pode ser observado que a forma final desta expressão é similar a EQ. 3.11. Observa-se, assim, que a técnica de Eshelby não é restrita para o cálculo de tensões térmicas; também pode ser usada para calcular transformações de tensões. (BARSOUM, 1997).

Shi e colaboradores (SHI et al, 2000), estudaram as tensões residuais e seus efeitos na tenacidade em compósitos de Y-TZP e vidros. Segundo este trabalho e considerando as diferenças nas propriedades térmicas entre a matriz cerâmica e o contorno de grão, acredita-se que essas diferenças terão um efeito nas propriedades de propagação das trincas e na tenacidade à fratura dos compósitos cerâmicos.

Ainda segundo Shi e colaboradores (SHI et al, 2000), a tensão térmica residual, formada durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização, pode ser

calculada. Considera-se que há distribuição homogênea da segunda fase na matriz cerâmica de zircônia, e é diretamente relacionada à diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases matriz de zircônia e fase vítrea intergranular. As tensões térmicas residuais no contorno e na matriz podem ser calculadas por:

$$\sigma_b = E_b (< \alpha > - \alpha_b) \Delta T \quad (3.14)$$

$$\sigma_m = E_m (< \alpha > - \alpha_m) \Delta T$$

onde:

$\sigma_b$  é a tensão residual no contorno.

$\sigma_m$  é a tensão residual na matriz.

$E_b$  é o módulo de elasticidade do contorno.

$E_m$  é o módulo de elasticidade da matriz.

$\alpha_b$  é o coeficiente de expansão térmica da fase intergranular.

$\alpha_m$  é o coeficiente de expansão térmica da matriz.

$< \alpha >$  é o coeficiente de expansão térmica médio de cada composição, dado por:

$$< \alpha > = \frac{E_b \alpha_b C_b + E_m \alpha_m C_m}{E_b C_b + E_m C_m} \quad (3.15)$$

onde:

$E_b$  é o módulo de elasticidade do vidro.

$\alpha_b$  é o coeficiente de expansão térmica do vidro.

$C_b$  é a fração do vidro.

$E_m$  é o módulo de elasticidade da matriz (zircônia).

$\alpha_m$  é o coeficiente de expansão térmica da matriz (zircônia).

$C_m$  é a fração de zircônia.

A partir dos cálculos, quando  $\alpha_m > \alpha_b$  (isto é:  $< \alpha > > \alpha_b$ ) e  $\sigma_b < 0$ , o contorno de grão estará na média em compressão e a matriz estará em tensão. Se  $\alpha_m < \alpha_b$  (isto é:  $< \alpha > < \alpha_b$ ) e  $\sigma_b > 0$ , o contorno de grão estará na média em tensão e a matriz em compressão.

O trabalho de Shi e colaboradores (SHI et al, 2000) mostra que o modo de fratura da Y-TZP e do compósito Y-TZP/vidro é basicamente intergranular. No modo intergranular,  $K_{IC}$  dos compósitos primeiro aumenta com de contornos de fase e então diminui. Assim, a quantidade de fase intergranular, na qual a tenacidade à fratura máxima pode ser alcançada ( $C_{b,m}$ ), quando  $\alpha_b < \alpha_m$ , é dada por:

$$C_{b,m} = \frac{\alpha_m - \alpha_b}{3 \left( \alpha_m - \frac{E_b}{E_m} \alpha_b \right)} \quad (3.16)$$

onde:

$\alpha_m$  é o coeficiente de expansão térmica da matriz (zircônia).

$\alpha_b$  é o coeficiente do vidro (CAS e Biovidro).

$E_b$  é o módulo de elasticidade do vidro (CAS e Biovidro).

$E_m$  é o módulo de elasticidade da matriz (zircônia).

Os valores dos módulos de elasticidade,  $E$ , do biovidro e da zircônia foram obtidos da literatura (HABIBE, 2007). Para o vidro CAS, o módulo de elasticidade foi obtido por aproximação, baseada no trabalho de Hwa e colaboradores (HWA et al, 2000), que também pesquisou vidro CAS para composições diferentes da usada neste trabalho.

### 3.3 PROCESSAMENTO

#### 3.3.1 PREPARAÇÃO DAS COMPOSIÇÕES

Foram preparadas as seguintes composições:

- Zircônia sem adição de vidro.
- Zircônia com adição de 1 %, 3 % e 5 %, em peso, de vidro CAS.
- Zircônia com adição de 1 %, 3 % e 5 %, em peso, de biovidro.

### 3.3.2 MOAGEM

As moagens foram realizadas em moinho excêntrico, modelo CB2-T da BP Engenharia, com jarros de porcelana (300 ml) e bolas de zircônia (diâmetro igual a 20 mm). O tempo de moagem foi de 4 h.

### 3.3.3 SECAGEM DOS PÓS

Após cada moagem, as composições foram colocadas na estufa, marca Elka (temperatura máxima 300 °C), a 70 °C por 4 h, para as devidas secagens.

### 3.3.4 DESAGLOMERAÇÃO

Após a secagem, os pós foram desaglomerados em gral e pistilo de porcelana. Para o peneiramento das composições foi utilizada peneira da marca Helvan, abertura de 0,149 mm, em peneirador, da marca GF (George Fischer). O restante do pó foi novamente desaglomerado e peneirado.

### 3.3.5 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS-DE-PROVA

A técnica utilizada para a conformação dos corpos-de-prova foi a prensagem uniaxial, por ser de baixo custo, rápida e de fácil realização.

Para cada corpo a verde, cerca de 65 g de misturas de pós foi adicionada em uma matriz de seção retangular, com 114 mm x 25 mm, o pistão e as paredes foram devidamente lubrificadas, utilizando estearina, para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. A matriz foi então submetida à aplicação de pressão uniaxial de 50 MPa, por 30 s, utilizando-se uma prensa Schulz modelo PHS 15 t, mostrada na FIG. 53. Os corpos a verde apresentaram espessura média em torno de 8 mm.





FIG. 53: Prensa uniaxial modelo Schulz modelo PHS 15t, utilizada na etapa de compactação. (EEL-USP-DEMAR)

A pressão a ser aplicada deve ser calibrada; pressões baixas resultarão em baixas densidades a verde e pressões altas poderão introduzir defeitos. De acordo com Reed (REED, 1995), as pressões de compactação uniaxial estão usualmente situadas na faixa de 20 a 100 MPa. No caso do presente trabalho, a pressão de compactação empregada foi de 50 MPa.

### 3.3.6 SINTERIZAÇÃO

Os corpos a verde foram sinterizados em temperatura de 1300 °C, com patamar de 120 min (SUN et al, 2003 e MAEDA, 2006), mantido para todas as condições utilizadas nesse trabalho. A taxa de resfriamento foi de 8 °C/min até a temperatura ambiente, a fim de minimizar os possíveis efeitos da diferença de coeficiente de expansão térmica entre os materiais.

A FIG. 54 ilustra o forno de sinterização modelo FE1600 – INTI, utilizado.



FIG. 54: Forno de sinterização modelo FE1600-INTI. (EEL-USP-DEMAR)

### 3.3.7 RETIFICAÇÃO E PREPARAÇÃO DOS CORPOS DE PROVAS PARA ENSAIOS DE FLEXÃO.

Após a sinterização, as barras apresentaram pequenas distorções nas medidas, como perda de planicidade. Assim, as amostras foram submetidas à retificação, utilizando retífica automática FERDIMAT modelo TA-104A, ilustrada na FIG. 55.



FIG. 55: Retífica automática FERDIMAT modelo TA-104A, utilizada para preparação superficial de amostras sinterizadas. (EEL-USP-DEMAR).

Após as retificações, as amostras foram cortadas com disco diamantado e apresentaram as medidas, em mm, em torno de 2,0 x 1,5 x 25.

### 3.4 MÉTODOS DE CARACTERIZAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DE MEDIDAS DAS PROPRIEDADES DO MATERIAL SINTERIZADO

A caracterização do material sinterizado foi realizada por meio :

- da determinação de densidade obtida pelo método geométrico;
- da identificação das fases cristalinas presentes pelo método de difração de raios-X;
- da observação da microestrutura por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e dos elementos químicos presentes, por espectroscopia de energia dispersiva (EDS);
- do comportamento em relação às propriedades mecânicas – dureza Vickers, tenacidade à fratura, resistência à flexão em quatro pontos, mecanismos de fratura presentes nas amostras.

### 3.4.1 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS

#### 3.4.1.1 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS

##### 3.4.1.1.1 DENSIDADE APÓS SINTERIZAÇÃO

Os corpos sinterizados foram pesados em balança de precisão, visando verificar a perda de massa durante a sinterização, comparando-se as massas com as massas do corpo a verde.

A densidade das amostras sinterizadas foi obtida através do método geométrico, sendo realizada uma média das medidas das dimensões obtidas, a fim de serem minimizados os erros. A densidade da amostra é, então, dada por:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.17)$$

onde:

$\rho$  é a densidade da amostra sinterizada, em g/cm<sup>3</sup>.

$m$  é a massa da amostra seca, em g.

$V$  é o volume da amostra, em cm<sup>3</sup>.

Foram realizadas medidas em três corpos-de-prova para cada composição.

O valor da densidade teórica para as diferentes composições desenvolvidas neste trabalho, foi calculado pela regra das misturas, utilizando-se a EQ. 3.18:

$$\rho_T = \frac{1}{\sum \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (3.18)$$

onde:

$\rho_T$  é a densidade teórica da composição (g/cm<sup>3</sup>)

$w_i$  é a porcentagem em peso.

$\rho_i$  a densidade de cada óxido.

A densidade relativa ( $\rho_{rel}$ ), em porcentagem, foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ( $\rho_{Sint}$ ) e a massa específica teórica ( $\rho_T$ ) de cada composição estudada, através da EQ. 3.19:

$$\rho_{rel} = \frac{\rho_{sint}}{\rho_t} \times 100 \quad (3.19)$$

A porosidade aparente percentual (Pa) foi determinada indiretamente através da medida de densidade ( $\rho$ ), utilizando-se o método geométrico, utilizando-se a EQ. 3.20:

$$Pa = \frac{(\rho_t - \rho)}{\rho} \times 100 \quad (3.20)$$

onde:

$\rho_t$  é a densidade teórica

$\rho$  é a densidade da amostra sinterizada. As densidades são dadas em  $g/cm^3$ .

### 3.4.2 AVALIAÇÃO DAS CARACTERÍSTICAS MICROESTRUTURAIS

#### 3.4.2.1 FASES CRISTALINAS PRESENTES

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios-X, utilizando Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20° e 80°. Os picos foram identificados através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS.

A fração de fase monoclinica,  $X_m$ , foi calculada utilizando o Método proposto por Garvie e Nicholson (GARVIE e NICHOLSON, 1972), mostrado na EQ. 3.21:

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (3.21)$$

onde:

$I_t$  e  $I_m$  representam a intensidade integrada (área sob os picos) dos picos tetragonal

(101) e monoclinicos ( $\bar{1}11$ ) e (111).

$(\bar{1}11)_M$  apresenta  $2\Theta=28^\circ$ .

$(111)_M$  apresenta  $2\Theta=31,2^\circ$ .

$(101)_T$ , apresenta  $2\Theta=30^\circ$ .

A fração volumétrica da fase monoclinica ( $F_m$ ) foi calculada com base na equação proposta por Toraya e colaboradores (TORAYA et al, 1984), mostrada na EQ. 3.22:

$$F_m = \frac{1,311X_m}{1 + 0,311X_m} \quad (3.22)$$

#### 3.4.2.2 MICROESTRUTURA

As microestruturas das amostras sinterizadas foram observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV), da marca JEOL-JSM 5800LV e a análise química por EDS.

Em um microscópio eletrônico de varredura a superfície da amostra a ser examinada é rastreada com um feixe de elétrons, e o feixe de elétrons refletido ou retroespalhado é coletado e então mostrado à mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos. A imagem na tela, que pode ser fotografada, representa as características da superfície da amostra. A superfície pode ou não estar polida e ter sido submetida a ataque (químico e térmico), mas ela deve ser condutora de eletricidade. Deve ser aplicado um revestimento metálico muito fino sobre a superfície de materiais não condutores.

A morfologia das amostras é observada a partir de sinais emitidos pelos elétrons secundários, que têm energia inferior a 50 eV, e são resultantes da ejeção de elétrons ligados fracamente. Estes elétrons são bastante sensíveis ao relevo e aos campos magnéticos ou elétrons presentes na amostra (na superfície ou acima). Não são muito afetados pelo número atômico do elemento que constitui a amostra.

O preparo das amostras para observação em MEV foi iniciado com os cortes das amostras com disco diamantado e embutimento em baquelite. Na FIG. 56 são

ilustradas as amostras embutidas em baquelite.

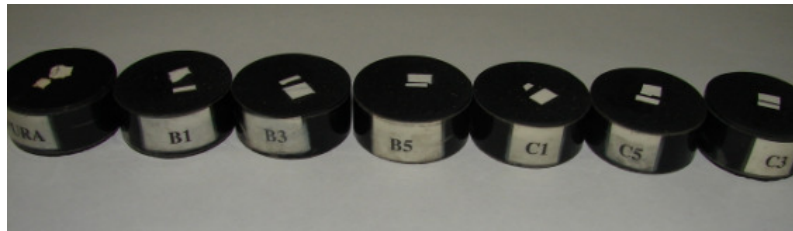


FIG. 56: Amostras embutidas em baquelite (esquerda para direita) –  $ZrO_2$  sem adição de vidro (Pura),  $ZrO_2$  com 1, 3 e 5 % (peso) de Biovidro, respectivamente e  $ZrO_2$  com 1, 5 e 3 % de vidro CAS, respectivamente.

Após o embutimento das amostras em baquelite, foram realizados os desbastes automáticos em lixas d'água de 220 a 1200 mesh, para obtenção de uma superfície plana.

Posteriormente aos desbastes, as amostras foram polidas com pastas de diamante na seqüência de 15, 9, 6, 3 e 1  $\mu m$ .

Para o acompanhamento do processo de lixamento e polimento, quanto à visualização de riscos, poros e arrancamentos, as amostras foram observadas em microscópio ótico, modelo PME3-AOM, 5X, Olympus, Japan, com o auxílio de um analisador de imagens (EDN2 – Microscopy Image processing System).

A FIG. 57 ilustra a diferença do grau de acabamento de uma amostra. A FIG. 57 (a) exibe a amostra somente retificada e a FIG. 57 (b) apresenta a amostra ao final do polimento.

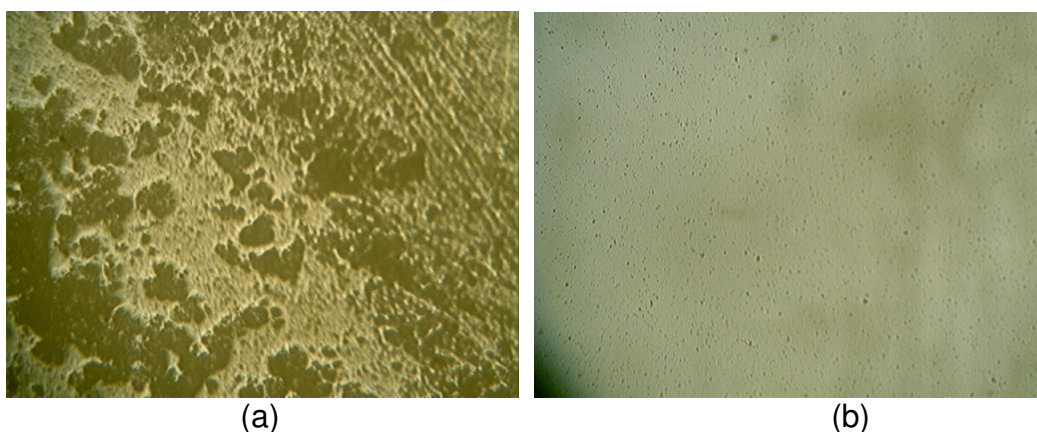


FIG. 57: Imagens mostrando o grau de acabamento das amostras, com aumento de 100X. Em (a) superfície retificada e (b) superfície polida.

Finalizando o processo, as amostras foram retiradas do baquelite e termicamente atacadas, à 1500 °C por 15 min, de forma a conseguir uma boa revelação dos contornos de grão. A seguir foram recobertas com ouro (sputtering) em metalizadora Balzers 07-120B (IME), que possibilitou a condução dos elétrons, permitindo melhor contraste na observação da imagem. Para a observação do tamanho de grão, foram obtidas imagens com elétrons secundários.

Segundo German (GERMAN, 1996), o tamanho de poro ou o tamanho de grão são estimados a partir da microestrutura da amostra polida usando aleatoriamente técnicas de intercepto, círculo equivalente ou círculos abrangentes. O intercepto aleatório é o mais comum. Para esferas de igual tamanho, o tamanho de grão  $G$  é dado em termos de número de interseções por unidade de comprimento da linha teste  $N_L$  e o número de traços por unidade de área de seção transversal  $N_A$ :

$$G = \frac{4N_L}{\pi N_A} \quad (3.23)$$

Para caracterização microestrutural, as amostras polidas foram atacadas termicamente. O tamanho de grão das amostras deste trabalho foi determinado pelo método das interseções lineares (metalografia quantitativa), segundo a norma ASTM E-112/96, utilizando a EQ. 3.24:

$$TG = \frac{L}{i} \times \frac{1}{M} \quad (3.24)$$

onde:

TG é o tamanho de grão.

L é o comprimento das linhas.

i é o número de interceptos ao longo de L.

M é a magnitude do aumento utilizado.

Para observação das superfícies de fraturas, após o ensaio de flexão em quatro pontos, as amostras fraturadas foram recobertas com ouro para permitir a condução dos elétrons. As micrografias obtidas foram a partir de elétrons secundários.

### 3.4.3 AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS

#### 3.4.3.1 DUREZA VICKERS

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras seguiu a norma ASTM C 1327-03, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

Foi utilizado microdurômetro (EEL-USP-DEMAR) Micromet 2004, modelo 1600-4988 - Buehler, ilustrado na FIG. 58.



FIG. 58: Microdurômetro Micromet 2004 modelo 1600-4988 - Buehler (EEL-USP-DEMAR).

As amostras embutidas e polidas sofreram 20 impressões Vickers em suas superfícies, sendo 5 delas em suas seções transversais. A carga aplicada neste ensaio foi de 2000 gf, durante 30 s.

As distâncias entre os centros entre uma impressão e outra era de pelo menos cinco vezes a medida da semi-diagonal de indentação mais o tamanho da trinca (5c) ou quatro vezes a diagonal de indentação, conforme mostra a FIG. 59.



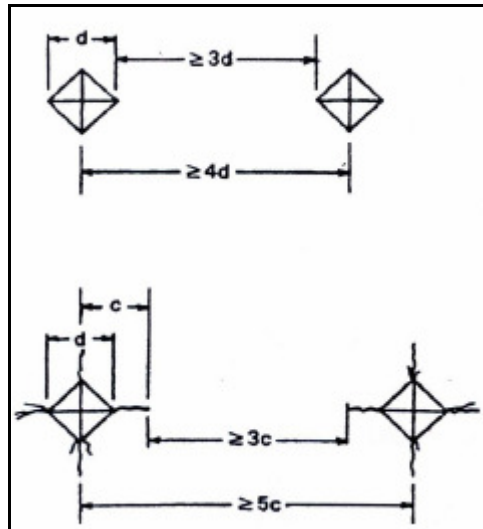


FIG. 59: Distância entre indentações Vickers. (ASTM C 1327-03).

Apenas foram medidas as diagonais de impressão aceitáveis, de acordo com a norma ASTM C 1327-03. Para a medição das diagonais foi utilizado o microscópio óptico e analisador de imagens, acoplado ao microdurômetro, com aumento de 100x.

A FIG. 60 a e b indica as indentações aceitáveis e as não aceitáveis, conforme a norma ASTM C 1327-03.

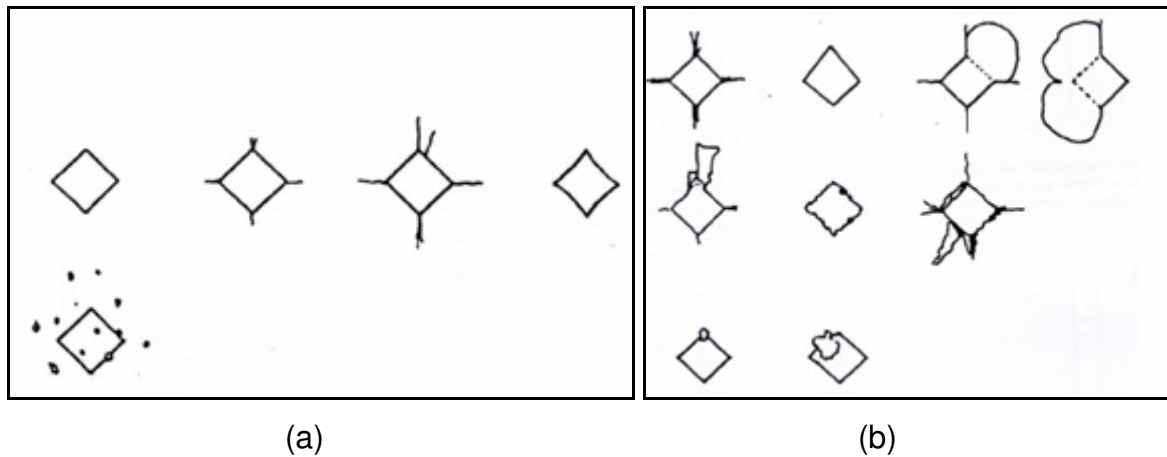


FIG. 60: Indentações (a) aceitáveis e (b) inaceitáveis. (ASTM C 1327-03).

Com as medições das diagonais de impressão, foram calculadas as durezas Vickers (GPa) e Vickers (HV 10) a partir das EQ.s 3.25 e 3.26, e com base na norma ASTM C 1327-03.

$$HV = 0,0018544 (P/d^2) \quad (3.25)$$

onde:

HV = Dureza Vickers (GPa)

P = carga aplicada (N)

d = média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

$$HV = 0,1891488(P/d^2) \quad (3.26)$$

onde:

HV = Dureza Vickers (HV<sub>10</sub>)

P = carga aplicada (N)

d = média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

### 3.4.3.2 TENACIDADE À FRATURA

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

Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais. Conforme descrito anteriormente, as amostras embutidas e polidas foram submetidas a, pelo menos, 20 indentações. Dessa forma, para os cálculos, em cada amostra, foram utilizados 40 pares de trincas perfeitas, isto é, trincas que não apresentaram interações com imperfeições de polimento e desvio da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. Imediatamente após o ensaio de dureza, foram feitas as medidas dos comprimentos das trincas, de forma a evitar o crescimento lento da trinca, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Nos materiais cerâmicos submetidos a ensaios de dureza Vickers, há dois sistemas de trincas (Palmqvist ou Mediana), mostrados na FIG. 60, que diferem de acordo com o campo de tensão gerado a partir da aplicação de indentação.

De acordo com Niihara (NIIHARA, 1982), a trinca Palmqvist pode ser observada quando c/a for menor que 2,5 e a trinca “half-penny”, quando a razão c/a for maior que 2,5.

O sistema de trincas observado nesse trabalho foi a do tipo Palmqvist, que

apresenta razão  $c/a \leq 2,5$ .

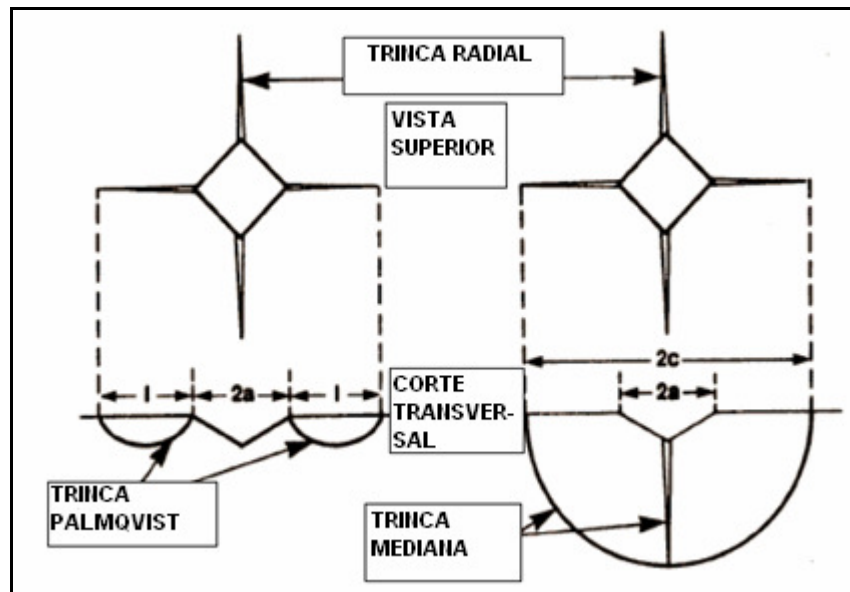


FIG. 61: Representação esquemática da impressão Vickers e formação das trincas. (HABIBE, 2007).

Para o cálculo de tenacidade à fratura utilizou-se a equação (EQ. 3.27) proposta por Niihara (NIIHARA, 1982), para trinca do tipo Palmqvist, mostrada a seguir:

$$K_{IC} = 0,032H \sqrt{a} \left( \frac{E}{H} \right)^{0,4} \left( \frac{c}{a} - 1 \right)^{-1/2} \quad \text{para: } \left( \frac{c}{a} \right) \leq 2,5 \quad (3.27)$$

onde:

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura do material ( $\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$ );

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

$H$  = dureza do material (GPa) – equação anterior;

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

$l$  = comprimento da trinca (m);

$C = l + a$  (m).

### 3.4.3.3 MÓDULO DE RUPTURA POR FLEXÃO

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de resistência à flexão

das amostras obedeceu à norma ASTM C 1161-02, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da resistência à flexão de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente.

Para análise da resistência à fratura por flexão foram utilizados corpos-de-prova polidos, com seção transversal de 2 mm x 1,5 mm e comprimento de 25 mm. A resistência a flexão ( $\sigma_f$ ) foi determinada a partir da carga de colapso dos corpos-de-prova, determinada pelo ensaio de flexão em quatro pontos, com velocidade de carregamento de 0,2 mm/min, célula de carga de 100 Kg e com espaçamentos 10 e 20 mm entre os roletes superior e inferior, respectivamente. Para tal ensaio foi utilizada uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC modelo DL-10000 (IME). A resistência à flexão dos corpos-de-prova foi calculada utilizando-se a EQ. 3.28:

$$\sigma_f = \frac{3}{2} P_f \frac{(I_1 - I_2)}{bh^2} \quad (3.28)$$

onde:

$\sigma_f$  = Resistência à flexão (MPa);

$P_f$  = Carga de ruptura (N);

$b$  = largura da amostra (mm);

$h$  = espessura da amostra (mm);

$I_1$  = espaçamento maior entre os roletes (mm);

$I_2$  = espaçamento menor entre os roletes (mm).

A FIG. 62 é uma representação esquemática do ensaio de flexão em quatro pontos, onde a distância entre os roletes inferiores foi de 30 mm, e a distância entre os roletes superiores foi de 15 mm.

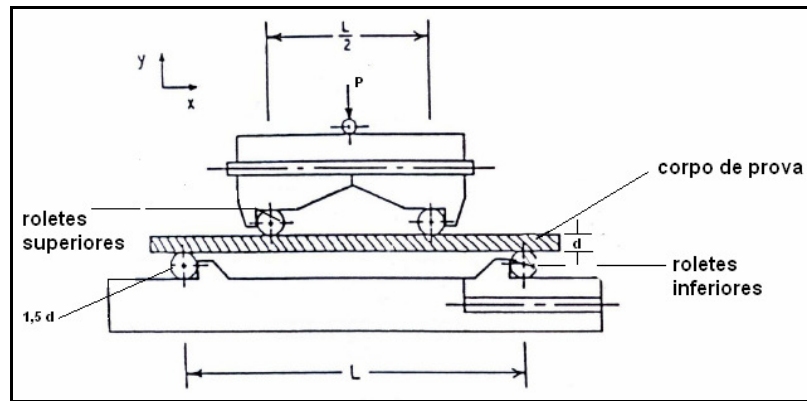


FIG. 62: Esquema do ensaio de flexão em 4 pontos (ASTM C 1161-02).

A FIG. 63, a e b, mostra os corpos-de-prova e o ensaio de flexão em quatro pontos, realizados no laboratório de ensaios mecânicos do IME.

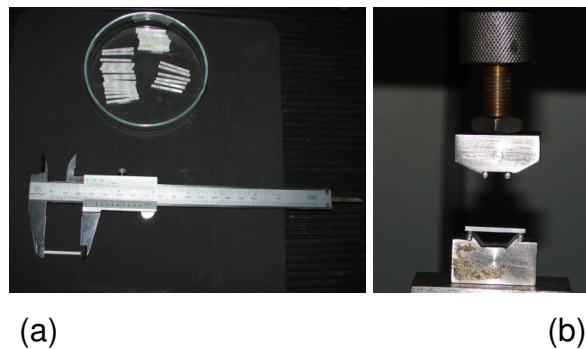


FIG. 63: Ensaio de flexão em quatro pontos, (a) Corpos-de-prova para ensaio e (b) Máquina universal de ensaios com adaptador para ensaio de flexão em quatro pontos. (IME).

Após os ensaios de flexão, as amostras fraturadas foram retidas para posterior observação de suas superfícies por microscopia eletrônica de varredura.

#### 3.4.3.4 RELAÇÃO ENTRE GEOMETRIA DA TRINCA E TENACIDADE À FRATURA

De acordo com Kim e colaboradores (KIM et al, 2000), a resistência ( $\sigma_f$ ) dos compósitos, apresentada na EQ. 3.29, é diretamente proporcional à tenacidade ( $K_{IC}$ ), como predito pelos mecanismos da fratura linear elástica :

$$\sigma_f = \frac{K_{IC}}{Y\sqrt{C}} \quad (3.29)$$

onde:

Y é  $\frac{2}{\sqrt{\pi}}$ , para trinca elíptica.

C é o tamanho de falha para início da fratura ( $\mu\text{m}$ ).

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS PÓS

#### 4.1.1 ÁREA ESPECÍFICA DE SUPERFÍCIE

A Tabela 8 (TAB. 8) apresenta os valores da área específica de superfície dos pós de zircônia com vidro (CAS e Biovidro), após desaglomeração, obtidos pelo método BET. Esta propriedade para a amostra de zircônia sem vidro foi medida no pó como recebido, sem desaglomeração.

TAB. 8: Área específica de superfície

<b>Amostra</b>	<b>Área Específica de Superfície (m<sup>2</sup>/g)</b>
Zircônia sem adição de vidro	4,65
Zircônia + 1 % (peso) biovidro	4,89
Zircônia + 3 % (peso) biovidro	6,04
Zircônia + 5 % (peso) biovidro	6,11
Zircônia + 1 % (peso) vidro CAS	4,34
Zircônia + 3 % (peso) vidro CAS	4,44
Zircônia + 5 % (peso) vidro CAS	3,22

Os resultados mostraram que as composições de zircônia com vidro CAS apresentaram áreas específicas de superfície menores do que aquelas obtidas para as composições com biovidro. Isto sugere que a adição do vidro CAS favoreceu maior aglomeração dos pós, quando comparado com o biovidro.

A maior área específica de superfície encontrada foi para a de zircônia com 5% (peso) de biovidro, que correspondeu à um maior potencial de densificação na sinterização. Por outro lado, a zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS apresentou a menor área específica de superfície, que corresponde à menor possibilidade de densificação após sinterização. Tais resultados evidenciam a importância da área de superfície sobre a reatividade do pó na sinterização. O comportamento de densificação da zircônia, na sinterização, em função do teor de vidro, é mostrado na FIG. 78.

De acordo com a TOSOH (fabricante da zircônia), a área específica de superfície medida é de  $7 \pm 2 \text{ m}^2/\text{g}$ . No entanto, o resultado medido pelo método BET para a zircônia como recebida (TAB. 8) foi de  $4,65 \text{ m}^2/\text{g}$ . Considerando que a zircônia como recebida possui ligante, que não foi evaporado, este valor calculado provavelmente está medindo aglomerados e não partículas individuais, o que justifica a menor área específica de superfície obtida.

#### 4.1.2 TAMANHO DE PARTÍCULA

Os pós de Zircônia sem vidro e de Zircônia com adições de vidros CAS e Biovidro, após desaglomeração e secagem, foram submetidos à análise de tamanho de partícula por meio de um granulômetro a laser. As curvas resultantes quanto a distribuição de tamanho de partículas são apresentadas pelas FIG. 64 a 70.

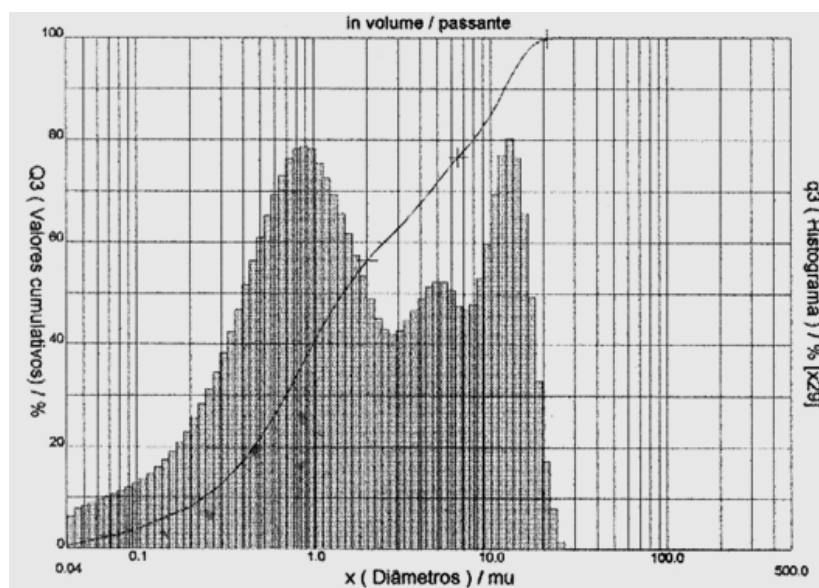


FIG. 64: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia sem adição de vidro.



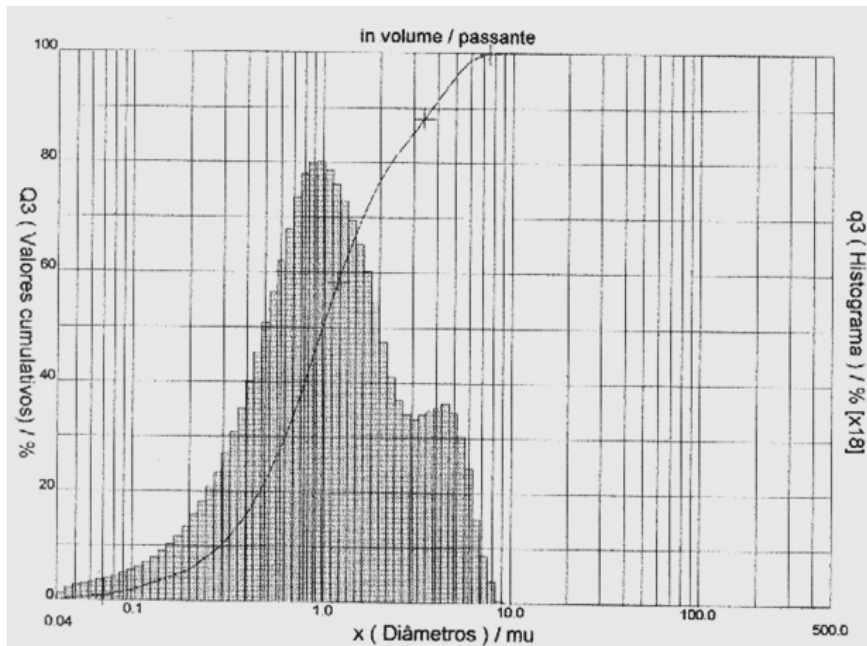


FIG. 65: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 1 %, em peso, de Biovidro.

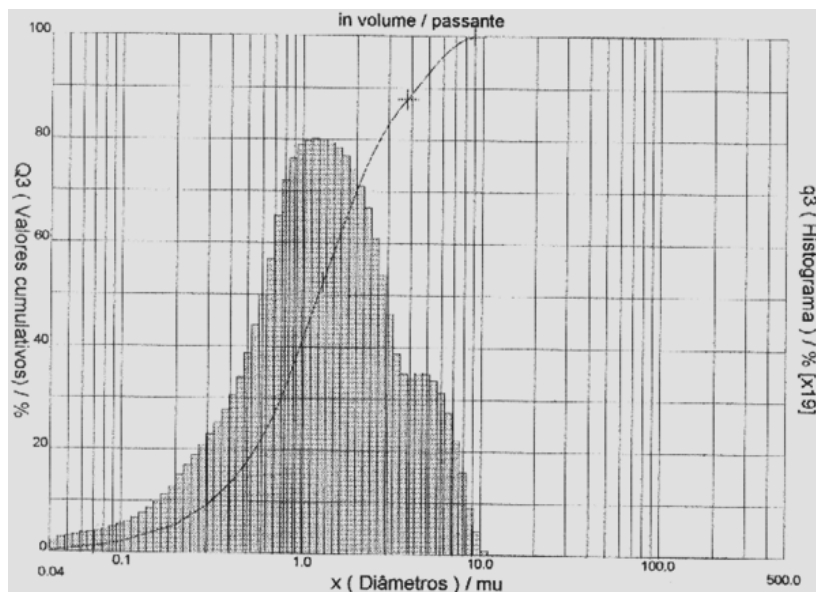


FIG. 66: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 3 %, em peso, de Biovidro.

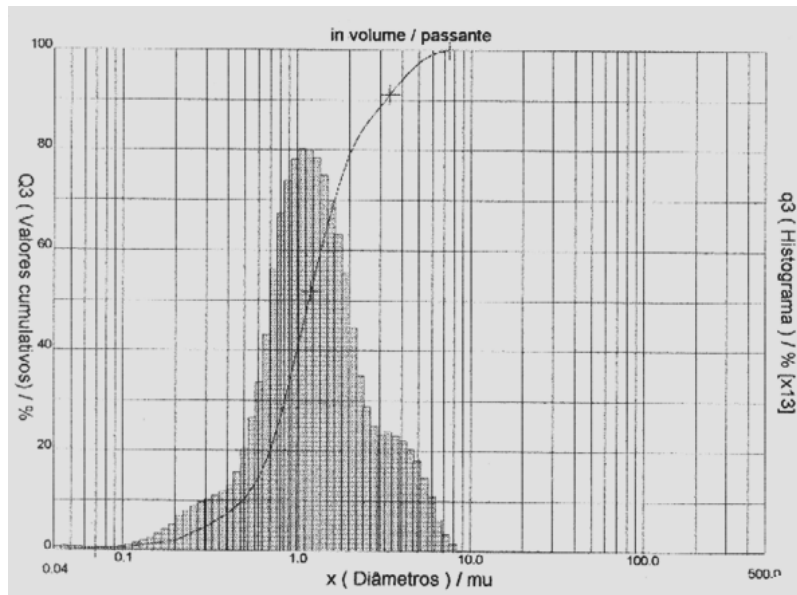


FIG. 67: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 5 %, em peso, de Biovidro.

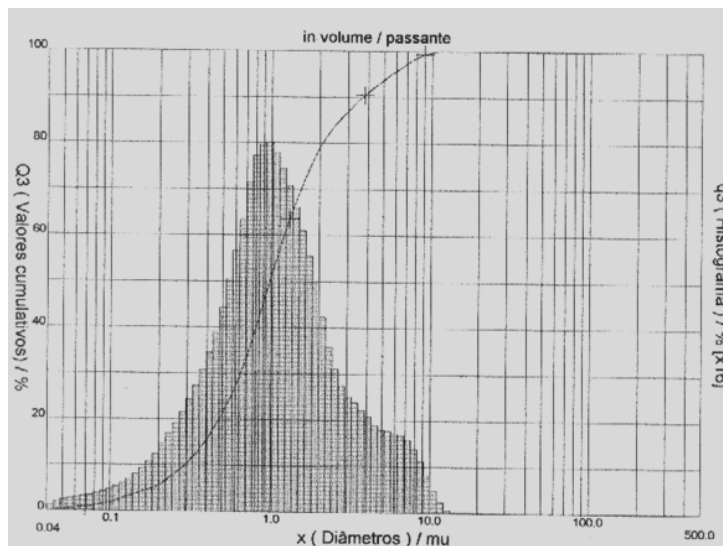


FIG. 68: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 1 %, em peso, de vidro CAS.

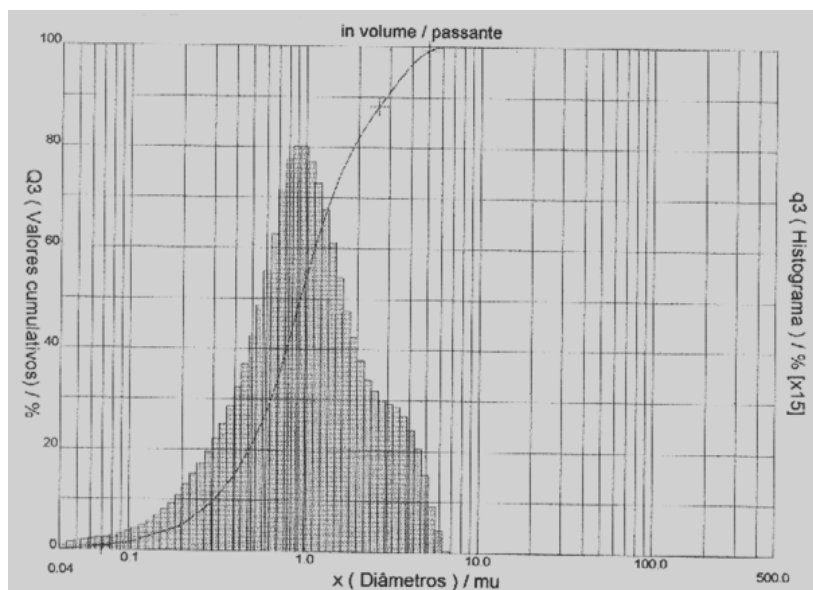


FIG. 69: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 3 %, em peso, de vidro CAS.

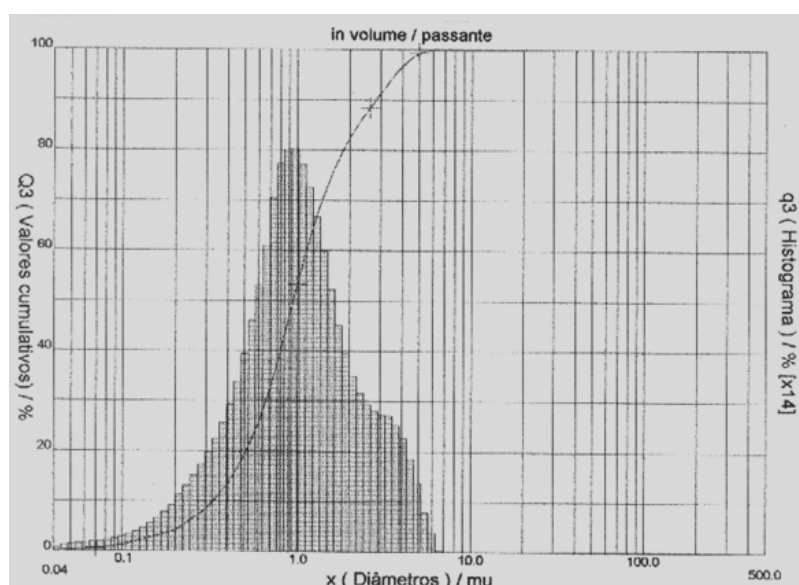


FIG. 70: Distribuição de tamanho de partículas para amostra de Zircônia com 5 %, em peso, de vidro CAS.

A distribuição de tamanho de partículas das amostras sem vidro (FIG. 64) mostrou uma tendência de distribuição bimodal. Tal tendência não foi verificada tão claramente nas demais curvas. Uma possível explicação para essa mudança de comportamento é que a amostra de zircônia pura foi submetida à análise como recebida, enquanto que as demais composições passaram pela etapa de moagem e homogeneização.

A TAB. 9 apresenta os valores numéricos dos tamanhos de partícula para 10, 50

e 90 % passante ( $D_{10}$ ,  $D_{50}$  e  $D_{90}$ ), sendo que  $D_{50}$  representa o tamanho mediano do material. A razão  $D_{90}/D_{10}$  representa uma indicação da homogeneidade do material. Aumentando-se a essa razão, diminui-se a homogeneidade do material em termos de tamanho de partículas. A distribuição mais estreita de tamanho, materializada pela menor razão  $D_{90}/D_{10}$  favorece a sinterização. Isto foi verificado na composição de zircônia com 5 % (em peso) de biovidro (FIG. 78).

Comparando-se os tamanhos obtidos com os aspectos das micrografias dos pós (FIG. 71 e FIG. 72), verifica-se que, na realidade, foram medidos tamanhos de aglomerados. As micrografias em maiores aumentos revelaram tamanhos submicrométricos de partículas nos aglomerados.

TAB. 9: Tamanho médio de partículas

AMOSTRA	Tamanho Médio das Partículas ( $\mu\text{m}$ )			
	D 10	D 50	D 90	D 90/D 10
ZrO <sub>2</sub> sem adição de vidro	0,23	1,46	12,01	52,22
ZrO <sub>2</sub> + 1 % (peso) Biovidro	0,29	1,00	3,76	12,96
ZrO <sub>2</sub> + 3 % (peso) Biovidro	0,31	1,23	4,26	13,74
ZrO <sub>2</sub> + 5 % (peso) Biovidro	0,49	1,17	3,20	6,53
ZrO <sub>2</sub> + 1 % (peso) vidro CAS	0,29	0,98	3,67	12,65
ZrO <sub>2</sub> + 3 % (peso) vidro CAS	0,31	0,94	2,85	9,19
ZrO <sub>2</sub> + 5 % (peso) vidro CAS	0,33	0,95	2,81	8,51

Observando a TAB. 9, verifica-se que as amostras com vidro (CAS e Biovidro) apresentaram tamanho mediano de partículas menores que a amostra sem adição de vidro. Essa redução de tamanho para as amostras com vidro deveu-se às operações de moagem e peneiramento.

#### 4.1.3 FORMA DA PARTÍCULA

Para visualizar a forma das partículas, foram preparadas suspensões bem diluídas dos pós iniciais, na tentativa de individualizar as partículas, para fins de caracterização por MEV. As micrografias obtidas estão apresentadas nas FIG. 71 e FIG 72.

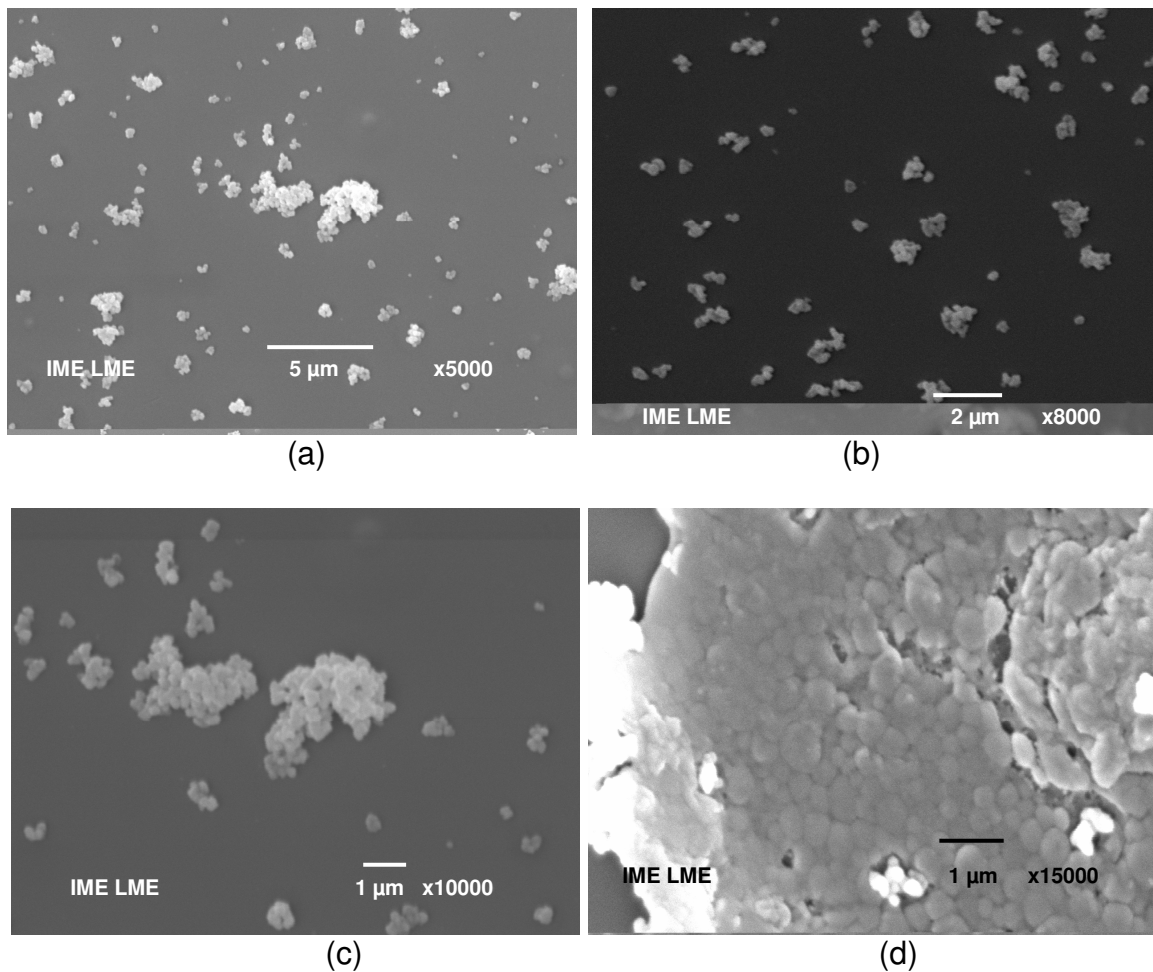


FIG. 71: Morfologia das partículas de  $ZrO_2$  obtidas por Spray-drying (TZ-3YSB), com aumentos: (a) X5000, (b) X8000, (c) X10000 e (d) X15000.

Os pós de zircônia utilizados neste trabalho foram processados, segundo o fabricante, pela técnica de “Spray-drying”. Essa técnica promove adições de ligantes nos pós que se aglomeram em formatos esféricos, como observado na FIG. 71 (d). Esta morfologia contribui para melhorar o empacotamento dos pós na compactação das amostras.

A FIG 72 apresenta as micrografias dos vidros utilizados neste trabalho. Em (a) e (b) pode ser observada a morfologia das partículas do biovidro e em (c) e (d), a morfologia das partículas do vidro CAS, com diferentes aumentos.

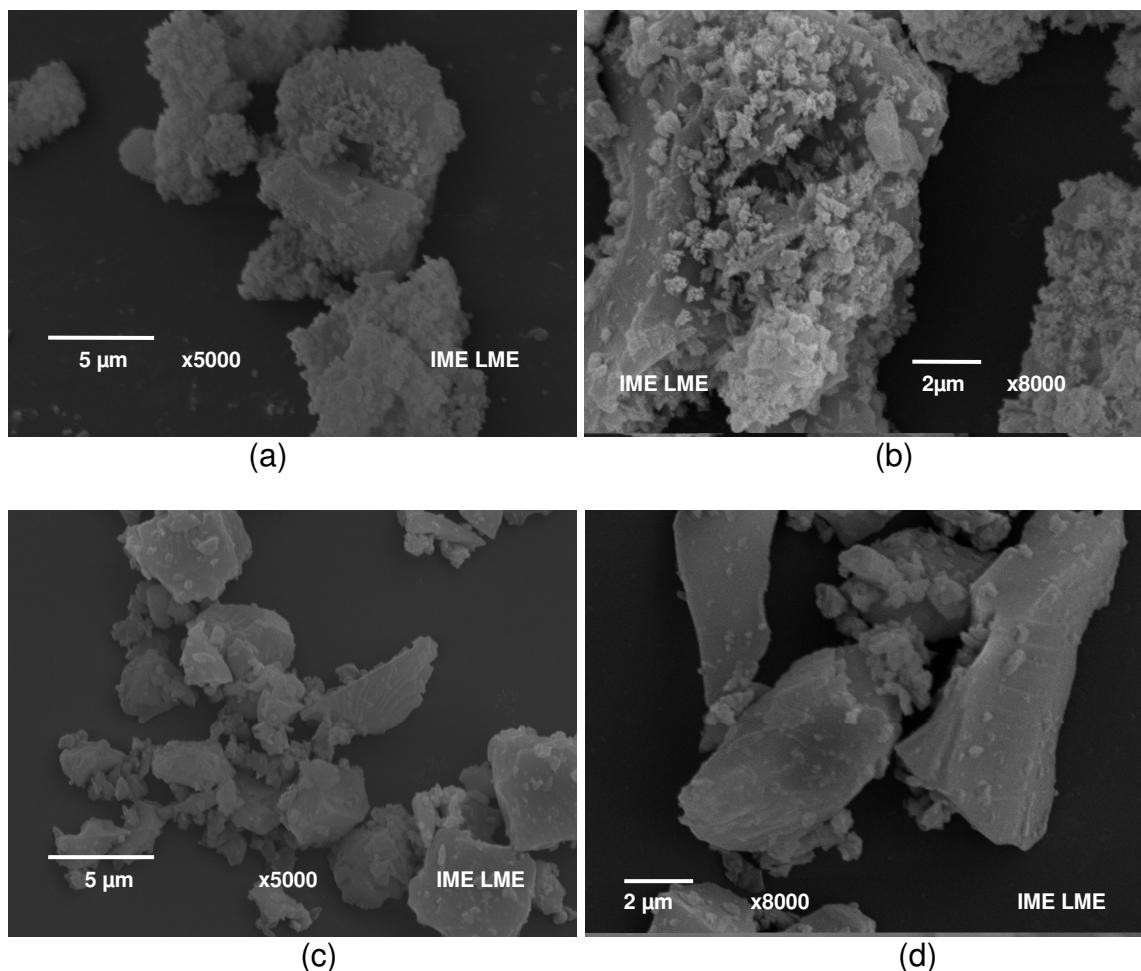


FIG. 72: Morfologia das partículas de biovidro e vidro CAS. Em (a) e (b) micrografias do biovidro com aumentos de X5000 e X8000, respectivamente. Em (c) e (d) micrografias do vidro CAS com aumentos de X5000 e X8000, respectivamente.

As formas dos vidros apresentam razão de aspecto maior que a da zircônia. Em pequena quantidade, isto pode ter contribuído para um melhor empacotamento, conforme resultados de densidade a verde, mostrados na FIG. 76. Provavelmente, para maiores adições de vidros, as partículas irregulares prejudicariam a densificação a verde.

Quanto ao nível de aglomeração dos pós de vidro CAS e Biovidro, aparentam estar semelhantes. Pó mais aglomerado é um indicativo de que as partículas são menores. Forças de superfície atuam no sentido de aglomerar partículas pequenas, porém, na sinterização, as partículas pequenas densificam melhor do que as maiores. As micrografias também mostram as partículas dos pós com formatos irregulares.

#### 4.1.4 CARACTERIZAÇÃO DAS FASES CRISTALINAS PRESENTES

Os difratogramas de raios-X dos pós de zircônia e dos pós de vidros (CAS e Biovidro) são mostrados nas Figuras 73 e 74.

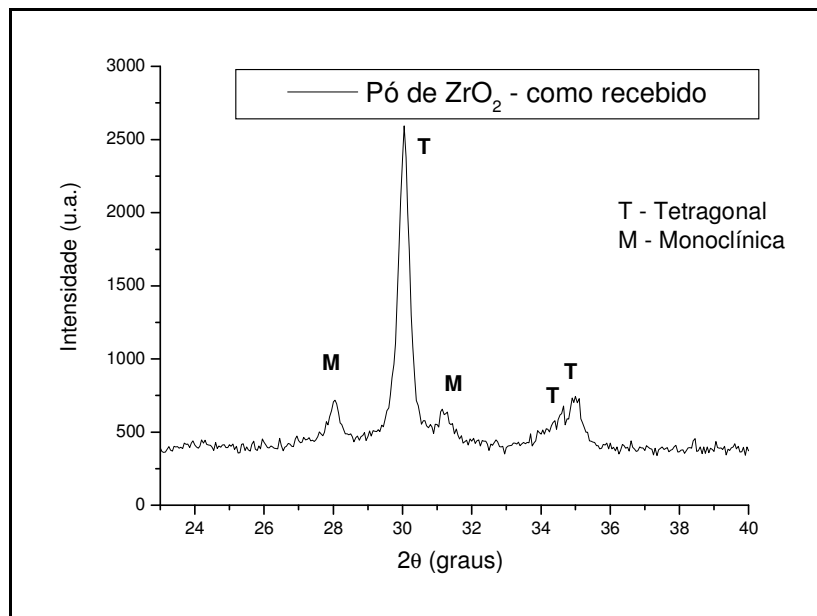
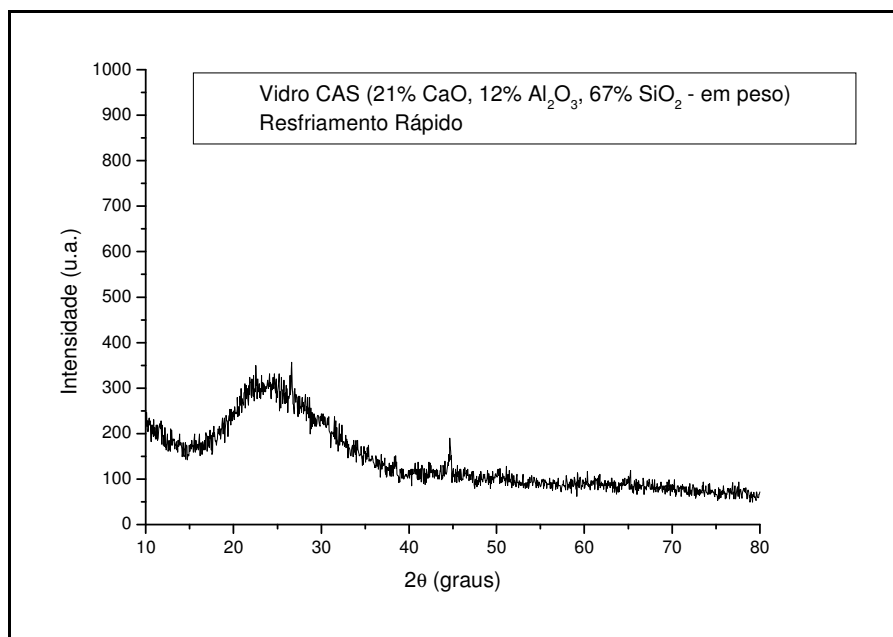
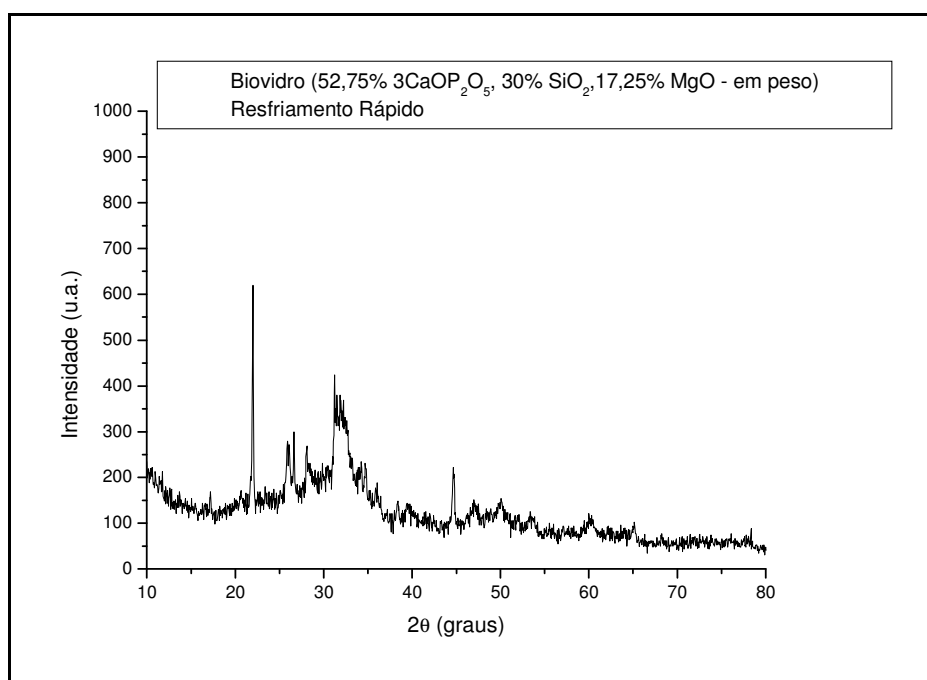


FIG. 73: Difratograma de raios-X da zircônia TZ 3YSB.



(a)



(b)

FIG. 74: Difratomogramas de raios X dos vidros obtidos após resfriamentos rápidos (a) CAS e (b) Biovidro.

No difratograma apresentado na FIG. 73, observa-se a presença de zircônia em duas fases cristalinas – tetragonal e monoclinica. O percentual de fase monoclinica presente no pó de partida foi calculado através da EQ. 3.22, e resultou em 15 %.

Pelos difratogramas desenvolvidos na FIG. 74 (a) e (b) observa-se que o vidro



CAS (FIG. 74 a) apresenta um aspecto mais amorfo, se comparado com o biovidro (FIG. 74 b). Observando-se o difratograma do biovidro, verifica-se que há indícios de cristalinidade.

O difratograma do vidro CAS apresenta a formação típica de um material vítreo, caracterizado pela ausência de picos bem definidos de difração, sem ordem de longo alcance e o difratograma do biovidro aparenta ser um vitro-cerâmico.

#### 4.1.5 COEFICIENTE DE EXPANSÃO TÉRMICA

Os valores, aproximados, dos coeficientes de expansão térmica dos vidros CAS ( $\alpha_{CAS}$ ) e Biovidro ( $\alpha_{Biovidro}$ ) são, respectivamente,  $5,5 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  e  $10 \times 10^{-6}/^{\circ}C$  e foram calculados de acordo com a EQ. 3.5. O coeficiente de expansão térmica da  $ZrO_2$ , com 3 % (em mol) de  $Y_2O_3$ , é de aproximadamente  $10,6 \times 10^{-6}/^{\circ}C$ , conforme descrito na literatura (HABIBE, 2007).

De acordo com os valores obtidos, verifica-se que há efeitos diferenciados devido aos coeficientes de expansão térmica das duas fases,  $ZrO_2$  e CAS e  $ZrO_2$  e biovidro para a formação do compósito. Destaca-se a excelente proximidade dos coeficientes para o sistema zircônia – biovidro. Dessa forma as tensões residuais que são geradas entre as fases durante o resfriamento, serão bem reduzidas, minimizando assim a ocorrência de microtrincamento. Por outro lado, em razão da maior diferença entre os coeficientes para o sistema zircônia – CAS, são esperadas tensões residuais maiores nas interfaces, que podem promover uma maior tendência ao microtrincamento na matriz de zircônia. O microtrincamento controlado nem sempre é prejudicial, já que ele pode promover aumento da tenacidade à fratura. De acordo com Stevens (STEVENS, 1986), ele é responsável pelo aumento da energia de absorção, durante a propagação de uma trinca, aumentando, assim, a tenacidade do material cerâmico.

Cálculos dos coeficientes de expansão térmica e das tensões residuais foram efetuados para a matriz de zircônia e a fase vítrea nos contornos de grão. Observa-se que  $\alpha_m > \alpha_b$  e  $\sigma_b < 0$ , como são mostrados na TAB. 10 e nos gráficos da FIG. 75 (a e b). Verifica-se que o contorno de grão estará em compressão e a matriz em tração, coerente com a metodologia proposta por Shi e colaboradores (SHI et al, 2000).

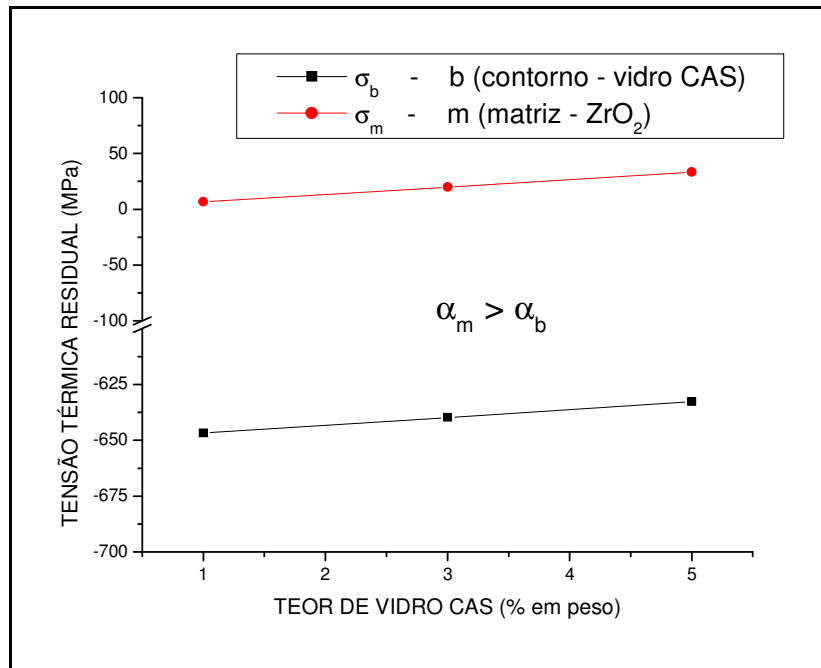
TAB. 10: Características físicas gerais dos compósitos

COMPOSIÇÃO	BIOVIDRO		CAS		ZIRCÔNIA		Coef. de Expansão Térmica (x 10 <sup>-6</sup> /°C)
	Módulo De Elasticidade E (GPa)	Coef. de Expansão Térmica (x 10 <sup>-6</sup> /°C)	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Coef. de Expansão Térmica (x 10 <sup>-6</sup> /°C)	Módulo de Elasticidade E (GPa)	Coef. de Expansão Térmica (x 10 <sup>-6</sup> /°C)	
ZrO <sub>2</sub> + 1 % vidro CAS	80 <sup>(a)</sup>	10 <sup>(b)</sup>	100 <sup>(c)</sup>	5,5 <sup>(b)</sup>	190 <sup>(a)</sup>	10,6 <sup>(b)</sup>	10,573
ZrO <sub>2</sub> + 3 % vidro CAS							10,518
ZrO <sub>2</sub> + 5 % vidro CAS							10,463
ZrO <sub>2</sub> + 1 % biovidro							10,597
ZrO <sub>2</sub> + 3 % biovidro							10,592
ZrO <sub>2</sub> + 5 % biovidro							10,587

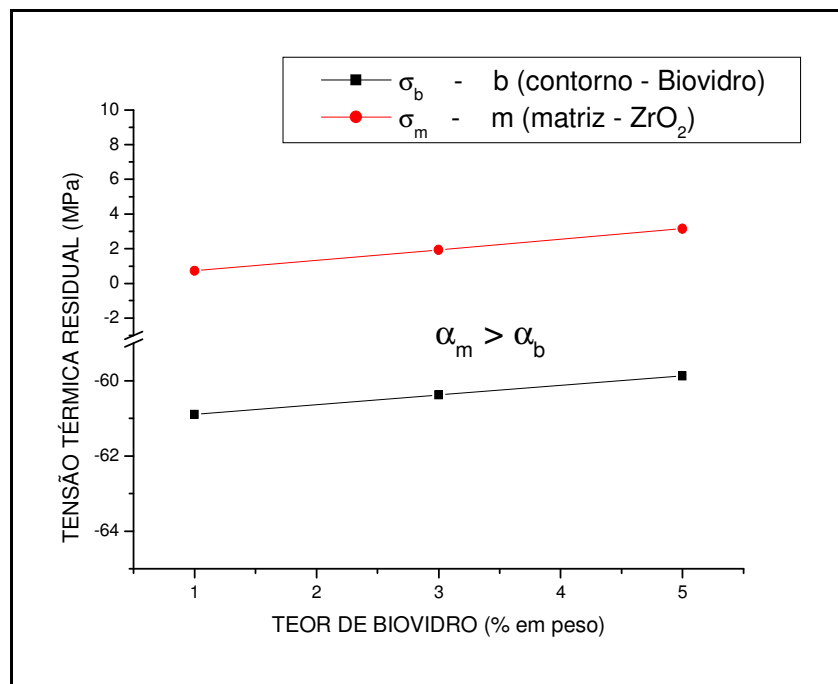
<sup>(a)</sup>HABIBE, 2007; <sup>(b)</sup>Calculado de acordo com a EQ.3.5 (FERNANDES, 1999); <sup>(c)</sup>aproximação com base no trabalho de Hwa e colaboradores (HWA et al, 2000).

Os gráficos mostrados na FIG.75 apresentam os valores das tensões residuais compressivas nos contornos de grão e trativas nos grãos da matriz de zircônia. Esta combinação constitui uma barreira à propagação de trincas, aumentando, assim, a tenacidade do compósito.

Pode-se fazer uma analogia com o comportamento mecânico dos vidros temperados. Eles são mais resistentes à fratura porque possuem tensões residuais compressivas na superfície. De forma semelhante, o compósito ZrO<sub>2</sub>-vidro propaga trincas, preferencialmente, pela fase vítrea, localizada nos contornos de grão. Foi demonstrado que o contorno está sob tensão residual compressiva, independentemente do tipo de vidro adicionado à zircônia, logo, necessitando de mais energia para vencer o campo compressivo e entrar no campo trativo, para que haja propagação da trinca. Conseqüentemente, aumenta-se a tenacidade à fratura do material, conforme observado.



(a)



(b)

FIG. 75: Tensão térmica residual em função do teor de vidro (a) CAS e (b) Biovidro, nas amostras de zircônia.

Segundo Basu e colaboradores (BASU et al, 2004), a tensão residual em um compósito multifásico é desenvolvida devido à diferença entre módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica das fases constituintes. Como os vidros (CAS e Biovidro) apresentam coeficientes de expansão térmica,  $\alpha_b$ , menores

que o coeficiente de expansão térmica,  $\alpha_m$ , da matriz (zircônia), tensões residuais de tração são desenvolvidas na matriz de zircônia, durante o resfriamento, a partir da temperatura de sinterização.

Os resultados calculados para os compósitos  $ZrO_2$  - vidro CAS e  $ZrO_2$  – Biovidro revelaram que os valores teóricos ótimos da composição dos vidros, isto é, quantidade de fase intergranular, para maximizar a tenacidade à fratura, seriam em torno de 22 % e 3 %, respectivamente, para o vidro CAS e Biovidro. Tais valores foram calculados utilizando a EQ. 3.16, proposta por Shi e colaboradores (SHI et al, 2000).

Para o biovidro, na composição de 3 %, em peso, isto foi razoável, pois os valores de tenacidade pouco variaram, conforme mostra o gráfico da FIG. 103, sendo então coerente com a previsão teórica. Para o vidro CAS, esta teoria não funcionou, pois o alto valor teórico de vidro CAS (22 %) calculado, além de diminuir a tenacidade à fratura, influenciaria negativamente nas demais propriedades mecânicas do material. Dessa forma, a equação (EQ. 3.16) proposta por Shi e colaboradores (SHI et al, 2000) não poderia ser aplicada ao vidro CAS.

Segundo o autor (SHI et al, 2000), os resultados experimentais mostram que o valor deve ser muito menor do que 33 % . Esta discrepância pode ser explicada com as diferentes características das fases vítreas e diferentes valores de energias de fraturas ( $\gamma_f^0$ ). Para baixa quantidade de vidro, a fase vítrea tende a se acumular nos pontos triplos e a trinca se propaga através da interface entre os grãos de Y-TZP, assim, o valor de  $\gamma_f^0$  é bem próximo a dos cerâmicos de Y-TZP,  $\gamma_{f, TZP}^0$ . Para uma maior quantidade de vidro, a fase vítrea pode se espalhar uniformemente e formar camadas finas contínuas ou semi-contínuas nos contornos. A energia de fratura é aquela dos contornos de fases ou aquelas entre os grãos de Y-TZP e o contorno de fase. Os valores da  $\gamma_f^0$  são iguais aqueles da fase vítrea nos contornos ( $\gamma_{f,b}^0$ ) ou igual a um valor de energia de fratura entre a matriz Y-TZP e o vidro ( $\gamma_{f,g-m}^0$ ,  $\gamma_{f,g}^0 < \gamma_{f,b-m}^0 < \gamma_{f, TZP}^0$ ). Como o contorno de fase é um vidro e  $\gamma_{f,g}^0$  é muito menor que  $\gamma_{f, TZP}^0$ ,  $\gamma_{f,g-m}^0$  é também muito menor que  $\gamma_{f, TZP}^0$ . Foi concluído que somente para uma baixa quantidade de fase vítrea, um aumento na tenacidade pode ser obtido. Com o aumento do percentual de fase vítrea, a tenacidade dos compósitos diminui devido ao decréscimo da energia interfacial.

#### 4.1.6 RESULTADOS DE DENSIDADE DOS COMPACTOS A VERDE

A FIG. 76 representa a densificação relativa a verde das amostras prensadas uniaxialmente, em função do teor de vidro (CAS e Biovidro). Nela observa-se que a amostra com 1 % de vidro CAS apresentou a maior densidade relativa a verde (em torno de 49 %). O gráfico revela uma tendência de aumento de densificação para baixos teores de vidros adicionados. Este comportamento pode estar associado a um preenchimento de interstícios dos pós de zircônia nos compactos, pela fase vítrea.

Observando-se a distribuição de tamanho médio de partículas da zircônia sem vidro (FIG. 64) e as distribuições da zircônia com vidro (FIG. 65 a FIG. 70), verificou-se que o caráter bimodal mudou significativamente, contribuindo para um aumento generalizado da densificação a verde. Na adição de 1 % (peso) de vidro, a proporção entre as partículas grosseiras e finas, aparentemente, contribuiu para a melhor densificação observada, com destaque para adição de CAS. Entretanto, para adições de fases vítreas acima de 1 % houve uma queda na densificação, provavelmente devido ao excesso de vidro além do necessário para a otimização desta propriedade, em termos de quantidades relativas de finos e não finos.

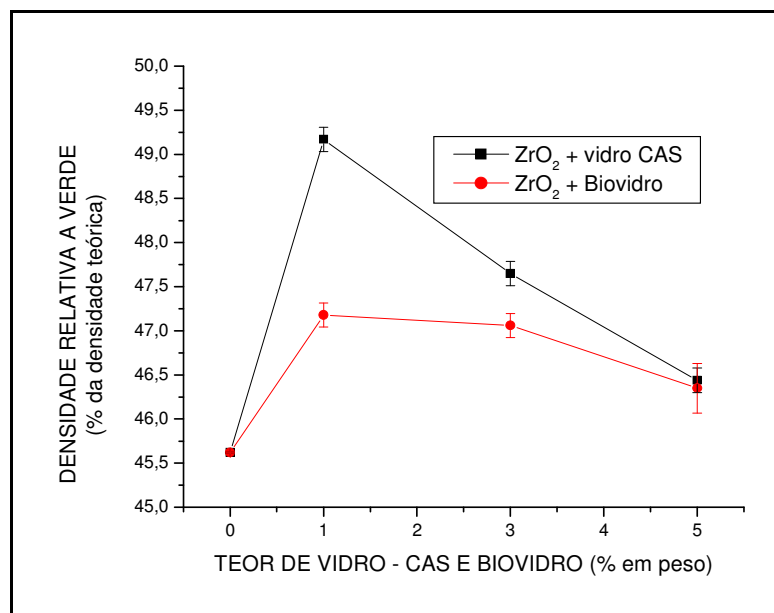


FIG. 76: Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na densidade a verde das amostras de zircônia.

De modo geral, a densificação a verde flutuou em torno de um valor médio de  $2,8 \text{ g/cm}^3$ , o que corresponde a aproximadamente 50 % da densidade teórica. Este valor foi influenciado pela pressão de compactação aplicada de 50 MPa. Uma pressão superior possivelmente resultaria em melhores resultados.

Normalmente, uma alta densidade a verde favorece uma melhor densidade do produto sinterizado, pois haverá um menor volume de poros a ser eliminado e uma maior proximidade entre as partículas, reduzindo, assim, as distâncias de difusão. (BARSOU, 1997).

## 4.2 CARACTERIZAÇÃO E DETERMINAÇÃO DAS PROPRIEDADES DOS MATERIAIS SINTERIZADOS

### 4.2.1 RESULTADOS APRESENTADOS PELAS AMOSTRAS APÓS SINTERIZAÇÃO

De acordo com a FIG. 77, observa-se que a retração linear foi maior nas amostras contendo biovidro, da ordem de 23 %, enquanto que as amostras com adição de CAS apresentaram retração linear de aproximadamente 21 %. Isto mostra que a sinterabilidade da composição contendo biovidro foi melhor do que aquela contendo vidro CAS. Verifica-se também que as amostras sem adição de vidro sofreram pouca retração (aproximadamente 16 %), o que salienta o importante papel do vidro como aditivo de sinterização a  $1300 \text{ }^\circ\text{C}$ , que possibilitou a atuação de mecanismos de densificação na presença de fase líquida. A zircônia sem vidro não sinteriza na fase sólida neste patamar de temperatura.

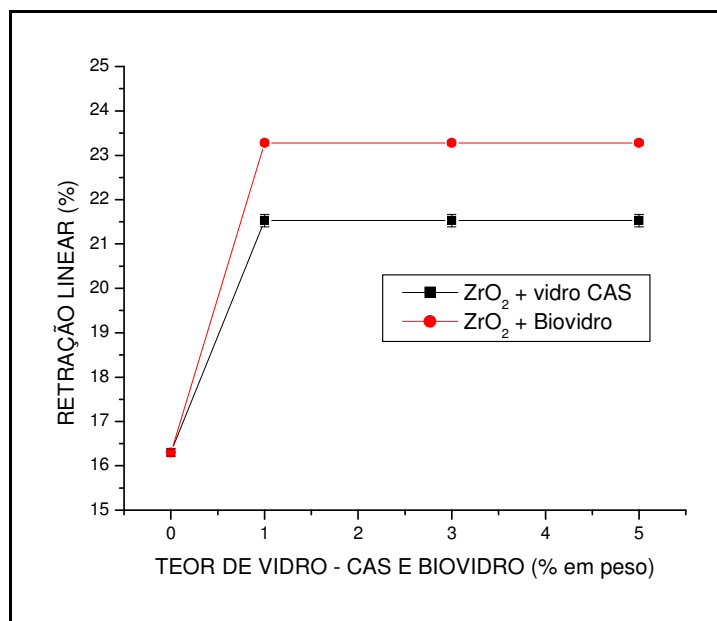


FIG. 77: Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na retração linear das amostras de zircônia.

Observando-se o gráfico da FIG. 78, verifica-se que as amostras com adição de 5% (peso) de biovidro apresentou a maior densidade relativa, em torno de 98 % da densidade teórica.

Todas as amostras de zircônia com biovidro apresentaram valores de densidade relativa superiores àquelas contendo vidro CAS.

Das amostras de zircônia com vidro CAS, a que apresentou maior valor de densidade relativa foi aquela contendo 1 % (peso). Com o aumento do teor de vidro, para 3 % e 5 %, observou-se um decréscimo dos valores de densidade. Este comportamento não ocorreu nas amostras com adição de biovidro, provavelmente devido à pequena diferença entre os coeficientes de expansão térmica do biovidro e da zircônia.

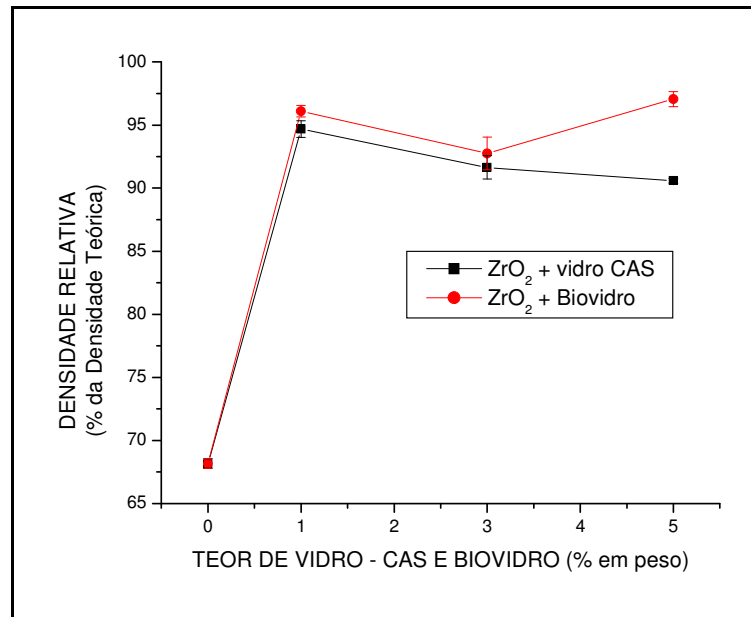


FIG. 78: Efeito da adição de vidro (CAS e Biovidro) na densidade relativa das amostras de zircônia.

No trabalho de Habibe (HABIBE, 2007), para a mesma temperatura de sinterização (1300 °C), foi encontrada uma densificação na ordem de 99 % para a composição contendo 5 % (em peso) de biovidro, ligeiramente maior que valor obtido neste trabalho. Isto pode ser atribuído à maior pressão de compactação utilizada pelo autor (100 MPa).

A pesquisa desenvolvida por Sun e colaboradores (SUN et al, 2003), envolve a sinterização via fase líquida de cerâmicos de zircônia 3Y-TZP, com a adição de vidro CAS. Nela, observa-se que a densidade relativa para composições de zircônia com 1 % (peso) de vidro CAS, a temperatura de sinterização de 1300 °C, foi em torno de 95,4 %, ou seja, um valor próximo a 95 % obtido neste trabalho. As amostras contendo 3 % (peso) de vidro CAS apresentaram densidade relativa em torno de 98%, sendo maior que o valor encontrado, 92 %. Já a amostra com 5 % (peso) de vidro CAS apresentou um valor de densidade relativa na faixa de 99 %, também maior que a do presente trabalho. Assim, pôde-se observar que, embora as condições de prensagem tenham sido diferentes, ou seja, os autores citados utilizaram prensagem uniaxial (60 MPa), seguida por prensagem isostática, os resultados para as composições com 1 % (peso) de vidro CAS mostraram-se próximos. Para as demais composições, 3 e 5 % (peso), os maiores valores encontrados pelos autores podem ser justificados pela prensagem isostática, que



aumenta a densidade relativa a verde, aumentando a acomodação das partículas irregulares do vidro.

A presença de fase vítrea foi determinante na sinterabilidade da zircônia à baixa temperatura (1300 °C), refletida no valor relativo a densidade acima de 90 % do valor teórico. Por outro lado, a 1300 °C, a densidade relativa da zircônia sem vidro alcançou um valor baixo, da ordem de 68 % da densidade teórica. O aumento significativo da densidade da zircônia com adição de vidro deve-se à atuação da sinterização em função da fase líquida. Comparando-se os vidros adicionados, verificou-se que o biovidro foi mais efetivo na sinterização que o vidro CAS. Isto pode estar associado ao coeficiente de expansão térmica do biovidro mais próximo do coeficiente da zircônia, do que aquele referente ao CAS.

Ainda segundo Sun e colaboradores (SUN et al, 2003), com a adição de CAS, a temperatura de sinterização das amostras pôde ser efetivamente mais baixa. Isto ajudou o comportamento de sinterização das amostras devido à presença da fase líquida.

No trabalho de Huang e colaboradores (HUANG, et al, 2003), referente à zircônia 3Y-TZP, com sinterização via fase líquida, utilizando vidro CAS, verificou-se que a densidade relativa dos compósitos contendo maior teor de zircônia foi significativamente maior. O maior grau de densificação é benéfico para reter a zircônia tetragonal à temperatura ambiente. Eles também observaram que quando utilizaram uma temperatura de sinterização de 1450 °C, a resistência à flexão, em três pontos, de algumas amostras, diminuiu. Isto foi atribuído à ocorrência de crescimento de grão em excesso. A transformação de grãos maiores de ZrO<sub>2</sub> da fase tetragonal para a fase monoclinica, conduz à formação de microtrincas no corpo sinterizado. Como resultado, observa-se uma diminuição na resistência à flexão.

É importante ressaltar que a baixa densidade relativa encontrada (68 %), para amostra sem adição de vidro dependeu da sinterização via fase sólida, na qual a ativação térmica a 1300 °C foi insuficiente para a consolidação.

Os valores obtidos para a porosidade em função do teor de vidro, CAS e biovidro, estão representados no gráfico da FIG. 79. A partir destes resultados, observa-se que amostra de zircônia sem adição de vidro apresentou alta porosidade, em torno de 32 %. As amostras contendo vidro CAS apresentaram

maior porosidade (9 %) para adições de 5 % (em peso). Das amostras contendo biovidro, a que apresentou maior porosidade foi aquela contendo 3 % (em peso), aproximadamente, 7 %, também em concordância com o gráfico da FIG. 78.

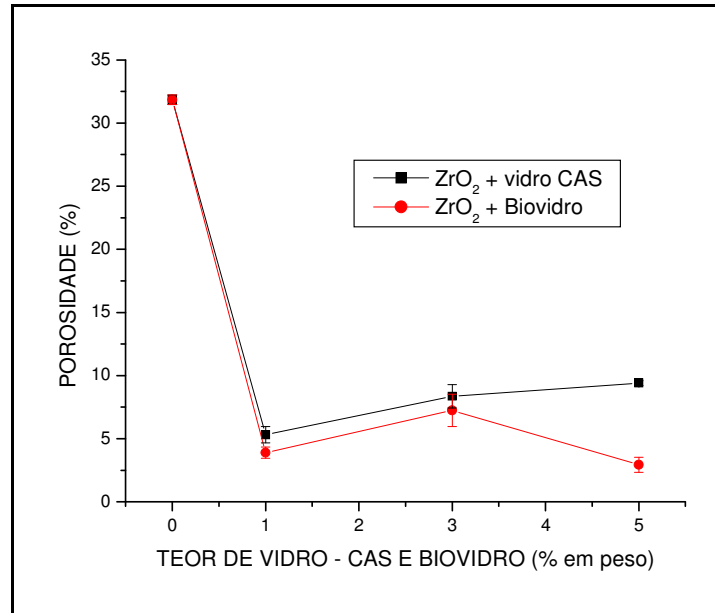


FIG. 79: Porosidade das amostras de zircônia em função do teor de vidro, CAS e biovidro.

#### 4.2.2 DIFRAÇÃO DE RAIOS-X: FASES CRISTALINAS E TRANSFORMAÇÃO MARTENSÍTICA

Os difratogramas das amostras após a sinterização a 1300 °C são apresentados nas FIG. 81 a FIG. 87. Para fins de comparação dos resultados de difração das amostras, a FIG. 80 representa os planos de difração previstos na zircônia tetragonal.

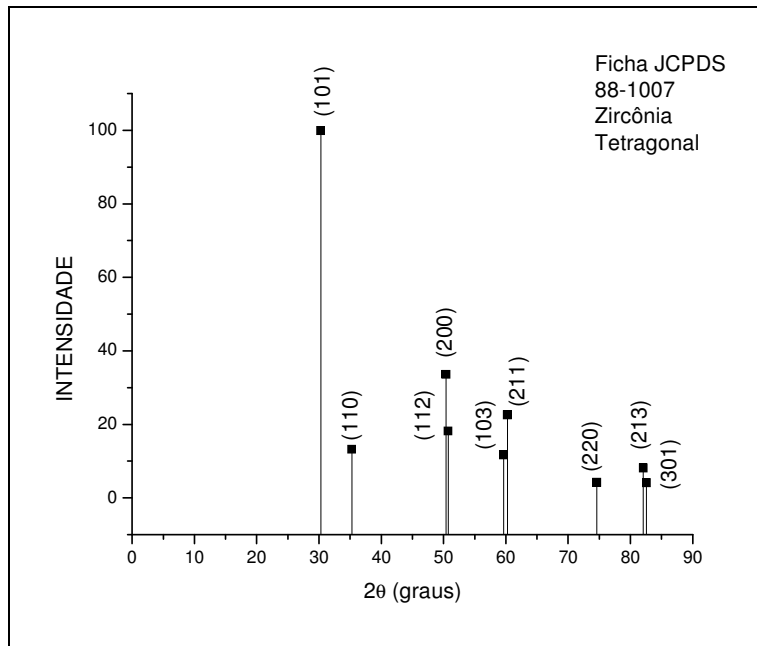


FIG. 80: Representação dos planos de difração, de acordo com fichas JCPDS da Zircônia Tetragonal

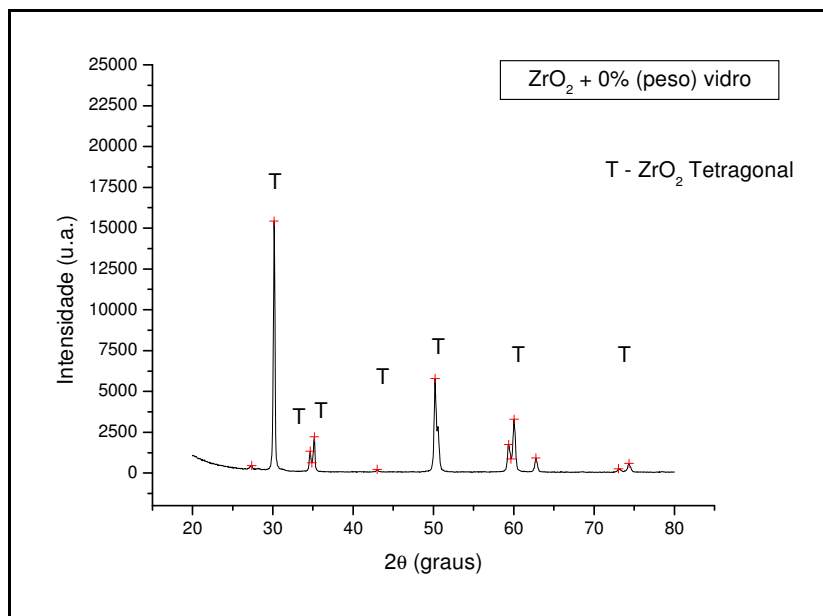


FIG. 81: Difratoograma da amostra zircônia sem adição de vidro, após sinterização.

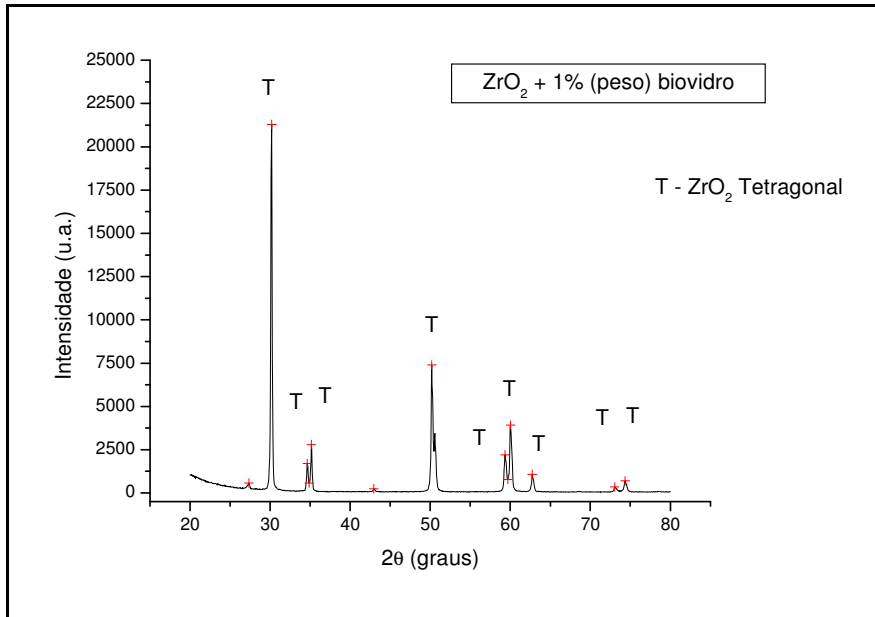


FIG. 82: Difratoograma da amostra de zircônia com 1 % (peso) de Biovidro, após sinterização.

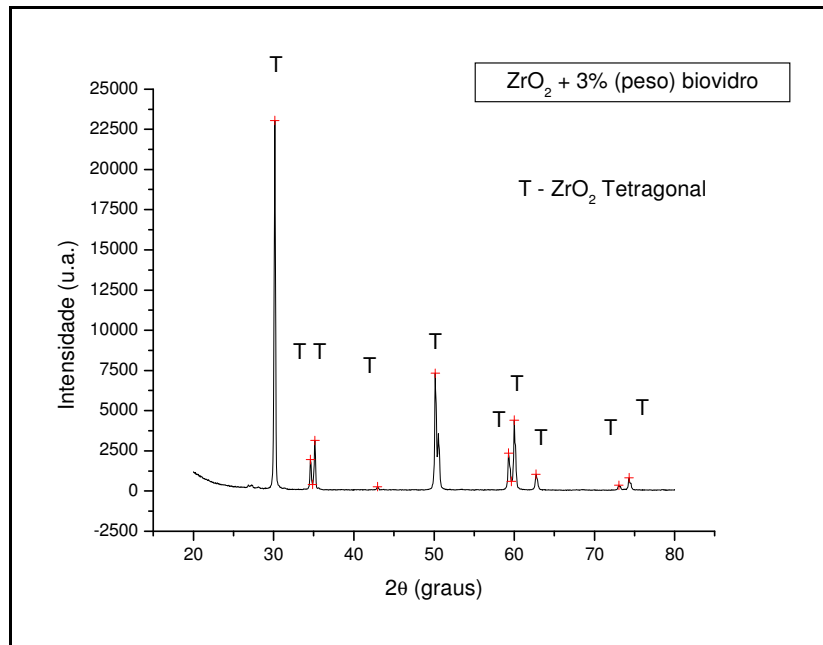


FIG. 83: Difratoograma da amostra de zircônia com 3 % (peso) de Biovidro, após sinterização.

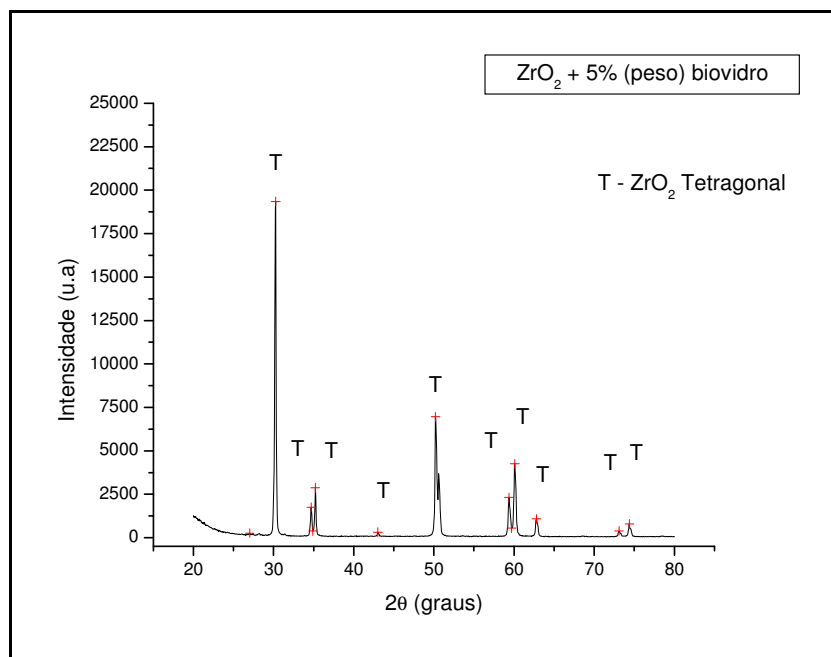


FIG. 84: Difratoograma da amostra de zircônia com 5 % (peso) de Biovidro, após sinterização.

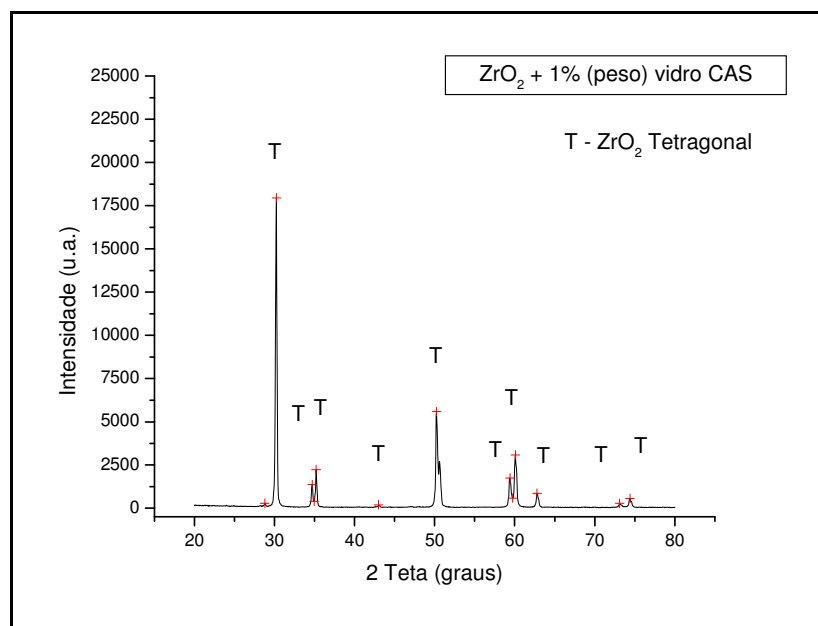


FIG. 85: Difratoograma da amostra de zircônia com 1 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.

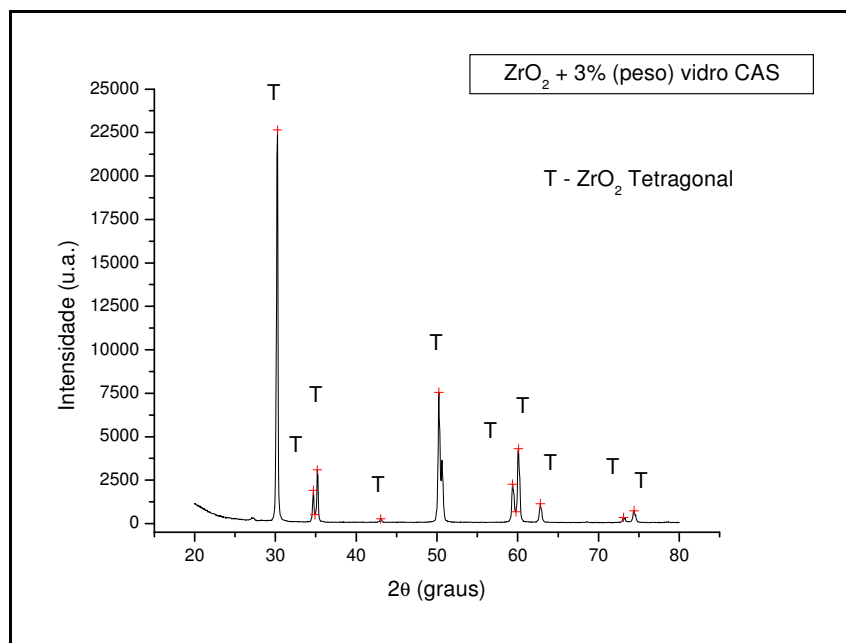


FIG. 86: Difratograma da amostra de zircônia com 3 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.

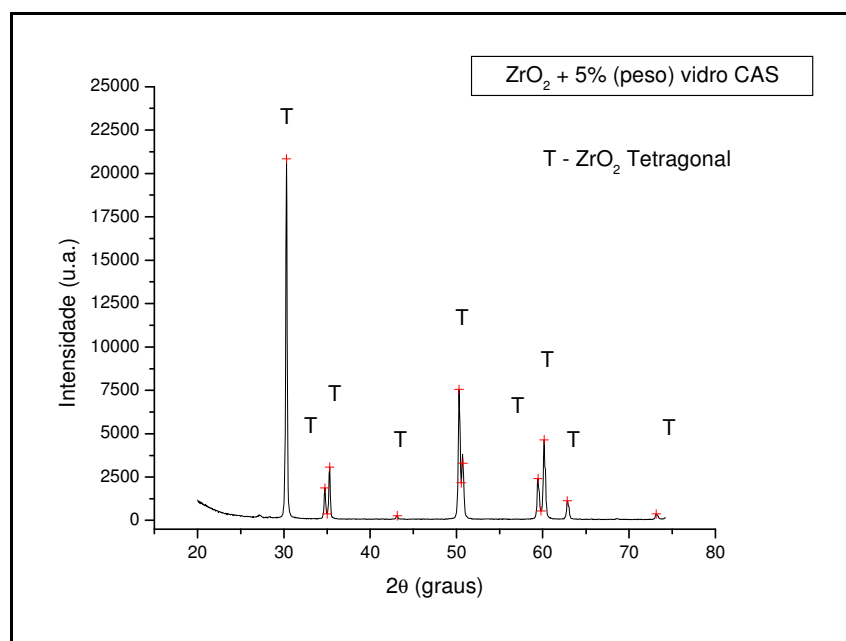


FIG. 87: Difratograma da amostra de zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS, após sinterização.

A partir da observação dos difratogramas, verifica-se, para as diferentes composições, somente a presença de zircônia estabilizada tetragonal foi obtida, indicando que o percentual de zircônia monoclinica, presente no pó de partida, foi integralmente transformado em fase tetragonal, e estabilizado à temperatura ambiente, após o resfriamento. Observa-se nas composições com adições de vidros

a ausência da fase zircônia monoclinica, o que indica sua transformação para a tetragonal durante a sinterização, sem reversão no resfriamento. Isto pode ser atribuído ao confinamento da zirconia tetragonal na matriz sinterizada. Logo, a adição dos vidros não influenciou nas taxas de transformação de fase da zircônia durante a sinterização.

A difração de raios-X não permitiu detectar a presença da fase amorfa do vidro (CAS e Biovidro) presente em pequenas quantidades.

A aplicação de tensões sobre a superfície da zircônia tetragonal pode gerar transformações T-M (tetragonal – monoclinica), possível no caso de aplicação de esforços de lixamento e polimento. (STEVENS, 1986 e MORAES, 2004). As FIG. 81 a 87 apresentam difratogramas relativos às superfícies após preparação superficial (lixamento e subsequente polimento), de amostras sinterizadas, visando detectar tal transformação. Dentro do limite de detecção do difratômetro não identificou-se a presença de  $ZrO_2$  monoclinica.

A formação da fase tetragonal tem efeitos benéficos: um dos fatores é a não formação de trincas no material, devido à expansão volumétrica, decorrente da transformação do tipo martensítica. A formação em excesso de microtrincas pode degradar sua resistência mecânica. Outro efeito benéfico é que quando ocorre a transformação de fase T-M, a expansão resultante cria zonas de compressão, que dificultam a propagação de trincas a partir dos defeitos do material. (MORAES, 2004).

#### 4.2.3 TAMANHO DE GRÃO

As FIG. 88 a 94 apresentam as microestruturas características dos compósitos sinterizados para as diferentes composições de  $ZrO_2$  com vidro CAS e  $ZrO_2$  com Biovidro.

O tamanho de grão foi obtido através do método das interseções lineares, a partir das imagens de microscopia eletrônica de varredura das amostras polidas e atacadas termicamente. Em todas as micrografias, linhas com mesmo comprimento foram traçadas, de maneira a abranger toda a foto.

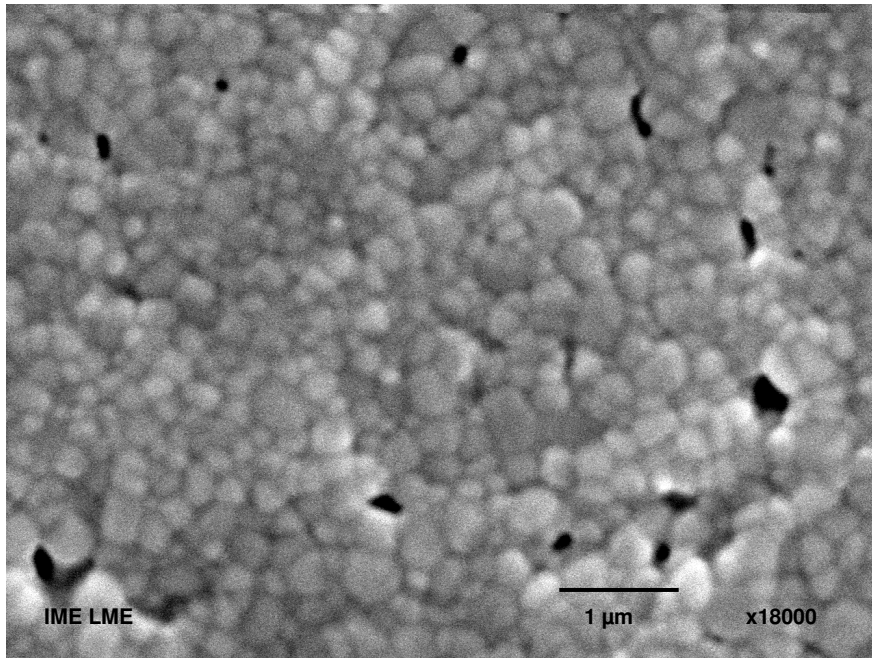


FIG. 88: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de ZrO<sub>2</sub> sem adição de vidro, atacada termicamente.

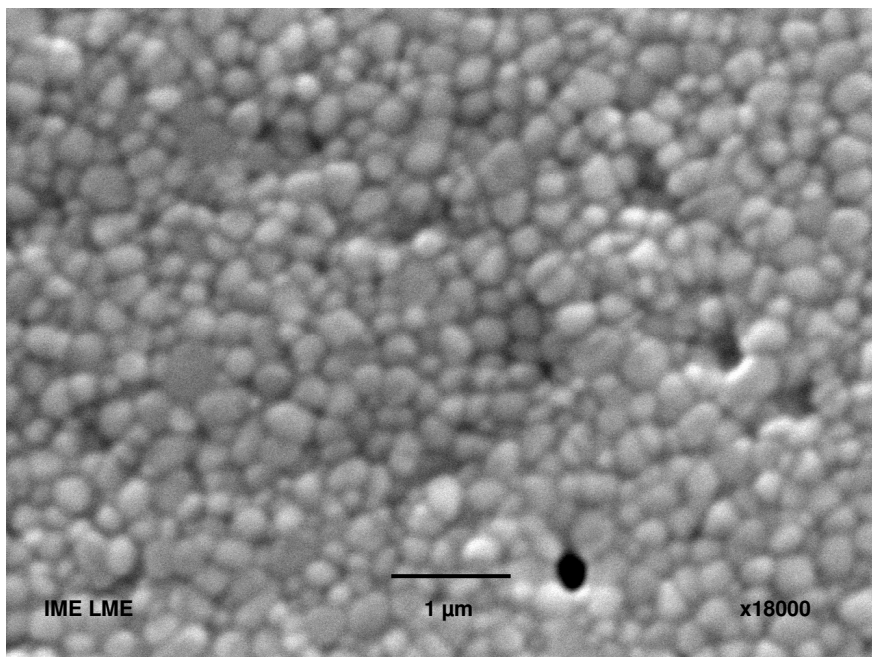


FIG. 89: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de ZrO<sub>2</sub> com 1 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.



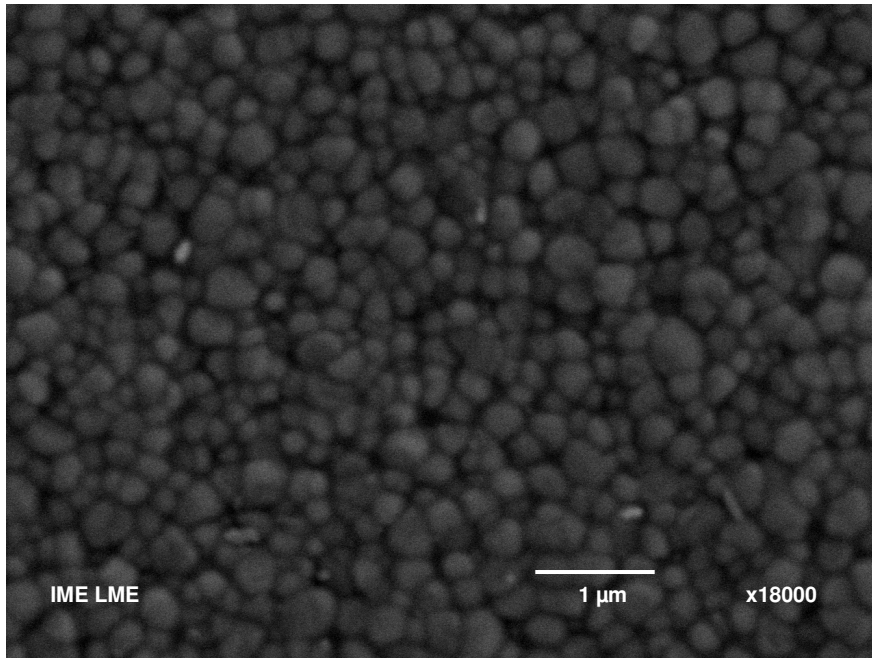


FIG. 90: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de ZrO<sub>2</sub> com 3 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.

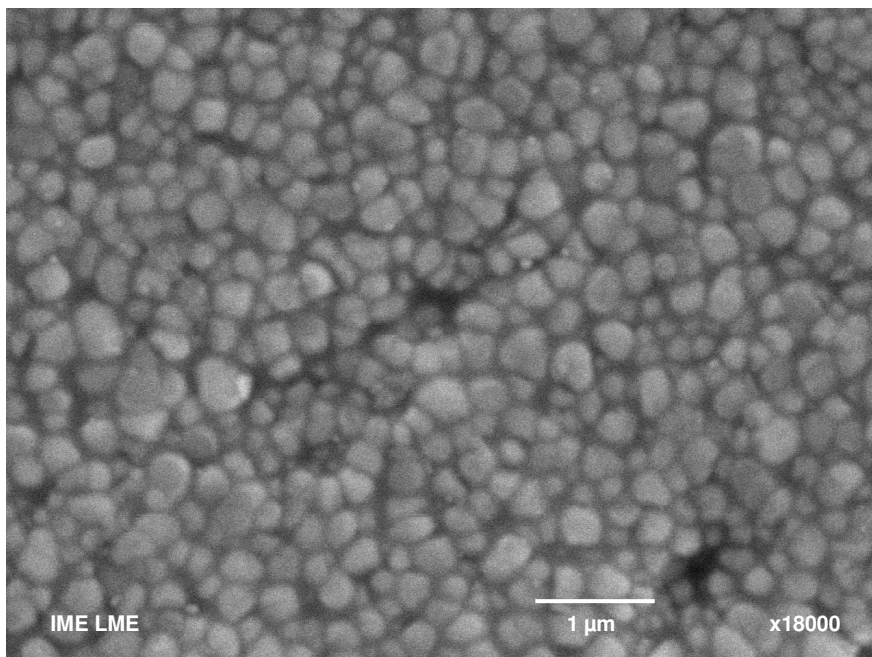


FIG. 91: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de ZrO<sub>2</sub> com 5 % (peso) de vidro CAS, atacada termicamente.

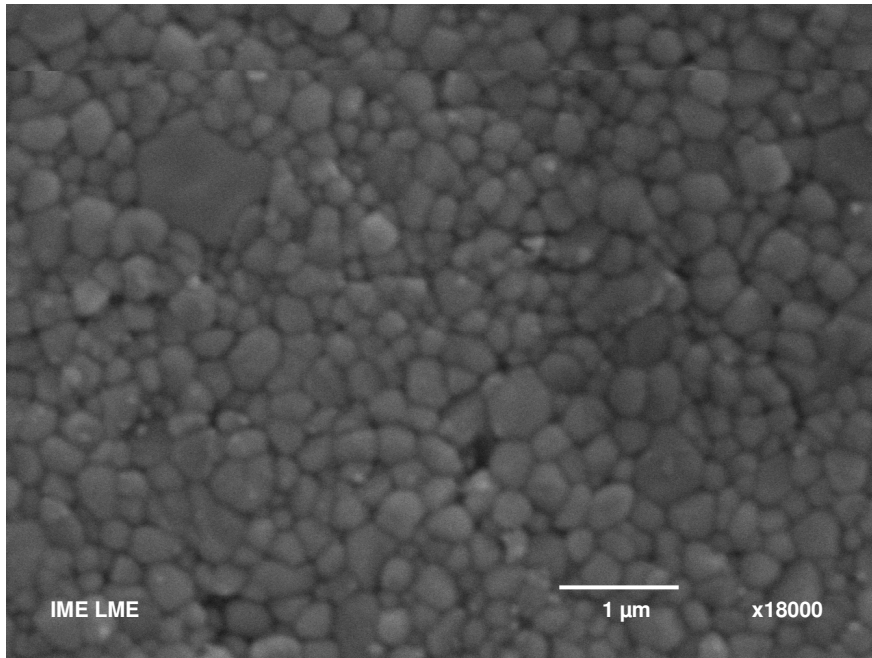


FIG. 92: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de  $ZrO_2$  com 1 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente.

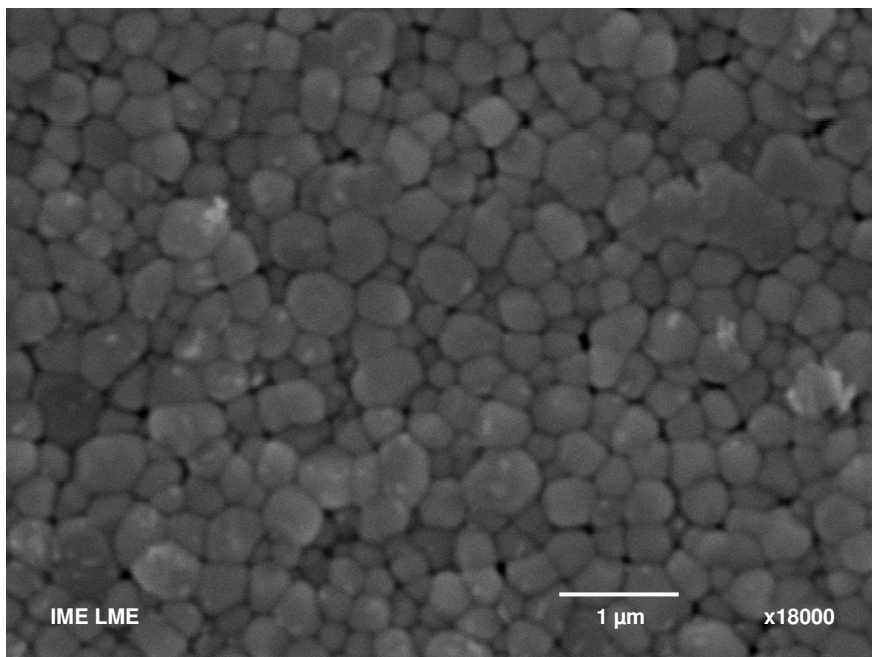


FIG. 93: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de  $ZrO_2$  com 3 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente.

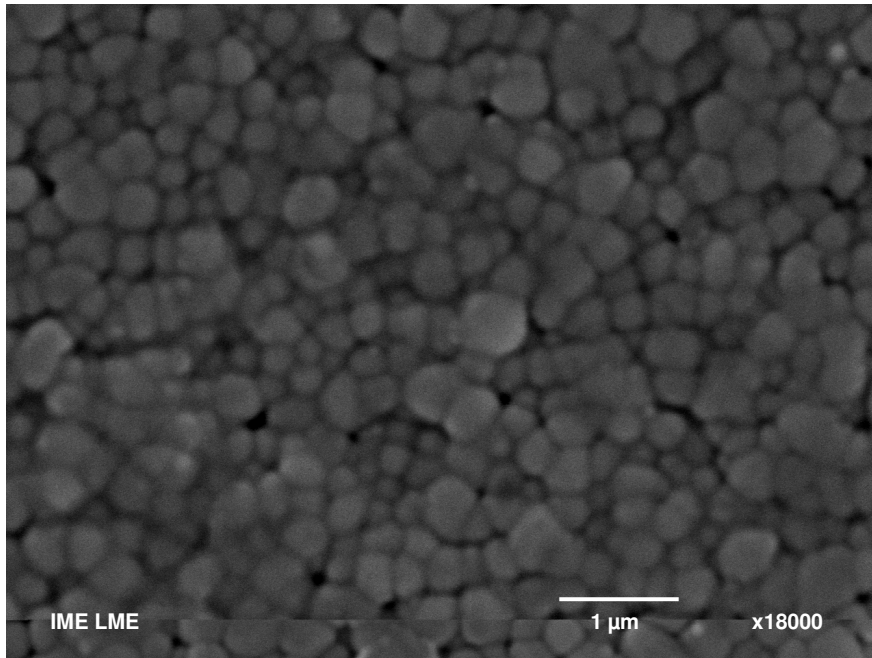


FIG. 94: Micrografia eletrônica de varredura da amostra de  $ZrO_2$  com 5 % (peso) de vidro Biovidro, atacada termicamente.

Aplicando-se o método proposto, nas micrografias, foram obtidos os tamanhos médios de grão para cada amostra analisada neste trabalho, conforme indicado no gráfico da FIG. 95. Verificou-se a natureza submicrométrica dos grãos, sendo que as composições com Biovidro apresentaram grãos ligeiramente maiores do que aquelas com vidro CAS.

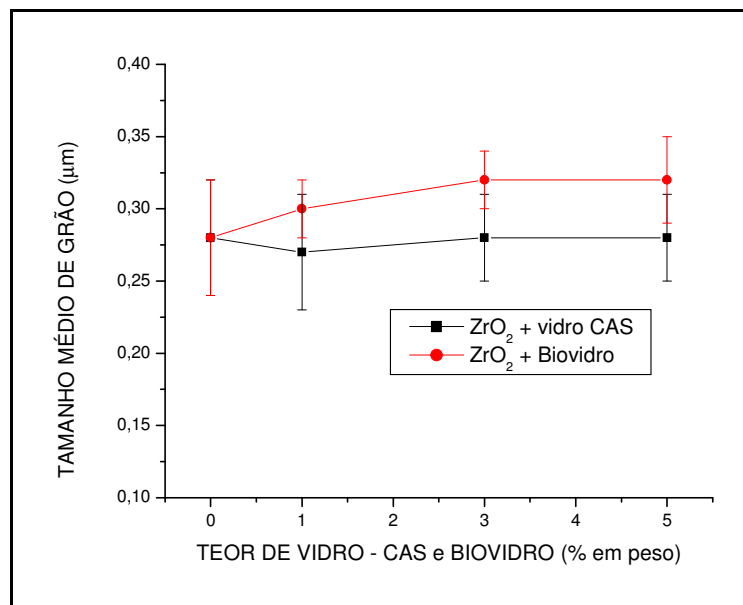


FIG. 95: Tamanho médio de grão das amostras de zircônia em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).

No trabalho de Sun e colaboradores (SUN et al, 2003), as amostras cerâmicas de Y-TZP apresentaram alta resistência mecânica à flexão em três pontos, devido aos tamanhos de grão muito finos, contribuindo para uma temperatura de sinterização mais baixa. As amostras de zircônia com 1 % (peso) de CAS, sinterizadas a 1400°C, apresentaram um tamanho de grão médio na ordem de 0,2 µm, que aparenta ser o tamanho de grão crítico da transformação martensítica da zircônia 3Y-TZP.

Santos e colaboradores (SANTOS et al, 2008) estudaram as propriedades mecânicas das cerâmicas de Y-TZP, obtidas por sinterização via fase líquida, utilizando um biovidro do sistema 3CaO-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO-SiO<sub>2</sub>. Para as amostras de zircônia sem vidro, o tamanho médio de grão foi da ordem de 0,32 µm, maior que o encontrado no presente trabalho, de aproximadamente 0,28 µm. Para as amostras de zircônia com adição de 3% (em peso) de biovidro, o tamanho de grão foi da ordem de 0,32 µm, igual ao encontrado. Para àquelas com 5 % (em peso) de biovidro, o tamanho de grão foi da ordem de 0,33 µm, ligeiramente maior que o encontrado, 0,32 µm. Comparando-se os resultados obtidos por estes pesquisadores, com o presente trabalho, esta pequena diferença pode ser atribuída às condições de compactação, visto que, a temperatura de sinterização, utilizada em ambos os trabalhos, foi idêntica, 1300 °C.

De acordo com Santos e colaboradores (SANTOS et al, 2008), o crescimento de grão na matriz de zircônia não é afetado pela adição de biovidro. Em todas as condições estudadas, o tamanho de grão foi da ordem de 0,30 µm. A semelhança na morfologia dos grãos de zircônia, independentemente do teor de vidro adicionado à matriz, indica que a microestrutura não foi a principal responsável pelas variações obtidas nas propriedades mecânicas.

Comparando-se as microestruturas apresentadas pelas amostras de zircônia com adição de 3 % e 5 % (em peso) de biovidro, observa-se que são semelhantes, em concordância com àquelas, de mesmas composições, apresentadas por Santos e colaboradores (SANTOS et al, 2008).

#### 4.2.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

##### 4.2.4.1 DUREZA

Os valores de dureza Vickers, para as diferentes composições analisadas, são

apresentados na FIG. 96.

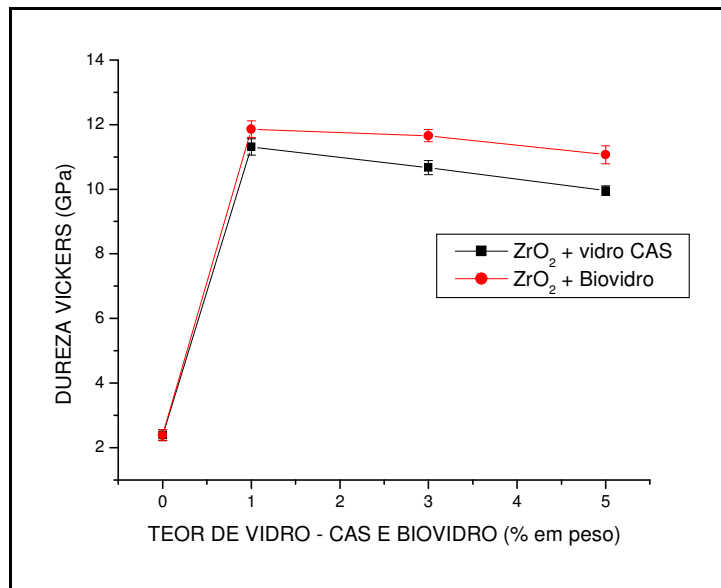


FIG. 96: Dureza Vickers (GPa) das amostras de zircônia sinterizadas em função do teor de vidro.

Os resultados de dureza Vickers das amostras contendo vidro CAS, apresentaram maior valor para a composição com 1 % (peso), da ordem de 11 GPa. As amostras contendo biovidro, também com 1 % (peso) apresentaram a maior dureza, da ordem de 12 GPa.

Habibe (HABIBE, 2007), obteve maior dureza, em torno de 11,5 GPa, para a composição contendo 3 % (peso) de biovidro, sinterizadas a 1300. °C No presente trabalho, para a mesma composição, a dureza calculada também foi da mesma ordem.

Ainda segundo Habibe (HABIBE, 2007), as amostras sinterizadas a 1300 °C apresentaram as melhores propriedades, possivelmente devido à elevada densidade relativa, em função do melhor espalhamento do líquido, menos viscoso, formado durante a sinterização, que facilitou sua penetração pelas partículas de zircônia. Esse fenômeno facilita a eliminação dos poros e redução do acúmulo de vidro nos pontos tríplices, o que promove a geração de campos de tensão durante o resfriamento e, conseqüentemente, pontos favoráveis à propagação de trincas.

O gráfico mostrou que com o aumento do teor de vidro (CAS e Biovidro) os valores de dureza dos compósitos diminuíram. Também mostrou que a dureza da amostra de zircônia sem vidro foi bem mais baixa, em relação aos valores daquelas

com adições de vidros. O comportamento da dureza da zircônia sem vidro pode ser justificado pela sua elevada porosidade, em torno de 32 % (FIG. 79). Essa porosidade induz à redução da resistência à penetração na área submetida à indentação.

Os valores relativos das durezas das amostras contendo vidros, CAS e biovidro, estão bem próximos, sendo que aquelas contendo biovidro apresentam valores ligeiramente maiores, coerentes com o melhor comportamento observado de densificação (FIG. 78).

#### 4.2.4.2 RESISTÊNCIA MECÂNICA À FLEXÃO

Os resultados obtidos de resistência mecânica à flexão em quatro pontos das amostras investigadas estão apresentados na FIG. 97.

As resistências máximas foram de 408 MPa e 350 MPa para as composições de zircônia contendo 3 % (peso) de biovidro e 1 % (peso) de vidro CAS, respectivamente.

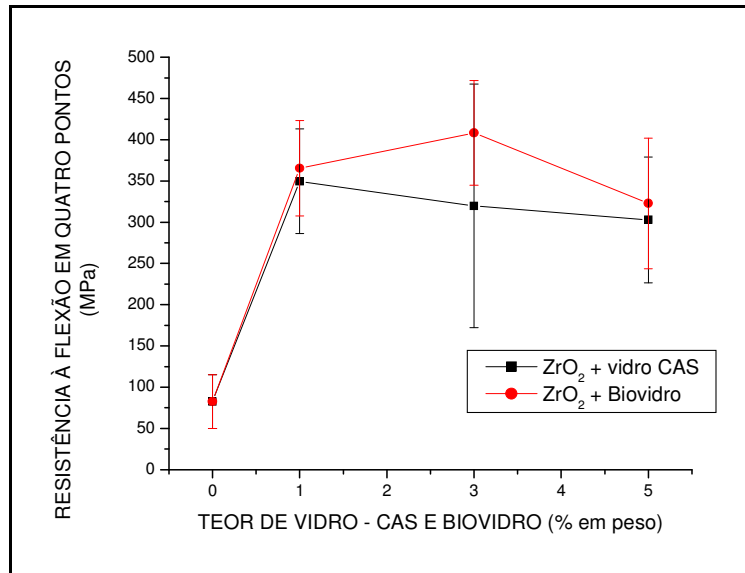


FIG. 97: Resistência à flexão em quatro pontos das amostras, em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).

Habibe (HABIBE, 2007) também obteve máximo valor de resistência à flexão (435 MPa) para a zircônia contendo 3 % (peso) de biovidro. Este valor está relativamente próximo ao obtido no presente trabalho. A diferença nos valores pode ser atribuída

ao tipo de dispositivo de flexão, utilizado pelo autor.

Sun e colaboradores (SUN et al, 2003) investigaram a adição de vidro CAS à zircônia e obtiveram valores de resistência à flexão em três pontos superiores aos obtidos neste trabalho, porém decrescentes, com o aumento da adição de CAS, comportamento semelhante ao observado. São esperados valores mais elevados de resistência à flexão em três pontos quando comparados aos de flexão em quatro pontos, devido ao maior volume submetido à carga máxima durante o ensaio de quatro pontos.

Os valores de resistência mecânica refletem o tamanho do defeito crítico presente nas amostras. Por sua vez, a população de defeitos nas amostras sinterizadas é uma consequência dos parâmetros adotados nas diferentes etapas do processamento cerâmico.

Comparando-se os valores obtidos de porosidade com os de resistência, aparentemente verifica-se que o tamanho de poro não foi responsável pelo defeito crítico. É possível que o tamanho do defeito crítico, responsável pelos resultados de resistência, esteja associado a uma combinação de tamanho de poro e trincas nucleadas nas fases vítreas adjacentes aos poros. Portanto, a resistência poderia ser justificada por defeito crítico cujo comprimento envolveria tamanho de poro mais tamanho de trinca.

As amostras de zircônia com vidro CAS mostraram valores de resistência inferiores àquelas com adição de biovidro, para todas as composições. Isto pode ser devido à maior diferença do coeficiente de expansão térmica entre o vidro CAS e a zircônia, que possivelmente contribuiu para uma maior tendência de nucleação de microtrincas no vidro CAS em relação ao biovidro.

A TAB. 11 apresenta os valores obtidos de resistência mecânica dos materiais investigados. Nela são apresentados os valores de tensão máxima, tensão para 50% de probabilidade de fratura, parâmetro de Weibull “m”, e o coeficiente de correlação “R” para as amostras ensaiadas, sendo que cada valor representa a média de pelo menos 10 amostras.

TAB. 11: Valores de resistência à fratura dos materiais investigados

AMOSTRA	Nº amostras	$\sigma_f$ (MPa)	$S_{0,5}$ (MPa)	M	$R^2$
ZrO <sub>2</sub> + sem adição de vidro	10	82,5	73,70	1,70	0,91
ZrO <sub>2</sub> + 1 % (peso) vidro CAS	15	349,6	340,36	7,24	0,87
ZrO <sub>2</sub> + 3 % (peso) vidro CAS	11	319,8	278,66	1,18	0,88
ZrO <sub>2</sub> + 5 % (peso) vidro CAS	( *)	302,9	290,03	2,26	0,76
ZrO <sub>2</sub> + 1 % (peso) Biovidro	( *)	365,5	352,79	5,89	0,93
ZrO <sub>2</sub> + 3 % (peso) Biovidro	20	408,4	403,43	7,40	0,95
ZrO <sub>2</sub> + 5 % (peso) Biovidro	15	322,9	314,19	3,83	0,98

( \* ): Número insuficiente de amostras

Valores elevados para o parâmetro de Weibull (m) são desejáveis, uma vez que ele expressa a confiabilidade do cerâmico produzido. Em Anusavice (ANUSAVICE, 1990) verifica-se que valores para “m” na faixa de 5 a 15 são aceitáveis para aplicações em cerâmicas dentárias. Dentro deste critério, as amostras de zircônia com adições de 1 % (peso) de CAS e com 3 % (peso) de biovidro estariam dentro dos padrões aceitáveis de confiabilidade ( $m > 5$  e  $m < 15$ ).

O baixo valor de resistência mecânica das amostras de zircônia sem vidro, pode ser justificado pela baixa temperatura de sinterização (1300 °C) e a elevada porosidade das amostras.

As FIGs. 98 a 102 apresentam as possíveis curvas de distribuição de Weibull das amostras investigadas neste trabalho. As resistências mecânicas foram obtidas pelos valores médios.



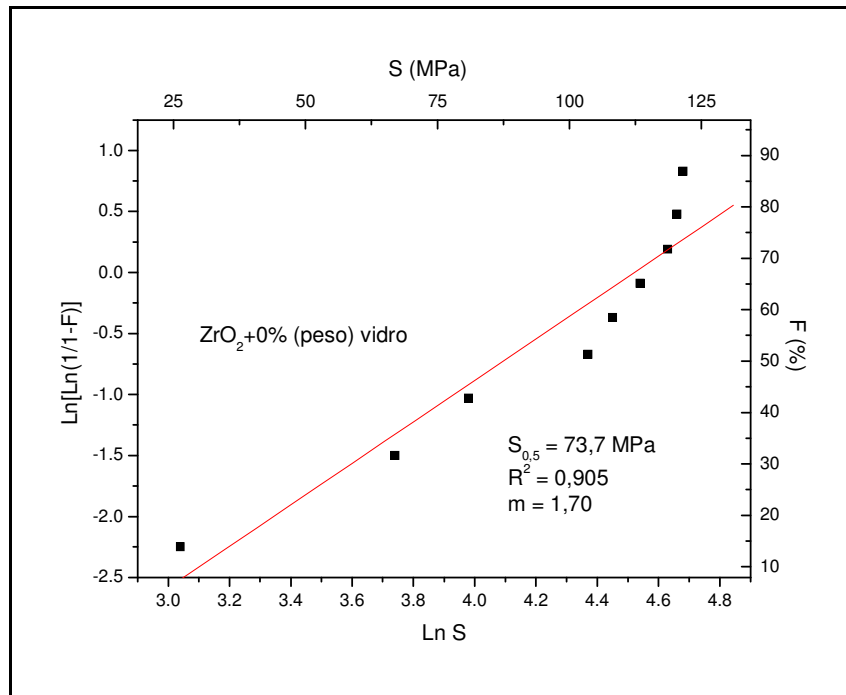


FIG. 98: Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia sem adição de vidro

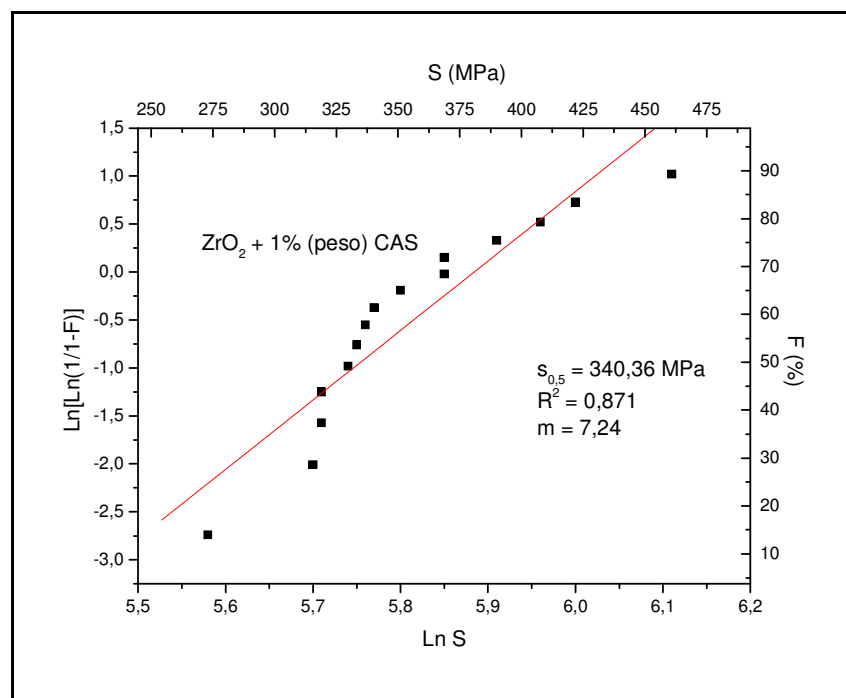


FIG. 99: Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 1 % (peso) de vidro CAS.

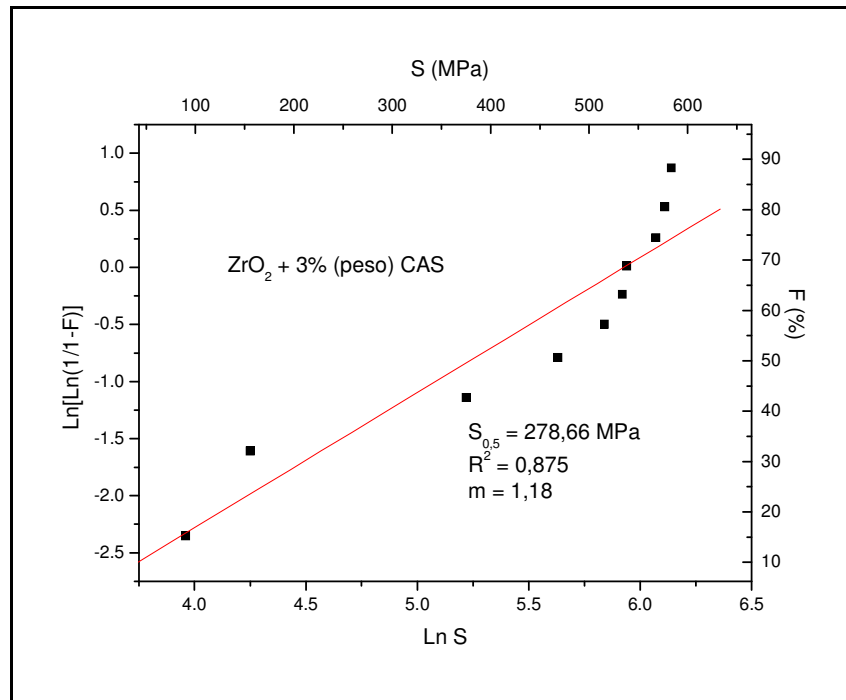


FIG. 100: Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 3 % (peso) de vidro CAS.

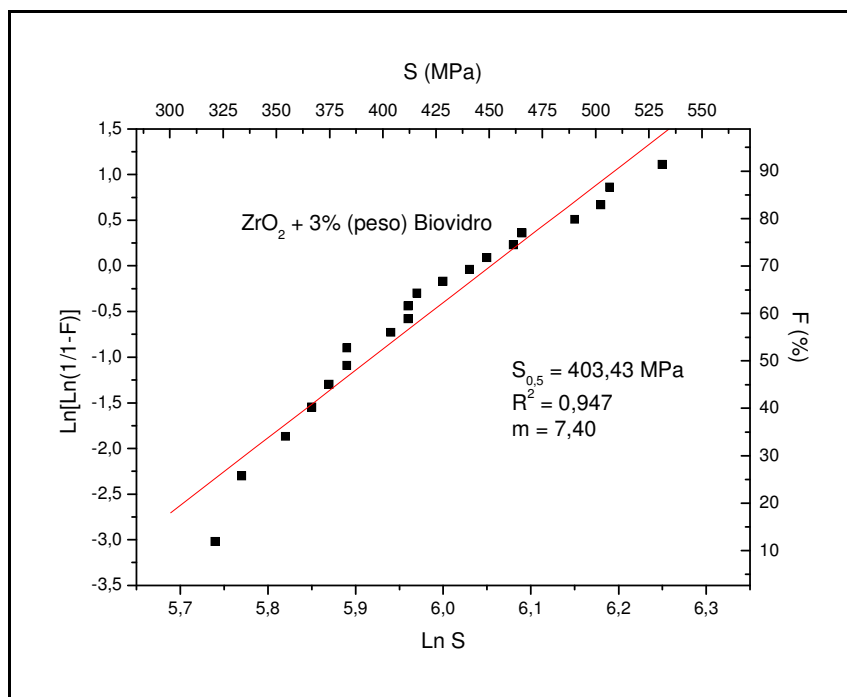


FIG. 101: Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 3 % (peso) de Biovidro.

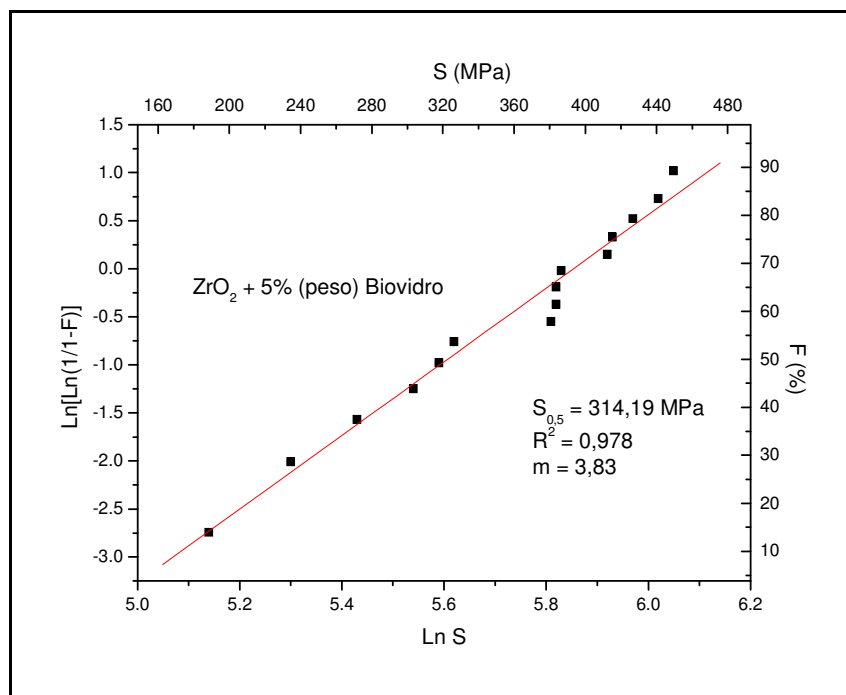


FIG. 102: Curva de Distribuição de Weibull possível das amostras de zircônia com adição de 5 % (peso) de Biovidro.

#### 4.2.4.3 TENACIDADE À FRATURA

Os valores de tenacidade à fratura, obtidos para as composições analisadas, utilizando o método de indentação, proposto por Niihara (NIIHARA, 1983), são apresentados na FIG. 103.

O gráfico mostra que, para ambos os vidros (CAS e Biovidro), a maior tenacidade ocorreu para 1 % (em peso) de vidro adicionado. Os valores obtidos foram de 4,4 e 4,3 MPa.m<sup>1/2</sup>, praticamente iguais, para os vidros CAS e Biovidro, respectivamente. Para maiores adições estes valores diminuiriam muito pouco até 3% (em peso). Para 5 % (em peso) de vidro CAS, a tenacidade diminuiu com maior intensidade, enquanto que para o Biovidro, permaneceu aproximadamente constante, em relação ao valor obtido para 3 %.

Para as amostras de zircônia com adição de 3 % (peso) de biovidro ocorre uma otimização de resistência e tenacidade, enquanto que aquelas com adição de 3 % (peso) de vidro CAS há um ganho de tenacidade e queda na resistência (FIG. 97).

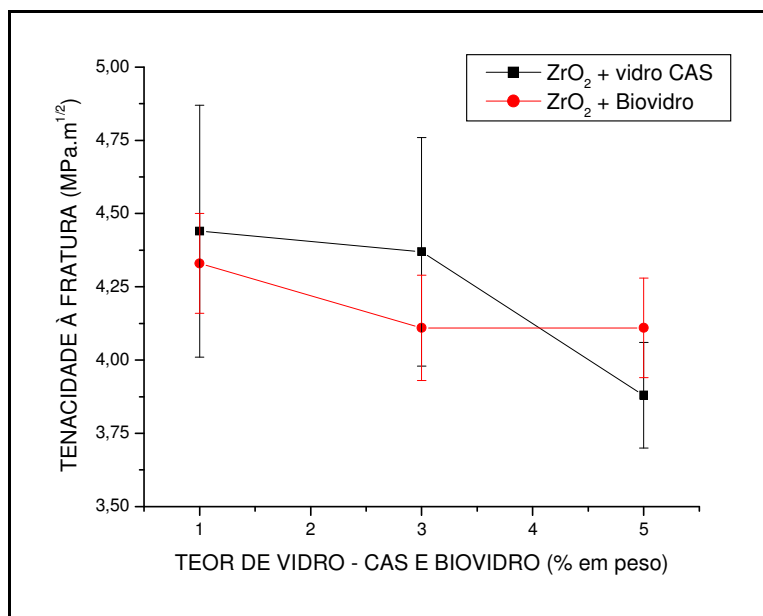


FIG. 103: Tenacidade à fratura das amostras em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).

É razoável admitir que haja uma tendência de queda de tenacidade para uma maior quantidade de vidro adicionada, já que o vidro é, por natureza, a fase mais frágil. Este comportamento foi observado no presente trabalho.

A aparente maior redução da tenacidade observada para a adição de 5 % (em peso) de vidro CAS pode estar associada à maior diferença no coeficiente de expansão térmica deste vidro, em relação à matriz de zircônia. Conforme visto anteriormente, isto reduziu a resistência mecânica e, também por este motivo, afetou a tenacidade à fratura.

No trabalho desenvolvido por Habibe (HABIBE, 2007), a amostra de zircônia contendo 3 % (peso) de Biovidro apresentou o maior valor de tenacidade à fratura (6,3 MPa.m<sup>1/2</sup>). As condições de processamento utilizadas por este autor foram semelhantes às do presente trabalho, sendo que a principal diferença deveu-se à maior pressão de compactação utilizada.

As amostras sem vidro apresentaram um nível de porosidade muito elevado, que não permitiu medir trincas após a indentação Vickers, portanto, não foi possível avaliar o valor da tenacidade para essas amostras.

Shi e colaboradores (SHI et al, 2000) estimaram a concentração ideal de vidro para otimizar a tenacidade à fratura, usando a expressão citada na EQ. 3.16. Esta abordagem baseou-se nos coeficientes de expansão térmica da matriz e dos vidros,

bem como nos seus módulos de elasticidade. Usando a mesma equação para este trabalho, obteve-se uma concentração ótima para o Biovidro na adição de 3 % (em peso).

#### 4.2.4.4 ASPECTO DAS INDENTAÇÕES

A FIG. 104 apresenta as micrografias, obtidas por meio de microscópio ótico (aumento de 500x), das marcas de indentações Vickers para carga de 2000 gf, das amostras sem adição de vidro e com adição de 3 % (em peso) de vidro CAS.

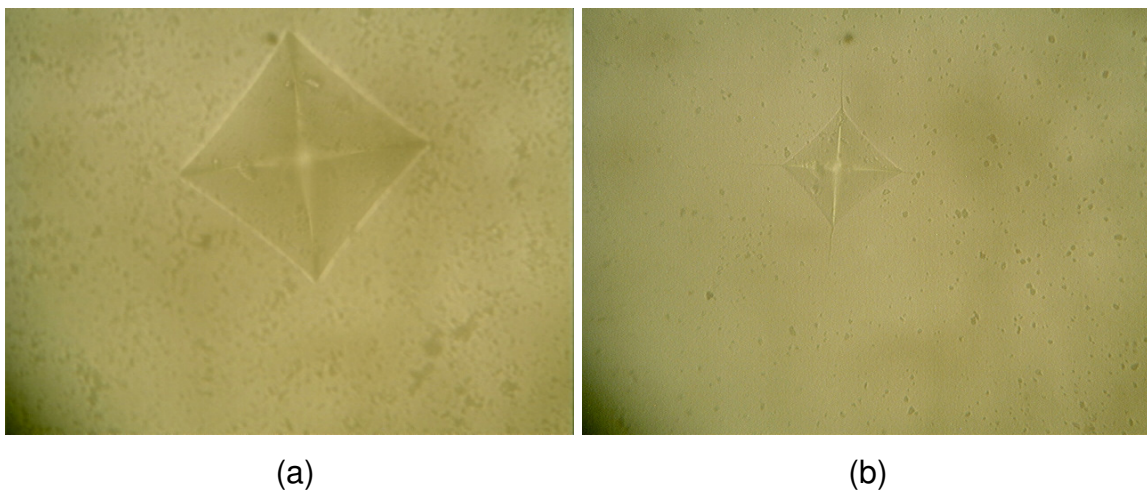


FIG. 104: Fotografias indicando as impressões geradas pelas indentações Vickers. Em: (a) amostra de zircônia sem adição de vidro e (b) amostra de zircônia com adição de 3 % (peso) de vidro CAS.

Na FIG. 105 são apresentadas as micrografias de varreduras, mostrando as indentações Vickers das amostras de zircônia sem vidro (FIG. 105 a) e da zircônia com 1 %, 3 % e 5 %, respectivamente, de vidro CAS (FIG. 105 b, c e d), estudadas.

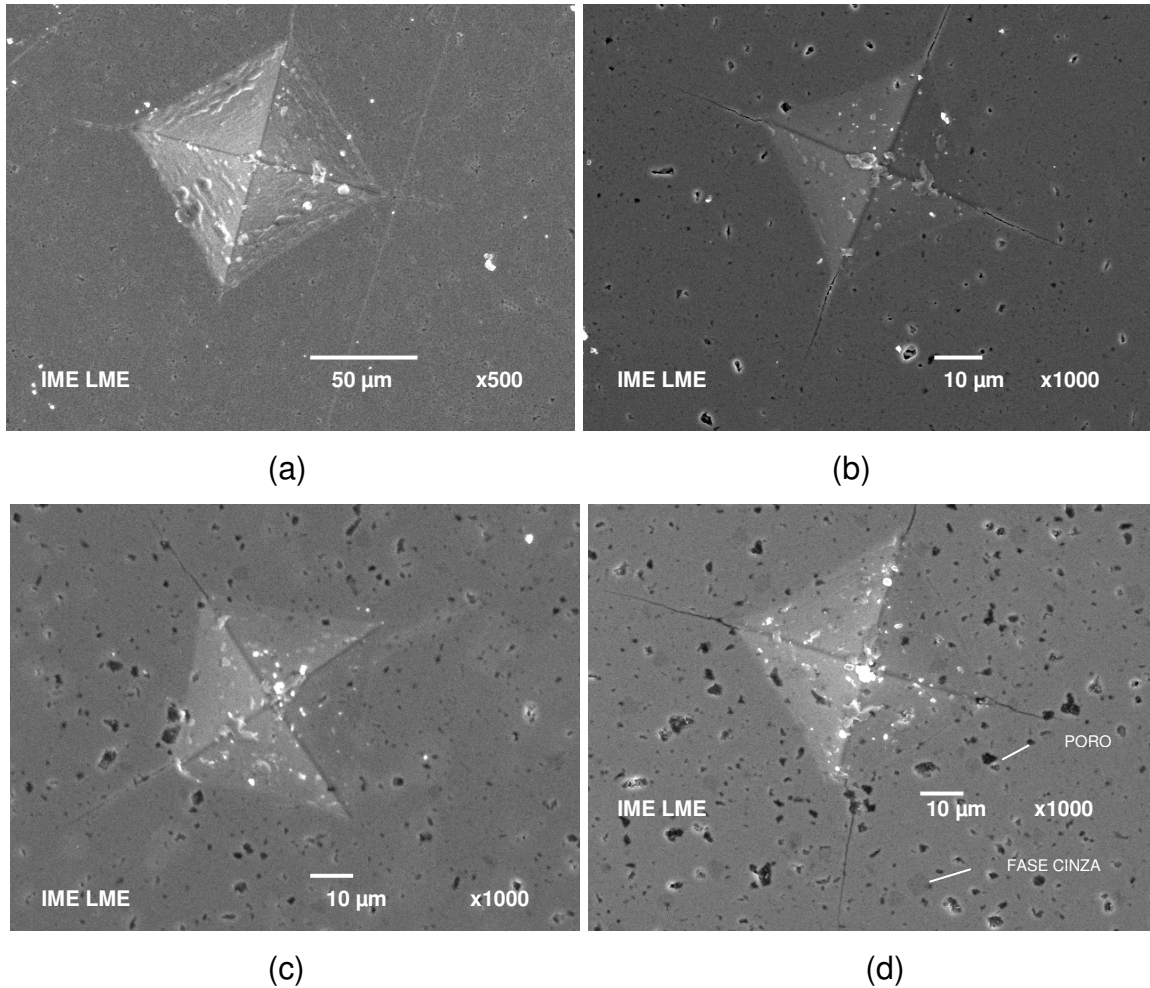


FIG. 105: Micrografias de varredura das amostras indicando as indentações Vickers. Em (a) amostra sem adição de vidro, (b) amostra com 1 % (peso) de vidro CAS, (c) amostra com 3 % (peso) de vidro CAS e (d) amostra com 5 % (peso) de vidro CAS.

Na FIG. 106 são apresentadas as micrografias de varreduras, mostrando as indentações Vickers das amostras de zircônia sem vidro (FIG. 106 a) e da zircônia com 1 %, 3 % e 5 %, respectivamente, de biovidro (FIG. 106 b, c e d), estudadas.

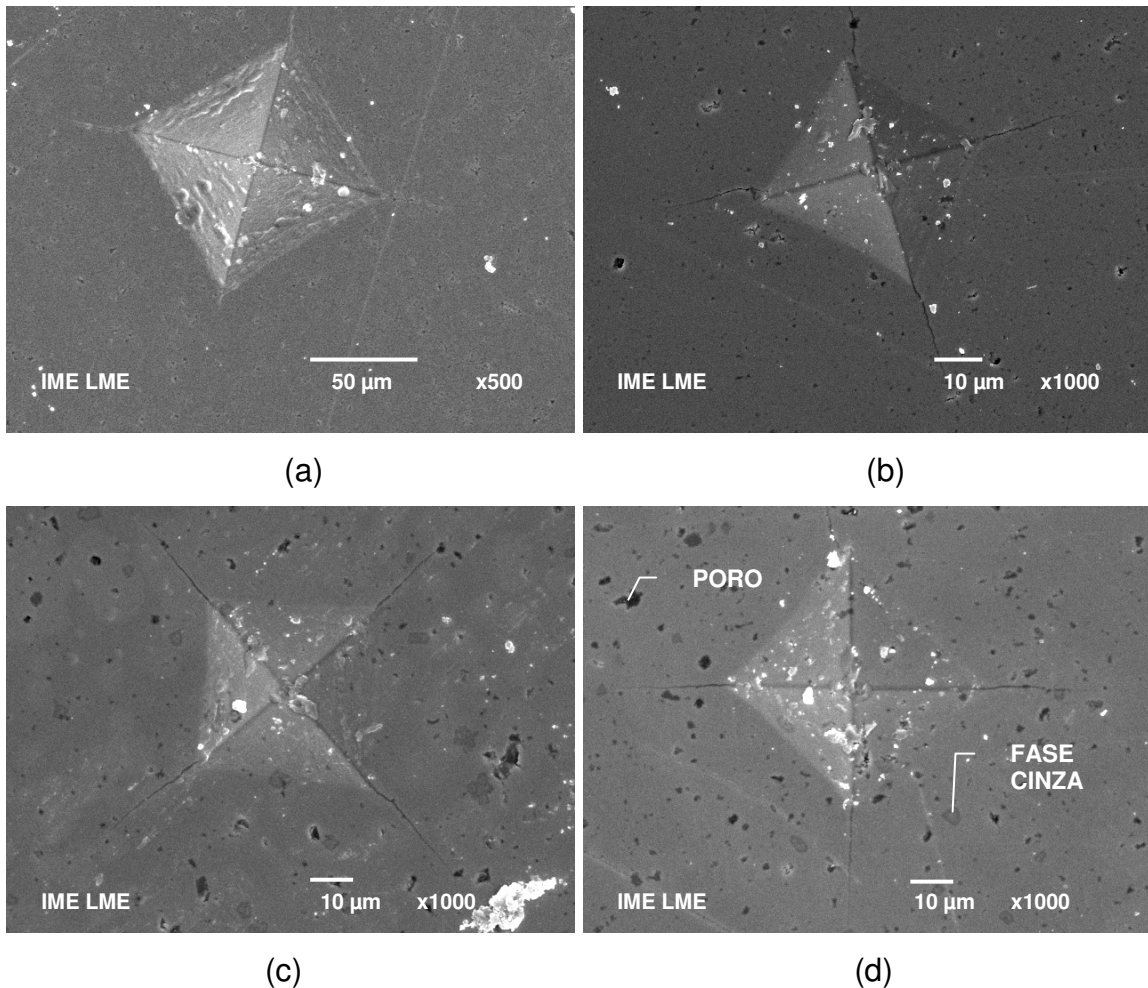
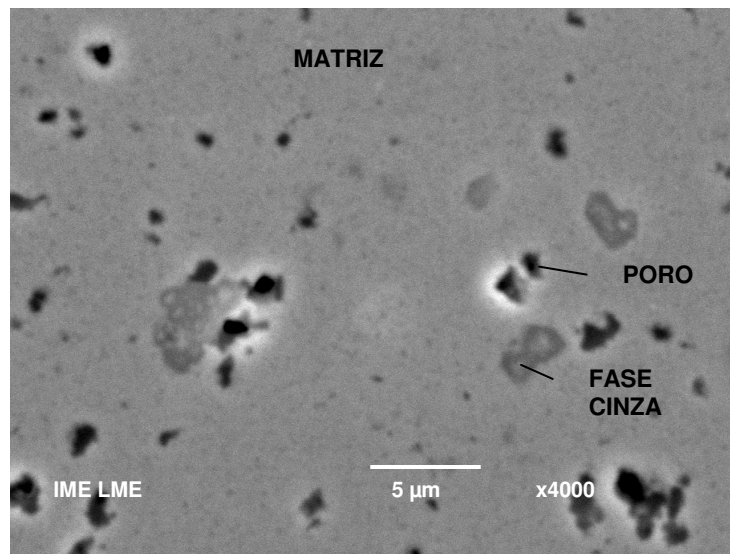


FIG. 106: Micrografias de varredura das amostras indicando as indentações Vickers. Em (a) amostra sem adição de vidro, (b) amostra com 1 % (peso) de biovidro, (c) amostra com 3 % (peso) de biovidro e (d) amostra com 5 % (peso) de biovidro.

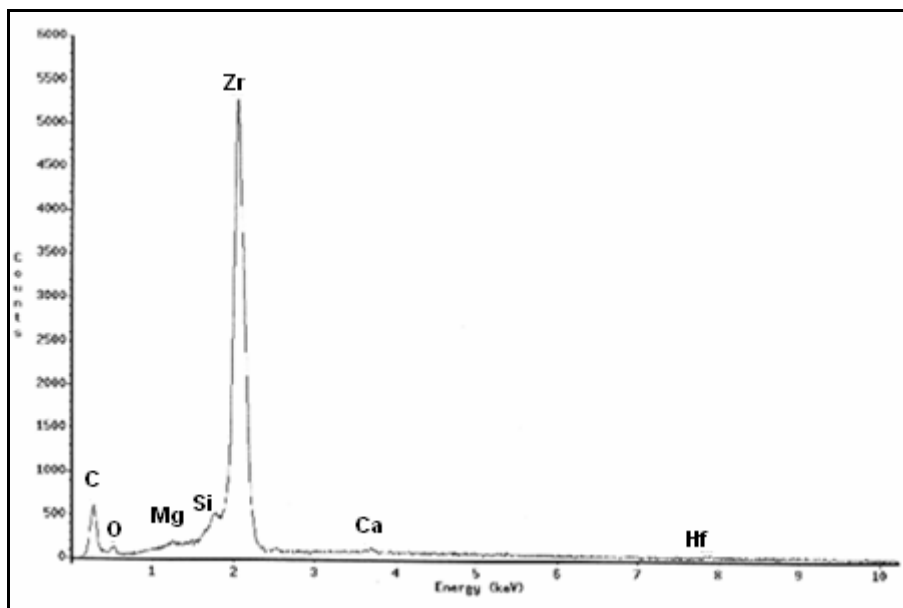
A partir das micrografias, pode-se observar um aumento da quantidade de fase vítrea (fase cinza claro), com o aumento do teor de vidro (CAS e biovidro) na composição do material. Há também um aumento no número de poros (fase escura) por unidade de área, em função do aumento da quantidade de aditivo. Esse aumento da quantidade de poros não está, necessariamente, relacionado com a densidade da amostra, mas sim com o arrancamento da fase vítrea, mais dura, durante o lixamento e o polimento superficial. Ele também pode ser devido à cristalização parcial da fase intergranular (vítrea), durante a sinterização, onde o rearranjo atômico poderia gerar porosidade.

A fim de ser verificado se as fases cinzas, mostradas nas FIGs. 105 (d) e 106 (d), são fases intergranulares, foram realizadas análises por EDS nas amostras com maiores teores de vidro (5 % de biovidro e 5 % de vidro CAS), e os resultados são

mostrados nas FIGs. 107 a 110.



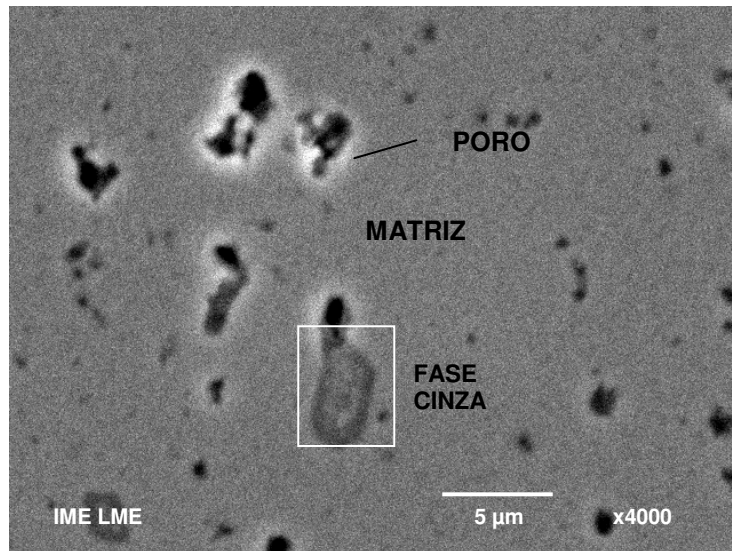
(a)



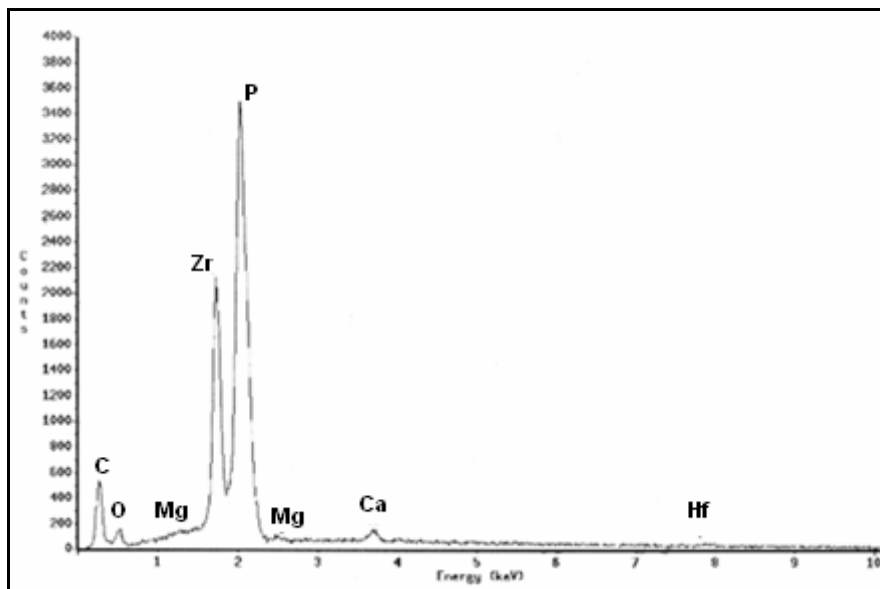
(b)

FIG. 107: Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de biovidro. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície polida (b) espectro de EDS da matriz.





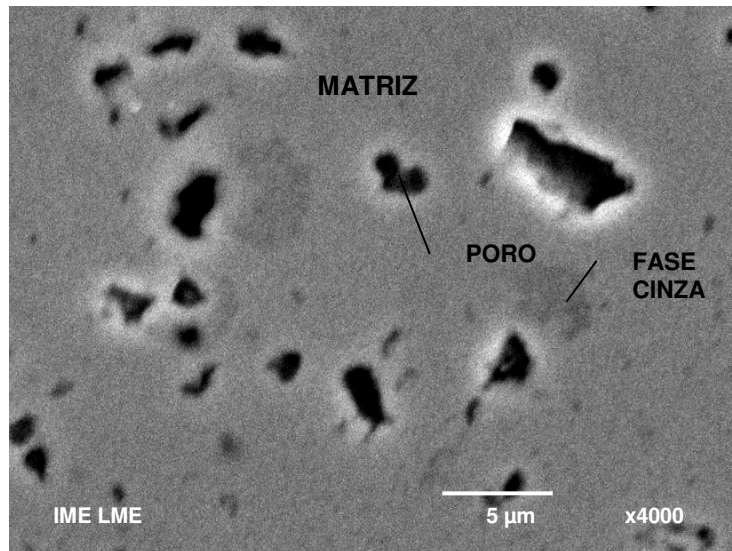
(a)



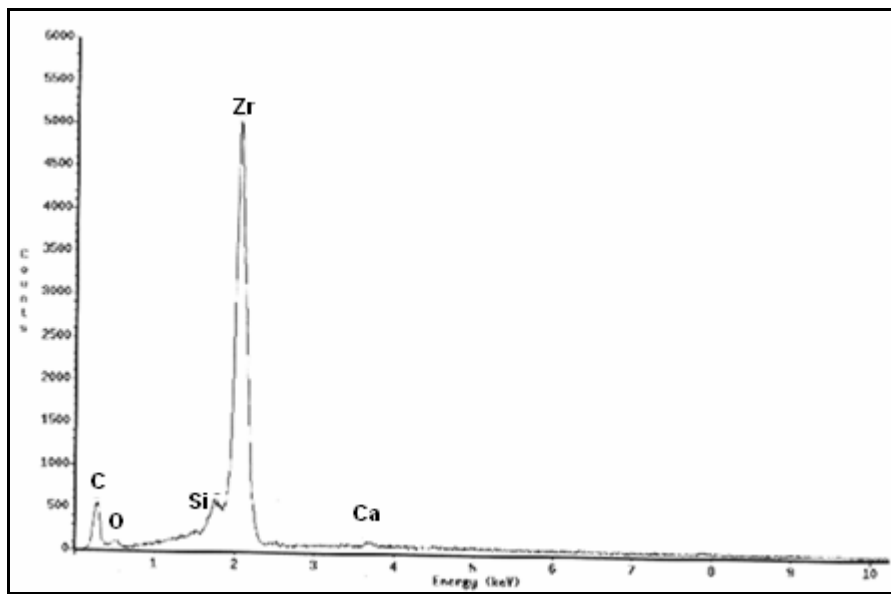
(b)

FIG. 108: Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de biovidro. Em (a) micrografia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da região (fase cinza claro) indicada na micrografia.

Comparando-se os espectros de EDS das regiões indicadas nas FIGs. 107 e 108, pode-se observar o surgimento de um pico de fósforo (FIG. 106 b). Isto é um indicativo de que a fase cinza é rica em biovidro.

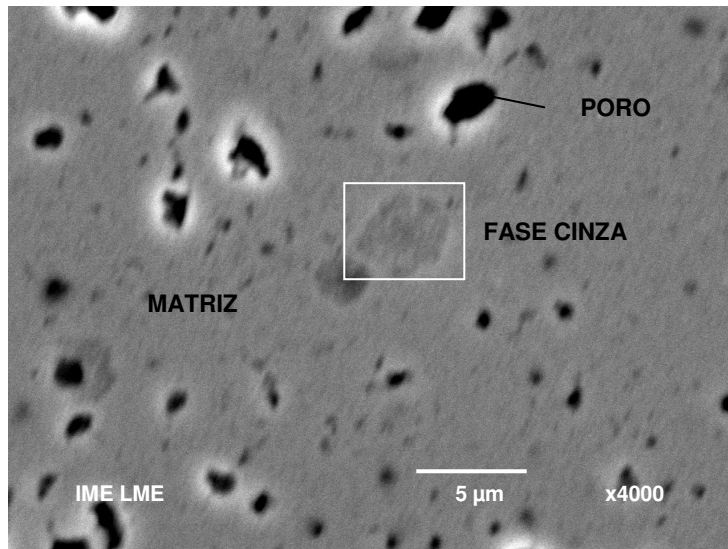


(a)

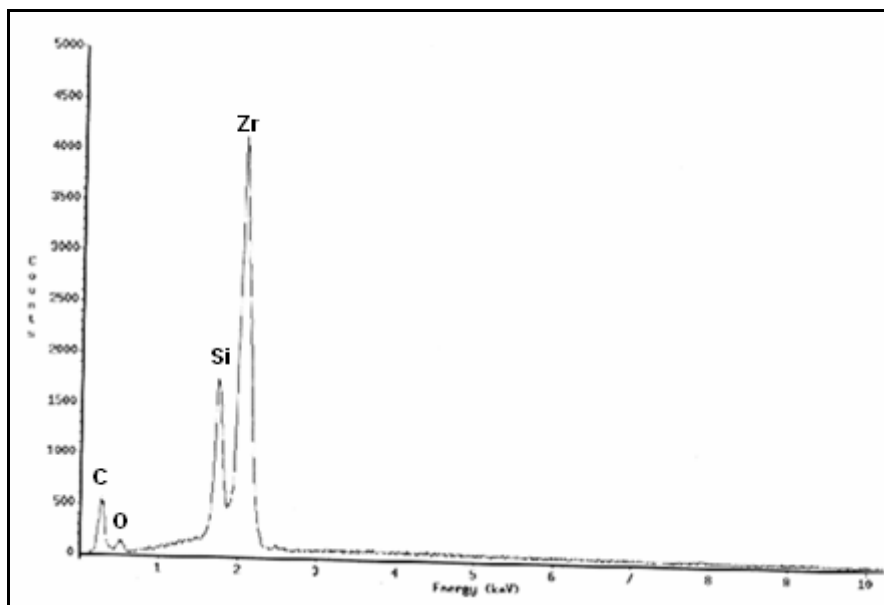


(b)

FIG. 109: Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS. Em (a) microscopia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da matriz.



(a)



(b)

FIG. 110: Amostra de Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS. Em (a) microscopia eletrônica de varredura da superfície polida; (b) espectro de EDS da região (fase cinza claro) indicada na micrografia.

Comparando-se os espectros de EDS das regiões indicadas nas FIGs. 109 e 110, pode-se observar o surgimento de um pico de silício (FIG. 105 b). Isto é um indicativo de que a fase cinza intergranular é rica em vidro CAS.

Quanto ao sistema de trinca presente no material, segundo Niihara (NIIHARA et al, 1983), uma maneira de ser verificado é através da razão  $c/a$ . Se  $c/a$  for menor que 2,5, o sistema de trinca é do tipo Palmqvist, se for maior que 2,5 o sistema é do tipo radial/mediano.

A TAB. 12 apresenta os valores obtidos para a razão  $c/a$  e o valor médio do comprimento de trincas ( $c$ ) obtidos após o ensaio de dureza.

TAB. 12: Medidas do comprimento médio de trinca ( $c$ ) e razão de  $c/a$ .

AMOSTRA	$c$ ( $\mu\text{m}$ )	$c/a$	Densidade relativa (% dens. teórica)
ZrO <sub>2</sub> sem vidro	não foi possível medir	não foi possível medir	68,16 ± 0,38
ZrO <sub>2</sub> + 1 % vidro CAS	90,34 ± 7,38	1,59 ± 0,13	94,68 ± 0,65
ZrO <sub>2</sub> + 3 % vidro CAS	92,02 ± 5,12	1,58 ± 0,09	91,64 ± 0,93
ZrO <sub>2</sub> + 5 % vidro CAS	101,54 ± 3,89	1,68 ± 0,06	90,59 ± 0,19
ZrO <sub>2</sub> + 1 % Biovidro	90,20 ± 2,53	1,62 ± 0,06	96,10 ± 0,45
ZrO <sub>2</sub> + 3 % Biovidro	93,99 ± 3,16	1,68 ± 0,06	92,75 ± 1,29
ZrO <sub>2</sub> + 5 % Biovidro	94,69 ± 3,02	1,65 ± 0,05	97,06 ± 0,60

Pode ser observado que o sistema de trinca encontrado neste trabalho é do tipo Palmqvist, pois a razão  $c/a$ , em todas as composições (exceto nas amostras de zircônia sem adição de vidro, que devido à elevada porosidade não foram possíveis medir trincas), é inferior a 2,5.

#### 4.2.4.5 ANÁLISE DAS SUPERFÍCIES DE FRATURA

A seguir são apresentadas as micrografias de varreduras das superfícies de fraturas das amostras analisadas.

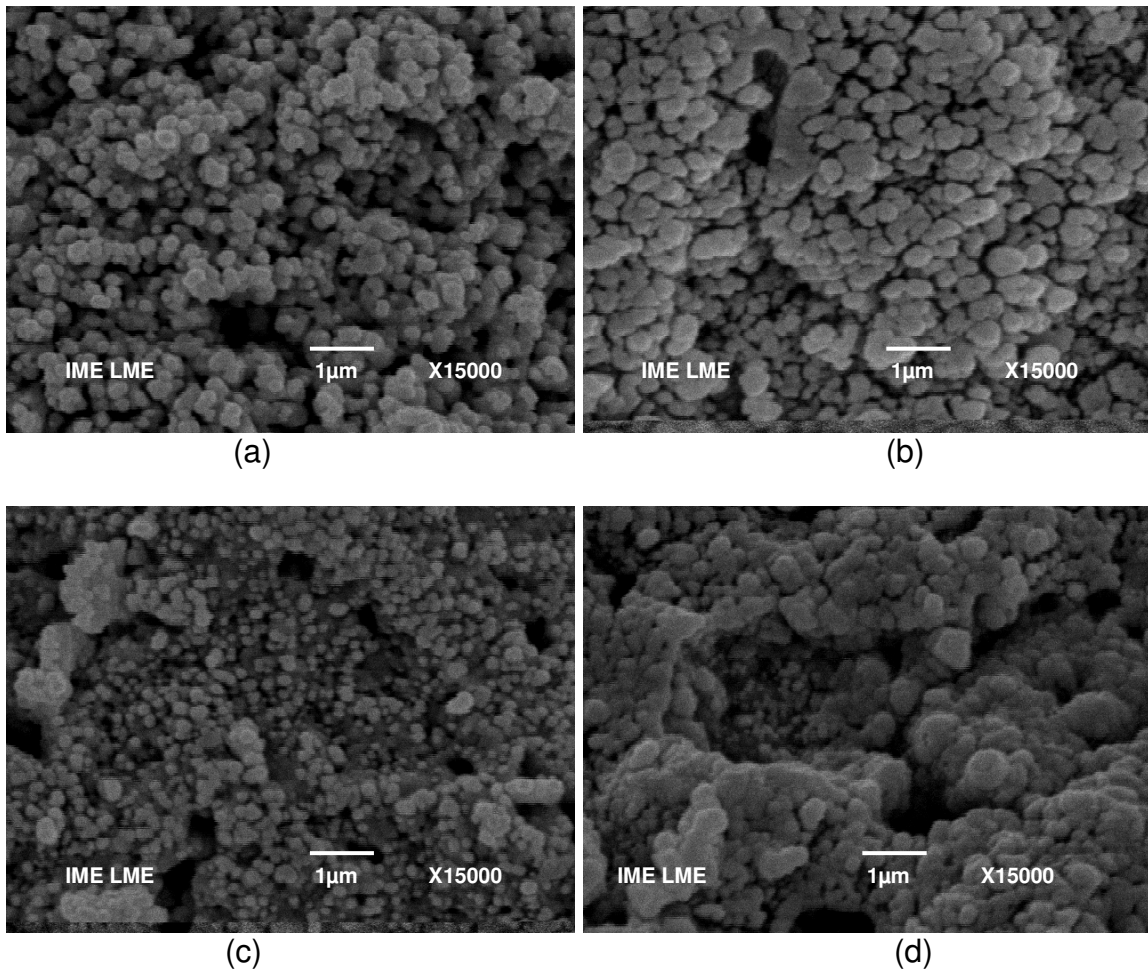


FIG. 111: Micrografias de varredura das superfícies de fratura das amostras após ensaio de flexão. Em (a) Zircônia sem adição de vidro (b) Zircônia com 1 % (peso) de vidro CAS, (c) Zircônia com 3 % (peso) de vidro CAS, (d) Zircônia com 5 % (peso) de vidro CAS.

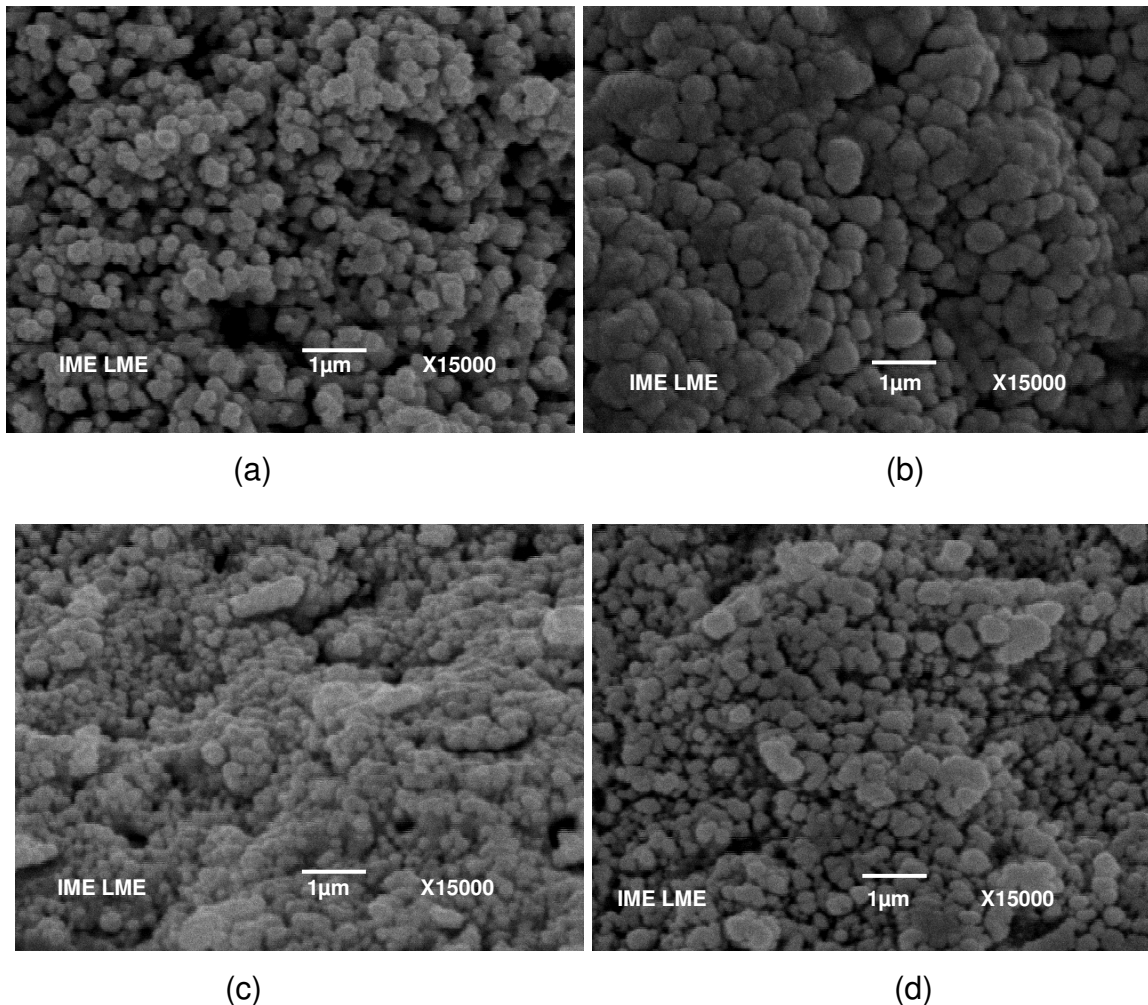


FIG. 112: Micrografias de varredura das superfícies de fratura das amostras após ensaio de flexão. Em (a) Zircônia sem adição de vidro (b) Zircônia com 1 % (peso) de biovidro, (c) Zircônia com 3 % (peso) de biovidro, (d) Zircônia com 5 % (peso) de biovidro.

Analisando-se as micrografias, podem ser observadas as superfícies de fratura e detalhes dos poros. Observa-se também a elevada porosidade da amostra de zircônia sem adição de vidro, que é devido à baixa temperatura de sinterização usada para sinterizar por fase sólida. É possível observar nas demais micrografias que com adições de vidro ocorreu o processo de sinterização.

#### 4.2.4.6 RELAÇÃO ENTRE GEOMETRIA DA TRINCA E TENACIDADE À FRATURA

A FIG. 113 mostra o tamanho crítico de falha, em  $\mu\text{m}$ , em função do teor de vidro, CAS e Biovidro, das amostras desenvolvidas no presente trabalho, com base na EQ. 3.29.

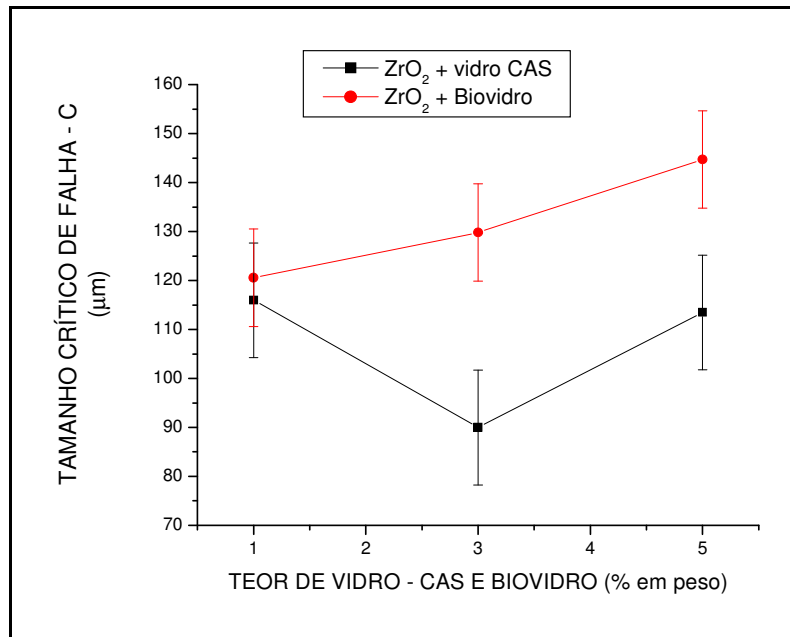


FIG. 113: Tamanho crítico de falha em função do teor de vidro (CAS e Biovidro).

Pode-se observar que as amostras com adições de biovidro se mostraram mais tolerantes às falhas que aquelas com vidro CAS.

O tamanho de falha para início da fratura em amostras de zircônia com 3% (peso) de biovidro, encontrado no trabalho de Habibe (HABIBE, 2007) está entre 105 e 230 μm.

Ainda segundo Habibe (HABIBE, 2007), o tamanho crítico de falha indica que os compósitos ZrO<sub>2</sub>-biovidro são duráveis para falhas de usinagem entre 105 e 230 μm, os quais são esperados ocorrer durante a preparação e restaurações, usando usinagem de alta velocidade.

Segundo Moraes (MORAES, 2004) 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.

Em função do exposto, sugere-se que, após a usinagem de peças confeccionadas a partir dos materiais desenvolvidos nesse trabalho, um tratamento térmico, acima da temperatura de transformação martensítica, possa ser realizado, visando retransformar a fase monoclinica, gerada após usinagem, em fase tetragonal, induzindo a um aumento posterior de tenacidade.

## 5 CONCLUSÕES

Adição de vidro à zircônia possibilitou boa sinterabilidade à baixa temperatura (1300 °C)

A adição de biovidro à zircônia resultou em uma sinterabilidade ligeiramente melhor que a adição de CAS.

A diferença entre os coeficientes de expansão térmica do biovidro e do vidro CAS contribuiu para um melhor comportamento mecânico da zircônia com a adição de biovidro.

A composição de zircônia com adição de 3 % (peso) de biovidro apresentou as melhores propriedades mecânicas.

Maiores adições de vidro, na faixa de 5 % (peso) degradam as propriedades mecânicas do compósito. Isto pode ser atribuído à maior quantidade de fase frágil.

Os resultados obtidos recomendam a utilização de zircônia com adição de vidro para produzir componentes empregados na área odontológica em razão do menor custo. A adição de vidro à zircônia permitiu obter corpos sinterizados com boa densidade relativa, à baixa temperatura, devido à presença de fase líquida.



## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- 1 – Retirar o ligante da zircônia para fins de caracterização de tamanho de partícula.
- 2 - Utilizar a pressão uniaxial otimizada pela curva de compactação.
- 3 - Utilizar pressão uniaxial, seguida de isostática a fim de minimizar gradientes de densificação.
- 4 - Variar a composição de vidro.
- 5 – Moer os vidros em escala nanométrica.

## 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ALBARO, J.L. Amorós. A operação de prensagem: considerações técnicas e sua aplicação estrutural. Parte V: descrição da etapa de prensagem. *Cerâmica Industrial*, 6(3) maio/junho.
- ALBERS, A.P.F., MELCHIADES, F.G., MACHADO, R., BALDO, J.B., BOSCHI, A.O. Um método simples de caracterização de argilominerais por difração de raios x. *Cerâmica*, vol.48, nº 305, 2002.
- ANUSAVICE, K.J. **Materiais dentários**. Editora Guanabara. 10<sup>a</sup> edição, Rio de Janeiro, 1998.
- ASTM E-112/96. **Standard test methods for determining average grain size**, p.297-322, 1996.
- ASTM C 1327-03. **Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics**, 2003.
- ASTM C 1421-99. **Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature**. 1999.
- ASTM C 1161-02. **Standard test method for determination for flexural strength of advanced ceramics at ambient temperature**, 2002.
- BARSOU, Michael W. **Fundamentals of Ceramics**. Drexel University. McGraw-Hill, USA, 1997.
- BASU, Bikramjit., VLEUGELS, Josef., BIEST, Omer Van Der. **Transformation behavior of tetragonal zirconia: role of dopant content and distribution**. *Materials Science and Engineering A366* (2004) 338-347.
- BEREZOWSKI, Luiz Ricardo; NETO, Carlos de Moura; MELO, Francisco Cristóvão Lourenço de. **Avaliação da resistência mecânica de cerâmicas à base de carbeto de silício**. Instituto tecnológico da aeronáutica. São José dos Campos – SP.

- BENTO, C. A. S. **Estudo da interface Ti 6Al 4V / TiO<sub>2</sub> por microscopia eletrônica de varredura**. Dissertação de mestrado, USP – São Carlos – SP, 2000.
- BOTHA, S. T. **Surface properties and bio-acceptability of TiO<sub>3</sub> surfaces**. Materials Science Engineering, 1998.
- CALLISTER, Willian D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Editora LTC, 2002.
- CASTNER, D. G., RATNER, B. D. **Biomedical surface science: foundations to frontiers**. Surface Science, v.500, p.28-60, 2002.
- CELLA, Norberto. **Caracterização de materiais**. Instituto Politécnico. UERJ. Quartas científicas – 8 de junho a 24 de agosto de 2005.
- CHEVALIER, Jérôme. **What future for zirconia as a biomaterial?** Biomaterials 27 (2006) 535-543.
- DOMINGOS SANTOS, José. **Ceramics in medicine**. Faculdade de engenharia da universidade do porto (FEUP). Business briefing: medical device manufacturing & technology, 2002.
- DUAN, R.G., LIANG, K.M. A study on the crystallization of CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> system glasses. Journal of Materials Processing Tecnology 75 (1998) 235-239.
- DUAN, R.G., LIANG, K.M., GU, S.R. **A study on the mechanism of crystal growth in the process of crystallization of glasses**. Materials Research Bulletin (1998), vol. 33, No 8, pp 1143-1149.
- ELIAS, Carlos Nelson, LOPES, Hélio Pereira. **Materiais dentários – ensaios mecânicos**. Editora Santos, 2007.
- FANCIO, Elisabeth. **Aplicação do método de rietveld para análise quantitativa de fases dos polimorfos da zircônia por difração de raios-X**. Dissertação apresentada como parte dos requisitos para a obtenção do grau de mestre em ciências na área de tecnologia nuclear. Instituto de pesquisas energéticas e nucleares. São Paulo, 1999.

FEIGHERY, A.J. & IRVINE, J.T.S. **Effect of alumina additions upon electrical properties of 8% mol yttria-stabilised zirconia**. Solid State Ionics, v.121 p.209-216, 1999 in MORAES, 2004.

FERNANDES, M.H.F.V. **Introdução à ciência e tecnologia do vidro**. Pág. 125. Universidade Aberta, Lisboa, 1999.

FLORIO, Daniel Zanetti. **Estudos de sinterização e de envelhecimento térmico de cerâmicas de zircônia – ítria por espectroscopia de impedância**. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares. São Paulo, 1998.

GARCIA, Amauri; SPIN, Jaime Alvares; SANTOS, Carlos Alexandre dos. **Ensaios dos Materiais**. Editora LTC, Campinas, 1999.

GERMAN, Randall M. **Sintering Theory and Practice**. John Wiley & Sons, Inc. New York, 1996.

HABIBE, A. F., SANTOS, C., TEIXEIRA, L. H. P., MAEDA, L. D., BARBOZA, M. J. R. **Propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização**. 17<sup>o</sup> CBCIMat – Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Foz do Iguaçu, PR, novembro, 2006.

HABIBE, Alexandre Fernandes. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO<sub>2</sub> utilizando um vidro do sistema 3CaO. P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>-MgO como aditivo de sinterização**. Dissertação de Mestrado em Engenharia de Materiais. Escola de Engenharia de Lorena. Universidade de São Paulo. Lorena, 2007.

HARLAN, Nicole R.; MERINO, Rosa I.; PEÑA, José I.; LARREA, Angel; ORERA, Victor M.; GONZALES, Carlos; POZA, Pedro; LLORCA, Javier. **Phase distribution and residual stresses in melt-grown Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub>-(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) eutectics**. Journal of the American Ceramic Society, vol. 85, n<sup>o</sup>8, pp. 2025-2032, 2002.

HLAVÁČ, J. **The technology of glass and ceramics**. Elsevier, Amsterdam, 1983.

HEUER, A. H., HOBBS, L. W. **Science and technology of zirconia**. Advances in ceramics. Volume 3. The American Ceramic Society, United States of America, 1981.

GARVIE, R. C. e NICHOLSON, P. S. J. American Ceramic Society. Soc. 55 (1972) 303-305.

GERMAN, Randall M. **Sintering theory and practice**. John Wiley & Sons, INC, United States of America, 1996.

GONZÁLEZ, Carlos, POZA, Pedro, LLORCA, Javier. **Phase distribution and residual stress in melt-grown  $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$  ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) eutectics**. J. Am. Ceram. Soc., 85 [8] 2025-32 (2002).

HENCH, LARRY L. **Bioceramics:from concept to clinic**. J. Am. Ceram. Soc. 74, 1487 (1991).

HUANG, X.W., WANG, S.W., ZHAO, S.K., HUANG, X.X. **Effect of liquid-forming additives on the sintering and mechanical properties of  $\text{Al}_2\text{O}_3/3\text{Y-TZP}$  (30 vol.%) composite**. Materials Research Bulletin 37 (2002) 179-1719.

HUANG, X. W., WANG, S. W., HUANG, X. X. **Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering**. Ceramics International 29 (2003) 765-769.

HWA, Luu-Gen. LU, Chung-Ling. LIU, Li-Chi. **Elastic moduli of calcium aluminosilicate glasses studied by Brillouin scattering**. Materials Research Bulletin (2000) 1285-1292.

KIM, Dae-Joon. LEE, Myung-Hyung. LEE, Deuk Yong. HAN, Jung-Suk. **Mechanical properties, phase stability, and biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  composite abutments for dental implant**. J. Biomed Mater Res (Appl Biomater) 53: 438-443, 2000.

KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. Second Edition. Cambridge, Massachusetts, June 1975.

KISI, E. H., HOWARD, C. J. **Crystal structure of orthorhombic zirconia in partially stabilized zirconia**. J. Am. Ceram. Soc. , 72 (10), 597-600, 1963.

- KOHN, D. H., DUCHEYNE, P., AWERBUCH, J. **Acoustic emission during fatigue of Ti-6Al-4V: incipient fatigue crack detection limits and generalized data analysis methodology.** Journal of Material Science, 1992, v.27, n.12, p.3133-3142.
- KOKUBO, T., ITO, S., SAKKA, S., YAMAMURO, T. **Formation of a high-strength bioactive glass-ceramic in the system MgO-CaO-SiO<sub>2</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.** Journal of materials science, 21, 1986, 536-540.
- KOKUBO, T. **Bioactive glass-ceramics: properties and applications.** Biomaterials, v.12, p.155-163 (1991).
- KUNES, K., HAVRDA, J., HRONÍKOVÁ, K., GREGOROVÁ, E., PABST, W. **Stabilization of bioceramic suspensions prepared from alumina containing zirconia powders.** Ceramics Silikáty, 44 (1) p-1-8, 2000.
- LACERDA, S. R., OLIVEIRA, J. M., CORREIA, R. N., FERNANDES, M. H. V. **TiO<sub>2</sub>-induced amorphous phase separation and crystallization in a glass of the system SiO<sub>2</sub>-3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-MgO.** Journal of non-crystalline solids, 221, 1997, 255-260.
- LAMA, Eliane Aparecida Del. KIHARA, Yushiro. **Biocerâmica.** Universidade de São Paulo. Instituto de Geociências, maio de 2003.
- MAEDA, Loriane David. **Avaliação da resistência à fratura e estatística de Weibull de cerâmicas à base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização.** Faculdade de Engenharia Química de Lorena - Departamento de Engenharia de Materiais (FAENQUIL-DEMAR). Lorena, São Paulo, 2006.
- MAMOTT, G.T., et al., **Dynamic studies of zirconia crystallization,** J Materials Science, 26, (1991) 4054-4061.
- MORAES, Maria Cecilia Corrêa de Sá e Benevides de. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias.** Tese de doutorado, IME-RJ, 2004.
- MOTA, Ricardo de Assis. **Introdução ao estudo da transformação martensítica em ligas de cobre com memória de forma.** Universidade Estadual de

Campinas. Departamento de Engenharia de Materiais. UNICAMP-DEMA, outubro de 2002.

NIHARA, K. **Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics.** J. Mat. Sci, 1982.

NORMA BRASILEIRA - **NBR 6220** – Material refratário denso – Determinação da massa específica aparente, porosidade aparente, absorção e massa específica aparente da parte sólida.

OLIVEIRA, José Martinho Marques de. **Desenvolvimento de vidros e vidros cerâmicos sílico-fosfatados com elevado teor de alcalino-terrosos para aplicações biomédicas.** Dissertação de Mestrado. Universidade de Aveiro. Portugal, 2000.

ORÉFICE, R. L., PEREIRA, M. M., MANSUR, S. **Biomateriais – fundamentos e aplicações.** Editora Cultura Médica, 2005.

PICONI, C., MACCAURO, G. **Zirconia as a ceramic biomaterial.** Biomaterials 20 (1999) 1-25.

PORTER, D. A. e EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys.** Chapman & Hall, 2<sup>nd</sup> edition, 1992.

REED, James S. **Principles of ceramics processing.** Wiley interscience. Second edition. New York, 1995.

RICHERSON, David W. **Modern ceramic engineering – properties, processing, and use in design.** Marcel Dekker, INC. New York, 1982.

SANTOS, Luís Alberto dos. **Desenvolvimento de cimento de fosfato de cálcio reforçado por fibras para uso na área médico-odontológica.** Tese de doutorado, Universidade Estadual de Campinas, São Paulo, 2002.

SANTOS, C., SOUZA, R. C., HABIBE, A. F., MAEDA, L. D., BARBOZA, M. J. R., ELIAS, C. N. **Mechanical properties of Y-TZP ceramics obtained by liquid**

- phase sintering using bioglass as additive.** Material science and engineering A 478 (2008) 257-263.
- 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. Mater. Res., Vol. 15 nº 3, 2000.
- SILVA, M. H. P.. **Apostila de Biomateriais**, 2006.
- STEVENS, R. **An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics.** 2ªed. Twickenham: Magnesium elektron ltda, 1986.
- SUN, Yi-hai, ZHANG, Yu-feng, GUO, Jing-kun. **Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition.** Ceramics International 29 – 229-232, 2003.
- TEBCHERAN, S.M., VARELA, J.A., BRANKOVIC, Z., BRANKOVIC, G., SPAGNOL, P.D., CILENSE, M., PERAZOLLI, L., LONGO, E. **Cinética de sinterização para sistemas à base de SnO<sub>2</sub> por taxa de aquecimento constante.** Cerâmica 49 (2003), 99-109.
- THAMARAISELVI, T. V., RAJESWARI, S. **Biological evaluation of bioceramic materials – a review.** Department of analytical chemistry, university of Madras, guindy campus, Chennai 600 025. Trends Biomater. Artif. Organs, vol 18 (1), pp 9-17. 2004.
- TORAYA, H., YOSHIMURA, M., SOMIYA, S. J. Am. Ceram, Soc. 67 (1984) 119-121.
- VALDEZ, AKEMI A. NOGIWA e RAINFORTH, W. MARK. **Hydrothermal degradation of zircônia bioceramics: effect of ternary oxide additions.** University of Sheffield, Department of Engineering Materials, 2007.
- VIEIRA, Carlos Maurício F.; HOLANDA, José Nilson F. de; PINATTI, Daltro G. **Placas cerâmicas – uma introdução.** Vértices, ano 1, nº1, dez. 1997.
- WANG, Franklin F. Y. **Ceramic Fabrication Processes.** Academic Press, New York, 1976.



WEBER, Wolfram; RIEGER, Wolfhart. **ZrO<sub>2</sub>-TZP in dentistry, properties and applications**. Proceedings of the 13<sup>th</sup> Int. Symp. On Ceramics in Medicine, Bologna, Italy, 22-26 Nov. (2000) pp. 929-932.

WILLIAMS, D. F. **Biofuncionalidade and biocompatibilidade**. Medical and Dental Materials. New York, 1992.

WILLIAMS, D. F. **The Williams dictionary of biomaterials**. Liverpool University press, 1999.

WU, Yi-quan. ZHANG, Yu-feng. HUANG, Xiao-xian. GUO, Jing-kun. **Microstructural development and mechanical properties of self-reinforced alumina with CAS addition**. Journal of the European Ceramic Society 21 (2001) 581-587.

YOSHIMURA, H. N., MOLISANI, A. L., NARITA, N. E., GONÇALVES, M. P., CAMPOS, M. F. **Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema MgO-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-CaO**. Cerâmica 53 (2007), 116-132.

[http://www.abceram.org.br/asp/abc\\_51.asp](http://www.abceram.org.br/asp/abc_51.asp) (capturado em 27/7/2006).

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=3299>(capturado em 07/7/2006).

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=1743>(capturado em 27/7/2006).

<http://www.azom.com/details.asp?ArticleID=2632> (capturado em 27/7/2006).

<http://www.americanelements.com/newpage3.htm> (capturado em 18/7/2006).

[http://www.bibvirt.futuro.usp.br/textos/tem\\_outros/cursoprofissionalizante/tc2000/ensaios/ensa13.pdf](http://www.bibvirt.futuro.usp.br/textos/tem_outros/cursoprofissionalizante/tc2000/ensaios/ensa13.pdf) (capturado em 20/7/2006).

<http://concise.britannica.com/ebc/art-266> (capturado em 07/7/2006).

[http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem\\_uk.htm](http://www.risoe.dk/Afd-abf/sofc/fuel/electrochem_uk.htm)(capturado em 10/11/2006).

<http://www.stanfordmaterials.com/zr.html> (capturado em 10/7/2006).

<http://en.wikipedia.org/wiki/Ceramic> (capturado em 10/7/2006).

[http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf\\_p3/ApostilaBiomateriais.pdf](http://mesonpi.cat.cbpf.br/e2006/posgraduacao/pdf_p3/ApostilaBiomateriais.pdf).

## **8 ANEXOS**

### **8.1 ANEXO 1: RESUMO DO COMPORTAMENTO DAS AMOSTRAS SINTERIZADAS E SUAS RESPECTIVAS PROPRIEDADES MECÂNICAS**

Comportamento de sinterização e propriedades mecânicas

AMOSTRAS	SINTERIZAÇÃO						PROPRIEDADES MECÂNICAS				
	XRD	Retração (%)	Densidade Relativa (%)	Porosidade Aparente (%)	Tamanho Médio de Grão (µm)	Dureza (GPa)	$\sigma_f$ (MPa)	$K_{Ic}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Tam. Crítico de Falha (c) Faixa (µm)	Tensão Térmica Residual (MPa)	
										$\sigma_b$	$\sigma_m$
ZrO <sub>2</sub> sem vidro	Tetragonal	16,30 ± 0,08	68,16 ± 0,38	31,84 ± 0,38	0,28 ± 0,04	2,38 ± 0,17	82,50 ± 32,68	não calculado	não calculado	0,00	0,00
ZrO <sub>2</sub> + 1% CAS	Tetragonal	21,53 ± 0,14	94,68 ± 0,65	5,32 ± 0,65	0,27 ± 0,04	11,31 ± 0,25	349,60 ± 63,54	4,44 ± 0,43	68,65 a 204,43	-646,81	6,54
ZrO <sub>2</sub> + 3% CAS	Tetragonal	21,53 ± 0,14	91,64 ± 0,93	8,36 ± 0,93	0,28 ± 0,03	10,67 ± 0,22	319,78 ± 147,53	4,37 ± 0,39	40,28 a 261,67	-639,80	19,86
ZrO <sub>2</sub> + 5% CAS	Tetragonal	21,53 ± 0,14	90,59 ± 0,19	9,41 ± 0,19	0,28 ± 0,03	9,96 ± 0,15	302,91 ± 76,24	3,88 ± 0,18	67,54 a 212,93	-632,78	33,19
ZrO <sub>2</sub> + 1% Biovidro	Tetragonal	23,28 ± 0,06	96,10 ± 0,45	3,90 ± 0,45	0,30 ± 0,02	11,86 ± 0,26	365,47 ± 57,73	4,33 ± 0,17	81,97 a 186,82	-60,89	0,73
ZrO <sub>2</sub> + 3% Biovidro	Tetragonal	23,28 ± 0,06	92,75 ± 1,29	7,25 ± 1,29	0,32 ± 0,02	11,66 ± 0,19	408,41 ± 63,50	4,11 ± 0,18	82,62 a 220,19	-60,38	1,94
ZrO <sub>2</sub> + 5% Biovidro	Tetragonal	23,28 ± 0,06	97,06 ± 0,60	2,94 ± 0,60	0,32 ± 0,02	11,07 ± 0,28	322,87 ± 79,10	4,11 ± 0,17	83,61 a 287,43	-59,87	3,15

# 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](#)