

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES
MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À FADIGA DO
COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA DOPADA COM
ÍTRIA E CÉRIA REFORÇADO COM
PLAQUETAS DE ALUMINA**

NÉLIO SILVA JÚNIOR

Dissertação de Mestrado
Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas



**FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS**

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E
RESISTÊNCIA À FADIGA DO COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA
DOPADA COM ÍTRIA E CÉRIA REFORÇADO COM
PLAQUETAS DE ALUMINA**

NÉLIO SILVA JÚNIOR

Orientador: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

BRASÍLIA/DF: FEVEREIRO, 2023

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS

**AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À
FADIGA DO COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA DOPADA COM ÍTRIA E
CÉRIA REFORÇADO COM PLAQUETAS DE ALUMINA**

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM
CIÊNCIAS MECÂNICAS DA FACULDADE DE TECNOLOGIA DA
UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA, COMO PARTE DOS REQUISITOS
NECESSÁRIOS PARA OBTENÇÃO DO GRAU DE MESTRE EM CIÊNCIAS
MECÂNICAS.

APROVADA POR:

Prof. Cosme Roberto Moreira da Silva, Doutor (Universidade de Brasília)
(Orientador)

Prof. Jorge Luiz de Almeida Ferreira, Doutor (Universidade de Brasília)
(Examinador Interno)

Prof. Claudinei dos Santos, Doutor (Universidade Estadual do Rio de Janeiro)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 08 de fevereiro de 2023.

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA JÚNIOR, NÉLIO.

Mestre [Distrito Federal] 2023.

xvi, 107p. 210x297mm (PPGCM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2023).

Dissertação de Mestrado – Universidade de Brasília. Faculdade de Tecnologia.

Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas.

1. FADIGA

2. COMPÓSITOS CERÂMICOS

3. (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃

4. BIOMATERIAIS

I. ENM/FT/UnbII. Brasília

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA JÚNIOR, NÉLIO. Avaliação das Propriedades Mecânicas e Resistência à Fadiga do Compósito de Zircônia Dopada com Ítria e Céria Reforçado com Plaquetas de Alumina. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas. Programa de Pós-Graduação em Ciências Mecânicas, Universidade de Brasília – Faculdade de Tecnologia, Brasília, DF, 107p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: NÉLIO SILVA JÚNIOR

TÍTULO: Avaliação das Propriedades Mecânicas e Resistência à Fadiga do Compósito de Zircônia Dopada com Ítria e Céria Reforçado com Plaquetas de Alumina

GRAU: Mestre. ANO: 2023.

É concedida à Universidade de Brasília permissão para reproduzir cópias desta dissertação de mestrado, e para emprestar ou vender tais cópias somente para propósitos acadêmicos e científicos. O autor reserva outros direitos de publicação e nenhuma parte desta dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

NÉLIO SILVA JÚNIOR

AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus pela saúde, aos meus pais Nélio Abadia da Silva e Iêda Gomes da Costa Silva pelo amor, apoio e toda fé depositada. Vocês me fizeram ter paciência e acreditar em mim nos momentos mais difíceis, são dignos de toda minha gratidão eternamente.

Aos meus irmãos Gabriel Gomes Silva e Leonardo Gomes Silva pela amizade incondicional, por estarem sempre ao meu lado nos estágios da minha vida, contribuindo com alegria, muitas conversas e incentivos.

À minha noiva Thainara Franco Machado pela parceria, por estar sempre presente, disposta a me ouvir com carinho e amor, tornando mais fácil meu trabalho, afastando toda desmotivação e me fazendo trilhar pelo caminho certo.

Ao meu orientador, professor Dr. Professor Cosme Roberto Moreira da Silva, quem admiro por nos fazer buscar sempre melhorar, pelo voto de confiança, por ter me aconselhado e contribuído com meu crescimento intelectual.

Aos colegas do laboratório SG9: Clayton Rovigatti Leiva, Gabriel Magalhães Juvenal Almeida, Rodrigo Camargo Gomes, Wesley Silva Valadares, um agradecimento especial ao Dr. Maycol Moreira Coutinho pelos ensinamentos e suporte, colegas de mestrado e doutorado, amigos, colegas de profissão e engenheiros, obrigado pelo companheirismo, amizade e por compartilharem conhecimentos.

Aos técnicos-servidores, funcionários terceirizados do SG9, pelos ensinamentos, benevolência e cuidados para conosco.

Ao professor Dr. Claudinei dos Santos, pelas imagens de microscopia e análise por DRX.

Ao Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ) da Universidade Federal de Uberlândia (UFU), pelas imagens de microscopia.

Ao colegiado do IFG Câmpus Senador Canedo que me possibilitaram o afastamento para cursar pós-graduação.

Ao professor Dr. Jorge Luiz Almeida Ferreira, pela paciência em ensinar, pelo exemplo profissional, pela colaboração e ideias para este trabalho.

Aos professores da Universidade de Brasília, sempre dispostos a instruir, argumentar e inspirar a construção do conhecimento.

“O que sabemos é uma gota, o que ignoramos é um oceano”.
Isaac Newton.

RESUMO

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E RESISTÊNCIA À FADIGA DO COMPÓSITO DE ZIRCÔNIA DOPADA COM ÍTRIA E CÉRIA REFORÇADO COM PLAQUETAS DE ALUMINA

Autor: Nélio Silva Júnior

Orientador: Cosme Roberto Moreira da Silva

Programa de Pós-graduação em Ciências Mecânicas

Brasília/DF, fevereiro de 2023.

Materiais cerâmicos têm despertado cada vez mais o interesse dos pesquisadores em estudos para sua utilização em implantes dentários osseointegrados. O desenvolvimento de materiais compósitos a base de alumina e zircônia demonstraram possuir biocompatibilidade. São esteticamente atrativos devido à similaridade com a cor dos dentes naturais e apresentam ótimas propriedades mecânicas, sendo uma alternativa ao uso dos implantes de titânio. O objetivo deste trabalho foi avaliar o limite de resistência à fadiga do compósito cerâmico de zircônia estabilizada com ítria e céria reforçado com plaquetas de alumina (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ e caracterizar as propriedades físicas e mecânicas de corpos de prova sinterizados. No presente trabalho foi utilizado o pó comercial de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ (uprYZe-Intense G, ZirPro). Corpos de prova em forma de barras foram compactados por prensagem uniaxial em uma matriz rígida, com pressão de 100 MPa durante 60 segundos, seguida de sinterização a 1500°C. As fases subsequentes incluíram a determinação da densidade, quantificação das fases cristalinas presentes por difratometria de raios-X, determinação do módulo de elasticidade, microdureza, tenacidade à fratura, resistência à flexão em quatro pontos e limite de resistência a fadiga. Observações nos mecanismos de fratura foram realizadas com auxílio de microscopia óptica e eletrônica de varredura. As amostras sinterizadas de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ sem ligante e polidas apresentaram resultados de $98,6 \pm 0,3$ % de densidade relativa. Foram observadas por MEV microestruturas mais complexas com grãos submicrométricos equiaxiais, homoganeamente distribuídos e uma forma planar alongada das plaquetas de alumina. O módulo de elasticidade encontrado para o compósito foi de $247,5 \pm 0,2$ GPa e a dureza Vickers de $13,7 \pm 0,2$ GPa. As amostras do compósito apresentaram altos valores de tenacidade à fratura, em torno de $7,1 \pm 0,4$ MPa.m^{1/2}, esse alto valor ocorre devido a transformação de fase tetragonal para monoclinica, criando zonas de compressão ao redor da trinca e dificultando assim a sua propagação, essa compressão atua devido ao aumento de volume pela transformação t-m. Os valores de resistência a flexão em quatro pontos sob carregamento

estático foram de $459,8 \pm 6,3$ MPa, módulo de Weibull ($m = 16,8$), revelando baixo espalhamento dos dados de tensão de ruptura à flexão. O limite de resistência à fadiga sob carregamento cíclico encontrado para os espécimes foram de $286,6 \pm 24,2$ MPa. No compósito avaliado neste trabalho, a ocorrência da transformação tetragonal - monoclínica que ocorre nos grãos Ce -TZP presentes nos pontos triplos e nos contornos de grãos durante o carregamento cíclico produz o “crack tip shielding”, ou seja, uma zona elástica restringida (zona de blindagem) que envolve a ponta da trinca. Esse fenômeno acarreta a redução do fator de intensidade de tensões e retarda seu crescimento, gerando aumento na resistência a fadiga do compósito.

Palavras-chave: Zircônia dopada com ítria e céria, Compósito cerâmico, Método da escada modificado, Comportamento à fadiga e Ensaio de flexão de quatro pontos.

ABSTRACT

EVALUATION OF THE MECHANICAL PROPERTIES AND RESISTANCE TO FATIGUE OF THE COMPOSITE OF ZIRCONIA DOPED WITH YTRIA AND CERIA REINFORCED WITH ALUMINA

Author: Nélio Silva Júnior

Supervisor: Cosme Roberto Moreira da Silva

Master degree in Mechanical Sciences

Brasília/DF, february of 2023

Ceramic materials have increasingly attracted the interest of researchers in studies for their use in osseointegrated dental implants. The development of composite materials based on alumina and zirconia demonstrated to have biocompatibility, aesthetically, it is attractive due to the similarity to the color of natural teeth and has good mechanical properties being an alternative to the use of titanium implants. This work aims to evaluate the fatigue resistance limit of yttria-ceria-stabilized zirconia ceramic composite reinforced with alumina platelets (Ce,Y) – TZP/Al₂O₃ and to characterize the physical and mechanical properties of sintered specimens. In the present work, the commercial powder (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ (uprYZe-Intense G, ZirPro) was used, specimens in the form of bars were compacted by uniaxial pressing in a rigid matrix at a load of 100 MPa for 60 seconds. Then the green bodies were sintered in an oven at a temperature 1500°C. Subjected to microstructural characterization regarding densification, quantification of the crystalline phases present by X-ray diffraction and determination of mechanical properties, hardness, fracture toughness, four-point bending strength and limit of fatigue resistance. Observations on fracture mechanisms were performed with optical and scanning electron microscopy. The sintered samples of (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ without binder and polished showed results of $98.6 \pm 0,3$ % relative density. More complex microstructures with submicrometric equiaxed grains, homogeneously distributed, and SEM observed an elongated planar shape of the alumina platelets, the elastic modulus found for the composite was $247.5 \pm 0,2$ GPa, and Vickers hardness of $13.7 \pm 0,2$ GPa. The composites showed high values of fracture toughness, around $7,1 \pm 0,4$ MPa.m ^{$\frac{1}{2}$} , this high value occurs due to the transformation from tetragonal to monoclinic phase creating compression zones around the crack, thus hindering its propagation, this compression acts due to the volume increase by the t-m transformation. The flexural strength values under static loading were $459,8 \pm 6,32$ MPa, Weibull modulus ($m = 16.8$), revealing low scattering of flexural rupture stress data. The

fatigue resistance limit under cyclic loading found for the specimens were $286.6 \pm 24,2$ MPa. In the composite evaluated in this work, the occurrence of the tetragonal - monoclinic transformation that occurs in the Ce -TZP grains present in the triple points and in the grain boundaries during the cyclic loading produces the “crack tip shielding”, that is, a restricted elastic zone (shielding) that surrounds the crack tip. This phenomenon leads to a reduction in the stress intensity factor and delays its growth, generating an increase in the fatigue strength of the composite.

Keywords: Zirconia doped with yttria and ceria, Ceramic composite, Modified staircase method, Fatigue behavior and Four-point bending test.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema de um implante osseointegrado, a direita um pilar pré-fabricado de cerâmica [32].	27
Figura 2 - Estruturas cristalinas da zircônia [37].	29
Figura 3 - Gráfico Tensão x Tenacidade à fratura de cerâmicas submetidas a vários agentes estabilizadores [43].	31
Figura 4 - Mecanismo de tenacificação induzida por tensão [45].	32
Figura 5 - Diagrama de fases da zircônia-ítria [53].	35
Figura 6 - Diagrama de fases da zircônia-céria [57].	35
Figura 7 - Etapas principais de processamento de cerâmicos [61].	37
Figura 8 - Prensagem uniaxial a frio, fases da operação	38
Figura 9 - Perfil de distribuição de pressão durante a prensagem uniaxial [35].	39
Figura 10 - Representação dos estágios presentes na sinterização	40
Figura 11 - Fase I de iniciação e Fase II de crescimento da trinca de fadiga, figura adaptada de [75].	40
Figura 12 - Representação dos ciclos de tensão máximo e mínimo. Caso (a) tensão completamente reversa, $\sigma_m=0$; tensão média não nula; (c) de zero a tensão, $\sigma_{min}=0$. [66].	42
Figura 13 - Curva tensão x número de ciclos [77]	43
Figura 14 - Gráfico $\sigma a - N$ ilustrando o efeito da tensão média na vida em fadiga	45
Figura 15 - Modos de carregamento, Modo I (abertura), Modo II (cisalhamento) e Modo III (rasgamento) [82].	43
Figura 16 - Método Teste S-N com um tamanho de amostra pequeno [74].	47
Figura 17 - Fluxograma das etapas de processamento dos corpos de prova cerâmicos	49
Figura 18 - Corpo verde de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃ produzido após a prensagem uniaxial	52
Figura 19 - Gráfico temperatura de sinterização para Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃	53
Figura 20 - Forno Nabertherm P 310	53
Figura 21 - Espécimes sinterizados do compósito à esquerda e Al ₂ O ₃ à direita.	55
Figura 22 - Fluxograma de caracterização microestrutural e ensaios mecânicos).	55
Figura 23 - Posicionamento do corpo de prova no suporte (à esquerda) e modo de excitação e captação (à direita) [108].	57
Figura 24 - Ensaio acústico não destrutivo realizado na amostra sinterizada do compósito - Sonelastic - FT - ENM- UNB.	58
Figura 25 - Microdurômetro Emco Test DuraScan 20 – FT-ENM-UNB	59
Figura 26 - Técnica de microdureza Vickers.	60
Figura 27 - Indentações aceitáveis [107].	61
Figura 28 - Microscópio confocal a laser (FT- ENM -UnB).	62
Figura 29 - Ilustração geométrica da lei de Bragg's [118].	63
Figura 30 - Representação esquemática do ensaio de flexão de quatro pontos.	66
Figura 31 - Montagem do ensaio de resistência à flexão em quatro pontos- MTS 810.	66
Figura 32 - Teste de hipótese t de Student	72
Figura 33 - Teste Qui-Quadrado.	73

Figura 34 - (a) Metalizadora QUORUM QR 150 ES (LAMIQ – IQ-UFU), (b) TESCAN VEJA 3 LMU (LAMIQ – IQ-UFU), (c) Metalizadora LEICA EM SCD 500 (LMM -IB-UNB), (d) JEOL JSM 6610 (LEM - FT-UNB).....	74
Figura 35 - Difractogramas de raios-X do compósito: a) pó de partida comercial; b) superfície original do material sinterizado; c) superfície polida da amostra sinterizada	77
Figura 36 - Difractogramas de raios-X da superfície de fratura das amostras sinterizadas do compósito submetidas a ensaio de fadiga.....	78
Figura 37 - Micrografias das amostras de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃ com aumento de a) 2000 X e b) 11000X	79
Figura 38 - Mapeamento e análise qualitativa dos elementos químicos do compósito de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃	79
Figura 39 - Análise do espectro EDS identificando os elementos químicos no ponto (020), do compósito de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃	80
Figura 40 – Análise do espectro EDS identificando os elementos químicos nos pontos (018) e (024), do compósito de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃	81
Figura 41 - Fractografia das amostras de Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃ com aumento de a) 15 X e b) 5000 X	82
Figura 42 – Imagens de MEV das amostras das superfícies de fratura em diferentes ampliações.	80
Figura 43 – Imagens de MEV das amostras das superfícies de fratura do compósito: (a) ampliação de 10000 X e (b) 20000 X.....	80
Figura 44 - Análise química por EDS da superfície de fratura, no qual: (a) Micrografia e espectro EDS da região 6 e (b) Micrografia e espectro EDS da região 3.....	80
Figura 45 - Micrografia de impressão vickers em amostra de (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃). Trincas radiais são representadas a partir dos vértices de indentação	81
Figura 46 – A Gráfico de Weibull para as amostras de (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃ gerado pelo software Matlab.....	81
Figura 47 – Gráfico das distribuições empíricas para amostras de (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃ utilizando o teste de Kolmogorov-Smirnov.....	88
Figura 48 – Resultado do método da escada modificado para as amostras de (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃	81

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos	28
Tabela 2 - Estruturas da alumina estável (Corundum) e aluminas instáveis [34]	28
Tabela 3 - Especificações químicas do pó UprYZe-Intense G [100]	51
Tabela 4 - Propriedades químicas do pó de UprYZe-Intense G [100]	51
Tabela 5 - Densidade teórica, aparente e relativa dos corpos de prova (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃).	76
Tabela 6 - Parâmetros de rugosidade das superfícies polidas dos espécimes sinterizados	71
Tabela 7 - Módulo de elasticidade do compósito..	86
Tabela 8 .- Dureza Vickers dos corpos de prova de (Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃).	86
Tabela 9 - Tenacidade a fratura dos corpos de prova de (Ce, Y)–TZP/Al ₂ O ₃	87
Tabela 10 – Resultados de resistência à flexão em quatro pontos para as amostras cerâmicas	71
Tabela 11 – Teste de Kolmogorov-Smirnov para os valores de tensão de ruptura	73
Tabela 12 – Limites de resistência a fadiga dos corpos de prova de (Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃)	74

LISTA DE SÍMBOLOS E SIGLAS

Símbolos

SEBN	Feixe entalhado de aresta única
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
ASTM	American Society for Testing and Materials, Sociedade americana de testagem e materiais
DRX	Difratometria de Raios-X
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
EDS	Espectroscopia de Energia Dispersiva
MTS	Material Test System, equipamento de ensaio universal
UFU	Universidade Federal de Uberlândia
UnB	Universidade de Brasília
USP	Universidade de São Paulo
IME	Instituto Militar de Engenharia
EEL	Escola de Engenharia de Lorena
S_a	Tensão alternada
N_f	Número de ciclos até a falha
R	Razão de Carregamento
ISO	International Organization fo Standardization, Organização Internacional para Padronização
JQA Japão	Japan Quality Assurance Organization, Organização de Garantia de Qualidade do Japão
Ra	Rugosidade média
Rz	Média das alturas máximas do perfil de rugosidade

Sumário

1 INTRODUÇÃO	18
1.1 OBJETIVO	19
1.2 O ESTADO DA ARTE	19
2 REVISÃO DE LITERATURA.....	26
2.1 BIOMATERIAIS CERÂMICOS	26
2.2.1 ALUMINA	28
2.2.2 ZIRCÔNIA	29
2.2.3 MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO	31
2.3 COMPACTAÇÃO DOS PÓS CERÂMICOS	36
2.4 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS.....	39
2.5 FADIGA	41
2.5.1 FRATURA.....	46
2.5.1 MÉTODO DA ESCADA MODIFICADA.....	46
3 METODOLOGIA.....	48
3.1 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS	48
3.2 PRENSAGEM UNIAXIAL	51
3.3 SINTERIZAÇÃO	52
3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ENSAIOS MECÂNICOS.....	
3.4.1 DENSIDADE RELATIVA	55
3.4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO	56
3.4.3 MICRODUREZA VICKERS.....	58
3.4.4 TENACIDADE À FRATURA	61
3.4.5 DIFRATÔMETRIA DE RAIOS-X	63
3.4.6 ENSAIO DE FLEXÃO EM 4 PONTOS	64
3.4.7 DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL.....	68
3.4.8 TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV	69
3.4.9 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO EM QUATRO PONTOS	70
3.4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	73
3.4.11 RUGOSIDADE SUPERFICIAL	73
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	75
4.1 MASSA ESPECÍFICA DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS	75

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X.....	76
4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA.....	79
4.4 RUGOSIDADE SUPERFICIAL.....	85
4.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE	85
4.6 MICRODUREZA VICKERS.....	86
4.7 TENACIDADE A FRATURA.....	87
4.8 ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS PARA ESTIMATIVA DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DO MATERIAL.....	88
4.9 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO EM QUATRO PONTOS PARA ESTIMATIVA DA RESISTÊNCIA À FADIGA PARA VIDA DE 2×10^6	88
4.10 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS	91
5 CONCLUSÃO.....	93
6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	95
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais são comumente definidos como uma substância projetada para tomar uma determinada forma tal que, sozinha ou como parte de um sistema complexo, é utilizada para direcionar, pelo controle das interações com componentes de sistemas vivos, qualquer procedimento terapêutico ou diagnóstico, na medicina humana ou veterinária [1]. São materiais utilizados em implantes dentários e ortopédicos, suturas, próteses para vasos sanguíneos, órgãos artificiais, marca-passos, dentre outros.

Ao longo da história da implantologia vários materiais foram testados para o sucesso da reabilitação oral, o intuito era verificar qual apresentava biocompatibilidade e uma melhor osseointegração. O titânio é o material mais utilizado na fabricação dos implantes dentários pelas suas propriedades físicas e biológicas [2, 3].

A utilização de implantes cerâmicos tem se tornado objeto de estudo nos últimos anos principalmente devido à estética, recentemente a zircônia encontrou aplicação na odontologia protética para fabricação de implantes, coroas, pontes e pilares, o material apresenta como vantagem boas propriedades mecânicas, biocompatibilidade e uma coloração semelhante à dos dentes naturais, sendo uma possível alternativa aos implantes de titânio, estudos mostraram que grupos de pacientes apresentaram reações devido ao uso do metal, como sensibilidade, alergias e retração gengival com exposição de parte do implante [4].

A motivação para o presente estudo advém que os compósitos cerâmicos são promissores em aplicações que requerem dureza, biocompatibilidade, resistência à corrosão, resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência à fadiga. A Ce-TZP é uma forte candidata para utilização como material odontológico pois é mais resistente a degradação em baixas temperaturas [5]. É importante prever o comportamento à fadiga do material simulando o processo mastigatório e produzir resultados cíclicos dos materiais cerâmicos, este trabalho tem a finalidade de avaliar o limite de resistência à fadiga e as propriedades mecânicas do compósito (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 .

1.1 OBJETIVO

O trabalho teve como objetivo geral avaliar as propriedades mecânicas e o limite de resistência à fadiga do compósito de zircônia dopada com ítria e céria reforçado com plaquetas de alumina (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 .

1.2 O ESTADO DA ARTE

Materiais cerâmicos avançados utilizam técnicas inovadoras de produção, esses materiais têm aplicações nas mais diversas áreas devidas às suas propriedades atrativas. As possibilidades de uso da zircônia em sua forma tetragonal foram inicialmente relatadas por (RUFF et al., 1929), eles observaram que a adição de diferentes óxidos altera a temperatura de transformação e pode estabilizar a forma cúbica em baixas temperaturas.

Estudos realizados por (WOLTEN, 1963) utilizando difratometria de alta temperatura identificaram a cinética de transformação das fases da zircônia, reconhecendo a transformação martensítica. Foi notado por Garvie (1965) que a fase tetragonal metaestável não poderia existir a temperatura ambiente e que à adição de estabilizadores proporcionava melhoria das propriedades mecânicas, permitindo assim que as fases: tetragonal (metaestável) e cúbica (estável) coexistam à temperatura ambiente, a classificação ficou conhecida como zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) (GARVIE; NILCHOSON, 1972). Pós-ultrafinos de zircônia estabilizada com ítria foram utilizados para conseguir uma cerâmica contendo apenas a fase tetragonal (TZP), conhecida como policristais de zircônia estabilizada (RIETH et al., 1976; GUPTA et al., 1977).

Cerâmicas de ZrO_2 tetragonal policristalina e estabilizada com CeO_2 foram fabricadas por diferentes técnicas de preparação dos pós cerâmicos e variados teores de CeO_2 . O estudo de Nono (1990) mostrou que as características químicas e físicas dos pós tiveram forte influência na qualidade da microestrutura dos corpos de prova sinterizados, as propriedades mecânicas mostraram uma correlação com a microestrutura, quantidade de CeO_2 e de fase tetragonal transformada para a fase monoclinica. A resistência a flexão mostrou ser dependente do teor de CeO_2 e da temperatura de sinterização, para um teor de 12% de CeO_2 os resultados de resistência à flexão apresentaram o valor de 490 MPa.

Implantes dentários e ortopédicos devem atender aos requisitos biológicos, estéticos e funcionais. Propriedades mecânicas adequadas são critérios importantes de projeto de biomateriais para utilização na implantologia. Kavashima (2016) investigou as propriedades microestruturais e resistência à flexão de amostras de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com óxido de ítrio (Y-TZP). Foi utilizado o pó de zircônia (MELox3Y-MELChemicals). Os corpos de prova foram conformados em barras retangulares por prensagem uniaxial e isostática a 200 MPa, pré-sinterizados a (900-950°C), cortados em barras, lixados e polidos, sinterizados a 1420°C e submetidos a ensaios mecânicos para determinar a resistência à flexão. Os resultados indicaram valores de resistência à flexão para os grupos (T1, T2 e T3) de respectivamente (239,9 MPa, 308,1 MPa, 285,77 MPa).

O comportamento mecânico de um compósito cerâmico de (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃ foi investigado por (COUTINHO et al., 2022a). O pó comercial de (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃ (UprYZe-Intense-G, Saint Gobain, France) foi compactado em espécimes na forma de disco e sinterizado a 1500°C durante 2h. Amostras sinterizadas foram submetidas à degradação hidrotérmica em autoclave a temperatura de 134°C, 0,2 MPa durante 10h. Os resultados obtidos foram de densidade relativa >99%, alta resistência à degradação hidrotérmica, dureza média de $14,35 \pm 35$ GPa, tenacidade à fratura de $9,7 \pm 0,5$ MPa.m^{1/2}, resistência à flexão biaxial de $952,6 \pm 88$ e um módulo de Weibull de 10,8. Simulações numéricas de resistência biaxial foram realizadas e as previsões da resistência à flexão biaxial média foi 10% menor que a média dos resultados experimentais, tal diferença foi atribuída aos complexos mecanismos de endurecimento que atuam simultaneamente na zona de blindagem da trinca, tais mecanismos não foram incluídos no FEM proposto no trabalho.

O comportamento de fadiga por tensão uniaxial de compressão em uma cerâmica 3Y-TZP foi examinado por (LIU; CHEN, 1991a). Corpos de prova uniaxiais de superfície lisa foram usados em testes de fadiga uniaxial de baixo ciclo, foram anexados na porção central do espécime um extensômetro axial, um termopar tipo folha para monitorar a temperatura, e assim determinar o valor aparente do módulo de Young. Rosetas delta em intervalos de 120° foram utilizados para a medição das deformações do componente de flexão e determinação da tensão máxima de flexão, a curva histerese durante o ensaio de carregamento e descarregamento do espécime foi plotada mostrando uma deformação plástica cumulativa e rigidez elástica enfraquecida levando à conclusão de que o dano de fadiga dominante foi por microtrincamento. Um segundo trabalho foi publicado em que se investigou no mesmo material, a propagação de trinca por fadiga usando defeitos superficiais controlados (LIU; CHEN, 1991b). Sob várias condições mecânicas a taxa de crescimento de trinca por fadiga, foi medida usando falhas de superfície controladas em diversos tamanhos (centenas de micrômetros). As estatísticas de fratura em termos de ciclo até a falha se mostraram mais fortemente dependentes da tensão máxima e menos da amplitude de tensão. As microtrincas foram os mecanismos dominantes de dano por fadiga, e a vida útil de fadiga se mostrou controlada pela propagação da trinca que é mais sensível a máxima tensão.

O efeito da adição de zircônia tetragonal estabilizada com céria (Ce-TZP) no comportamento à fadiga de compósitos cerâmicos à base de alumina foi estudado por (COUTINHO et al., 2022b). Três grupos foram investigados: Grupo controle contendo corpos de prova de alumina sinterizados a 1600°C (pó de Al_2O_3 da fabricante CT3000 LS), misturas de Al_2O_3 contendo 5% em peso (Grupo A) e 20% em peso (Grupo B) do pó comercial de (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 da fabricante (UprYZe-Intense-G, Saint Gobain, France). Os pós foram compactados em uma matrix rígida no formato de barras retangulares, sinterizados a 1600°C durante 2h e submetidos à degradação hidrotermal. Os resultados encontrados para o Grupo de controle foram $98,5 \pm 0,6\%$ de densidade relativa, tenacidade à fratura de $2,4 \pm 0,3 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, dureza vickers de $20,5 \pm 1,0 \text{ GPa}$, resistência a flexão de $153 \pm 5,9 \text{ MPa}$ e resistência a fadiga de $100 \pm 14 \text{ MPa}$. Os resultados para o Grupo A e B foram de $98,6 \pm 0,4\%$ e $99,1 \pm 0,7\%$ de densidade relativa, tenacidade à fratura de $3,2 \pm 0,4 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$ e $6,7 \pm 0,8 \text{ MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}}$, dureza vickers de $20,4 \pm 1,1 \text{ GPa}$ e $17,3 \pm 0,7 \text{ GPa}$, resistência à flexão em quatro pontos de $258 \pm 8,56 \text{ MPa}$ e $316 \pm 25,5 \text{ MPa}$, os valores de resistência à fadiga foram na ordem de $279 \pm 14 \text{ MPa}$, $239 \pm 32 \text{ MPa}$ respectivamente.

Takano et al. (2012) avaliaram a resistência à fadiga de nanocompósitos de Ce TZP/ Al_2O_3 denominado de NANOZR, utilizando o pó comercial da fabricante Panasonic Electric Works, Osaka, Japão, com diferentes tratamentos de superfície em comparação com Y-TZP (TZ-3YB-E; Tosoh, Tóquio, Japão). Os pós foram processados, compactados por prensagem isostática a frio e sinterizados ao ar entre 1450 e 1350°C durante 2h. Foram preparadas amostras no formato de disco e divididas em 5 grupos: (MS) amostras polidas em espelho; (50B) jateado com 50 μm de alumina; (125B) jateado com 125 μm de alumina; (125BE) jateado com 125 μm de alumina e atacado e para comparação amostras de (125BE Y-TZP) preparadas da mesma maneira que 125BE. Os ensaios de fadiga cíclica foram realizados pelo método da escada em água destilada a 37 °C, com carga de 106 ciclos e 10 Hz. Os valores encontrados para a resistência à flexão biaxial do NANOZR foram por volta de 1111-1237 MPa e nos testes de fadiga estática e cíclica entre 667-881MPa, respectivamente. Nos testes de resistência à flexão biaxial não foram observadas diferenças notáveis entre os tratamentos de superfície exceto entre 50B e 125BE. Tanto a resistência à flexão quanto à fadiga cíclica foram encontrados os maiores valores no NANOZR em todas as condições quando comparado ao 125BE Y-TZP. A resistência à fadiga cíclica do NANOZR atingiu o dobro do Y-TZP indicando a promessa desse material para uso em implantes dentários.

Foram investigados por Santos et al. (2009) a influência da adição de Al_2O_3 e parâmetros de sinterização nas propriedades mecânicas e citotoxicidade do tetragonal ZrO_2 contendo 3% mol Y_2O_3 (TZ-3YSB, Tosoh Inc., Japan). Foram avaliadas amostras contendo 0, 10, 20 e 30% em peso de partículas de Al_2O_3 (SG-1000, Almatix, Alcoa-Group). As composições foram submetidas à prensagem uniaxial a frio com pressão de compactação de 80 MPa. Amostras cilíndricas com 15 mm de diâmetro foram sinterizadas ao ar a 1500, 1550 e 1600°C – 2h. Valores de dureza foram encontrados entre 13,40 -15,85 GPa de acordo com a quantidade de Al_2O_3 na matriz de ZrO_2 . Os resultados de tenacidade à fratura de 8 MPa. $\text{m}^{\frac{1}{2}}$ foram observadas para todas as composições e condições de sinterização. A resistência à flexão foi de 690 MPa e um módulo de Weibull ($m=11$). O comportamento não citóxico foi demonstrado no estudo em questão, reforçando que os compósitos cerâmicos são biomateriais altamente adequados para aplicações em implantes dentários.

A resistência à fadiga cíclica de cerâmicas de zircônia tetragonal pré-sinterizadas em blocos (ProtMat Materiais Avançados®, Guaratingueta, Brazil) foram avaliadas por Souza et al. (2014). Amostras em forma de blocos (55 mm 15 mm x 15 mm) foram sinterizadas ao ar a 1600°C-2h. O processamento indicou materiais altamente densos (99,7%). A dureza vickers média encontrada foi de 13,5 GPa, tenacidade à fratura de 8,15 MPa. m^{1/2} e a resistência à flexão por quatro pontos de 880 MPa com os parâmetros de 25 Hz e R=0,1. Os resultados dos testes de fadiga acima de 5x10⁶ ciclos foram de 550 MPa, foi encontrado um módulo de Weibull (m = 9,8) indicando alta dispersão dos dados de fadiga.

Foram avaliados por Attaoui et al. (2007), a influência da transformação de fase no crescimento de trincas por fadiga estática e cíclica de cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizadas com céria (Ce-TZP), três cerâmicas de Ce-TZP com tamanho de grão idêntico e diferentes quantidades de transformação por endurecimento, foram processadas a partir de pós de zircônia (Zirconia Sales UK) contendo 10, 12 e 16 mol% de teor de céria, compactadas por prensagem uniaxial (20 MPa seguido por prensagem isostática a 350 MPa). As amostras foram sinterizadas entre 1430-1450°C por 2h, amostras SENB (4 mm x 6 mm x 40mm) foram submetidas a ensaio de flexão por 3 pontos para determinar a curva R, amostras de dupla torção (40 mm x 20mm x 2mm) foram utilizadas para obter curvas de propagação de trincas subcríticas, a resistência flexural média resultou para as concentrações de 10, 12 e 16 mol% de teor de céria em 504 MPa, 540 MPa e 648 MPa respectivamente. A porcentagem encontrada da fase monoclinica na superfície fraturada foi de 80%, 60% e 0%. Observações de microscopia de força atômica e microscopia eletrônica de varredura do caminho percorrido pela trinca levaram a conclusão de que a transformação de fase induziu dois mecanismos: (I) Mecanismo de crack bridging por grãos monoclinicos transformados resultantes da retenção de trincas devido ao efeito de blindagem da zona de transformação, (II) Ramificação da trinca operando dentro de uma grande zona na presença de transformação autocatalítica.

Estudos de Holman et al. (2020) avaliaram a resistência sob fadiga cíclica de materiais de zircônia com diferentes quantidades de ítria e fase cúbica em comparação com a tradicional zircônia tetragonal. Foram testados por ensaio de flexão em três pontos trinta espécimes retangulares de cada material após sinterização, dois materiais de zircônia tetragonal estabilizado com 3% de ítria (3Y-TZP) (Lava Plus, 3M ESPE; Katana ML, Kuraray), um material de zircônia parcialmente estabilizada com 4% em mol (4Y-PSZ) (Katana STML, Kuraray), dois materiais com 5% em mol de zircônia parcialmente estabilizada (5Y-PSZ) (Katana STML, Kuraray; Lava Esthetic, 3M ESPE) e um material de dissilicato de lítio (IPS

e.max CAD LT, Ivoclar Vivadente). A resistência à flexão foi determinada para 10 espécimes por grupo e a fadiga à flexão nos outros 20 espécimes restantes usando o método da escada para 6000 ciclos a 2 Hz. Os materiais de zircônia 3Y-TZP tiveram os maiores resultados de resistência à flexão, $777,9 \pm 101,1$ MPa (Katana ML) e $870,6 \pm 145,8$ MPa (Lava Plus), os valores para fadiga à flexão desses materiais foram de $536,6 \pm 158,8$ e $640,2 \pm 129,8$ MPa respectivamente. Os materiais cúbicos contendo zircônia tiveram valores moderados de resistência à flexão $534,3 \pm 63,6$; $485 \pm 63,1$ e $470,2 \pm 42,9$ MPa para os respectivos materiais (4Y-PSZ Katana STML; 5Y-PSZ Lava Estética e 5Y-PSZ Katana UTML. Para esses materiais, os resultados de fadiga foram de $304,4 \pm 37,3$ MPa; $336,2 \pm 48,1$ MPa; $232,2 \pm 19,4$ MPa. Menores valores foram para o material IPS e.max CAD LT, Ivoclar Vivadente com valores de resistência à flexão de $262,9 \pm 27,1$ MPa e fadiga à flexão de $146,4 \pm 24$ MPa. Os resultados mostraram que a resistência à fadiga depende do material e da fase cúbica presente, com exceção do grupo 5Y-PSZ Lava Esthetic que apresentou resistência a fadiga maior que o grupo 4Y-PSZ Katana STML.

Em outra investigação de Santos et al. (2021) foram desenvolvidos e caracterizados compósitos cerâmicos baseados em (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 (UprYZe-Intense-G, Saint Gobain, França) e comparados com a cerâmica monolítica 3Y-TZP (TZ-Zpex, Tosoh Corp, Japão). Foram compactadas por prensagem uniaxial a 100 MPa durante 60s, 40 amostras em forma de disco ($\varnothing 12,5 \times 1,3$ mm) e 3 barras retangulares (4 x 4 x 8 mm), sinterizadas a $1500^\circ\text{C} - 2\text{h}$. As amostras foram divididas em dois grupos: (1) amostras sinterizadas e (2) amostras com as superfícies polidas. Todas as amostras foram submetidas a testes de degradação hidrotérmica em autoclave a 134°C , 2 bar, durante 10h em saliva artificial. As amostras foram caracterizadas por DRX, módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Os dois grupos foram submetidos a teste de resistência a flexão 3B-P e os dados interpretados usando estatística de Weibull. Após os testes de degradação hidrotérmica as amostras 3Y-TZP apresentaram 16,4% (m)- ZrO_2 e amostras do compósito 100% (t)- ZrO_2 . Os materiais apresentaram grãos equiaxiais com tamanho médio de $0,48 \pm 0,17\mu\text{m}$ e $0,75 \pm 0,22\mu\text{m}$ respectivamente. Os resultados dos ensaios mecânicos para as amostras polidas indicaram uma densidade relativa de $99,8 \pm 0,1\%$ (amostras 3Y-TZP em forma de discos) e $98,5 \pm 0,2\%$ (compósito). Os valores médios do módulo de elasticidade para as amostras de 3Y - TZP e (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 foram de $195,3 \pm 0,2$ GPa e $228,3 \pm 6,5$ GPa respectivamente. A dureza Vickers encontrada de $13,25 \pm 27$ (3Y - TZP) e $14,27 \pm 46$ GPa para o compósito. Os resultados de tenacidade à fratura para 3Y - TZP de $7,2 \pm 0,5$ e $11,3 \pm 0,4$ para (Ce,Y)-TZP/ Al_2O_3 . A resistência à flexão para as

amostras sinterizadas de 3Y – TZP e (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃ foram de $860,7 \pm 81$ e $810,6 \pm 147$. Para as amostras polidas os valores encontrados foram de $965,4 \pm 93$ e $952,6 \pm 88$ respectivamente. O resultado da pesquisa demonstrou bons valores das propriedades mecânicas de (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃, destacando os valores de tenacidade à fratura, alta resistência à degradação em saliva, valores de resistência à flexão >950 MPa e um módulo de Weibull ($m > 10$).

Um processo para obtenção de material cerâmico compósito à base de alumina e zircônia para a confecção de bráquetes cerâmicos estéticos em ortodontia foram patenteados por Almeida et al. (2017), o processo permite um melhor controle do tamanho de partícula e uma menor tenacidade à fratura. As etapas para obtenção do material cerâmico compósito à base de alumina (Al6SG, Almatis) e zircônia (TZ-3Y-E, Tosoh) foram as seguintes: a) processamento da alumina em pó; b) processamento da zircônia em pó; c) mistura e homogeneização dos materiais obtidos; d) obtenção do compósito cerâmico em pó. Foram realizados ensaios de compressão diametral, microdureza e tenacidade à fratura, os resultados são apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos (Almeida et al., 2017).

Material	Microdureza GPa	Compressão Diametral MPa	Tenacidade à Fratura MPa. m^{1/2}
Alumina	16,07	100,32	5,51
Zircônia	11,86	294,57	6,89
Compósito à base de alumina e zircônia (70/30)	13,12	296,64	8,91
Compósito à base de alumina e zircônia (80/20)	13,81	220,30	9,65
Compósito à base de alumina e zircônia (90/10)	13,42	262,60	9,37

O estudo mostra melhoras nas propriedades mecânicas observadas nos materiais compósitos cerâmicos que consistem no aumento dos valores de tenacidade à fratura e compressão diametral quando se analisa os materiais separadamente (alumina e zircônia).

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 BIOMATERIAIS CERÂMICOS

Segundo DURACCIO et al. (2015) apud WILLIAMS (1981) os biomateriais podem ser metálicos, poliméricos, cerâmicos ou compósitos. As características necessárias para a fabricação de implantes dentários são: biocompatibilidade, biofuncionalidade, disponibilidade e capacidade de osseointegração. A biocompatibilidade se refere às interações entre os materiais e os tecidos receptores do corpo. É um dos fatores mais importantes envolvidos com a seleção de materiais. A biofuncionalidade lida com propriedades mecânicas e físicas que permitem o dispositivo implantado executar sua função sob as tensões impostas na cavidade oral. A disponibilidade refere-se à praticidade das técnicas de fabricação e esterilização dos implantes.

Biocerâmicas bioinertes têm aplicações em variadas áreas como a ortopédica, buco-maxilo-facial e odontológica. Tem a função de substituir partes danificadas do corpo humano como dentes, ossos do quadril e reconstruções maxilofacial [27-29].

A composição inorgânica dos dentes e ossos são formadas de cerâmicas como a hidroxiapatita. As cerâmicas utilizadas para fabricação de implantes dentários têm aumentado nos últimos anos. Os materiais mais utilizados são à base de policristais de zircônia tetragonal estabilizados com ítria (Y-TZP) ou zircônia endurecida com alumina (ATZ). Esse material também é utilizado em esferas na cabeça femoral para substituições totais do quadril. Estudos relatados por [4] avaliam a taxa de sobrevivência e a perda óssea de implantes de zircônia endurecida com alumina em pacientes após cinco anos. Os resultados demonstram uma taxa cumulativa de sobrevivência do implante de 94,3%, os pacientes perceberam uma melhora significativa na função, estética, sensibilidade, fala e autoestima. Ficou comprovada, assim, a aplicabilidade do implante. A opacidade da zircônia pode ser reduzida através da técnica da cerâmica prensada sobre o *coping*, conferindo características mais estéticas ao material [30].

A osseointegração é definida como uma conexão direta estrutural e funcional entre o osso vivo e a superfície de um implante de suporte de carga, por ser uma região extremamente dinâmica e complexa a interface implante-tecido abarca questões de biomaterial, biocompatibilidade e alteração do ambiente mecânico [31].

A utilização de pilares metálicos é devido à longevidade das próteses suportadas pelos implantes. O fator estético se tornou essencial e pilares cerâmicos são cada vez mais uma alternativa. Eles são parafusados diretamente ao implante inserido no tecido ósseo, sendo esses intermediários na conexão da coroa protética. A Figura 1 apresenta o esquema de um pilar parafusado a um implante [32].

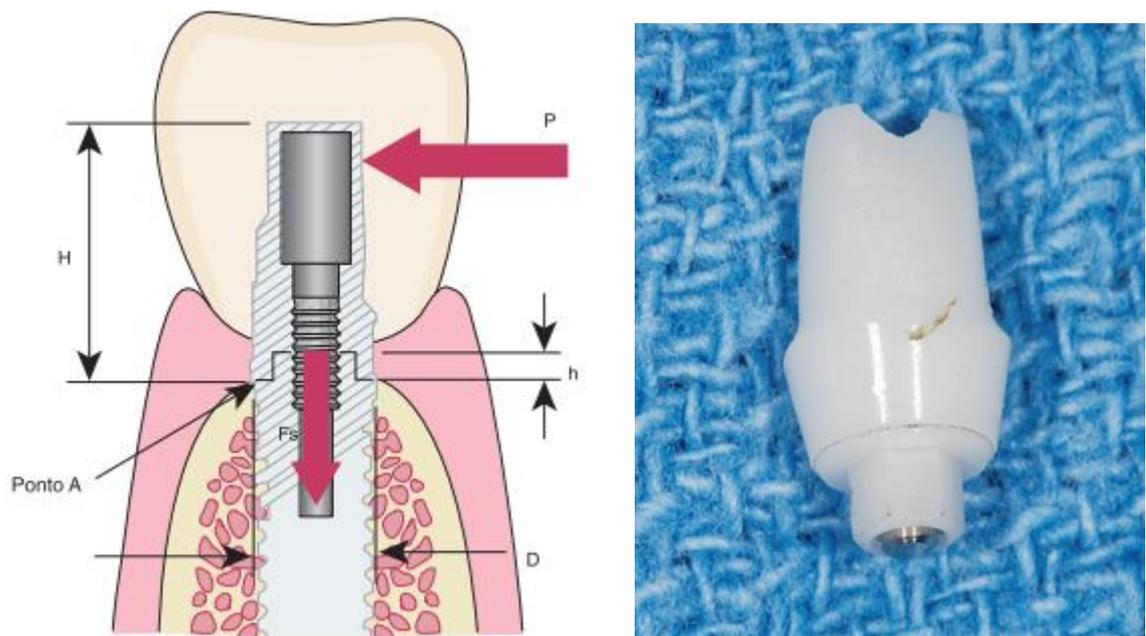


Figura 1 - Esquema de um implante osseointegrado, a direita um pilar pré-fabricado de cerâmica [32].

Onde:

F_s = carga no parafuso do pilar protético.

P = carga lateral no pilar protético.

H = altura do pilar protético.

H = altura do hexágono externo do implante.

D = diâmetro da plataforma do implante.

2.2.1 ALUMINA

A importância do óxido de alumínio (Al_2O_3) denominada alumina é devido às inúmeras aplicações do material. Baixo custo e boas propriedades como dureza, módulo de elasticidade, resistência ao desgaste, isolamento elétrico, alta resistividade elétrica, estabilidade química e térmica são atrativos ao uso do material. A fonte primária da alumina é o minério bauxita encontrado no Brasil, Estados Unidos, Ásia, África e Índia, que contém gibbsita ($\gamma - \text{Al}(\text{OH})_3$) que é a fase estável de $\text{Al}(\text{OH})_3$ à pressão e temperatura ambiente. A alumina é obtida pelo beneficiamento da bauxita e pode ser sintetizada usando os processos bayer, síntese sol-gel, síntese hidrotérmica, oxidação do metal alumínio e decomposição de sais de alumínio. A alfa alumina ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) conhecida como corundum é a forma estável em todas as temperaturas. A tabela abaixo mostra as estruturas da alumina [33].

Tabela 2 - Estruturas da alumina estável (Corundum) e aluminas instáveis [33].

Nomenclatura	Estrutura	Parâmetros de rede, ângulo (Å)		
		a°	b°	c°
Corundum	Hexagonal (romboédrica)	4,758		12,991
Eta	Cúbica	7,90		-
Gamma.	Tetragonal	7,95		7,79
Delta	Tetragonal	9,97		23,47
Theta	Monoclínica	5,63	2,95	11,86 103°42'
Kappa	Ortorrômico	8,49	12,73	13,39

Alguns exemplos de aplicação da alumina: filtros, ferramentas de corte, eletrodos para células combustíveis, catalisadores, material refratário, placas de revestimento, camisas e pistões de bombas isolantes, abrasivos, biomateriais entre outros. Como biomaterial, a cerâmica de alumina por ser bioinerte é muito utilizada em implantes ósseos e dentários tendo limitações a aplicabilidade devido à baixa tenacidade à fratura. O sistema cerâmico à base de alumina infiltrado por vidro In-Ceram (Vita Zahnfabrik, Alemanha) é amplamente utilizado e foi desenvolvido com intuito de melhorar a tenacidade à fratura, sendo indicada para confecção de cora unitária anterior, posterior e prótese parcial fixa de três elementos anteriores [34].

2.2.2 ZIRCÔNIA

O dióxido de zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico extremamente versátil, derivado do zircão ($ZrSiO_4$) é encontrado em rochas ígneas como granitos e pegmatitos. O principal método de produção do (ZrO_2) é a fusão de um arco elétrico entre 2100 e 2300°C, produzindo o material com 99% de pureza, a outra fonte de zircônia é a baddeleyita que é um dióxido de zircônia monoclinico impuro encontrado em depósitos de minas na África do Sul e no Brasil [35].

Conforme [36], as três fases cristalógraficas da zircônia são a monoclinica, tetragonal e cúbica (Figura2). A zircônia pura se apresenta à temperatura ambiente predominantemente na fase monoclinica, possui um desempenho mecânico reduzido, sendo necessária adição de óxidos para obter estabilidade molecular e permitir que se mantenha a fase tetragonal ou cúbica à temperatura ambiente. A fase cúbica é estável à temperatura acima de 2370°C, e possui propriedades mecânicas intermediárias. A fase tetragonal é estável nas temperaturas entre 1170°C e 2370°C apresentando as melhores propriedades mecânicas. As cerâmicas policristalinas à base de zircônia, de acordo com a fase cristalógrafica retida pelo material, apresentam a seguinte classificação:

- Zircônia parcialmente estabilizada (partially stabilized zirconia – PSZ);
- Policristais de zircônia tetragonal (tetragonal zirconia polycrystals – TZP);
- Zircônia totalmente estabilizada (fully stabilized zirconia-FSZ).

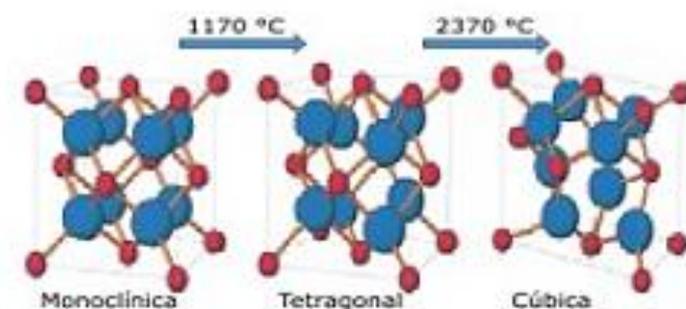


Figura 2 - Estruturas cristalinas da zircônia [37].

A cerâmica PSZ é constituída pelas fases monoclinica, ou tetragonal metaestável, precipitadas na matriz de zircônia cúbica estabilizada. A estabilização envolve adição de

dopantes como MgO, Y₂O₃, CaO e La₂O₃ em concentrações inferiores às exigidas para estabilização completa da zircônia cúbica. A zircônia FSZ se encontra na fase cúbica totalmente estabilizada. É obtida com alta concentração de dopante, geralmente quantidades acima de 8% em mol de Y₂O₃. A TZP é constituída predominantemente pela fase tetragonal, geralmente é estabilizada com baixa concentração de dopante, por volta de 3% em mol de Y₂O₃ e pode conter uma fase cúbica secundária [11, 38-40].

A utilização de aditivos cerâmicos permite obter um material com tamanho de grão controlado e alta densidade. Estabilizadores de fase permitem que uma fase de alta temperatura esteja presente à temperatura ambiente, os óxidos estabilizantes mais comuns são CaO, CeO₂, MgO e Y₂O₃. A Figura 3 mostra diversos estabilizadores e a relação de resistência e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia devido à transformação de fase.

As cerâmicas PSZ são usualmente estabilizadas com MgO, Y₂O₃, CaO ou óxidos de terras raras, apresentam tenacidade de 10-12 MPa.m^{1/2} e resistência mecânica de 700-1000 MPa. Cerâmicas TZP normalmente são estabilizadas com ítria, céria e outras terras raras, a variação das características de transformação dependem do tipo e quantidade do estabilizador, sendo que os materiais estabilizados com céria tendem a ser menos sensíveis às variações grão a grão na quantidade do estabilizador. Apresentam propriedades altamente dependentes do tamanho de grão, para maiores tamanhos de grão exibem tenacidade às fraturas maiores que 10 MPa.m^{1/2} e resistência menor que 400 MPa, grãos mais finos a tenacidade a fratura pode ser encontrada com valores de 7 MPa.m^{1/2} e resistência mecânica acima de 1500MPa. Nas zircônias PSZ os tratamentos de superfície podem introduzir defeitos no material e se os defeitos introduzidos tiverem maior extensão do que a camada de tensão compressiva, eles irão concentrar tensão e podem levar a fratura do material. Caso os defeitos sejam menores o mecanismo de tenacificação irá atuar diminuindo a energia e propagação da trinca para o interior do material [41]. Para as cerâmicas FZP, a presença da segunda fase limita o crescimento de grãos, grãos finos (não transformados) podem ser obtidos durante a sinterização. Com projeto microestrutural apropriado valores de tenacidade de 12 MPa.m^{1/2} e resistências de 900 MPa podem ser obtidas [42].

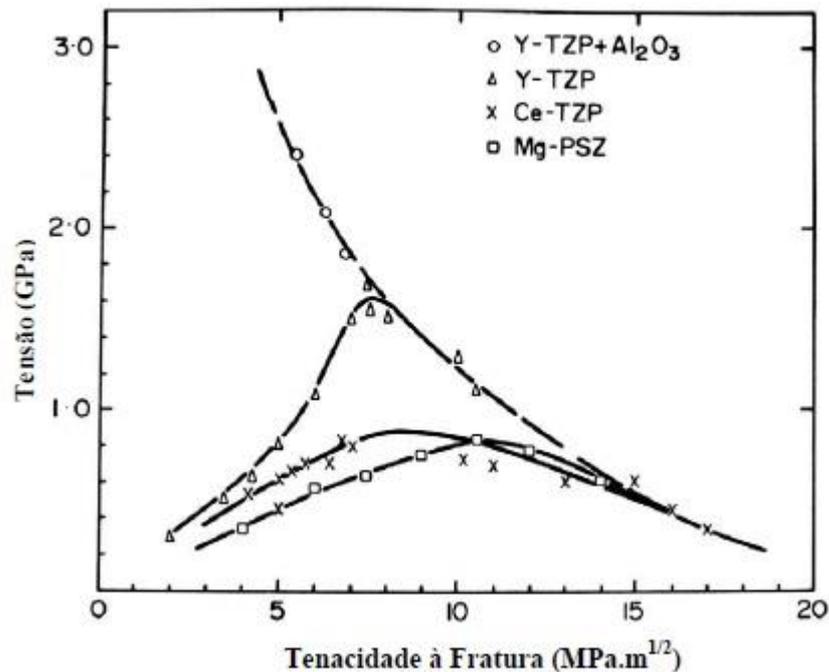


Figura 3 - Gráfico Tensão x Tenacidade à fratura de cerâmicas submetidas a vários agentes estabilizadores [43]

A busca por biomateriais que exibam boas propriedades mecânicas e tenacidade à fratura tem apontado compósitos, cuja matriz é composta por alumina reforçada com partículas de zircônia (ZTA) e matriz de zircônia tenacificada com partículas de alumina (ATZ). Esses compósitos têm sido amplamente estudados para utilização como biomaterial em implantes médicos e odontológicos, visando melhorar as propriedades mecânicas dos materiais, o método de tenacificação por adição de uma segunda fase com utilização de estabilizadores como céria e ítria tem sido utilizado por pesquisadores.

2.2.3 MECANISMOS DE TENACIFICAÇÃO

A inovação da cerâmica de zircônia está em sua transformação martensítica ($t \rightarrow m$) em que cristais tetragonais (t) se transformam em sua forma monoclinica (m) acompanhada por uma tensão de cisalhamento e aumento de volume. A tenacificação envolve os mecanismos de transformação induzida por tensão, microtrincas e tensões superficiais compressivas. Esses fenômenos alteram o campo de tensão ao redor da extremidade da trinca de modo que o fator de intensidade de tensão seja reduzido aumentando a tenacidade à fratura [36].

A tenacificação induzida por tensão (Figura 4) ocorre quando uma trinca se propaga sob tensão. Devido à transformação martensítica, as partículas de zircônia tetragonais

(metaestáveis) se transformam em partículas monoclinicas que tem maior volume, a expansão de volume (3 a 5%) atua no fechamento da trinca. Tensões compressivas na ponta e em torno da trinca impedem seu avanço, gerando um campo de tensões que absorve energia e inibe o crescimento da trinca [36, 44].

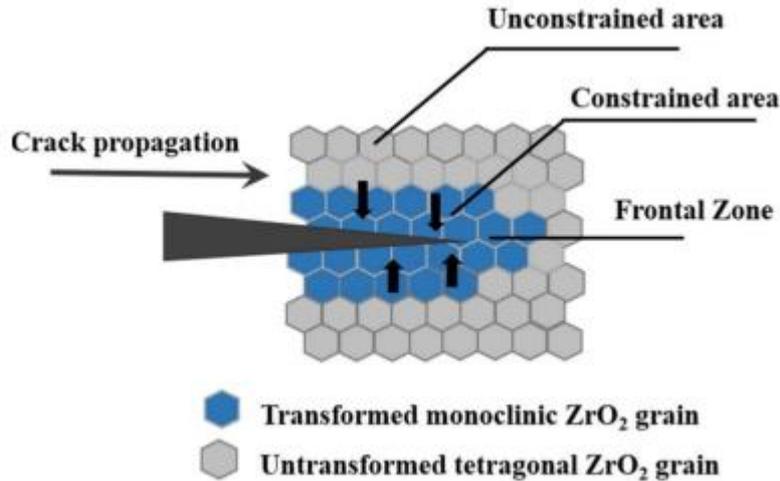


Figura 4 - Mecanismo de tenacificação induzida por tensão [45].

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção ao longo da propagação de uma trinca. A expansão volumétrica devido à transformação $t \rightarrow m$ gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada provocando a nucleação de microtrincas na matriz, aumentando a tenacidade do material [46].

As tensões superficiais compressivas são geradas a partir da transformação ($t \rightarrow m$). É conhecido que tratamentos mecânicos de superfície podem induzir a transformação ($t \rightarrow m$) gerando uma camada superficial compressiva que dificulta a propagação de trincas, aumentando a tenacidade do material cerâmico [36, 47].

2.2.4 UTILIZAÇÃO DA ZIRCÔNIA NA IMPLANTOLOGIA

A literatura odontológica entende que a zircônia é um material promissor e possui boas propriedades físicas e mecânicas para uso como substituto do metal¹. Possui alta resistência à flexão (900 a 1.200 MPa), boa dureza (1.200 Vickers) e um módulo de Weibull de 10 a 12 [48]. Todas estas características qualificam o material para diversas aplicações e o tornam um promissor candidato a utilização como material de implantes, sendo que este material tem melhores propriedades estéticas que o titânio convencional e boas respostas no comportamento mecânico, objeto de estudo de [49].

De acordo com [50], os compósitos que têm base de alumina com composições de zircônia apresentam uma associação com ganho de tenacidade mantendo as propriedades peculiares da alumina como excelente resistência ao desgaste e estabilidade química.

É conhecido que os materiais Y-TZP podem apresentar degradação da resistência devido ao envelhecimento, ou a tratamento hidrotérmico, denominada de *low temperature degradation* (LTD), o envelhecimento ocorre por uma lenta transformação na superfície pela presença de água ou vapor de água [51]. Assim tratamentos de superfície que atuam com tensões compressivas como o polimento podem levar a tensões que atuam como pontos de nucleação para LTD. A resistência à flexão é a propriedade mecânica mais influenciada pelo envelhecimento e depende da extensão e propagação em profundidade da transformação da fase tetragonal para monoclinica. Uma forma de melhorar a resistência ao envelhecimento da zircônia é aumentar a estabilidade da fase tetragonal. A diminuição na resistência está associada com a transformação martensítica da fase tetragonal para monoclinica. Tal fato ocasiona um aumento de volume tensionando os grãos vizinhos e formando pequenas trincas. Isso acaba fornecendo um caminho para penetração da água, a transformação tem início na superfície devido a corrosão sob tensão em grãos isolados, fatores como estado de desequilíbrio microestrutural devido a orientação específica da superfície, tamanho de grão, quantidade do dopante, tensão residual e presença de fase cúbica são [52].

A Figura 5 mostra os diagramas de fase da zircônia-ítria. A ítria é o dopante mais comum e as composições com 2,5 a 3% mol de Y_2O_3 são as mais utilizadas para a cerâmica TZP, isso devido ao mecanismo de tenacificação induzida por tensão tornando a zircônia policristalina com 3% mol ítria-tetragonal (3Y-TZP) a que possui melhores propriedades mecânicas entre as cerâmicas de óxido.

¹ O material mais utilizado na osseointegração são os implantes de Titânio.

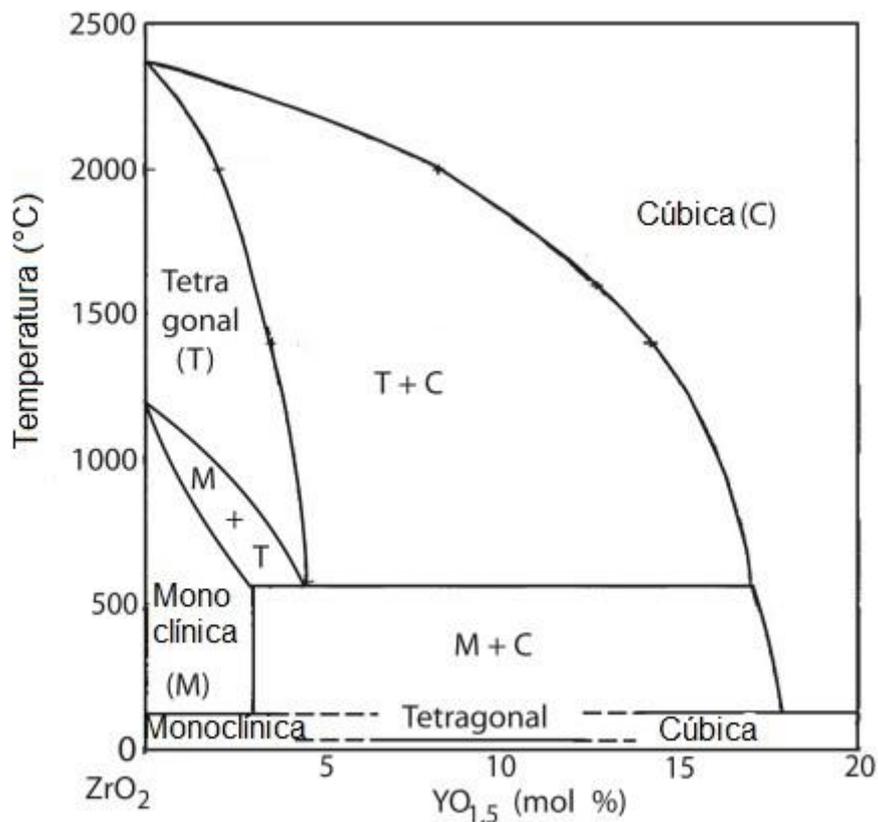


Figura 5 - Diagrama de fases da zircônia-ítria [53].

Outro dopante comum e que retarda o envelhecimento é a céria. Ela difere da ítria por apresentar um campo tetragonal mais amplo que o diagrama de fase da $ZrO_2 - Y_2O_3$ (Figura 6), permitindo a estabilização da fase tetragonal em uma faixa mais ampla de composições, o mais comumente utilizado é em torno de 12% mol de CeO_2 (12Ce - TZP) [36, 50, 54]. Os cátions de céria, que inicialmente estão sobre uma configuração tetravalente (Ce^{4+}), quando estabilizam um policristal de zircônia ocorre uma substituição de cátions Zr^{4+} por Ce^{4+} não criando vacâncias de oxigênio e reduzindo a densidade de ânions de oxigênio em torno de cátions Zr^{4+} por um efeito estérico, a alta resistência LTD em ambientes úmidos de materiais Ce-TZP se deve a essa ausência de vacância de oxigênio. Isso impede as espécies químicas encarregadas de degradação de entrar na rede de zircônia [41]. As cerâmicas com um teor de 12 mol % de CeO_2 apresentam alta resistência LTD em ambientes úmidos aliado a um custo mais baixo em relação a Y_2O_3 [5]. As cerâmicas de Y-TZP, possuem valores altos de dureza, resistência à flexão e mantém tenacificação a altas temperaturas, enquanto a Ce-TZP apresenta

menor resistência mecânica, sinterabilidade, maior tenacidade à fratura em temperatura ambiente e a taxa de crescimento de grãos é mais rápida se comparado a Y-TZP [55, 56].

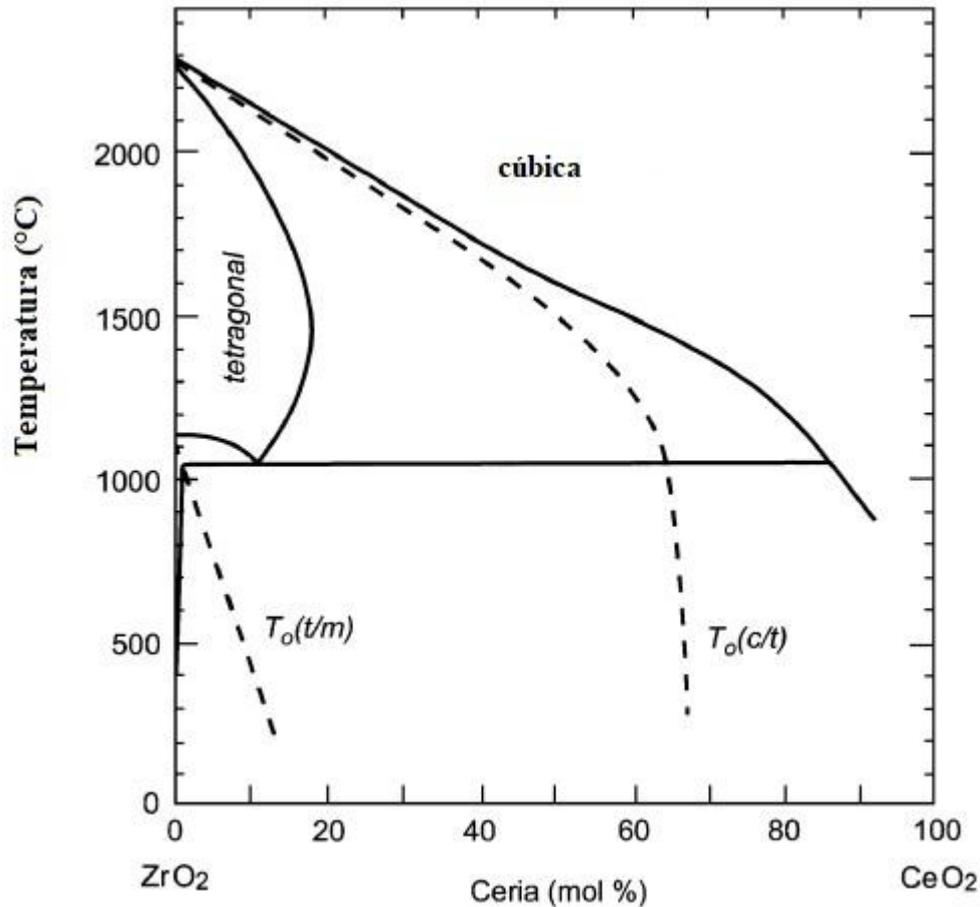


Figura 6 - Diagrama de fases da zircônia-céria [57].

Os efeitos da adição de CeO_2 na microestrutura, e tenacidade à fratura de zircônia estabilizada com ítria em cerâmicas de (ZTA), foram investigadas por [58]. Amostras com adições de Céria entre 10 e 15% em peso tiveram um crescimento anormal como grãos de plaquetas ocorrendo entre grãos de zircônia. Amostras que tiveram valores mais altos foram com adição de 5% em peso, resultando uma tenacidade à fratura de $8,38 \text{ (MPa} \cdot \text{m}^{\frac{1}{2}})$ e $16,88 \text{ GPa}$ de dureza, ressaltando que o CeO_2 é favorável para melhorar os valores de tenacidade à fratura da ZTA.

Implantes dentários precisam ser resistentes ao carregamento cíclico que serão submetidos no meio oral. Estudos documentados por [59] mostraram o comportamento de crescimento lento de trincas de (Y-TZP) em ambiente bucal. O comportamento foi investigado

no ar e na água a 37°C por meio de testes de fadiga estática em espécimes pré-trincados, também foi avaliado quantitativamente por espectroscopia Raman confocal as zonas de transformação de fase na ponta da trinca. Os resultados revelaram uma maior suscetibilidade ao crescimento lento de trincas em água a 37 ° C, com alta velocidade de crescimento da trinca, as zonas de transformação na ponta da trinca propagadas na água a 37°C é muito maior do que no ar. Foi demonstrado que o comportamento de crescimento lento de trincas em água a 37 ° C é o resultado de trincas através da zona de material monoclinico à frente da ponta da trinca. A taxa de crescimento da trinca é proporcional à probabilidade de conclusão bem-sucedida da transformação de fase t-m induzida por água/tensão. O trabalho oferece um novo ângulo de visão na compreensão do comportamento do crescimento lento de trincas da zircônia em diferentes ambientes.

Ensaio experimentais realizados por [60] investigaram efeitos sobre a prensagem isostática a quente processada com ítria-estabilizada no policristal de zircônia tetragonal (HIP Y-TZP), alcançando altas densidades e melhorando a confiabilidade dos componentes cerâmicos. Foram utilizados testes de flexão biaxial para avaliar a resistência à fadiga do material. Resultados mostram que resistência à flexão biaxial de (HIP Y-TZP) era cerca de duas vezes maior do que o relatado anteriormente para Y-TZP. A resistência à fadiga cíclica de Y-TZP em 5×10^5 ciclos foi de 60-65% da flexão biaxial. A resistência à fadiga cíclica de HIP Y-TZP tratado por jato de areia e ataque ácido foi muito superior a 320 MPa. Os resultados sugerem que o aumento da resistência à fadiga do HIP Y-TZP podem torná-lo um material promissor para aplicação em sistemas de implantes orais.

Desta forma, esse trabalho tem como objetivo avaliar a resistência a fadiga do compósito cerâmico de (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃ e caracterizar as demais propriedades mecânicas e físicas dos corpos de prova sinterizados.

2.3 COMPACTAÇÃO DOS PÓS-CERÂMICOS

O processo de fabricação tem grande influência nas propriedades das cerâmicas. Diversas técnicas podem ser empregadas na conformação dos pós-cerâmicos. A Figura 7 ilustra o processamento de materiais cerâmicos e as diferentes etapas de conformação das matérias primas particuladas.

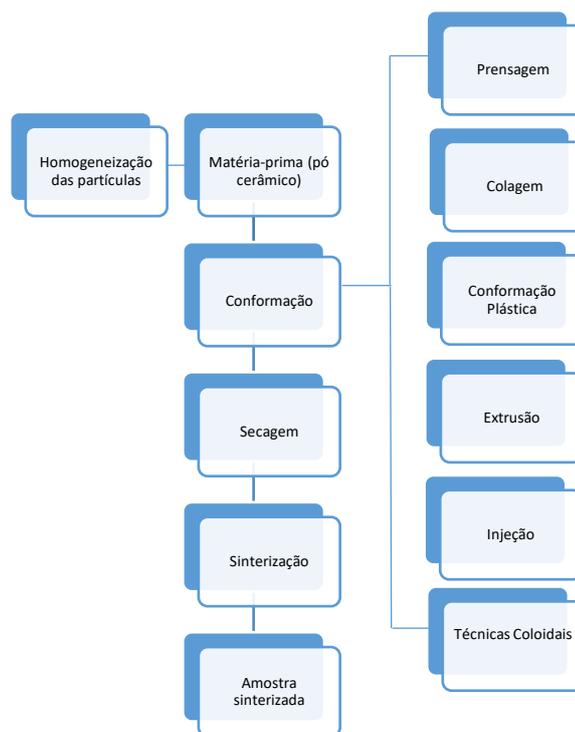


Figura 7 - Etapas principais de processamento de cerâmicos [61].

A prensagem consiste na compressão de um pó em uma matriz rígida (prensagem uniaxial) ou em molde flexível (prensagem isostática). Na prensagem uniaxial, o pó é compactado em uma matriz metálica mediante pressão aplicada em uma única direção. A peça conformada assume a configuração da matriz e do punção pelo qual a pressão é aplicada. A prensagem isostática a quente ajuda a minimizar os vazios, o processo consiste em envolver a cerâmica em um invólucro de chapa metálica e colocá-la em um recipiente que seja pressurizado com gás quente [62].

Conforme [63], a prensagem uniaxial de ação simples é empregada quando se deseja obter peças com geometrias simples e espaçamentos reduzidos. As fases de operação são representadas na Figura 8. A fase (I) é denominada enchimento, na qual o pó que formará o compacto é depositado na cavidade formada pela matriz e pelo punção inferior que permanecem imóveis nessa etapa, durante a fase (II) a pressão é aplicada através do punção superior, que é introduzido na cavidade. Uma vez compactada a peça, o punção superior é retirado e o deslizamento do punção inferior permite a extração da peça do molde. A fase (III) denominada de extração, onde o produto é o compactado a verde.

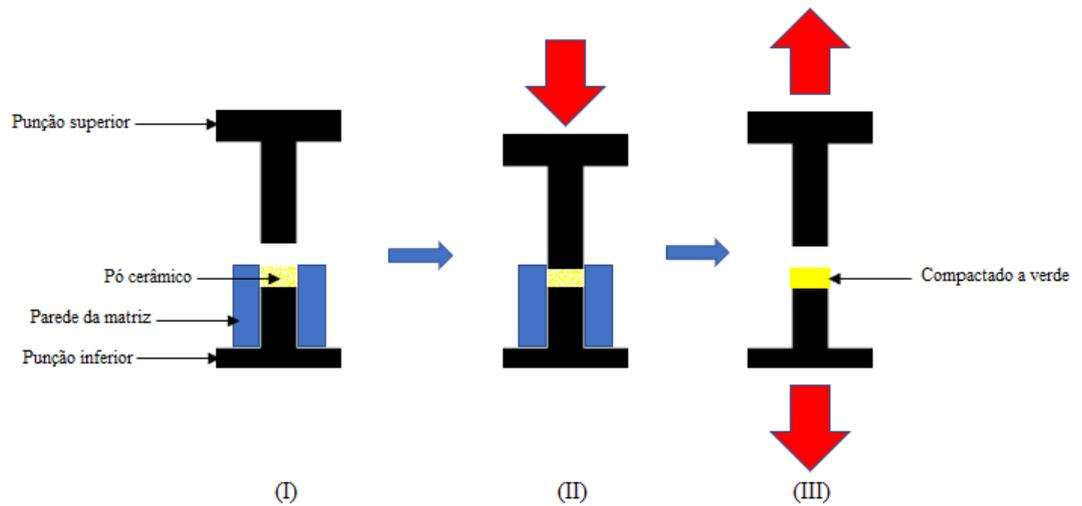


Figura 8 - Prensagem uniaxial a frio, fases da operação.

Quando é necessária a produção de peças mais complexas a prensagem isostática é o método escolhido, utiliza-se um molde deformável (silicone ou poliuretano) com o formato da peça onde se aplica uma pressão através de um fluido. A prensagem pode ser por molde seco ou úmido [35].

Os perfis de distribuição de pressão da peça no interior da matriz são mostrados na Figura 9. Os gradientes de pressão dependem fortemente da densificação do pó, pela figura nota-se que as pressões máximas são vistas na parte superior dos vértices do molde e as mínimas pressões se localizam na parte inferior do molde.

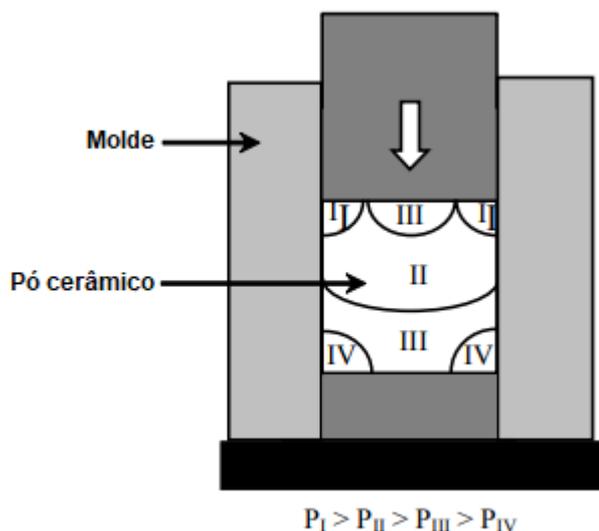


Figura 9 - Perfil de distribuição de pressão durante a prensagem uniaxial [35].

2.4 SINTERIZAÇÃO DE MATERIAIS CERÂMICOS

O processo de sinterização juntamente com uma compactação adequada dos pós é a etapa mais importante no processamento cerâmico. A finalidade é obter uma estrutura mais homogênea com alta densidade e dureza. O aquecimento para produzir ligações atômicas entre superfícies de partículas vizinhas resume a sinterização, consiste no aquecimento a temperaturas específicas das peças que sofreram processos de compressão [63].

A sinterização pode ser descrita como um tratamento térmico utilizado para ligar partículas em uma estrutura predominantemente sólida e coerente, é formada em grande parte através do transporte de massa em escala atômica em eventos como a difusão. A ligação melhora a resistência, partículas com menor energia superficial formam ligações eliminando assim a área de superfície (64).

O processo de sinterização geralmente é dividido em três estágios como mostrado na Figura 10. No estágio I, ou fase inicial, à medida que a área de superfície e a energia de superfície diminuem, os átomos migram para os locais de contato entre as partículas para formar pescoços. No estágio II, os contornos de grão aumentam porque os átomos são removidos do contorno de grão e se difundem em direção ao pescoço, fazendo com que os centros das partículas converjam. O terceiro e último estágio evidencia o arredondamento dos poros em uma estrutura fechada convergindo gradualmente nos contornos de grão, os grãos são lentamente eliminados à medida que os limites de grão se fundem, a densificação máxima do material

ocorre pela mudança na forma dos grãos constituintes convertendo partículas pequenas em uma menor quantidade de partículas maiores [65, 66, 67-69].

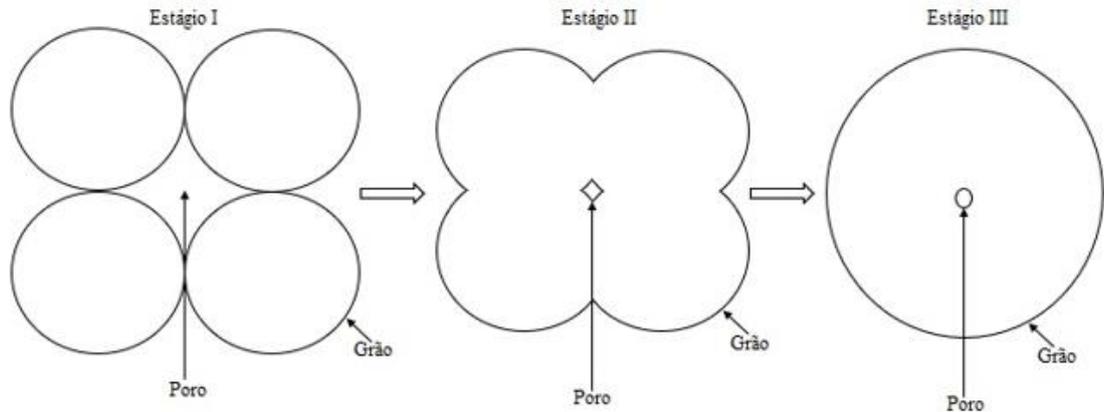


Figura 10 - Representação dos estágios presentes na sinterização.

A redução da energia livre de superfície da massa consolidada de partículas é o que impulsiona a sinterização, essa redução pode ser exercida:

1. Por processos de difusão de átomos que densificam o corpo verde;
2. Engrossamento da microestrutura.

Existem dois tipos básicos de sinterização: a sinterização por fase sólida e a sinterização por fase líquida. A força motora para a ocorrência de qualquer tipo de sinterização é a diminuição da energia livre superficial do conjunto de partículas. Essa diminuição ocorre por meio do desaparecimento da interface material/poro, que é substituída pela interface material/material, quando a porosidade desaparece. Estes dois tipos básicos de sinterização são capazes de densificar total ou parcialmente a estrutura, sendo que com o primeiro tipo é possível se obter uma estrutura com porosidade controlada, enquanto o fechamento total da porosidade é mais facilmente obtido através da sinterização por fase líquida [70].

Os fatores envolvidos no processo de sinterização são variáveis de processo como temperatura, tempo, atmosfera do forno e variáveis de materiais como tamanho, forma, estrutura, densidade verde e mudanças dimensionais [71]. ANTONIO CHINELATTO et al. (2012) apud CHU et al. (1991) relatam que muitos pesquisadores em busca de obter microestruturas de cerâmicas ultrafinas utilizam pós nanocristalinos aliadas a técnicas como sinterização por prensagem a quente, sinterização por corrente elétrica de pulso e sinterização por plasma. Em contrapartida, a densificação desses pós é seguida por crescimento de grãos, na

sinterização convencional o controle de grão com alta densificação pode ser obtido com parâmetros adequados da curva de aquecimento, melhorando o estreitamento da distribuição granulométrica em uma etapa de pré densificação no estágio de sinterização, seguida de uma densificação final a uma temperatura de taxa de densificação máxima.

2.5 FADIGA

A análise de componentes estruturais nas indústrias mecânica, automotiva e aeronáutica bem como a previsão de fadiga e deformação de materiais é de extrema importância para determinação do projeto inicial. Segundo [66, 74] fadiga é a falha devido à aplicação de esforços repetidos que variam no tempo em um processo de dano cumulativo atuantes no material. À medida que o componente experimenta um número crescente de ciclos de carga, o comprimento da trinca aumenta (dano), após certo número de ciclos a trinca fará que o componente falhe.

De acordo com [75], o mecanismo de falha por fadiga é determinado por 3 fases consecutivas, início da fissura de fadiga (nucleação), propagação da fissura e ruptura final. Uma fissura pode se originar na superfície ou no interior do corpo dependendo da região onde se tem maior sollicitação mecânica, os ciclos de fadiga também são determinantes, uma vez que para regiões de baixo e alto ciclo temos origem de trincas na superfície, ultra-altos ciclos de fadiga a origem se apresenta no interior do corpo, a visualização das fases pode ser vista na Figura 11.

Fase I – Crescimento que se inicia nos planos de máximo cisalhamento;

Fase II - Propagação da trinca perpendicularmente ao esforço externo;

Fase III – Ruptura instável final após atingir o valor crítico do comprimento da trinca.

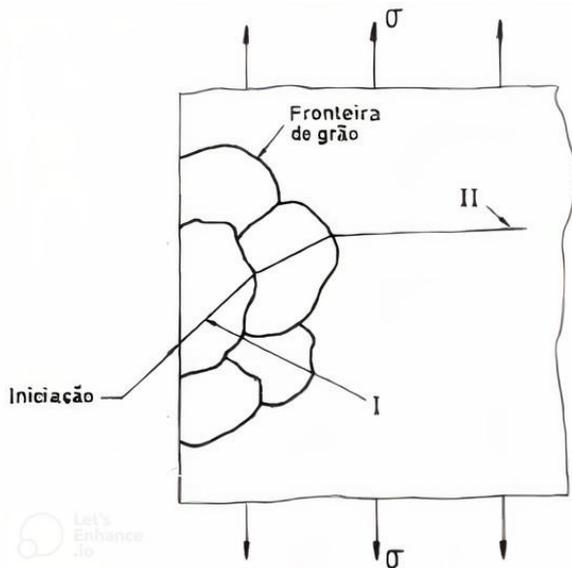


Figura 11 - Fase I de iniciação e Fase II de crescimento da trinca de fadiga [75].

A tensão aplicada pode ser de natureza axial (tração-compressão), de flexão (dobramento) ou torcional (torção). Na Figura 12 são esquematizados ciclos de amplitudes constantes de tensão máxima e mínima.

Onde $\Delta\sigma = \sigma_{max} - \sigma_{min}$ é a faixa de tensão, σ_m é a tensão média e σ_a a amplitude de tensão.

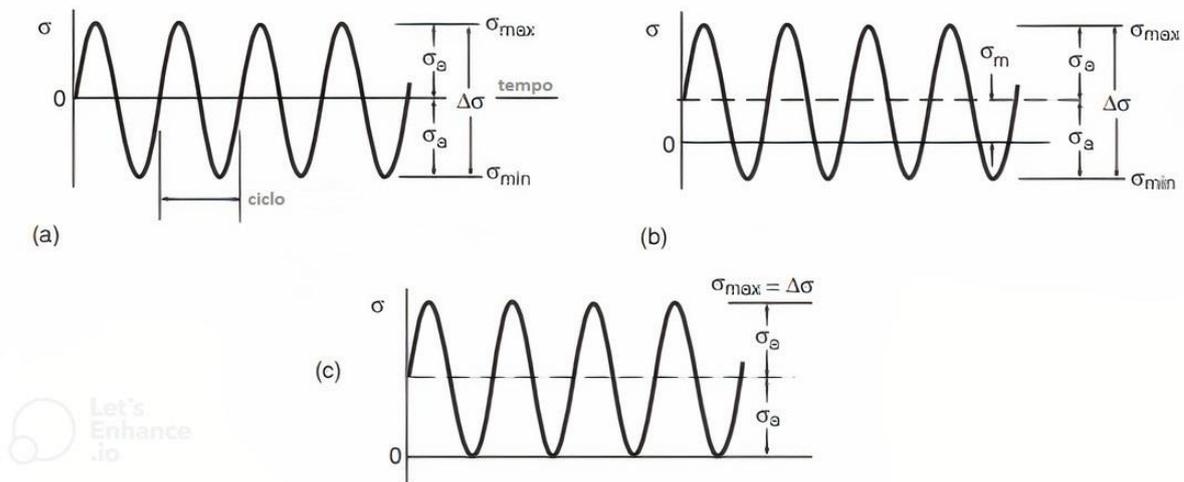


Figura 12 - Representação dos ciclos de tensão máximo e mínimo. (a) Tensão completamente reversa, $\sigma_m=0$; (b) Tensão média não nula; (c) Ciclo mínimo nulo, $\sigma_{min}=0$ [66].

As expressões matemáticas são definidas como:

$$\sigma_a = \frac{\Delta\sigma}{2} = \frac{\sigma_{max} - \sigma_{min}}{2} \quad (2.1)$$

$$\sigma_m = \frac{\sigma_{max} + \sigma_{min}}{2} \quad (2.2)$$

$$R = \frac{\sigma_{min}}{\sigma_{max}} \quad (2.3)$$

$$A = \frac{\sigma_a}{\sigma_m} \quad (2.4)$$

Onde R é a razão de tensão e A é a razão de amplitude. O ciclo completamente reverso ocorre quando $\sigma_m = 0$ ou $R = -1$, Figura 11 (a). Quando $\sigma_{min} = 0$ ou $R = 0$ temos o ciclo de zero até a tensão, Figura 5 (c) e a tensão alternada ocorre quando o valor médio é zero.

Mais de 90% de todas as falhas por fadiga ocorrem em HCF (high cycle fatigue), onde a falha leva mais de 10 000 ciclos [76, 77]. A Figura 13 retrata as categorias de falhas por fadiga causadas por carregamentos cíclicos

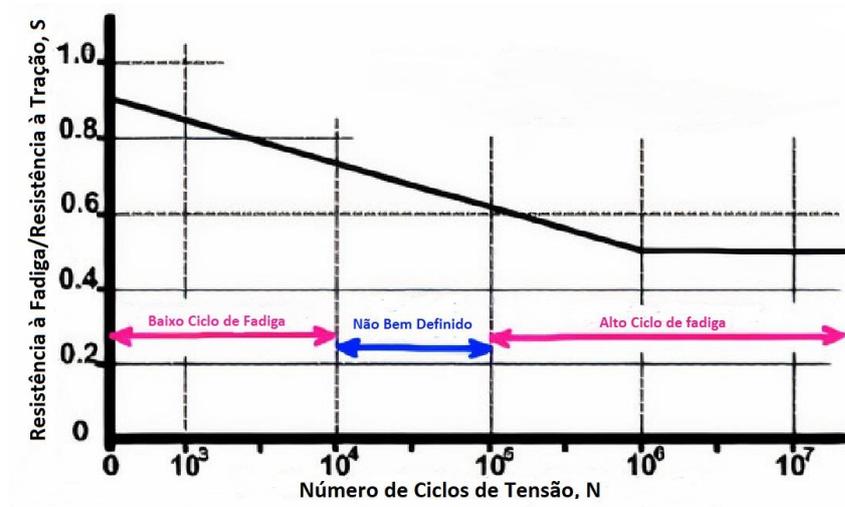


Figura 13 - Curva tensão x número de ciclos [77].

Um carregamento cíclico pode resultar em um crescimento de trincas por fadiga, a presença de uma trinca pode diminuir a resistência de um material e resultar em uma fratura, no caso de cerâmicos uma fratura frágil. A nucleação de trincas inicia na interface entre a matriz e as inclusões existentes, pelo fato da matriz não deformar plasticamente e não surgirem bandas de deslizamento na superfície livre, a nucleação inicia no interior do material. No regime de alto ciclo, a nucleação de trincas ocorre em zonas localizadas, formando poucas microtrincas sem alterar a superfície, após a trinca atingir certo tamanho, as alterações no extremo da fissura passam a ser irrelevantes e o material pode ser tratado como um contínuo [78].

Alguns fatores exercem grande influência na vida em fadiga de cerâmicos:

- Efeito da tensão média – um aumento do nível de tensão média leva a uma diminuição da resistência à fadiga, pois a tensão média age no sentido de abertura das trincas presentes, uma tensão média negativa irá atuar de forma inversa, aumentando a resistência à fadiga uma vez que a tendência é fechar as trincas presentes, a Figura 14 demonstra graficamente o efeito da tensão média sobre a vida em fadiga.
- Efeito da microestrutura - A microestrutura é fortemente dependente do material, processamento e variáveis de projetos. Descontinuidades, poros, tamanho médio de grãos podem agir como concentradores de tensão e formação de trincas.
- Condições ambientais – Temperatura, atmosfera e umidade são alguns parâmetros que devem ser levados em consideração, pois afetam as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos.
- Processos de fabricação e tratamentos de superfície – Defeitos como porosidade, surgimento de trincas, defeitos de superfície podem surgir durante as diversas etapas do processamento de materiais cerâmicos. Tais fatores podem influenciar nas propriedades finais dos materiais cerâmicos e na vida em fadiga. Na zircônia, os tratamentos de superfície como retifica e polimento podem gerar tensões compressivas na superfície da cerâmica, aumentando a tenacidade à fratura e à resistência mecânica. A transformação de partículas tetragonais de zircônia para monoclínica depende da severidade do tratamento e se a espessura da camada superficial transformada for maior que a falha crítica [79, 80].

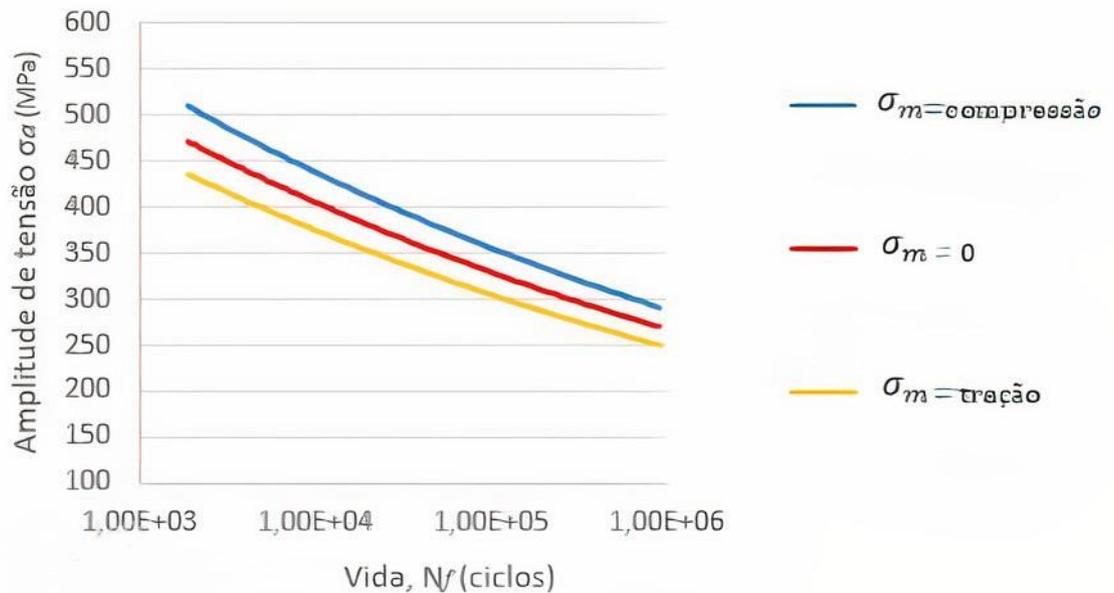


Figura 14 – Gráfico $\sigma_a - N$ ilustrando o efeito da tensão média na vida em fadiga.

Para cerâmicas policristalinas como a zircônia, sujeita à transformação de fase que atua como um escudo protegendo a ponta da trinca do campo distante de aplicação de tensões, o fator de intensidade de tensão na ponta da trinca dificulta a propagação da fissura de acordo com a equação (2.5) [81].

$$K_{tip} = K_{max} - K_{sh} \quad (2.5)$$

Onde K_{tip} é a intensidade de tensão na ponta da trinca, K_{max} é o fator de intensidade de tensão aplicada e K_{sh} é a magnitude de blindagem.

2.5.1 FRATURA

Os modos de carregamento são importantes para entender sobre o comportamento de propagação estável e instável de trincas, eles dependem do plano de iniciação e propagação de trincas, os modos são classificados em Modo I, II e III conforme ilustrado na Figura 15.

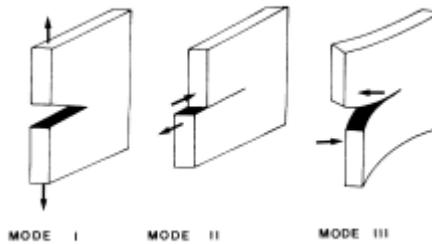


Figura 15 - Modos de carregamento, Modo I (abertura), Modo II (cisalhamento) e Modo III (rasgamento) [82].

O Modo I chamado de modo de abertura é aquele em que a trinca se propaga nos planos de tensão normal máxima. Modo II, ou modo de cisalhamento, é onde as trincas se propagam nos planos de cisalhamento máximo. No Modo III, ou modo de rasgamento, envolve o deslizamento relativo das faces da trinca [82].

2.5.2 MÉTODO DA ESCADA MODIFICADA

O método da escada foi proposto pela primeira vez por [83] para aplicação em testes de explosivos, em que o estímulo era a altura de queda e a resposta era uma detonação ou falha do fusível. Os testes de fadiga para construção do diagrama S-N demandam tempo e muitos espécimes, uma alternativa proposta por [84, 85] para economizar tempo e números de espécimes é o método de teste médio S-N com um tamanho pequeno de amostras. Este método requer um tamanho amostral mínimo de quatorze espécimes, na qual oito são usados para determinar a região de vida a fadiga finita e seis para encontrar o limite de fadiga. Para curva de vida finita é testado duas amostras em cada um dos quatro níveis diferentes de tensão. Para determinação do limite de fadiga deve ser estimado primeiro um valor médio do limite de fadiga, o primeiro teste utilizando deve ser conduzido em um nível de tensão um pouco maior do que o estimado. Se o espécime falhar antes da vida de interesse, o próximo espécime terá que ser testado em um nível de estresse mais baixo. Se a amostra não falhar nesta vida de interesse, um novo teste deve ser realizado em um nível de estresse mais alto. Portanto, cada teste depende dos resultados do teste anterior. Os incrementos de tensão são geralmente considerados com cerca de 5% do valor inicial. A Figura 16 mostra a sequência de execução do teste, o número ao lado dos dados representa a ordem que cada corpo de prova será testado. Os dados da região de vida finita são assumidos lineares nas coordenadas log-log, e os dados

são analisados pelo método dos mínimos quadrados. O limite de fadiga é determinado pela média dos níveis de tensão em um teste de escada [74].

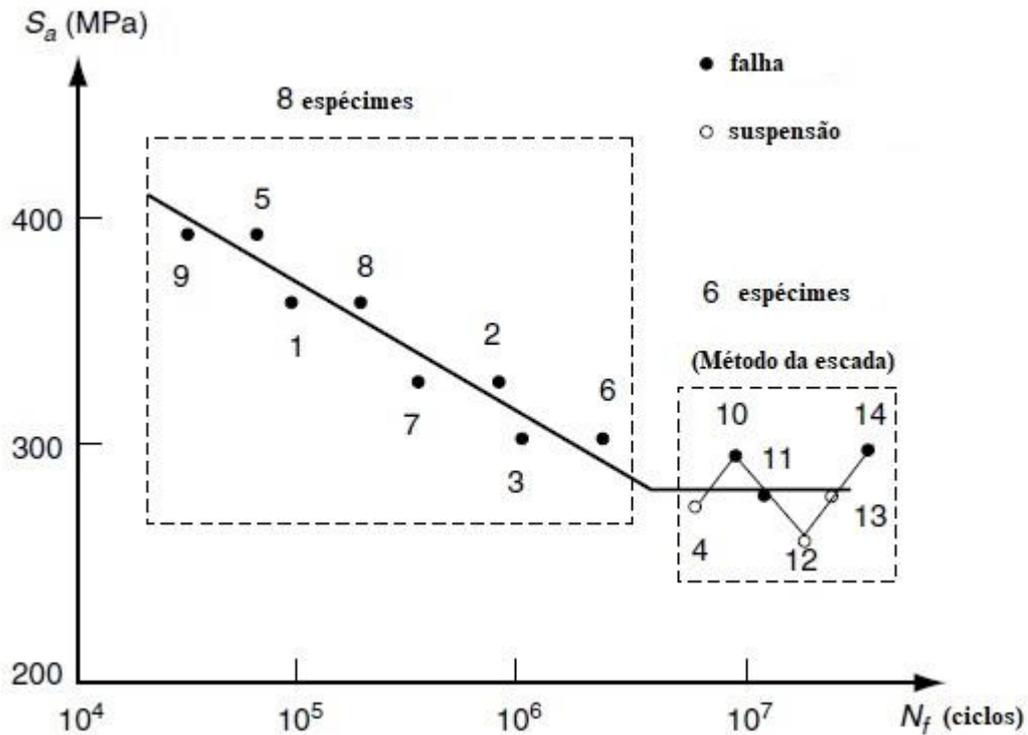


Figura 16 - Teste S-N com um tamanho de amostra pequeno [74].

O método da escada modificado é utilizado para obter a resistência média à fadiga e seu desvio padrão. Nesse método, um número pequeno de amostras são testadas sequencialmente a uma determinada tensão inicial por um número especificado de ciclos. O método tende a concentrar os dados próximos à média, o que é interessante, pois aumenta a precisão com que a média possa ser estimada. A primeira amostra é submetida a um nível de tensão abaixo da resistência a fadiga previamente estimada. Se o corpo de prova sobreviver à tensão estipulada atingindo o número N_f de ciclos (*run-out*), o nível de tensão é aumentado em um incremento em relação ao teste anterior. Caso ocorra a falha, a amplitude de tensão diminui em dois incrementos e um novo espécime é ensaiado. Os incrementos de tensão são de 5% abaixo do limite de fadiga estimado inicialmente. [86].

Estudos de [87-91] mostraram que uma quantidade pequena de corpos de prova (5 a 10) utilizados no método da escada podem ter uma estimativa confiável se comparado ao método *probit* que é muito utilizado para estimar doses críticas em ensaios de dose-resposta, o método

probit necessita de um maior número de observações para se ter resultados iguais ao método da escada e uma análise estatística mais complexa.

Contribuições recentes de [92-95] têm sido estudadas para avaliar e melhorar a confiabilidade da estimativa de desvio padrão usando o método da escada. Baseando em tais contribuições [96] propôs métodos para melhorar a estimativa de desvio padrão utilizando uma combinação de fator de correção e simulação numérica através de reamostragem estatística de um algoritmo de *bootstrapping*, esse algoritmo replica os testes de escada para um dado teste subjacente com distribuição de resistência à fadiga o mais próximo possível dos valores verdadeiros, fornecendo uma medida de proteção contra erros ao realizar testes de escada em reduzidos números de espécimes.

A falta de homogeneidade microestrutural nas propriedades dos materiais, diferenças na superfície e as condições de ensaio de cada corpo de prova acabam por gerar dados de vida em fadiga com grande dispersão nos resultados [74].

3 METODOLOGIA

3.1 PROCESSAMENTO DE PÓS CERÂMICOS

Foi utilizado no presente estudo o pó do compósito de zircônia estabilizado com ítria e céria reforçado com plaquetas de alumina, comercialmente denominado de UprYZe-Intense G da fabricante SAINT-GOBAIN ZIRPRO, Le Pontet – França. Os corpos de prova foram produzidos buscando pós finos com maior homogeneidade permitindo assim uma redução da porosidade residual e uma densificação máxima durante a sinterização. O pó foi pesado, depositado em uma matriz rígida metálica previamente lubrificada, levado para prensagem uniaxial e sinterização, a Figura 17 detalha o processo realizado.

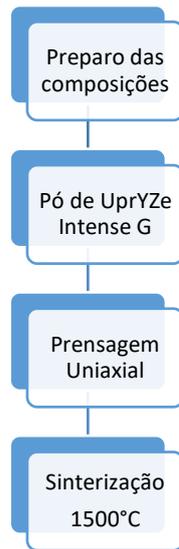


Figura 17 - Fluxograma das etapas de processamento dos corpos de prova cerâmicos.

O uso de certos aditivos muitas vezes é um fator utilizado para controlar o arranjo das partículas de pó cerâmico, distribuir a pressão durante a compactação e distribuir uniformemente os pós melhorando a densidade visando atingir a forma desejada do corpo à verde [35, 97]. Os aditivos possuem diversas funções e podem ser divididas em quatro categorias principais:

- (1) Solventes;
- (2) Dispersantes ou defloculantes;
- (3) Ligantes;
- (4) Plastificantes.

Os solventes têm a função de proporcionar fluidez ao pó durante a formação e servir como solvente para dissolver os aditivos a serem incorporados ao pó, a escolha dos solventes leva em consideração:

- A capacidade de dissolver outros aditivos;
- Taxa de evaporação;
- A Capacidade de molhar o pó;
- Viscosidade;
- Reatividade em relação ao pó;

- Segurança;
- Custo.

Os ligantes têm a função de fornecer força ao corpo verde formando pontes entre as partículas, o ligante é removido geralmente por pirólise antes da sinterização, a seleção de um ligante envolve algumas considerações:

- Características de esgotamento do ligante;
- Peso;
- Temperatura de transição vítrea;
- Compatibilidade com o dispersante;
- Efeito na viscosidade do solvente;
- Solubilidade no solvente;
- Custo.

Os dispersantes, ou defloculantes, servem para estabilizar uma pasta contra floculação aumentando assim a repulsão entre as partículas. Plastificantes são geralmente substâncias orgânicas com um peso molecular inferior ao ligante. A função primária do plastificante é amolecer o aglutinante no estado seco aumentando assim a flexibilidade do corpo verde [35, 97].

As especificações e propriedades químicas do pó de zircônia estabilizado com ítria e céria reforçado com plaquetas de alumina estão descritos nas Tabelas 3 e 4. O pó foi pesado em balança digital de precisão SHIMADZU AUY220 com precisão de $1,0 \times 10^{-4} g$ em seguida calculado a massa para preenchimento da matriz de compactação conforme equação:

$$\rho = \frac{m}{V} \quad (3.1)$$

Onde ρ é a massa específica $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$, m a massa a seco (g) e V o volume (cm^3).

Tabela 3 - Especificações químicas do pó UprYZe-Intense G [98].

Análise Química	Especificações [wt%]
Al_2O_3	$25 \pm 1,0$
Na_2O	$\leq 0,02$
Fe_2O_3	$\leq 0,005$
$ZrO_2 + HfO_2$	64,5
$Y_2O_3 + CeO_2$	$10,5 \pm 0,7$
SiO_2	$\leq 0,02$
TiO_2	$\leq 0,005$
LOI	$\leq 1 \%/3\%$

Tabela 4 - Propriedades químicas do pó de UprYZe-Intense G [98].

Propriedades	Especificações
Área de Superfície específica	$8,5 \text{ m}^2/\text{g}$
Tamanho da partícula/D50	60 <i>grânulos</i>
Tamanho da partícula/D90	$\leq 120 \text{ grânulos}$
Densidade	$5,40 \text{ g/cm}^3$

O pó UprYZe-Intense G por se tratar de um pó ultrafino de alta densidade e já conter aditivos foi depositado diretamente na matriz e compactado.

3.2 PRENSAGEM UNIAXIAL

No presente trabalho foi utilizada a prensagem uniaxial a frio para fabricação do corpo verde antes da etapa de sinterização. A matriz rígida foi limpa com álcool etílico e lubrificada com (WD 40 modelo FLEX TOP 500 ml) para reduzir os efeitos do atrito do pó com a matriz. O pó foi pesado em balança de precisão e uma massa de 9 gramas foi depositada na matriz, o material cerâmico foi compactado utilizando uma prensa mecânica MARCON 10 ton. A carga de prensagem foi de 100 MPa durante 60 segundos.

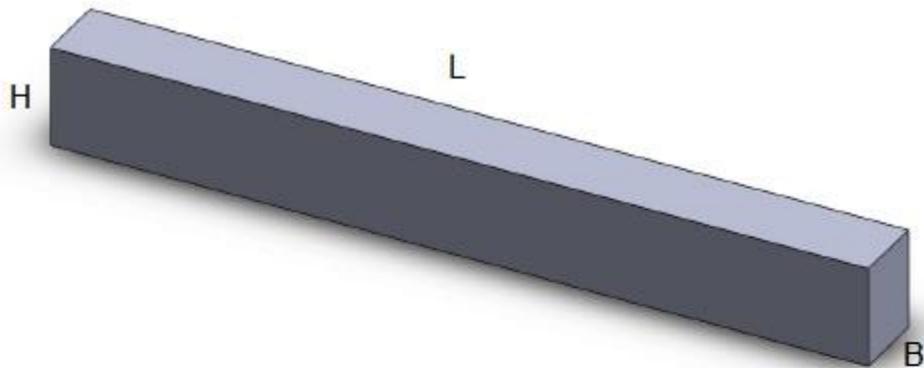


Figura 18 – Ilustração do corpo a verde de $(\text{Ce, Y} - \text{TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3)$, produzido após a prensagem uniaxial.

A pressão de compactação foi estabelecida de acordo com resultados obtidos em testes preliminares encontrados em curvas de compactação, relacionando a densidade relativa em função da pressão de compactação aplicada [12, 23, 65, 99-101]. A Figura 18 ilustra o corpo de prova retangular B x H x L (mm) após prensagem uniaxial.

3.3 SINTERIZAÇÃO

Após a prensagem uniaxial é realizada a etapa de cozimento, em que a peça conformada contrai-se reduzindo seus poros. As partículas do pó coalescem em uma massa mais densa melhorando assim suas propriedades mecânicas, o processo denominado sinterização é realizado em forno de alta temperatura [62]. Os corpos de prova verdes do compósito foram levados para queima em forno Nabertherm P310 (Figura 20), a uma temperatura de 1500°C , com uma taxa de $100^\circ\text{C}/\text{h}$, um limite de 2 horas a 500°C , aquecimento a 1500°C durante 2 horas e resfriamento a temperatura ambiente como demonstrado no gráfico de temperatura de sinterização (Figura 19).

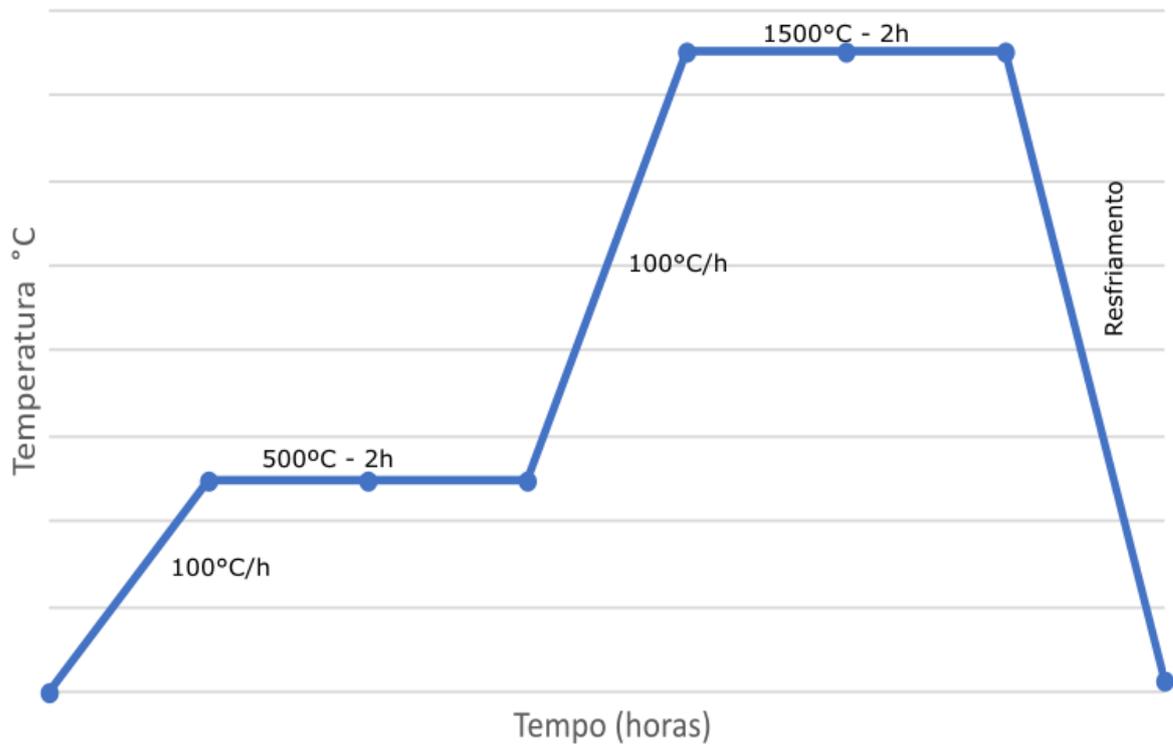


Figura 19 - Gráfico temperatura de sinterização para (Ce, Y – TZP/Al₂O₃).



Figura 20- Forno Nabertherm P 310.

Os corpos de prova de (Ce,Y) – TZP/Al₂O₃ após a sinterização são apresentados na Figura 21, com dimensões finais de 5 mm x 5mm x 45mm.

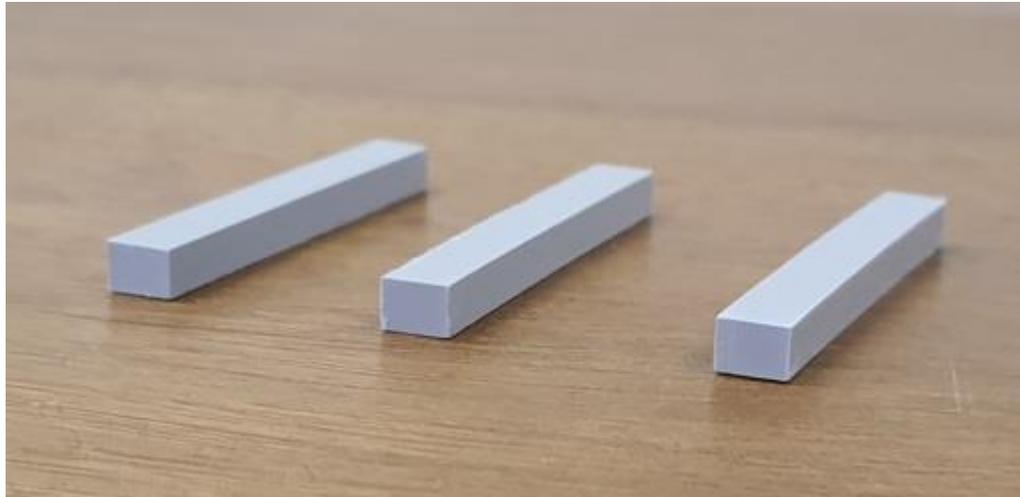


Figura 21 – Espécimes sinterizados do compósito .

Após a sinterização os corpos de prova foram submetidos ao lixamento e polimento de forma padronizada em uma politriz (Polipan-U, Pantec), utilizando lixas d'água de granulação (P200), (P400), (P600), (P800), (P1000) e (P1200). As superfícies foram então levadas a polimento final com panos de feltro (Arotec S.A. Indústria e Comércio, SP) aplicando pasta de diamante de 30, 15, 6, 1 e 0,25 μm . Durante a etapa de polimento as amostras foram levadas para observação por microscopia confocal a laser para avaliação da superfície e quantificação do grau de polimento das amostras sinterizadas.

3.4 CARACTERIZAÇÃO MICROESTRUTURAL E ENSAIOS MECÂNICOS

A Figura 22 apresenta um fluxograma do processo de caracterização microestrutural e ensaios mecânicos realizados nos espécimes cerâmicos.

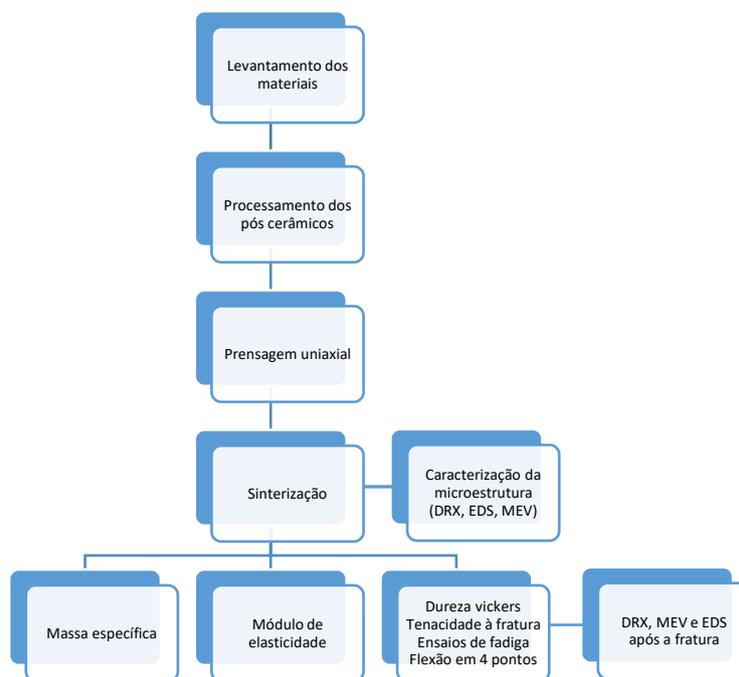


Figura 22- Fluxograma de caracterização microestrutural e ensaios mecânicos.

3.4.1 DENSIDADE RELATIVA

Seguindo a norma [102] para o cálculo da massa específica em materiais cerâmicos, foram realizadas 6 medições das dimensões dos corpos de provas sinterizados utilizando um paquímetro digital com resolução de $\pm 1 \times 10^{-2} \text{ mm}$, o cálculo foi obtido segundo a equação (3.1).

Utilizando o princípio de Arquimedes de acordo com a norma [103] os corpos de prova foram imersos em água destilada a 20°C durante 24 horas, depois foram realizadas medições de m_u e m_i em uma balança digital com precisão de $1,0 \times 10^{-4} \text{ g}$, com a amostra mergulhada em um volume de 150 ml de água destilada à 20°C apoiadas por um suporte, os cálculos de densidade aparente e densidade relativa foram efetuados utilizando as equações 3.2 e 3.3:

$$\rho_{apar.} = \left(\frac{m}{m_u - m_i} \right) \times \rho_{liq} \quad (3.2)$$

Onde $\rho_{apar.}$ é a densidade aparente $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$, m_u a massa úmida (g), m_i a massa imersa (g) e ρ_{liq} a densidade da água a 20°C.

A densidade relativa foi obtida pela relação entre a massa específica utilizando o princípio de Arquimedes e a massa específica teórica conforme equação:

$$\rho_{rel} = \left(\frac{\rho_{apar.}}{\rho_{teor.}} \right) \times 100 [\%] \quad (3.3)$$

Onde ρ_{rel} é a densidade relativa $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$, $\rho_{apar.}$ a massa específica aparente $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$ e $\rho_{teor.}$ É a massa específica teórica $\left(\frac{g}{cm^3} \right)$.

3.4.2 MÓDULO DE ELASTICIDADE DINÂMICO

Os valores dos módulos de elasticidade dos corpos de prova de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ foram calculados através do ensaio acústico não destrutivo (Figura 24).

Os métodos de ressonância possibilitam a determinação de propriedades elásticas em modo dinâmico e partem do princípio de que um material possui frequências de ressonância de vibrações mecânicas bem definidas, que são estabelecidas pelas propriedades elásticas do material. Como resultado, as propriedades elásticas de um material podem ser calculadas com base na geometria, massa e ressonância de um determinado corpo de prova. O módulo de Young dinâmico é calculado usando a frequência de ressonância no modo de vibração em flexão ou em modo de vibração longitudinal [104]. Empregando a técnica de excitação por impulso, foram realizadas 10 medições de excitações para cada corpo de prova, através do software Sonelastic selecionam-se os dados de comprimento, largura, espessura e massa do espécime, medidos com paquímetro e balança digital. A amostra é posicionada em um suporte e através da excitação de um pulsador eletromagnético uma leve “pancada” é desferida no corpo de prova, a resposta acústica é captada por um microfone, que é analisado pelo software Sonelastic que identifica as frequências de ressonância do corpo de prova, e com base nas características do mesmo (dimensões e massa) determina-se o módulo de elasticidade da amostra.

A norma [105] orienta que o módulo de Young (E) para os corpos de prova no formato de barras retangulares podem ser calculados de acordo com a equação:

$$E = 0,9465 \left(\frac{mf_f^2}{b}\right) \left(\frac{L^3}{t^3}\right) T_1 \quad (3.4)$$

Onde:

E = Módulo de Young (Pa);

b = largura da barra (mm);

m = Massa da barra (g);

L = Comprimento da barra (mm);

f_f = Frequência fundamental para barra em modo flexional (Hz);

t = espessura da barra;

T_1 = Fator de correção.

O corpo de prova foi apoiado pelos cabos do suporte a uma distância de 0,224L de suas extremidades, o modelo utilizado foi o SA-BC (Figura 23).

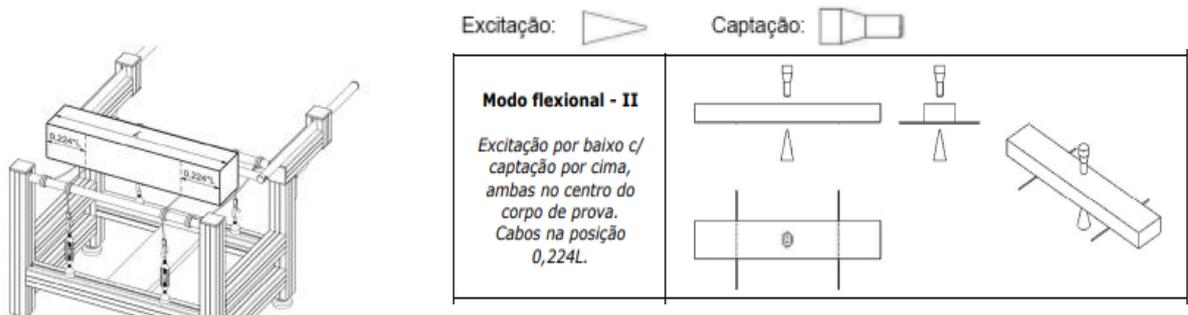


Figura 23 - Posicionamento do corpo de prova no suporte (à esquerda) e modo de excitação e captação (à direita) [106].

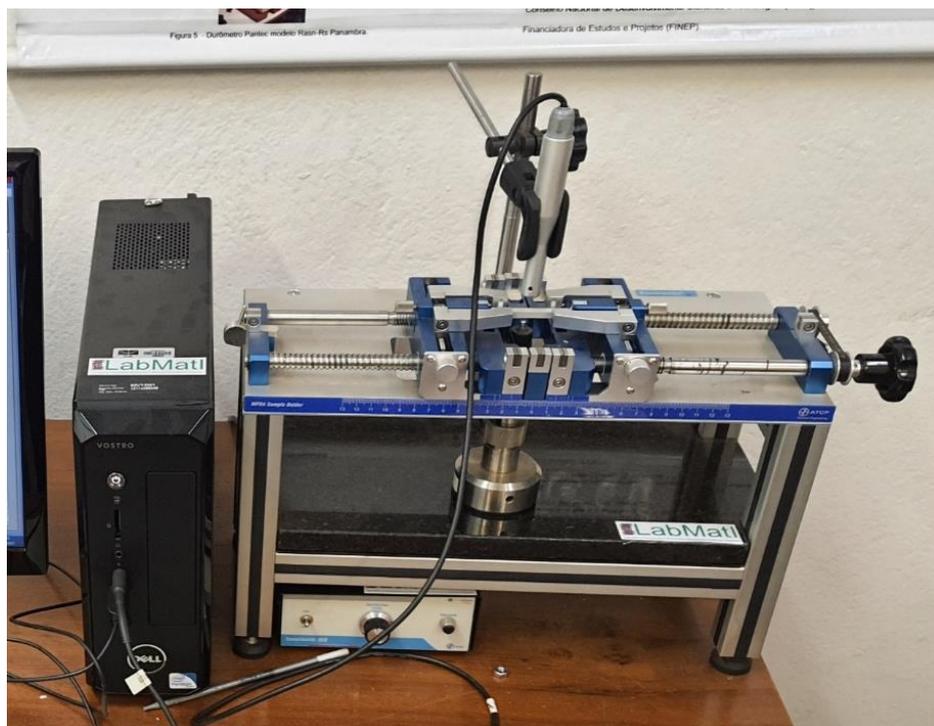


Figura 24 - Ensaio acústico não destrutivo realizado na amostra sinterizada do compósito - Sonelastic - FT - ENM- UNB.

3.4.3 MICRODUREZA VICKERS

A dureza foi determinada por testes de impressão vickers, utilizando um indentador de diamante (Figura 25). A metodologia foi baseada no método de teste padrão para obtenção da dureza vickers de cerâmicas avançadas [107] As superfícies dos espécimes foram lixadas e polidas com intuito de obter um acabamento isento de riscos. Foram realizadas 20 impressões na superfície de três amostras e aplicado uma carga de 2 kgf (19,61 N) durante 10 segundos, os ensaios foram realizados pelo microdurômetro Emco Test DuraScan 20 (Figura 24).



Figura 25 - Microdurômetro Emco Test DuraScan 20 – FT-ENM-UNB.

Após a medição das diagonais de impressão foi utilizada a equação (3.5) para determinar a dureza Vickers.

$$HV = \frac{0,0018544 * F}{d^2} \quad (3.5)$$

Onde HV é a dureza (GPa), F é a carga aplicada em (N) e d é a média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

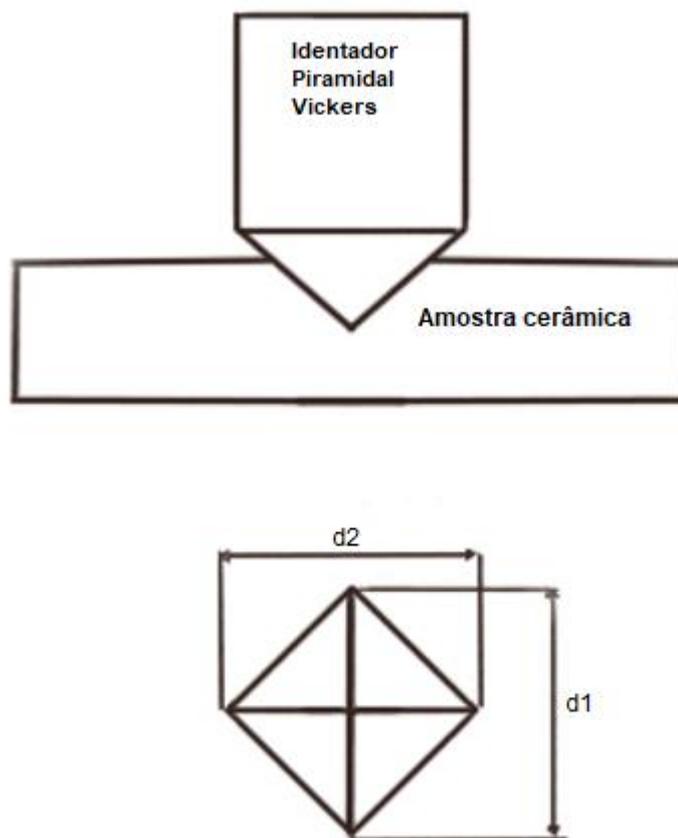


Figura 26 - Técnica de microdureza Vickers.

Conforme a norma [107] estabelece, entre as medições foi atribuído uma distância de no mínimo cinco vezes a medida da semi-diagonal de indentação mais o tamanho da trinca (5c), a fim de evitar que uma medição influenciasse no resultado da próxima medição. As indentações foram selecionadas de acordo com a Figura 27, conforme dispõe a norma sobre o método de teste padrão para indentações de dureza vickers de cerâmicas avançadas, as indentações que tiveram trincas excessivas nas bordas de identificação e nas laterais, cujo recuo era assimétrico ou a diferença $d1$ e $d2$ eram superiores a 5% do valor médio foram rejeitadas.

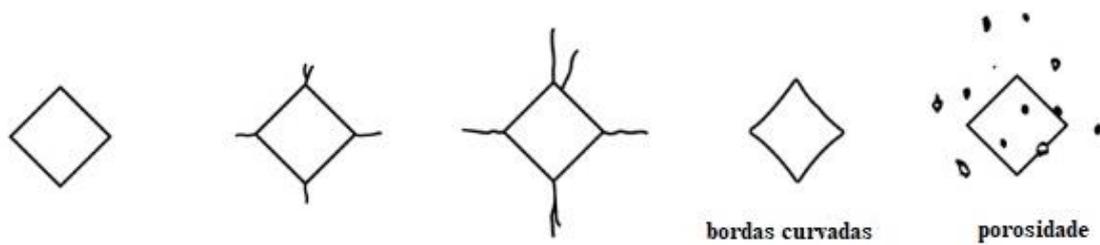


Figura 27 - Indentações aceitáveis [107].

3.4.4 TENACIDADE À FRATURA

O método de fratura por indentação é uma técnica simples e bastante utilizada, baseado no facto de haver uma correlação entre o valor de K_{IC} do material e os comprimentos das trincas geradas nos ensaios de dureza. A correlação depende da carga aplicada no indentador piramidal e da elasticidade do material. Após o ensaio de dureza vickers, as amostras foram levadas ao microscópio confocal de varredura a laser do laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília (Figura 28) para observação de trincas nos vértices das indentações piramidais, conforme a norma [108], a qual fornece um método para determinar tenacidade à fratura em cerâmicas avançadas. Foram identificadas nas amostras do compósito trincas do tipo Palmqvist cuja razão c/a é menor do que 2,5 [109-113].



Figura 28 - Microscópio confocal a laser Olympus LEXT OLS4100 (FT- ENM -UnB).

Foi utilizada para o cálculo de tenacidade à fratura das amostras do compósito a equação de Niihara et al. (1983).

$$K_{IC} = 0,0084 \left(\frac{E}{H} \right)^{\frac{2}{5}} \frac{P}{a l^{\frac{1}{2}}} \quad (3.6)$$

Na equação (3.6), K_{IC} é a tenacidade à fratura do material ($\text{MPa}\cdot\text{m}^{\frac{1}{2}}$), E é atribuído ao módulo de elasticidade do material (GPa), H é a dureza Vickers do material (GPa), a é a semi-diagonal de impressão vickers (m), l é o comprimento da trinca (m) e P a carga aplicada (N).

3.4.5 DIFRATÔMETRIA DE RAIOS-X

A zircônia possui três fases cristalinas: monoclinica, tetragonal e cúbica. As fases cristalinas foram quantificadas por difratometria de Raios X, pelo método Rietveld que compreende utilizar uma simulação matemática pelo método dos mínimos quadrados para ajustar os parâmetros de uma curva teórica no difratograma experimental e identificar as fases presentes nas amostras pelos picos de Bragg (Figura 29) O padrão único de difração é apresentado por cada fase cristalina, os dados experimentais são comparados com banco de dados de referência (*International Centre for Diffraction Data – ICDD, Crystallography Open Database - COD-Jan2012 e Inorganic Crystal Structure Database – ICSD*). A análise do padrão de difração pode ser calculada utilizando técnicas como a proposta por Rietveld [114-120].

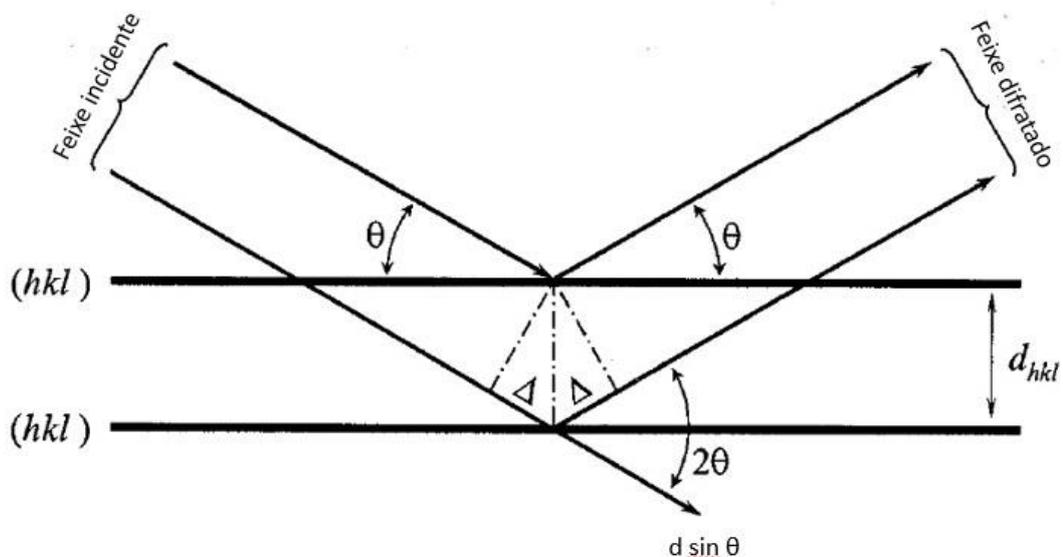


Figura 29 - Ilustração geométrica da lei de Bragg's [118].

De acordo com [114], o feixe difratado de uma amostra cristalina pode ser visualizada com base em um simples reflexo de um espelho por um feixe de raio X incidente de uma série de planos cristalográficos, a Lei de Bragg é expressa na equação (3.8).

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda \quad (3.8)$$

Onde:

n é um número inteiro que corresponde a ordem de difração, λ é o comprimento de onda incidente, θ_{hkl} é o ângulo entre o feixe incidente e o plano da amostra mais conhecidos como ângulo de Bragg e d_{hkl} é a distância interplanar para o conjunto de planos hkl (índices de Miller). O valor de n pode ser considerado como de primeira ordem ($n = 1$) pois ordens maiores sempre podem ser representadas por reflexões de primeira ordem de um conjunto de diferentes planos cristalográficos com índices múltiplos de n [118].

As análises quantitativas das fases presentes foram determinadas por difração de raios-X pelo método de Rietveld com auxílio do software Powdercell, as fases presentes foram quantificadas nos corpos de prova sinterizados utilizando o difratômetro MRD - X'Pert Pro – Panalytical, do Instituto Militar de Engenharia (IME), operando com radiação Co-K α , com varredura 2θ entre 20° a 80°, passo angular de 0,03°, tempo de contagem por passo de 150 segundos, potência de 40 kV e corrente de 40 mA. O difratômetro da marca Panalytical modelo Empyrean pertencente a escola de Engenharia de Lorena (EEL-USP) foi utilizado para quantificar as fases presentes nos corpos de prova fraturados após os ensaios de fadiga

3.4.6 ENSAIO DE FLEXÃO EM 4 PONTOS

Os ensaios de flexão são utilizados para avaliar a resistência mecânica dos materiais cerâmicos. Três métodos de testes de flexão podem ser aplicados, ensaio de flexão em três pontos, ensaio de flexão em quatro pontos e ensaio de flexão biaxial. O ensaio de flexão em três pontos utiliza acessórios de teste mais simples, o teste expõe apenas uma pequena porção do corpo de prova à tensão máxima, resultando em valores de resistência à flexão superiores quando comparado ao teste de flexão em quatro pontos. No entanto a flexão de quatro pontos é preferida e recomendada para maioria das caracterizações. [121, 122]. O ensaio de flexão em

quatro pontos busca grandes falhas ocasionais nos materiais cerâmicos, temos um volume maior do corpo de prova ensaiado que é colocado sob uma tensão mais uniforme, uma região constante de momento fletor é obtido entre os dois pontos de carregamentos internos. Na superfície convexa da viga, onde as tensões de flexão assumem valores máximos, o material está em estado uniaxial de tensões de modo que a falha é causada pela ação de apenas uma tensão principal. As variáveis do teste são o as dimensões do espécime, condições ambientais e de carregamento. Testes de flexão de três pontos apresentam valores de resistência com cerca de 30 a 40% superiores em comparação aos testes de flexão de quatro pontos, no entanto os resultados dos dois testes não podem ser comparados sem uma análise estatística detalhada [122-124]. Os testes de flexão biaxial têm sido usados com frequência para a determinação da resistência à flexão de materiais frágeis. Existem vários métodos de teste de flexão biaxial e os mais comumente usados são, anel sobre anel, anel sobre esfera e pistão em três esferas, sendo divergentes os resultados de resistência à flexão biaxial entre os testes [125]. Os testes de flexão biaxial superam as dificuldades dos testes de flexão uniaxiais em eliminar falhas de borda indesejáveis, por outro lado, o estado de tensão superficial de tração no teste de flexão biaxial é mais sensível a defeitos de superfície nos materiais frágeis, sendo assim, as incertezas de medição nesses testes são consideradas muito maiores do que os testes de resistência uniaxiais. Isso é devido as superfícies dos discos e placas que nunca são completamente paralelas e, portanto, a transmissão de força não é uniforme [126-130].

As dimensões dos corpos de prova (barras de seção retangular polidas) obedeceram a norma ASTM C 1161 [121] que estabelece um método de teste para obter a resistência à flexão de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente. Os ensaios de flexão necessitam de cuidados na preparação da amostra e execução do teste para obter resultados com baixo erro e consistência entre os laboratórios [126].

Os ensaios foram realizados no laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília utilizando o equipamento MTS 810, system corporation com uma célula de carga de 100 KN e taxa de carregamento de 0,5 mm/min, seguindo orientações da norma ASTM C 1161-13 [121]. Amostras com um mesmo grau de polimento foram selecionadas por inspeção visual com auxílio de uma lupa de mão com aumento de 10X para descartar arranhões ou danos superficiais durante a fabricação. Após a ruptura das amostras no ensaio de flexão foi realizada uma análise fractográfica para caracterizar os tipos, localizações, tamanhos e origens da fratura, bem como possível extensão estável da trinca devido ao crescimento lento das rachaduras.

A formulação para o ensaio de flexão assume que existe um estado de flexão pura, desconsiderando quaisquer outras tensões que possam advir do fato que exista carregamento concentrado agindo sobre o corpo, uma representação esquemática do ensaio de flexão em quatro pontos é representada na Figura 30.

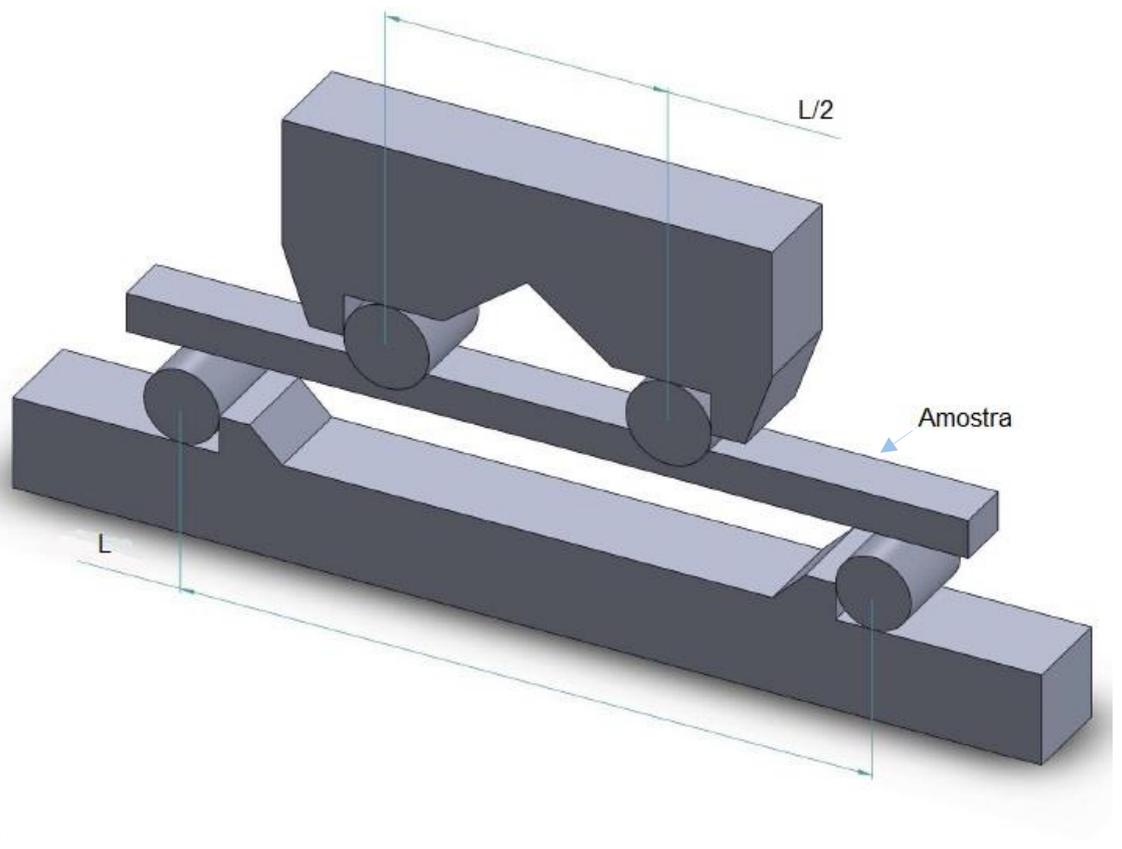


Figura 30 - Representação esquemática do ensaio de flexão em quatro pontos.

Onde L é a distância entre os apoios (mm).

Foram utilizados nos ensaios 21 corpos de prova, e a carga foi aplicada até a fratura do espécime. O cálculo para determinação da tensão de flexão é descrito pela seguinte expressão:

$$\sigma = \frac{3 F L}{4 b d^2} \quad (3.9)$$

Onde:

σ = tensão de flexão;

F = força de ruptura (N);

L = distância entre os apoios (mm);

b = largura do corpo de prova (mm);

d = espessura do corpo de prova (mm).

Na montagem do dispositivo de flexão em quatro pontos foi determinado a distância entre os apoios externos de 40mm e para os apoios internos de 20mm, o esquema de montagem é detalhado na Figura 31.



Figura 31 - Montagem do ensaio de resistência à flexão em quatro pontos- MTS 810.

3.4.7 DISTRIBUIÇÃO DE WEIBULL

A justificativa para utilização do parâmetro de Weibull é que os materiais cerâmicos apresentam grande dispersão nos resultados de resistência mecânica. A estatística da fratura é baseada no critério do elo mais fraco, ou seja, falhas críticas nas regiões de máxima sollicitação mecânica pela propagação instável de trinca a partir do maior defeito, exigindo uma análise que permite maior concordância e confiabilidade com os dados experimentais.

A análise estatística da distribuição dos valores de resistência à flexão foi realizada pela distribuição de Weibull [131] e conforme [132-134], para a distribuição à três parâmetros onde as constantes m , x_u e x_o são conhecidas como parâmetros de Weibull. A função de distribuição é representada por uma distribuição exponencial (3.10):

$$F(x) = \begin{cases} 1 - e^{-\left(\frac{x-x_u}{x_o}\right)^m}, & x \geq 0 \\ 0 & , \quad x \leq 0 \end{cases} \quad (3.10)$$

Onde os parâmetros x_o e m representam respectivamente os parâmetros de escala e forma (também denominado módulo de Weibull). O valor de m é adimensional e informa homogeneidade, confiabilidade e qualidade do material, quanto maior o (m) menor é a dispersão dos dados de resistência mecânica do material.

Levando em consideração que vida mínima é assumida com o valor de $x_u = 0$, ou seja, assume-se que sempre há uma possibilidade de falha por menor que seja a tensão, temos que:

$$F(x) = 1 - e^{-\left(\frac{x}{x_o}\right)^m} \quad (3.11)$$

Aplicando-se o logaritmo nos dois lados da expressão (3.11) encontramos:

$$\ln \left[\ln \left(\frac{1}{1-F(x)} \right) \right] = m \ln(x) - m \ln(x_o) \quad (3.12)$$

Pode-se determinar os parâmetros m e x_o aplicando regressão linear na expressão (3.12).

3.4.8 TESTE DE KOLMOGOROV-SMIRNOV

Para analisar se a distribuição de Weibull aplicada aos valores de resistência à ruptura das amostras cerâmicas de fato terão uma distribuição normal dos dados, aplica-se um teste não paramétrico ou teste de distribuição livre chamado de teste de Kolmogorov-Smirnov (K-S test).

Uma função de distribuição empírica pode ser definida como:

$$F_n(x) = \frac{i}{n}; x_{(i)} < x < x_{(i+1)} \quad (3.13)$$

A hipótese nula no teste é representada por H_0 e a alternativa por H_1 , são descritas na equação (3.14):

$$\begin{cases} H_0: F(x) = F_0(x) \\ H_1: F(x) \neq F_0(x) \end{cases} \quad (3.14)$$

O teste de Kolmogorov-Smirnov é fundamentado no valor absoluto da maior diferença D entre uma função de distribuição cumulativa observada e uma função de distribuição cumulativa de referência [135-137].

O valor D é computado em 3 estágios, o primeiro é D^+ :

$$D^+ = \max \left[\frac{i}{n} - F_0(x_{(i)}) \right] \quad (3.15)$$

D^- é definido como:

$$D^- = \max \left[F_0(x_{(i)}) - \frac{(i-1)}{n} \right] \quad (3.16)$$

O valor final de D corresponde a maior distância vertical entre as distribuições cumulativas:

$$D = \max(D^+, D^-) \quad (3.17)$$

O teste (K-S test) fornece o valor-p (significância), o valor de D que é comparado com o valor crítico (c) tabelado, para um nível de significância estabelecido (α), com base nele rejeita-se ou não a hipótese de que os erros possuam uma distribuição normal. Se $D > c$, rejeita-se a hipótese nula no teste, caso $D < c$, os dados avaliados são aceitos para uma distribuição normal e não se rejeita H_0 . O nível de significância estabelecido para análise dos dados foi de $\alpha = 0,05$.

3.4.9 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO EM QUATRO PONTOS

O ensaio de fadiga por flexão em quatro pontos foi realizado na mesma configuração do ensaio de flexão em quatro pontos. Espécimes sinterizados com um mesmo grau de polimento foram submetidos a ensaios de fadiga por flexão realizados no laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília utilizando o equipamento MTS 810 com orientação das normas [138-140].

O método da escada modificada é usado para determinar as propriedades estatísticas do limite de resistência à fadiga, o primeiro passo é estabelecer um limite de fadiga, em seguida é iniciado o teste de fadiga com uma tensão pouco abaixo do valor estimado. Foram realizados 6 ensaios de fadiga por flexão nos espécimes de (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 com frequência de 15 Hz e run-out de 2×10^6 ciclos e razão de tensão constante ($R=0,2$). Os corpos de prova que atingiram o run-out tiveram o nível de tensão aumentado em um incremento de 5% e um novo ensaio foi realizado, no caso de falha o nível de tensão é reduzido em dois incrementos equivalente a 10% e uma nova amostra é ensaiada [138].

Conforme [86], utiliza-se o método da escada modificado seguido pela validação de Dixon e Mood para calcular a média amostral e o desvio padrão, assim temos que a média amostral pode ser calculada pelas seguintes expressões:

$$S_{med} = S_0 + d \cdot \left(\frac{A}{F} - \frac{1}{2} \right) \text{ quando o evento menos frequente são as falhas} \quad (3.18)$$

$$S_{med} = S_0 + d \cdot \left(\frac{A}{F} + \frac{1}{2} \right) \text{ quando o evento menos frequente é um run-out} \quad (3.19)$$

Onde:

S_{med} é a tensão média mais baixa para ocorrência menos frequente
d é o incremento de tensão

$$F = \sum f_i$$

$$A = \sum i \cdot f_i$$

i são os índices que enumeram os níveis de falhas ocorridas

f_i são os números de corpos de prova no nível de tensão i

O desvio padrão pode ser calculado pela equação:

$$s = 1,62 \cdot d \cdot \left(\frac{F \cdot B - A^2}{F^2} + 0,029 \right) \quad (3.20)$$

Após efetuar o cálculo da média e desvio padrão, duas condições devem ser satisfeitas, caso contrário novos testes devam ser realizados novamente:

$$\frac{B \cdot F - A^2}{F^2} \geq 0.3$$

$$0,5 \cdot s < d < 1,5 \cdot s$$

Caso contrário um novo teste de escada deve ser considerado ou o desvio padrão deve ser considerado muito grande para ser aceito. Teremos um desvio padrão mais baixo e uma média amostral ligeiramente alta quando o incremento d for maior que o desvio padrão. Se d for muito menor que s levará a um desvio padrão mais alto e uma média amostral ligeiramente menor.

A natureza estatística da fadiga deve ser considerada, para assegurar as diferenças observadas nos valores de testes repetidos foi utilizado o teste de hipótese t de Student garantindo confiança nos resultados acima do valor para o limite de fadiga escolhido.

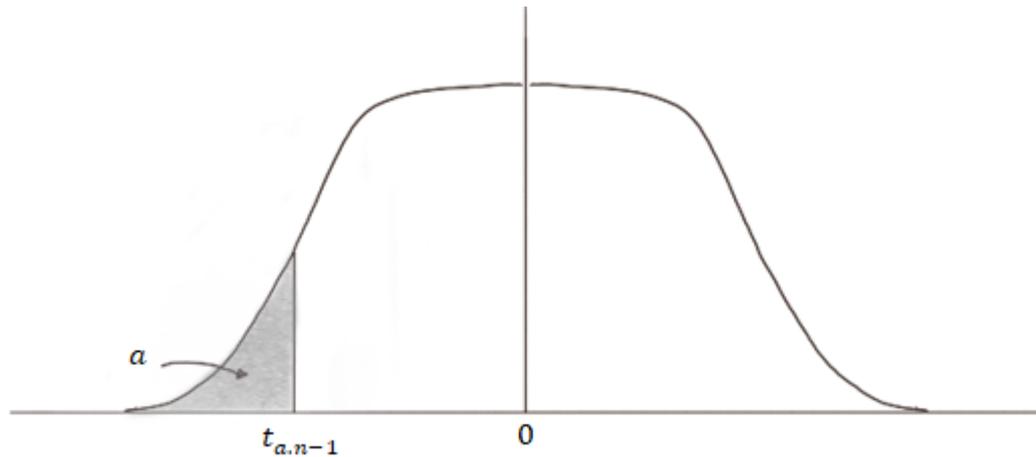


Figura 32 - Teste de hipótese t de Student.

Utiliza-se um nível de confiança de 90% para média amostral e o desvio padrão de n amostras. Pode-se utilizar a equação (3.21) para calcular o limite inferior de confiança.

$$S_{\alpha\%} = S_{med} - t_{\alpha, n-1} \cdot \frac{S}{\sqrt{n}} \quad (3.21)$$

Onde:

S_{med} é a tensão média, $t_{\alpha, n-1}$ é o valor da distribuição t para $(1 - \alpha)$, s é o desvio padrão e n o número de dados.

O limite médio de fadiga encontrado pode ser utilizado para reduzir o limite de fadiga, na qual os limites de probabilidade de falha são levados em consideração. O intervalo de confiança para o desvio padrão é garantido pelo teste qui-quadrado, é usado para assegurar que os desvios padrão para testes repetidos estão abaixo de um limite superior obtido dos resultados do desvio padrão do teste de fadiga com um nível de confiança. A Figura 33 ilustra a distribuição qui-quadrado.

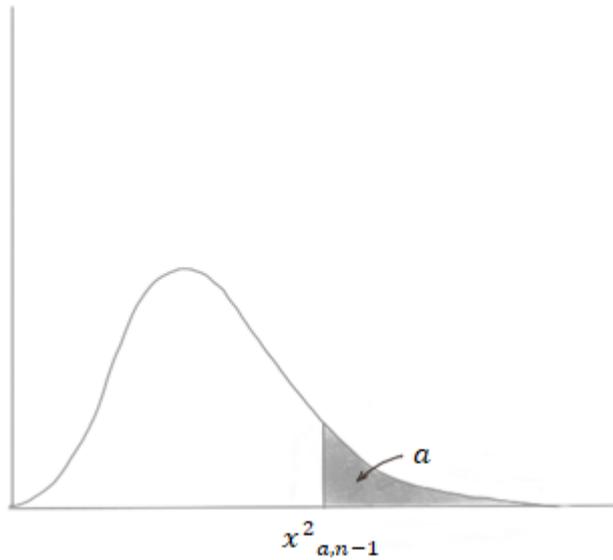


Figura 33 - Teste Qui-Quadrado.

Um intervalo de confiança para o desvio padrão pode ser calculado pela equação:

$$S_{X\%} = \sqrt{\frac{n-1}{x^2_{\alpha, n-1}}} \cdot s \quad (3.22)$$

Onde:

$s_{x\%}$ é o intervalo de confiança para o desvio padrão, $x^2_{\alpha, n-1}$ são os valores tabelados de qui-quadrado, s é o desvio padrão e n o número de dados.

3.4.10 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

Para análise da microestrutura as superfícies dos corpos de prova sinterizados foram lixadas, polidas, atacadas termicamente a 1500° C durante 15 minutos, resfriadas dentro do forno e recobertas por uma fina camada de ouro utilizando o metalizador Leica EM SCD 500 do laboratório de Microscopia e Microanálise do Instituto de Ciências Biológicas da Universidade de Brasília. Materiais não condutores exigem uma camada condutora sobre a superfície para evitar efeitos de acúmulo de carga na superfície da amostra. Alguns exemplos de recobrimentos são o ouro, carbono ou ligas ouro-paládio. As microestruturas foram

observadas pelo microscópio eletrônico de varredura JEOL JSM 6610 com voltagem de aceleração de 30 KV, resolução de 3nm, aumento de até 300.000 X, equipado com espectrômetro de energia dispersiva (EDS), do laboratório de Microscopia Eletrônica de Varredura do Laboratório de Engenharia Mecânica da Universidade de Brasília.



(a)



(b)



(c)



(d)

Figura 34 - (a) Metalizadora QUORUM QR 150 ES (LAMIQ – IQ-UFU), (b) TESCAN VEJA 3 LMU (LAMIQ – IQ-UFU), (c) Metalizadora LEICA EM SCD 500 (LMM -IB-UNB), (d) JEOL JSM 6610 (LEM - FT-UNB).

As superfícies das amostras fraturadas durante os ensaios estáticos e cíclicos foram levadas para avaliação da origem da falha. As fractografias dos corpos de prova foram observadas pelo microscópio eletrônico de varredura da marca TESCAN, modelo VEGA 3 LMU disponível no Laboratório Multiusuário do Instituto de Química (LAMIQ da Universidade Federal de Uberlândia - UFU).

3.4.11 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Foi utilizado o microscópio confocal de medição a laser LEXT OLS4100 da Olympus para determinação das rugosidades superficiais das amostras sinterizadas e polidas. O equipamento permite a medição da rugosidade sem contato e as análises são feitas através do software de imagem do equipamento. O microscópio é calibrado da mesma forma que os medidores de rugosidade de contato e possui os parâmetros e filtros de rugosidade exigidos por ISO e JQA. O OLS4100 possui um modo específico de rugosidade que permite a medição do perfil de rugosidade para comprimentos de amostra de até 100mm com uma função de costura de linha automática [141]. A rugosidade superficial foi avaliada com o parâmetro Ra (μm), correspondente a média aritmética dos valores absolutos das ordenadas de afastamento entre picos e vales, medidos em relação a linha média do percurso de medição. Foram realizadas seis leituras na superfície de três amostras do compósito para determinação dos parâmetros Ra (μm) e Rz (μm).

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 MASSA ESPECÍFICA DOS CORPOS DE PROVA SINTERIZADOS

O valor da densidade teórica do compósito foi calculado pela regra das misturas [142, 143] conforme a equação:

$$\rho_{\text{teor.}} = \frac{1}{\sum_{i=1}^n \frac{W_i}{\rho_i}} \quad (4.1)$$

Onde $\rho_{\text{teor.}}$ É a densidade teórica do compósito ($\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}$), W_i a porcentagem em peso e ρ_i a densidade de cada composição.

Os resultados de densidade teórica, aparente e relativa são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 - Densidade teórica, aparente e relativa dos corpos de prova (Ce,Y) – TZP/Al₂O₃).

Densidade teórica ($\frac{g}{cm^3}$)	Densidade aparente ($\frac{g}{cm^3}$)	Densidade relativa (%)
5,56 ± 0,01	5,48 ± 0,02	98,6 ± 0,3

Interpretando os dados da Tabela 5, observa-se que as amostras apresentaram alta densificação indicando que os mecanismos difusionais foram efetivos na temperatura de 1500°C. Os valores de densidade para os corpos de prova sinterizados do compósito possuem microestrutura mais homogênea, exercendo forte influência na densificação. Foram obtidas cerâmicas com valores de densidade relativa acima de 98% da densidade teórica. Cerâmicas sinterizadas com altos valores de densidade relativa apresentam melhores propriedades mecânicas, uma vez que a porosidade atua como concentrador de tensão [144].

4.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS - X

Analisando os difratogramas do pó de partida do compósito e das amostras sinterizadas podemos identificar na Figura 35 a) que a matéria prima utilizada no pó comercial usado neste trabalho é composta de ZrO₂ - monoclínica, uma pequena porção de ZrO₂ – tetragonal, Al₂O₃ e CeO₂. Apesar da não quantificação de cada fase presente no pó de partida, há menções do fabricante que os teores de CeO₂ são adicionadas visando a estabilização completa da fase ZrO₂ – tetragonal a partir da porção de ZrO₂ - monoclínica, após a sinterização. Podemos perceber que os picos apresentados na Figura 35 b) e c) para as amostras sinterizadas do compósito, evidenciam uma sinterização efetiva para a temperatura de 1500°C uma vez que temos a presença de zircônia tetragonal retida após a sinterização. A maioria dos picos ocupam posições relacionadas à fase tetragonal, indicando que a fase monoclínica foi transformada. As únicas fases presentes no material são Al₂O₃ (24.4%) e ZrO₂ - tetragonal (75.6%). Isso indica que durante a sinterização temos a estabilidade da Al₂O₃ e a formação de ZrO₂ - tetragonal pela reação entre ZrO₂ - monoclínica e CeO₂.

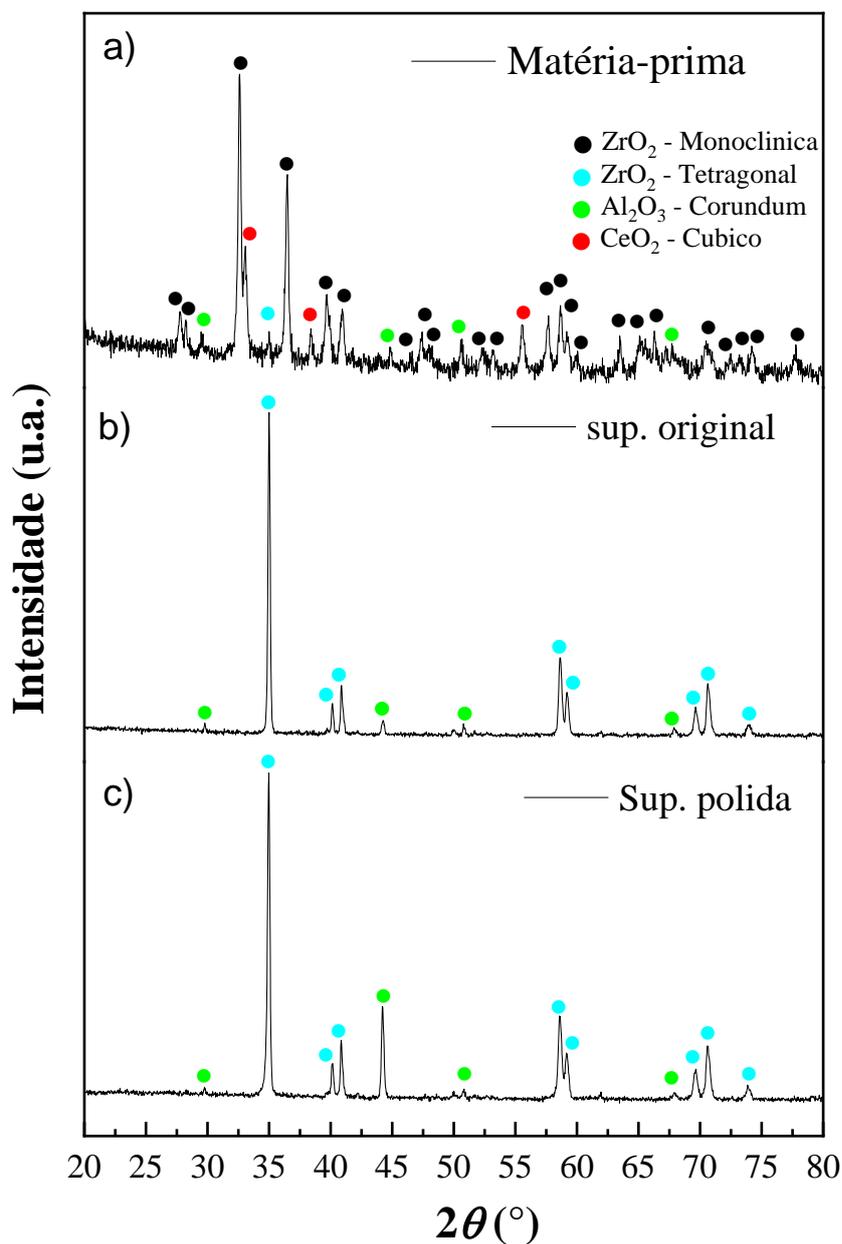


Figura 35 - Difratomogramas de raios-X do composto: a) pó de partida comercial; b) superfície original do material sinterizado; c) superfície polida da amostra sinterizada.

O difratograma representado na Figura 35 c) não detectou transformações $t \rightarrow m$ superficiais pelo processo de lixamento/polimento. Tensões superficiais compressivas oriundas de tratamentos mecânicos superficiais podem induzir à transformação de partículas tetragonais em monoclinicas levando a um aumento de tenacidade.

A Figura 36 exibe os resultados de difração de raios-X na superfície de fratura das amostras após os ensaios de fadiga. Os picos indicam que a aplicação de tensões durante os ensaios gerou transformações da fase tetragonal para monoclínica. A análise padrão do difratograma revela a presença da fase ZrO_2 – monoclínica na proporção de 7,6% e a predominância da fase tetragonal 92,4%. Considerando a fase Al_2O_3 proveniente da sinterização (ZrO_2 - tetragonal e Al_2O_3), temos a proporção de ZrO_2 – tetragonal (69,85%), Al_2O_3 (24,4%) e uma pequena quantidade de ZrO_2 – monoclínica não estabilizada (5,75%). Os resultados evidenciam uma alta tetragonalidade indicando que os mecanismos de tenacificação por transformação da fase $t \rightarrow m$ foram atuantes durante a propagação de trincas. Esse comportamento foi observado em outras amostras submetidas à fadiga e na mesma ordem de grandeza.

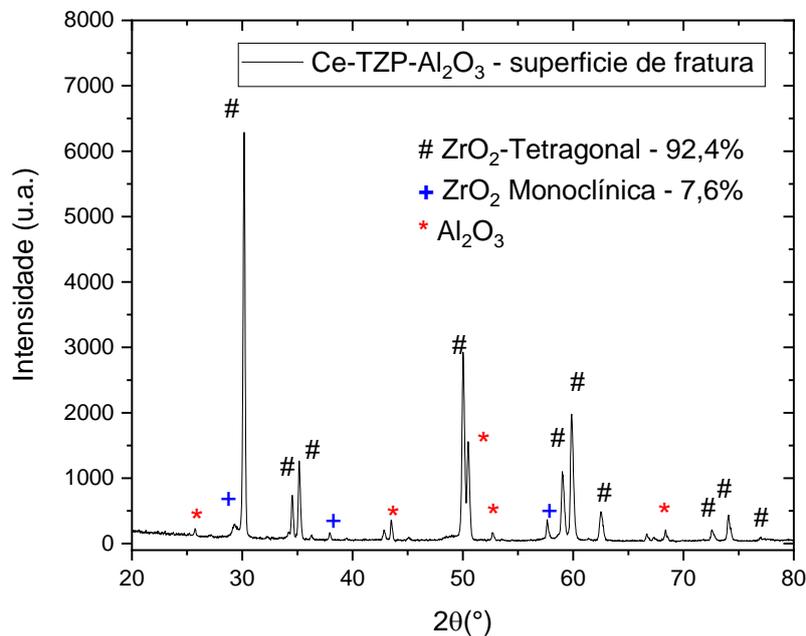


Figura 36 - Difratogramas de raios-X da superfície de fratura das amostras sinterizadas do compósito submetidas a ensaio de fadiga.

4.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA

As Figuras 37 a) e b) apresentam as micrografias das amostras sinterizadas. É possível identificar uma microestrutura para o compósito mais refinada e com ausência de porosidade aberta. Observam-se nas figuras supracitadas uma região composta de uma matriz com grãos submicrométricos equiaxiais de zircônia (fase mais clara), grãos de alumina (fase escura) distribuídos homogeneamente na matriz de ZrO_2 e plaquetas de alumina em um formato alongado e planar disperso em menor quantidade na matriz.

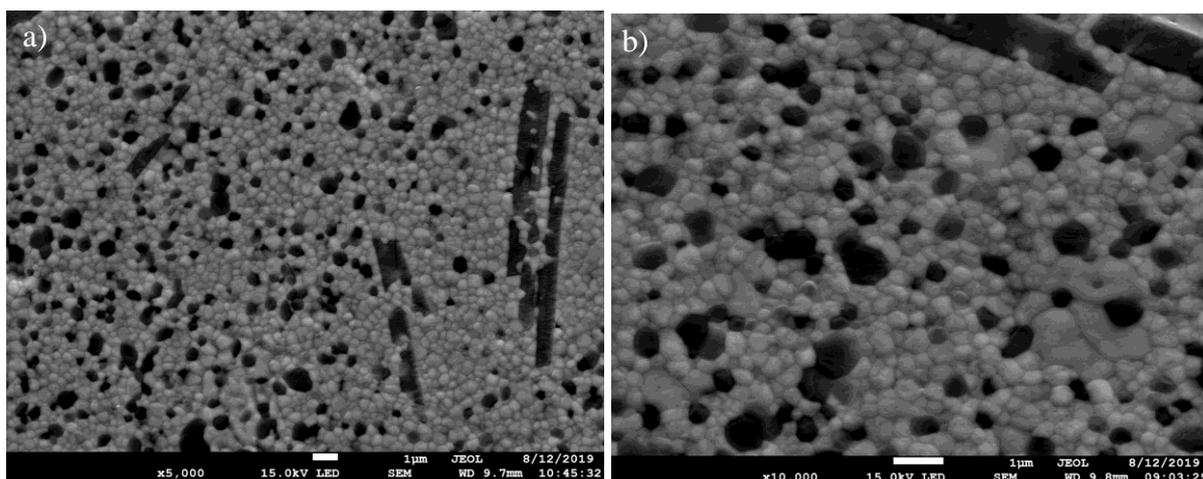


Figura 37 - Micrografias das amostras de $(Ce, Y - TZP/Al_2O_3)$ com aumento de a) 5000 X e b) 10000X.

O mapeamento de espectroscopia de energia dispersiva de raios-X (EDS) acoplada ao MEV (figura 38) possibilita a caracterização morfológica da superfície do compósito permitindo uma microanálise qualitativa dos elementos químicos presentes nas amostras.

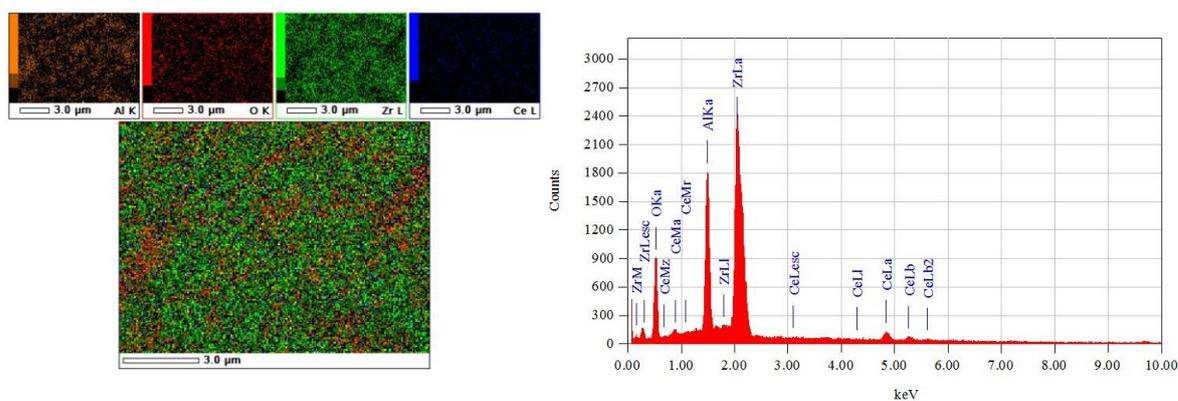


Figura 38 - Mapeamento e análise qualitativa dos elementos químicos do compósito de $(Ce, Y - TZP/Al_2O_3)$.

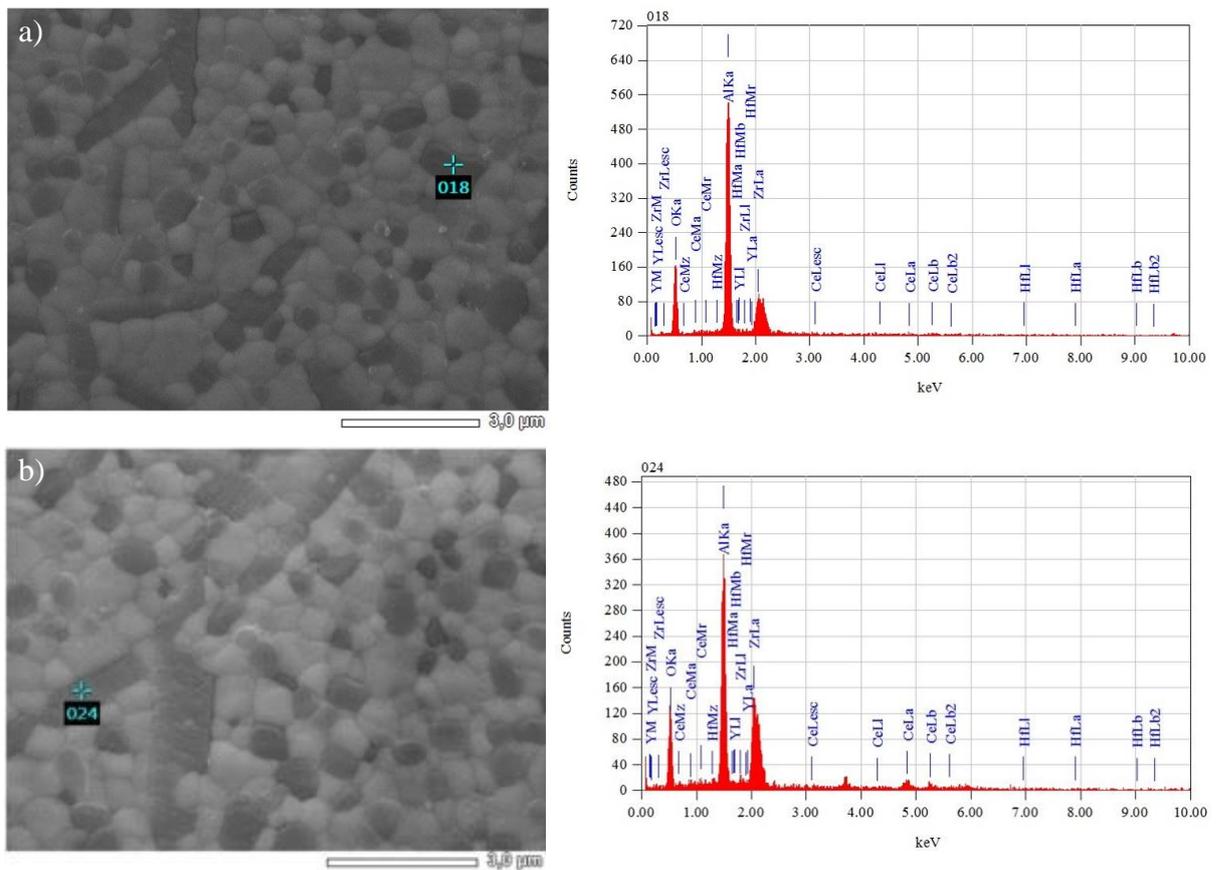


Figura 40 – Análise do espectro EDS identificando os elementos químicos presentes nos pontos (018) e (024), do compósito de (Ce, Y – TZP/ Al_2O_3).

A análise fractográfica dos corpos de prova de acordo com a norma [145], demonstra que as falhas iniciaram a partir da superfície sujeita a tração máxima durante os testes de fadiga, com maior frequência nos cantos e dentro do vão interno dos rolos de carregamento do dispositivo de flexão em quatro pontos. Na imagem da Figura 41a) pode-se observar o aspecto global da superfície de fratura. A origem da fratura foi observada no lado submetido à tração, sendo representado pela seta pontilhada em branco, a fratura se propaga até a curva de compressão, localizada próxima a superfície do lado submetido a compressão. No lado de compressão é possível observar a formação da curva de compressão (CC). Não foram observadas estrias de fadiga, cabe ressaltar que a ausência de estrias de fadiga não indica que o processo de fadiga não ocorreu.

Nota-se na Figura 41 b) uma superfície de fratura irregular. Essa imagem corrobora a complexa microestrutura do compósito, a presença de poros intergranulares com formatos

irregulares são representados pelo retângulo em branco. A resistência a fratura é dependente de defeitos internos e superficiais como poros, microtrincas, inclusões, dimensão dos espécimes e os gradientes de tensão [146].

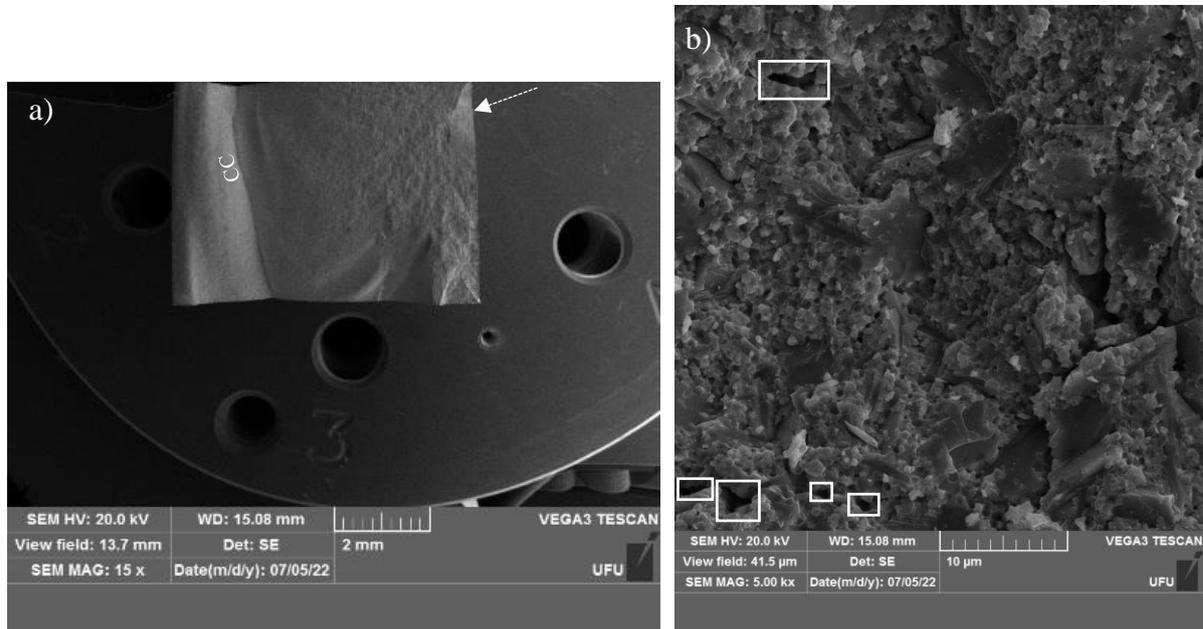


Figura 41 - Fractografia das amostras de (Ce, Y – TZP/Al₂O₃) com aumento de a) 15 X e b) 5000 X.

A Figura 42 a) e b) ilustra imagens de MEV das superfícies de fratura de uma amostra submetida ao ensaio de fadiga. É possível destacar a complexa microestrutura presente nas fractografias em diferentes ampliações. Nota-se uma superfície de fratura que apresenta irregularidades, mudanças de orientação, descontinuidades e caminhos angulosos.

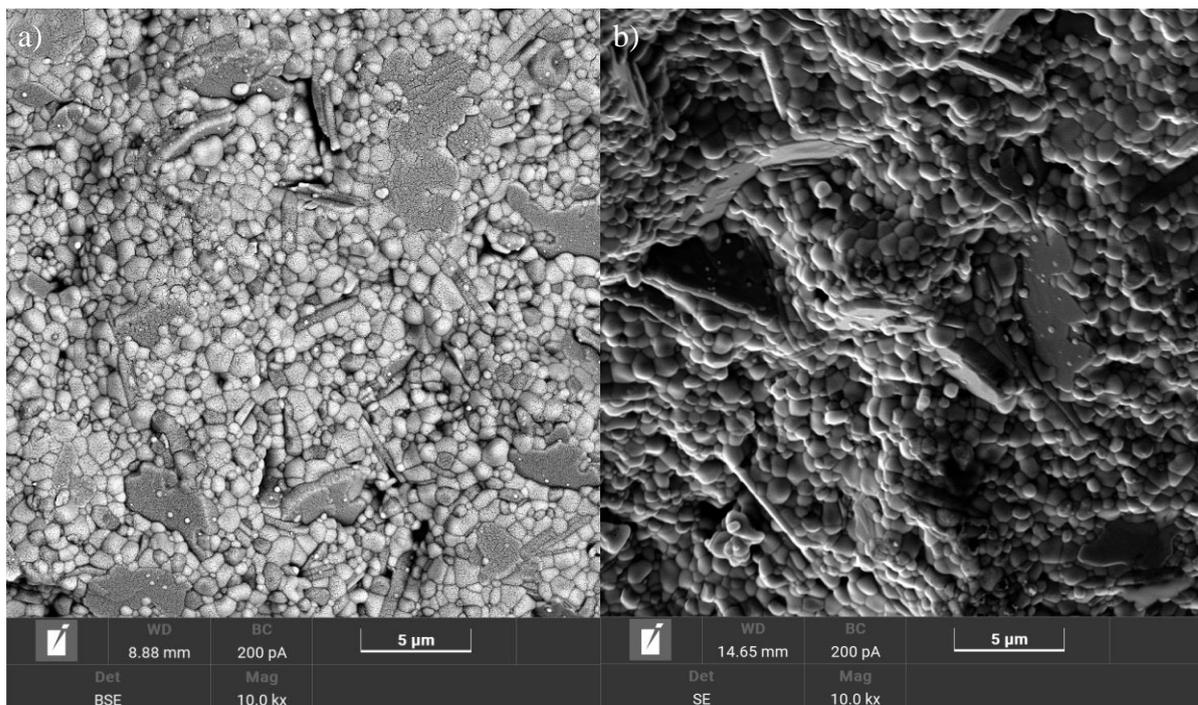


Figura 42 - Imagens de MEV da superfície de fratura do compósito.

A Figura 43 c) evidencia o descolamento de um grão nas zonas de contato (seta branca). Na Figura 43 d) é possível notar pela maior ampliação a complexa microestrutura do material em destaque para o grão planar alongado (seta branca) e a predominância de perfil de fratura intergranular.

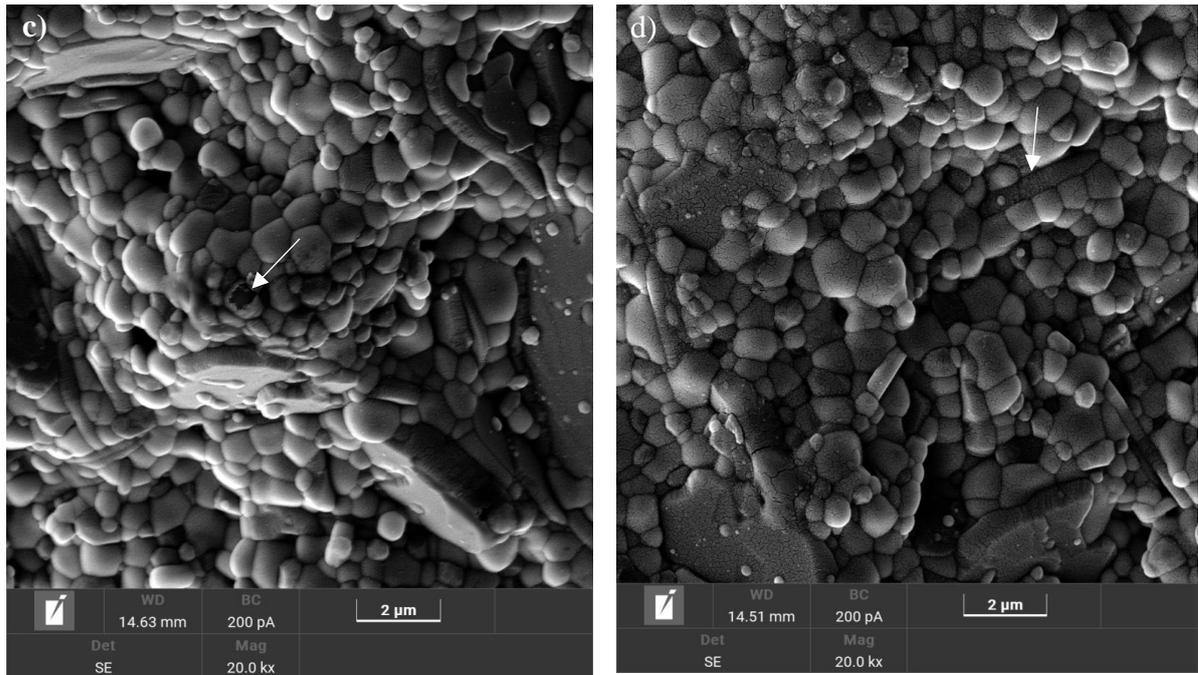
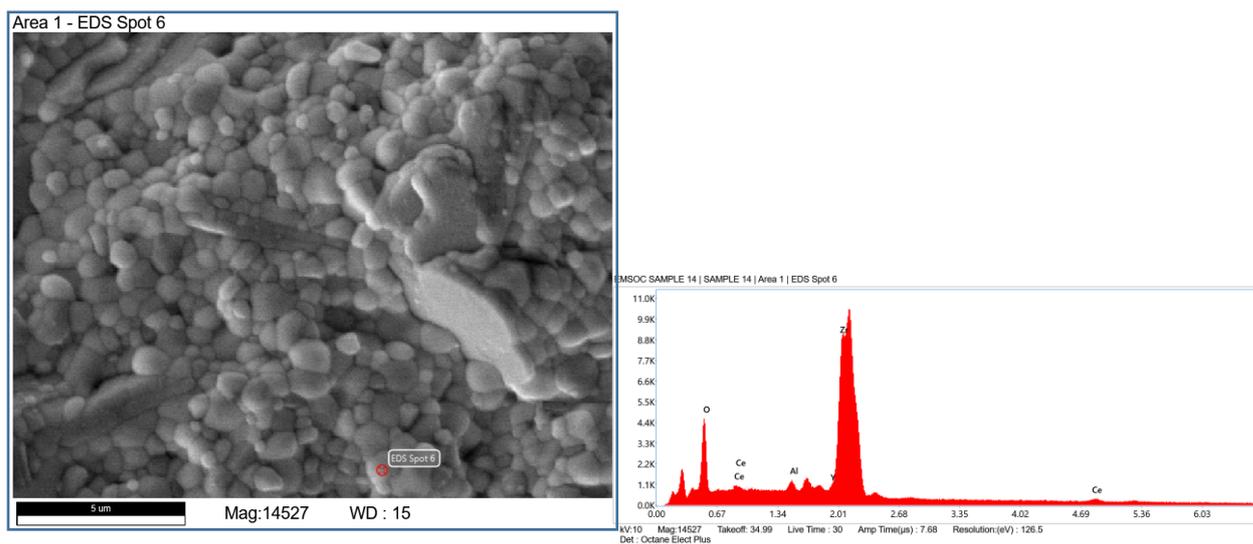
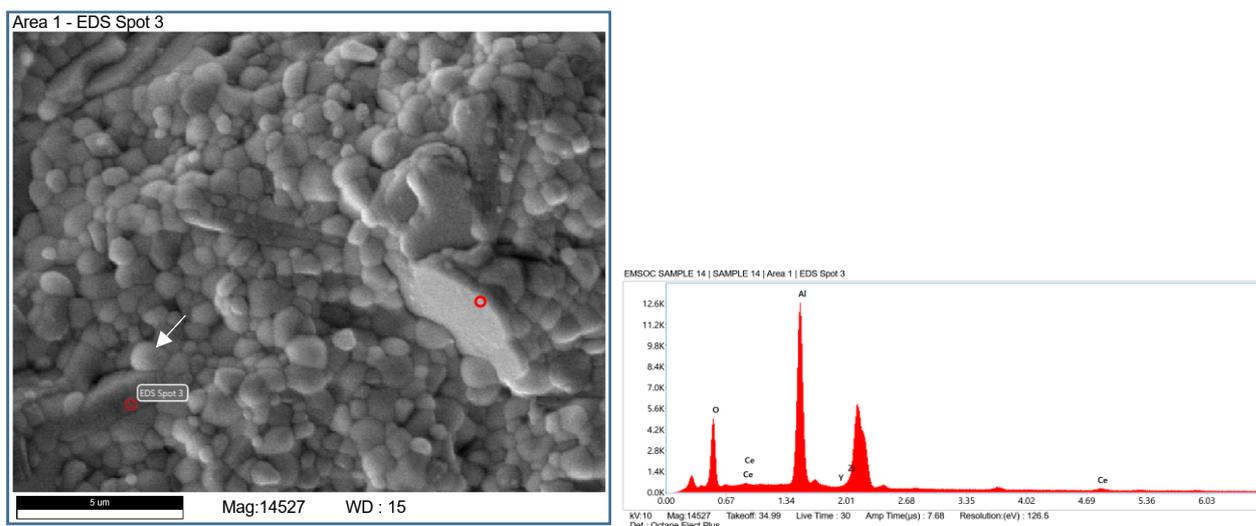


Figura 43 – Imagens de MEV da superfície de fratura do compósito: (a) ampliação de 10000 X e (b) 20000 X

A análise de EDS da superfície de fratura de uma amostra do compósito é apresentada na Figura 44. É possível observar em 44 (a) grãos de $ZrO_2 \cdot (t)$ na região 6 em destaque, e em 44(b) um grão alongado representado pelo círculo vermelho e a região 3 marcada, onde são visíveis plaquetas de Al_2O_3 . As plaquetas alongadas são uma fase de reforço do compósito e permitem a deflexão de trincas. Isso exige uma maior energia para propagação das trincas e consequente fratura do material. A seta em branco revela um grão de $ZrO_2 \cdot (t)$ presente na interface da plaqueta. [14, 147] investigaram que esses grãos alongados são localizados na vizinhança onde há uma alta concentração de $ZrO_2 \cdot (t)$ e correspondem ao hexaluminato de cério $CeAl_{11}O_{10}$ (H6A) que são desenvolvidos in situ durante a sinterização em estado sólido de Ce-TZP/ Al_2O_3 pela redução de Ce tetravalente, que reagem com Al_2O_3 em temperaturas $>1450^\circ C$.



(a)



(b)

Figura 44- Análise química por EDS da superfície de fratura, no qual: (a) Micrografia e espectro EDS da região 6 e (b) Micrografia e espectro EDS da região 3

4.4 RUGOSIDADE SUPERFICIAL

Os parâmetros de rugosidade das superfícies polidas dos corpos de prova sinterizados são apresentados por meio da Tabela 6.

Tabela 6 – Parâmetros de rugosidade das superfícies polidas dos espécimes sinterizados.

Amostras	Ra (μm)	Rz (μm)
(Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3)	$0,075 \pm 0,014$	$1,722 \pm 0,601$

4.5 MÓDULO DE ELASTICIDADE

O módulo de elasticidade do compósito é apresentado na Tabela 7.

Tabela 7 - Módulo de elasticidade e desvio padrão do compósito.

Amostras	Temperatura de sinterização (°C)	Módulo de Elasticidade (GPa)	Desvio Padrão
(Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃)	1500	247,5	0,2

Trabalhos anteriores [66, 148, 149] determinaram, para a zircônia monolítica, valores de módulo de elasticidade entre 190 - 220 GPa e para alumina monolítica valores de 300 – 400 GPa. O valor encontrado para o compósito avaliado no presente trabalho atingiu cerca de 247,5 GPa, mostrando coerência para a composição desenvolvida. Este valor é superior ao da zircônia monolítica devido ao módulo de elasticidade da alumina presente na composição deste material. Os valores encontrados foram utilizados para o cálculo da tenacidade a fratura dos materiais.

4.6 MICRODUREZA VICKERS

As amostras foram submetidas a testes de microdureza Vickers, com o valor médio e apresentado na Tabela 8.

Tabela 8 - Dureza Vickers dos corpos de prova sinterizados de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃).

Amostras	Dureza (GPa)	Desvio Padrão
(Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃)	13,7	0,2

Para compósitos com composições similares, aplicando cargas de 0,5 e 10 kgf em microdurômetros diferentes com tempo de aplicação de 15 e 99 s, os resultados encontrados por [150] foram de $11,95 \pm 0,079$ GPa e $12,75 \pm 0,37$ GPa respectivamente. Em outro trabalho, os resultados foram de $14,27 \pm 0,46$ GPa [14].

4.7 TENACIDADE À FRATURA

Após o ensaio de microdureza por indentação Vickers, foi efetuada análise por microscopia confocal a laser. As medidas das dimensões das trincas geradas na microdureza foram obtidas com auxílio do software IMAGE J. Para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura foram considerados o tipo de trinca gerada nas amostras. A Tabela 9 apresenta os resultados da razão c/a , utilizada para definir o tipo de trinca e os valores de K_{IC} .

Tabela 9 - Tenacidade à fratura (K_{IC}) dos corpos de prova do compósito.

Amostra	c/a	Tipo de Trinca	K_{IC} ($MPa.m^{1/2}$).	Desvio Padrão
(Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3)	1,91	Palmqvist	7,1	0,4

A tabela 9 mostra um K_{IC} elevado para o compósito (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 . Este resultado se deve aos mecanismos de tenacificação induzida por tensão gerada por transformação de fase $t \rightarrow m$, onde atuam microtrincamentos e tensões superficiais compressivas agindo no sentido de fechamento das trincas. Este fenômeno que acaba dificultando o crescimento e propagação das fissuras. Quando a ponta da trinca encontra um grão de zircônia tetragonal e promove sua transformação para monoclinica, a expansão volumétrica de 3 a 5% gera uma tensão de compressão local que retarda o crescimento da trinca.

A Figura 45 ilustra trincas radiais superficiais que surgiram durante o ensaio de microdureza vickers nas amostras de (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 . Nas amostras do compósito foram observadas descontinuidades e deflexão no caminho das trincas demonstrando um maior consumo de energia para o crescimento e continuidade da trinca. Os mecanismos de tenacificação (transformação $t \rightarrow m$ e microtrincamento induzido por tensão) tem enorme importância nas recentes pesquisas para explicar a tenacidade de cerâmicas Y-TZP, os materiais de Ce-TZP devido a otimização da microestrutura possuem uma maior zona de blindagem comparado a Y-TZP, mecanismos complexos que levam em conta a microestrutura refinada do material e uma fase de reforço em forma de plaquetas, acabam interagindo com os mecanismos de tenacificação [151-153].

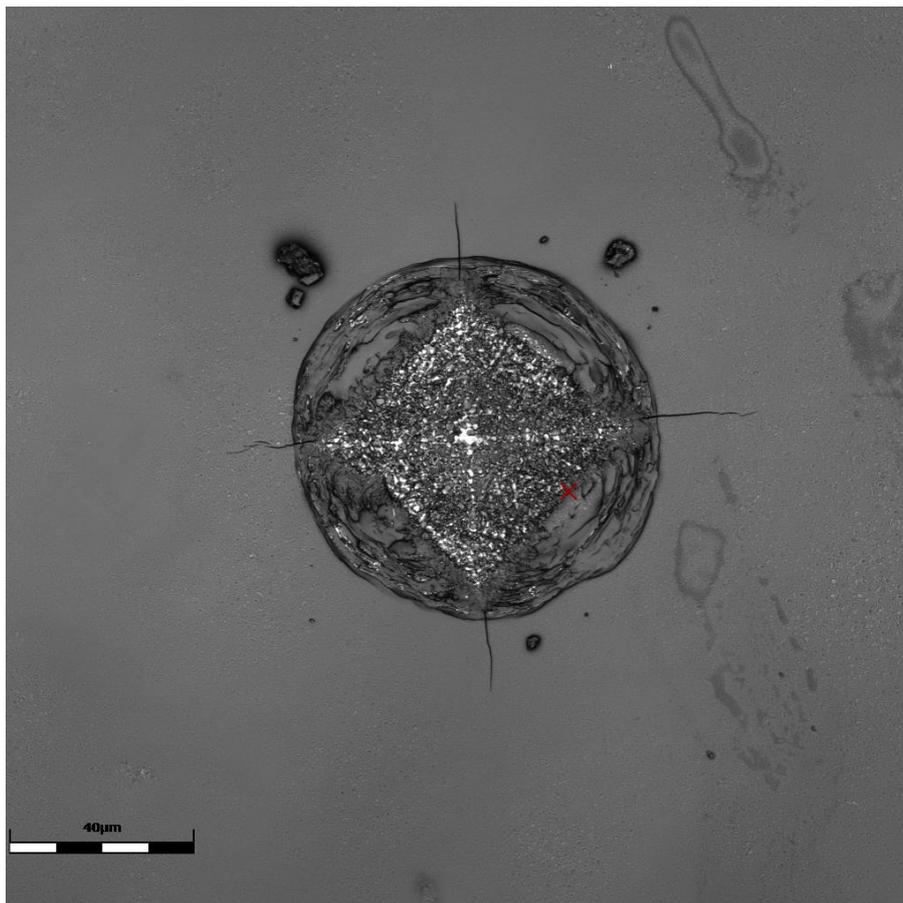


Figura 45 - Micrografia de impressão vickers em amostra de $(\text{Ce}, \text{Y}) - \text{TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Trincas radiais são representadas a partir dos vértices de indentação.

4.8 ENSAIO DE FLEXÃO EM QUATRO PONTOS PARA ESTIMATIVA DA RESISTÊNCIA À FLEXÃO DO MATERIAL

Vinte e uma amostras do compósito foram submetidas ao ensaio de flexão em quatro pontos para estimativa da resistência à flexão do material. A Tabela 10 apresenta os resultados dos ensaios de flexão por quatro pontos após tratamento pela estatística de Weibull para os corpos de prova de $(\text{Ce}, \text{Y}) - \text{TZP}/\text{Al}_2\text{O}_3$. A estatística Weibull é importante devido ao fato dos materiais cerâmicos apresentarem dispersão nos resultados de flexão. A probabilidade de existir microdefeitos que atuam como concentradores de tensão capazes de iniciar uma trinca, são fatores que afetam a resistência à flexão dos materiais cerâmicos [74].

Tabela 10 – Resultados de resistência à flexão em quatro pontos para as amostras cerâmicas.

Amostra	$\sigma_{m\acute{a}x}$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{e}d}$ (MPa)	$\sigma_{m\acute{i}n}$ (MPa)	σ_0 (Mpa)	m
(Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃)	505,7	445,5	400,8	459,8 ± 6,3	16,8

($\sigma_{m\acute{a}x}$) Tensão máxima de ruptura, ($\sigma_{m\acute{e}d}$) Média das tensões de ruptura, ($\sigma_{m\acute{i}n}$) Tensão mínima de Ruptura, (σ_0) Resistência característica e (m) módulo de Weibull

Na Figura 46 são apresentados os dados experimentais de tensão de ruptura após tratamento estatístico de Weibull. Para as amostras do compósito observa-se 2 valores de outliers e um módulo de Weibull ($m = 16,8$), significando uma menor dispersão e baixo espalhamento dos dados de tensão de ruptura a flexão para o material dentro da faixa esperada para materiais cerâmicos [154], resultando maior qualidade e alta confiabilidade. O espalhamento da resistência mecânica se deve a distribuição de defeitos ou falhas aleatórias presentes em todo volume dos corpos de prova sinterizados, tornando o material muito sensível a microdefeitos e falhas.

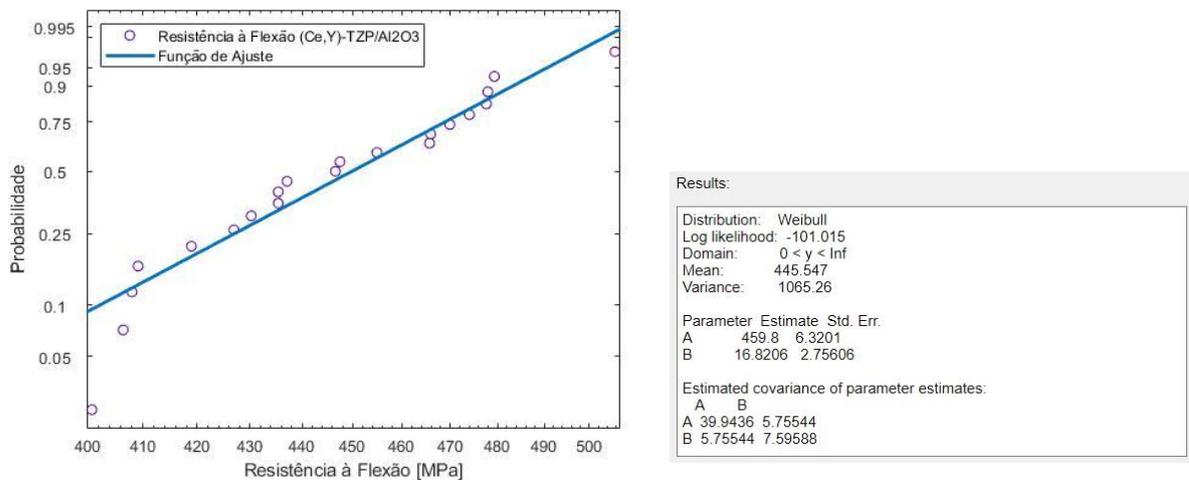


Figura 46- Gráfico de Weibull para as amostras de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ gerado pelo software Matlab.

Pelos resultados apontados na Tabela 11 pode-se admitir que o conjunto de dados de tensão de ruptura para as amostras de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ foram distribuídos normalmente, uma vez que o nível de significância foi observado para ($\alpha = 0,05$). Observando as regressões dos dados da distribuição na Figura 47, nota-se que a função de distribuição cumulativa

observada (CDF) apresenta um bom estimador da função (ECDF) mostrando a proximidade das duas curvas.

Tabela 11 – Teste de Kolmogorov-Smirnov para os valores de tensão de ruptura.

Amostra	Valor – p	D	c	Conclusão
(Ce, Y – TZP/Al ₂ O ₃)	0,8409	0,1277	0,2873	Não se rejeita H_0

(Valor – p) Valor P observado, (D) máximo valor entre as funções de distribuição cumulativas, (c) Valor crítico.

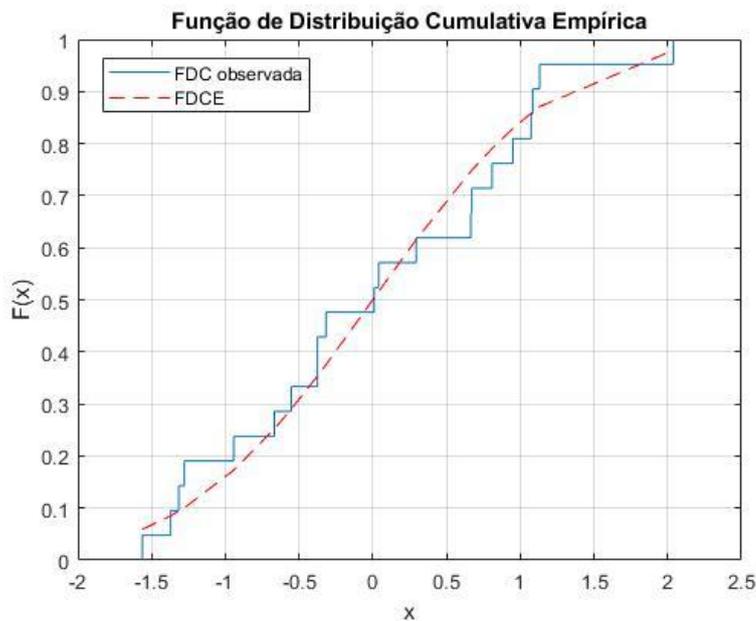


Figura 47 – Gráfico das distribuições empíricas para amostras de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃ utilizando o teste de Kolmogorov-Smirnov através do software Matlab.

4.9 ENSAIO DE FADIGA POR FLEXÃO EM QUATRO PONTOS PARA ESTIMATIVA DA RESISTÊNCIA À FADIGA PARA VIDA DE 2×10^6

Os limites de resistência à fadiga foram obtidos utilizando o método da escada modificado. A tensão máxima e os desvios padrão em 2×10^6 ciclos são apresentados na Tabela 12. Após os resultados do ensaio de fadiga procedeu-se uma análise estatística descritiva dos resultados analíticos. Para cada valor da média da amplitude de tensão foi utilizado um intervalo

de confiança, por meio do teste t de student avaliou-se as diferenças entre as médias com um intervalo de confiança de 90%.

Tabela 12 - Limites de resistência à fadiga dos corpos de prova de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃.

Amostras (MPa)	LRF (MPa)	Desvio padrão
(Ce, Y) – TZP/Al ₂ O ₃	286,6	24,3

A Figura 48 ilustra os pontos obtidos pelo método da escada modificada nas amostras do compósito.

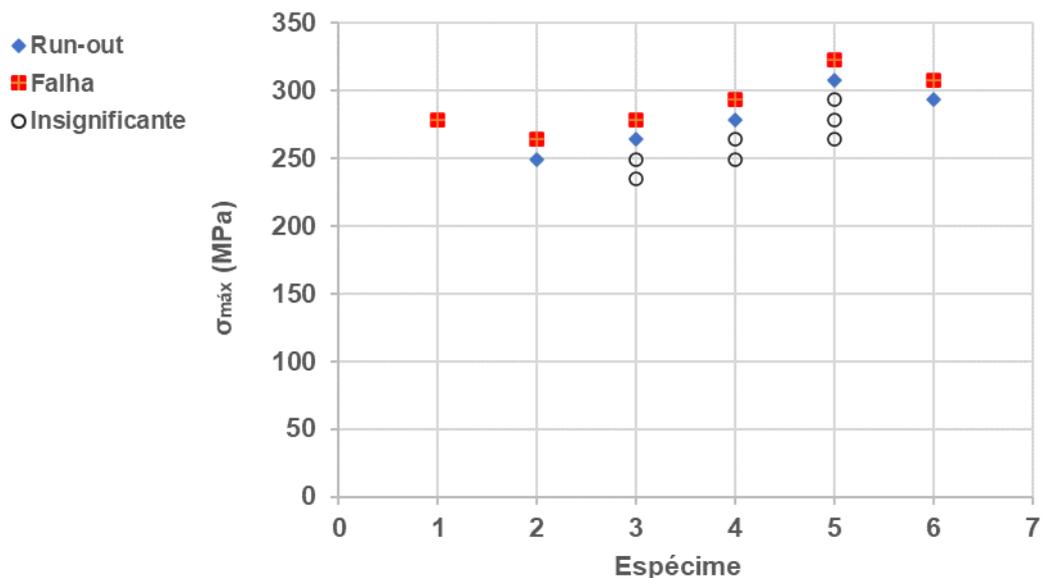


Figura 48 - Resultado do método da escada modificada para as amostras de (Ce, Y) – TZP/Al₂O₃.

4.10 DISCUSSÃO DOS RESULTADOS

O método da escada modificada usado para avaliar o limite de resistência a fadiga utilizando um número reduzido de espécimes e alto ciclo de fadiga (~2 milhões de ciclos), mostraram que os valores de resistência à fadiga do compósito foram fortemente influenciados pela microestrutura complexa do material demonstrado nas imagens de MEV. Para o compósito cerâmico uma microestrutura refinada e os reforços das plaquetas de alumina atuam como obstáculos à propagação de trincas. Devido à alta tenacidade à fratura e a transformação da fase tetragonal para monoclinica, o processo de tenacificação também atua na resistência ao

crescimento da fadiga cíclica, restringindo trincas catastróficas de fadiga e reduzindo a energia na ponta da trinca [155].

A falha por fadiga nos materiais cerâmicos é uma propriedade extrínseca do material, depende de fatores como método de fabricação, condições ambientais e do ensaio mecânico. Defeitos superficiais pré-existentes e a extrema sensibilidade a picos de tensão atuam na natureza do dano por fadiga no volume ensaiado. É conhecido que o comportamento em fadiga de cerâmicos é afetado por defeitos distribuídos que podem se propagar na forma de trincas mesmo em baixos níveis de tensão. Os mecanismos extrínsecos que ajudam no controle do crescimento da ponta da trinca são de extrema importância [15-16, 156-158]. Os resultados de rugosidade superficial do presente trabalho são importantes uma vez que os tratamentos de superfície visam a diminuição de sulcos e defeitos vindos do processo de fabricação, que podem induzir uma nucleação de trinca uma vez que a falha por fadiga tende a se iniciar na superfície do material cerâmico.

A análise de difratometria de raios X nas superfícies de fratura mostra a relação com mecanismos de tenacificação do material. A transformação induzida por tensão durante os esforços cíclicos nos ensaios ocasionou a formação da fase monoclinica. A alta resistência dessas amostras foi atribuída a esse mecanismo atuando em conjunto com a deflexão de trincas promovida pela complexa microestrutura do material. Nesses compósitos, a ocorrência da transformação tetragonal - monoclinica que ocorre nos grãos Ce -TZP presentes nos pontos triplos e nos contornos de grãos durante o carregamento cíclico produz o “crack tip shielding”, ou seja, uma zona elástica restringida (zona de blindagem) que envolve a ponta da trinca. Esse fenômeno acarreta a redução do fator de intensidade de tensões na ponta da trinca e retarda seu crescimento [159]. Nas condições de carregamento cíclico, a relação entre os fatores de intensidade de tensão pode ser expressa na microescala pelas equações (4.2) e (4.3) [159].

$$K_{tip} = K_I - K_s \quad (4.2)$$

$$\Delta K_{tip} = \Delta K - K_s \quad (4.3)$$

Onde K_{tip} e ΔK_{tip} são o fator de intensidade de tensão próximo a ponta da trinca e a faixa de intensidade de tensão na mesma região, respectivamente. K_I é o fator de intensidade de tensão nominal ou aplicado e ΔK é a faixa de intensidade de tensão nominal ou aplicada,

dada por $K_{max} - K_{min}$. K_s é o fator de intensidade de tensões devido a zona de blindagem (crack shielding).

O alto ciclo de fadiga utilizado aliado a uma boa confiabilidade de 90%, indicam que os resultados obtidos pelo método da escada modificado são satisfatórios. Os resultados de flexão e fadiga para o compósito são interessantes servindo de base para estudos posteriores sobre a influência conjunta de fadiga hidrotérmica e degradação da resistência devido ao envelhecimento. Ambientes úmidos podem diminuir a resistência à fratura da cerâmica. A Ce-TZP é um material promissor devido à alta resistência LTD em ambientes úmidos [160, 161].

5 CONCLUSÃO

- Os resultados de densidade relativa mostraram que os parâmetros de sinterização foram eficazes para atingir altos níveis de densificação nas amostras do compósito analisado neste trabalho.

- As imagens obtidas por MEV exibiram uma microestrutura complexa e refinada do compósito. A análise fractográfica dos corpos de prova demonstra que as falhas iniciaram a partir da superfície sujeita a tração máxima durante os testes de fadiga, com maior frequência nos cantos das amostras e dentro do vão interno dos rolos de carregamento do dispositivo de flexão em quatro pontos.

- Os resultados de resistência a flexão mostraram um alto módulo de Weibull para o compósito ($m=16,8$), revelando uma menor dispersão e baixo espalhamento dos valores de tensão de ruptura a flexão, resultando maior qualidade e alta confiabilidade para aplicabilidade estrutural do material ensaiado. O conjunto de dados de tensão de ruptura para as amostras de (Ce, Y) – TZP/ Al_2O_3 apresentavam-se dentro da normalidade com um nível de significância de 5% de acordo com o teste de Kolmogorov-Smirnov. A função de distribuição cumulativa observada (CDF) apresenta um bom estimador da função (ECDF) mostrando a proximidade das duas curvas.

- A tenacidade à fratura das amostras foi atribuída aos mecanismos de tenacificação induzida por tensão gerada por transformação de fase, onde atuam microtrincamentos e tensões superficiais compreensivas agindo no sentido de fechamento de trincas. Este fenômeno acaba dificultando o crescimento e propagação das fissuras. Quando a ponta da trinca encontra um grão de zircônia tetragonal e promove sua transformação para monoclinica, o aumento em volume gera uma tensão de compressão local que retarda o crescimento da trinca.

- As plaquetas alongadas são uma fase de reforço do compósito e permitem a deflexão de trincas. Isso exige uma maior energia para propagação das trincas e conseqüente fratura do material. Essas plaquetas são localizadas na vizinhança onde há uma alta concentração de $ZrO_2(t)$ e correspondem ao hexaluminato de cério $CeAl_{11}O_{10}$ (H6A), que são desenvolvidos in situ durante a sinterização em estado sólido de Ce-TZP/ Al_2O_3 pela redução de Ce tetravalente, que reagem com Al_2O_3 em temperaturas $>1450^\circ C$.

- Os picos na difratometria de raios X das amostras após ensaio de fadiga indicam que a aplicação de tensões durante os ensaios de fadiga gerou transformações induzidas por tensão da fase tetragonal para monoclinica, contribuindo para a tenacificação do material. Os resultados evidenciam uma alta tetragonalidade indicando que os mecanismos de tenacificação por transformação da fase $t \rightarrow m$ foram atuantes durante a propagação de trincas. Esse comportamento foi observado em outras amostras submetidas a fadiga e na mesma ordem de grandeza.

- No compósito avaliado neste trabalho, a ocorrência da transformação tetragonal - monoclinica que ocorre nos grãos Ce -TZP presentes nos pontos triplos e nos contornos de grãos durante o carregamento cíclico produz o “crack tip shielding”, ou seja, uma zona elástica restringida (zona de blindagem) que envolve a ponta da trinca. Esse fenômeno acarreta a redução do fator de intensidade de tensões na ponta da trinca e retarda seu crescimento, gerando aumento na resistência a fadiga do compósito.

Os resultados deste estudo revelaram que o método da escada modificado usado para avaliar resistência à fadiga por flexão em quatro pontos, utilizando um número reduzido de espécimes e alto ciclo de fadiga (~2 milhões de ciclos), permite concluir que os valores de resistência a fadiga do compósito foram fortemente influenciados pela microestrutura complexa do material. A resistência à fadiga cíclica do compósito utilizando um número reduzido de espécimes e alto ciclo de fadiga (2 milhões de ciclos) apresentou resultados satisfatórios. Os resultados da pesquisa permitem avaliações que contribuem para melhorias e desenvolvimento na elaboração de projetos de cerâmicas especiais reforçadas.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

- Ensaaios de fadiga em ambiente úmido simulando as condições de uso do material na cavidade oral.
- Utilização de simulações numéricas (FEM) para representar o processo mastigatório e produzir resultados cíclicos, investigando assim a vida útil clínica do material aplicado a próteses odontológicas.
- Estudar o desgaste do material por medições de serviço clínico ou simulado.
- Avaliação *In Situ* utilizando o compósito como biomaterial aplicado as próteses odontológicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Williams DF. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**. 2008; 29:2941–53. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2008.04.023>.
- [2] Faverani, L. P., Ramalho-ferreira, G., Gaetti-jardim, E. C., & Okamoto, R. (2011). Implantes Osseointegrados: Evolução E Sucesso. **Salusvita**, Bauru, v. 30, n. 1, p. 47-58, 47–58.
- [3] Branemark, P. I., Zarb, G. A. & Albrektsson, T. Tissue integrated prostheses. Osseointegration in clinical dentistry. Quintessence Publishing Co., Chicago, 1985.
- [4] Kohal, R. J., Att, W., Bächle, M., & Butz, F. (2008). Ceramic abutments and ceramic oral implants. An update. **Periodontology** 2000, 47(1), 224–243. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0757.2007.00243.x>
- [5] Tsai, J. -F, Chon, U., Ramachandran, N., & Shetty, D. K. (1992). Transformation Plasticity and Toughening in CeO₂-Partially-Stabilized Zirconia–Alumina (Ce-TZP/Al₂O₃) Composites Doped with MnO. **Journal of the American Ceramic Society**, 75(5), 1229–1238. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05562.x>
- [6] Ruff, O. & Ebert, F. Beiträge zur Keramik hochfeuerfester Stoffe I. Die Formen des Zirkondioxyds. Zeitschrift für Anorg. und Allg. **Chemie** 180, 19–41 (1929)
- [7] Wolten, G. M. Diffusionless Phase Transformations in Zirconia and Hafnia. **J. Am. Ceram.Soc.** 46, 418–422 (1963).
- [8] Garvie, R.C. (1965) The Occurrence of Metastable Tetragonal Zirconia as a Crystallite Size Effect. **The Journal of Physical Chemistry**, 69, 1238-1243. <https://doi.org/10.1021/j100888a024>
- [9] Garvie, R.C. and Nicholson, P.S. (1972) Phase Analysis in Zirconia Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, 55, 303-305. <http://dx.doi.org/10.1111/j.1151-2916.1972.tb11290.x>
- [10] Rieth, P. H., Reed, J. S. & Naumann, A. W. Fabrication and flexural strength of ultrafinegrained yttria-stabilized zirconia. **Am. Ceram. Soc. Bull.** 55, 717 (1976).
- [11] Gupta, T. K., Bechtold, J. H., Kuznicki, R. C., Cadoff, L. H. & Rossing, B. R. Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zirconia. **J. Mater. Sci.** 12, 2421–2426 (1977).
- [12] NONO, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)**. 1990. 140f. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) - ITA-Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos, 1990.
- [13] Kavashima, Lieca Hassegawa. **Processamento e caracterização mecânica de cerâmica**

zircônia y-tzp para manufatura de copings odontológicos / Lieca Hasegawa Kavashima, 2016. 80f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica) – UNESP – Universidade Estadual Paulista, Bauru 2016.

[14] Coutinho, I. F., Cipriano da Silva, P., Moreira, L. P., Strecker, K., Alves, M. F. R. P., & Santos, C. dos. (2022a). Experimental analysis and numerical simulations of the mechanical properties of a (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃/H6A ceramic composite containing coupled toughening mechanisms. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 129(February), 105171. <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105171>

[15] Liu, S. -Y, & Chen, I. -W. (1991a). Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: I, Fatigue Damage, Fracture Origins, and Lifetime Prediction. **Journal of the American Ceramic Society**, 74(6), 1197–1205. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04088.x>

[16] Liu, S. -Y, & Chen, I. -W. (1991b). Fatigue of Yttria-Stabilized Zirconia: II, Crack Propagation, Fatigue Striations, and Short-Crack Behavior. **Journal of the American Ceramic Society**, 74(6), 1206–1216. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb04089.x>

[17] COUTINHO, M.M. (2022b), **Influência da Adicao de Zirconia Tetragonal Estabilizada com Ceria na Resistencia a Fadiga por Flexao em 4 pontos de Compositos Al₂O₃ – Ce-TZP**. Tese de Doutorado em Engenharia Mecanica, Publicacao Junho/2022, Departamento de Engenharia Mecanica, Universidade de Brasilia, Brasilia, DF.

[18] Takano, T., Tasaka, A., Yoshinari, M., & Sakurai, K. (2012). Fatigue strength of Ce-TZP/Al₂O₃ nanocomposite with different surfaces. **Journal of Dental Research**, 91(8), 800–804. <https://doi.org/10.1177/0022034512452277>

[19] Santos, C., Teixeira, L. H. P., Daguano, J. K. M. F., Rogero, S. O., Strecker, K., & Elias, C. N. (2009). Mechanical properties and cytotoxicity of 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al₂O₃ particles. **Ceramics International**, 35(2), 709–718. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2008.02.004>

[20] Souza, R. C., Dos Santos, C., Barboza, M. J. R., De Araujo Bicalho, L., Baptista, C. A. R. P., & Elias, C. N. (2014). Fatigue behavior of 3%Y₂O₃-doped ZrO₂ ceramics. **Journal of Materials Research and Technology**, 3(1), 48–54. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2013.10.005>

[21] Attaoui, H. El, Saâdaoui, M., Chevalier, J., & Fantozzi, G. (2007). Static and cyclic crack propagation in Ce-TZP ceramics with different amounts of transformation toughening. **Journal of the European Ceramic Society**, 27(2–3), 483–486. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2006.04.108>

[22] Holman, C. D., Lien, W., Gallardo, F. F., & Vandewalle, K. S. (2020). Assessing flexural strength degradation of new cubic containing zirconia materials. **Journal of Contemporary Dental Practice**, 21(2), 114–118. <https://doi.org/10.5005/jp-journals-10024-2762>

[23] Santos, C. dos, Coutinho, I. F., Amarante, J. E. V., Alves, M. F. R. P., Coutinho, M. M., & Moreira da Silva, C. R. (2021). Mechanical properties of ceramic composites based on ZrO₂ co-stabilized by Y₂O₃–CeO₂ reinforced with Al₂O₃ platelets for dental implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 116(January). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104372>

- [24] ALMEIDA, Fabiano Costa; CARVALHO, Cecília Amélia Luiz Cláudio. **Processo de obtenção de alumina e zircônia processadas, composto cerâmico em pó, material cerâmico composto e seus usos.** Titular: Universidade Estadual de Campinas. BR n. WO 2017/197472 A1. Depósito: 15 dez. 2016. Concessão: 23 nov. 2017.
- [25] Duraccio, D., Mussano, F., & Faga, M. G. (2015). Biomaterials for dental implants: current and future trends. **Journal of Materials Science**, 50(14), 4779–4812. <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9056-3>
- [26] Williams DF (1981) Implants in dental and maxillofacial surgery. *Biomaterials* 2:133–146
- [27] BOSE, S. et al. Processing and characterization of porous alumina scaffolds. **Journal of materials science: materials in medicine**, 2002, vol. 13, pp. 23-28
- [28] HENCH, L. L.; WILSON, J. **Introduction to bioceramics.** Singapore. Word Scientific Publishing Co. Pte. Ltd. 1993, Cap. 4-6.
- [29] ZAVAGLIA, C.A.C. **Aplicações de Biocerâmicas em Próteses Ortopédicas**, Campinas: 1993. Tese (Livre Docência) - Univ. Est. de Campinas (Unicamp).
- [30] Bispo, L. B., & Implantodontia, E. (2015). Cerâmicas odontológicas: vantagens e limitações da zircônia. 24–29.
- [31] JEAN-F. TOMB, WHITE, O., KERLAVAGE, A. R., CLAYTON, R. A., SUTTON, G. G., FLEISCHMANN, R. D., KETCHUM, K. A., KLENK, H. P., GILL, S., DOUGHERTY, B. A., NELSON, K., QUACKENBUSH, J., ZHOU, L., KIRKNESS, E. F., PETERSON, S., LOFTUS, B., RICHARDSON, D., DODSON, R., KHALAK, H. G., ... Venter, J. C. (1997). Enhanced Reader.pdf. In **Nature** (Vol. 388, pp. 539–547).
- [32] Misch Carl E. *Implantes Dentários Contemporâneos*. 3. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2008. Nakanishi, T., Kobayashi, T., & Miyazaki, T. (2007). Mechanical properties and cyclic fatigue of the newly developed ceramic material for artificial joints. **Journal of the Ceramic Society of Japan**, 115(1344). <https://doi.org/10.2109/jcersj2.115.466>
- [33] SHACKELFORD, J.F. *Ceramic and Glass Materials: Structure, Properties and Processing*. 1a ed., **Springer**, 2010. ISBN: 978-1441944603
- [34] Segui RR, Denry IL, Rosenstiel SF. Relative fracture toughness and hardness of new dental ceramics. **J Prosthet Dent** 1995;74:145-150.
- [35] REED J.S., *Principles of Ceramic Processing*, 2nd ed., John Wiley and Sons, New York, 1995.
- [36] R. C. Garvie, R. H. J. Hannink, and R. T. Pascoe, “Ceramic Steel,” **Nature**, 258, 703–4 (1975).
- [37] Hannink, R. H. J., Kelly, P. M. & Muddle, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** 83, 461–487 (2000).

- [38] Cadore-Rodrigues, A. C., Machado, P. S., Oliveira, J. S. de, Jahn, S. L., Callegari, G. L., Dorneles, L. S., Burgo, T. A. de L., Rippe, M. P., Rocha Pereira, G. K., & Valandro, L. F. (2020). Fatigue performance of fully-stabilized zirconia polycrystals monolithic restorations: The effects of surface treatments at the bonding surface. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 110(July). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103962>
- [39] Kelly, J. R., & Denry, I. (2008). Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *Dental Materials*, 24(3), 289–298. <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.005>
- [40] Stawarczyk, B., Keul, C., Eichberger, M., Figge, D., Edelhoff, D., Lümke, N., 2017. Three generations of zirconia: from veneered to monolithic. Part I. **Quintessence Int.** 48, 369–380. <https://doi.org/10.3290/j.qi.a38057>.
- [41] CHEVALIER, J. et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 92, n. 9, p.1901-1920, 2009.
- [42] C. J. McHargue et al. (eds.), *Synthesis and Properties of Advanced Materials* © Kluwer Academic Publishers 1997
- [43] Swain, M. V. Structure, and properties of ceramics. In: Cahn, R.W.; Haasen, P.; Kramer, E.J. (Editors). **Materials science and technology** - a comprehensive treatment. Weinheim, Wiley-VCH, v.11, p.414-419, 1994.
- [44] Claussen, N. (1987). Transformation Toughening of Ceramics. 137–156. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4784-9_8
- [45] J. Kitano, Y. Mori, A. Ishitani, T. Masaki, A Study of Rhombohedral Phase in Y2 O3 - Partially Stabilized Zirconia, **MRS Proc.** 78 (1986) 17.
- [46] Rühle, M. (1988). Microcrack and transformation toughening of zirconia-containing alumina. **Materials Science and Engineering**, 105–106(PART 1), 77–82. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90482-X](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90482-X)
- [47] Silva, F. T. da, Zacché, M. A. N., & Amorim, H. S. de. (2007). Influence of mechanical surface treatments on the indentation fracture toughness of glass infiltrated zirconia toughened alumina “GI-ZTA” disks. **Matéria** (Rio de Janeiro), 12(2), 420–427. <https://doi.org/10.1590/s1517-70762007000200020>
- [48] Covacci, V., Bruzzese, N., Maccauro, G., Andreassi, C., Ricci, G. A., Piconi, C., Marmo, E., Burger, W., & Cittadini, A. (1999). In vitro evaluation of the mutagenic and carcinogenic power of high purity zirconia ceramic. **Biomaterials**, 20(4), 371–376. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00182-3](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00182-3)
- [49] Sevilla, P., Sandino, C., Arciniegas, M., Martínez-Gomis, J., Peraire, M., & Gil, F. J. (2010). Evaluating mechanical properties and degradation of YTZP dental implants. **Materials Science and Engineering C**, 30(1), 14–19. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2009.08.002>
- [50] Piconi, C., & Maccauro, G. (1999). Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, 20(1). [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(98)00010-6)

- [51] Piconi, C., Burger, W., Richter, H. G., Cittadini, A., Maccauro, G., Covacci, V., Bruzzese, N., Ricci, G. A. & Marmo, E. Y-TZP ceramics for artificial joint replacements. **Biomaterials** 19,1489–1494 (1998).
- [52] Deville, S., Chevalier, J., & Gremillard, L. (2006). Influence of surface finish and residual stresses on the ageing sensitivity of biomedical grade zirconia. **Biomaterials**, 27(10), 2186–2192. <https://doi.org/10.1016/J.BIOMATERIALS.2005.11.021>
- [53] H. G. Scott, “Phase relationships in the zirconia-yttria system”, *J. Mater. Sci.*, 10, 1527-35 (1975)
- [54] Coyle, T. W., Coblenz, W. S. and Bender, B. A., Toughness, strength and microstructures of sintered CeO₂ and doped ZrO₂ alloys, **Am. Ceram. Soc.Bull.**, 62 (1983) 966
- [55] Cawley, J. D. and Lee, W. E. Oxide ceramics. In *Materials Science and Technology, a Comprehensive Treatment*, ed. R. W. Cahn, P. Haasen, E. J. Kramer, vol. 11. Structure and Properties of Ceramics, ed. M. V. Swain, VCH, Weinheim, Germany, 1994, pp. 47–117
- [56] R. STEVENS, "Zirconia and Zirconia Ceramics", 2nd Edn (Magnesium Elektron, Twickenham, 1986).
- [57] J. Chevalier, B. Cales, J.-M. Drouin. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. **J Am Ceram Soc.** 82 (1999) 2150-2154
- [58] Rejab, N. A., Azhar, A. Z. A., Ratnam, M. M., & Ahmad, Z. A. (2013). The effects of CeO₂ addition on the physical, microstructural and mechanical properties of yttria stabilized zirconia toughened alumina (ZTA). **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**, 36, 162–166. <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2012.08.010>
- [59] Gui, J., & Xie, Z. (2016). Phase transformation and slow crack growth study of Y-TZP dental ceramic. **Materials Science and Engineering A**, 676, 531–535. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2016.09.026>
- [60] Toshihiko, I., Shinya, H., Hideshi, S., Hodaka, S., Yasutomo, Y., & Masao, Y. (2013). Influence of surface treatment of yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal with hot isostatic pressing on cyclic fatigue strength. **Dental Materials Journal**, 32(2). <https://doi.org/10.4012/dmj.2012-247>
- [61] PANDOLFELLI, V. C. *Dispersão e Empacotamento de Partículas*, Editora Fazendo arte, 1 nd ed., São Paulo, 2000, pp. 3.
- [62] CALLISTER, W. D. (2012). *Ciência e engenharia de materiais uma introdução*. LTC.
- [63] CHIAVERINI, V. *Metalurgia do Pó-Técnicas e Produtos*. 3º Edição. São Paulo. 1992.
- [64] GERMAN, R. M. (1990a) **Powder injection molding**. Princeton, New Jersey: MPIF, p. 352-366

- [65] CUTLER, R. A., Mayhew, R. J., Prettyman, K. M., & Virkar, A. V. (1991). High-Toughness Ce-TZP/Al₂O₃ Ceramics with Improved Hardness and Strength. **Journal of the American Ceramic Society**, 74(1), 179–186. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07315.x>
- [66] DOWLING, N. E., **Mechanical Behavior of Materials**, Prentice Hall International Inc., Englewood Cliffs, New Jersey, 1993
- [67] German, R.M., Sintering Theory and Practice 1996b, New York, NY: John Wiley and Sons.
- [68] GERMAN, R. M. (1998c) Consolidation principles and process molding. In: ASM Handbook. Powder metal technologies and applications. **Materials Park**, OH. v.7, p. 437-452
- [69] LEE, W. E.; REINFORTH, W. M. (1994) Ceramic microstructure property control by processing. London: Chapman & Hall, p. 03-64.
- [70] SILVA, A. G. P. da, & Alves Júnior, C. (1998). A sinterização rápida: sua aplicação, análise e relação com as técnicas inovadoras de sinterização. **Cerâmica**, 44(290), 225–232. <https://doi.org/10.1590/S0366-69131998000600004>
- [71] LAKSHMANAN, A. Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques, ISBN 978-953-51-0017 <https://doi.org/10.5772/1882>
- [72] ANTONIO CHINELATTO, A. S., Jesus Agnolon Pallone, E. M. de, de Souza, A. M., Kowalczyk, M., Luiz, A., & Tomasi, R. (2012). Mechanisms of Microstructure Control in Conventional Sintering. In: **Sintering of Ceramics - New Emerging Techniques**. InTech. <https://doi.org/10.5772/33616>
- [73] Chu, M.Y.; DeJonghe, L.C.; Lin, M.K.F. & Lin, F.J.T. (1991). Precoarsing to Improve Microstructure and Sintering of Powder Compacts, **J. Am. Ceram. Soc.**, Vol. 74, No11, (November 1991), pp. (2902-2911), ISSN 0002-7820.
- [74] LEE, Y-L., Pan, J., Hathaway, R. B., Barkey, M. E., (2005), “Fatigue Testing and Analysis (Theory and Practice)”, Elsevier Butterworth-Heinemann, Oxford, UK.
- [75] BRANCO, C. M.; FERNANDES, A. A.; CASTRO, P. M. S. T. **Fadiga de Estruturas Soldadas**. 2. ed. Lisboa: Fundação Calouste Gulbenkian, 1999.
- [76] NICHOLAS, Theodore. High cycle fatigue: a mechanics of materials perspective. Rio de Janeiro: **Elsevier**, 2006.
- [77] SACHS, Neville W. **Practical plant failure analysis: a guide to understanding machinery deterioration and improving equipment reliability**. New York: Taylor & Francis, c2007.
- [78] ROSA, Edison Da. **Análise de resistência mecânica: mecânica da fratura e fadiga**. Santa Catarina: Universidade Federal De Santa Catarina, 2002.

- [79] Pask, J. A. (1989). Structural ceramics. **Journal of Materials Engineering**, 11(4), 267–274. <https://doi.org/10.1007/BF02834136>
- [80] GARVIE, R. C., Critical Size Effects in Alumina-Zirconia Alloys, In: Advances in Ceramics - Science and Technology of Zirconia III, v. 24, Tokyo, Japan, **The American Ceramic Society**, p. 55-69, 1988
- [81] QIAO, G. J., Hongjie, W., & Zhihao, J. (2002). Comparison between fatigue behavior of some ceramics: A new concept of intrinsic stress-corrosion exponent n_0 . **International Journal of Fatigue**, 24(5), 499–508. [https://doi.org/10.1016/S0142-1123\(01\)00175-X](https://doi.org/10.1016/S0142-1123(01)00175-X)
- [82] BROEK, David. The practical use of fracture mechanics. **Springer Science & Business Media**, 2012.
- [83] DIXON, W. J.; MOOD, A. M. A method for obtaining and analyzing sensitivity data. **Journal of the American Statistical Association**, v.43, n. 241, p. 109-126, Mar. 1948.
- [84] Japan Society of Mechanical Engineers, Standard method of statistical fatigue testing, **JSME S 002-1981**, 1981.
- [85] Nakazawa H. and Kodama, S. Statistical S–N Testing Method with 14 Specimens: JSME standard method for determination of S–N curve, Statistical Research on Fatigue and Fracture (Tanaka, T., Nishijima, S., and Ichikawa, M., Eds.), **Current Japanese Materials Research**, Vol. 2, 1987, pp. 59–69.
- [86] CIMAC Ci Des M A C. Iacs Ur M53, appendix iv. Guidance for evaluation of fatigue tests, 2009, p. Appendix iv
- [87] BROWNLEE, K. A., Hodges, J. L., Jr. and Murray Rosenblatt. “The Up-and-Down Method with Small Samples,” **Journal of the American Statistical Association**, 48:262-277, 1953.
- [88] DIXON, W. J. “The Up-and-Down Method for Small Samples,” **Journal of the American Statistical Association**, 60:967-978, 1965.
- [89] LITTLE, R. E. “Estimating the Median Fatigue Limit for Very Small Up-and-Down Quantal Response Tests and for S-N Data with Runouts,” Probabilistic Aspects of Fatigue, **American Society for Testing and Materials**, STP 511, 1972.
- [90] LITTLE, R.E. “The Up-and-Down Method for Small Samples with Extreme Value Response Distributions,” **Journal of the American Statistical Association**, 69:803-806, 1974.
- [91] NAKAZAWA, Hajime and Shotaro Kodama. “Statistical S-N Testing Method with 14 Specimens: JSME Standard Method for Determination of S-N Curves,” Statistical Research on Fatigue and Fracture, Japan Society of Materials Science, **Elsevier** (New York), 1987
- [92] BRAAM, J.J., van der Zwaag, S., 1998. A statistical evaluation of the staircase and arcsinp P methods for determining the fatigue limit. **J. Testing Eval.** 26, 125–131.

- [93] LIN, S-K., Lee, Y-L., Lu, M-W. (2001), "Evaluation of the staircase and the accelerated test methods for fatigue limit.
- [94] RABB, B. R. (2003), "Staircase testing – confidence and reliability", *Trans. Eng. Sci.*, 40:447-464
- [95] SVENSSON, T., de Mare', J., 1999. Random features of the fatigue limit. *Extremes 2*: 165-173.
- [96] Pollak, R., Palazotto, A., & Nicholas, T. (2006). A simulation-based investigation of the staircase method for fatigue strength testing. **Mechanics of Materials**, 38(12), 1170–1181. <https://doi.org/10.1016/j.mechmat.2005.12.005>
- [97] RAHAMAN, M. N. Ceramic processing and sintering. 2. ed. New York, USA: Taylor & Francis, 2003. 875 p. (Materials engineering; 23) ISBN 0824709888 (eng.).
- [98] SAINT GOBAIN ZirPro. UprYZe-Intense. Disponível em: <http://www.zirpro.com>. Acesso em 24 de fev. 2022
- [99] PEDZICH, Z.; Haberko, K. Coprecipitation conditions and compaction behaviour of Y-TZP nanometric powders. **Ceramics International**, v.20, p.85-89, 1994.
- [100] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO₂ - stabilized tetragonal ZrO₂ polycrystals (Ce-TZP). **J. Mater. Sci.**, 20: 1178-1184, 1985a.
- [101] TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO₂ containing tetragonal zirconia polycrystals. **Am. Ceram. Soc. Bull.**, 65 (10): 1386-1389, Oct. 1986b.
- [102] ASTM: C373-88, "Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity and apparent specific gravity of fired whiteware products", pp. 115-116, 1988
- [103] NBR 6220. Material refratário denso – determinação da densidade de massa aparente, porosidade aparente, absorção e densidade aparente da parte sólida, ABNT, 2ª edição, 2011.
- [104] GUERRA ROSA L., FERNANDES J.J., SILVA C.P., 1989. Algumas Considerações sobre os Ensaios usados na Caracterização do Comportamento Mecânico de Cerâmicos. Atas "MATERIAIS 89", IV Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Materiais, Coimbra, Vol.I, pp.41-54.
- [105] ASTM C 1259 - Test Method for Young's Modulus, Shear Modulus and Poisson's Ratio for Advanced Ceramics by Impulse Excitation of Vibration.
- [106] SONELASTIC. Manual de Instalação e operação ATCP Engenharia Física. Disponível em: <https://www.sonelastic.com/images/downloads/ManualSoftwareSonelastic3.1-PT.pdf>. Acesso em: 06 abr. 2022.
- [107] ASTM C 1327 Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.

- [108] ASTM C 1421 - Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [109] NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; SASAKI, G. & HIRABAYASHI, M.; “Proceedings of the International Meeting on Advanced Materials”, vol. 4. **Materials Research Society**, Tokio, p. 124, (1989)
- [110] NIIHARA, K. & NAKAHIRA, A.; “Particulate strengthened oxide nanocomposites”, *Advanced Structural Inorganic Composites*, Ed. P. Vincenzini, **Elsevier**, London, p. 637-664, (1990)
- [111] NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics-ceramic nanocomposites. **Journal of the Ceramic Society Japan**, v. 99, n. 10, p. 974-982, 1991.
- [112] NIIHARA, K., “Fracture mechanics analysis of indentation-induced Palmqvist crack in ceramics”, **Journal of Materials Science**, v. 2, pp. 221-223. 1983
- [113] Niihara, K., Morena, R., Hasselman, D.P.H., 1983. Indentation fracture toughness of brittle materials for palmqvist crack. **Fract Mech Ceram** 5, 97–105.
- [114] BRAGG, L. **The Development of X-Ray Analysis**. New York: Dover Publications. INC. 270p. 1992.
- [115] YOUNG, R. A.; Wiles, B.D.; Profile shape functions in Rietveld Refinements. **J. Appl. Cryst.**, v.15, p. 430-438, 1982.
- [116] YOUNG, R. A. **The Rietveld method**. Oxford: Oxford University Press, 1993.
- [117] YOUNG, R.A.; SAKTHIVEL, A.; MOSS, T.S.; PAIVA SANTOS, C.O.; User’s Guide to Program DBWS9411 for Rietveld Analysis of x ray and Neutron Powder Diffraction Patterns; Scholl of Physics, Georgia Institute of Technology, Atlanta, 1995.
- [118] PECHARSKY, V. K.; Zavalij, P. Y. *Fundamentals of Powder Diffraction and Structural Characterization of Materials. 2.* **Springer** 2009. ISBN 978-0-387-09578-3
<https://doi.org/10.1007/978-0-387-09579-0>
- [119] RIETVELD, H.M. (1967a) Line profiles of neutron powder-diffraction peaks for structure refinement. **acta crystallographica**, 22(1): 151-152.
<https://doi.org/10.1107/S0365110X67000234>
- [120] RIETVELD, H.M. (1969b) A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of applied crystallography**, 2(2): 65-71.
<https://doi.org/10.1107/S0021889869006558>
- [121] ASTM C 1161 - Test Method for Flexural Strength of Advanced Ceramics at Ambient Temperature.
- [122] Morrell, R. (1997). Flexural Strength Testing of Ceramics and Hardmetals. A National Measurement Good Practice Guide, 7, 1–74.

- [123] BERENBAUM, R.; BRODIE, I. 1959. Measurement of the tensile strength of brittle materials. &it. **J. appl. Phys.** 10,281-287.
- [124] Fischer, J., Stawarczyk, B., & Hämmerle, C. H. F. (2008). Flexural strength of veneering ceramics for zirconia. **Journal of Dentistry**, 36(5), 316–321. <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2008.01.017>
- [125] Shetty DK, Rosenfield AR, Mcguire P, Bansal GK, Duckworth WH. Biaxial flexure tests for ceramics. Am Ceram Soc Bull 1980; 59: 1193-1197.
- [126] QUINN, G. D., & Morrell, R. (1991). Design Data for Engineering Ceramics: A Review of the Flexure Test. **Journal of the American Ceramic Society**, 74(9), 2037–2066. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1991.tb08259.x>
- [127] TINSCHERT, J. et al. Structural reliability of alumina-, feldspar-, leucite-, mica- and zirconia-based ceramics. **J. Dent.**, Guildford, v. 28, n. 7, p. 529-535, Sept. 2000.
- [128] Spintzyk S, Geis-Gerstorfer J, Bourauel C, Keilig L, Lohbauer U, Brune A, et al. Biaxial flexural strength of zirconia: A round robin test with 12 laboratories. **Dent Mater** 2021;37:284-95.
- [129] DIN EN ISO 6872:2019. In: Dentistry—ceramic materials. Geneva, Switzerland: International Organization for Standardization; 2019.
- [130] Danzer, R. (2014). On the relationship between ceramic strength and the requirements for mechanical design. *Journal of the European Ceramic Society*, 34(15), 3435–3460. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2014.04.026>
- [131] WEIBULL, W. (1951) A Statistical Distribution Function of Wide Applicability. **Journal of Applied Mechanics**, 18, 293-297
- [132] ASTM C 1239 - Standard Practice for Reporting Uniaxial Strength Data and Estimating Weibull Distribution Parameters for Advanced Ceramics
- [133] EN 843-5 Advanced technical ceramics. Mechanical properties of monolithic ceramics at room temperature. Statistical analysis
- [134] ISO 20501. Fine ceramics (advanced ceramics, advanced technical ceramics) – Weibull statistics for strength data
- [135] Triola, M. F. (2008) **Introdução à Estatística**. 10ª Ed, Rio de Janeiro: Editora LTC
- Rietveld, H.M., 1969. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **J. Appl.Cryst.** (2), 65–71, 1969.
- [136] KOLMOGOROV, A.N. Sulla determinazione empirica di una legge di distribuzione. *Giornale dell'Istituto degli Attuari*, [S.l.], v. 4, p. 83-91, 1933.
- [137] CAMPOS, H. **Estatística experimental não paramétrica**. Piracicaba: ESALQ, 1983. 349 p.

- [138] ASTM C 1361 - Standard Practice for Constant-Amplitude, Axial, Tension-Tension Cyclic Fatigue of Advanced Ceramics at Ambient Temperatures.
- [139] ASTM E739-91, "Standard Practice for Statistical Analysis of Linear or Linearized Stress-Life (S-N) and Strain-Life (E-N) Fatigue Data", pp. 1-7, 2004.
- [140] ASTM E468-11, Standard Practice for Presentation of Constant Amplitude Fatigue Test Results for Metallic Materials, ASTM B. Stand. (2011) 1–6. <https://doi.org/10.1520/E0468-11.2>.
- [141] OLYMPUS. LEXT OLS 4100 3D Measuring Laser Microscope. Disponível em: <https://www.olympus-global.com/en/news/2013a/nr130529olse.html>. Acesso em: 10 fev. 2023.
- [142] AGARWAL, Bhagwan D., BROUTMAN, Lawrence J., **Analysis and Performance of Fiber Composites**. John Wiley & Sons, Inc., Second Edition, 1990.
- [143] DANIEL, Isaac M., Ishai, Ori, **Engineering Mechanics of Composite Materials**. Oxford University Press. (1994).
- [144] SCHULLER, D., Bianchi, E. C., & Aguiar, P. R. (2008). Influência de defeitos e diferentes processos de fabricação nas propriedades mecânicas finais de cerâmicas. **Cerâmica**, 54(332), 435–442. <https://doi.org/10.1590/s0366-69132008000400008>
- [145] ASTM C 1322 - Standard Practice for Fractography and Characterization of Fracture Origins in Advanced Ceramics.
- [146] EVANS, A.G. (1982): Structural Reliability: A Processing-dependent Phenomenon, **J.Am Ceram. Soc.** 65:127-137.
- [147] RODRIGUES Pais Alves, M. F., Figueira Vaz Fernandes, M. H., Macário Barboza Daguano, J. K., Dorió Rodas, A. C., Vasconcelos Amarante, J. E., & Santos, C. dos. (2022). Effect of the surface finish on the mechanical properties and cellular adhesion in (Ce,Y)-TZP/Al₂O₃ ceramic composites for denture implants. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, 134(May). <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2022.105363>
- [148] MORRELL, R., Handbook of Properties of Technical & Engineering Ceramics, Part 1, An Introduction for the Engineer, and Designer. HMSO, London, UK, 1985.
- [149] W. H. Tuan, R.Z. Chen, T.C. Wang, C.H. Cheng, and P.S. Kuo, "Mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ composites," **J. Eur. Ceram. Soc.**, 22 [16] 2827–2833 (2002)
- [150] CATALANO GALL, Camila. **Efeito da adição de Y₂O₃ nas propriedades do compósito Ce-TZP/Al₂O₃** /Camila Catalano Gall. Rio de Janeiro, 2021.121 f.
- [151] BASU, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 239–256, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1179/174328005x41113>
- [152] W.-H. Tuan and R.-Z. Chen: **J. Mater. Res.**, 2002, 17

[153] N. Claussen and G. Petzow: in ‘Tailoring of multiphase and composite ceramics’, vol. 20, (ed. R. E. Tressler, G. L. Messing, C. G. Pantano and R. E. Newnham); 1986, New York, Plenum

[154] J.B. Quinn, G.D. Quinn, “A practical and systematic review of Weibull statistics for reporting strengths of dental materials”, **Dent. Mater.**, 26 (2010) 135–147.

[155] R. H. Dauskardt, D. B. Marshall, and R. O. Ritchie, "Cyclic Fatigue-Crack Propagation in Magnesia-Partially-Stabilized Zirconia Ceramics," **J. Am. Ceram. Soc.**, 73 [4] 893-903 (1990).

[156] CHEVALIER, J. et al. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 92, n. 9, p.1901-1920, 2009.

[157] RITCHIE, R. O. Mechanisms of fatigue-crack propagation in ductile and brittle solids. **International Journal of Fracture**, v.100, p.55-83, 1999

[158] WONGKAMHAENG, K., Dawson, D.V., Holloway, J.A., Denry, I., 2019. Effect of surface modification on in-depth transformations and flexural strength of zirconia ceramics. **J. Prosthodont**. 28 (1), e364–e375. <https://doi.org/10.1111/jopr.12908>.

[159] Ritchie, R. O. (1988). Mechanisms of fatigue crack propagation in metals, ceramics and composites: Role of crack tip shielding. **Materials Science and Engineering**, 103(1), 15–28. [https://doi.org/10.1016/0025-5416\(88\)90547-2](https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90547-2)

[160] GAILLARD, Y., JIMÉNEZ-PIQUÉ, E., SOLDERA, F., MÜCKLICH, F., & ANGLADA, M. (2008). Quantification of hydrothermal degradation in zirconia by nanoindentation. **Acta Materialia**, 56(16), 4206–4216. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2008.04.050>

[161] CHEVALIER, J., Gremillard, L., & Deville, S. (2007). Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. **Annual Review of Materials Research**, 37, 1–32. <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250>