

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE CERÂMICAS À
BASE DE ZrO_2 (3% Y_2O_3) NANO E
MICROPARTICULADAS

CRISTIANO PEREIRA DA SILVA

ORIENTADOR: COSME ROBERTO MOREIRA DA SILVA
DISSERTAÇÃO DE MESTRADO EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

PUBLICAÇÃO: ENM.DM - 142A/2009

BRASÍLIA/DF: OUTUBRO/2009

UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA
FACULDADE DE TECNOLOGIA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA MECÂNICA

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE CERÂMICAS À BASE DE
ZrO₂ (3%Y₂O₃) NANO E MICROPARTICULADAS

CRISTIANO PEREIRA DA SILVA

DISSERTAÇÃO SUBMETIDA AO DEPARTAMENTO DE
ENGENHARIA MECÂNICA DA FACULDADE DE TECNOLOGIA
DA UNIVERSIDADE DE BRASÍLIA COMO PARTE DOS
REQUISITOS NECESSÁRIOS PARA A OBTENÇÃO DO GRAU DE
MESTRE EM CIÊNCIAS MECÂNICAS.

APROVADA POR:

Prof^a Cosme Roberto Moreira da Silva, PhD (ENM-UnB)
(Orientador)

Prof. Edson Paulo da Silva, Dr. Ing (ENM-UnB)
(Examinador Interno)

Prof. Claudinei dos Santos, PhD (USP)
(Examinador Externo)

BRASÍLIA/DF, 08 DE OUTUBRO DE 2009

FICHA CATALOGRÁFICA

SILVA, CRISTIANO PEREIRA DA

Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) Nano e Microparticuladas [Distrito Federal] 2009.

xvii, 115p., 210 x 297 mm (ENM/FT/UnB, Mestre, Ciências Mecânicas, 2009).

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

Departamento de Engenharia Mecânica.

1. Materiais Cerâmicos

2. Nanomateriais

3. Materiais Odontológicos

4. Zircônia

I. ENM/FT/UnB

II. Título (série)

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

SILVA, C. P. (2009). Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) Nano e Microparticuladas. Dissertação de Mestrado em Ciências Mecânicas, Publicação ENM.DM-142A/2009, Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade de Brasília, Brasília, DF, 115p.

CESSÃO DE DIREITOS

AUTOR: Cristiano Pereira da Silva.

TÍTULO: Caracterização Mecânica de Cerâmicas à Base de ZrO_2 (3% Y_2O_3) Nano e Microparticuladas.

GRAU: Mestre

ANO: 2009

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 dessa dissertação de mestrado pode ser reproduzida sem autorização por escrito do autor.

Cristiano Pereira da Silva

Quadra 407 – Bloco A – Apto. 305 – Cruzeiro Novo.

70.650-471 Brasília – DF – Brasil.

AGRADECIMENTOS

Ao Prof. Dr. Cosme Roberto Moreira da Silva pela orientação deste trabalho e pelo grande apoio e confiança a mim dedicados desde o início da minha jornada de pós-graduando. Uma pessoa a quem tenho grande admiração e respeito.

Ao Prof. Dr. Claudinei dos Santos pela amizade, pelas sugestões e ajuda no processamento, preparo e avaliação dos corpos cerâmicos.

A todos da Escola de Engenharia Química de Lorena (USP/EEL) por terem disponibilizado a infra-estrutura necessária para o desenvolvimento deste trabalho.

SUMÁRIO

RESUMO.....	VII
ABSTRACT.....	VIII
LISTA DE FIGURAS	IX
LISTA DE TABELAS.....	XIII
LISTA DE SÍMBOLOS	XV
1 - INTRODUÇÃO.....	1
1.1 - CONTEXTO E MOTIVAÇÃO.....	1
1.2 - OBJETIVOS E METODOLOGIA	3
1.3 - ESTRUTURA DO TRABALHO.....	3
2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	4
2.1 - A ZIRCÔNIA.....	4
2.2 - A ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA	5
2.3 - ZIRCÔNIA DOPADA PARA A ESTABILIZAÇÃO DE FASES CRISTALINAS.....	10
2.4 - FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA TETRAGONAL PARA A MONOCLÍNICA	12
2.5 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS .	14
2.6 - MECANISMOS DE AUMENTO DA TENACIDADE DA ZIRCÔNIA ...	17
2.7 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA MICROESTRUTURADAS	20
2.7.1 - Obtenção dos pós de zircônia estabilizados	20
2.7.2 - Processamento cerâmico de pós de zircônia	23
2.7.2.1 - Compactação	23
2.7.2.2 - Curva de compactação	24
2.7.2.3 - Sinterização	26
2.8 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA NANOESTRUTURADAS.....	28
2.8.1 - Síntese dos pós nanoparticulados.....	29
2.8.2 - Processamento cerâmico de pós de zircônia nanométrica.....	31
2.8.2.1 - Compactação	31
2.8.2.2 - Sinterização	33
3 - MATERIAIS E MÉTODOS	37
3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS.....	38
3.2 - PROCESSAMENTO DAS CERÂMICAS.....	39

3.2.1 – Análise preliminar de dilatação durante a sinterização	39
3.2.2 – Sinterização em forno convencional.....	40
3.2.3 – Preparação dos corpos de prova para ensaios de flexão.....	43
3.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....	45
3.3.1 – Massa específica	45
3.3.2 – Análise das fases cristalinas	47
3.3.3 – Análise microestrutural das cerâmicas sinterizadas.....	48
3.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS.....	50
3.4.1 – Resistência à flexão	50
3.4.2 – Distribuição de weibull	53
3.4.3 - Dureza	56
3.4.4 – Tenacidade à fratura.....	59
3.4.5 – Tratamento estatístico dos dados	61
4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES	64
4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS BLOCOS PRÉ-SINTERIZADOS	64
4.1.1 – Massa específica teórica e a “verde” do bloco pré-sinterizado.....	64
4.1.2 – Retração linear dos blocos de ZrO_2 nanoparticulados	66
4.1.3 – Difração de raios x	68
4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS BLOCOS SINTERIZADOS	70
4.2.1 – Densidade	70
4.2.2 – Resistência a fratura por flexão.....	74
4.2.3 – Módulo de weibull.....	77
4.2.4 – Microestrutura	81
4.2.5 – Dureza vickers.....	86
4.2.6 – Tenacidade à fratura.....	89
4.3 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS.....	92
5 – CONCLUSÕES	93
5.1 – CONCLUSÕES GERAIS	93
5.2 – CONCLUSÃO FINAL E RECOMENDAÇÕES	94
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	95

RESUMO

CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE CERÂMICAS À BASE DE ZrO_2 (3% Y_2O_3) NANO E MICROPARTICULADAS

Neste trabalho, cerâmicas comerciais dentárias à base de ZrO_2 estabilizado com ítria foram sinterizadas e caracterizadas quanto às suas propriedades físicas e mecânicas. Os blocos comerciais nanoestruturados (ProtMat[®]) foram sinterizados em diferentes temperaturas, 1300°C e 1400°C, e os microestruturados (IVOCLAR, ZIRCONZHAN e ProtMat[®]) foram sinterizados nas temperaturas indicadas pelos fabricantes, 1500°C, 1530°C e 1600°C, respectivamente. Tanto os blocos nanoestruturados quanto os microestruturados foram caracterizados em respeito à densificação, fases cristalinas e microestrutura. As propriedades mecânicas de dureza, tenacidade à fratura e resistência à flexão em 4 pontos foram determinadas e os resultados comparados. As amostras nanoestruturadas sinterizadas a 1400°C apresentaram melhores resultados, com densidade relativa em torno de 99.6% da densidade teórica, com fase tetragonal majoritária, dureza em torno de 1315HV, tenacidade a fratura de 11MPa.m^{1/2}, resistência a fratura de 1,0GPa e módulo de Weibull em torno de 13. As amostras nanoestruturadas sinterizadas a 1300°C apresentaram dureza de 1230HV, tenacidade a fratura de 8,2MPam^{1/2} e resistência a fratura média de 814MPa e módulo de Weibull em torno de 8, resultados estes próximos aos obtidos para as amostras microestruturadas sinterizadas a temperaturas superiores. As amostras comerciais microestruturadas da IVOCLAR apresentaram dureza de 1325HV, tenacidade a fratura de 9,1MPa.m^{1/2} e resistência a fratura média de 870MPa e módulo de Weibull em torno de 10. As amostras microestruturadas ZIRCONZHAN apresentaram dureza de 1310HV, tenacidade a fratura de 9,0MPam^{1/2} e resistência a fratura média de 845MPa e módulo de Weibull em torno de 10 e as amostras microestruturadas da ProtMat apresentaram dureza de 1300HV, tenacidade a fratura de 8,9MPam^{1/2} e resistência a fratura média de 855MPa e módulo de Weibull em torno de 10. Foi realizado um tratamento estatístico dos dados para que pudessem ser.

Palavras-chave: materiais dentários, cerâmicas, nanomateriais, $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$.

ABSTRACT

CHARACTERIZATION MECHANICAL OF ZrO_2 (3% Y_2O_3) CERAMICS NANOSTRUCTURED AND MICROSTRUCTURED

In this work, dental commercial ceramics the base of ZrO_2 stabilized with yttrium had been sintering and characterized how much to its physical and mechanical properties. The nanostructuralized commercial blocks (ProtMat®) had been sintering in different temperatures, 1300⁰C and 1400⁰C, and the microstructuralized ones (IVOCLAR and ZIRCONZHAN and ProtMat®) had been sintering in the temperatures indicated for the manufacturers, 1500⁰C, 1530⁰C and 1600⁰C, respectively. As much the nanostructuralized and microstructuralized blocks had been characterized in respect the crystalline densificação, phases and microstructure. The mechanical properties of hardness, tenacity to the breaking and resistance the flexão in 4 points had been determined and the comparative results. The nanostructuralized samples sintering 1400⁰C had presented better resulted, with relative density around 99.6% of the theoretical density, with majoritária tetragonal phase, hardness around 1315HV, tenacity the breaking of 11MPa.m^{1/2}, resistance the breaking of 1,0GPa and module of Weibull around 13. The nanostructuralized samples sintering 1300⁰C had presented hardness of 1230HV, tenacity the breaking of 8,2MPa.m^{1/2} and resistance the average breaking of 814MPa and module of Weibull around 8, results these next ones to the gotten ones for the microstructuralized samples sintering the superior temperatures. The microstructuralized commercial samples of the IVOCLAR had presented hardness of 1325HV, tenacity the breaking of 9,1MPa.m^{1/2} and resistance the average breaking of 870MPa and module of Weibull around 10. Microstructuralized samples ZIRCONZHAN had presented hardness of 1310HV, tenacity the breaking of 9,0MPa.m^{1/2} and resistance the average breaking of 845MPa and module of Weibull around the 10 and microstructuralized samples of the ProtMat had presented hardness of 1300HV, tenacity the breaking of 8,9MPa.m^{1/2} and resistance the average breaking of 855MPa and module of Weibull around 10. A statistical treatment of the data was carried through so that they could be compared.

Word-key: dental materials, ceramics, nanomaterials, ZrO_2 (3% Y_2O_3).

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 -	Estrutura cristalina da zircônia monoclínica. Fonte:[08].....	6
Figura 2.2 -	Estrutura cristalina da zircônia tetragonal. Fonte:[08].....	7
Figura 2.3 -	Estrutura cristalina da zircônia cúbica. Fonte:[08].....	8
Figura 2.4 -	Diferentes estruturas cristalinas da ZrO_2 , fases cúbica, tetragonal e monoclínica, respectivamente. Fonte:[08].....	8
Figura 2.5 -	Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclínica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura. Fonte: [08].....	9
Figura 2.6 -	Diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . Fonte:[08].....	11
Figura 2.7 -	Tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizadas com vários tipos de óxidos metálicos. Fonte: [16].....	16
Figura 2.8 -	Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclínica. Fonte: [09].....	18
Figura 2.9 -	Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a consequente transformação para a fase monoclínica. Fonte: [09].....	19
Figura 2.10 -	Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclínicas na cerâmica de zircônia. Fonte:[18].....	20
Figura 2.11 -	Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis. Fonte: [06]	26
Figura 2.12 -	Tipos de poros formados em pós nanométricos. Fonte: [33].....	32
Figura 2.13	Gráfico de um pó de zircônia nanoparticulado mostrando o volume de poros em função da pressão de compactação aplicada. Fonte:[33].....	32
Figura 2.14 -	Curvas de expansão volumétrica em função da temperatura de cerâmicas de zircônia com diferentes tamanhos de partículas nanométricas. Fonte:[30].....	34
Figura 3.1 -	Fluxograma de atividades.....	37
Figura 3.2 -	Dilatômetro NETZSCH DIL 402PC utilizado nesse estudo.....	39

Figura 3.3 -	Procedimento de sinterização para os corpos de prova nanométricos da ProtMat - $T_{Sint} = 1300^{\circ}C$	40
Figura 3.4 -	Procedimento de sinterização para os corpos de prova nanométricos da ProtMat - $T_{Sint} = 1400^{\circ}C$	41
Figura 3.5 -	Procedimento de sinterização para os corpos de prova micrométricos da ProtMat - $T_{Sint} = 1600^{\circ}C$	42
Figura 3.6 -	Forno FE1600-INTI utilizado nesse estudo.....	43
Figura 3.7 -	Retífica automática utilizada para preparação superficial das amostras sinterizadas.....	44
Figura 3.8 -	Politriz automática WIRTZ-BÜLLER.....	45
Figura 3.9 -	Difratômetro de raios X – EEL/DEMAR.....	47
Figura 3.10 -	Microscópio eletrônico de varredura – DEMAR-EEL-USP.....	49
Figura 3.11 -	Representação esquemática do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos (face polida voltada para baixo). Fonte: [16].....	51
Figura 3.12 -	Máquina Universal de Ensaio com adaptador para Fadiga a Flexão – USP-EEL-Demar. À direita fotografia do Kit para ensaios de flexão/fadiga.....	52
Figura 3.13 -	Técnica de impressão Vickers para a medida de dureza na superfície de materiais.....	56
Figura 3.14 -	Microdurômetro Micromet 2004 – USP-EEL-Demar.....	58
Figura 3.15 -	Distância entre as indentações Vickers conforme norma ASTM C-1327-99.....	58
Figura 3.16 -	As indentações Vickers aceitáveis conforme a norma ASTM C-1327-99.....	59
Figura 3.17 -	As indentações Vickers não aceitáveis conforme a norma ASTM C-1327-99.....	59
Figura 3.18 -	Representação esquemática das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica devido à impressão Vickers.....	60
Figura 4.1 -	Retração térmica linear em função da temperatura para os compactados de zircônia nanoparticulada, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.....	66
Figura 4.2 -	Retração térmica linear em função da taxa de retração para os compactados de zircônia nanoparticulada, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.....	67

Figura 4.3 -	Difratograma de raios X da ZrO ₂ nanoparticulada: (M) Monoclínica e (T) Tetragonal.....	68
Figura 4.4 -	Difratograma de raios X da ZrO ₂ microparticulada: (M) Monoclínica e (T) Tetragonal.....	69
Figura 4.5 -	Densidades avaliadas para as diferentes cerâmicas analisadas.....	72
Figura 4.6 -	Densidades relativas avaliadas para as diferentes cerâmicas analisadas.....	72
Figura 4.7 -	Valores avaliados para a resistência à fratura das diferentes cerâmicas analisadas.....	75
Figura 4.8 -	Diagrama de Weibull para os corpos de prova da cerâmica nanométrica cedida pela ProtMat e sinterizada à 1300°C.....	78
Figura 4.9 -	Curva Tensão de Ruptura (MPa) X Probabilidade de Falha [%] para os corpos de prova da cerâmica nanométrica cedida pela ProtMat e sinterizada à 1300°C.....	79
Figura 4.10 -	Apresentação dos valores para o módulo de Weibull dos corpos de prova das cerâmicas avaliadas.....	80
Figura 4.11 -	Apresentação comparativa dos valores avaliados de Densidade Linear (grão/linha) para as amostras cerâmicas.....	81
Figura 4.12 -	Apresentação comparativa dos valores avaliados de Tamanho Médio de Grão (µm) para as amostras cerâmicas.....	82
Figura 4.13 -	Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica IVOCLAR, sinterizada à 1530°C.....	83
Figura 4.14 -	Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica ZIRCONZHAN, sinterizada à 1500°C.....	84
Figura 4.15 -	Microestrutura típica da amostra cerâmica nanométrica ProtMat, sinterizada à 1300°C.....	84
Figura 4.16 -	Microestrutura típica da amostra cerâmica nanométrica ProtMat, sinterizada à 1400°C.....	85
Figura 4.17 -	Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica ProtMat, sinterizada à 1600°C.....	85
Figura 4.18 -	Valores de dureza Vickers das cerâmicas sinterizadas	87
Figura 4.19 -	Indentações Vickers realizadas na superfície das amostras após sinterização: a) amostra nanoparticulada sinterizada à 1400°C; b) amostra microparticulada sinterizada à 1600°C; c) Detalhes do caminho percorridos pela trinca após o ensaio Vickers	87

Figura 4.20 - Tenacidade à fratura.....	89
Figura 4.21 - Diagrama comparativo dos valores obtidos para o Tamanho Médio de Grão, densidade, Tenacidade e Weibull.....	92

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 -	Características dos polimorfos da zircônia.....	6
Tabela 2.2 -	Características ideais de um pó para a obtenção de cerâmicas densas nanocristalinas.....	36
Tabela 3.1 -	Dados característicos da $ZrO_2(Y_2O_3)$ utilizada na montagem dos blocos pré-sinterizados de zircônia.....	38
Tabela 3.2 -	Teor dos óxidos presentes na Zircônia da empresa ProtMat.....	38
Tabela 4.1 -	Densidades calculadas para cada corpo de prova nanoparticulado e microparticulado.....	65
Tabela 4.2 -	Densidade teórica da ZrO_2 ProtMat Materiais Avançados.....	65
Tabela 4.3 -	Percentuais de fase monoclínica verificados.....	69
Tabela 4.4 -	Densidade calculada para cada corpo de prova das cerâmicas nanométricas sinterizadas à 1300°C.....	70
Tabela 4.5 -	Valores obtidos para m seca, m úmida, m do fio e densidade da água à temperatura de 20°C.....	71
Tabela 4.6 -	Densidades calculadas via os métodos de Arquimedes e Geométrico.....	71
Tabela 4.7 -	Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as densidades médias das cerâmicas tomadas duas a duas.....	73
Tabela 4.8 -	Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.....	73
Tabela 4.9 -	Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as resistências médias das cerâmicas tomadas duas a duas.....	76
Tabela 4.10 -	Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.....	76
Tabela 4.11 -	Dados relativos à microestrutura das amostras avaliadas.....	81
Tabela 4.12 -	Teste de Tukey de comparação múltipla entre todos os tamanhos médios de grão das cerâmicas tomadas duas a duas.....	85
Tabela 4.13 -	Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.....	86

Tabela 4.14 -	Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as durezas médias das cerâmicas tomadas duas a duas.....	88
Tabela 4.15 -	Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.....	88
Tabela 4.16 -	Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as tenacidades médias das cerâmicas tomadas duas a duas.....	90
Tabela 4.17 -	Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.....	90
Tabela 4.18 -	Listagem dos valores obtidos neste trabalho.....	92

LISTA DE SÍMBOLOS

a	Comprimento médio da diagonal da impressão
Al_2O_3	Óxido de alumínio ou alumina
c	Comprimento médio da trinca
d	Diâmetro
E	Módulo de elasticidade
GPa	Giga Pascal
HfO_2	Dióxido de háfnio
H_V	Dureza Vickers
K	Potássio
K_{IC}	Tenacidade à fratura
" m "	Monoclínica
MPa	Mega Pascal
P	Pressão ou carga aplicada
" t "	Tetragonal
Y_2O_3	Óxido de ítrio ou ítria
2θ	Ângulo de difração de raios X
μm	Micrometro
Å	Angstrom
$^{\circ}C$	Graus Celsius

1 - INTRODUÇÃO

Este capítulo destina-se a apresentar a contextualização deste trabalho, as motivações para o seu desenvolvimento, os objetivos e a metodologia utilizada.

1.1 - CONTEXTO E MOTIVAÇÃO

A busca de novos materiais tem proporcionado o encontro de diferentes soluções para se resolver problemas de escassez de matérias-primas tradicionais, bem como problemas relativos ao desempenho necessário às aplicações nos campos da alta tecnologia.

Dentre estes novos materiais, os cerâmicos especiais são potencialmente atrativos por serem constituídos de elementos abundantes na crosta terrestre^[01]. Propriedades como alta relação resistência mecânica/peso, alto módulo de elasticidade (rigidez), alta resistência à abrasão e a lixiviação, além de excelentes propriedades em altas temperaturas fazem dos cerâmicos materiais extremamente promissores para aplicações que exijam alto desempenho em condições adversas e, portanto, em aplicações estruturais^[01, 02].

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam ótimas vantagens, principalmente relacionadas à estética, biocompatibilidade e resistência química^[03, 04]. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, para a obtenção de uma melhor estética e, utilizando para isso, cerâmicos com maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade^[04].

A utilização de cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) de alta densidade relativa vem sendo proposta, em função desses materiais apresentarem biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão e alta tenacidade à fratura^[05]. A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) tornou-se uma alternativa popular à alumina como cerâmica estrutural, sendo também inerte em meio fisiológico, com maior resistência à flexão, tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade^[06]. A elevada tenacidade à fratura desse material é possível, pois ele possui transformação

de fase induzida por tensão acompanhada de uma expansão volumétrica (3% a 6%). A expansão volumétrica gerada pela transformação de fase promove o aparecimento de campos de tensão compressiva que poderão absorver parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura^[07].

Três aspectos básicos impulsionam os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento com os materiais cerâmicos:

- 1) O desenvolvimento de novas tecnologias inacessíveis com materiais convencionais;
- 2) Grande perspectiva de substituição para materiais escassos e/ou estratégicos;
- 3) A expectativa de uma dupla economia, pela redução dos custos de extração e produção e pela excepcional relação custo/desempenho.

Contudo, algumas características tornam-se obstáculos à pronta utilização destes materiais. A sua inerente fragilidade, o grande espalhamento dos valores de resistência mecânica e o fenômeno da fadiga estática fazem com que estes materiais não possuam ainda características fundamentais às aplicações estruturais. Os esforços científicos concentram-se no desenvolvimento de novos materiais e otimização dos processos de produção.

Os conceitos de confiabilidade aplicáveis a todos os campos de projetos de engenharia tem sido usados largamente em componentes eletrônicos e estruturais. Para materiais estruturais, confiabilidade é um termo relacionado ao desempenho aceitável de um componente por um período de tempo, estando porém, diretamente relacionada com a confiabilidade e precisão com que foram medidos os valores utilizados como parâmetros de projeto do componente em questão^[06].

A obtenção de parâmetros (propriedades) aplicáveis a projetos, como a tensão de ruptura de um material, torna-se crítica principalmente para um material, cujo espalhamento dos valores de resistência mecânica é uma propriedade intrínseca, como ocorre com os cerâmicos. Erros experimentais de um ensaio em adição e sobrepostos à este espalhamento gerarão dados não confiáveis. Portanto, muito cuidado se deve ter para detectar e minimizar os erros nos testes de caracterização destes materiais. A baixa

confiabilidade deve-se também à ausência de normalização da maioria dos métodos de ensaio^[06].

Apesar do uso de vários tipos de testes para medidas da resistência mecânica, o ensaio de flexão parece ser o mais promissor para a avaliação da resistência à fratura dos materiais cerâmicos de alto desempenho^[06].

Por ser mais rápido, simples e de menor custo para ser executado, o ensaio de flexão é preferencialmente utilizado na geração dos dados necessários aos trabalhos desenvolvidos nos laboratórios, centros de pesquisas, universidades, nos projetos e nas indústrias^[06].

1.2 - OBJETIVOS E METODOLOGIA

O propósito básico deste trabalho é a caracterização das propriedades mecânicas de cerâmicas microestruturadas e nanoestruturadas e posterior comparação destas. Para obtenção dos dados foram realizados testes laboratoriais como tensão de ruptura por flexão pelo método de 4 pontos, dureza superficial Vickers e tenacidade à fratura por penetração Vickers.

1.3 - ESTRUTURA DO TRABALHO

O presente trabalho foi dividido em cinco capítulos. O capítulo 1 apresenta a revisão contextualização do problema, as motivações para o desenvolvimento do trabalho, os objetivos e a metodologia aplicada. O capítulo 2 apresenta a revisão bibliográfica sobre a zircônia, suas características, seu comportamento mecânico e suas aplicações. Os materiais e métodos são apresentados no capítulo 3. O capítulo 4 destina-se à apresentação dos resultados obtidos e conclusões sobre os mesmos. No capítulo 5 são apresentadas as conclusões finais sobre o trabalho.

2 – REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Este capítulo apresenta uma breve descrição da zircônia, incluindo suas principais características, alguns dos métodos mais utilizados para a obtenção de seus pós e as principais etapas de processamento cerâmico deste tipo de pó, além do comportamento mecânico das cerâmicas de zircônia enfatizando a transformação da fase tetragonal para a monoclinica, característica especial que torna essa cerâmica tão atrativa para aplicações estruturais.

2.1 - A ZIRCÔNIA

A zircônia, ou óxido de zircônio, é um material cerâmico excepcional. Com um grande número de possíveis aplicações, que vão desde ferramentas de corte até sensores de oxigênio, os estudos sobre este material é de substancial importância, assim como o de suas aplicações.

O zircônio (Zr) é um elemento químico abundante na crosta terrestre e supera em quantidade outros elementos como o níquel, o chumbo e o zinco, por exemplo. Descoberto em 1789 pelo químico alemão Martin Klaproth, é um metal de número atômico 40, com uma densidade relativa de $6,49 \text{ g/cm}^3$, e pontos de fusão em 1852°C e de ebulição a 3580°C . Apresenta estrutura cristalina hexagonal, não ocorre na forma nativa e tem cor acinzentada^[05].

O zircônio é extraído comercialmente da zirconita, onde é encontrado na forma de óxido associado a silicatos, e da badeleíta, onde é encontrado na forma de óxido. A zirconita (ZrSiO_4) é o minério de zircônio mais abundante na crosta terrestre e contém cerca de 67,2% de ZrO_2 e 32,8% SiO_2 . Suas maiores reservas e conseqüente produção estão na Austrália, Ucrânia, África do Sul e Estados Unidos da América. A badeleíta, descoberta no Brasil por Hussak em 1892, é um minério quase puro de ZrO_2 , apresentando aproximadamente 2% de HfO_2 , o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito. A sua ocorrência é bem menor do que a zirconita^[07].

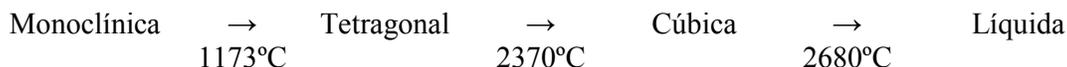
A zirconita é encontrada em quase todos os tipos de rochas plutônicas e vulcânicas e está freqüentemente associada às camadas de areia e de cascalho

decorrente da erosão da rocha. Devido ao valor de massa específica ($4,6 \text{ g/cm}^3$) elevado, a zirconita ocorre na forma concentrada naturalmente na areia e no cascalho de rios e de mares^[07].

Após o processamento adequado, o minério zirconita dá origem à zircônia. Esse mineral é comercialmente processado por método químico, através de fusão alcalina ou de cloração. Os graus de pureza química variam de 95% a 99,6% na fusão alcalina e de 98,5% a 99,9% na cloração. A decomposição química por cloração é mais interessante, pois o grau de pureza química da zircônia resultante é alto e seu custo é menor. Porém o uso desta forma de processamento atualmente é pouco utilizado, pois polui o meio ambiente e o processo é corrosivo. A obtenção do pó de zircônia também pode ser feita pelo processamento por plasmas, onde um controle adequado dos parâmetros do processo durante as várias etapas de processamento pode resultar em um pó com partículas muito pequenas e com tamanho e forma regulares^[06].

2.2 - A ESTRUTURA CRISTALINA DA ZIRCÔNIA

A zircônia pura é polimórfica na pressão atmosférica, passando por transformações de fase até seu ponto de fusão, apresentando-se em três fases cristalinas:



A fase monoclinica é estável até 1173°C , a tetragonal até 2370°C e a cúbica tem sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C ^[08].

Alguns autores exploram outras temperaturas limites e afirmam que as fases na pressão atmosférica são a monoclinica estável até 1205°C , a tetragonal estável na faixa de 1205°C à 2377°C , e a cúbica estável de 2377°C até o ponto de fusão 2710°C . Observa-se que há um pequeno desacordo de valores de temperaturas (diferenças na ordem de 0,3%). Tais diferenças podem ser atribuídas a fatores diversos, como contaminação de material, condições de equipamentos, etc^[08].

A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição na rede cúbica de face centrada (CFC) (0,0,0) e o oxigênio a posição ($1/4, 1/4, 1/4$). As fases monoclinica (m) e tetragonal (t) são consideradas distorções da fase cúbica^[08].

Tabela 2.1 Características dos polimorfos da zircônia. FONTE: [08]

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

A forma natural da zircônia, a badeleita (baddeleyite), apresentada na Figura 2.1 contém aproximadamente 2% de óxido de háfnio (HfO_2), o qual é tão similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas, que tem pequeno efeito [08].

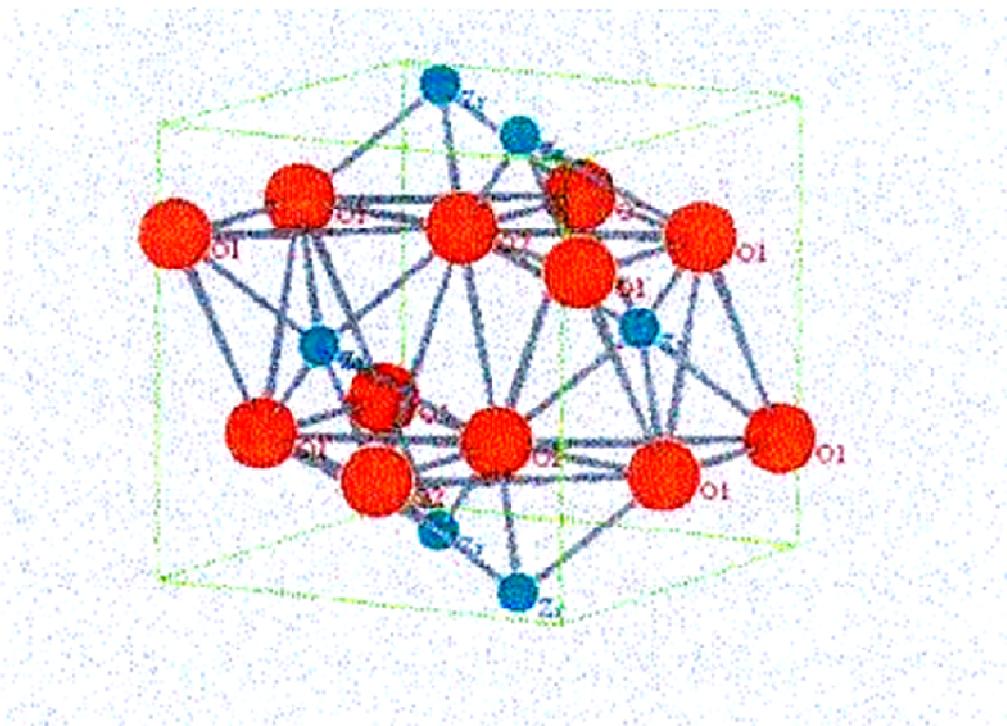


Figura 2.1 Estrutura cristalina da zircônia monoclinica.
Fonte:[08]

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

a estrutura dos íons oxigênio não é planar e uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é completamente irregular ^[08].

Este fato pode ser útil na explicação do comportamento de maclagem da badeleita, onde é pouco comum cristais não maclados. O plano de maclação é composto de íons oxigênio os quais se movem de sua posição de equilíbrio resultando em uma distorção mínima ^[08].

Na sua forma tetragonal (Figura 2.2) os íons Zr^{4+} apresentam número de coordenação oito onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distância de 2,065Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90° ^[08].

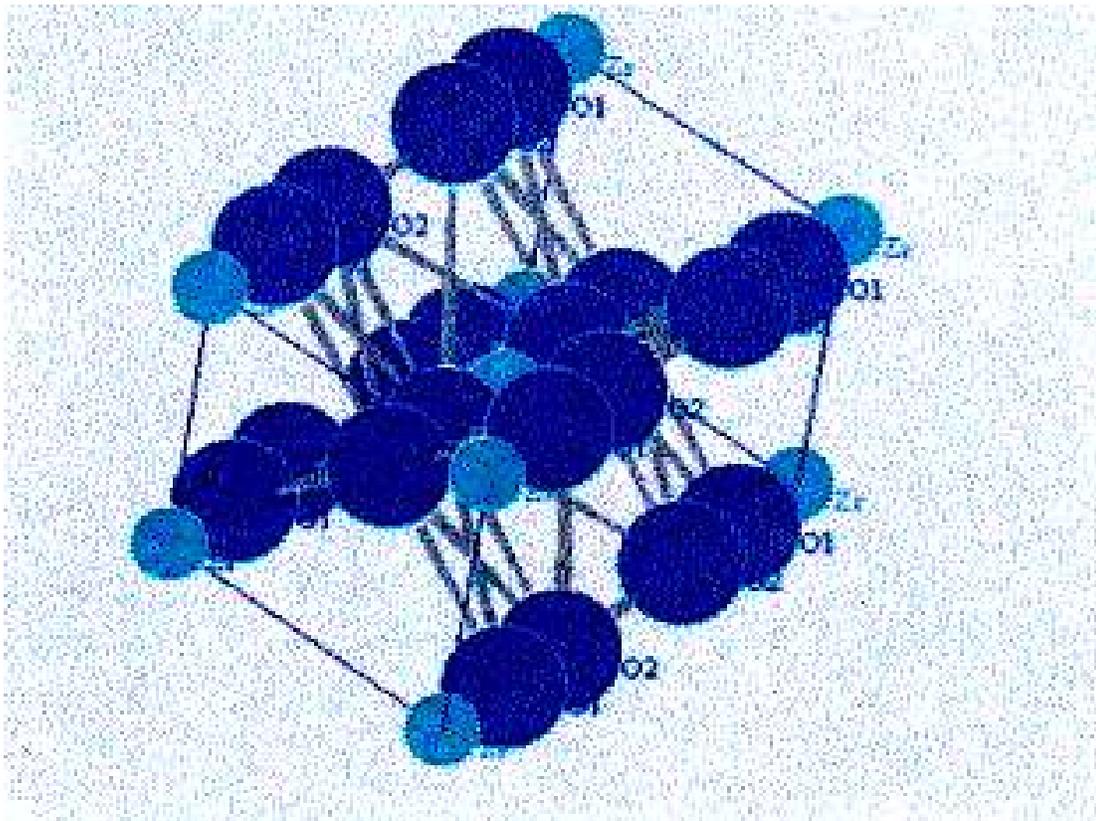


Figura 2.2 Estrutura cristalina da zircônia tetragonal.
Fonte:[08]

Por simplicidade, os parâmetros da rede tetragonal tem sido frequentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo

centrado, com o objetivo de relacionar com a estrutura de face centrada fluorita (CaF_2)^[08].

A estrutura cúbica da zircônia (fluorita) pode ser vista na Figura 2.3 como uma rede cúbica simples com oito íons de oxigênio, os quais são rodeados por um arranjo cúbico de cátions, isto é, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions.^[08]

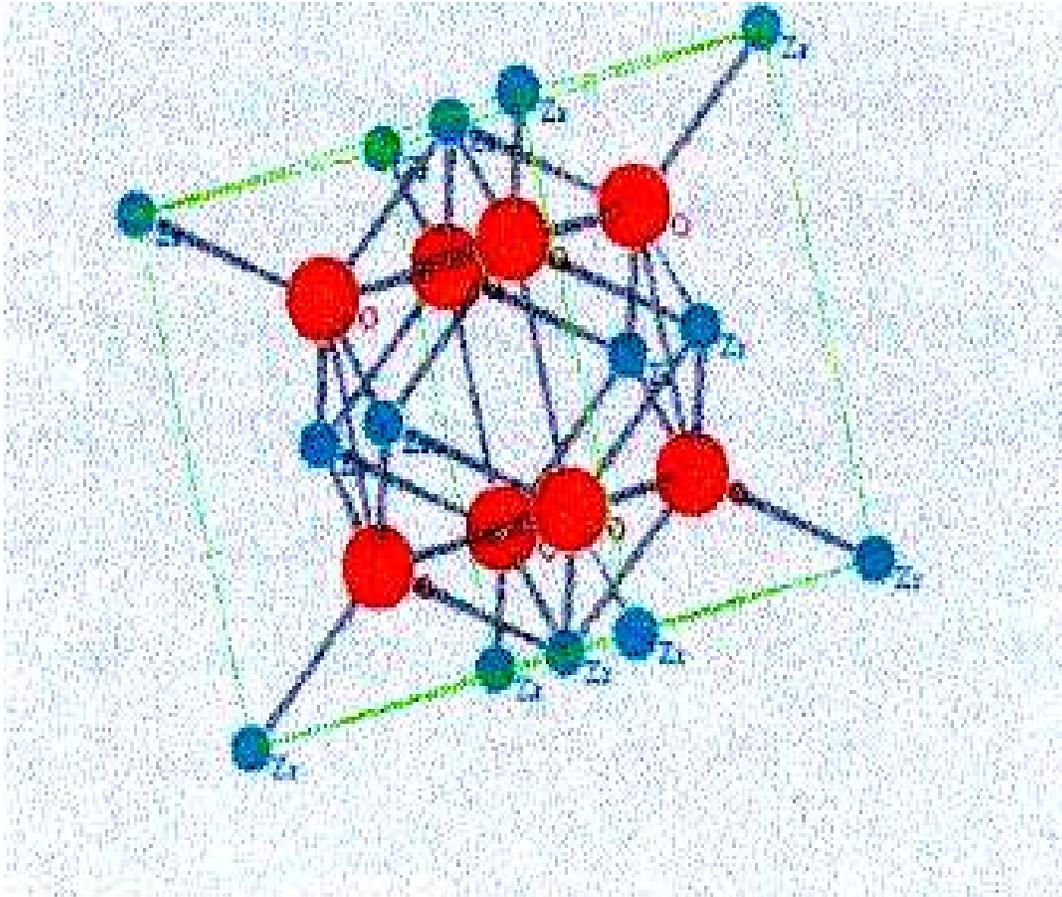


Figura 2.3 Estrutura cristalina da zircônia cúbica.
Fonte:[08]

A Figura 2.4 apresenta as três estruturas cristalinas da zircônia.

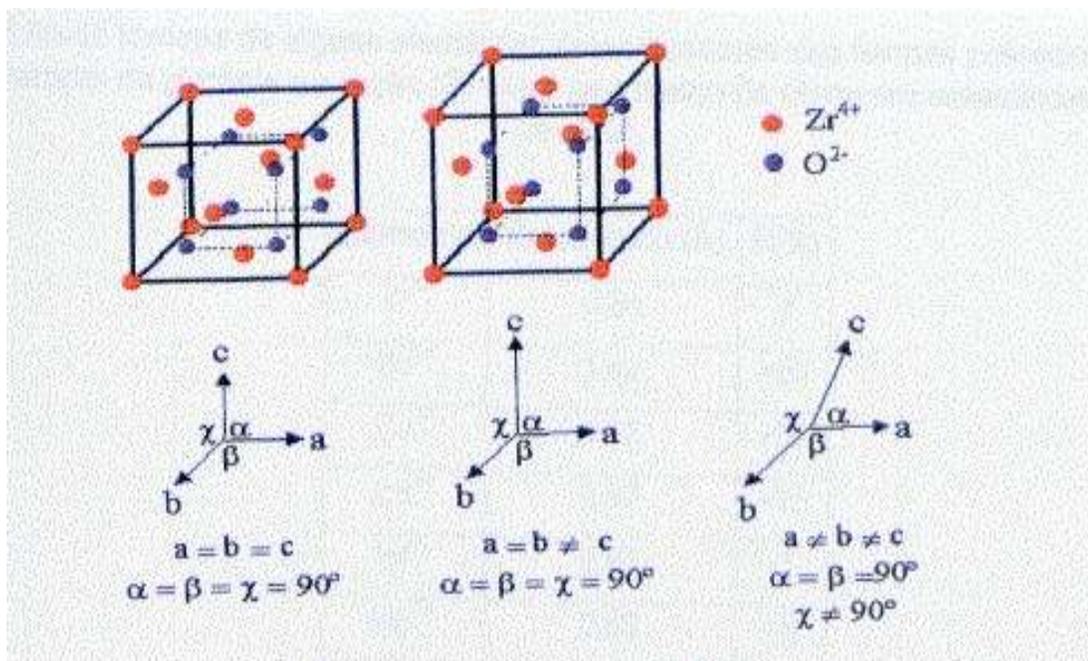


Figura 2.4 Diferentes estruturas cristalinas da ZrO₂, fases cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente.
Fonte:[08]

A transformação de fases, de monoclinica para tetragonal, usualmente representada por “m→t”, é acompanhada por uma redução no volume da célula unitária, melhor descrita na Figura 2.5, entre 3 e 3,5%. Na mudança de tetragonal para cúbica a variação de volume é inexistente ou desprezível^[08].

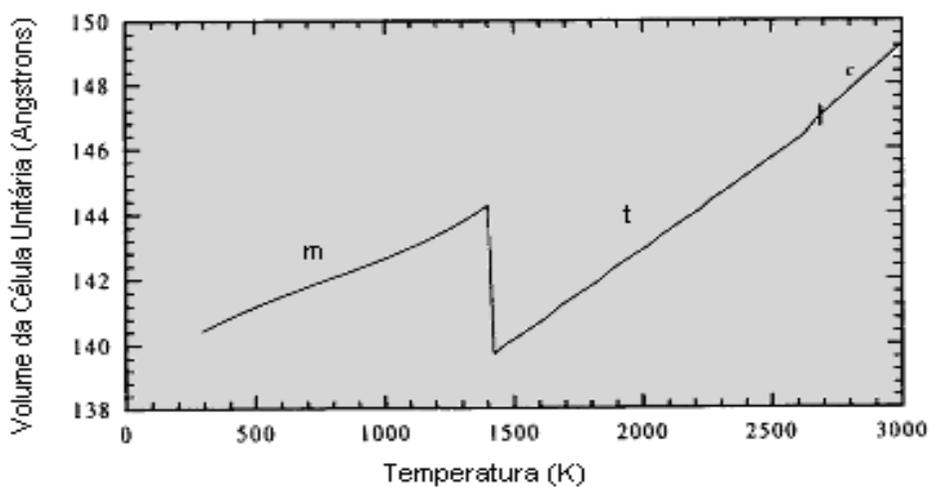


Figura 2.5 Variação volumétrica de uma célula unitária de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), com a temperatura.
Fonte: [08]

Durante o resfriamento da zircônia, a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada a temperatura ambiente através de abaixamento súbito de temperatura e, a transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas a 1170°C^[08].

Algumas pesquisas utilizando Espectroscopia Raman “in situ”^[05] e difração de raios-X indicam que a zircônia pura, a temperatura ambiente, sofre duas transformações de fases, quando submetida à pressão 3,5 GPa e a cerca de 15 GPa. Até 3,5 GPa a zircônia retém a forma monoclinica. A fase observada quando submetida à tensões na faixa de 3,5 e 15 GPa tem sido descrita por diferentes vezes como tetragonal ou centrossimétrica ortorrômbica, mas tudo leva a crer que é certamente a centrossimétrica ortorrômbica. Deve-se considerar que a cinética de transformação de fase induzida por pressão é, evidentemente, lenta a temperatura ambiente, e muitas vezes foram observadas misturas de fases oriundas de transformações incompletas^[05].

Estudos de diagramas de fases^[06], em pressão e temperatura elevadas, via Microscopia ótica de polarização “in situ” Block, por EDX em amostras pulverizadas ou em cristais simples e por difratograma de raios X, levaram ao registro de uma forma polimórfica, a qual é formada sob pressão de 20 GPa, acima de 1000°C. Por análise de difratograma de raios X em amostras resfriadas, mantendo a pressão, foi identificada como sendo célula unitária hexagonal^[06].

2.3 - ZIRCÔNIA DOPADA PARA A ESTABILIZAÇÃO DE FASES CRISTALINAS

As fases cristalinas tetragonal e cúbica são obtidas em temperaturas altas e podem ser estabilizadas em temperaturas baixas, quando a zircônia é dopada com cátions que possuem números de valência pequenos como, por exemplo, os cátions alcalinos terrosos Mg^{+2} , Ca^{2+} e os cátions com terras raras TR^{3+} e Y^{3+} , que se incorporam à estrutura cristalina da zircônia^[09].

O interesse científico e tecnológico em zircônias estabilizadas é grande devido, principalmente, ao seu comportamento mecânico. Pode-se fazer uso da transformação tetragonal-monoclinica para aumentar a resistência mecânica e a tenacidade à fratura dessa cerâmica. A estabilização da zircônia pode ser parcial ou total, sendo controlada através da quantidade de óxidos estabilizantes de fase que são adicionados à matriz de

zircônia^[09]. Na zircônia pura, na temperatura ambiente, há uma predominância da fase monoclinica, sendo que à medida que se adiciona óxido estabilizante é observado um aumento na quantidade de fase tetragonal presente^[09]. No diagrama de equilíbrio de fases do sistema zircônia-íttria, representado à Figura 2.6, é possível observar a região de estabilidade da solução sólida tetragonal, cuja temperatura mínima de formação desta fase cristalina é da ordem de 520°C. A região da fase tetragonal em solução sólida se estende até aproximadamente 5% em mol de ítria. Isto em conjunção com a temperatura baixa de transformação eutetóide da zircônia, que é em torno de 20°C, favorece a estabilização da fase tetragonal em temperaturas de sinterização entre 1400°C e 1600°C.

A fase cristalina tetragonal é metaestável e a partir de um aumento na concentração de dopantes a quantidade desta fase diminui e a estrutura da cerâmica de zircônia tende a se transformar na fase cúbica^[09].

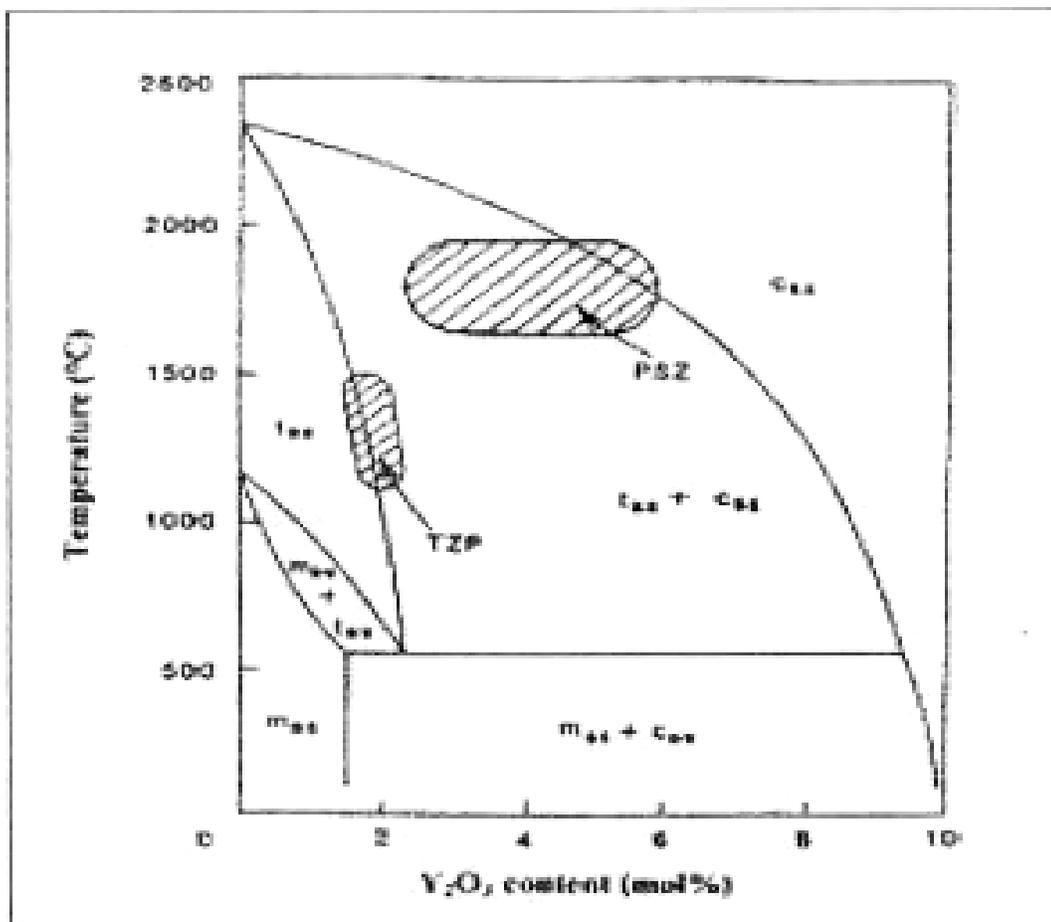


Figura 2.6 Diagrama de equilíbrio de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 .
 FONTE: [08]

A zircônia pode ser dividida em duas categorias ^[06, 09]:

- i) Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ – *Partially Stabilized Zirconia*), que contém aditivos estabilizantes suficientes para permitir a formação de precipitados de zircônia tetragonal em uma matriz cúbica, consistindo em quantidades maiores que 4% em mol de Y_2O_3 ; e
- ii) Zircônia tetragonal policristalina (TZP – *Tetragonal Zirconia Polycrystalline*), com quantidade próxima de 100% da fase cristalina tetragonal na temperatura ambiente, com teores de Y_2O_3 comumente estabelecido em 3% em mol.

2.4 - FATORES QUE INFLUENCIAM A FORMAÇÃO E A TRANSFORMAÇÃO DA FASE CRISTALINA TETRAGONAL PARA A MONOCLÍNICA

Nas cerâmicas de zircônia, a ocorrência da fase cristalina tetragonal de temperatura alta, como fase cristalina metaestável na temperatura ambiente, tem sido muito documentada entretanto a formação desta fase tetragonal e a sua estabilidade ou transformação para a fase monoclinica ainda não é completamente explicada ^[01]. A literatura relata que a fase tetragonal, cuja transformação para a fase monoclinica resulta no aumento da tenacidade à fratura das cerâmicas de zircônia, sofre a influência de vários fatores ^[09]. Embora não atuem de maneira isolada, cada fator influencia para que a transformação de fases cristalinas aconteça ou seja dificultado. Na literatura, no estudo desta transformação, estes fatores têm sido considerados de forma independentemente ^[06,09]. Dentre os fatores que influenciam a transformação “t→m” das cerâmicas de zircônia podem ser citados:

- a) Defeitos: a presença de defeitos e/ou vacâncias de oxigênio dificulta a transformação de fases cristalinas através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável, no caso a fase monoclinica ^[09];
- b) Partículas ou grãos: os grãos finos são mais propensos à transformação de fases cristalinas do que grãos grandes. Existe um tamanho de grão crítico, abaixo do qual não ocorre a transformação de fases (permanece tetragonal) e acima deste tamanho a transformação ocorre espontaneamente ^[10,11,12]. Este

tamanho crítico é dependente do tipo de matriz ($\text{Si}_3\text{N}_4 - \text{ZrO}_2$, Al_2O_3 , etc), em que está contida a zircônia.

- c) Tipo e quantidade do dopante/estabilizante: existe uma quantidade correta de cada espécie de estabilizante que deve ser adicionado à cerâmica de ZrO_2 , para otimizar a quantidade tetragonal metaestável presente ^[06, 09]. Essa quantidade é dependente do tipo de microestrutura, do soluto usado, e da uniformidade do tamanho e da distribuição do estabilizante. O óxido estabilizante influencia na razão de tetragonalidade (c/a) da fase tetragonal ^[06, 09]. À medida em que a quantidade de óxido estabilizante é aumentada, ocorre o decréscimo da energia livre associada à transformação e desta forma partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável ^[09].
- d) Energia do sistema: a transformação da partícula é governada pela energia do sistema partícula-matriz ^[14], com a adição de dopantes a energia química livre de cada polimorfia muda de um tal modo que a fase cúbica e/ou tetragonal pode ser estabelecida em temperatura ambiente. Além disso, o efeito da energia superficial também contribui para a estabilidade das fases em zircônias puras e dopadas, porque a energia correspondente à fase monoclinica é mais alta que a da tetragonal em zircônia dopada com ítria, por exemplo ^[14]. Visto que o transporte de massa por difusão pela superfície é mais baixo que para a zircônia pura, o crescimento do cristal é impedido e a transição de fase é retardada ^[14]. A energia (tensão) aplicada ao material contribui para a transformação de fase da partícula.
- e) Temperatura: algumas partículas são dependentes da temperatura para a transformação de fase. Existem partículas que se transformam na temperatura ambiente, e outras que devido ao seu tamanho e outros fatores, necessitam de uma aumento na temperatura para a transformação ^[14].

A transformação “t→m”, durante o resfriamento da zircônia pura, apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada com algumas evidências ^[14].

- a) A transformação martensítica é atérmica, pois não ocorre em uma temperatura única, mas em uma faixa de temperaturas. Isso quer dizer que a quantidade de fase transformada varia de acordo com a mudança de temperatura, não como uma função do tempo;
- b) A fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através da redução súbita de temperatura;
- c) A transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos.

Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica que varia em torno de 5%, suficiente para exceder o limite elástico, mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica [06, 09, 14]. Esta expansão de volume provoca tensões internas na microestrutura do material, gerando microtrincas ao redor da partícula transformada, tornando o corpo cerâmico extremamente frágil, prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas de zircônia dopadas, as tensões internas que se originam absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura^[09].

2.5 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS

As aplicações das cerâmicas estruturais de alto desempenho mecânico como substitutas de materiais convencionais são consideradas muito promissoras. Contudo, a principal barreira para estas aplicações é a sua baixa confiabilidade, causada pela dificuldade de manter uma adequada reprodutibilidade na sua produção [09, 13, 15].

Para obter uma cerâmica estrutural com propriedades mecânicas compatíveis com a sua utilização é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho e forma de grãos e de poros) adequada. O objetivo é se obter uma cerâmica sinterizada densa com o menor tamanho de defeitos possível, a fim de se garantir a confiabilidade e reprodutibilidade das propriedades no desempenho do produto cerâmico final [09, 13, 15].

Os materiais cerâmicos são caracterizados por ligações atômicas fortes, de caráter iônico e/ou covalente entre seus átomos, sendo que os óxidos possuem ligações

dominantemente iônicas e os carbetos e nitretos dominantemente covalentes^[05]. A natureza destas ligações é responsável por algumas propriedades altamente desejáveis destes materiais, como a dureza e o ponto de fusão altos, estabilidades química e a resistência à abrasão. No entanto, essas mesmas fortes energias de ligação que mantem os átomos coesos, como conseqüência, fazem com que estes materiais apresentem um comportamento mecânico de caráter frágil^[09, 13, 15].

A resistência mecânica de um material é influenciada, basicamente, por dois fatores: a tenacidade à fratura característica do material e as falhas estruturais presentes. A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, podendo ser definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua fratura^[16]. Nas cerâmicas convencionais esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos. As falhas estruturais ocorrem principalmente devido às características químicas e físicas e aos tipos de processamentos utilizados para obtenção do pó e da cerâmica^[13, 15, 16].

Para aumentar a reprodutibilidade e a confiabilidade das cerâmicas, têm sido desenvolvidas microestruturas que contribuam para o aumento da resistência à ruptura e a tenacidade à fratura, e que possam tolerar certa quantidade de defeitos estruturais^[16].

Para aplicações estruturais, a principal limitação das cerâmicas é a fragilidade inerente desta classe de materiais. Isto ocorre devido à facilidade com que as trincas se iniciam e se propagam nas cerâmicas. Sabe-se que as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos durante o processo de fabricação (poros, inclusões, aglomerados densos), de acabamento superficial (retífica, polimento) ou durante a sua exposição à ambientes agressivos (químicos, mecânicos). Entretanto, as trincas podem ser interrompidas quando a sua energia for consumida, como, por exemplo, quando elas encontram contornos de grão, barreiras, ou se especialmente, ocorre uma transformação de fases na ponta da trinca, como é o caso da zircônia^[16].

A zircônia apresenta um aumento na sua resistência mecânica quando submetida à ação de uma força externa aplicada, na temperatura ambiente. Esses materiais são conhecidos como cerâmicas tenazes, uma vez que apresentam uma pequena deformação plástica, o que aumenta a sua resistência ao choque mecânico. Esta propriedade especial é decorrente da transformação da fase tetragonal para monoclínica, acompanhada de um

aumento de volume, o qual provoca um estado de compressão interna. Quando uma trinca é iniciada no interior da cerâmica, a energia associada a este estado de compressão na região próxima a ponta da trinca é absorvida por esta e interrompe ou minimiza a propagação do defeito [13, 15, 16].

Em meados da década de 70, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura, na temperatura ambiente, como os aços com transformação martensítica sob tensão. Por outro lado, aumentos adicionais na tenacidade não são traduzidos em aumentos correspondentes em resistência (Figura 2.7). Em cerâmicas com aumento de tenacidade devido à transformação de fase, como é o caso da zircônia, o aumento da tenacidade pode ser associado com a redução da resistência [05]. A resistência máxima a qual pode ser alcançada depende do valor de tenacidade na qual a transição do regime “defeito-limite” para o regime “transformação-limite” ocorre. Esta tenacidade transitória correlaciona-se com o tamanho de grão, que parece ser a mais importante dimensão microestrutural para cerâmicas de zircônia tenacificadas [13, 15, 16].

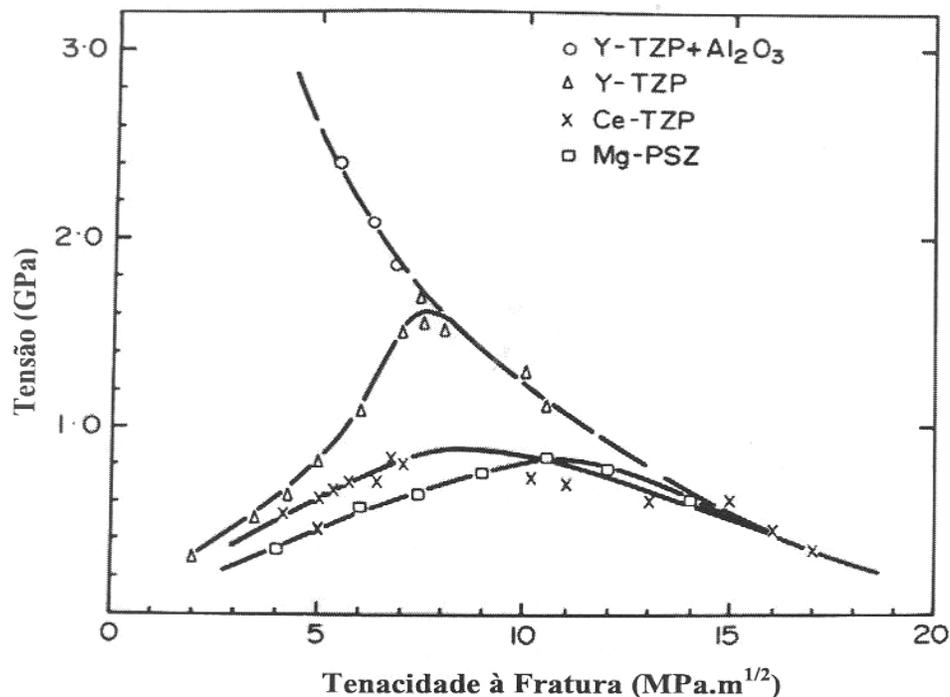


Figura 2.7 Tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia estabilizadas com vários tipos de óxidos metálicos.
Fonte: [16]

A retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica é considerada um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, conferindo-a um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais ^[16].

2.6 - MECANISMOS DE AUMENTO DA TENACIDADE DA ZIRCÔNIA

É conhecido o potencial da zircônia por aumentar tanto a resistência como a tenacidade de cerâmicas pela utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis induzidas pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca^[17]. A mudança de volume e a conseqüente deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do corpo cerâmico à propagação da trinca ^[17, 18].

A transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica, aliada à deflexão da trinca, pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade da cerâmica de zircônia. Esta melhora é conseguida através de três diferentes mecanismos compreendendo microtrincas, aumento de tenacidade induzido por tensão e tensões superficiais compressivas, como comentado abaixo ^[19, 20]:

a) Aumento de tenacidade induzido por tensão: Uma trinca se propaga sob tensão, gerando um campo de tensões grande ao seu redor e principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal → monoclinica), formando um campo de tensões compressivas próxima à ponta da trinca, que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca^[20].

A expansão volumétrica (3% a 5%) e a deformação cisalhante (1% a 7%) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica ^[20]. Este mecanismo de tenacificação está ilustrado na Figura 2.8.

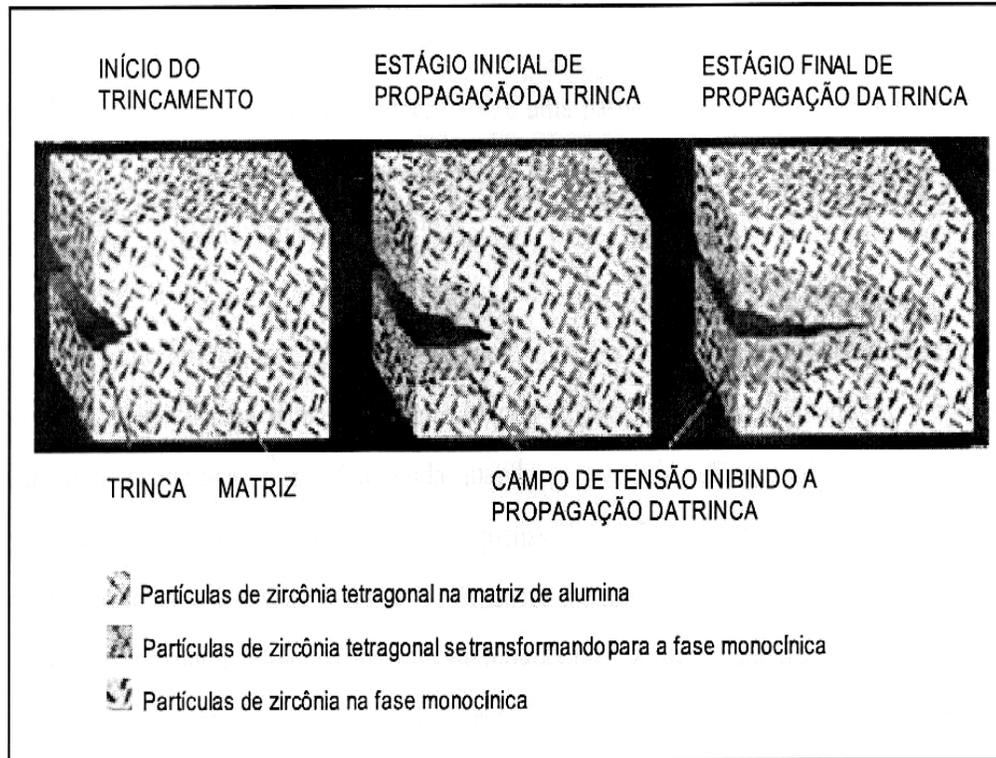


Figura 2.8 Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação de fase de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica.
 Fonte: [09]

Dois aproximações semi-quantitativas da transformação foram apresentadas. O modelo inicial proposto por Evans^[19], baseou-se na mudança da energia total e explica o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange^[21] é associada a um modelo termodinâmico, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade. Lange^[21] demonstrou que a mudança da energia livre ΔG , associada com a transformação, pode ser alterada com a temperatura e a composição usada, e a maximização da tensão que induz a transformação pode ser obtida pelos seguintes métodos^[09, 14, 21]:

- i) maximizando a fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retidas em temperatura ambiente;
- ii) aumentando o módulo de elasticidade do compósito pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com módulo elástico

maior. No caso, a Al_2O_3 tem módulo elástico aproximadamente duas vezes maior do que o da ZrO_2 (380 GPa e 210 GPa respectivamente);

- iii) reduzindo a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de estabilizante (Y_2O_3).

b) Microtrincas: o aumento do volume gerado na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induzem a nucleação de microtrincas na matriz. A trinca propaga-se até encontrar a partícula de fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada (Figura 2.9).

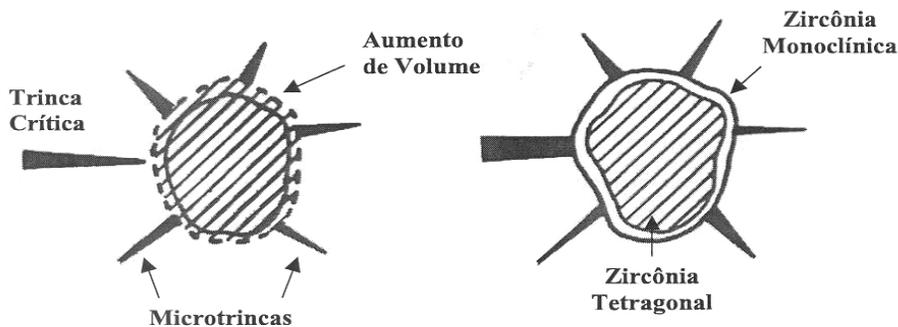


Figura 2.9 Interação entre a superfície de uma partícula de zircônia tetragonal e a ponta da trinca e a conseqüente transformação para a fase monoclinica.
Fonte: [09]

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando conseqüentemente a tenacidade do corpo cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado^[21]. A fração volumétrica máxima de partículas, transformadas da sua fase cristalina tetragonal para a fase monoclinica, a fim de que ocorra o aumento da tenacidade à fratura em função do microtrincamento está próxima de 0,3% em volume ^[18, 21]. Desta forma, é mais comum a ocorrência deste tipo de reforço em cerâmicas cuja matriz é de outro material cerâmico, ou seja, nos compósitos cerâmica-cerâmica.

c) Tensões superficiais compressivas: O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia é um fenômeno bem conhecido.

Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica na superfície ou em sua vizinhança.

Através de tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula, em que são desenvolvidas tensões de compressão na superfície da cerâmica (Figura 2.10). Essas tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade entre 10 a 100 μm . Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que defeitos internos no corpo do material^[18, 19, 20].

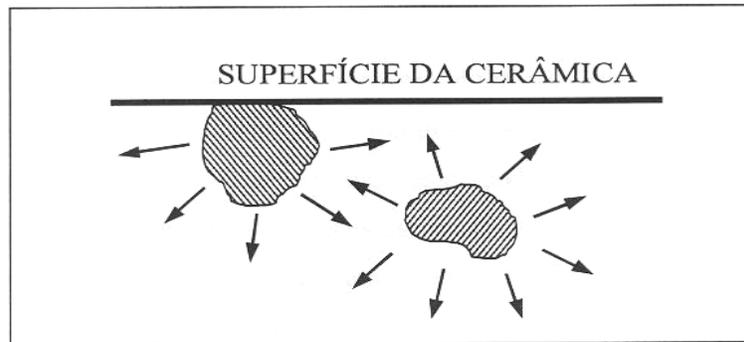


Figura 2.10 Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação de partículas tetragonais metaestáveis para monoclinicas na cerâmica de zircônia.
Fonte:[18]

2.7 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA MICROESTRUTURADAS

2.7.1 - Obtenção dos pós de zircônia estabilizados

A forma convencional e mais simples de se produzir cerâmicas com multicomponentes é a mistura mecânica dos pós. Este tipo de mistura, que consiste basicamente em misturar os pós das matérias-primas em um moinho de bolas e/ou barras, é considerada uma das etapas mais críticas do processamento cerâmico. O grau de homogeneidade química e física após o processamento depende do tamanho e forma das partículas e aglomerados presentes nos pós precursores. Quando é feita a úmido,

esta mistura é quimicamente mais homogênea sendo possível destruir os aglomerados (fortemente ligados) e os agregados (fracamente ligados). O processo de mistura mecânica também é usado para adicionar aos pós, os aditivos que atuam como agentes aglomerantes e lubrificantes de partículas, necessários para minimizar os gradientes de compactação do pó e a resistência mecânica a verde durante a etapa de conformação do corpo cerâmico [22, 23, 24].

A mistura de pós a partir de soluções e suspensões é um método muito utilizado para a produção de pós de zircônia com reatividade alta, que é conseguido através da precipitação de soluções dos sais precursores deste óxido. Esta técnica oferece vantagens na facilidade de preparação, no controle rígido da composição e no grau de pureza e homogeneidade química da mistura dos pós. Para a produção de cerâmicas de zircônia estabilizada com cálcia, ítria, ou magnésia, como exemplos, os pós são co-precipitados a partir de seus respectivos sais precursores. Estes sais podem ser inorgânicos (cloretos, nitretos, sulfatos) ou compostos orgânicos dos metais desejados (organometálicos ou alcóxidos metálicos) [22, 23, 24].

A síntese de pós via desidratação de soluções salinas aquosas, usando um líquido higroscópico (álcool, acetona) para a remoção do solvente (água), pode ser um caminho para a produção de cerâmicas de zircônia. Este processo envolve a co-precipitação de solução de sulfatos de zircônio e de óxidos estabilizantes (como a ítria) em álcool [22, 23].

A técnica de precipitação de óxidos hidratados de zircônio a partir de solução aquosa de cloretos de zircônio, geralmente usa como agente precipitante básico, uma solução de NH_4OH . A precipitação de soluções de óxidos hidratado dos estabilizantes de fase (ítria, céria, cálcia, etc.) também pode ser feita pelo uso desta técnica. As características físicas dos óxidos hidratados co-precipitados podem variar em função da temperatura de precipitação, da concentração do sal, do pH do meio de precipitação e do grau de agitação da solução-precipitados. O processo de hidrólise da zircônia hidratada é acelerado com o aumento da temperatura. As concentrações das soluções envolvidas (cloretos, amônia) são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados e também as suas porosidades. Quanto mais concentrada é a solução de cloretos maior o número de núcleos que podem ser formados, portanto, maior é a possibilidade de se ter partículas e/ou aglomerados

menores. O grau de agitação também é importante, pois contribui para a homogeneização química e dificulta a formação de aglomerados grandes [22, 23, 24].

A secagem dos pós co-precipitados de maneira convencional (ao ar em aproximadamente 100° C) é uma etapa muito crítica, pois alguns materiais como a zircônia hidratada e o sulfato de zircônio hidratado, tendem a formar aglomerados densos, grandes e duros, devido à polimerização e aos efeitos de capilaridade. O processo de secagem de precipitados por atomização é uma maneira não convencional de retirada, relativamente rápida, de água e fornece pós com aglomerados porosos e fracos que podem ser desintegrados durante a compactação. Na secagem por atomização, uma suspensão, com as partículas precipitadas, é atomizada e injetada contra um jato de ar quente, fornecendo aglomerados esféricos cujo tamanho pode ser controlado. No entanto, pode ocorrer uma certa segregação do soluto durante o processo, e assim, uma redução da homogeneidade da mistura. A secagem dinâmica em vácuo é uma técnica bastante eficiente para a obtenção de aglomerados fracos e produz pós com boa escoabilidade. Neste processo o material é colocado em uma câmara de baixo vácuo aquecida e em movimento. Desta forma, o pó é seco em condições que dificultam o crescimento de aglomerados densos [24, 25, 26].

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. Na calcinação, em temperatura adequada, obtém-se os óxidos de zircônio e óxidos dos estabilizantes de fase (íttria, magnésia, terras raras, etc.) a partir de óxidos hidratados. A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas dos pós-finais [27, 28].

De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de microporosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos aglomerados. Durante a calcinação, em temperaturas altas, pode haver um aumento na velocidade de reação de oxidação e uma significativa taxa de sinterização das partículas do pó. Isto conduz a formação de aglomerados densos através de mecanismos de difusão, o que prejudica de forma significativa as propriedades de fluidez e o grau de compactabilidade do pó e, conseqüentemente, o

grau de sinterização. Se a temperatura de calcinação for baixa, a velocidade da reação pode ser muito lenta e resultar em pós com baixa homogeneidade química [27, 28].

A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e produtos inorgânicos antes do uso do pó. A temperatura de calcinação é determinada pela temperatura de formação dos óxidos. Na zircônia hidratada este tratamento térmico é geralmente realizado entre as temperaturas de 300° C a 900°C [27, 28].

2.7.2 - Processamento cerâmico de pós de zircônia

O processamento cerâmico de pós de zircônia é determinante para a obtenção de componentes cerâmicos com resistência à flexão e tenacidade à fratura altas. O objetivo do processamento cerâmico é a produção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e tamanho de defeitos microestruturais na cerâmica. As propriedades do pó inicial (tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho das partículas) estabelecem as etapas subseqüentes nos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

2.7.2.1 - Compactação

O processo de compactação dos pós é uma etapa muito importante e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja adequada, para minimizar os gradientes de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós [29, 30].

A compactação é necessária para se colocar as partículas do pó tão próximas quanto possível, com o objetivo de se reduzir ao máximo a porosidade residual durante a sinterização. Pressões baixas de compactação fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade final prevista, sendo que pressões em excesso podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), em função da não homogeneidade na distribuição de tensões [29,30].

A prensagem uniaxial é bastante utilizada devido à sua praticidade e consiste na aplicação da pressão uni ou bidirecional sobre o pó. Normalmente, a pressão aplicada é

unidirecional, o que causa grande atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificultando a movimentação do pó e distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compactado. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando uma pressão uniaxial e bidirecional, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz reduzindo os gradientes de densidade durante a compactação [29, 30,31].

Na prensagem uniaxial a utilização de lubrificantes na parte interna do molde reduz o atrito das partículas de pó com as paredes da matriz, reduzindo perdas de energia de compactação e facilitando a ejeção do corpo cerâmico. A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade. Existem basicamente duas técnicas de compactação isostática: i) corpo pré-compactado e ii) prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso o pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão, sendo que o compacto encapsulado fica imerso em um fluido. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico [29, 30,31].

A incorporação de lubrificante ao pó minimiza os efeitos devido ao atrito entre partículas, provocado por seus movimentos relativos, facilitando o seu deslizamento e rearranjo durante a prensagem. O resultado é uma microestrutura mais uniforme, contribuindo para a redução do tamanho de poros [31].

2.7.2.2 - Curva de compactação

A compactabilidade pode ser descrita como o comportamento do pó durante a etapa de compactação. Tem sido relatada como a densidade relativa do compactado a verde. A densidade ideal para pós compostos de partículas com mesmo tamanho e compactadas em empacotamento denso, é de 74 %. No entanto, em pós cerâmicos reais, as partículas se apresentam também em forma de aglomerados que podem ser

fracamente ou fortemente ligados. Estes aglomerados fortes são quebrados por moagem e dão origem a partículas de formas irregulares e tamanhos diferentes ^[29, 30, 31].

Estas características físicas comuns nos pós cerâmicos requerem um cuidadoso estudo de seu comportamento em compactação para minimizar os defeitos ocasionados por falhas de empacotamento. Estes defeitos tornam-se mais críticos se a densificação final da cerâmica for via sinterização no estado sólido. Neste caso, a existência de contatos físicos entre as partículas componentes do pó é necessária para que ocorra o transporte de massa, para que o sistema atinja a sua densificação. Desta forma, o que se procura é um estado de compactação a verde em que todas as partículas do pó estejam em contato umas com as outras (número de coordenação alto) ^[29, 30, 31].

Estudos anteriores^[16] têm defendido a densidade relativa do compactado como um parâmetro para este controle. No entanto, este parâmetro não fornece informações sobre o grau de homogeneidade de empacotamento do pó. Estes estudos têm se baseado em curvas de compactação, que são construídas usando o logaritmo dos valores da pressão de compactação versus a densidade relativa do compactado ^[29, 30, 31].

Na Figura 2.11 são mostrados os estágios que definem os comportamentos característicos dos pós metálicos e cerâmicos. Na compactação em temperatura ambiente, o estágio de rearranjo deve apresentar comportamento semelhante para ambos os pós, desde que possuam características idênticas. Este estágio é caracterizado pela quebra e rearranjo de aglomerados fracos do pó. No estágio dominado pelas deformações elásticas, os pós começam a apresentar comportamentos diferentes, uma vez que os metais possuem um módulo de elasticidade menor e, portanto, se deformam mais plasticamente. O estágio onde ocorre a densificação do compactado por deformações plásticas das partículas do pó é muito pequeno ou mesmo inexistente para os pós cerâmicos. O estágio seguinte é caracterizado por comportamentos diferentes dos pós. O pó cerâmico se fragmenta e se rearranja novamente, enquanto que o pó metálico se deforma para aumentar a densificação, que é limitada pelo seu endurecimento ^[16, 31].



Figura 2.11 Fluxograma do processo de compactação por prensagem, mostrando as diferenças nos comportamentos dos pós dúcteis e frágeis.
Fonte: [06]

O estágio final é comum para ambos os pós e se caracteriza pela deformação em volume do compactado, e tem a função de diminuir a porosidade intra-aglomerados densos dos pós.

A partir do conhecimento geral do comportamento dos pós durante a compactação, muitos pesquisadores têm procurado usar as curvas de compactação para estabelecer parâmetros para o processamento de pós cerâmicos por prensagem ^[06]. No entanto, é necessário se ter pós com características físicas reprodutíveis, pois qualquer alteração pode resultar em variação do comportamento do pó e conseqüentemente, dos parâmetros de processamento.

2.7.2.3 - Sinterização

A sinterização pode ser considerada como um tratamento térmico no qual pós cristalinos ou não, compactados, são submetidos à uma temperatura abaixo de sua temperatura de fusão até suas partículas aderirem umas as outras, envolvendo uma

mudança na microestrutura desse material por meio de um ou mais mecanismos de transporte, que podem ser concorrentes ou consecutivos, para se obter um corpo densificado ^[29, 30,31].

Na sinterização via estado sólido ocorrem reações que são termicamente ativadas. Algumas dessas reações ocorrem espontaneamente quando uma temperatura particular é atingida e outras reações ocorrem lentamente em um amplo intervalo de temperatura, somente entre as partículas em contato. Nesse caso, não só a temperatura mas também o tamanho de partícula e a área de contato entre elas são muito importantes. Em geral as reações no estado sólido envolvem três processos subsequentes: o transporte de substâncias potencialmente reativas (íons) para as superfícies de contato dos componentes em reação, a própria reação entre os componentes em contato e o transporte dos produtos das reações para fora dos lugares onde ocorre a reação, ou seja, as reações dependem da taxa de transporte dos reagentes e produtos das reações. Esse transporte de matéria leva o sistema à densificação e contração volumétrica preenchendo a região de contato inter-partículas ^[29, 30,31].

A densificação máxima do material é atingida basicamente pela mudança na forma dos grãos constituintes. O fator mais relevante da sinterização é a redução da energia livre de superfície do sistema, ou seja, a tendência do sistema de atingir o estado de menor energia livre. Este estado de menor energia é assistido por uma redução nas áreas das superfícies e interfaces dos pós compactados. Basicamente, a densificação ocorre através da conversão da maioria de pequenas partículas para uma menor quantidade de partículas maiores, envolvendo crescimento de grão e a substituição das interfaces gás-sólido por interfaces sólido-sólido de menor energia ^[29, 30, 31].

No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico ^[29]. A sinterização das cerâmicas à base de zircônia geralmente é feita em fornos convencionais, com controle ou não da atmosfera através de um gás adequado.

Pesquisas vêm sendo feitas^[06] com a utilização de microondas para sinterizar o corpo cerâmico, sendo que este método oferece vantagens, como taxa de aquecimento mais rápida, curto tempo de sinterização e evitamento de gradientes de temperatura no corpo.

2.8 - CERÂMICAS DE ZIRCÔNIA NANOESTRUTURADAS

A pesquisa e o desenvolvimento de cerâmicas nanoestruturadas é uma área em plena evolução na ciência e na engenharia de materiais. O desenvolvimento de novos processos de produção aliado à otimização dos processos já conhecidos melhora o desempenho e tornam as propriedades desta classe de material ainda mais atrativas para a sua utilização em várias aplicações, particularmente em aplicações mecânicas. Exemplos de aplicações bem sucedidas destes nanopós na área de materiais cerâmicos incluem a produção de cerâmicas estruturais com alta resistência mecânica, aumento de tenacidade, redução no peso (miniaturização), aumento de resistência química e resistência ao calor [23, 32].

As nanopartículas são sólidos policristalinos compostos por partículas de tamanhos menores que 100 nm (0,1 µm). Tanto os grãos, como também os poros, as interfaces e outros defeitos possuem tamanhos dentro desta escala nanométrica.

A indústria de nanopós começou a mostrar crescimento a partir dos anos 80 e continua em expansão, pois cada vez mais são identificadas aplicações que requerem nanopós como matéria inicial. Existe uma grande necessidade para desenvolvimento de pós avançados, tais como aplicações que estão sendo desenvolvidas que exigem materiais para uso sob condições extremas. Este avanço na indústria do pó permite aos projetistas manipular os materiais em escala atômica. Como resultado, as propriedades dos materiais podem ser especialmente desenvolvidas para aplicações específicas, oferecendo um potencial quase ilimitado à inovação na indústria, particularmente na criação de novos produtos de alto valor agregado e são as principais condutoras da destacada mudança tecnológica dentro de aplicações estruturais, eletrônicas, biomédicas, óticas, calorimétricas, magnéticas e de catálise. Além das propriedades citadas, as cerâmicas nanoestruturadas obtidas a partir de pós nanoparticulados apresenta a especial propriedade de superplasticidade [32].

O uso de pós de escala nanométrica em cerâmica está se tornando crescentemente atraente devido às interessantes propriedades associadas à nanoestrutura de cerâmicas densas ou de compósitos cerâmicos obtidos a partir destes pós, como também a melhoria na sinterabilidade. A sinterabilidade de cerâmicas obtidas a partir de

pós nanoparticulados é exatamente o grande desafio, pois é muito difícil obter cerâmicas densas a partir destes pós [32].

Como em todo ramo da ciência de materiais, o estudo de cerâmicas nanoestruturadas, em especial a cerâmica de zircônia, objeto deste trabalho, é bem abrangente, existindo vários métodos para a sua obtenção, que predominantemente é feita na forma de pó, e produção de corpos cerâmicos. Os parâmetros físicos e químicos inerentes ao método de obtenção do material irão influenciar e determinar as suas propriedades de interesse tecnológico. Existem muitos trabalhos sobre a obtenção de pós, principalmente pós de zircônia-ítria, mas poucos sobre processamento e obtenção das cerâmicas nanoestruturadas [32].

2.8.1 - Síntese dos pós nanoparticulados

O controle da síntese de pós e das diversas etapas de processamento pode conduzir a cerâmica a uma alta densidade e a obtenção de microestruturas mais homogêneas com tamanhos de grãos nanométricos. O processo cerâmico de pós nanoparticulados também tem peculiaridades benéficas devido à alta área superficial e à aumentada importância da tensão de superfície. Entre estes está o aumento na superfície e difusão de contorno de grão e em fluxo viscoso. A consequência é um acréscimo na cinética de reação de estado sólido, de recristalização e de crescimento de grão [29, 31, 32].

Diversas técnicas, incluindo precursores nas fases sólida, líquida e vapor, têm sido utilizadas na síntese de pós nanoparticulados. As cerâmicas nanoestruturadas de zircônia tetragonal policristalina dopadas com ítria (Y-TZP) têm sido preparadas por pirólise de soluções alcoólicas, sol-gel, combustão, e condensação de gás inerte entre outras técnicas. Entretanto, a co-precipitação a partir de soluções de sais solúveis é a técnica de síntese mais utilizada na preparação de misturas homogêneas de pós para obtenção de cerâmicas formadas por soluções sólidas com matriz de zircônia [29, 31, 32].

A técnica de solução conhecida como co-precipitação, é uma das mais antigas e utilizadas no preparo de soluções sólidas à base de zircônia, tanto em escala de laboratório, quanto industrial, devido sua pequena razão custo/benefício. Em geral, os pós obtidos usando esta técnica são constituídos por aglomerados de partículas nanométricas. Esses aglomerados podem dar origem a heterogeneidades química e/ou física na microestrutura da cerâmica sinterizada. Para materiais cerâmicos particulados

preparados por técnicas de solução, a resistência dos aglomerados pode ser entendida como a ligação das moléculas de água e/ou grupos hidroxila incorporados na estrutura coordenada que são capazes de formar fortes pontes de hidrogênio entre as moléculas adjacentes. Diversas técnicas para controlar a aglomeração durante a síntese e o processamento dos pós foram sugeridas. Algumas destas envolvem a otimização das condições de precipitação, o uso de tratamentos especiais dos precipitados antes ou após a secagem e a seleção cuidadosa das condições empregadas na calcinação [29, 31, 32].

Um dos procedimentos mais utilizados para evitar a formação desses aglomerados consiste em fazer a lavagem do precipitado em meio alcoólico. Esta etapa de lavagem com solventes orgânicos facilita a remoção de compostos solúveis presentes no meio em que a reação de precipitação foi realizada. A composição da solução de lavagem depende da solubilidade e das propriedades químicas do precipitado, das impurezas a serem removidas e da influência de traços da solução de lavagem sobre o tratamento subsequente do precipitado. Apesar de ter demonstrado ser bastante eficaz, esse procedimento não elimina completamente a água residual do precipitado. Uma forma simples de eliminar toda a água dos géis e, com isto evitar a formação desses aglomerados sólidos nesta fase do processamento, é o uso da destilação azeotrópica do precipitado formado disperso em um determinado solvente [28, 29].

O método Pechini tem sido estudado para a preparação de cerâmicas de zircônia estabilizada com ítria [28,29]. O método Pechini consiste de uma preparação de pó via precursores poliméricos feitos a partir de ácido cítrico e etilenoglicol. Neste processo, um ácido cítrico é usado como um quelato com vários precursores catiônicos formando um ácido polibásico. Na presença de um álcool poli-hidroxílico (etilenoglicol), este quelato reage com ele para formar ésteres orgânicos e água como sub-produtos. Quando a mistura é aquecida, ocorre poliesterificação que conduz a uma solução homogênea, na qual íons metálicos são uniformemente distribuídos por toda a matriz orgânica. Quando a solução posteriormente é aquecida para remover o excesso de solventes uma resina intermediária será formada. A resina sólida é então aquecida em elevadas temperaturas para remover resíduos orgânicos e as combinações estequiométricas desejadas são formadas durante a pirólise. A morfologia desta resina intermediária influencia o pó óxido final e pode modificar suas propriedades dentro de uma determinada composição [06].

2.8.2 - Processamento cerâmico de pós de zircônia nanométrica

2.8.2.1 - Compactação

A densidade à verde é altamente dependente das forças de fricção entre as partículas do pó, que por sua vez tem origem nas forças eletrostática, de van der Waals e adsorção superficial. Estas forças se tornam mais significativas de acordo com a redução do tamanho da partícula. Para nanopartículas os contornos de grãos são irregulares e a formação de agregados é favorecida pela tendência à minimização da energia superficial ^[30]. Existem muitas dificuldades na preparação de compactos produzidos de pós nanoparticulados ^[06], as quais são relacionadas à:

- a) Baixa densidade aparente, causada por problemas de aglomeração das partículas;
- b) Baixa taxa de fluxo;
- c) Alto conteúdo de gases adsorvidos;
- d) Grande fricção interpartículas;
- e) Alta área superficial em relação ao volume.

A alta área superficial das partículas em escala nanométrica leva a um estado de aglomeração, afetando o comportamento do pó na compactação. Para superar esse problema é necessário controlar a resistência do aglomerado e/ou o seu tamanho ^[06, 29, 30].

Durante a compactação do pó, as amostras formadas resultam em duas diferentes populações de poros: os formados entre os aglomerados no compacto à verde são chamados de poros interaglomerados, enquanto que os espaços internos das partículas unidas são chamados de porosidade intra-aglomerado ou interpartícula (Figura 2.12) ^[33].

A porosidade total do compactado é reduzida com o aumento da pressão aplicada ao pó. Aglomerados fracos podem ser destruídos e quebrados mais facilmente sob pressão de compactação, reduzindo a sua ocorrência em tamanho e número. A porosidade relacionada aos vazios intra-aglomerados sofre um maior decréscimo de seu volume.

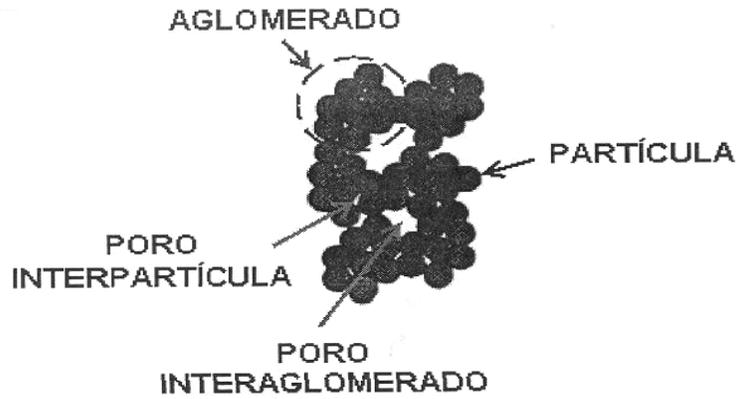


Figura 2.12 Tipos de poros formados em pós nanométricos.
Fonte: [33]

Os poros interaglomerados permanecem no compacto e tendem a ser removidos na etapa de sinterização (Figura 2.13). Os pós formados por aglomerados fracamente ligados costumam apresentar este tipo de comportamento descrito.

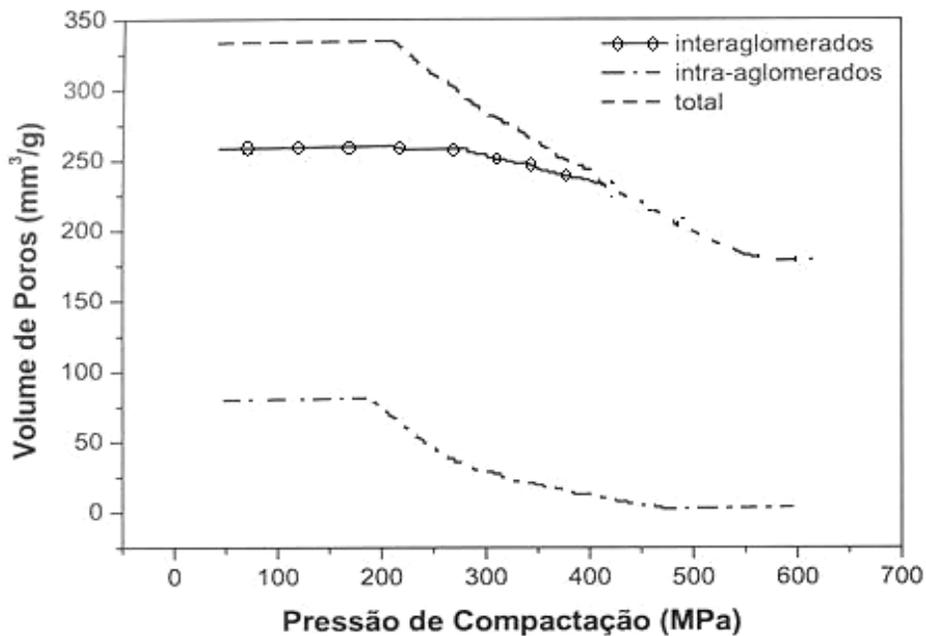


Figura 2.13 Gráfico de um pó de zircônia nanoparticulado mostrando o volume de poros em função da pressão de compactação aplicada. Fonte: [33]

Os pós constituídos de aglomerados duros ainda apresentam poros intra-aglomerados mesmo após a compactação [30].

2.8.2.2 - Sinterização

A sinterização tem grande importância no processamento do pó, pois é nela que são determinadas as propriedades do produto final. O controle da síntese e processamento de pós nanométricos tem resultado na fabricação de cerâmicas completamente densas, mesmo por sinterização convencional. E as características do pó inicial têm uma profunda influência no processamento e na microestrutura final [29, 30, 31].

Embora algumas diferenças distintas na densificação de pós nanométricos e micrométricos pareça emergir e um melhor conhecimento da nanosinterização ter sido adquirido, o efeito específico das variáveis de densificação na densidade final e nas propriedades de nanomateriais ainda é uma área em plena pesquisa [29, 30, 31].

A manutenção das características nanométricas do pó nas cerâmicas pode tornar-se um processo crítico devido à tendência inevitável do aumento do tamanho do grão na densificação, adicionado à necessidade da eliminação de poros para a obtenção de um corpo uniformemente denso e sólido [30].

Entretanto, nem sempre o uso de pós nanoparticulados resulta em cerâmicas nanoestruturadas. Diversos fatores, como o estado de aglomeração e/ou agregação das nanopartículas antes e durante a conformação de corpos, o grau de fricção interpartículas durante a prensagem e as condições superficiais ou contaminação da superfície destas partículas, têm influência nas características estruturais e irão favorecer ou dificultar a obtenção de uma granulação nanométrica das cerâmicas sinterizadas [30].

O uso de pós cristalinos nanoparticulados tem permitido o emprego de temperaturas menores para a sinterização quando comparados aos pós microparticulados (Figura 2.14).

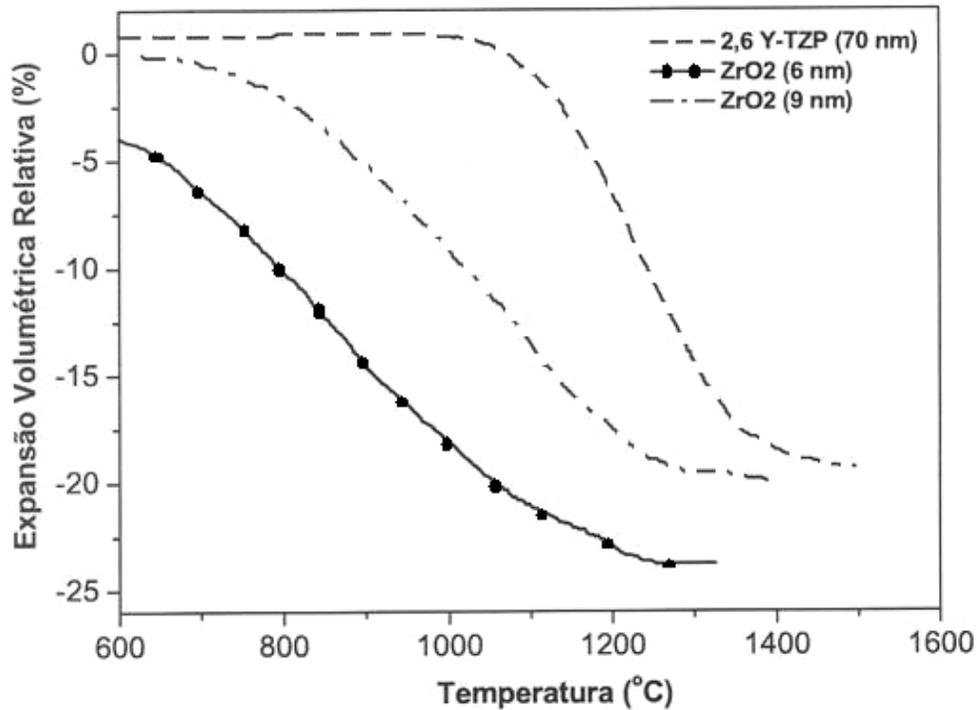


Figura 2.14 Curvas de expansão volumétrica em função da temperatura de cerâmicas de zircônia com diferentes tamanhos de partículas nanométricas.
Fonte:[30]

Entretanto, nem sempre o uso de pós nanoparticulados resulta em cerâmicas nanoestruturadas. Diversos fatores, como o estado de aglomeração e/ou agregação das nanopartículas antes e durante a conformação de corpos, o grau de fricção interpartículas durante a prensagem e as condições superficiais ou contaminação da superfície destas partículas, têm influência nas características estruturais e irão favorecer ou dificultar a obtenção de uma granulação nanométrica das cerâmicas sinterizadas ^[30].

A redução da sinterabilidade das cerâmicas devido à presença de inclusões de nanopartículas e de impurezas, bem como a distribuição de tamanho de poros e os parâmetros de tratamento térmico de sinterização, também podem ser citados como fatores influenciadores das características estruturais dos corpos sinterizados ^[29, 30, 31].

Quando compactado, o pó tem um excesso de energia livre superficial, a qual é reduzida durante a sinterização pelos mecanismos de crescimento de grão e de densificação^[30]. A força motriz necessária para a densificação é a redução na energia livre através do decréscimo na área superficial, e a redução da energia livre superficial pela eliminação das interfaces sólido-vapor e a formação das interfaces sólido-sólido de mais baixa energia. O mecanismo de crescimento de grão é importante durante a sinterização porque as propriedades mecânicas são sensíveis ao tamanho de grão em cerâmicas de zircônia. A força motriz para o crescimento do grão está na redução da energia livre com o aumento do raio de curvatura, ou seja, os pequenos grãos desaparecem enquanto grandes grãos crescem. Este efeito ocorre principalmente durante o estágio final de sinterização. Dependendo da resistência dos aglomerados, durante a sinterização estes podem induzir retração preferencial dando origem a poros consideravelmente grandes que somente podem ser removidos em alta temperatura e longo tempo de sinterização, podendo resultar em um crescimento de grão exagerado. Além disso, a presença de aglomerados pode reduzir a taxa de densificação facilitando o crescimento de grãos e limitando a densidade da cerâmica sinterizada^[29, 30,31].

Exerce forte influência sobre a densificação e o crescimento de grão, os parâmetros de tempo e temperatura de sinterização desempenham um papel importante na obtenção de cerâmicas densas. Altas densidades com um crescimento de grão limitado podem ser, em princípio, conseguidas por um longo tempo de sinterização em temperaturas intermediárias, ou por um curto tempo de sinterização em altas temperaturas^[31].

Mesmo em pós de alta qualidade com características consideradas ideais para a obtenção de uma microestrutura densa (Tabela 2.2), esforços têm sido empregados para suprimir o crescimento de grão na obtenção de uma cerâmica completamente densa. No processamento de materiais convencionais (em escala micrométrica), ciclos otimizados de sinterização, métodos de prensagem à quente ou a utilização de dopantes são usados para promover a densificação. Esses métodos também funcionam para materiais nanocristalinos^[29, 30].

Tabela 2.2 - Características desejadas de um pó para a obtenção de cerâmicas densas nanocristalinas. Fonte: [16]

Características do pó	Efeito na microestrutura
Pequeno tamanho de partículas	Temperaturas e tempo de sinterização mais baixos
Estreita distribuição de tamanhos de partículas	Microestrutura homogênea
Sem aglomeração	Microestrutura homogênea, alta densidade final com grãos pequenos
Partículas com formato equiaxial	Fácil rearranjo de partículas, alta densidade final
Alta pureza, dopante homogeneamente distribuído	Inibição do crescimento de grão

Entre os métodos empregados na densificação dos pós nanoparticulados está o de sinterização por forjamento. Durante a sinterização, a densificação e moldagem da cerâmica são combinadas em uma só etapa pela aplicação de pressão uniaxial em conjunto com a temperatura, o que diminui tanto o tempo como também a temperatura do processamento. Grandes tensões podem ser impostas à amostra durante o processo, fechando os poros por deformação plástica. Por isso os defeitos tendem a ser minimizados, aumentando assim a resistência do material, principalmente pela redução da porosidade e pelo refinamento da microestrutura [12]. Experimentos com pós de zircônia nanoparticulada processados por este método na temperatura de 950°C e com pressão aplicada na amostra de 300 MPa, resultaram em uma cerâmica completamente densa e com tamanho de grãos na microestrutura final em torno de 50 nm^[09].

Dentre outros métodos de densificação/sinterização estudados no processamento de nanopós, podem ser citados a sinterização por microondas, a sinterização ativada por plasma (PAS) [34] e a prensagem isostática à quente (HIP). Em comum, esses métodos são utilizados no intuito da retenção da estrutura nanocristalina na cerâmica.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

Neste capítulo são descritas as matérias-primas empregadas na elaboração dos corpos de prova estudados, os procedimentos adotados para a sua caracterização e os respectivos equipamentos utilizados. Na Figura 3.1 é apresentado um fluxograma que detalha a rota de desenvolvimento do presente estudo.

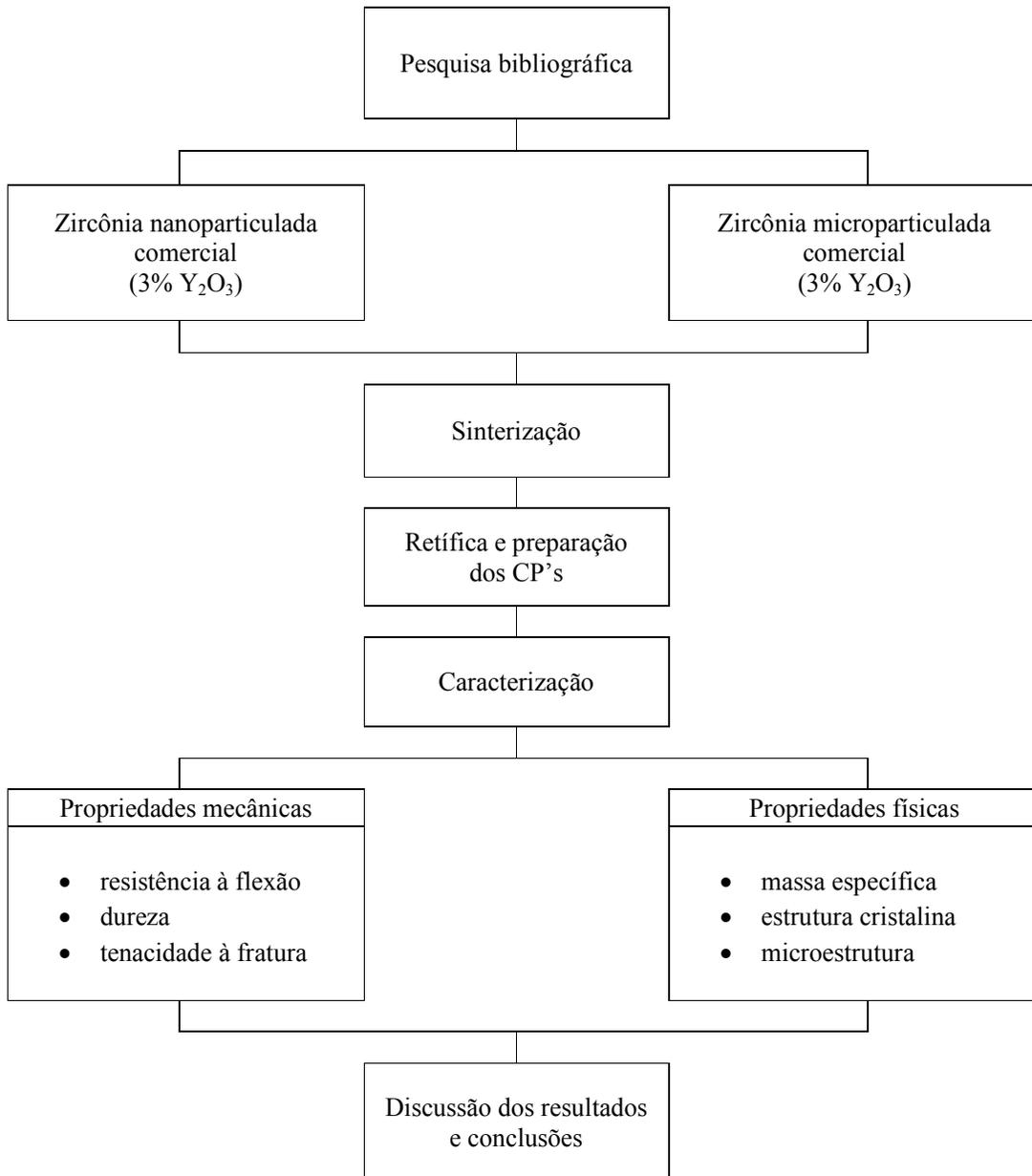


Figura 3.1 Fluxograma de atividades.

3.1 - MATERIAIS UTILIZADOS

Todos os blocos pré-sinterizados de zircônia dopada com ítria utilizados neste trabalho para a fabricação dos corpos de prova são comercialmente disponíveis e foram fornecidos pela ProtMat[®] Materiais Avançados LTDA (Brasil). A composição química e demais dados relevantes dos materiais são apresentados nas Tabelas 3.1 e 3.2.

Tabela 3.1 - Dados característicos da $ZrO_2(Y_2O_3)$ utilizada na montagem dos blocos pré-sinterizados de zircônia.

Características	Material			
	ZrO ₂ nano	ZrO ₂ micro		
Fabricante	ProtMat	ProtMat	IVOCLAR	Zirconzhan
% ZrO ₂	94,75	94,82	94,80	94,80
%Y ₂ O ₃ (em peso)	5,23	5,16	5,20	5,20
% Outros Óxidos	< 0,02			
Tamanho médio de grão (nm ou Å)	150	400	510	-
Temperatura de sinterização sugerida pelo fabricante (°C)	1300 e 1400	1600	1530	1500
Retração linear aproximada após sinterização	20,00%	20,13%	19,60%	20,00%
Densidade (g/cm ³) após sinterização	6,05			

Tabela 3.2 – Teor dos óxidos presentes na Zircônia da empresa ProtMat.

Óxidos	Especificações (%)	Resultados de Análise (%)
Y ₂ O ₃	4,95 ~ 5,35	5,19
Al ₂ O ₃	Max. 0,1	Max. 0,005
SiO ₂	Max. 0,02	Max. 0,002
Fe ₂ O ₃	Max. 0,01	0,003
Na ₂ O	Max. 0,04	0,005

3.2 - PROCESSAMENTO DAS CERÂMICAS

Os blocos pré-sinterizados possuíam dimensões de 78x36x16 mm para as cerâmicas Zirconzhan e ProtMat® e 55x25x22 mm para a cerâmica IVOCLAR. Todos os blocos foram cortados utilizando-se disco de corte diamantado em amostras menores com dimensões projetadas após sinterização para 3,5 mm de espessura por 4,5 mm de largura por 46 mm de comprimento.

3.2.1 – Análise preliminar de dilatação durante a sinterização

Os comportamentos de densificação dos compactados durante a sinterização foram investigados pelo uso de ensaios de dilatométrica. Neste ensaio é observada a retração linear característica da amostra em função da temperatura e do tempo de sinterização, sendo confiável e eficiente na definição de parâmetros para a sinterização.

Os corpos de prova foram submetidos à uma taxa de aquecimento e posterior resfriamento de 10°C/min em atmosfera ambiente.

Os ensaios dilatométricos foram realizados em dilatômetro da marca Netzsch, modelo DIL 402PC (Figura 3.2), pertencente a UFSJ - Universidade Federal de São João Del Rei, obtendo-se curvas de retração linear e velocidade de retração em função da temperatura.

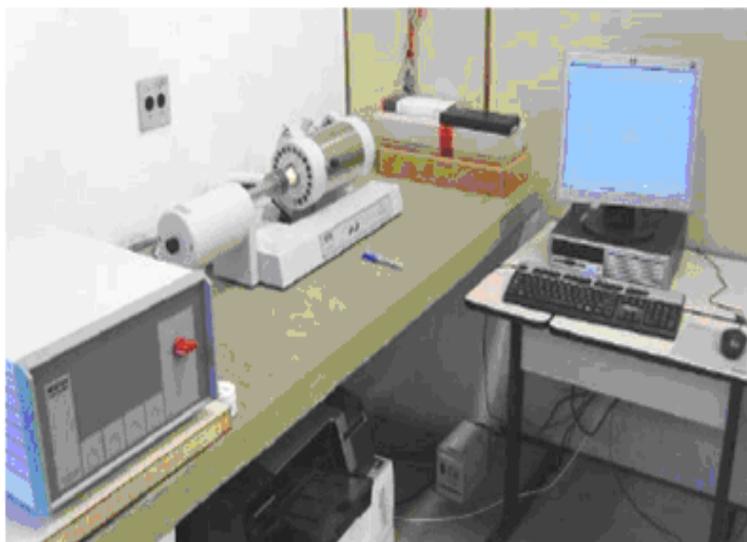


Figura 3.2 Dilatômetro NETZSCH DIL 402PC utilizado nesse estudo.

3.2.2 – Sinterização em forno convencional

Os compactados das amostras nanométricas e micrométricas da ProtMat foram sinterizados cada qual na respectiva temperatura em que ocorreu a retração final ou bem próxima desta para posteriores estudos. As temperaturas foram determinadas pelo uso de curvas de dilatométrica.

Algumas amostras nanométricas foram sinterizadas à temperatura de 1300°C, seguindo-se as seguintes etapas (Figura 3.3):

1. No aquecimento da temperatura ambiente até 600°C, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 6°C/min;
2. De 600°C à 1100°C utilizou-se a taxa de 8°C/min, permanecendo-se por 30 min à temperatura de 1100°C;
3. Após, aqueceu-se o conjunto até 1300°C à taxa de 10°C/min, permanecendo-se por 120 min à temperatura de 1300°C;
4. Ao final realizou-se um resfriamento controlado à taxa de 10°C/min.

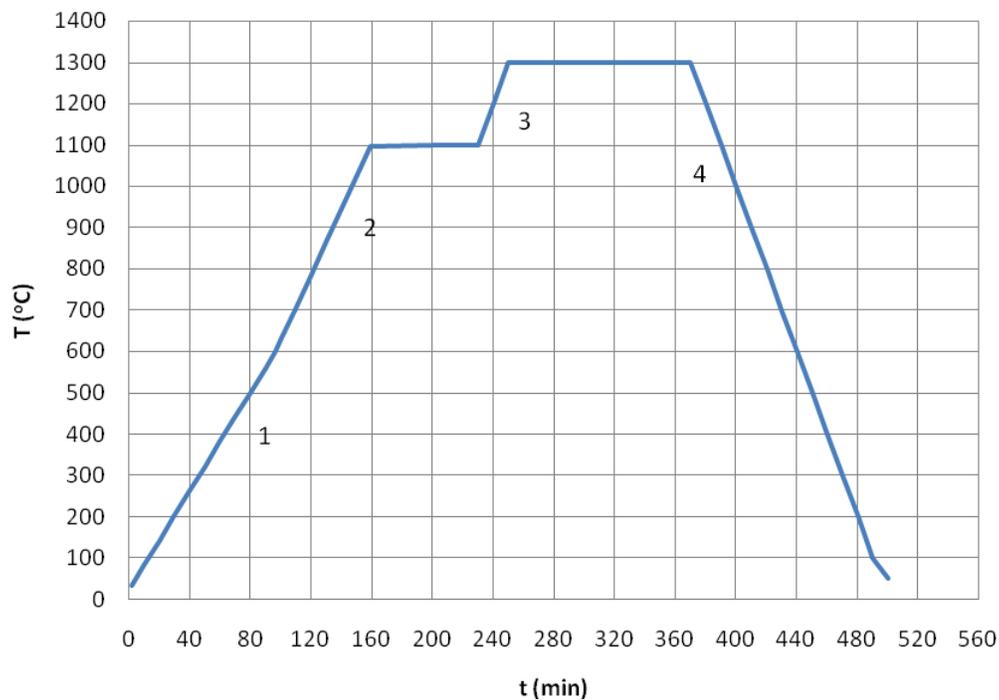


Figura 3.3 Procedimento de sinterização para os corpos de prova nanométricos da ProtMat - $T_{Sint} = 1300^{\circ}\text{C}$.

As demais amostras nanométricas foram sinterizadas à temperatura de 1400°C, seguindo-se as seguintes etapas (Figura 3.4):

1. No aquecimento da temperatura ambiente até 600°C, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 6°C/min;
2. De 600°C à 1100°C utilizou-se a taxa de 8°C/min, permanecendo-se por 30 min à temperatura de 1100°C;
3. Após, aqueceu-se o conjunto até 1400°C à taxa de 3°C/min, permanecendo-se por 120 min à temperatura de 1400°C;
4. Ao final realizou-se um resfriamento controlado à taxa de 3°C/min até a temperatura de 1300°C e de 10°C/min até a temperatura ambiente.

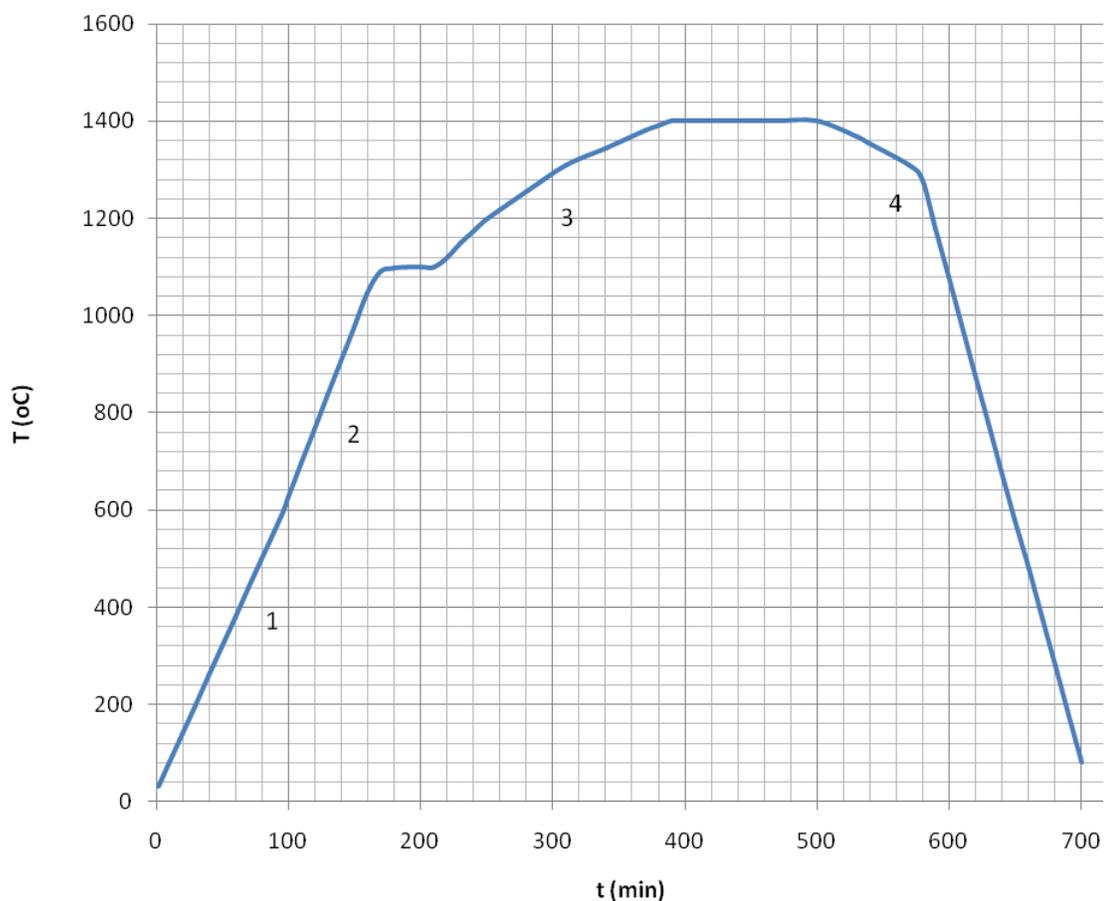


Figura 3.4 Procedimento de sinterização para os corpos de prova nanométricos da ProtMat - $T_{\text{Sint}} = 1400^{\circ}\text{C}$.

As amostras micrométricas da ProtMat foram sinterizadas à temperatura de 1600°C, seguindo-se as seguintes etapas (Figura 3.5):

1. No aquecimento da temperatura ambiente até 600°C, utilizou-se uma taxa de aquecimento de 6°C/min;
2. De 600°C à 1100°C utilizou-se a taxa de 8°C/min, permanecendo-se por 30 min à temperatura de 1100°C;
3. Aqueceu-se o conjunto até 1400°C à taxa de 3°C/min;
4. E após, aqueceu-se o conjunto até 1600°C à taxa de 5°C/min, permanecendo-se por 120 min à temperatura de 1600°C;
5. Ao final realizou-se um resfriamento controlado à taxa de 5°C/min até a temperatura de 1400°C, de 3°C/min até a temperatura de 1100°C e de 10°C/min até a temperatura ambiente.

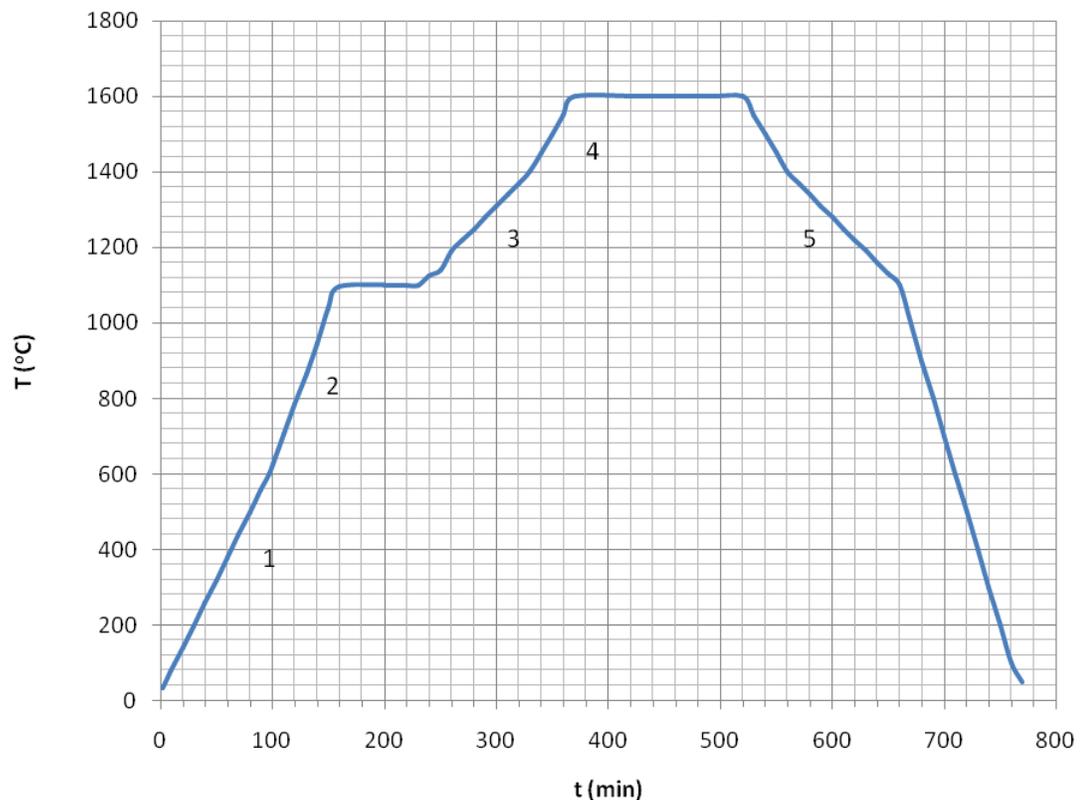


Figura 3.5 Procedimento de sinterização para os corpos de prova micrométricos da ProtMat - $T_{\text{Sint}} = 1600^{\circ}\text{C}$.

Os blocos cerâmicos micrométricos da IVOCLAR e da ZIRCONZHAN foram sinterizados seguindo o mesmo procedimento que os corpos micrométricos da ProtMat, porém à temperaturas de sinterização distintas, 1530°C e 1500°C, respectivamente. Foi utilizado um forno do tipo mufla da marca FE1600-INTI (Figura 3.6), na Escola de Engenharia da USP/Lorena (DEMAR/EEL-USP).



Figura 3.6 Forno FE1600-INTI utilizado nesse estudo.

3.2.3 – Preparação dos corpos de prova para ensaios de flexão

Após a sinterização, as barras apresentavam pequenas distorções nas medidas, como resultado de perda de planicidade durante a sinterização. Desta forma, as barras cerâmicas citadas foram submetidas à operação de retífica, utilizando-se o equipamento modelo FERDIMAT (Figura 3.7), disposto na Escola de Engenharia da USP/Lorena (DEMAR/EEL-USP).



Figura 3.7 Retífica automática utilizada para preparação superficial das amostras sinterizadas.

As amostras retificadas foram cortadas em hastes com as seguintes dimensões: 3,5 mm de espessura por 4,5 mm de largura por 46 mm de comprimento, seguindo as especificações dadas pela norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90).

Um importante detalhe observado foi o arredondamento, durante o polimento, das arestas longitudinais da face que seria submetida à tração, pois são regiões de concentração de tensões e, portanto, passíveis de influenciar os resultados. Tais superfícies receberam lixamento na seqüência 20 μm , 15 μm , 9 μm , 6 μm e 3 μm ; a direção de lixamento foi mudada em 90° a cada mudança de lixa.

Após o lixamento, aplicou-se polimento com utilização de pastas diamantadas, sucessivamente, de 15 μm , 9 μm , 6 μm e 3 μm ; novamente girando-se a amostra em 90° a cada troca de “pano de polimento”. As inversões nas direções de acabamento superficial visavam a redução das ranhuras na direção longitudinal da superfície a sofrer tração, durante os ensaios de flexão/fadiga.

Após os processos de lixamento e polimento as amostras apresentaram-se com as seguintes dimensões: 3 mm de espessura por 4 mm de largura por 45 mm de comprimento.

O equipamento utilizado nesta etapa foi a politriz automática da marca WIRTZ-BÜLLER (Figura 3.8).



Figura 3.8 Politriz automática WIRTZ-BÜLLER.

Durante esta etapa, as amostras foram observadas em microscópio ótico Stero Zoom Baush & Lomb, com auxílio do analisador de imagem IMAGE IA-3001, para a avaliação do processo de polimento e comportamento em relação aos riscos, poros e arrancamentos. O tempo de polimento variou, em função da evolução do processo.

3.3 - CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICAS DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

3.3.1 – Massa Específica

A massa específica das cerâmicas sinterizadas foi determinada a partir das dimensões e da massa das amostras. Foram seguidos dois métodos para avaliação da massa específica das amostras: o método geométrico e o método de Arquimedes.

Para a medição das dimensões do corpo cerâmico foi utilizado um paquímetro de precisão $\pm 2,0 \times 10^{-2}$ mm. A massa foi medida para o método geométrico com o uso de uma balança comum com aproximação de $1,0 \times 10^{-2}$ g e para o método de Arquimedes com o uso de uma balança analítica com aproximação de $1,0 \times 10^{-5}$ g.

Nas amostras que foram selecionadas para a medição, tornou-se o cuidado de evitar que as mesmas apresentassem algum tipo de defeito que pudesse induzir a erros, como, por exemplo, o empenamento. O valor da densidade representa a média das medições de 25 amostras.

Com o método geométrico, após a verificação das dimensões e da massa dos corpos de prova, a massa específica foi determinada utilizando-se a Equação 3.1.

$$\rho_v = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}} \quad [\text{g/cm}^3]. \quad (3.1)$$

Com o método de Arquimedes, os corpos de prova foram imersos com um fio de nylon em água destilada a 20°C. Foram realizadas 10 medições na balança analítica, e os resultados aplicados à Equação 3.2.

$$\rho_{S\text{int}} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)}, \quad (3.2)$$

onde:

$\rho_{S\text{int}}$ = Massa específica das amostras sinterizadas [g/cm³];

W_1 = massa da amostra seca [g];

ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20 °C [g/cm³];

W_2 = massa da amostra imersa [g];

W_f = massa do fio imerso [g].

O valor da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi corrigido utilizando-se a Equação 3.3:

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

A densidade relativa foi obtida pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ($\rho_{S\text{int}}$) e a massa específica teórica de cada grupo estudado (ρ_T), como indicado na Equação 3.4:

$$\rho_{\text{Rel}} = \left(\frac{\rho_{S\text{int}}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad [\%]. \quad (3.4)$$

Calculou-se ainda o volume aparente, a densidade aparente e a porosidade aparente.

O volume aparente representa o volume do material sólido mais o volume dos poros abertos e fechados (cm³). Foi calculado pela expressão:

$$V_a = \frac{(M_u - M_i)}{\rho_{H_2O}}, \quad (3.5)$$

onde: ρ_{H_2O} = densidade da água na temperatura T;
 M_u = Massa úmida;
 M_i = Massa imersa;

A densidade aparente é o quociente da massa de cada corpo de prova seco pelo volume aparente. Foi calculada pela expressão:

$$\rho_a = \frac{M_s}{V_a} \quad (3.6)$$

A porosidade aparente (Pa) é o quociente do volume dos poros abertos de cada corpo de prova pelo volume aparente do mesmo e foi calculada pela seguinte equação:

$$V_a = \frac{(M_u - M_s)}{\left(\frac{V_a}{\rho_{H_2O}} \right)} \quad (3.7)$$

3.3.2 – Análise das fases cristalinas

A caracterização das fases presentes nas cerâmicas foi realizada usando a técnica de difração de raios X, utilizando-se um difratômetro de raios X da marca Shimadzu (Figura 3.9), modelo XRD-600, na Escola de Engenharia da USP/Lorena (DEMAR/EEL-USP).



Figura 3.9 Difratômetro de raios X – EEL/DEMAR

Utilizou-se radiação “Cu-K α ”, com varredura entre 20° e 50° com passo angular de 0,05° e velocidade de 3s/ponto de contagem.

Devido às limitações do programa Trieste, a indexação dos picos observados nos difratogramas foi feita através de comparações com as fichas do JCPDS. Foram analisadas as superfícies sinterizadas e retificadas das cerâmicas.

A análise quantitativa das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) é muito importante para o estudo da transformação de fases característica da zircônia, considerando a sua relação com a tenacidade à fratura do material. Para a determinação da quantidade de fase “t→m” transformada foram utilizadas as intensidades de reflexão obtidas nos difratogramas de raios X.

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F_m) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ($\bar{1}11)_m$ e $(111)_m$ e, ainda, do pico tetragonal $(101)_t$, pelo uso da seguinte expressão:

$$F_m = \frac{1,311 X_m}{1 + 0,311 X_m}, \quad (3.5)$$

para a qual:

$$X_m = \frac{(\bar{1}11)_m + (111)_m}{(\bar{1}11)_m + (111)_m + (101)_t}, \quad (3.6)$$

onde: X_m = fração de fase monoclinica presente;
 $I_m(111)$ = intensidade do plano monoclinico (111);
 $I_m(\bar{1}11)$ = intensidade do plano monoclinico ($\bar{1}11$);
 $I_t(101)$ = intensidade do plano tetragonal (101);

3.3.3 – Análise microestrutural das cerâmicas sinterizadas

A estrutura de cada amostra de cerâmica sinterizada foi observada por microscopia eletrônica de varredura. As superfícies das amostras foram observadas com o propósito de se verificar o estado de densificação da estrutura, os tamanhos e as formas dos grãos e identificar os possíveis defeitos remanescentes após a etapa de sinterização (poros e falhas de compactação).



Figura 3.10 Microscópio eletrônico de varredura – DEMAR-EEL-USP

Foram executadas observações dos materiais sinterizados utilizando-se o microscópio eletrônico LEO 1450VP com WDS acoplado (Figura 3.10), do Laboratório de Microscopia da Escola de Engenharia da USP/Lorena e do Departamento de Balística da Polícia Federal em Brasília.

Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas. Foi realizado o desbaste automático em lixas e polimento em panos diamantados, com granulometria de 180 mesh à 600 mesh para obtenção de uma superfície plana para análise. Após o desbaste, as amostras foram polidas com pastas de diamante na seqüência de 15 μm , 9 μm , 6 μm , 3 μm e 1 μm . O tempo de polimento variou em função da evolução do processo.

Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofreram ataque térmico por um período de 15 min, ao ar, a 1500°C para as amostras microparticuladas e a 1300°C para as amostras nanoparticuladas, utilizando-se uma taxa de aquecimento de 25°C/min e posterior resfriamento à taxa de 20°C/min para ambos os grupos de

amostras, buscando desta forma garantir uma boa revelação dos contornos de grão.

As amostras foram recobertas com um filme de ouro que possibilitou a condução dos elétrons e permitiu melhor contraste no exame ao microscópio.

A distribuição de tamanhos de grão foi avaliada visando o estudo da influência da temperatura final de sinterização na microestrutura da cerâmica, e a correlação destes com os resultados avaliados para as propriedades mecânicas estudadas.

O tamanho de grão foi determinado pelo método das interseções lineares de metalografia quantitativa, de acordo com a norma ASTM-E112/96, utilizando a seguinte equação:

$$Tg = \left(\frac{L}{i}\right) * \left(\frac{1}{M}\right), \quad (3.7)$$

onde: Tg = tamanho de grão;

L = comprimento das linhas usadas pelo método quantitativo;

i = o número de interceptos ao longo da L ;

M = magnitude do aumento utilizado.

3.4 - CARACTERIZAÇÃO DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS SINTERIZADAS

3.4.1 – Resistência à flexão

O ensaio de flexão consiste na aplicação de uma carga P no centro de um corpo de prova específico, apoiado em dois pontos. A carga aplicada parte de um valor inicial igual a zero e aumenta lentamente até a ruptura do corpo de prova. O valor da carga aplicada versus o deslocamento do ponto central é a resposta do ensaio^[16].

Se no ensaio for utilizada uma barra biapoiada com aplicação de carga no centro da distância entre os apoios, ou seja, se existirem três pontos de carga, o ensaio é chamado de ensaio de flexão a três pontos. Se o ensaio consistir em uma barra biapoiada com a aplicação de carga em dois pontos equidistantes dos apoios, ou seja, se existirem quatro pontos de carga, o ensaio será chamado de ensaio de flexão em quatro pontos (Figura 3.11).

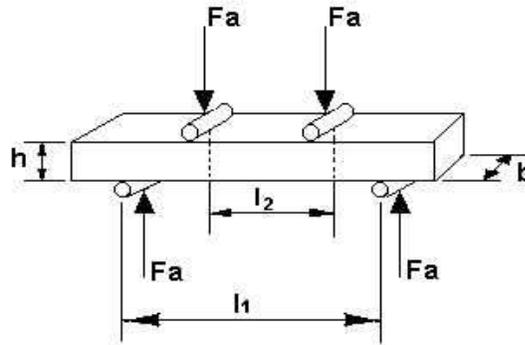


Figura 3.11 Representação esquemática do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos (face polida voltada para baixo). Fonte: [16].

Trata-se de um ensaio bastante aplicado em materiais frágeis ou de elevada dureza, como no caso de ferro fundido, aços-ferramenta, aços rápidos e cerâmicos estruturais, pois esses materiais, devido à baixa ductilidade, não permitem ou dificultam a utilização de outros tipos de ensaios mecânicos, como, por exemplo, a tração^[16].

Durante o ensaio ocorrem esforços normais e tangenciais na seção transversal do corpo, gerando um complicado estado de tensões em seu interior. Entretanto, é possível admitir algumas hipóteses que simplifiquem o problema, quais sejam^[16]:

- a) corpo de prova inicialmente retilíneo;
- b) material homogêneo e isotrópico;
- c) validade de lei de Hooke – material elástico;
- d) consideração de Bernoulli – as seções planas permanecem planas;
- e) existência de uma linha neutra no interior do corpo de prova que não sofre tensão normal. Esta linha encontra-se no centro de gravidade da seção transversal do corpo de prova, e não se desloca durante a flexão;
- f) distribuição linear da tensão normal na seção transversal, com a máxima compressão na superfície interna do corpo de prova e a máxima tração na superfície externa.

O ensaio de resistência à flexão em quatro pontos foi o escolhido para a determinação da resistência à fratura. O fato de resultar em valores mais confiáveis devido a uma maior região de incidência do momento fletor foi decisivo.

Na configuração do ensaio de flexão em quatro pontos, o corpo de prova é apoiado em dois pontos e a carga é aplicada em dois pontos, como dito anteriormente, permitindo que um volume maior do corpo seja submetido ao carregamento e criando uma região na qual a tensão e o momento fletor são máximos.

A resistência à flexão foi avaliada pela carga de colapso do corpo de prova, determinada em 4 pontos, seguindo as especificações ditadas pela norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90), à temperatura ambiente.

Os ensaios de flexão foram realizados em 25 corpos de prova ^[40] sinterizados para as amostras de cada fabricante, sendo utilizada a velocidade de aplicação da carga de 0,5 mm/min com espaçamentos de 40 e 20 mm entre os roletes de apoio e de aplicação de carga, I_1 e I_2 respectivamente (Figura 3.11), utilizando-se uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS-250KN (Figura 3.12).



Figura 3.12 Máquina Universal de Ensaio com adaptador para Fadiga a Flexão – USP-EEL-Demar. À direita fotografia do Kit para ensaios de flexão/fadiga.

Por meio do ensaio de flexão é possível obter importantes informações sobre o comportamento dos materiais quando submetidos a esforços de flexão. Dentre estas destacam-se o módulo de ruptura, o módulo de elasticidade, o módulo de resiliência e o módulo de tenacidade.

3.4.2 – Distribuição de Weibull

A Distribuição de Weibull tem se tornado uma ferramenta poderosa para tratar dados em ensaios de materiais, dispositivos eletrônicos e outros experimentos que apresentam grande variação nos dados^[16].

Um exemplo é o seu uso na determinação da resistência mecânica de materiais frágeis, tais como as cerâmicas. Como a resistência destes materiais é muito influenciada pelos defeitos presentes em sua microestrutura, como grãos ou poros, a distribuição de Weibull é aplicada com sucesso nestes casos, fornecendo resultados bastante precisos. Através da distribuição de Weibull, tanto a probabilidade de falha sob uma certa tensão, quanto o módulo de Weibull, que descreve a qualidade do material, podem ser obtidos^[16].

A distribuição exponencial não atende aos casos em que a taxa de falha seja decrescente (típico de falhas de juventude) ou crescente (típico dos mecanismos de desgaste). Uma generalização da distribuição exponencial foi feita por Waloddi Weibull (1951) para atender aos problemas não resolvidos pela distribuição exponencial^[16].

Weibull propôs esta distribuição para descrever o tempo de vida de materiais sob cargas que causavam fadiga e fraturas nestes materiais. Considerando-se a distribuição das falhas na forma:

$$P = 1 - e^{-\phi(x)} \quad (3.7)$$

onde P é a probabilidade de falha ao se considerar o fator x , que pode ser a resistência do material, por exemplo. Weibull propôs que $\phi(x)$ tem que ser uma função positiva não-decrescente. A distribuição, proposta por ele, é descrita como:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x - x_u}{x_o} \right)^m \right], \quad (3.8)$$

para $x \geq x_u, x_o > 0, m > 0$.

Na Equação 3.8, x_o é o fator de escala, que é o valor característico da distribuição, tal como o tempo de vida, a resistência mecânica ou a carga, m é o parâmetro de forma da distribuição, mais conhecido como coeficiente de Weibull. Este

valor controla a variância dos valores medidos, quanto maior seu valor, mais estreita é a distribuição dos valores medidos, e mais alto é o pico; x_u é chamado parâmetro de localização, que é o menor valor característico do parâmetro medido. A probabilidade de ocorrer uma falha se, por exemplo, a tensão aplicada for menor que x_u é zero.

Weibull aproveitou-se da teoria do elo mais fraco de uma corrente para descrever o comportamento da resistência mecânica de materiais onde o ponto com menor resistência determina a resistência do corpo inteiro. Desta forma, a resistência medida será sempre o menor valor dentre um conjunto de valores possíveis. Se os ensaios forem repetidos, outros valores mínimos serão obtidos. Assim, a resistência medida pode ser considerada um valor aleatório^[16].

A Equação 3.8 é chamada Distribuição de Weibull com 3 Parâmetros. Para simplificar, pode-se seguramente assumir que x_u é nulo. A distribuição resultante é chamada Distribuição de Weibull com 2 Parâmetros^[35]:

$$P = 1 - \exp \left[- \left(\frac{x}{x_o} \right)^m \right] \quad (3.9)$$

Esta forma da distribuição de Weibull tem sido intensamente usada quando o menor valor da variável aleatória pode ser assumido como sendo zero. Por exemplo, o menor valor possível de resistência de qualquer corpo cerâmico é zero^[35].

Através do rearranjo da Equação 3.9 e da aplicação de logaritmo natural duas vezes, obtêm-se uma equação linear^[35]

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right) = m \ln x - m \ln x_o \quad (3.10)$$

A probabilidade de falha, P , para um valor x_i pode ser calculada através de n dados medidos, após ordená-los de tal forma que $x_1 \leq x_2 \leq x_3 \leq \dots \leq x_n$. Um estimador para P pode ser calculado como^[35]

$$P_i = \frac{i}{n+1} \quad (3.11)$$

onde P_i é a probabilidade de ocorrer o evento em estudo caso o valor da variável em estudo, a tensão aplicada, por exemplo, seja x_i .

Um tratamento estatístico mais sofisticado indica que, para o tamanho amostral normalmente utilizado ($\cong 30$), é mais interessante o uso do estimador^[35]

$$P_i = \frac{i-0,5}{n} \quad (3.12)$$

onde a resistência mecânica é avaliada para um probabilidade de fratura de 50% ($\sigma_{50\%}$).

Para estimar os parâmetros m e x_o , pode-se plotar os dados em um gráfico e obtê-los à partir deste, ou pode-se efetuar uma regressão linear.

Aplicando-se a Equação 3.9 ao estudo da resistência mecânica de materiais frágeis e levando-se em consideração a probabilidade de falha por unidade de volume, obtêm-se a Equação 3.13^[35]:

$$P = 1 - \exp \left[- \int_{V_o}^V \left(\frac{\sigma_p}{\sigma_o} \right)^m dV \right] \quad (3.13)$$

Aplicando-se o logaritmo natural, obtêm-se a Equação 3.14^[35]:

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right) = m \ln \sigma_p - m \ln \sigma_o + \ln \left(\frac{V}{V_o} \right) \quad (3.14)$$

onde σ_p é a tensão de ruptura do material associada à probabilidade P , σ_o é a resistência média do material, V e V_o são, respectivamente, o volume final e inicial do corpo de prova. Assumindo-se que não haja variação de volume, obtêm-se a expressão em sua forma final^[35]

$$\ln \left(\ln \left(\frac{1}{1-P} \right) \right) = m \ln \sigma_p - m \ln \sigma_o \quad (3.15)$$

Obs: Os parâmetros da distribuição de Weibull para um determinado conjunto de dados pode ser estimado através de vários métodos diferentes.

3.4.3 - Dureza

A dureza superficial das cerâmicas foi determinada pelo uso da técnica de microdureza Vickers. Nesta técnica, a determinação da dureza está baseada no tamanho da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada no penetrador de diamante. Este penetrador tem formato piramidal, com seção quadrada^[09, 35].

A dureza Vickers se baseia na resistência que o material oferece à penetração de uma pirâmide de diamante de base quadrada e ângulo entre faces de 136°, sob uma determinada carga. O valor de dureza Vickers (HV) é o quociente da carga aplicada P pela área de impressão **a** deixada no corpo ensaiado^[09, 35].

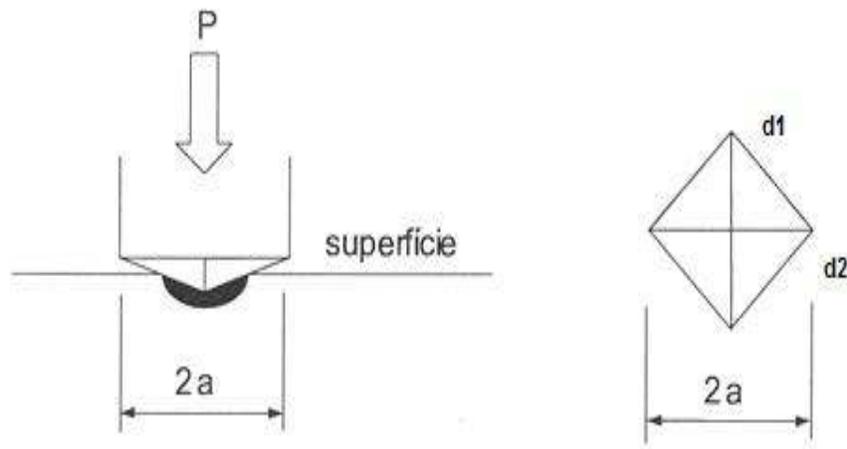


Figura 3.13 Técnica de impressão Vickers para a medida de dureza na superfície de materiais.

A máquina que faz o ensaio Vickers não fornece o valor da área de impressão da pirâmide, mas permite obter, por meio de um microscópio acoplado, as medidas d_1 e d_2 formadas pelos vértices opostos da base da pirâmide^[09, 35].

Conhecendo as medidas das diagonais é possível calcular a área da pirâmide de base quadrada (A), utilizando-se a equação^[09, 35]:

$$A = \frac{d^2}{2 * \text{sen} \left(\frac{136^\circ}{2} \right)} \quad (3.14)$$

Com a equação para cálculo da HV, e substituindo A pela Equação 3.14, tem-se:

$$HV = \frac{F}{A} \Rightarrow HV = \frac{F}{\frac{d^2}{2 * \text{sen } 68^\circ}} \Rightarrow HV = \frac{F * 2 * \text{sen } 68^\circ}{d^2} \Rightarrow HV = \frac{0,0018544 * F}{d^2} \quad (3.15)$$

Na Equação 3.15, a força deve ser expressa em Newton (N) e d corresponde à diagonal média, ou seja^[09, 35]

$$d = \frac{d_1 + d_2}{2}, \quad (3.16)$$

e deve ser expresso em milímetro (mm). Se a máquina der o resultado em micron (μm), esse valor deve ser convertido em milímetro^[09, 35].

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

Por razões estatísticas, foram realizadas 5 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 2000 gf aplicada durante 30 segundos. Foi utilizado o microdurômetro modelo Micromet 2004.



Figura 3.14 Microdurômetro Micromet 2004 – USP-EEL-Demar.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das

impressões fosse de no mínimo cinco vezes a medida da semi-diagonal de indentação mais o tamanho da trinca (5c) ou de quatro vezes a diagonal da indentação (4d), conforme a Figura 3.15 [09, 35].

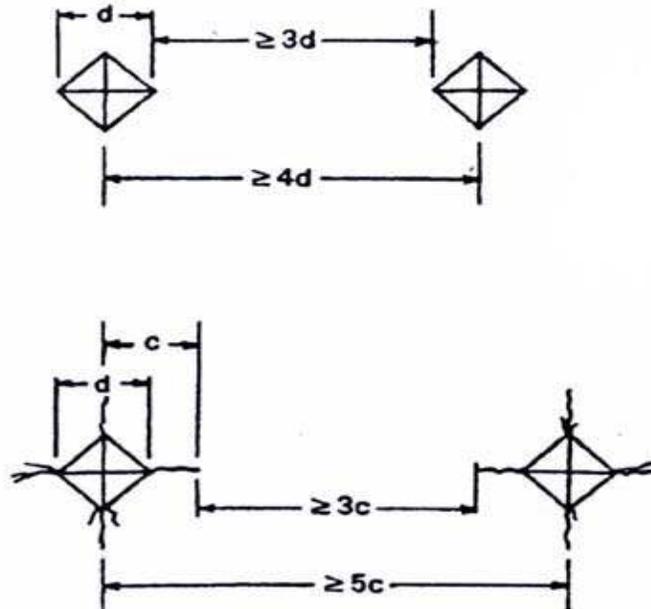


Figura 3.15 Distância entre as indentações Vickers conforme norma ASTM C-1327-99.

Somente as diagonais de impressão consideradas aceitáveis (Figuras 3.16 e 3.17) dentro dos padrões da norma tiveram medidas utilizando o microscópio óptico, e analisador de imagens, com aumento de 100x [09, 35].

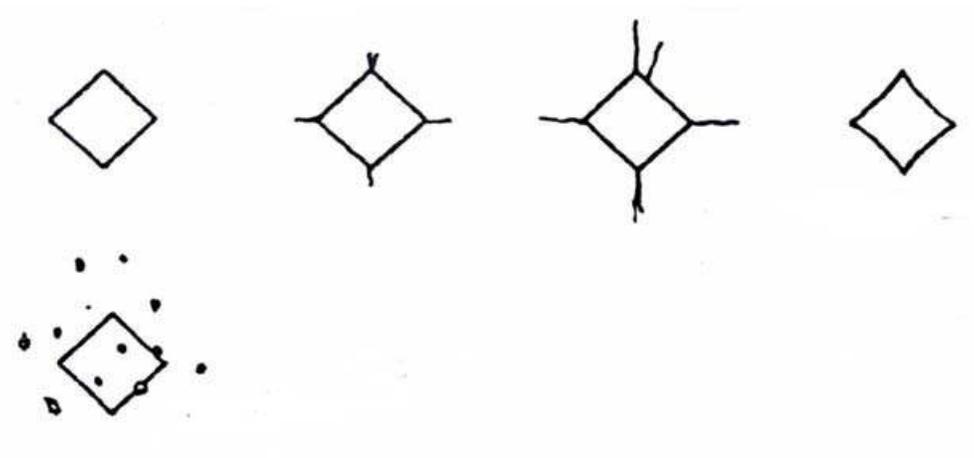


Figura 3.16 As indentações Vickers aceitáveis conforme a norma ASTM C-1327-99.

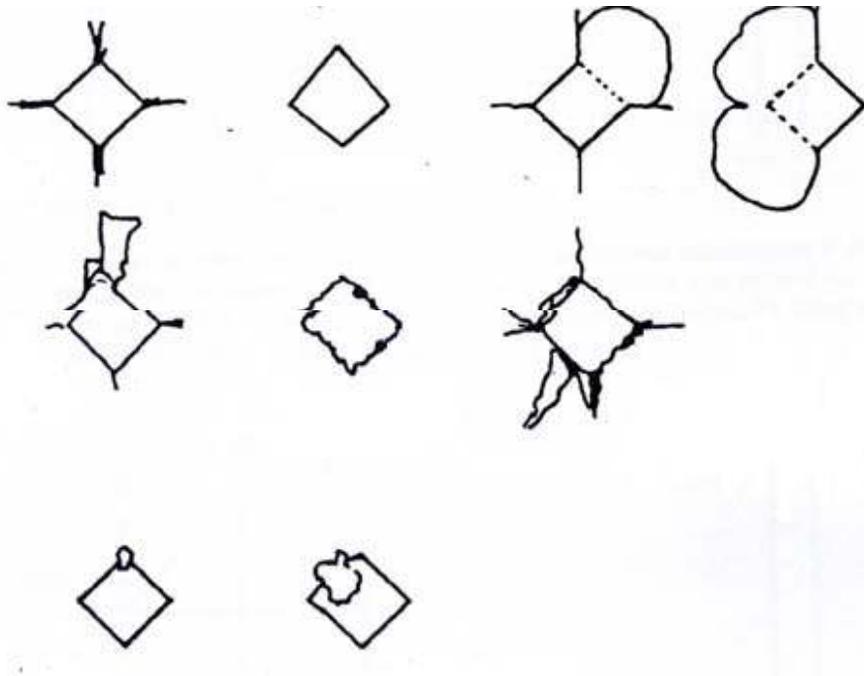


Figura 3.17 As indentações Vickers não aceitáveis conforme a norma ASTM C-1327-99.

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), conforme a Equação 3.15.

3.4.4 – Tenacidade à Fratura

Para a determinação da tenacidade à fratura das cerâmicas sinterizadas foi utilizado o método da impressão Vickers. Este método permite a avaliação da tenacidade da superfície do material. No ensaio, um penetrador Vickers é empregado para produzir trincas radiais à impressão feita na superfície da cerâmica^[09, 35].

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

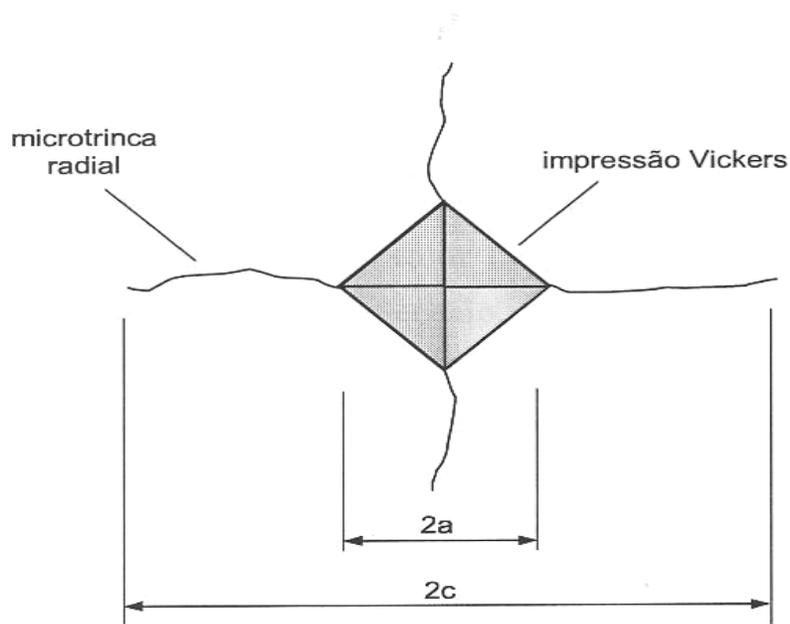


Figura 3.18 Representação esquemática das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica decorrente da impressão Vickers.

Conforme descrito no item 3.4.3, foram realizadas 5 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras, as quais já estavam embutidas e polidas. Cada impressão apresentava dois pares de trincas radiais, o que gerou um total de 10 pares de trincas.

Nos cálculos, foram utilizados, para cada amostra, pelo menos 5 pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações.

A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

As trincas foram medidas e sua geometria observada com o auxílio do analisador de imagens IA 3001 da LECO acoplado a um microscópio Olympus BME 3 de platina invertida, com aumento de 100X.

Medindo-se o comprimento de trinca em cada vértice das indentações piramidais foi levantado o comprimento médio das trincas para obtenção da tenacidade das amostras (K_{IC}), utilizando a Equação 3.17 que fora escolhida devido ao valor da relação $c/a < 2,5$, onde a é a semidiagonal da indentação e c é a soma do comprimento da trinca com a semidiagonal de indentação^[09, 35].

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H_V} \right)^{1/2} * P * b^{-3/2} \quad (3.17)$$

onde:

- K_{IC} = Tenacidade à fratura ($\text{MPa.m}^{1/2}$);
- E = Módulo de elasticidade (GPa) = 190 GPa^[17];
- H_V = Dureza Vickers (GPa), calculada segundo a Equação (3.15);
- P = Carga de indentação (MPa);
- b = Comprimento médio de trinca (m).

Os valores de tenacidade à fratura encontrados neste trabalho, foram corrigidos levando-se em conta a densidade do material, uma vez que o aumento da porosidade reduz a tenacidade por diminuição da área resistente e pelo efeito de concentração de tensão nos poros. A correção foi realizada a partir da equação 3.18^[09, 35]:

$$K_{ICp} = K_{ICd} * e^{-bp} \quad (3.18)$$

onde:

- K_{ICp} = Tenacidade à fratura do material corrigida, considerando a porosidade ($\text{MPa.m}^{1/2}$);
- K_{ICd} = Tenacidade à fratura do material suposto denso ($\text{MPa.m}^{1/2}$);
- b = $5,3 \pm 0,4$ (Nos cálculos, adotou-se $b = 5,3$);
- p = porosidade aparente do material.

3.4.5 – Tratamento estatístico dos dados

Neste trabalho, foram realizados um grande número de ensaios para cada composição. Como em qualquer experimento, os resultados bem como as conclusões obtidas a partir dos mesmos, dependem, em grande parte, da maneira como estes dados foram coletados. Métodos estatísticos devem ser utilizados para analisar os dados de tal forma que os resultados e conclusões sejam válidos e objetivos.

A fim de se obter conclusões válidas e objetivas ao se comparar as médias que foram obtidas a partir dos resultados dos ensaios realizados para determinação da massa específica, dureza, tenacidade e resistência à flexão, foi utilizada a análise de variância. A análise de variância é a técnica mais utilizada no campo da inferência estatística, sendo considerada um procedimento apropriado para o teste de igualdade de diversas médias^[09].

Quando o resultado do teste de F da Análise de Variância é significativo, existem evidências para a não aceitação de H_0 como verdadeira, a um dado nível $\alpha\%$ de probabilidade (significância), isto é, aceita-se a existência de efeitos diferenciados para os tratamentos^[09]. O próximo passo será a identificação das diferenças existentes entre os tratamentos. Este estudo será feito através de comparações entre as médias dos tratamentos obtidas nos experimentos tomadas duas a duas.

Neste caso, formula-se todas as possíveis comparações entre duas médias e testa-se cada uma destas comparações. As hipóteses para cada comparação pode ser^[09]:

H_0 : As duas médias não diferem entre si;

H_1 : As duas médias são diferentes.

Como existe um erro associado a toda estimativa e estes contrastes de média são estimativas, a decisão deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isto, realizou-se o teste estatístico de Tukey, que é um teste de comparação múltipla entre todas as médias dos tratamentos tomadas duas a duas. O roteiro para a aplicação do teste de Tukey é^[09]:

1. Cálculo das diferenças entre as médias 2 a 2;
2. Escolha do nível de significância ($\alpha\%$);
3. Cálculo da DMS (Diferença Mínima Significativa), dada por:

$$DMS = q_{(l,v)} * \sqrt{\frac{QMErro}{J}} \quad (3.19)$$

onde $q_{(l,v)}$ é a amplitude total estudentizada para uso no teste de Tukey, ao nível de $\alpha\%$ de probabilidade, para l tratamentos e v graus de liberdade do Erro Experimental;

4. Se o valor da comparação for maior que a DMS, o teste é significativo e rejeita-se H_0 . Senão, o teste é dito não significativo e não há motivo para

rejeitar H_0 .

Para simplificar-se a aplicação do teste de Tukey, usa-se o algoritmo:

Passo 1. Calcular a DMS;

Passo 2. Com as médias em ordem decrescente, colocar uma letra qualquer para a primeira média. Esta será a primeira média base;

Passo 3. Subtrair a DMS da média base, obtendo-se o intervalo:

$$[(\text{média base} - \text{DMS}) ; (\text{média base})].$$

Toda média contida neste intervalo recebe a mesma letra da média base. A primeira média fora do intervalo recebe uma letra diferente da média base;

Passo 4. Mudar para a próxima média e repetir o Passo 3 até que a média base seja a penúltima.

4 – RESULTADOS E DISCUSSÕES

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos, quantitativamente e qualitativamente, e são realizadas discussões sobre suas possíveis justificativas. Seus valores são apresentados na forma de gráficos e tabelas. Para uma comparação mais ampla, foram acrescentados resultados obtidos pelo grupo de estudos em cerâmica para blocos de zircônia dos fabricantes IVOCLAR e ZIRCONZHAN.

4.1 – CARACTERIZAÇÃO DOS BLOCOS PRÉ-SINTERIZADOS

4.1.1 – Massa específica teórica e a “verde” do bloco pré-sinterizado

O valor da densidade a verde dos corpos de prova das cerâmicas nanoparticuladas e microparticuladas foram avaliados via o método geométrico. Mediram-se as dimensões de 12 corpos de prova. Para a largura, a altura e o comprimento efetuaram-se 3 medidas calculando-se sua média e desvio padrão.

A densidade a verde foi obtida pela razão massa/volume (g/cm^3) e expressa como percentual da densidade teórica. O valor da densidade teórica para as cerâmicas da ProtMat Materiais Avançados foi calculado pela regra das misturas, utilizando-se a equação

$$\rho_T = \frac{1}{\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}} \quad (4.1)$$

onde ρ_T é a densidade teórica da composição (g/cm^3), w_i é a porcentagem em peso e ρ_i a densidade de cada óxido.

As densidades à verde avaliadas para cada corpo de prova nanoparticulado e microparticulado são apresentadas na Tabela 4.1. e a densidade teórica é apresentada na Tabela 4.2. Todos os resultados foram calculados seguindo-se as regras de tratamento e propagação de erros.

Tabela 4.1 – Densidades a verde calculadas para cada corpo de prova nanoparticulado e microparticulado.

Amostra	$\rho_{\text{nanoparticuladas}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$	$\rho_{\text{microparticuladas}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
1	3,2267	3,2308
2	3,2258	3,2295
3	3,2243	3,2310
4	3,2283	3,2287
5	3,2255	3,2279
6	3,2270	3,2295
7	3,2281	3,2304
8	3,2246	3,2302
9	3,2246	3,2300
10	3,2258	3,2307
11	3,2257	3,2298
12	3,2266	3,2299

Tabela 4.2 – Densidade teórica da ZrO₂ ProtMat Materiais Avançados.

Óxidos	%peso	w_i	$\rho_i \text{ (g/cm}^3\text{)}$	w_i/ρ_i	$\sum_i \frac{w_i}{\rho_i}$	$\rho_{\text{Teórico}} \text{ (g/cm}^3\text{)}$
Y ₂ O ₃	5,19	0,0519	5,01	0,0104	0,1671	5,98
Al ₂ O ₃	0,005	0,00005	3,97	0,0000		
SiO ₂	0,002	0,00002	2,65	0,0000		
Fe ₂ O ₃	0,003	0,00003	5,24	0,0000		
Na ₂ O	0,005	0,00005	2,27	0,0000		
ZrO ₂	94,80	0,9480	6,05	0,1567		

Finalizando-se os cálculos para determinação da densidade via método geométrico tem-se a avaliação da média e do desvio padrão das densidades verificadas, obtendo-se os valores de $(3,226 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$ e $(3,230 \pm 0,001) \text{ g/cm}^3$ para as densidades a verde das amostras nanoparticuladas e microparticuladas, respectivamente, e utilizando-se a densidade teórica calculada obteve-se uma densidade relativa a verde de 53,95% para as amostras nanoparticuladas e uma densidade relativa a verde de 54,01% para as amostras microparticuladas. Observando-se os valores encontrados verifica-se uma diferença muito pequena dentre estes da ordem de 1% .

4.1.2 – Retração linear dos blocos de ZrO_2 nanoparticulados

Seguindo-se o procedimento indicado na sessão 3.2.2 – Análise preliminar de dilatação durante a sinterização - observou-se o comportamento do pó nanoparticulado, apresentado na Figura 4.1. São verificados três estágios distintos de sinterização. O primeiro estágio compreende desde o início do aquecimento até o início da retração, em torno de $900^\circ C$. Este estágio é caracterizado por um rearranjo das partículas. Inicia-se a transferência de matéria entre as partículas vizinhas, via contatos formados na etapa de compactação com a formação dos “pescoços”. Neste estágio, a retração é desprezível.

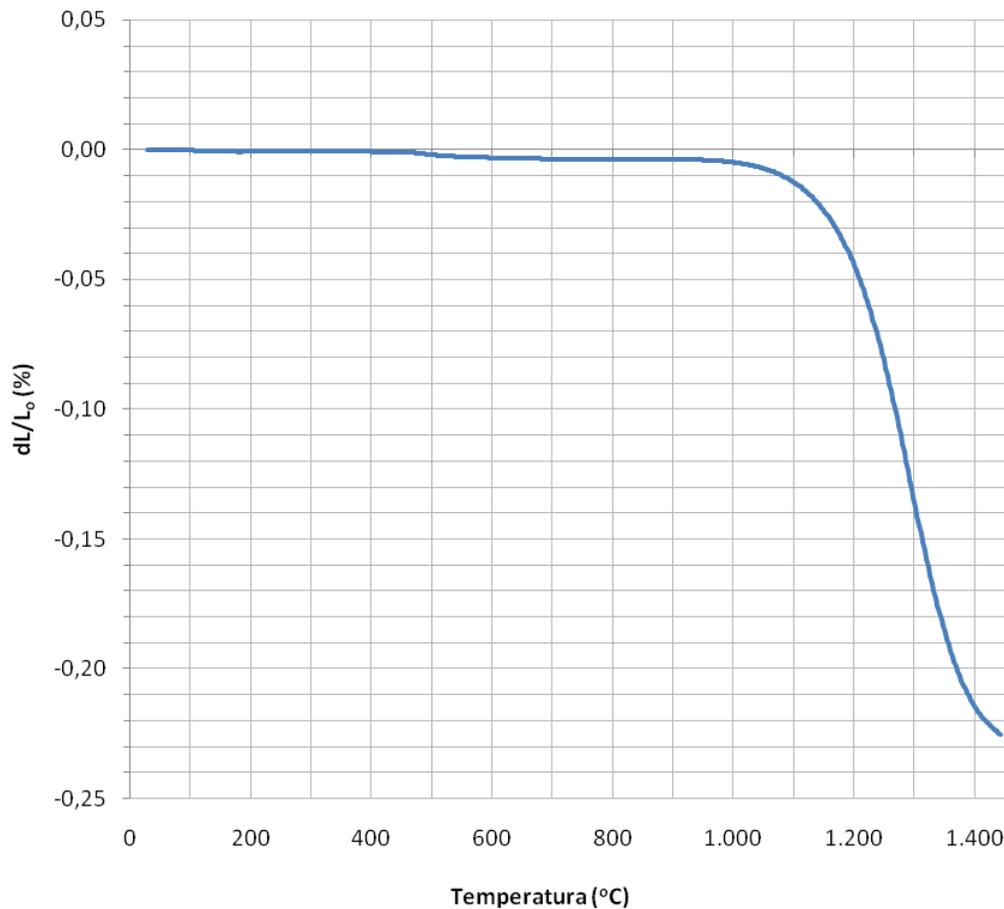


Figura 4.1 Retração térmica linear em função da temperatura para os compactados de zircônia nanoparticulada, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.

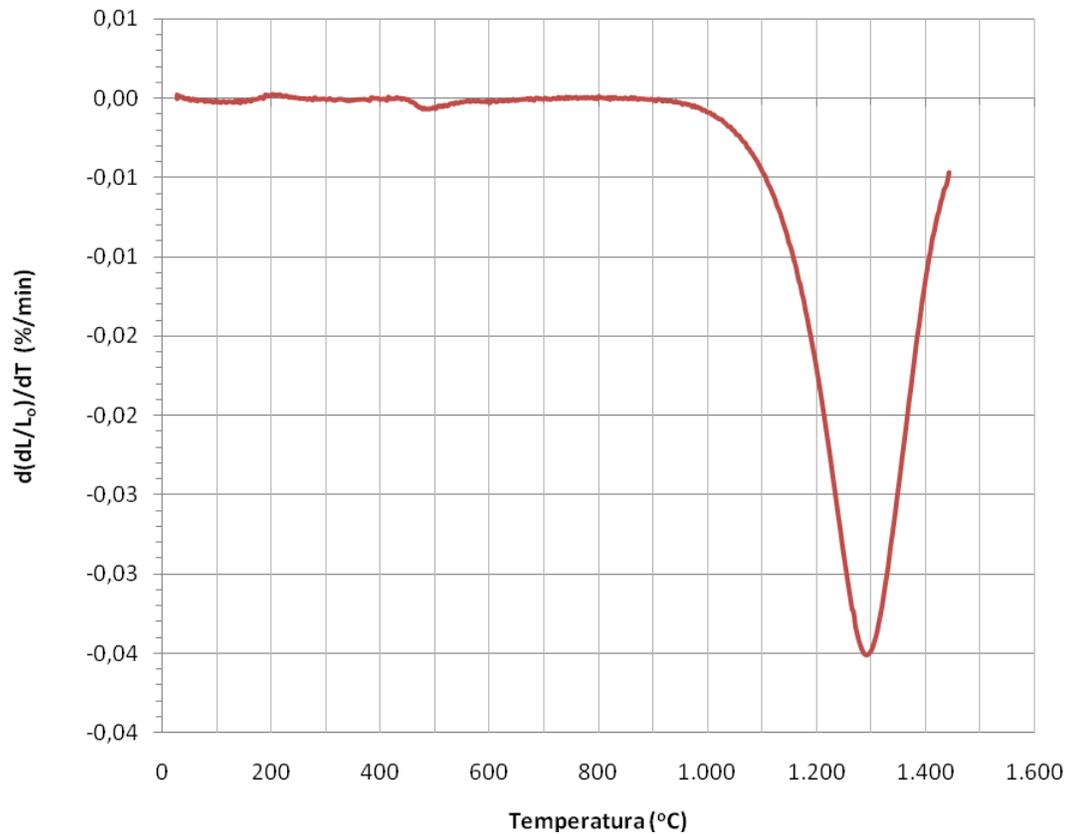


Figura 4.2 Retração térmica linear em função da taxa de retração para os compactados de zircônia nanoparticulada, durante o ensaio de sinterização realizado em dilatômetro.

O segundo estágio compreende uma faixa intermediária da sinterização, que se estende do início da retração (final do primeiro estágio) até a máxima retração medida. Este estágio está relacionado ao isolamento e decréscimo de diâmetro e quantidade dos poros existentes e ao coalescimento dos grãos ocorrendo a retração máxima do corpo cerâmico.

Para amostra produzida com pó nanoparticulado, o final do segundo estágio ocorreu em 1450°C, com retração linear de 24,20%, que corresponde ao valor máximo atingido. A partir deste ponto até o término do ensaio de dilatometria, ocorre o estágio final da sinterização. Este é caracterizado pela eliminação gradual da porosidade e pelo crescimento dos grãos. A curva mostra uma pequena variação da retração térmica linear neste estágio. Na amostra compactada do pó nanoparticulado houve uma diminuição de 1,2% no valor da retração linear.

A curva de derivada da retração linear em função do tempo de sinterização (Figura 4.2) mostra uma elevada velocidade de densificação dos compactados nanoparticulados, o que é coerente ao fato dos pós nanoparticulados apresentarem maior superfície de contato entre várias partículas de menor diâmetro e desta forma permitirem a formação de “pescoços” e a própria migração de massa com maior rapidez.

4.1.3 – Difração de Raios X

Seguindo-se o mesmo procedimento indicado na sessão 3.3.2 – Análise das fases cristalinas - obteve-se os difratogramas para os pós dos blocos pré-sinterizados. A Figura 4.3 apresenta o difratograma de raios-X da ZrO₂ nanoparticulada e a Figura 4.4 apresenta os difratogramas de raios-X da ZrO₂ microparticulada.

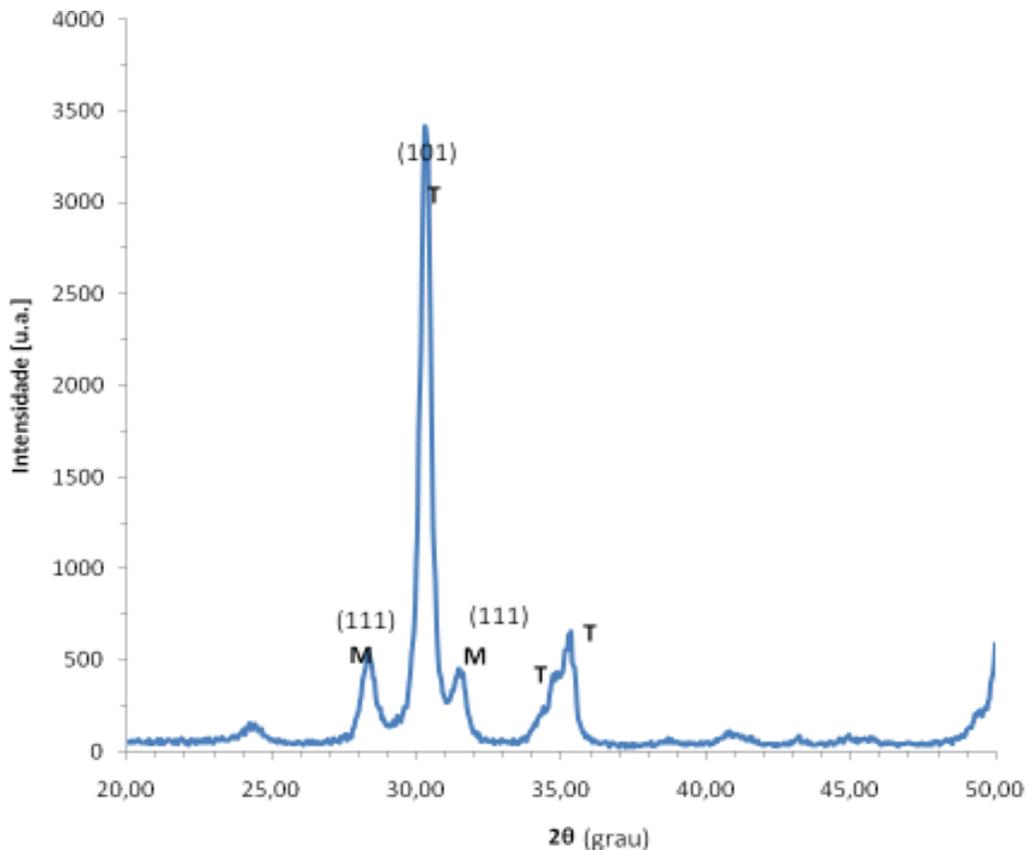


Figura 4.3 Difratograma de raios X da ZrO₂ nanoparticulada: (M) Monoclínica e (T) Tetragonal.

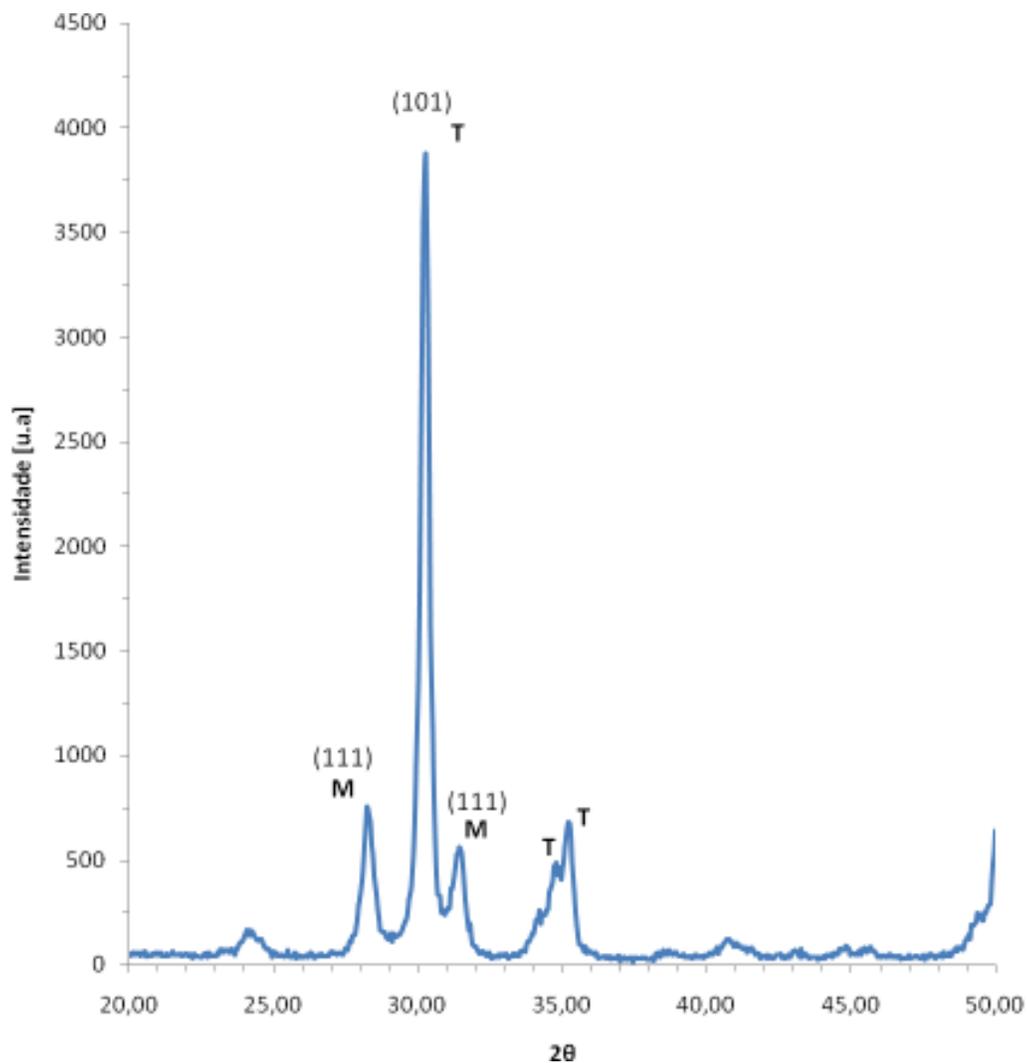


Figura 4.4 Difratoograma de raios X da ZrO_2 micrométrica: (M) Monoclínica e (T) Tetragonal.

Tabela 4.3 – Percentuais de fase monoclínica verificados.

Cerâmicas	% de fase monoclínica
Nanoparticulada – ProtMat	27,50
Microparticulada - ProtMat	28,50

De acordo com os difratogramas de raios X dos blocos (Figuras 4.3 e 4.4), os valores percentuais de fase monoclínica verificados são apresentados à Tabela 4.3 e indicam a presença majoritária da fase cristalina tetragonal da zircônia e uma

quantidade considerável de zircônia monoclinica transformada. Após a sinterização, esse percentual de fase monoclinica irá transformar-se quase que totalmente em tetragonal, pois tem-se temperatura, tempo, taxas de resfriamento e teores de Y_2O_3 suficientes para estabilização total da zircônia tetragonal em temperatura ambiente. Esses resultados são importantes, pois a zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando sua confiabilidade para aplicações estruturais.

4.2 – CARACTERIZAÇÃO DOS BLOCOS SINTERIZADOS

4.2.1 – Densidade

Seguindo-se o procedimento indicado na sessão 3.3.1 – Massa Específica - avaliou-se as densidades relativas dos corpos de prova das cerâmicas. Como ilustração dos cálculos realizados são apresentados os valores obtidos para os corpos de prova das cerâmicas nanométricas sinterizadas à 1300°C.

Seguindo-se o método geométrico, mediu-se as dimensões de 8 corpos de prova. Para cada dimensão fez-se 3 medições e calculou-se sua média e desvio. As densidades avaliadas são apresentadas na Tabela 4.4. Todos os resultados foram calculados seguindo-se as regras de tratamento e propagação de erros.

Tabela 4.4 – Densidade calculada para cada corpo de prova das cerâmicas nanométricas sinterizadas à 1300°C.

Amostra	Volume (mm ³)	Volume (cm ³)	Massa (g)	ρ (g/cm ³)
1	565,908	0,565908	3,33	5,88
2	565,602	0,565602	3,33	5,89
3	572,108	0,572108	3,21	5,61
4	573,018	0,573018	3,26	5,69
5	558,691	0,558691	3,29	5,89
6	562,475	0,562475	3,28	5,83
7	564,597	0,564597	3,26	5,77
8	568,710	0,568710	3,32	5,84

Seguindo-se o método de Arquimedes, mediu-se a massa do fio, a massa úmida e seca de cada um dos 8 corpos de prova e calculou-se a densidade da água via a Equação (3.3) para uma temperatura ambiente de 20°C. Os valores obtidos estão representados na Tabela 4.5.

Tabela 4.5 – Valores obtidos para m seca, m úmida, m do fio e densidade da água à temperatura de 20°C.

Amostra	m seca (g)	m imersa (g)	m úmida (g)	m do fio (g)	ρ_{H_2O} (g/cm ³)
1	3,28124	2,72673	3,28698	0,00442	0,99707
2	3,27686	2,72104	3,28152		
3	3,15797	2,62098	3,16116		
4	3,21765	2,66968	3,21935		
5	3,24098	2,69035	3,24374		
6	3,23483	2,68563	3,23796		
7	3,21445	2,66965	3,21858		
8	3,27244	2,71895	3,27788		

Tabela 4.6 – Densidades calculadas via os métodos de Arquimedes e Geométrico.

Amostra	Método de Arquimedes			Método Geométrico		
	ρ (g/cm ³)	$\rho_{relativa}$ (g/cm ³)	%Pa	ρ (g/cm ³)	$\rho_{relativa}$ (g/cm ³)	%Pa
1	5,85337	97,88%	2,16%	5,88	97,26%	2,74%
2	5,83189	97,52%	2,54%	5,89	97,31%	2,69%
3	5,81577	97,25%	2,82%	5,61	92,74%	7,26%
4	5,80789	97,12%	2,96%	5,69	94,04%	5,96%
5	5,82197	97,36%	2,71%	5,89	97,33%	2,67%
6	5,82593	97,42%	2,64%	5,83	96,39%	3,61%
7	5,83561	97,59%	2,47%	5,77	95,44%	4,56%
8	5,84835	97,80%	2,25%	5,84	96,49%	3,51%

Finalizando-se os cálculos para determinação da densidade via método geométrico e Arquimedes (Tabela 4.6), tem-se a avaliação da média e do desvio padrão das densidades verificadas, obtendo-se o valor de $(5,8 \pm 0,1)$ g/cm³ para o método geométrico e de $(5,83 \pm 0,02)$ g/cm³ para o método de Arquimedes. Pode-se observar que o menor erro obtido no método de Arquimedes é um bom indicativo da maior precisão deste sobre o método geométrico. Com isto, os corpos de prova das demais cerâmicas tiveram os valores de suas densidades avaliados via método de Arquimedes, obtendo-se os valores apresentados na Figura 4.6.

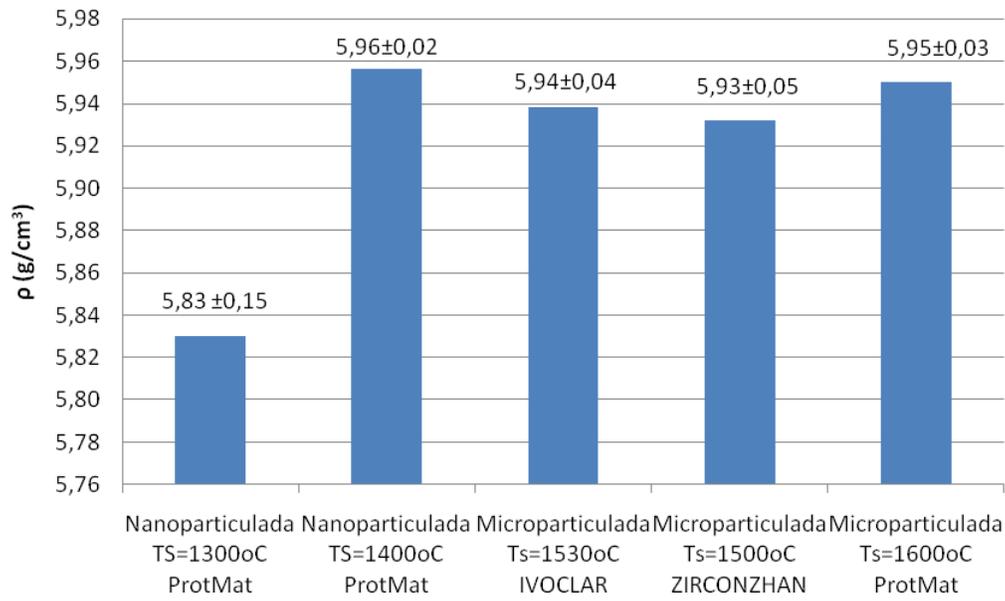


Figura 4.5 Densidades avaliadas para as diferentes cerâmicas analisadas.

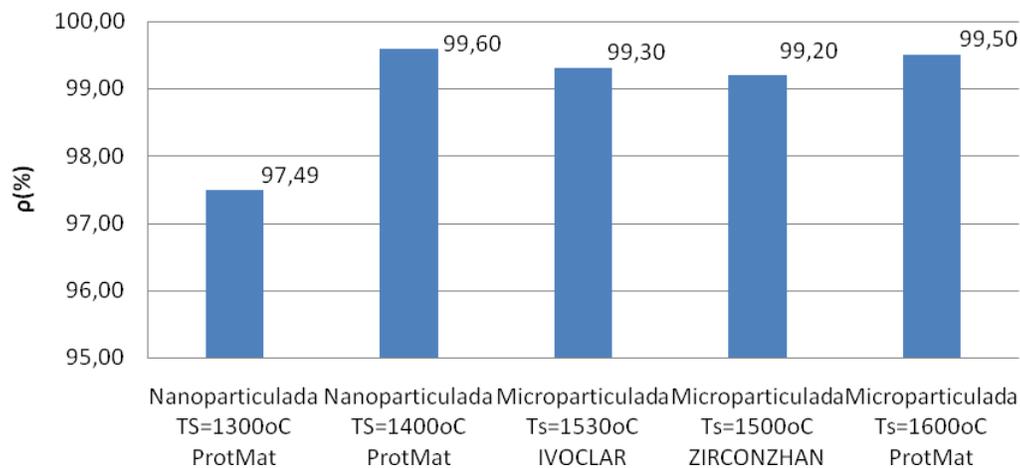


Figura 4.6 Densidades relativas avaliadas para as diferentes cerâmicas analisadas após sinterização.

Os valores avaliados indicam um percentual maior de poros presentes na cerâmica nanométrica sinterizada à 1300°C, característica esta que pode ser apontada como decorrente de uma temperatura e de um tempo de sinterização inferiores aos mínimos requeridos para eliminação total dos poros. Verifica-se que os demais valores de densidades são extremamente elevados e ficaram próximos, chamando-se a atenção para o fato de que, neste grupo, a cerâmica ProtMat nanométrica foi sinterizada a uma temperatura de 1400°C, consideravelmente inferior às demais temperaturas utilizadas

para a sinterização das cerâmicas micrométricas e apresentou a mais alta densidade relativa (Figura 4.6).

Como existe um erro associado a toda estimativa e estes contrastes de média são estimativas, a decisão deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isso, realizou-se o teste estatístico de Tukey. É um teste de comparação múltipla entre todas as médias dos tratamentos tomadas duas a duas. O roteiro encontra-se descrito à sessão 3.4.5 – Tratamento estatístico dos dados.

Tabela 4.7 – Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as densidades médias das cerâmicas tomadas duas a duas.

Teste de Tukey							
%	No. de Tratamentos	Graus de Liberdade do Erro Experimental	No. de Repetições por Tratamento	Amplitude Total Estudenizada	QMErro	Raiz	DMS
5	5	35	8	4,07	0,2583	0,1797	0,7313

Tabela 4.8 – Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Cerâmica	ρ (%)	ρ (g/cm ³)	Teste*
Nanométrica T _S =1300°C	97,49	(5,83 ± 0,15)	b
Nanométrica T _S =1400°C	99,60	(5,96 ± 0,02)	a
Micrométrica IVOCLAR T _S =1530°C	99,30	(5,94 ± 0,04)	a
Micrométrica ZIRCONZHAN T _S =1500°C	99,20	(5,93 ± 0,05)	a
Micrométrica T _S =1600°C	99,50	(5,95 ± 0,03)	a

*Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado.

Avaliando-se os resultados obtidos pelo Teste de Tukey (Tabela 4.8), verifica-se que a hipótese H₀ de médias iguais deve ser rejeitada, sendo possível afirmar que existe diferença significativa com 95% de confiança entre as densidades das amostras nanométricas sinterizadas à 1300°C e de todas as demais densidades calculadas.

Para as amostras sinterizadas com temperatura acima de 1300°C e após 4 horas, a influência do tempo de sinterização na densidade relativa torna-se insignificante. Nas amostras sinterizadas com temperaturas maiores (a partir de 1350°C), praticamente não há uma evolução da densidade relativa em função do tempo de sinterização, visto que

nestas condições, as amostras já apresentam valores de densidade relativa superiores a 99%.

As amostras sinterizadas com temperaturas maiores (1400°C) a densificação total já é praticamente atingida após 2 horas, portanto, a partir desse intervalo, os efeitos da densificação serão refletidos no crescimento de grão.

Com o aumento da temperatura de sinterização há um ligeiro aumento no tamanho dos grãos. Porém, nas amostras sinterizadas com temperaturas menores (abaixo de 1350°C), a densificação total só poderá ser atingida com a utilização de intervalos longos (acima de 4 horas, para a temperatura de 1300°C), pois a temperaturas menores tem-se uma difusividade menor e conseqüentemente apresentando mecanismos de sinterização menos efetivos, assim necessitando de tempos mais longos a fim de atingir a densificação total. Conforme observado anteriormente, intervalos longos não devem ser utilizados pois incentivam o crescimento de grãos.

Ao atingir a densificação total, uma microestrutura refinada pode ser obtida se a temperatura de sinterização for suficientemente alta para que a densificação total ocorra em pouco tempo (intervalos pequenos), minimizando desta forma efeito de crescimento de grãos em função do aumento do tempo de sinterização.

Geralmente, amostras cerâmicas sinterizadas com maior densidade relativa exibem melhores propriedades mecânicas^[09]. Os poros funcionam como concentradores de tensões e além disso há redução da área resistente. Todavia, existe sempre a influência da uniformidade da microestrutura sobre as propriedades mecânicas, que deverá ser considerada.

4.2.2 – Resistência a fratura por flexão

As cerâmicas estudadas nesse trabalho, tanto de estrutura micrométrica como nanométrica foram submetidas ao ensaio de resistência à flexão pelo método de flexão em quatro pontos (Figura 3.7), seguindo-se o procedimento indicado na sessão 3.4.1 – Resistência à flexão. Os valores medidos representam a média da medição em 25 amostras preparadas e trabalhadas seguindo-se a norma DIN EM 843-1 (ASTM C 1161-90).

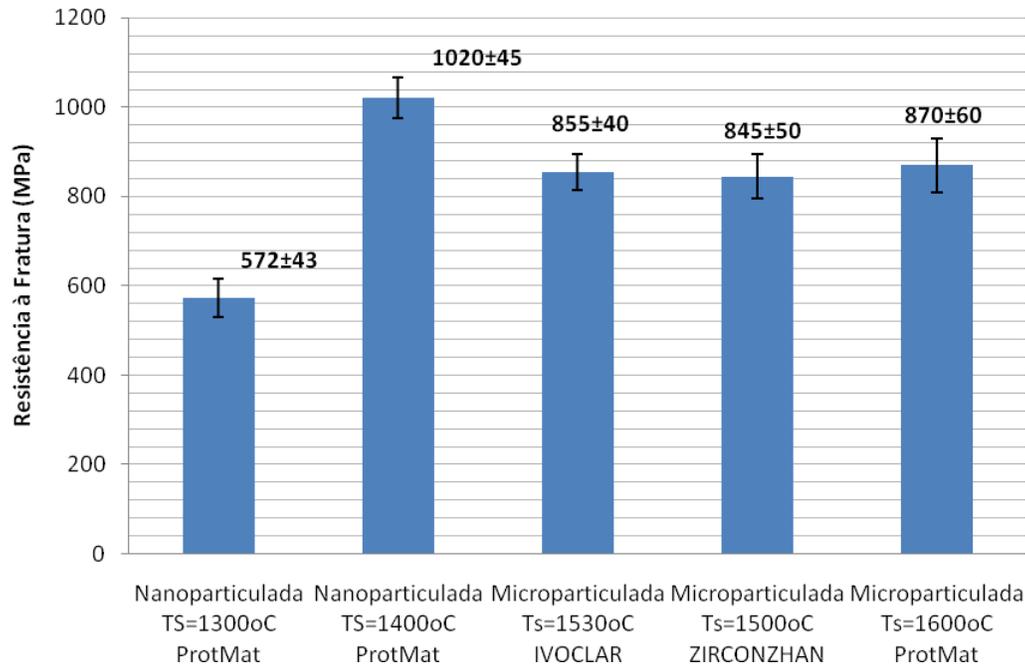


Figura 4.7 Valores avaliados para a resistência à flexão das diferentes cerâmicas analisadas.

A cerâmica nanométrica, sinterizada à 1300°C, apresentou menor valor de resistência à flexão que a correspondente cerâmica também nanométrica e sinterizada à 1400°C, mas comparando-se às demais cerâmicas de estrutura micrométrica, não apresentou diferença significativa na tensão de ruptura, levando-se em conta as diferenças de temperaturas de sinterização, no caso, 1600°C para a cerâmica micrométrica ProtMat, 1530°C para a cerâmica micrométrica IVOCLAR e 1500°C para a cerâmica micrométrica ZIRCONZHAN.

A baixa densidade relativa verificada após a sinterização na amostra sinterizada a 1300°C (Figura 4.7) pode ser indicada como uma das responsáveis pelo menor valor da resistência mecânica à ruptura da cerâmica nanométrica em relação à cerâmica nanométrica sinterizada à 1400°C. A cerâmica nanométrica sinterizada à 1400°C apresentou maior resistência à flexão, sendo este um resultado coerente com o fato da maior densificação apresentada por esta (menor quantidade e tamanhos de defeitos) em relação a outros materiais e a seus aspectos microestruturais, item a ser discutido posteriormente.

Outro efeito a ser considerado é o desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia. Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação da partícula de zircônia tetragonal em monoclinica na superfície ou em sua vizinhança. Por meio de tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula, neste momento são desenvolvidas tensões de compressão na superfície da cerâmica. Tensões estas que podem ser originadas a uma profundidade e até 10 μm . Como resultado, estas tensões contribuem para o aumento da resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que defeitos internos.

Novamente, devido à existência de um erro associado a toda estimativa, e estes contrastes de média são estimativas, a decisão deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isso, realizou-se o teste estatístico de Tukey.

Tabela 4.9 – Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as resistências médias das cerâmicas tomadas duas a duas.

Teste de Tukey							
%	No. de Tratamentos	Graus de Liberdade do Erro Experimental	No. de Repetições por Tratamento	Amplitude Total Estudenizada	QMErro	Raiz	DMS
5	5	120	25	3,92	0,2583	9,8209	38,4979

Tabela 4.10 – Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Cerâmica	Resistência à Fratura (MPa)	Teste*
Nanométrica $T_S=1300^\circ\text{C}$	(572 \pm 43)	c
Nanométrica $T_S=1400^\circ\text{C}$	(1020 \pm 45)	a
Micrométrica IVOCLAR $T_S=1530^\circ\text{C}$	(870 \pm 40)	b
Micrométrica ZIRCONZHAN $T_S=1500^\circ\text{C}$	(845 \pm 50)	b
Micrométrica $T_S=1600^\circ\text{C}$	(855 \pm 60)	b

*Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado.

Avaliando-se os resultados obtidos pelo Teste de Tukey, verifica-se que a hipótese H_0 de médias iguais deve ser rejeitada, sendo possível afirmar que existe diferença significativa com 95% de confiança entre as amostras. Observando-se a Tabela 4.10, verifica-se que as amostras micrométricas apresentam médias próximas,

diferindo-se das amostras nanométricas que também apresentam médias distintas entre si.

4.2.3 – Módulo de Weibull

Para usar a estatística de Weibull como uma das ferramentas de avaliação neste trabalho, o primeiro passo foi definir o estimador para a distribuição da probabilidade acumulativa de fratura P . O estimador escolhido foi $P_i = \frac{i}{n+1}$ [16].

O segundo passo foi a escolha da amostragem mínima capaz de gerar um valor do parâmetro ou módulo de Weibull. Existe uma tendência de estabilização do valor do parâmetro m em função do número de amostras envolvidas na sua determinação. Este fato está relacionado com o número de defeitos contidos no volume ensaiado de material.

O efeito do tamanho da amostra na resistência é devido à variação do tamanho do defeito mais severo quando as dimensões da amostra são aumentadas, isto é, quando o número de defeitos “testados” em um ensaio individual de resistência é aumentado.

A população de defeitos, por ser menor em um menor volume ensaiado implica na necessidade de se ensaiar uma maior quantidade de corpos de prova, para que se obtenha uma mesma quantidade de defeitos quando do ensaio de amostras com maior volume sob carregamento. Adotou-se o número de 25 corpos de prova como amostragem padrão na determinação do parâmetro de Weibull “ m ” e do valor médio da tensão de ruptura por ser um tamanho amostral comumente utilizado [16].

O valor do módulo de Weibull das cerâmicas nanométricas sinterizadas à 1300°C foi avaliado via o método apresentado à sessão 3.4.2 – Distribuição de Weibull.

Seguindo-se o método para montagem do diagrama de Weibull descrito, com os resultados do ensaio de flexão das amostras da cerâmica nanométrica sinterizada à 1300°C (Figura 4.8) obteve-se o valor de “ m ” ($m=13,73$) e de σ_0 ($\sigma_0=592,62$ MPa).

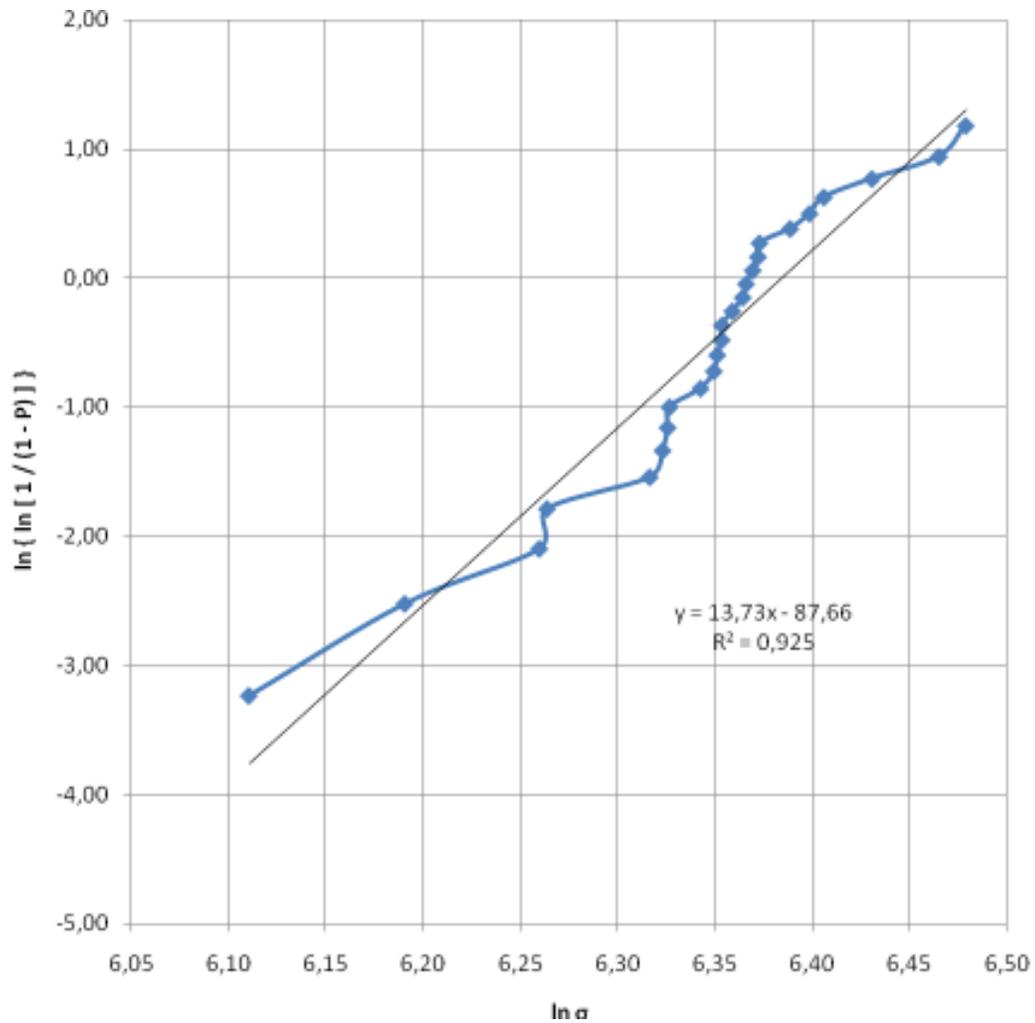


Figura 4.8 Diagrama de Weibull para os corpos de prova da cerâmica nanométrica cedida pela ProtMat e sinterizada à 1300°C.

A forma da curva da Figura 4.8 depende da qualidade do material ensaiado. Se o mesmo for de alta qualidade em relação a defeitos internos ou superficiais, as tensões de ruptura se localizarão na parte direita, havendo possibilidades de se estimar σ_s . Por outro lado, materiais cerâmicos ou vidros processados e manuseados sem cuidados especiais, provavelmente apresentarão tensões de ruptura do lado esquerdo do diagrama, favorecendo a estimativa de σ_m . Aqui verifica-se uma maior concentração próximo aos valores de σ_s , o que justifica o alto valor de m e a maior confiabilidade da cerâmica.

Os valores observados de parâmetros de Weibull, m , para uma vasta gama de materiais cerâmicos, incluindo vidros, dependem fortemente do processamento, inclusões e do grau de acabamento superficial. Tipicamente, $3 < m < 15$, e isto significa que um material com $m = 15$ apresenta espalhamento de valores de resistência muito menor que um material com $m = 3$ [16, 35].

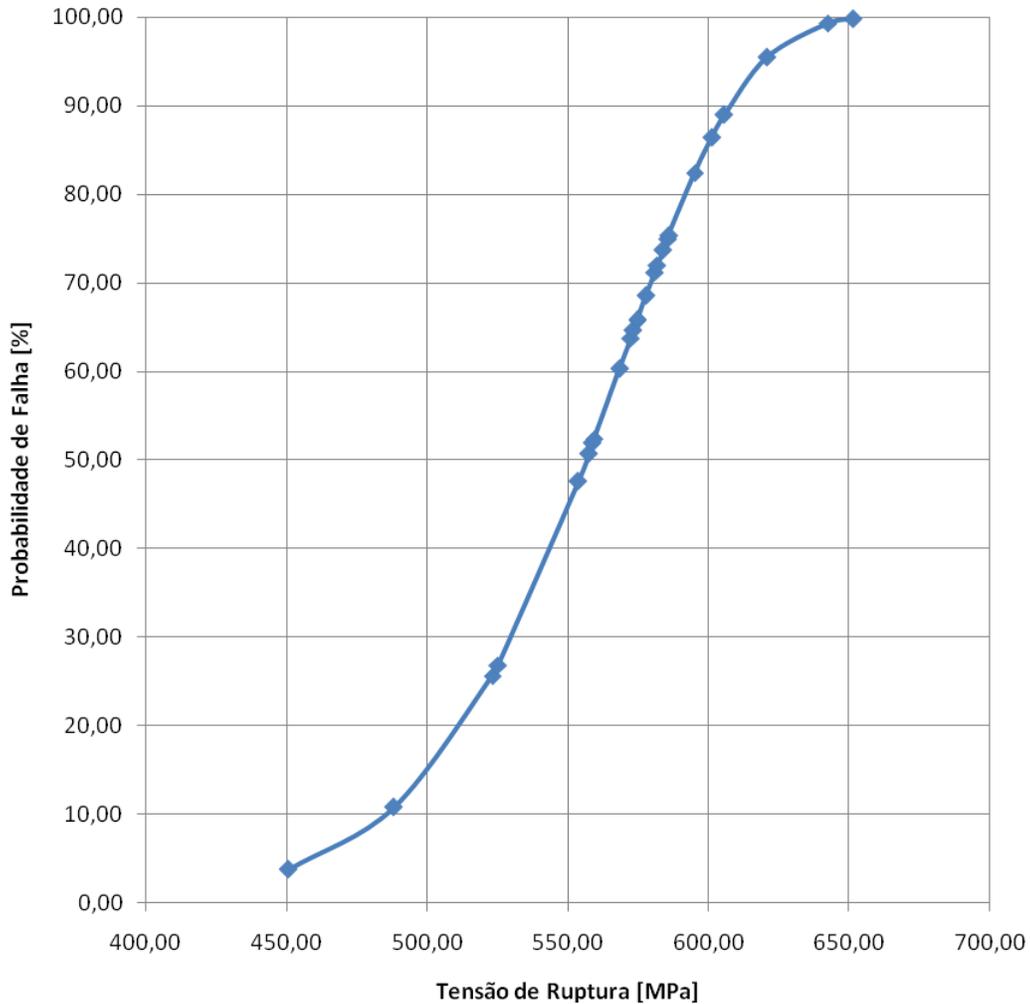


Figura 4.9 Curva Tensão de Ruptura (MPa) X Probabilidade de Falha [%] para os corpos de prova da cerâmica nanométrica cedida pela ProtMat e sinterizada à 1300°C.

Os valores calculados para as cerâmicas cedidas pela empresa ProtMat nanoparticuladas e microparticuladas, e para as cerâmicas microparticuladas das demais empresas são apresentados comparativamente na Figura 4.10.

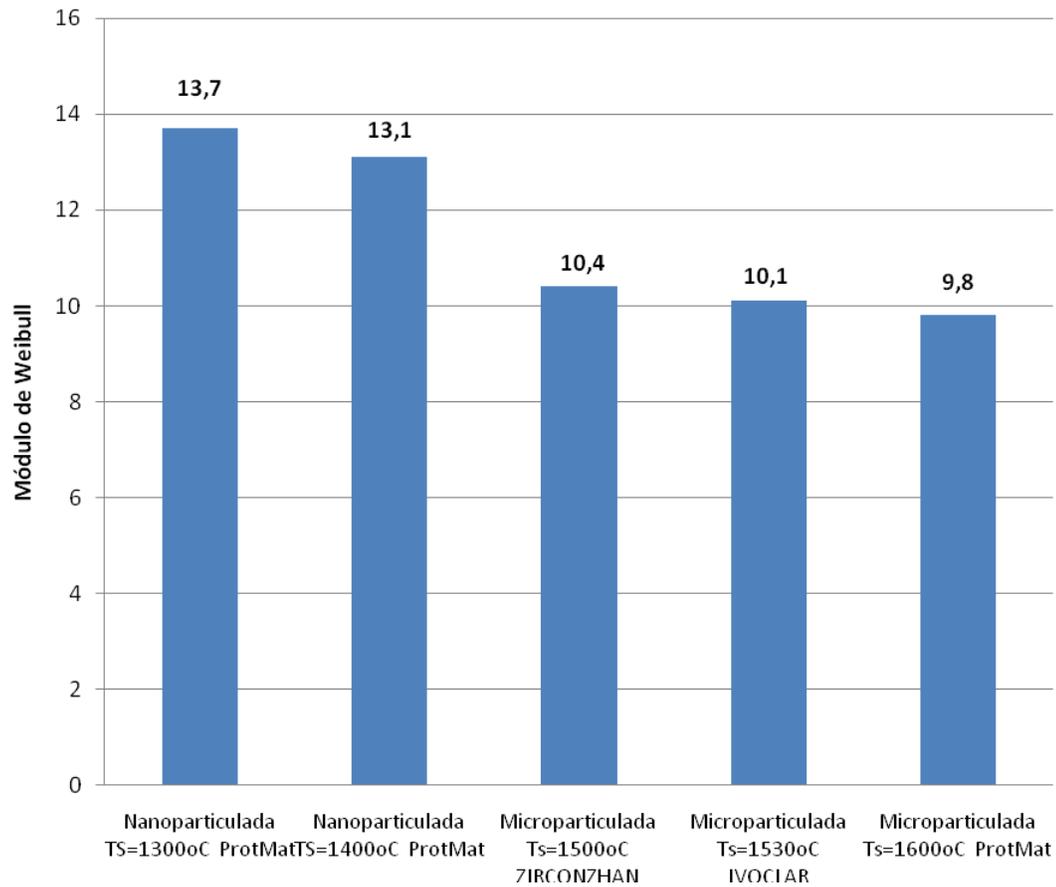


Figura 4.10 Apresentação dos valores para o módulo de Weibull dos corpos de prova das cerâmicas avaliadas.

Verifica-se um aumento significativo do valor de “m” para as amostras nanoparticuladas em relação às amostras microparticuladas. O diagrama de Weibull sugere a atuação de um mesmo tipo de defeito controlador da resistência.

O aumento do módulo de Weibull está relacionado diretamente às melhorias das condições de processamento, quer seja pela diminuição da porosidade e ajuste das condições de sinterização, quer seja pela melhoria da tenacidade à fratura, obtida, entre outros métodos, pelo controle microestrutural do material, na mudança da composição química, no emprego de pós cerâmicos finos e de elevada pureza e mediante indução de transformação de fase por tensão.

4.2.4 – Microestrutura

É fato conhecido que as propriedades dos materiais cerâmicos dependem não somente da composição química e estrutura de suas fases, mas também do arranjo das mesmas. O arranjo ou microestrutura depende fortemente do processamento, materiais-primas utilizadas, relações de equilíbrio, cinética, etc. A microestrutura pode ser descrita por número e tipo de fases, incluindo porosidade, distribuição de tamanhos, forma e orientação de fases e quantidades relativas das fases. Na Tabela 4.11 e nas Figuras 4.11 e 4.12 são apresentados os valores relativos à densidade linear de grãos e ao tamanho médio de grão das amostras avaliadas.

Tabela 4.11 Dados relativos à microestrutura das amostras avaliadas.

Cerâmica	Densidade Linear (grão/ μm)	Tamanho Médio de Grão (μm)
Nanométrica $T_S=1300^\circ\text{C}$	$(3,9 \pm 0,6)$	$(0,26 \pm 0,04)$
Nanométrica $T_S=1400^\circ\text{C}$	$(4,2 \pm 0,2)$	$(0,24 \pm 0,03)$
Micrométrica IVOCLAR $T_S=1530^\circ\text{C}$	$(1,1 \pm 0,1)$	$(0,89 \pm 0,07)$
Micrométrica ZIRCONZHAN $T_S=1500^\circ\text{C}$	$(1,3 \pm 0,1)$	$(0,80 \pm 0,08)$
Micrométrica $T_S=1600^\circ\text{C}$	$(0,9 \pm 0,1)$	$(1,09 \pm 0,04)$

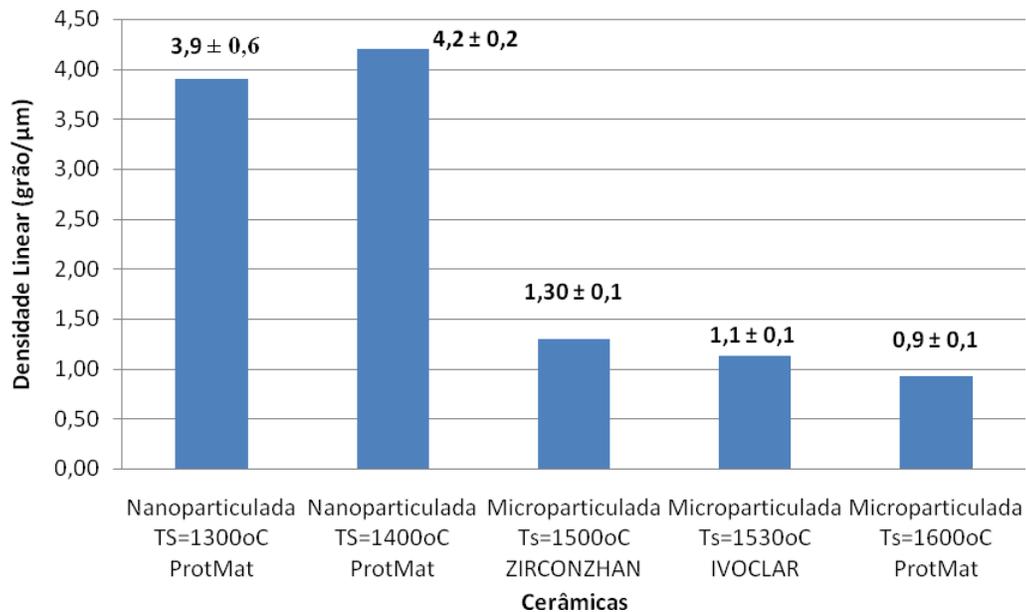


Figura 4.11 Apresentação comparativa dos valores avaliados de Densidade Linear (grão/linha) para as amostras cerâmicas.

Para a obtenção das medidas através do método das interseções lineares, foram utilizadas imagens de microscopia eletrônica de varredura com mesmo aumento para cada amostra polida e termicamente atacada. As áreas foram selecionadas aleatoriamente. Os valores médios foram obtidos com base na análise de pelo menos 150 grãos em diferentes regiões da amostra.

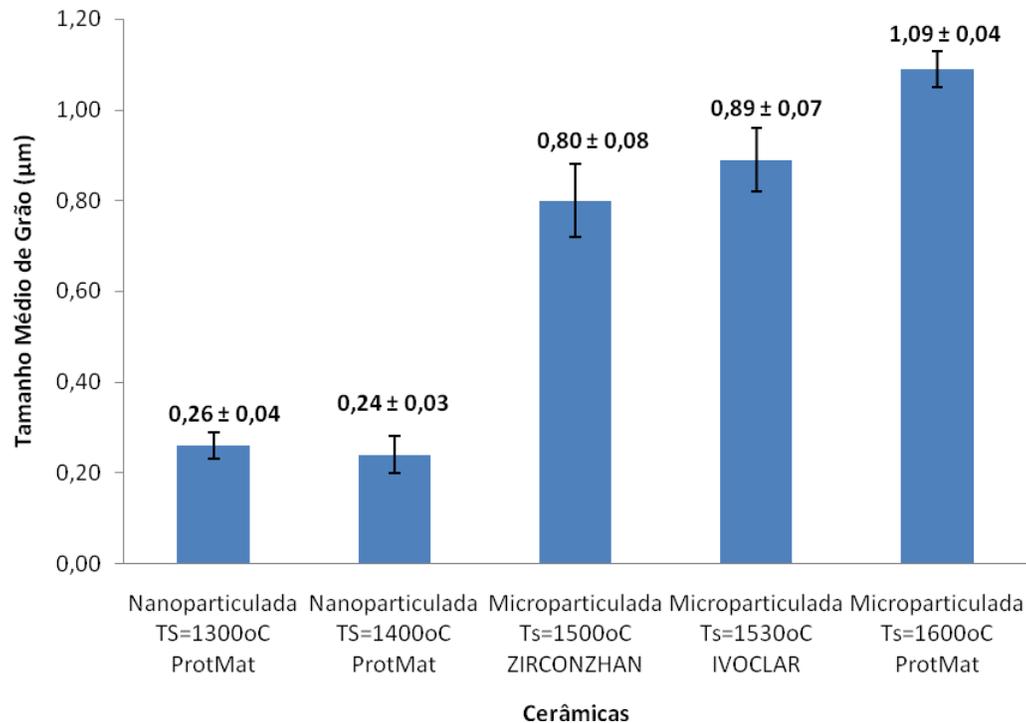


Figura 4.12 Apresentação comparativa dos valores avaliados de Tamanho Médio de Grão (µm) para as amostras cerâmicas.

A energia associada a uma fratura apresenta dependência com o tamanho de grão e porosidade do material. O modo de fratura muda de predominantemente intergranular para transgranular (clivagem) com o aumento do tamanho do grão. Sugeriu-se que isso se deve à maior energia de deformação residual para o material com maior tamanho de grão devido às contrações térmicas anisotrópicas durante o resfriamento [17, 31, 36].

O tamanho de grão tetragonal e o conteúdo de estabilizante tem grande influência na tensão requerida para nuclear a transformação de grãos tetragonais. Um tamanho de grão pode ser definido para o qual a transformação induzida por tensão em temperatura ambiente seja ativada [31, 36].

Com tamanhos de grão maiores a transformação ocorre espontaneamente no resfriamento a partir da temperatura de tratamento térmico sem qualquer efeito benéfico para as propriedades mecânicas. Então, um tamanho de grão crítico para a transformação de fase no resfriamento pode também ser definido ^[35].

Ambos os tamanhos de grão crítico aumentam com o módulo de elasticidade do composto. Uma vez que o módulo de elasticidade decresce com a adição de zircônia, de acordo com a regra das misturas, ambos os tamanhos de grão crítico serão menores em compostos com maior teor de zircônia. É sabido que a retenção da fase tetragonal é criticamente governada pelo tamanho de grão. Isto é, redução do tamanho de grão é prevista para aumentar a tensão crítica que induz a transformação de fase tetragonal para monoclinica ^[36].

O equilíbrio entre as fases tetragonal e monoclinica pode ser descrito em termos do tamanho de grão crítico: em uma determinada temperatura, para cada composição, existe um tamanho de grão acima do qual o material é estável na fase monoclinica e abaixo do qual ele é estável na fase tetragonal ^[10].

As Figuras 4.13, 4.14, 4.15, 4.16, 4.17 apresentam os contornos de grão das amostras cerâmicas IVOCLAR sinterizada à 1530°C, ZIRCONZHAN sinterizada à 1500°C e ProtMat sinterizadas à 1300°C, 1400°C e 1600°C, respectivamente.

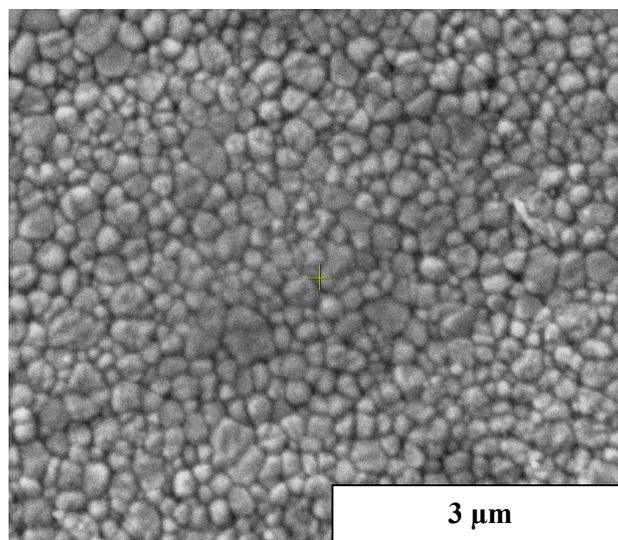


Figura 4.13 Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica IVOCLAR, sinterizada à 1530°C.

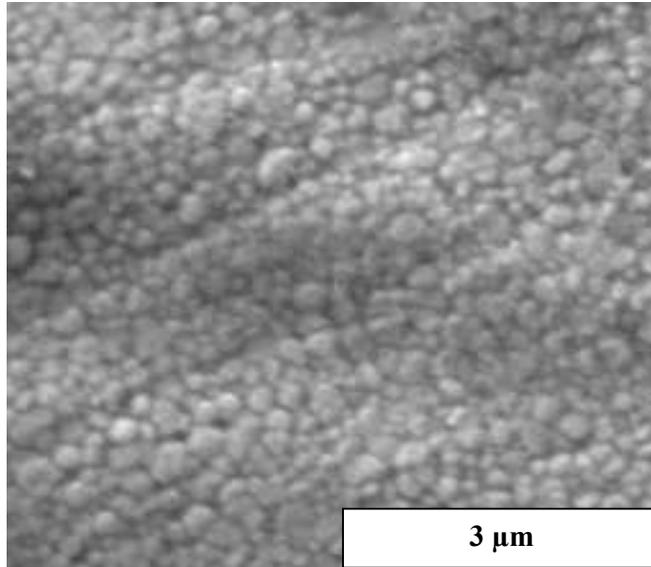


Figura 4.14 Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica ZIRCONZHAN, sinterizada à 1500°C.

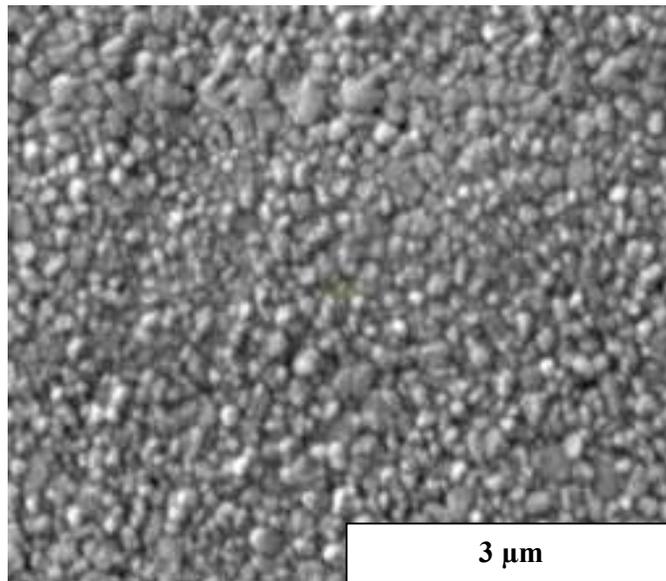


Figura 4.15 Microestrutura típica da amostra cerâmica nanométrica ProtMat, sinterizada à 1300°C.

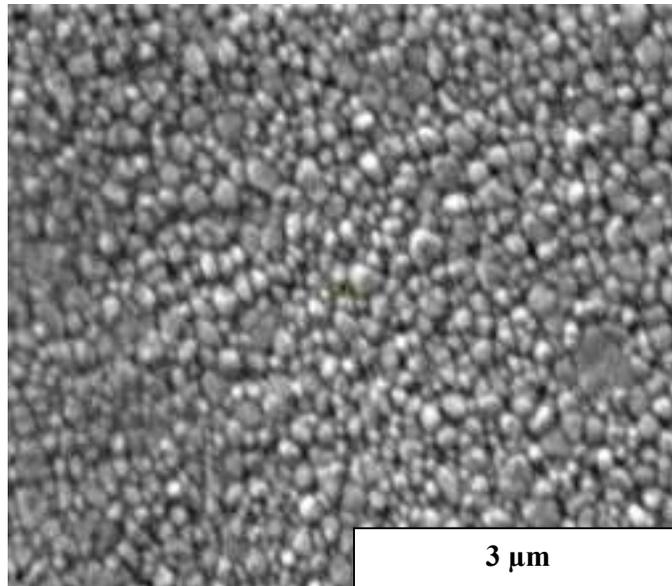


Figura 4.16 Microestrutura típica da amostra cerâmica nanométrica ProtMat, sinterizada à 1400°C.

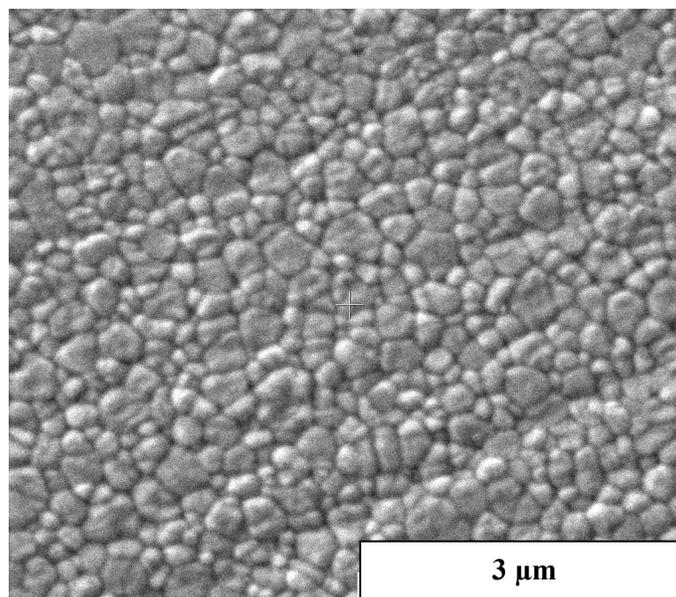


Figura 4.17 Microestrutura típica da amostra cerâmica micrométrica ProtMat, sinterizada à 1600°C.

O efeito do tamanho de grão sobre a transformação “t → m” foi estudado por pesquisadores em zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) e em materiais compostos do tipo $ZrO_2-Al_2O_3$ e $ZrO_2-Y_2O_3$. Estes estudos^[35] revelaram que a temperatura de transformação “t → m” diminui com o aumento do tamanho de grão. Isto significa que

a fase tetragonal metaestável retida em microestruturas compostas de grãos pequenos é mais estável do que em microestruturas com grãos grandes.

Devido à existência de um erro associado a toda estimativa, e estes contrastes de média são estimativas, a decisão deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isso, realizou-se o teste estatístico de Tukey.

Tabela 4.12 – Teste de Tukey de comparação múltipla entre todos os tamanhos médios de grão das cerâmicas tomadas duas a duas.

Teste de Tukey							
%	No. de Tratamentos	Graus de Liberdade do Erro Experimental	No. de Repetições por Tratamento	Amplitude Total Estudenizada	QMErro	Raiz	DMS
5	5	37	415	4,142	0,0171	0,0204	0,0845

Tabela 4.13 – Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Cerâmica	Tamanho Médio de Grão (μm)	Teste*
Nanométrica $T_S=1300^\circ\text{C}$	(0,26 \pm 0,04)	d
Nanométrica $T_S=1400^\circ\text{C}$	(0,24 \pm 0,03)	d
Micrométrica IVOCLAR $T_S=1530^\circ\text{C}$	(0,89 \pm 0,07)	a
Micrométrica ZIRCONZHAN $T_S=1500^\circ\text{C}$	(0,80 \pm 0,08)	b
Micrométrica $T_S=1600^\circ\text{C}$	(1,09 \pm 0,04)	c

*Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado.

Avaliando-se os resultados obtidos pelo Teste de Tukey, verifica-se que a hipótese H_0 de médias iguais deve ser rejeitada, sendo possível afirmar que existe diferença significativa com 95% de confiança entre as amostras. Observando-se a Tabela 4.13, verifica-se que as amostras nanométricas apresentam médias próximas, diferindo-se das amostras micrométricas que também apresentam médias distintas entre si.

4.2.5 – Dureza Vickers

A dureza Vickers da superfície das cerâmicas sinterizadas foram medidas pela técnica de indentação Vickers e os valores obtidos são apresentados na Figura 4.18. Os valores obtidos são referentes à média de cinco medições feitas em cada amostra.

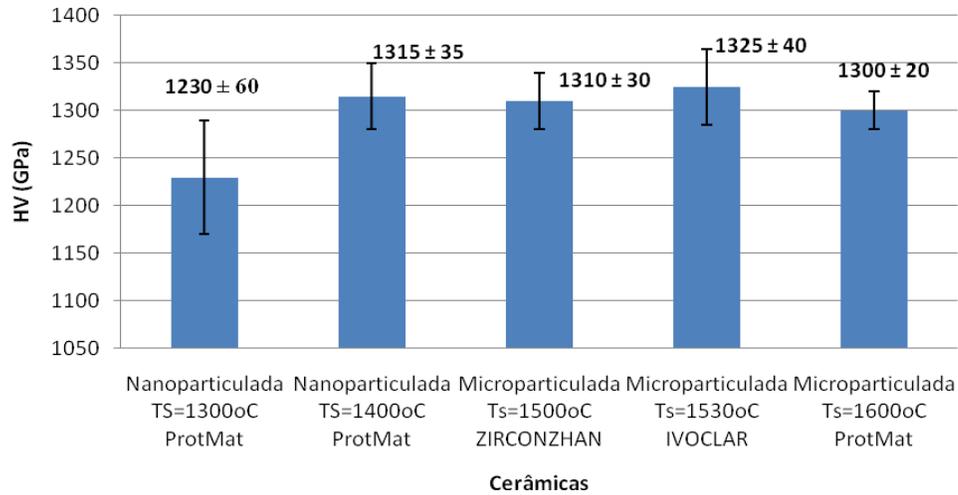


Figura 4.18 Valores de dureza Vickers das cerâmicas sinterizadas.

A Figura 4.19 ilustra o perfil das indentações realizadas na superfície das amostras cerâmicas.

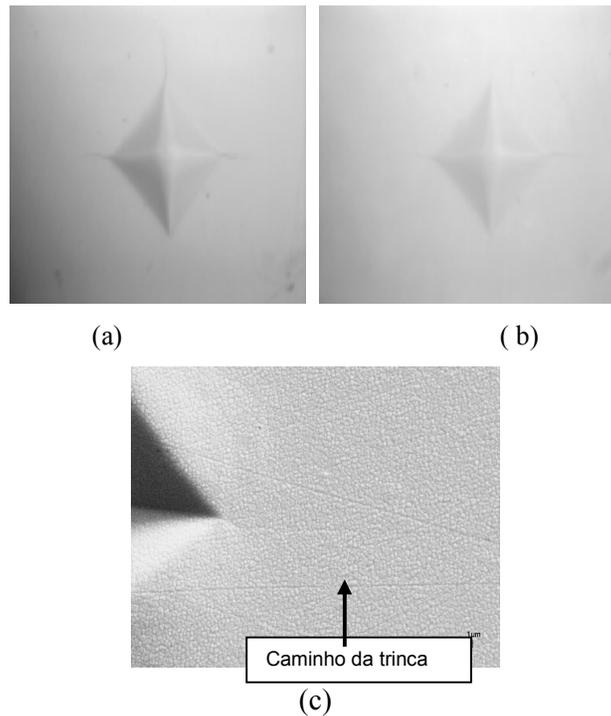


Figura 4.19 Indentações Vickers realizadas na superfície das amostras após sinterização: a) amostra nanoparticulada sinterizada à 1400°C; b) amostra microparticulada sinterizada à 1600°C; c) Detalhes do caminho percorridos pela trinca após o ensaio Vickers em amostra microparticulada.

Verifica-se que a amostra nanométrica de menor temperatura de sinterização (1300°C) apresenta menor dureza superficial, o que provavelmente está relacionado com a menor quantidade de fase tetragonal presente e a menor densidade verificada para a amostra.

Para a maioria dos materiais, um ponto de grande importância é que a microdureza superficial diminui com o aumento do tamanho de grão do material. Isto ocorre porque com o aumento do tamanho de grão tem-se um aumento da quantidade de fase monoclinica transformada e desta forma menor retenção da fase tetragonal. A microdureza superficial deve reduzir-se com a ocorrência de um mecanismo de acomodação das tensões geradas pela transformação de fase “t → m” induzida por tensão.

Devido à existência de um erro associado a toda estimativa e estes contrastes de média são estimativas, a análise das amostras deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isso realizou-se o teste estatístico de Tukey.

Tabela 4.14 – Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as durezas médias das cerâmicas tomadas duas a duas.

Teste de Tukey							
%	No. de Tratamentos	Graus de Liberdade do Erro Experimental	No. de Repetições por Tratamento	Amplitude Total Estudenizada	QMErro	Raiz	DMS
5	5	45	10	4,055	1716,67	13,1022	53,1293

Tabela 4.15 – Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Cerâmica	HV (GPa)	Teste*
Nanométrica T _S =1300°C	(1230 ± 60)	b
Nanométrica T _S =1400°C	(1315 ± 35)	a
Micrométrica IVOCLAR T _S =1530°C	(1325 ± 40)	a
Micrométrica ZIRCONZHAN T _S =1500°C	(1310 ± 30)	a
Micrométrica T _S =1600°C	(1300 ± 20)	a

*Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado.

Avaliando-se os resultados obtidos pelo Teste de Tukey, verifica-se que a hipótese H_0 de médias iguais deve ser rejeitada, sendo possível afirmar que existe diferença significativa com 95% de confiança entre as amostras. Observando-se a Tabela 4.15, verifica-se que as amostras nanométricas sinterizadas à 1300°C apresentam média distinta das demais amostras.

Elevadas durezas implicam em boa resistência ao risco e ao desgaste, porém acarretam maior dificuldade de usinagem. Materiais com menor dureza seriam mais indicados para serem utilizados na confecção de pilares cerâmicos uma vez que após sinterização dos pilares, os mesmos necessitam ser usinados pelos profissionais de prótese dentária para a obtenção da forma final adequada para adaptação do pilar ao elemento dentário a ser reabilitado.

4.2.6 – Tenacidade à Fratura

Os resultados das medidas de tenacidade à fratura (K_{IC}), obtidos pela técnica de microindentação Vickers, para as cerâmicas aqui estudadas, são apresentados à Figura 4.20.

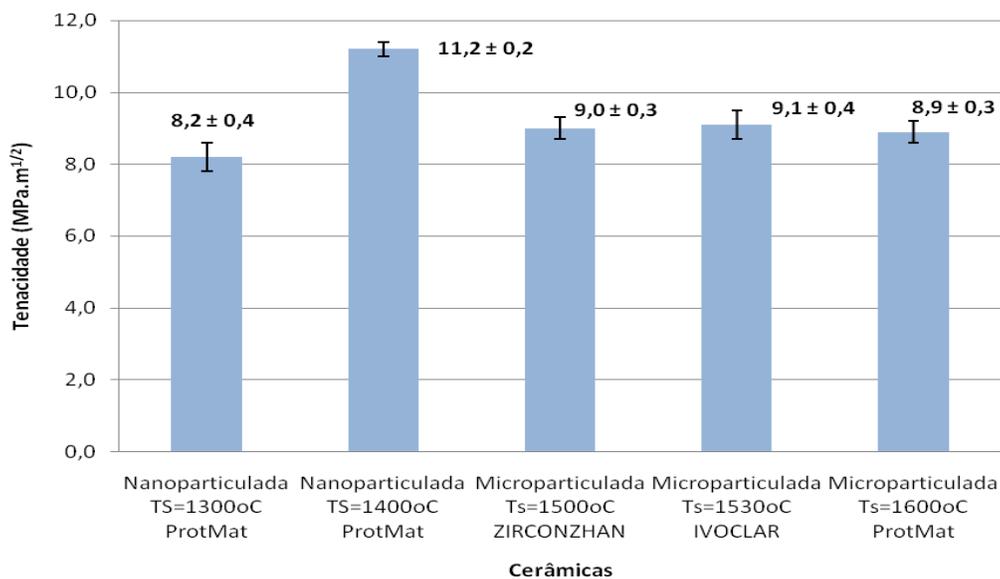


Figura 4.20 Resultados de Tenacidade à fratura das cerâmicas comerciais sinterizadas estudadas neste trabalho.

Devido à existência de um erro associado a toda estimativa e estes contrastes de média são estimativas, a análise das amostras deverá considerar não só a diferença entre as médias, mas também o erro experimental. Para isso realizou-se o teste estatístico de Tukey.

Tabela 4.16 – Teste de Tukey de comparação múltipla entre todas as tenacidades médias das cerâmicas tomadas duas a duas.

Teste de Tukey							
%	No. de Tratamentos	Graus de Liberdade do Erro Experimental	No. de Repetições por Tratamento	Amplitude Total Estudenizada	QMErro	Raiz	DMS
5	5	45	10	4,055	0,12	0,1095	0,4442

Tabela 4.17 – Avaliação do Teste de Tukey de comparação múltipla. As médias indicadas com a mesma letra, não diferem entre si ao nível de 5% de probabilidade.

Cerâmica	Tenacidade	Teste*
Nanométrica T _S =1300°C	(8,2 ± 0,4)	c
Nanométrica T _S =1400°C	(11,2 ± 0,2)	a
Micrométrica IVOCLAR T _S =1530°C	(8,9 ± 0,3)	c
Micrométrica ZIRCONZHAN T _S =1500°C	(9,1 ± 0,4)	b
Micrométrica T _S =1600°C	(9,0 ± 0,3)	b

*Médias seguidas de letras distintas diferem entre si ao nível de significância indicado.

Avaliando-se os resultados obtidos pelo Teste de Tukey, verifica-se que a hipótese H₀ de médias iguais deve ser rejeitada, sendo possível afirmar que existe diferença significativa com 95% de confiança entre as amostras. Observando-se a Tabela 4.17, verifica-se que as amostras apresentam médias diferenciadas.

O procedimento de medida do tamanho das trincas foi cuidadosamente efetuado, considerando-se a dificuldade da determinação exata da ponta da trinca. Foram tomadas medidas em um tempo máximo de 10 minutos, para minimizar o efeito de propagação da trinca com o tempo, nos resultados. Os dados experimentais foram obtidos a partir das impressões Vickers usadas para as determinações de microdureza e, portanto, foram utilizadas as mesmas impressões para as determinações de tenacidade.

A tenacidade à fratura apresenta um comportamento coerente com a quantidade de fase monoclinica formada pela transformação “t → m” induzida por tensão. Esta

propriedade mecânica é influenciada pelo tamanho de grão e pelo teor de Y_2O_3 . No presente caso, o teor de Y_2O_3 não interfere pois são iguais em todos os cerâmicos utilizados.

Três diferentes mecanismos compreendendo aumento de tenacidade induzido por tensão, microtrincamento e tensões superficiais compressivas são responsáveis pelo aumento da tenacidade. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica ^[14, 17, 36].

A mudança de energia livre associada com a transformação pode ser alterada com a temperatura e a composição usada. Maximizando-se a fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retida em temperatura ambiente e com aumento do teor de estabilizante, no caso Y_2O_3 , reduz-se a energia livre, tendo-se desta forma um aumento da tensão necessária para induzir a transformação ^[14, 36].

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação da trinca, aumentando conseqüentemente a tenacidade do corpo cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado ^[17].

Para as amostras nanoparticuladas tem-se a formação de uma maior quantidade de pequenos grãos dentro dos limites do tamanho crítico de grão e desta forma uma maior retenção de fase tetragonal metaestável. O aumento do volume gerado na transformação “t → m” induzida por tensão gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induzem a nucleação de microtrincas na matriz ^[09, 13].

Tem-se ainda, as tensões superficiais compressivas que se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia tetragonal metaestável para monoclinica na superfície ou em sua vizinhança. Estas tensões surgem via tratamentos mecânicos superficiais como retífica e polimento em que são desenvolvidas tensões de compressão na superfície do cerâmico. Este tipo de processo é importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que defeitos internos no corpo do material ^[14].

4.3 – SÍNTESE DOS RESULTADOS OBTIDOS

Na Figura 4.21 e na Tabela 4.18 são apresentados os valores obtidos para as propriedades mecânicas avaliadas (microdureza, tenacidade e resistência à fratura) de cada conjunto cerâmico.

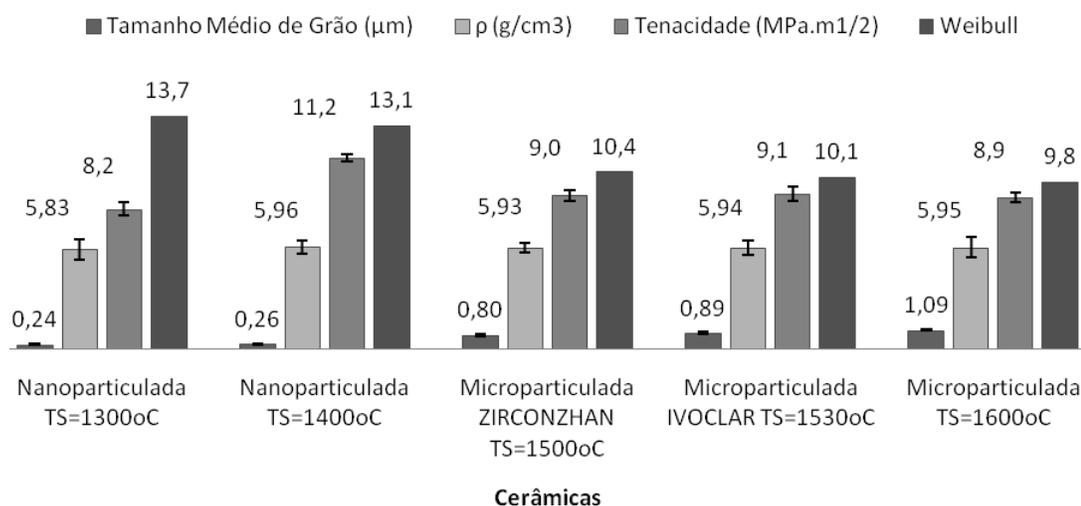


Figura 4.21 Diagrama comparativo dos valores obtidos para o Tamanho Médio de Grão, densidade, Tenacidade e Weibull.

Tabela 4.18 Listagem dos valores obtidos neste trabalho.

Características	Cerâmicas				
	Nanoparticuladas		Microparticuladas		
	ProtMat		IVOCLAR	ZIRCONZHAN	ProtMat
Temperatura de Sinterização (°C)	1300	1400	1530	1500	1600
Tamanho médio de grão (μm)	(0,26 ± 0,04)	(0,24 ± 0,03)	(0,89 ± 0,07)	(0,80 ± 0,08)	(1,09 ± 0,04)
Densidade (g/cm ³)	(5,83 ± 0,15)	(5,96 ± 0,02)	(5,94 ± 0,04)	(5,93 ± 0,05)	(5,95 ± 0,03)
Resistência à Fratura por flexão (MPa)	(572 ± 43)	(1020 ± 45)	(870 ± 40)	(845 ± 50)	(855 ± 60)
Módulo de Weibull	13,7	13,1	9,8	10,1	10,4
Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	(8,2 ± 0,4)	(11,2 ± 0,2)	(8,9 ± 0,3)	(9,1 ± 0,4)	(9,0 ± 0,3)
Microdureza Vickers (GPa)	(1230 ± 60)	(1315 ± 35)	(1310 ± 30)	(1310 ± 30)	(1300 ± 20)

5 – CONCLUSÕES

Neste último capítulo são apresentadas conclusões gerais quanto aos valores obtidos nos testes e o tratamento estatístico realizado e por fim a conclusão final e sugestões para trabalhos futuros.

5.1 – CONCLUSÕES GERAIS

- A zircônia nanoparticulada sinterizada à 1300°C (ProtMat[®]) apresentou, na maioria dos testes para as propriedades mecânicas a frio, resultados inferiores a zircônia nanoparticulada sinterizada à 1400°C (ProtMat[®]), fato este explicado por ter sido sinterizada a uma temperatura inferior à necessária para promover uma melhor densificação do corpo de prova e desta forma apresentar propriedades mecânicas com valores inferiores como na resistência à flexão em que a diferença foi de 43% e na tenacidade à fratura cuja diferença foi de 27%, observando-se que estas propriedades são dependentes de uma microestrutura com maior homogeneidade e menor número de defeitos e poros;
- As zircônias microparticuladas sinterizadas à 1500°C, 1530°C e 1600°C não apresentaram significativas diferenças para as propriedades mecânicas a frio avaliadas. O aumento da temperatura facilita o processo de difusão de massa e com isso a densificação do material e a redução de defeitos e poros, no entanto, deve-se levar em consideração o crescimento de grão. Há um tamanho crítico de grão abaixo do qual não há transformação de fase “t→m” e acima do qual a transformação de fase processa-se espontaneamente, restando-se menor quantidade de fase tetragonal e com isso tem-se uma redução na capacidade tenacificante da zircônia;
- As amostras nanoestruturadas (ProtMat[®]) apresentaram uma redução no tamanho médio de grão 65% menor em relação às ZrO₂ microestruturadas, o que possibilitou o aumento da capacidade tenacificante do material, devido ao aumento da possibilidade de transformação martensítica oriunda da maximização da fração volumétrica das partículas de zircônia tetragonal retida, da indução da nucleação de microtrincas na matriz responsáveis pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca e do desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia;

- A resistência à flexão e tenacidade a fratura da ordem de 1020MPa e $11,2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, obtidas para as amostras nanoestruturadas sinterizadas à 1400°C (ProtMa[®]) quando comparadas aos resultados dos materiais microparticulados (IVOCLAR, ZIRCONZHAN, ProtMa[®]) apresentaram um aumento da ordem de 15% e 20%, caracterizando a capacidade tenacificante da zircônia nanoparticulada derivada da maior quantidade de fase tetragonal retida e das microtrincas instaladas nos contornos de grão.
- As amostras nanoestruturadas (ProtMat[®]) apresentaram um aumento no módulo de Weibull da ordem de 25% em relação às amostras microestruturadas (IVOCLAR, ZIRCONZHAN, ProtMat[®]) indicando uma melhora da confiabilidade do material em termos de dispersão dos resultados de resistência mecânica, fato explicável quando relacionado ao tamanho de grão que favorece a melhoria das propriedades mecânicas avaliadas.

5.2 – CONCLUSÃO FINAL E RECOMENDAÇÕES

Baseando-se nos itens apresentados nas conclusões gerais pode-se indicar que melhorias foram obtidas nas propriedades mecânicas como microdureza superficial, resistência à flexão e tenacidade à fratura das cerâmicas à base de $\text{ZrO}_2\text{-}3\%\text{Y}_2\text{O}_3$ pelo uso de materiais nanoestruturados. Características que, associadas à estabilidade química e à biocompatibilidade destas cerâmicas, indicam o seu grande potencial para aplicações que exijam elevadas tenacidade, resistência mecânica e confiabilidade.

Para desenvolvimentos futuros e complementares a este trabalho sugerem-se:

- Investigar as características dos compactados a verde e das cerâmicas sinterizadas produzidos com diferentes composições de pós micro e nanoparticulados;
- As amostras foram conformadas na forma de barras retangulares por prensagem uniaxial. Como sugestão, pode-se estudar a obtenção de moldes flexíveis e a prensagem isostática para obtenção da forma final dos pilares para implantes;
- Investigar e propor modelos sobre relações entre as características físicas, químicas e mecânicas das cerâmicas;
- Incluir testes clínicos com as cerâmicas a fim de se obter resultados mais confiáveis de sua performance em aplicações odontológicas específicas.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [01] KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R.; **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976 p. 1032.
- [02] ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, S.; **Biomateriais – Fundamentos e Aplicações**. Ed Cultura Médica, 2005. 538p.
- [03] HENCH, L.L. **Introduction to biomaterials**. *Anales de Quimica*, v. 93, p. S3-S5, 1997.
- [04] GUERRIERI, Glauco L. & MIGUEL, R.C. **Implantologia Oral**. Editora Guanabara Koogan 1982 : 8-9
- [05] BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A.; **Cerâmicas a base de zircônia**. Informativo INT, v.20, n.41, p.24-27, 1988.
- [06] MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com mistura de óxidos de ítrio e de terras raras**. 86p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [07] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. 2.ed. Twickenham: Magnesium Elektron Publication, n. 113, 1986.
- [08] KISI, E. H.; HOWARD, C. J.; **Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation**. Key Engineering Materials Vols. 153-154 (1998) pp1-36.
- [09] MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Tecnologia Espaciais/Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores) – Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais - INPE, São José dos Campos, 2007.
- [10] BECHER, P. F.; SWAIN, M. V. **Grain size-dependent transformation behaviour in polycrystalline tetragonal zirconia**. Journal of the American Ceramic Society, v.75, n.3, p.493-502, 1992.
- [11] KANTERS, J; EISELE, U.; RODEL, J. **Effect of initial grain size on sintering trajectories**. Acta Materialia, v.48, p.1239-1246, 2000.
- [12] CHANG, W.; WANG, A.A.; LEE, Y.. **Oxygen-induced structural change of zirconia by adding rare earth oxides with solid state method**. Journal of Alloys and Compounds, v.249, p.251-255, 1997.
- [13] MINEIRO, S. L.; NONO, M.C.A.; KURANAGA, C.; MATTOS, M.L.B. **Sintering behavior of tetragonal zircônia ceramic stabilized with yttria and rare earth oxide (YRE) mixtures**. Materials Science Forum, v.416-418, p.609-614, 2003.

- [14] GARVIE, R. C. **Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: In the presence of an applied stress.** Journal of Material Science, v.20, n.10, p.3479-3486, 1985.
- [15] FREITAS, D. **Desenvolvimento de uma cerâmica à base de zircônia dopada com concentração de óxidos de ítrio e de terras raras para aplicação em sensores de oxigênio.** 119p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Lorena, 2000.
- [16] PIORINO, Francisco Neto. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão.** Tese (Mestrado em Engenharia); São Carlos, UFESCar, 1990, 153 p.
- [17] EVANS, A. G.; FABER, K. T. **Crack-growth resistance of microcracking brittle materials.** Journal of the American Ceramic Society, v .67, n.4, p.255-260, 1984.
- [18] EVANS, A. G.; HEUER, A. H. **Transformation toughening in ceramics: Martensitic transformations in crack - Tip stress fields.** Journal of the American Ceramic Society, v.63, n.5-6, p.241-248, 1980.
- [19] RUF, H.; EVANS, A. G. **Toughening by monoclinic zirconia.** Journal of the American Ceramic Society, v.66, n.5, p.328-323, 1983.
- [20] SHI, Y.; HUANG, X.; YAN, D. **Toughening of hot pressed ZrSiO₄ ceramics by addition of Y-TZP.** Materials Letters, v.35, p.161-165, 1998.
- [21] LANGE, F. F. **Transformation toughening: Part 4 - Fabrication fracture toughness and strength of AbO₃- ZrO₂ composites.** Journal of Materials Science, v .17, p.247-254,1982.
- [22] ÁLVAREZ, M.R.; LANDA, A. R.; OTERO-DIAZ, L. C.; TORRALVO, M. J. **Structural and textural study on ZrO₂-Y₂O₃ powders.** Journal of the European Ceramic Society. V 18, p. 1201-1210, 1998.
- [23] ESPITIA-CABRERA, I. ET AL. **Synthesis of nanostructured zirconia electrodeposited films on AISI 316L stainless steel and its behaviour in corrosion resistance assessment.** Materials Letters, v.58, p.191-195, 2003.
- [24] GENNAN, R. M. **Powder metallurgy science.** 2. ed., New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [25] GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações.** Natal: Editora Universitária – UFRN, 1993.
- [26] HIRANO, M.; WATANABE, S.; KATO, E.; MIZUTANI, Y.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y. **Fabrication, electrical conductivity and mechanical properties of Sc₂O₃-doped tetragonal zirconia ceramics.** Solid State Ionics, v.111, p.161-169, 1998.

- [27] KURANAGA, C. **Obtenção de ZrO₂ dopada com concentrado de óxidos de ítrio e de terras raras.** 80p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena – FAENQUIL, Lorena, 1997.
- [28] MONTANARO, L.; FERRONI, L.; PAGLIOLICO, S. **Influence of calcination temperature on the microstructure and mechanical properties of a gel-derived and sintered 3 mol% Y-TZP material.** Journal of the American Ceramic Society, v. 79, n.4, p.1034-1040, 1996.
- [29] CUTLER, R. A.; REYNOLDS, J.R.; JONES, A. **Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia.** Journal of the American Ceramic Society, v.75, n.8, p.2173-2183, 1992.
- [30] GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. **Nanoparticulate materials densification.** Nanostructured Materials, v.7, p.749-768, 1996.
- [31] ROBERT, C. L.; ANSART, F.; DELOGET, C.; GAUDON, M.; ROUSSET, A. **Dense yttria stabilized zirconia: sintering and microstructure.** Ceramics International, v.29, p.151-158,2003.
- [32] LUO, J; STEVENS, R. **Tetragonality of nanosized 3Y-TZP powders.** Journal of the American Ceramic Society, v 82, n.7, p. 1922-1924, 1999.
- [33] STUBICAN, V. S.; HINK, R. C.; RAY, S. P. **Phase equilibriums and ordering in the system zirconia-yttria.** Journal of the American Ceramic Society. V. 61, n.1-2, p. 17 – 21, 1978.
- [34] KHOR, K. A.; YANG, J. **Lattice parameters, tetragonality (c/a) and transformability of tetragonal zirconia phase in plasma-sprayed ZrO₂-Er₂O₃ coatings.** Materials Letters, v.31, p.23-27, 1997.
- [35] ZANOTTO, E.D.; MIGLIORE A. R. **Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: Uma Introdução.** Revista Cerâmica. V 37, p. 247, 1991.
- [36] LUO, J.; ADAK, S.; STEVENS, R. **Microstructural evolution and grain growth in the sintering of 3Y-TZP ceramics.** Journal of Materials Science, v.33, p.5301-5309, 1998
- [37] JANSEN, S. R.; WINNUBST, A. J. A.; HE, Y. J.; VERWEIJ, H.; VAN DER VARST, P. G. TH.; DE WITH, G. **Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y -TZP ceramics.** Journal of the European Ceramic Society, v.18, n.5, p.557-563, 1998.
- [38] MAMOTT. G. T. et al. **Dynamic studies of zirconia crystallization.** Journal of Material Science, v.26, p.4054-4061, 1991.
- [39] MERKERT, P.; HAHN, H.; RODEL, J. **Sintering behaviour of nanocrystalline Y₂O₃.** Nanostructured Materials. v.12, p.701-704, 1999.

- [40] RUIZ, I.R., TAKIISHI, H., LIMA, L.F.C.P., BRESSIANI, J.C., **Determinação do módulo de elasticidade de cerâmicas à base de nitreto de silício**, in 14 CBECIMAT, pp.8801-8808., 2000, S.Pedro-SP
- [41] SANTOS, C. ; SUDO, D. M. B. ; TEIXEIRA, L. H. P. ; Strecker, K. ; ELIAS, C. N. **Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis ZrO₂ e Al₂O₃**. In: 49 Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2005, São Pedro-SP. Anais do 49 CBC, 2005. v. 49. p. 01-11.
- [42] SANTOS, C.; **Estudo da sinterização, propriedades mecânicas e resistência à corrosão por alumínio líquido, de cerâmicas de Si₃N₄ com mistura de aditivo de Al₂O₃/Y₂O₃ e Al₂O₃/ Ce₂O₃**, Lorena: Faenquil / Demar, 2001. 97p, Dissertação Mestrado
- [43] SANTOS, C.; et. al.; **Mechanical Properties and Cytotoxicity of the 3Y-TZP Bioceramics reinforced with Al₂O₃ Particles**, Ceramics International, in revision, 2007.
- [44] SHAN, H.; ZHANG, Z. **Preparation of nanometre-sized ZrO₂/Al₂O₃ powders by heterogeneous azeotropic distillation**. Journal of the European Ceramic Society, v.17, p.713-717, 1997.
- [45] SILVA, M. B. F. **Balço mineral brasileiro 2001**. Disponível em <[HTTP://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361](http://www.dnpm.gov.br/mostra_arquivo.asp?IDBancoArquivoArquivo=361)> Acesso em 06 nov. 2008.
- [46] STEVENS, R.; **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986 Magnesium Elektron Publications, n.113.
- [47] SUBBARAO, E. C. **Grain size effects in advanced ceramics. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v.133, p.3-11, 1998.
- [48] 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.
- [49] VABEN, R.; STOVER, D. **Processing and properties of nanophase ceramics**. Journal of Materials Processing Technology, v.92, n.93, p.77-84, 1999.