

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
MESTRADO EM ENGENHARIA E CIÊNCIA DE MATERIAIS

CHRISTIANE LAGO OJAIMI

**COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA PRÓTESE
ODONTOLÓGICA**

PONTA GROSSA
2014

CHRISTIANE LAGO OJAIMI

**COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA PRÓTESE
ODONTOLÓGICA**

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre do Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciências de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa.

Orientadora: Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton

Antonio Chinelatto

Coorientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro

Agência financiadora: CAPES

PONTA GROSSA

2014

Ficha Catalográfica
Elaborada pelo Setor de Tratamento da Informação BICEN/UEPG

O39 Ojaïmi, Christiane Lago
 Compósito nanoestruturado de
 alumina-zircônia para prótese
 odontológica/ Christiane Lago Ojaïmi.
 Ponta Grossa, 2014.
 132f.

 Dissertação (Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais - Área de
 Concentração: Desenvolvimento e
 Caracterização de Materiais), Universidade
 Estadual de Ponta Grossa.

 Orientadora: Prof^a Dr^a Adriana Scoton
 Antonio Chinelatto.

 Co-Orientador: Prof. Dr. Sidnei Antonio
 Pianaro.

 1.Nanocompósito. 2.Alumina-zircônia.
 3.Pilar cerâmico. 4.Prótese. I.Chinelatto,
 Adriana Scoton Antonio. II. Pianaro,
 Sidnei Antonio. III. Universidade Estadual
 de Ponta Grossa. Mestrado em Engenharia e
 Ciência de Materiais. IV. T.

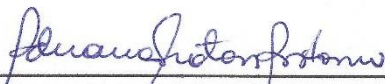
CDD: 617.695

CHRISTIANE LAGO OJAIMI

COMPÓSITO NANOESTRUTURADO DE ALUMINA-ZIRCÔNIA PARA PRÓTESE
ODONTOLÓGICA

Dissertação apresentada para obtenção do título de Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais na Universidade Estadual de Ponta Grossa, Setor de Ciências Agrárias e de Tecnologia, Mestrado em Engenharia e Ciência de Materiais, área de concentração: Desenvolvimento e Caracterização de Materiais.

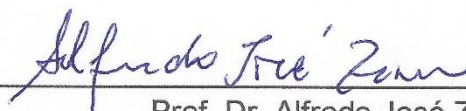
Ponta Grossa, 29 de janeiro de 2014.



Prof^a. (Dr^a). Adriana Scotoni Antonio Chinelatto – Orientadora
Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG



Prof^a. Dr^a. Vânia Trombini Hernandez
Doutora em Ciência e Engenharia dos Materiais
Universidade Federal do ABC - UFABC



Prof. Dr. Alfredo José Zara
Doutor em Química
Universidade Estadual de Ponta Grossa - UEPG

DEDICATÓRIA

Aos meus pais Vitoldo Lago e Zeni Schinda Lago pela dedicação, apoio, amor, educação e exemplos, os quais ajudaram a moldar o meu caráter e a me tornar a pessoa que sou hoje.

Ao meu marido Charles Chucrallah Ojaimi por ter decidido me abraçar e construir a sua vida junto a minha.

Aos meus irmãos mais velhos Emerson Louis Lago e Cassiana Lago Bernardi que sem mesmo perceberem deixaram exemplos valiosos.

AGRADECIMENTOS

À Prof^a. Dr^a. Adriana Scoton Antonio Chinelatto, minha querida orientadora que me proporcionou incentivo, otimismo e conhecimento e o mais valioso dos presentes, a amizade;

Ao Prof. Dr. Sidnei Antonio Pianaro pela disposição e apoio na coorientação;

À Prof^a. Dr^a. Elíria M. J. A. Pallone pela forma prestativa e apoio na execução do projeto. Também a Julieta Ferreira pela compreensão;

Ao Prof. Dr. Fábio André dos Santos pelo auxílio na pesquisa e por ser tão colaborador nas realizações dos ensaios;

A todos os professores do DEMA/MECM, sem exceção, pelo auxílio e prontidão nas minhas dúvidas e “problemas técnicos”;

Aos funcionários e técnicos Dirceu, Douglas, Milton, Selma, Josely, Ana, Amaury, Elias pelo auxílio nas tarefas diárias e realização dos ensaios;

À CAPES – Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Ensino Superior, à Fundação Araucária e à Universidade Estadual de Ponta Grossa, pelo auxílio financeiro e de infraestrutura na execução deste projeto;

Aos amigos e colegas de pesquisa e mestrado, Araldo Tisque, Carlos Lima, Dannilo Munhoz, Éderson Pauletti, Edney Neves, Eleomar Lena, George Martins, Guilherme Gralik, Hudson Haskel, Josiane Silvano, Josiane Souza, Juliane Ciórcero, Kelly de Castro, Kethlinn Ramos, Kairin Ribeiro, Leonardo Wendler, Luis Lima, Márcio Kloster, Maurício Mazur, Nádia Zurba, Nayana Reggiani Peres, Raphael Euclides Prestes Salem, Renata Martins, Sheila Jacumasso, Tamires Brekailo, Viviane Teleginskies todos os demais, pelos momentos de estudo, diversão e companheirismo compartilhados;

À aluna de iniciação científica Andressa Pereira pela sua ajuda e companheirismo no projeto e ao aluno Caio Bakaus pelo interesse e pelas amostras de zircônia;

Aos membros da minha família manifesto a minha imensa gratidão, e uma gratidão continuada, eterna, a Deus;

E a todos que contribuíram direta ou indiretamente para a realização deste trabalho.

Nosso verdadeiro destino é a sabedoria.

*“Quanto mais nos elevamos, menores parecemos
aos olhos daqueles que não sabem voar”*

Friedrich Nietzsche

RESUMO

A busca por um sorriso bonito e harmônico tem motivado pesquisas na área de materiais cerâmicos para odontologia visando à eliminação da subestrutura metálica. Dentre muitos dispositivos odontológicos, os pilares intermediários para implantes são um dos componentes que vem sendo substituído por material cerâmico. As cerâmicas que apresentam boa biocompatibilidade e propriedades mecânicas são a alumina e a zircônia, sendo esta última a mais utilizada em pilares cerâmicos. Tanto a alumina quanto a zircônia apresentam algumas restrições quando utilizadas sozinhas, porém os compostos cerâmicos a base de alumina e zircônia podem apresentar ganhos de propriedade se comparada com os materiais isolados. Estudos mostram ainda que os nanocompósitos de alumina-zircônia apresentam uma grande melhoria em algumas propriedades mecânicas. Porém na produção de materiais cerâmicos geralmente utiliza-se sinterização sem pressão, o que ocasiona grande crescimento de grão, um dos métodos para se refinar a microestrutura de maneira simples é a sinterização em etapas. Uma vez que a produção nacional de pilares cerâmicos ainda é baixa se comparada com a produção estrangeira, e o pilar de cerâmica com alumina e zircônia é pouco difundido. Este trabalho teve como objetivo estudar o processo de sinterização em duas e três etapas de nanocompósitos cerâmicos de alumina com 15% em volume de inclusão nanométrica de zircônia, visando a aplicação como pilar odontológico. Para isso, amostras produzidas por prensagem foram sinterizadas utilizando diferentes condições de sinterização. A caracterização dos nanocompósitos sinterizados foi feita por difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e medidas de tamanho de grão, e as propriedades mecânicas foram avaliadas por medidas de dureza Vickers e tenacidade à fratura. Para avaliar a estabilidade desses nanocompósitos foram feitos ensaios de envelhecimento acelerado em autoclave e as amostras foram caracterizadas por microscopia de força atômica e difração de raios X. Os resultados mostraram que a sinterização em etapas permitiu o refinamento da microestrutura dos nanocompósitos e que este apresentou resistência a degradação hidrotermal.

Palavras-chaves: nanocompósito, alumina-zircônia, pilar cerâmico, prótese.

ABSTRACT

The search for a beautiful and harmonious smile has motivated research on ceramic materials for dentistry aiming at the elimination of the metal substructure. Among many dental devices, abutments for implants are one component that has been replaced by ceramic material. The ceramics that exhibit good biocompatibility and mechanical properties are alumina and zirconia, the latter being the material the most widely used ceramic abutments. Both alumina and zirconia as present some restrictions when used only, but the ceramic base of alumina and zirconia compounds can present improved property compared with the isolated materials. Studies exhibit that alumina-zirconia nanocomposites present a great improvement in some mechanical properties. Since the national production of ceramic abutments is still low compared to international production, and ceramic abutment with alumina and zirconia is not widespread. This work aims studying the sintering in two and three steps process of ceramic alumina nanocomposites with nanometric inclusion of 15% by volume of zirconia, aiming the application as dental abutment. For this purpose, samples were produced by pressing and sintered using different sintering conditions. The characterization of the sintered nanocomposites was made by X-ray diffraction, scanning electron microscopy and measurements of grain size, and mechanical properties were evaluated from Vickers microhardness and fracture toughness. To evaluate the hydrothermal stability of these nanocomposites, accelerated aging tests were done in an autoclave and the samples were characterized by atomic force microscopy and X-ray diffraction. The results showed that sintering in steps allowed in the refinement of the microstructure of nanocomposites and that were resistant to hydrothermal degradation.

Keywords: nanocomposite, alumina-zirconia, ceramic abutment, prosthesis.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 2.1: Classificação de acordo com a resposta do tecido do hospedeiro com o biomaterial: (a) bioinerte, (b) bioativo, (c) superfície ativa e (d) bioreabsorvível.	19
Figura 2.2: Fases cristalinas da zircônia: (a) monoclínica, (b) tetragonal e (c) cúbica.	23
Figura 2.3: Reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr.	25
Figura 2.4: Esquema do processo de envelhecimento, (a) nucleação num grão particular na superfície provocando microtrincas e tensão nos grãos vizinhos, (b) crescimento da região transformada ocasionando microfissuras e rugosidade na superfície (os grão transformados estão em cinza e a região vermelha representa a penetração da água devido as microfissuras), (c) elevação da superfície devido as transformações.....	26
Figura 2.5: Componentes do implante. A, fixador do implante. B, Pilar. C, prótese. .	28
Figura 2.6: Detalhamento da posição do pilar e da prótese em relação à gengiva. ..	29
Figura 2.7: Retração gengival e exposição do metal do pilar.	30
Figura 2.8: Gengiva escurecida pelo metal do pilar.	30
Figura 2.9: Pilares cerâmicos: (a) Camlog, (b) Pilar Zimmer, (c) Ankylos Cercon Balance, (d) PureForm e (e) Procera.	33
Figura 2.10: Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com sua composição química e dimensionalidade dos cristalitos.....	36
Figura 2. 11: Esquema da classificação dos nanocompósitos.	37
Figura 2.12: Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização.	43
Figura 2.13: Modelo de duas esferas de raio r , onde x é o raio do pescoço e p o raio de curvatura da superfície na região do pescoço.	44
Figura 2.14: Mecanismos que atuam no processo de sinterização: (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica pelo contorno de grão e (6) fluxo plástico.	46
Figura 2.15: Estrutura interconectada dos poros.....	49
Figura 2. 16: Estágios da sinterização no estado sólido, (a) estágio inicial representada pelo modelo de esferas em contato tangencial, (b) perto do final do estágio inicial, (c)	

estágio intermediário, estrutura interconectada dos poros, (d) estágio final, os poros estão localizados em pontos tríplexes.	50
Figura 2.17: Resumo das etapas da sinterização convencional e comparação a sinterização em duas etapas.	52
Figura 3.1: Representação das curvas de sinterização em duas etapas: (a) método de De Jonghe e (b) método de Chen.	57
Figura 3.2: Representação da curva de sinterização em três etapas.	58
Figura 3.3: Impressões aceitáveis para o métodos de Dureza Virckers.	62
Figura 3.4: Impressões não aceitáveis para o métodos de Dureza Virckers.	63
Figura 3.5: Esquema dos métodos utilizados para a determinação da tenacidade á fratura: (a) impressão a fratura, (b) flexão em uma corpo de prova com impressão e (c) flexão em um corpo de prova com pré trinca.	64
Figura 3.6: Imagens das amostras armazenados no vidros de penicilina (a), os vidros envoltos com papel alumínio (b) e os vidros dentro da autoclave (c).	66
Figura 3.7:Microscopia eletrônica de varredura de uma haste e sua ponta.	68
Figura 3.8: Deflexão da haste para o modo contato e não-contato.	69
Figura 3.9: Difração de raios X realçando os picos da fase monoclinica e o pico da fase tetragonal e seus respectivos índices de Miller.	70
Figura 3.10: Exemplo de gráfico do difratograma passo a passo.	71
Figura 3.11: Exemplo de gráfico de um único pico.	72
Figura 4.1: Difração de raios X para os corpos-de-prova da Al_2O_3 -15%vol ZrO_2 , sendo que: A corresponde a alumina; T corresponde a fase tetragonal da zircônia e M corresponde a fase monoclinica da zircônia.	74
Figura 4.2: Relação entre a densidade relativa, tamanho de grão da alumina e a temperatura de sinterização da Al_2O_3 -15% ZrO_2	75
Figura 4.3: Comparação entre a alumina pura e a alumina com a adição de 15% de zircônia: (a) tamanho de grão versus densidade relativa, e (b) densidade relativa versus temperatura.	77
Figura 4.4: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) a verde, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C e (h) 1600°C.	79
Figura 4.5:Gráfico de retração linear pela temperatura de sinterização com demarcação da área do estágio inicial.	80

Figura 4.6: Micrografias utilizando elétrons retro-espalhados da amostra sinterizada a 1600°C.	82
Figura 4.7: Micrografias das amostras sinterizadas (a) 1100°C/5min e (b) 1100°C/2h.	83
Figura 4.8: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1100°C/2h – 1600°C/2h e (b) 1100°C/2h – 1400°C/2h.....	85
Figura 4.9: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1420°C/5min e (b) 1450°C/5min.....	87
Figura 4.10: Gráfico da densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina pela variação do tempo de patamar da temperatura de sinterização de 1420°C/5min-1380°C.	88
Figura 4.11: Micrografia da amostra sinterizada a 1420°C/5min-1380°C por: (a) 4 horas e (b) 8 horas.	89
Figura 4.12: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1420°C/5min - 1380°C/2h, (b) 1420°C/5min - 1380°C/4h e (c) 1420°C/5min - 1380°C/8h.....	91
Figura 4.13: Variação da densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina versus tempo de patamar para a condição de sinterização de 1450°C/5min-1400°C.	92
Figura 4.14: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1450°C/5min - 1400°C/2h, (b) 1450°C/5min - 1400°C/4h e (c) 1450°C/5min - 1400°C/8h.....	93
Figura 4.15: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1100°C/2h -1420°C/5min - 1380°C/4h, (b) 1100°C/2h 1450°C/5min - 1400°C/4h.....	96
Figura 4.16: Histogramas das curvas de sinterização e da sinterização convencional.	98
Figura 4.17:Micrografia utilizando elétrons retro-espalhados com indicação do posicionamento da zircônia.	101
Figura 4.18: Valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas em etapas e das zircônias comerciais.....	102
Figura 4.19: Micrografia da impressão Vickers de: (a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizada a 1100/2h-1420/5min-1380/4h e b) zircônia TZ-3Y-E mostrando que a medida é feita do centro da impressão até a ponta da trinca, representada pela letra c.....	103
Figura 4.20: Caminho da trinca para: a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizada a 1100/2h-1420/5min-1380/4h e b) zircônia TZ-3Y-E.	104
Figura 4.21: Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas em etapas e das zircônias comercial e TZ-3Y-E.	105

Figura 4.22: Difração de raios X das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, TZ-3Y-E e a zircônia comercial, sinterizadas a 1600°C por 2 horas, antes do envelhecimento(0h) e após 5 e 10 horas de envelhecimento. Os índices T e M correspondem aos picos da fase tetragonal e monoclinica respectivamente.	107
Figura 4.23: Gráfico da variação da porcentagem da fase monoclinica em relação ao tempo de envelhecimento.	108
Figura 4.24: Gráfico da variação da porcentagem da fase monoclinica com as condições de sinterização em relação ao tempo de envelhecimento.....	109
Figura 4.25: Imagens de AFM com área de $5\mu\text{m}^2$ da amostra de zircônia TZ-3Y-E, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.	110
Figura 4.26: Imagens de AFM com área de $5\mu\text{m}^2$ da amostra de zircônia comercial, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.	111
Figura 4.27: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.	112
Figura 4.28: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (e) e (f) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/8\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.	113
Figura 4.29: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (e) e (f) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/8\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.	114
Figura 4.30: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.	115
Figura 4.31: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1420/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1450/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$, sendo: (a) e (b)	

imagem em 3D da amostra 1100°C/2h-1420/5min-1380°C/4h antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra 1100°C/2h-1450/5min-1400°C/4h antes e depois do envelhecimento respectivamente.116

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1: Propriedades de biomateriais comerciais de alumina e o padrão ISO-6474.	22
Tabela 2.2: Propriedades da Al_2O_3 e da TZP utilizadas para implantes.....	24
Tabela 2.3: Pilares cerâmicos comercializados por empresas nacionais.....	32
Tabela 2.4: Pilares cerâmicos comercializados por empresas estrangeiras.	33
Tabela 2.5: Mecanismos de transporte de massa, onde SD é difusão superficial, VD é difusão volumétrica, E-C é evaporação-condensação, GB é difusão pelo contorno de grão e PF é fluxo plástico.	46
Tabela 3.1: Temperaturas, taxas de aquecimento e patamares de sinterização em duas etapas.....	57
Tabela 3.2: Temperaturas, taxas de aquecimento e patamares de sinterização em três etapas.....	58
Tabela 3.3: Composição da saliva artificial em 1000ml.	66
Tabela 4.1: Resultados obtidos para as amostras sinterizadas pelo método De Jonghe e, para comparação, os resultados das amostras sinterizadas a 1600°C/2h.	84
Tabela 4.2: Valores da densidade a verde, densidade relativa, e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas.	88
Tabela 4.3: Valores da densidade a verde, densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas em três etapas.....	95

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	16
2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	18
2.1 BIOMATERIAIS	18
2.1.1 Biocerâmica.....	20
2.1.1.1 Alumina.....	20
2.1.1.2 Zircônia.....	22
2.1.2 Biocerâmicas na Odontologia.....	27
2.1.2.1 Pilares Cerâmicos.....	28
2.2 COMPÓSITO CERÂMICO.....	34
2.3 NANOESTRUTURA E NANOCOMPÓSITO	35
2.4 NANOCOMPÓSITO ALUMINA-ZIRCÔNIA	38
2.5 SINTERIZAÇÃO	41
2.5.1 Sinterização no estado sólido.....	42
2.5.1.1 Força motriz em escala microscópica.....	43
2.5.1.2 Mecanismos de transporte de massa	45
2.5.1.3 Estágios da sinterização	48
2.5.2 Sinterização em duas etapas no estado sólido	50
3 METODOLOGIA	54
3.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES	54
3.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	55
3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA A VERDE.....	55
3.4 DENSIDADE TEÓRICA	55
3.5 SINTERIZAÇÃO	56
3.5.1 Evolução microestrutural	56
3.5.2 Sinterização em duas etapas	56
3.5.3 Sinterização em três etapas.....	57
3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS	58
3.6.1 Densidade aparente	59
3.6.2 Difração de raios X.....	59
3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	60
3.6.3.1 Preparação das amostras.....	60
3.6.3.2 Obtenção de imagens no MEV	60

3.6.4 Tamanho de grão	61
3.6.5 Dureza Vickers	61
3.6.6 Tenacidade à fratura	64
3.7 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE.....	65
3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS E SUBMETIDOS AO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO.	67
3.8.1 Microscopia de força atômica (AFM)	67
3.8.2 Determinação da quantidade de fase pela técnica de difração de raios X	69
3.8.3 Amostras de zircônia estabilizadas com ítria.....	72
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO	73
4.1 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL	73
4.1.1 Difração de raios X.....	73
4.1.2 Relações entre densidade e tamanho de grão.....	75
4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura	78
4.2 SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS	82
4.2.1 Método De Jonghe	82
4.2.2 Método Chen.....	86
4.2.3 Sinterização em três etapas	94
4.2.4 Comparação entre as técnicas de sinterização	97
4.2.5 Efeito da zircônia.....	99
4.3 ENSAIOS MECÂNICOS	101
4.3.1 Dureza Vickers	101
4.3.2 Tenacidade à fratura	103
4.4 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE.....	106
4.4.1 Determinação da quantidade de fase pela técnica de difração de raios X	107
4.4.2 Microscopia de força atômica.....	109
5 CONCLUSÃO	118
6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	120
7 REFERÊNCIAS.....	121

1 INTRODUÇÃO

Muitos problemas estéticos, relacionados à reabilitação oral, têm sido solucionados por meio da utilização de materiais cerâmicos, entre eles os pilares cerâmicos, especialmente desenvolvidos para esse fim. O pilar é um componente do implante dentário, que faz conexão entre o fixador do implante (que está em contato com o osso) e a prótese dentária. O desejo de eliminar a estrutura metálica e manter uma estética agradável¹ tem direcionado a busca por novos materiais biocompatíveis, e os materiais cerâmicos vêm se destacando nesse ramo².

Dentre os materiais cerâmicos mais utilizados na área de biocerâmicas estão a alumina e a zircônia. Ambas apresentam ótimas propriedades mecânicas, porém a alumina, como pilar cerâmico, apresenta restrições dimensionais e em comparação com a zircônia tem menor tenacidade a fratura. A zircônia pura, por sua vez, apresenta transformações de fases polimórficas o que restringe o seu uso sem algum agente estabilizante, por isso a zircônia estabilizada com ítria (YTZP) é a mais utilizada. Contudo este material apresenta degradação a baixa temperatura ou envelhecimento, que é a transformação da fase tetragonal para a monoclínica espontaneamente na presença de água, vapor de água ou fluídos, o que, com o tempo, causa fratura da peça.

Embora o envelhecimento da YTZP seja mais crítico em próteses ortopédicas, há poucos estudos da estabilidade da zircônia na cavidade oral. No trabalho de Chevalier e Gremillard³ comenta-se sobre a ausência de estudos *in vivo* e os poucos estudos *in vitro* apontam que o envelhecimento pode ser um problema mesmo em prótese dental³.

Após pesquisa sobre os pilares cerâmicos comerciais, encontrou-se que, até o momento, os pilares cerâmicos comerciais produzidos por empresas nacionais ainda é a minoria em comparação a produção por empresas estrangeiras. A maior parte dos pilares são de zircônia, sendo que apenas uma empresa estrangeira apresentou pilar de alumina com zircônia, em uma relação 70:30 alumina:zircônia. Observa-se também que o uso de pilares cerâmicos no mercado nacional vem aumentando, devido as suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade serem comparáveis com a do titânio^{4,5}, material convencionalmente usado para esse fim, e o ganho com a estética, desta forma inspirando pesquisas nessa área.

Por meio de compósito cerâmico pode-se combinar as propriedades da alumina e da zircônia, podendo aumentar a tenacidade da alumina utilizando como reforço a zircônia. Acredita-se que os pilares utilizados comercialmente apresentam uma microestrutura com escala micrométrica, então com o avanço dos nanocompósitos a expectativa é de aprimorar as propriedades combinadas dos materiais, e o controle microestrutural é importante para se atingir um corpo cerâmico denso e em escala nanométrica, para isso a sinterização em duas etapas torna-se atrativa por ser um processo fácil e de baixo custo.

Dessa forma, o objetivo desse trabalho foi estudar a sinterização em etapas de nanocompósitos de matriz de alumina com 15% em volume de inclusões nanométricas de zircônia, visando a possibilidade de ser aplicado em pilares odontológicos.

2 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

2.1 BIOMATERIAIS

A medicina moderna tem sido impelida a empregar uma grande variedade de materiais para compensar as deficiências do organismo humano⁶. Os biomateriais são normalmente associados aos materiais colocados em contato com o tecido humano, por períodos curtos ou longos, com o objetivo de tratar ou de restabelecer alguma parte danificada (seja tecido, órgão ou função), desde que não sejam drogas ou medicamentos^{7,8}. Portanto tem-se o desafio de obter um ajuste satisfatório de propriedades físicas, químicas, mecânicas e biológicas próximas àquelas do tecido substituído com uma resposta tóxica mínima para o hospedeiro⁹, tornando viável a sua utilização no corpo humano⁷.

Os fatores-chave no uso de um biomaterial são a sua biocompatibilidade, bioadaptabilidade e biofuncionalidade¹⁰. A biocompatibilidade é a capacidade que o material possui de realizar sua função comum a resposta adequada do tecido hospedeiro para uma aplicação específica¹¹.

A bioadaptabilidade tem um conceito duplo, por um lado está ligada ao desempenho do material, por outro lado está ligada a estrutura protética como um todo. No primeiro aspecto, bioadaptabilidade pode ser considerada como a capacidade de um material para se integrar (do ponto de vista histopatológico*) no tecido hospedeiro. No outro aspecto, que está ligado com o desempenho da estrutura protética, bioadaptabilidade significa a capacidade de estar em conformidade com os requisitos específicos, nos termos de desempenho mecânico e tribológico, e colaborar com os tecidos circundantes, em substituição da parte do corpo removido, da melhor maneira⁶.

A biofuncionalidade é a capacidade de uma prótese em executar imediatamente e com sucesso as funções específicas (estático ou dinâmico) da parte do corpo substituído⁶.

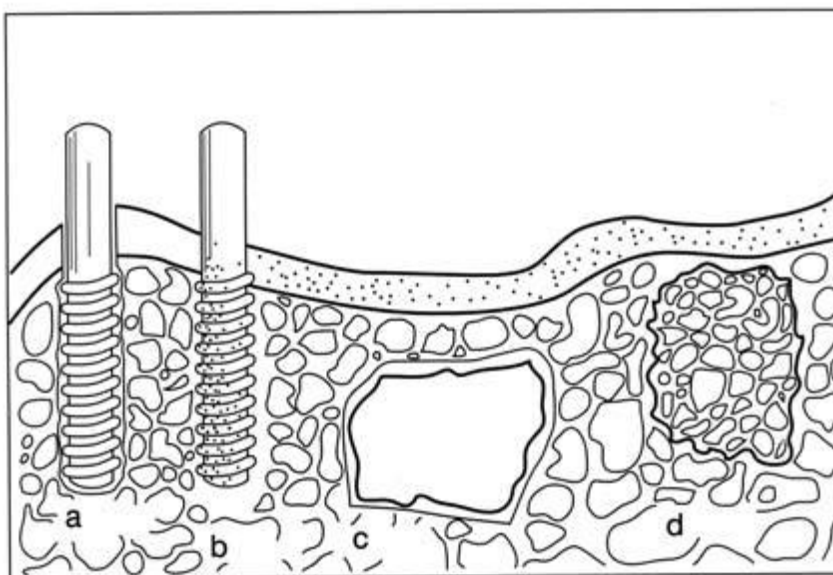
Tem sido reconhecido que nenhum material estranho colocado dentro de um corpo vivo é completamente compatível. As únicas substâncias que estão completamente em conformidade são os fabricados pelo próprio organismo (autógeno); qualquer outra substância que é reconhecida como estrangeira, inicia

*histopatologia refere-se ao exame microscópico do tecido a fim de estudar as manifestações da doença. Em contraste, a citopatologia examina as células livres ou fragmentos de tecido.

algum tipo de reação (resposta do tecido do hospedeiro ao biomaterial). Quando um material sintético é colocado dentro do corpo humano, o tecido reage em direção ao implante de várias formas, dependendo do tipo de material. O mecanismo de interação com o tecido (se houver) depende da resposta do tecido à superfície do implante. Assim, os biomateriais podem ser descritos ou classificados em relação às respostas dos tecidos¹⁰.

Os quatro tipos de respostas do tecido hospedeiro em relação ao biomaterial, que permitem que os diferentes meios de realização da fixação de implantes para o sistema muscular esquelética, são dados na Figura 2.1¹⁰.

Figura 2.1: Classificação de acordo com a resposta do tecido do hospedeiro com o biomaterial: (a) bioinerte, (b) bioativo, (c) superfície ativa e (d) bioreabsorvível.



Fonte: HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. Innovative Bioceramics. **Materials Forum**. v. 27, p. 104-114, 2004.¹⁰

O termo bioinerte refere-se a qualquer material que, uma vez colocado no corpo humano, tem uma interação mínima com o tecido circundante. Alguns exemplos destes materiais são os aços inoxidáveis, titânio, alumina, zircônia parcialmente estabilizada, e polietileno de ultra alto peso molecular¹⁰. Geralmente pode-se formar uma fina camada fibrosa ao redor do implante bioinerte^{7,10}, consequentemente a sua biofuncionalidade depende da integração do tecido através do implante (Figura 2.1

(a)). O termo bioativo refere-se a um material, que ao ser colocado dentro do corpo humano interage com o osso circundante e, em alguns casos, com tecido mole¹⁰. O material estimula uma resposta biológica vantajosa do tecido hospedeiro no implante¹². Isto ocorre com o tempo, dependendo da modificação cinética da superfície, desencadeada por sua implantação no interior do osso vivo. Os principais exemplos destes materiais são a hidroxiapatita sintética, a vitrocerâmica e o biovidro (Figura 2.1 (b) e (c))¹⁰.

O termo bioreabsorvível refere-se a um material que após a colocação dentro do corpo humano começa a dissolver-se (reabsorvido) e, lentamente, é substituído pelo avanço do tecido (tais como o osso). Exemplos comuns de materiais bioreabsorvíveis são fosfato tricálcico e copolímeros de ácido polilático poliglicólico. (Figura 2.1(d))¹⁰.

2.1.1 Biocerâmica

Os materiais cerâmicos são utilizados já há um longo tempo pela indústria com aplicações também na área da saúde. A elevada estabilidade química, a biocompatibilidade melhor que a dos metais para diversas aplicações e as excelentes propriedades tribológicas das cerâmicas, garantiu o seu uso em aplicações biomédicas¹³. O potencial das cerâmicas como biomateriais depende da sua compatibilidade com o meio ambiente fisiológico. Biocerâmicas são compatíveis porque são compostos de íons normalmente encontrados no ambiente fisiológico (potássio, cálcio, magnésio, sódio, etc)¹⁴.

Muitas das mais tradicionais cerâmicas têm sido empregadas como biocerâmicas. A alumina e a zircônia, por exemplo, têm sido utilizadas como materiais inertes, para uma gama de aplicações, desde a década de 1960¹⁰.

2.1.1.1 Alumina

A alumina (Al_2O_3), ou óxido de alumínio, é um dos principais representantes dos materiais cerâmicos. Este material apresenta várias propriedades relevantes para a sua utilização, tais como: elevado ponto de fusão, alta dureza, excelente isolamento elétrica e térmica, quimicamente inerte, boa resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade e é possível produzir e assumir diversas formas e funções¹⁵⁻¹⁹. A

alumina é muito utilizada como material abrasivo, isolador elétrico²⁰, revestimento de fornos, substratos eletrônicos, blindagem balística¹⁷, componentes médicos para implantes ortopédicos²¹ e odontológico¹³, entre outras aplicações.

Cerâmicas de alumina de alta densidade e elevada pureza (>99,5%) são usadas em próteses de quadril e implantes dentários devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica¹⁴. Existem aplicações também para a alumina monocristalina, a safira, em alguns implantes dentários, uma vez que a safira apresenta resistência mecânica cerca de três vezes superior à alumina policristalina¹³. A maioria dos dispositivos de cerâmica de alumina são policristais de grãos muito finos (α -Al₂O₃) produzidos por prensagem e sinterização em temperaturas na faixa de 1400°C - 1800°C dependendo das propriedades do material puro. Uma pequena quantidade de óxido de magnésio – MgO (<0,5%) é usada como inibidor de crescimento de grão e é essencial para que se obtenha um corpo sinterizado de alta densidade com uma microestrutura de grãos finos. É ainda muito importante que a quantidade de SiO₂ e óxidos alcalinos sejam inferiores a 0,1%, porque eles impedem a densificação e promovem o crescimento de grão. A quantidade de CaO deve ser inferior a 0,1% uma vez que sua presença leva a uma redução da resistência à fadiga estática. A alta concentração de auxiliares de sinterização deve ser evitada, pois eles permanecem nos contornos de grão e podem diminuir a resistência à fadiga¹⁴.

Na Tabela 2.1 são mostradas algumas propriedades para um material de implante cerâmico que está disponível comercialmente em comparação com as propriedades dos padrões da *International Standards Organization* ISO-6474 para implantes para cirurgia de materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza. Extensivos testes têm mostrado que implantes cerâmicos de alumina que atingem ou excedem os padrões da ISO apresentam excelente resistência à fadiga estática e dinâmica e resistem ao crescimento subcrítico de trinca e falha por impacto¹⁴.

Tabela 2.1: Propriedades de biomateriais comerciais de alumina e o padrão ISO-6474.

Propriedades	Unidades	Implantes cerâmicos de alumina comerciais	ISO-6474
Al ₂ O ₃	%	>99,7	>99,51
SiO+Na ₂ O (outros óxidos)	%	<0,02	<0,1
Densidade	g/cm ³	≥3,97	≥3,94
Tamanho médio de grão	μm	3,6	<4,5
Resistência à flexão	MPa	595	> 450
Resistência à compressão	MPa	4000-4500	-
Acabamento superficial	μm	0,02	-
Módulo de elasticidade	GPa	380-420	-
Tenacidade à fratura K _{1C}	MPa.m ^{1/2}	4-6	-
Dureza Vickers	HV	2400	>2000

Fonte: HULTER, S. F. The use of alumina and zircônia in surgical implants. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Cientific, 1993. cap.2. p.25-36. (Advanced series in ceramics, v.1)¹⁴

Entre as cerâmicas inertes, a alumina é a mais amplamente empregada em biomateriais^{13,14}. Mais recentemente a zircônia tem sido também utilizada¹³.

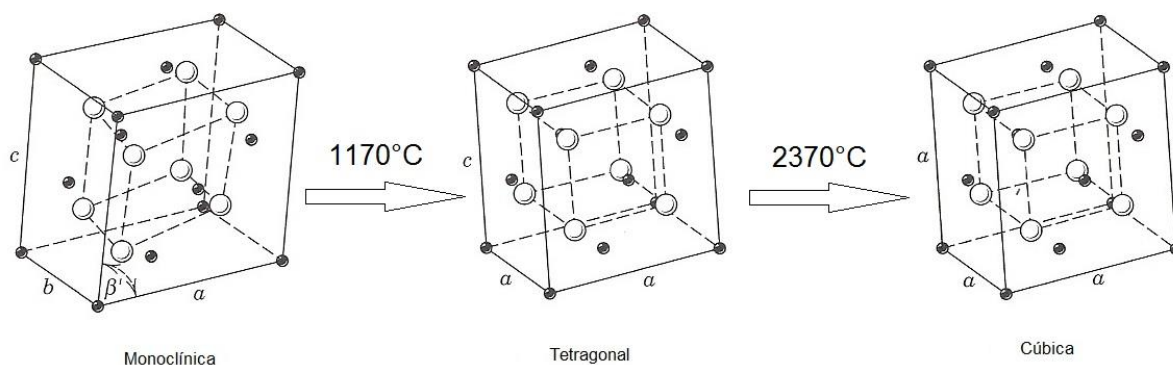
2.1.1.2 Zircônia

A zircônia (ZrO₂) tornou-se um dos materiais mais importantes na indústria cerâmica. Devido às suas excelentes propriedades, tais como elevada resistência, tenacidade, alta dureza, resistência ao desgaste, resistência ao choque térmico²² e biocompatibilidade¹³. Estas propriedades levaram à utilização de componentes baseados em zircônia em muitas aplicações de engenharia. Alguns exemplos são: peças de motor de automóveis, molde para trefilagem, ferramentas de corte²², membrana de célula combustível, molde para extrusão de metal quente²³ e sensores de oxigênio^{23,24}. A sua baixa condutividade térmica e coeficiente de expansão térmica relativamente elevado torna a zircônia um óxido cerâmico atraente para revestimentos de barreira térmica sobre os componentes de metal^{22,25}. Na área da saúde este material é utilizado na área odontológica²⁶ e ortopédica¹⁰.

A zircônia apresenta três fases polimorfas bem definidas: monoclinica, tetragonal e cúbica²⁷, como mostra a Figura 2.2²⁴. A fase monoclinica é estável até aproximadamente 1170°C, onde ocorre a transformação para a fase tetragonal, que é estável até 2370°C. Entre a temperatura de 2370°C e a temperatura próxima de 2680°C, que é a temperatura de fusão, a zircônia encontra-se na fase cúbica. A transformação de fase de tetragonal para monoclinica no resfriamento está associada com uma mudança grande de volume, com um aumento de 3 a 5%. Em consequência, a fabricação de componentes de zircônia pura não é possível devido à falha espontânea durante o resfriamento²⁷.

Para a utilização a temperatura ambiente a zircônia deve ser estabilizada para impedir que a transformação da fase tetragonal para a monoclinica ocorra. Essa estabilização geralmente é feita utilizando principalmente os óxidos CaO, MgO, Y₂O₃ e praticamente todos os óxidos de terras raras. A estabilização pode ser parcial ou total, dependendo da quantidade de dopante que é utilizado. Quando há a presença somente da fase cúbica da zircônia a estabilização foi total, quando é parcial ocorre a presença da fase monoclinica ou da fase tetragonal juntamente com a fase cúbica^{28,29}.

Figura 2.2: Fases cristalinas da zircônia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica.



Fonte: **Adaptado de** CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p.²⁴

A zircônia, como a alumina, é também um material extremamente inerte em meios fisiológicos, com a vantagem de possuir ainda uma maior tenacidade à fratura, maior resistência mecânica à flexão e menor módulo de elasticidade. Na Tabela 2.2 têm-se comparativamente as propriedades da alumina e da zircônia tetragonal estabilizada com ítria (YTZP)¹³.

Tabela 2.2: Propriedades da Al_2O_3 e da TZP utilizadas para implantes.

Propriedade	Unidade	Al_2O_3	YTZP
Pureza	%	>99,7	97
Densidade	g/cm^3	3,98	6,05
Tamanho de grão (médio)	μm	3,6	0,2-0,4
Resistência à flexão	MPa	595	1.000
Resistência à compressão	MPa	4.250	2.000
Módulo de elasticidade	GPa	400	150
Dureza	HV	2.400	1.200
Tenacidade à fratura K_{IC}	$\text{MN/m}^{3/2}$	5	7

Fonte: PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 3. p.61-81.¹³

Se o material fosse submetido a cargas e abrasão, a zircônia seria um candidato natural para substituir a alumina. Porém a utilização da zircônia ainda é controversa em relação a três aspectos¹³:

- 1) Possível redução da resistência do material quando submetido a meios fisiológicos;
- 2) Desgaste mais acentuado quando em meio fisiológico;
- 3) Radioatividade do material.

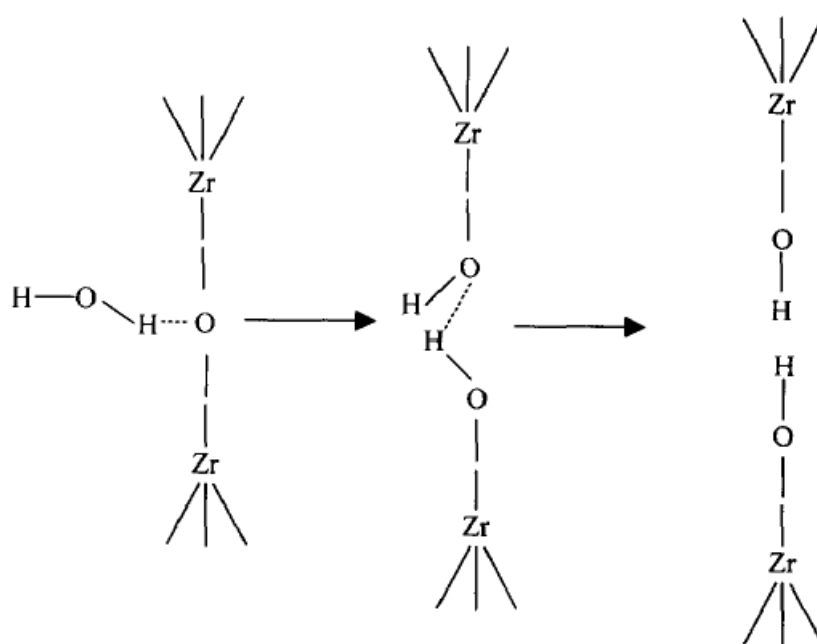
A zircônia é acompanhada por elementos radioativos, de elevada meia-vida, como contaminantes, tais como o tório e o urânio. Esses elementos são difíceis de serem separados da zircônia. Apesar de os níveis de radiação serem baixos, existem preocupações quanto aos seus efeitos em longo prazo, havendo a necessidade de estudos mais aprofundados ¹³.

A zircônia estabilizada com ítria exibe uma superior tenacidade e resistência comparada com a alumina. No entanto, a zircônia tetragonal estabilizada com ítria (Y-TZP) pode sofrer uma desfavorável transformação conhecida como degradação à baixa temperatura (envelhecimento)^{30,31}. O envelhecimento ocorre na superfície pela transformação lenta de fase de tetragonal para monoclinica dos grãos em contato com água³¹ ou com o fluido corporal³².

Tanto a zircônia estabilizada com ítria, céria, cálcia ou magnésia são susceptíveis a vários ambientes tais como o ar úmido, vapor de água e outros fluidos aquosos³³.

Existem muitos modelos que explicam o envelhecimento que ocorre na zircônia³³, Sato e Shimada³⁴ basearam o seu modelo na reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr na ponta da trinca, conforme Figura 2.3³⁴.

Figura 2.3: Reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr.

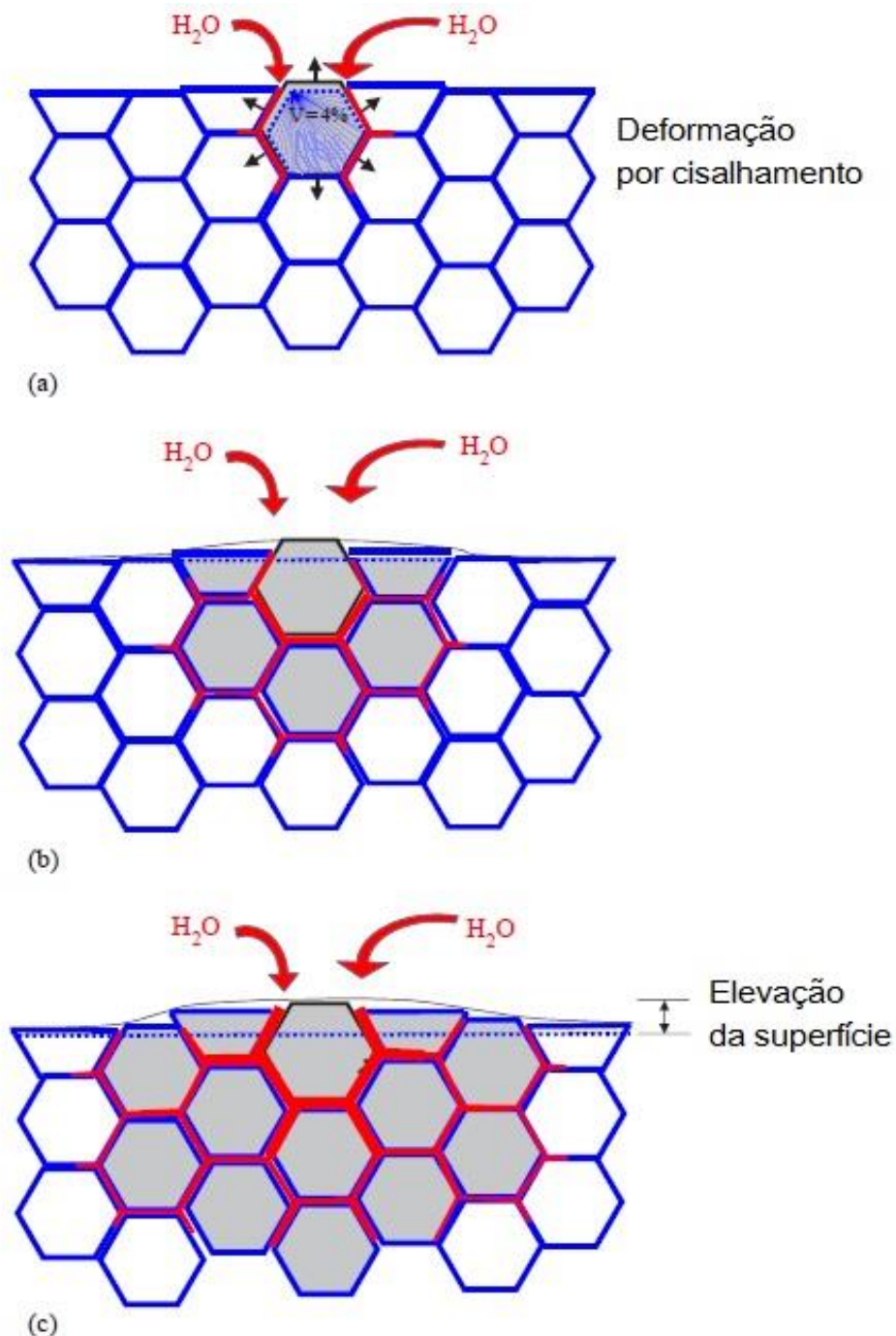


Fonte: SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO_2 polycrystals by annealing in water. **Journal of the Ceramic Society**. v. 68, n. 6, p.356-359, 1985.³⁴

Devido a essa reação, a tensão que atua para estabilizar a fase tetragonal pode ser liberada na superfície, combinado com o crescimento de falhas pré-existent, induz a transformação de fase³³.

Chevalier³⁴ acrescenta em seu trabalho que o envelhecimento ocorre por uma transformação lenta, na superfície, da fase tetragonal para a fase estável monoclinica, na presença de água ou vapor de água. Esta transformação ocorreria primeiro em grãos isolados na superfície e posteriormente iria migrando para o interior do material. A Figura 2.4 apresenta um esquema deste processo³⁴.

Figura 2.4: Esquema do processo de envelhecimento, (a) nucleação num grão particular na superfície provocando microtrincas e tensão nos grãos vizinhos, (b) crescimento da região transformada ocasionando microfissuras e rugosidade na superfície (os grãos transformados estão em cinza e a região vermelha representa a penetração da água devido as microfissuras), (c) elevação da superfície devido as transformações.



Fonte: **Adaptado de** CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**. v. 27, p. 535-543, 2006³⁴.

Como mostrado na figura 2.4, a nucleação leva a uma sucessão de eventos que ocorre de vizinho para vizinho. Devido a transformação de fase na superfície ocorre um aumento de volume, o que provoca uma região de tensão nos grãos vizinhos e consequentemente microtrincas. Através destas microtrincas a água ou vapor de água pode penetrar para dentro do material³⁴.

2.1.2 Biocerâmicas na Odontologia

Na odontologia moderna a restauração dos dentes torna-se um aspecto importante. Como os dentes são perdidos devido a problemas com cárie ou por doença periodontal, há uma demanda para substituição da função e/ou para obter a melhoria na estética³⁵.

A origem dos implantes dentários se deu nas civilizações gregas, etruscas e egípcias. Foram empregados por essas civilizações diferentes artefatos e também diferentes materiais, os quais variavam do marfim e osso até o metal. Alguns dos artefatos empregados chegaram a evoluir para os implantes modernos que conhecemos hoje³⁵.

O contato dos biomateriais com os tecidos bucais é semelhante ao contato desses com as demais áreas do corpo humano nas quais eles são utilizados, como por exemplo: ortopedia, cirurgia plástica, oftalmologia e próteses cardiovasculares. Entretanto destaca-se a complexidade do ambiente bucal, principalmente devido ao ecossistema e à condição corrosiva da saliva e de outros fluidos, diferenciando-o significativamente⁸.

A eliminação da subestrutura metálica das restaurações vem sendo a tendência das técnicas de cerâmica dental, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética. Para isso faz-se uso de cerâmicas com maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade³⁶. As vantagens dos materiais cerâmicos, como a elevada resistência à compressão, estabilidade de cor, radiopacidade*, baixa condutibilidade térmica e elétrica e além de serem quimicamente inerte, levam aos profissionais a terem grande interesse nesses materiais. Atualmente os pacientes buscam uma solução não só funcional, mas também os materiais cerâmicos destacam-se novamente por simular

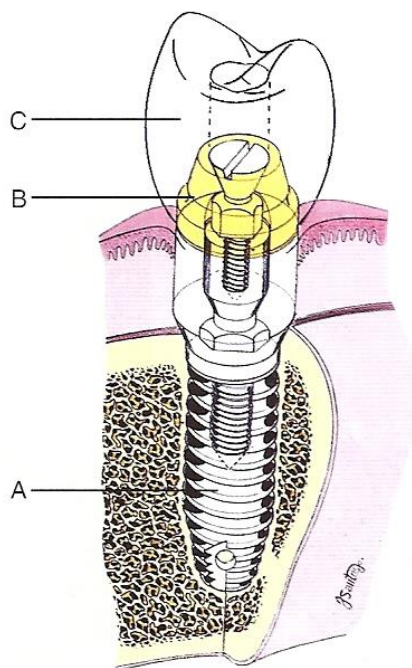
* radiopacidade é uma característica que todo material restaurador na odontologia deve ter, a estrutura do material não é atravessada pelo raio X, então numa imagem radiográfica o material com característica radiopaca aparece com cor branca, possibilitando o diagnóstico.

uma aparência dos dentes naturais, reproduzindo textura e translucidez³⁷.

2.1.2.1 Pilares Cerâmicos

A Figura 2.5 mostra os componentes de um sistema de implante. Embora os sistemas apresentem variações, devido à forma, às propriedades ou ao mecanismo de conexão, os componentes são basicamente iguais. A Figura 2.5 (A) mostra o fixador ou implante propriamente dito, esse componente é realmente fixado ao osso. O segundo componente, mostrado na Figura 2.5 (B) faz a conexão entre o fixador e a prótese e é denominado de pilar³⁵. Outras denominações para esse componente são intermediários, componente transmucoso e *abutment* (conexões)³⁷. Este pilar é conectado ao fixador geralmente por meio de parafuso, mas também pode ser cimentado ou fixado por meio de deformação. O último componente é a prótese, que é conectada ao pilar por meio de parafuso, cimentado ou mediante fixação com grande precisão³⁵. A Figura 2.6 mostra uma visão mais detalhada do posicionamento do pilar e da prótese em relação à gengiva.

Figura 2.5: Componentes do implante. A, fixador do implante. B, Pilar. C, prótese.



Fonte: ESQUIVEL-UPSHAW, J. Implantes dentários. In: ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. cap. 23. p.715-737.³

Figura 2.6: Detalhamento da posição do pilar e da prótese em relação à gengiva.



Fonte: CATÁLOGO DE PRODUTOS NEODENT 2011. Disponível em: <www.neodent.com.br>. Acesso em: 27 jun. 2012.³⁸

Devido aos diversos materiais disponíveis para implantes é necessário saber as indicações e aplicações dos diferentes materiais³⁵.

Quanto se reabilita o paciente com sistema de implante dentário, deve-se observar a estética branca (forma do dente) e a vermelha (observação das condições de todo o tecido gengival exposto)⁵. Uma inconveniência na utilização de pilares convencionais de titânio é o aparecimento de retração gengival, resultando numa aparência desagradável³⁹, deixando exposta a parte metálica, como mostra a Figura 2.7.

Figura 2.7: Retração gengival e exposição do metal do pilar.



Fonte: Latest News & Updates in Dentistry. Disponível em: <http://www.healthmantra.com/blog/2009_02_01_archive.html>. Acesso em: 27 jun. 2012.⁴⁰

Se o paciente possuir uma gengiva muito fina, o pilar de titânio pode deixar um aspecto escurecido na gengiva, após a implantação da prótese, prejudicando a estética vermelha^{5,41-43}, como mostra a Figura 2.8.

Figura 2.8: Gengiva escurecida pelo metal do pilar.



Fonte: Latest News & Updates in Dentistry. Disponível em: <http://www.healthmantra.com/blog/2009_02_01_archive.html>. Acesso em: 27 jun. 2012.⁴⁰

Pilares feitos de materiais com uma coloração mais próxima do dente podem reduzir o efeito escuro e proporcionar uma aparência mais agradável para a restauração dental e para o tecido mole peri-implantar. Mesmo em situações onde o

tecido é extremamente fino, a alumina ou a zircônia podem proporcionar uma aparência natural abaixo da gengiva^{5,42}.

Em 1993 foram introduzidos os primeiros pilares de alumina para utilização em restauração de implantes unitários⁵. Na época era um considerável avanço em relação à estética, principalmente quando combinado com próteses feitas de cerâmicas, dessa forma obtinha-se melhor translucidez e harmonia na transição entre a restauração e os tecidos gengivais peri-implantares³⁷. Porém os pilares de alumina tem restrições rigorosas quanto às suas dimensões finais, pois o desgaste excessivo nas paredes do pilar podem causar fratura na peça. É contraindicado que o pilar de alumina tenha medidas inferiores a 7 e 0,7 mm para a altura e a espessura, respectivamente, das paredes axiais⁵.

No final da década de 1990, a zircônia estabilizada com ítria se tornou uma alternativa popular à alumina. O sucesso da zircônia em implantes ortopédicos incentivou, na época, seu desenvolvimento para componentes de restauração dentária, como coroas e pontes^{3,44}.

No trabalho de Cattani-Lorente e colaboradores⁴⁵ foram avaliados os efeitos da degradação hidrotermal nas propriedades mecânicas da cerâmica dentária comercial de zircônia estabilizada com ítria, que resultou numa redução de 30% do módulo de Young e na dureza, sendo a causa mais provável dessa degradação nas propriedades mecânicas as microfissuras associadas ao aparecimento da fase monoclinica, devido a transformação de fase de tetragonal para monoclinica. Uma forte correlação foi encontrada entre a crescente fração da fase monoclinica e o declínio das propriedades mecânicas⁴⁵.

Em aplicações ortopédicas a zircônia pode ser mais susceptível a degradação a baixa temperatura. Já para implante dentário ou dispositivo de restauração dentária, as consequências de falha é menos crítica a um paciente do que a de um implante ortopédico⁴⁴. Embora nos últimos anos a zircônia estabilizada com ítria tenha sido considerada como a solução ideal para a maioria das aplicações dentárias, ainda faltam estudos *in vivo* a longo prazo sobre a sua estabilidade oral, e ainda há poucos relatos de estudo da estabilidade *in vitro* que mostram que o envelhecimento também pode ser um problema³.

O uso de zircônia para implantes dentários é bastante jovem e em fase de desenvolvimento. O problema do envelhecimento ainda não é discutido para essas aplicações³⁴.

Analisando-se a estrutura dos vários tecidos que formam o corpo humano observa-se que os mesmos são tipicamente compósitos. Esses materiais são constituídos por dois ou mais componentes que, em conjunto, são responsáveis pelas propriedades finais do tecido. Um exemplo é o tecido ósseo, cujas propriedades são baseadas numa excelente combinação de partículas de hidroxiapatita carbonatada com fibras de colágeno, isso dá indicação de que a substituição de tecidos vivos por materiais sintéticos com propriedades semelhantes está associada ao desenvolvimento de compósitos especiais capazes de reproduzir a estrutura dos tecidos vivos⁴⁶.

Atualmente já se encontram disponíveis pilares cerâmicos comerciais. Foi realizada uma pesquisa no período de 27 a 30 de junho de 2012, através da ferramenta de busca, Google, utilizando as palavras chaves “empresas brasileiras de implantes dentários” onde se encontrou nove empresas nacionais, sendo elas: INP, Serson, Titanium Fix, S.N.I., Bionnovation, Neodent, Systhex, Conexão Sistema de Próteses e Dentoflex. Três delas comercializam pilares cerâmicos e a Tabela 2.3 apresenta esses dados.

Tabela 2.3: Pilares cerâmicos comercializados por empresas nacionais

Empresa	Material	Nome comercial
Bionnovation	zircônia	Ceraprep (pré-fabricado)
Conexão Sistema de Prótese	zircônia	Pilar zircônia estético CAD/CAM
Neodent	zirconia	Pilar personalizado CAD/CAM

Fonte: A autora

Uma segunda pesquisa foi realizada para encontrar empresas estrangeiras que fabricam pilares cerâmicos, o período utilizado foi de 30 de junho a 02 de julho de 2012, através da ferramenta de busca, Google, utilizando as palavras chaves “*Manufacturers of ceramica butments*”, ou através do nome da empresa já citada na literatura. Por meio desta pesquisa encontrou-se seis empresas, sendo elas: Camlog, Zimmer, Nobel Biocera, Biomet 3i, Straumann e Dentsply Friadent. Na Tabela 2.4 encontram-se os dados obtidos.

Tabela 2.4: Pilares cerâmicos comercializados por empresas estrangeiras.

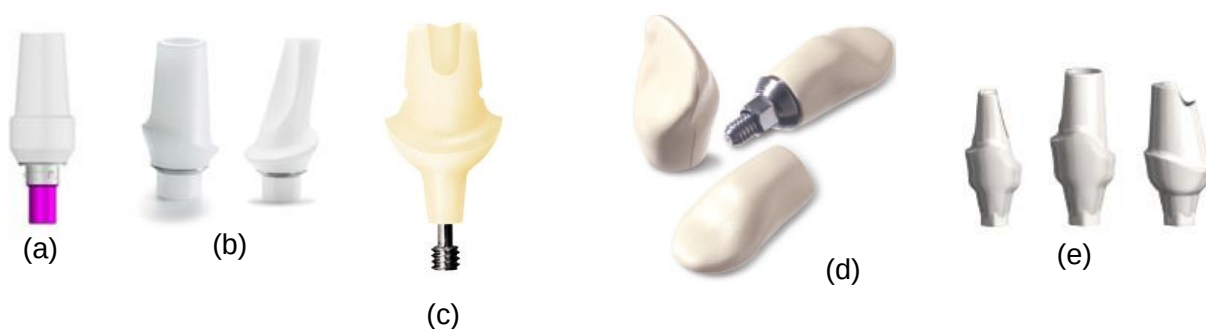
Empresa	Material	Nome comercial
Camlog	zircônia	Pilar cerâmico
Zimmer	zircônia	<i>Contour Zirconia abutment</i>
	alumina e zircônia (70:30 alumina:zircônia)	<i>PureForm Ceramic</i>
Nobel Biocera	zircônia	<i>Procera Esthetic</i>
		<i>Nobel Procera</i> (sistema CAD/CAM)
Biomet 3i	zircônia	<i>ZiReal</i>
Straumann	zircônia	<i>IPS e.max</i>
		<i>CARES</i> (CAD/CAM)
Dentsply Friadent	zircônia	<i>ANKYLOSBalance</i> (temporário)
		<i>Friadent Estheticap</i> (temporário)
		<i>Friadent Cercon</i>
	zircônia com PEEK*	<i>ANKYLOS CERCON Balance</i> (provisório)

Fonte: A autora

Nota: *PEEK (poli-éter-éter-cetona), resina termoplástica.

Na Figura 2.9 são apresentadas imagens de alguns pilares cerâmicos comercialmente disponíveis.

Figura 2.9: Pilares cerâmicos: (a) Camlog, (b) Pilar Zimmer, (c) Ankylos Cercon Balance, (d) PureForm e (e) Procera.



Fonte: (a) Pilar cerâmico da empresa Camlog. Disponível em: <http://www.camlogus.com/professionals/products/ceramic_abutment.php>. Acesso em: 02 jul. 2012.⁴⁷
 (b) Pilar cerâmico da empresa Zimmer. Disponível em: <http://www.zimmerdental.com/Products/Prosthetics/pr_tsvproscement.aspx>. Acesso em: 02 jul. 2012.⁴⁸

(c) Pilar cerâmico Ankylos Cercon Balance da empresa Dentsply Friadent. Disponível em: <http://www.dentsply.com.br/isogesac/hisows_portal.aspx?1,6,5,Produto,43,218>. Acesso em: 02 jul. 2012.⁴⁹

(d) Pilar cerâmico PureForm da empresa Zimmer. Disponível em: <http://www.zimmerdental.com/Products/Prosthetics/pr_tsvPureForm.aspx>. Acesso em: 02 jul. 2012.⁵⁰

(e) Pilar cerâmico Procera da empresa Nobel Biocera. Disponível em: <<http://www.nobelbiocare.com/pt/products-solutions/product-catalog/default.aspx>>. Acesso em: 02 jul. 2012.⁵¹

Visando uma estética mais favorável, os pilares cerâmicos vêm ganhando popularidade em relação aos pilares tradicionais⁴, pois suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade são tão eficientes quanto o titânio^{4,5}. Os pilares cerâmicos apresentam também um potencial baixo de colonização bacteriana resultando num grau menor de complicações inflamatórias em relação aos tecidos peri-implantados^{5,52}.

2.2 COMPÓSITO CERÂMICO

Cerâmicas possuem propriedades intrínsecas que as tornam atraentes para aplicações onde abajaixa densidade, alta rigidez, elevada dureza, inércia química e boas propriedades a alta temperatura são necessárias⁵³. Entretanto as cerâmicas são frágeis por natureza, devido a sua sensibilidade à concentração de tensões em torno de pequenos defeitos pré-existentes, tais como poros, riscos ou trincas⁵⁴. Muitas aplicações possíveis na engenharia ainda não foram completamente avaliadas, porque projetos em materiais frágeis são muito menos desenvolvidos do que projetos com metais e ligas⁵⁵.

Um mecanismo para superar a fragilidade inerente da cerâmica, e assim aumentar a resistência, é a de adicionar uma fase de reforço e fazer um compósito de matriz cerâmica^{28,54}. Além disso, as propriedades da cerâmica são, em geral, controladas pela microestrutura e a microestrutura pode ser controlada pelo processamento. Deste modo, a escolha do pó inicial e do processamento precisa ser feita de maneira cuidadosa, para que as propriedades possam ser controladas²⁸. Por exemplo: uma temperatura de sinterização baixa fornecerá um menor tamanho de grão, mas ao mesmo tempo levará a um nível inaceitável de porosidade residual. Numa temperatura de processamento mais elevada, a porosidade pode ser eliminada, mas ocorrerá um excessivo crescimento de grãos. Este dilema pode ser contornado através da introdução de uma segunda fase que restringe a mobilidade do contorno de grão, enquanto a porosidade é removida a altas temperaturas. Em princípio, é

possível escolher o tipo e a quantidade da segunda fase que inibe o crescimento dos grãos à temperatura de serviço⁵⁶.

As propriedades físicas e especialmente as propriedades mecânicas da cerâmica dependerá não somente da composição química, mas fortemente da sua microestrutura. Isto inclui a distribuição granulométrica, porosidade residual, microtrincas, contorno de grão das fases, especialmente fase vítrea, inclusões, etc⁵⁵.

2.3 NANOESTRUTURA E NANOCOMPÓSITO

Materiais com uma microestrutura com escala fina de tamanho de grão foram reconhecidos por exibir propriedades notáveis e por serem atraentes tecnologicamente. Atualmente o interesse está numa nova classe de materiais compostas por partículas ultrafinas; os materiais nanoestruturados⁵⁷. Estes materiais apresentam uma faixa de tamanho de 1-50nm⁵⁸, ou para outros autores uma faixa de 1 a 100 nm⁵⁹⁻⁶¹, e apenas a presença de uma fase nanométrica já pode considerar que o material é nanoestruturado⁵⁸. Uma característica destes materiais é a alta fração de átomos que residem nos contornos de grãos^{57,60}. Com o tamanho reduzido na escala nanométrica, os materiais exibem propriedades mecânicas e físicas peculiares, por exemplo, aumento da resistência mecânica, maior difusividade, maior calor específico e resistividade elétrica em relação aos materiais que possuem tamanho de grão convencional⁶².

Segundo Gleiter⁶³, os materiais nanoestruturados podem ser classificados em doze grupos, de acordo com a composição química, com a forma e com os elementos constituintes⁶³.

Segundo a forma dos cristalitos pode-se dividir em três categorias⁶³:

- cristalitos em camadas;
- cristalitos em bastonetes (com espessura de camada ou diâmetro do bastão na ordem de poucos nanômetros);
- materiais nanoestruturados compostos por cristalitos equiaxiais nanométricos.

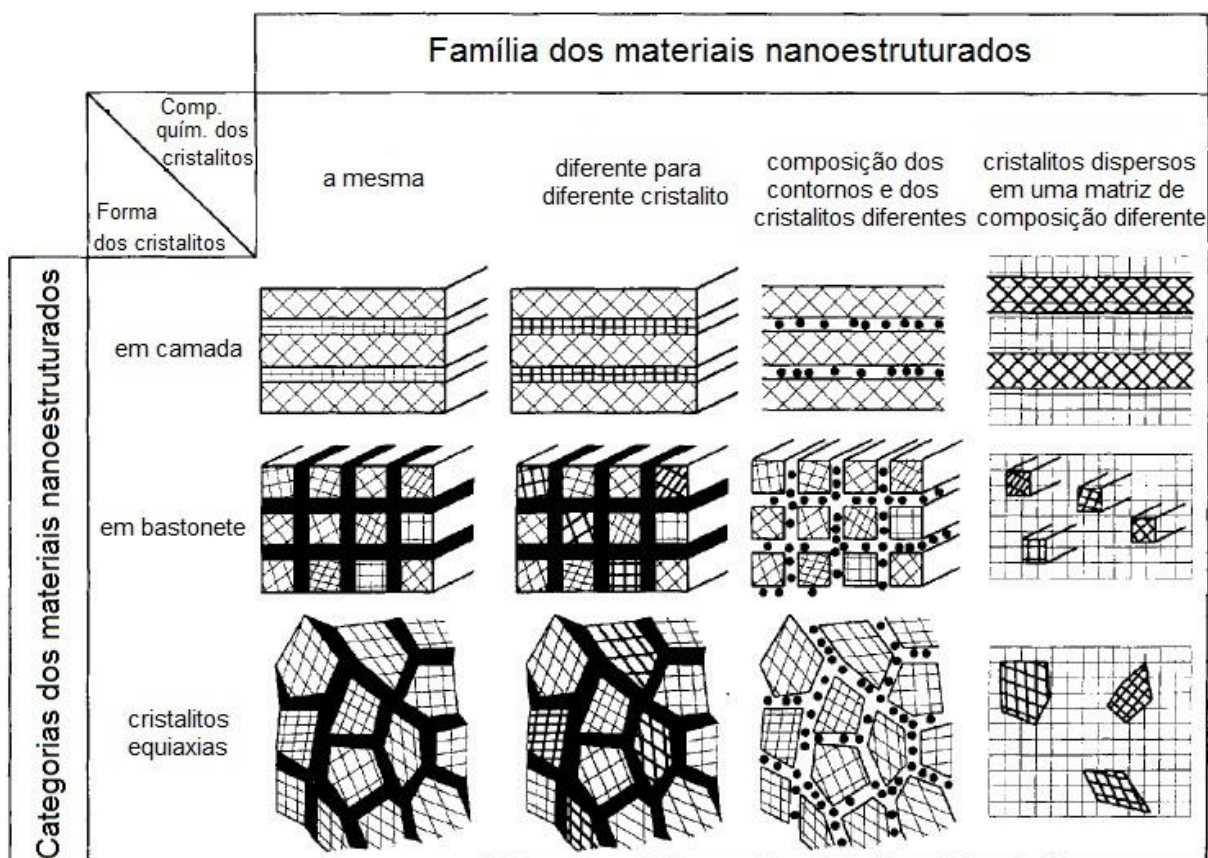
Essas três categorias, dependendo da composição química dos cristalitos, podem ser agrupadas em quatro famílias⁶³:

- primeira família: os cristalitos e as regiões interfaciais tem a mesma composição química;

- segunda família: consiste de cristalitos com diferentes composições químicas (representado na figura 2.10 com diferentes hachuras);
- terceira família: consiste na variação de composição que ocorre principalmente entre os cristalitos e as regiões interfaciais;
- quarta família: é constituída por cristalitos de tamanho nanométrico (seja em camadas, bastonetes ou cristalitos equiaxiais) dispersos em uma matriz de composição química diferente.

Na Figura 2.10 é mostrado um esquema da classificação dos materiais nanoestruturados.

Figura 2.10: Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com sua composição química e dimensionalidade dos cristalitos.



Fonte: Adaptado de GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of art and Perspectives. *NanoStructured Materials*. v. 6, p. 3-14, 1995.⁶³

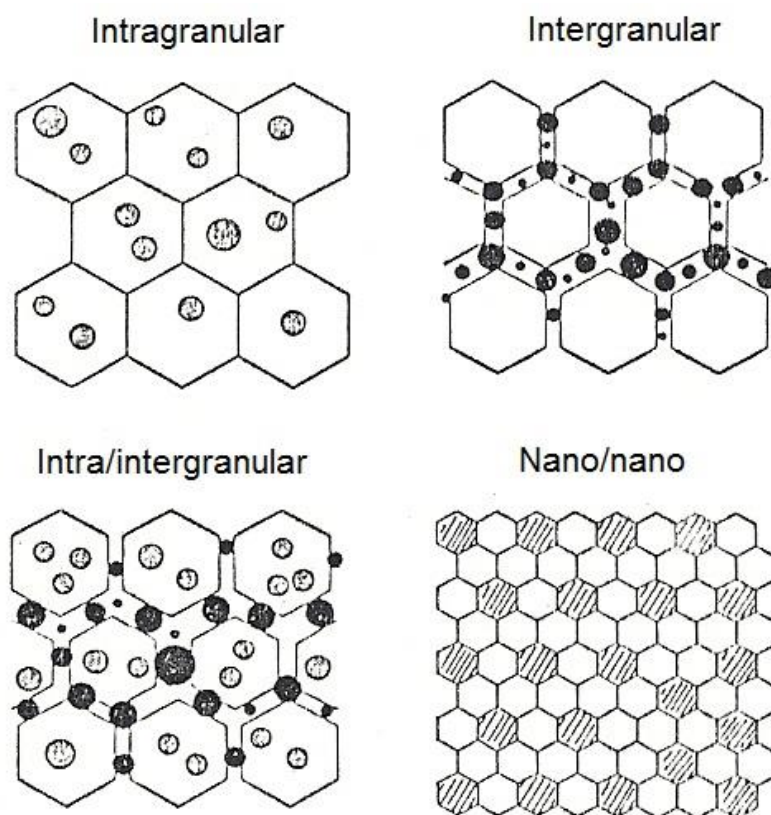
É interessante ter uma visão ampla do campo de aplicação e considerar que tais materiais podem tomar muitas formas e podem também serem produzidos de várias maneiras. Um enorme progresso foi feito nos últimos anos em todos os tipos

de produção de materiais nanoestruturados. Pode-se dizer que as questões de produção não são mais as limitações na exploração desses materiais⁵⁹.

Materiais nanocompósitos compreendem uma combinação de duas ou mais substâncias diferentes de tamanho nanométrico⁶⁴. Os nanocompósitos podem ser divididos em quatro tipos, como é mostrado na Figura 2.11⁶⁵:

- Compósito intragranular: as partículas nanométricas estão dispersas dentro do grão da matriz;
- Compósito intergranular: as partículas nanométricas estão dispersas nos contornos de grãos da matriz;
- Compósito intra/intergranular: as partículas nanométricas estão dispersas tanto nos contornos de grãos quanto dentro dos grãos da matriz.
- Compósito nano/nano: tanto as partículas dispersas quanto a matriz estão em escala nanométricas.

Figura 2. 11: Esquema da classificação dos nanocompósitos.



Fonte: **Adaptado de** NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites. **The Centennial Memorial Issue Of The Ceramic Society of Japan**. v.99, n. 10, p. 974-982, 1991.⁶⁵

Nos nanocompósitos intragranular, intergranular e intra/intergranular o objetivo não é somente melhorar as propriedades mecânicas a temperatura ambiente, tais como dureza, tenacidade a fratura e resistência mecânica, mas também as propriedades importantes a altas temperatura, como dureza, resistência mecânica e resistência a fratura por fadiga e fluência. Nos compósitos nano/nano o principal objetivo é adicionar novas funções como usinabilidade e superplasticidade, como nos metais, para as cerâmicas⁶⁵.

A pesquisa relacionada a estes materiais não é apenas motivada pelas ótimas propriedades que podem apresentar, mas também pela expectativa de encontrar novas aplicações tecnológicas onde essas propriedades possam ser exploradas^{59,66}.

2.4 NANOCOMPÓSITO ALUMINA-ZIRCÔNIA

Niihara⁶⁵ em 1991 observou que a resistência mecânica e a tenacidade à fratura foram fortemente melhoradas pelas inclusões nanométricas de $\text{SiCeSi}_3\text{N}_4$ dispersas numa matriz cerâmica, resultando nos nanocompósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiC}$, $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Si}_3\text{N}_4$, $\text{MgO}/\text{SiCe Si}_3\text{N}_4/\text{SiC}$. Em outros sistemas de nanocompósitos também foi observado efeito semelhante sobre as propriedades mecânicas. Como pioneiro neste trabalho, Niihara⁶⁵ apresentou resultados excepcionais, com apenas 5% em volume de SiC dispersos na matriz de alumina, com o aumento da tenacidade à fratura de 3,5 $\text{MPam}^{1/2}$ para 4,8 $\text{MPam}^{1/2}$ e a resistência mecânica de 350 MPa para 1520MPa⁶⁵. Foi observado também que as partículas de SiC dispersas na matriz de alumina inibiram o crescimento de grão da matriz^{65,67}. Embora o resultado da pesquisa de Niihara tenha inspirado outros trabalhos^{68,69}, gerou-se uma frustração em vários grupos de pesquisadores devido à impossibilidade de se repetir seus resultados. O progresso na síntese dos pós, conformação e sinterização permitiu a validação de suas percepções na maior variação de dados obtidos em diferentes sistemas de materiais e microestruturas³.

Entre os trabalhos inspirados pela pesquisa de Niihara⁶⁵ estão os estudos de nanocompósitos de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, onde observa-se a inibição do crescimento de grão da matriz e a melhora de algumas propriedades com a inclusão de partículas nanométricas na matriz⁷⁰⁻⁷².

Mesmo a alumina sendo um dos materiais cerâmicos mais importantes, o seu uso é limitado devido à sua moderada tenacidade à fratura, resultando em uma falha

catastrófica⁷³. A tenacidade à fratura pode ser aumentada por dispersão de partículas finas de zircônia pura em alumina policristalina⁷⁴. Melhorias nas propriedades podem resultar de uma diminuição no tamanho dos grãos⁷⁵, por exemplo, a alumina com um tamanho médio de grão $<4\mu\text{m}$ e com pureza $>99,7\%$, exibe boa resistência à flexão e resistência à compressão excelente. Um aumento no tamanho de grão médio para $>7\mu\text{m}$ pode reduzir as propriedades mecânicas cerca de 20% ¹⁴. Partículas de segunda fase aumentam a tenacidade da matriz por uma variedade de mecanismos tais como deflexão da trinca, microfissuras e através da indução de tensões compressivas devido à transformação de fase das partículas de segunda fase⁷⁵.

Alguns compósitos tendo a zircônia como matriz e a alumina como fase dispersa na matriz estão sendo pesquisados. No entanto, estes compostos mostram um grau significativo de envelhecimento, desde que a fase principal seja a zircônia estabilizada com ítria³. Já numa situação invertida, a estabilização de partículas de zircônia, em compósitos, é conseguida graças à presença de uma matriz de alumina, sendo a dopagem da zircônia com ítria não necessária. Nesses casos, se utiliza a zircônia pura monoclinica, na qual não há vacâncias de oxigênio, como na zircônia estabilizada com ítria. A difusão de íons, OH^- proveniente da água, para a rede de zircônia é, assim, fortemente reduzida. Além disso, para uma quantidade de zircônia suficientemente baixa e os grãos estando bem dispersos e isolados, a propagação da transformação a partir de um grão para outro é evitada³.

Dada à tenacidade moderada da alumina e ao problema de envelhecimento em zircônia, há uma tendência para desenvolver hoje compósitos de alumina-zircônia. Esta pode ser a forma de beneficiar a tenacificação pela transformação de fase da zircônia sem a desvantagem principal associado com a sua transformação em condição de vapor ou de fluído corporal³⁴.

Alguns dos estudos, como de Guimarães et al.⁷⁰, dispersou partículas nanométricas de zircônia, na proporção volumétrica de 1, 3 e 5% de zircônia em relação a matriz de alumina, chegando a conclusão de que o nanocompósito contendo 5%vol. de zircônia aumentou em 8% a microdureza, 11% a resistência a flexão e 23% a resistência a abrasão, quando comparada com a alumina sem inclusões⁷⁰.

No trabalho de Hernandez⁷⁶, foi feita uma comparação da matriz de alumina com diferentes inclusões, sendo estas o TiC, NbC, SiC e ZrO_2 . Os melhores resultados para tenacidade a fratura, dureza e inibição do crescimento de grão da matriz foram alcançados no nanocompósito com inclusões de ZrO_2 ⁷⁶.

Há pesquisas também que enfocam o processo de síntese dos nanocompósitos, como de Beitollahi; Hosseini-Bay e Sarpoolaki⁷⁷ que obtiveram o nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ por meio de síntese química, através da modificação no processo sol-gel, onde utilizaram sacarose e PVA e as amostras foram calcinadas em diferentes temperaturas. Nas amostras calcinadas a 1200°C por duas horas obteve-se a formação da α -alumina e a zircônia tetragonal, com tamanho de partícula próximo a 20 nm e 19 nm respectivamente⁷⁷.

No trabalho de Araújo⁷⁸, o nanocompósito $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ foi destacado para o uso em biomateriais. Foi misturada na alumina quantidades de 15, 30 e 45% em volume de zircônia e avaliados quanto à dureza, tenacidade à fratura e resistência à tração. Os resultados foram comparados com compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2\text{-3\%Y}_2\text{O}_3$ microestruturados, chegando à conclusão que o nanocompósito com a relação 70:30 de alumina:zircônia apresentou melhores resultados quando comparado com o compósito microestruturado. A composição com os melhores resultados foi utilizada para obtenção de corpos cerâmicos porosos também com a finalidade de uso em biomateriais⁷⁸.

No estudo de Moraes et al.⁷⁹, embora seja em compósito microestruturado de alumina-zircônia, foi voltado para pilares cerâmicos, indicando que o compósito alumina-zircônia pode ser muito explorado nesta área. Os corpos de prova foram preparados com diferentes composições variando a quantidade de zircônia de 5 a 80% em peso. Os resultados mostram que a adição de zircônia no compósito alumina-zircônia promove compósitos com alta densidade, alta resistência à flexão e tenacidade à fratura⁷⁹. Ainda na área de odontologia, Pierri⁸⁰ também estudou o nanocompósito de alumina com inclusões nanométricas de zircônia, porém com 5% em volume de zircônia. Nota-se que o material em estudo apresentou excelentes propriedades mecânicas e excelente biocompatibilidade o que possibilita seu uso como reforço de próteses livres de metal⁸⁰.

Bartolomé et al.⁸¹, pesquisou o micro/nanocompósito de alumina/zircônia para aplicações biomédicas. Utilizou uma rota modificada coloidal para obter 1,7% em volume de nanopartículas de zircônia na matriz de alumina. Observaram-se melhorias nas propriedades mecânicas e tribológicas desse material tornando-o candidato promissor para aplicações biomédicas⁸¹.

Devido aos desempenhos encontrados e aos avanços na área de nanotecnologia, estudos em diferentes aplicações dos nanocompósitos à base de alumina e zircônia continuam sendo motivados⁸².

2.5 SINTERIZAÇÃO

Sinterização se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo conformado a partir de um pó²⁴. É um processo conhecido a milhares de anos, sendo uma das mais antigas tecnologias humanas. Originou-se na era pré-histórica com a queima de peças cerâmica. Porém, somente após a década de 1940, a sinterização foi estudada cientificamente e os primeiros modelos quantitativos de Frenkel e Kuczynski foram publicados. Juntamente com os estudos iniciais, outros trabalhos subsequentes elaborados por Lenel, Coble, Kingery, Berg e outros, conseguiram proporcionar uma estrutura teórica. Desde então, notáveis avanços na ciência da sinterização foram feitos^{83,84}.

Neste processo, algumas variáveis devem ser consideradas para a produção das peças, antes mesmo do tratamento térmico, tais como: tamanho e forma da partícula, densidade inicial, porosidade, homogeneidade e distribuição de outras fases. Estas variáveis vão formar as características do compacto a verde e são importantes para preparar um material totalmente denso e com uma estrutura de grão fino^{28,32}. Por exemplo: uma alta densidade para o compacto a verde é desejável para se obter um material altamente denso após a sinterização²⁸.

Sendo esse processo sensível a vários fatores, o controle de alguns parâmetros importantes deve ser considerado para obtenção a microestrutura desejada⁸⁴. Os parâmetros são ⁸³:

- temperatura e tempo;
- atmosfera;
- taxa de aquecimento e taxa de resfriamento;
- pressão (para processos que utilizam a sinterização sob pressão).

Para a fabricação de produtos cerâmicos o controle do crescimento de grãos durante a sinterização é uma das considerações mais importantes, por duas razões fundamentais: a primeira é que muitas das propriedades de engenharia das cerâmicas são dependentes do tamanho do grão e a segunda razão é que o crescimento de grãos aumenta a distância de difusão para o transporte de matéria, reduzindo assim

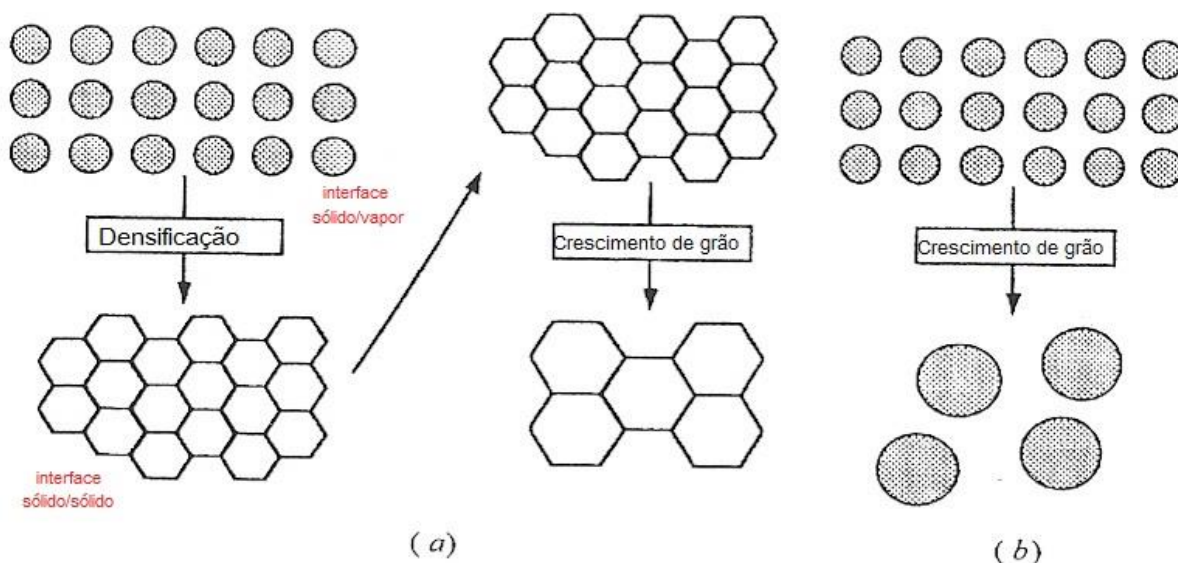
a taxa de compressão. Deste modo o controle do crescimento de grãos é importante para conseguir uma densidade elevada, a qual é normalmente exigida⁸⁵.

Para certas aplicações do nanomaterial, a sinterização de pós mantendo tamanhos de grão em escala nanométrica torna-se um passo de processamento crítico⁸⁶, pois a densificação do pó nanocristalino é frequentemente acompanhada por um forte crescimento de grãos, de modo que um compacto de grão muito fino e totalmente denso é dificilmente obtido. É ainda sujeito a discussão se esse efeito é devido ao processamento insuficiente ou devido às propriedades de sinterização inerentes do material de grão fino⁸⁷. Para matrizes policristalinas com inclusões rígidas a sinterização é menos satisfatória. As razões mais prováveis são que a matriz é interrompida nas regiões imediatamente circundantes das inclusões e a formação de uma rede esquelética rígida de inclusões obstrui a densificação⁸⁵, levando em consideração que a formação desta rede esquelética é fortemente dependente da quantidade de inclusões contida na matriz.

2.5.1 Sinterização no estado sólido

Para que a sinterização ocorra é necessária uma força motriz; sendo esta, a redução da energia superficial livre. Quanto mais fina a granulometria do pó inicial, maior a área superficial específica da partícula, logo, maior a energia superficial livre a ser reduzida, maior a força motriz para que o processo ocorra²⁸. A redução da energia superficial livre pode ocorrer pelos processos de (a) crescimento de grão: aumento do tamanho médio das partículas reduzindo a área superficial total, e/ou (b) densificação: substituição da interface sólido/vapor pela interface sólido/sólido de menor energia, seguido pelo crescimento de grão. A Figura 2.12 mostra esquematicamente esse processo⁸⁸.

Figura 2.12: Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização.



Fonte: **Adaptado de** BARSOUM, M. W. Sintering and Grain Growth. In: _____. **Fundamentals of Ceramics**. (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor & Francis, 2003. p. 302-355⁸⁸.

Esses processos estão geralmente em competição, se o processo atômico que conduz a densificação dominar, os poros ficam menores e tendem a desaparecer, ocorrendo retração no material. Se o processo atômico que conduz ao crescimento de grão for mais rápido, tanto o poro quanto o grão ficam maiores com o tempo⁸⁸.

O termo “superfície” é utilizado como o plano entre a matéria condensada e uma fase de vapor ou de vácuo, tal como, uma interface sólido/vapor e líquido/vapor. O termo “interface” é usado para o plano de divisão entre duas fases distintas. A existência de uma interface significa, por si só, a presença de um excesso de energia na interface em relação ao volume da energia total⁸³.

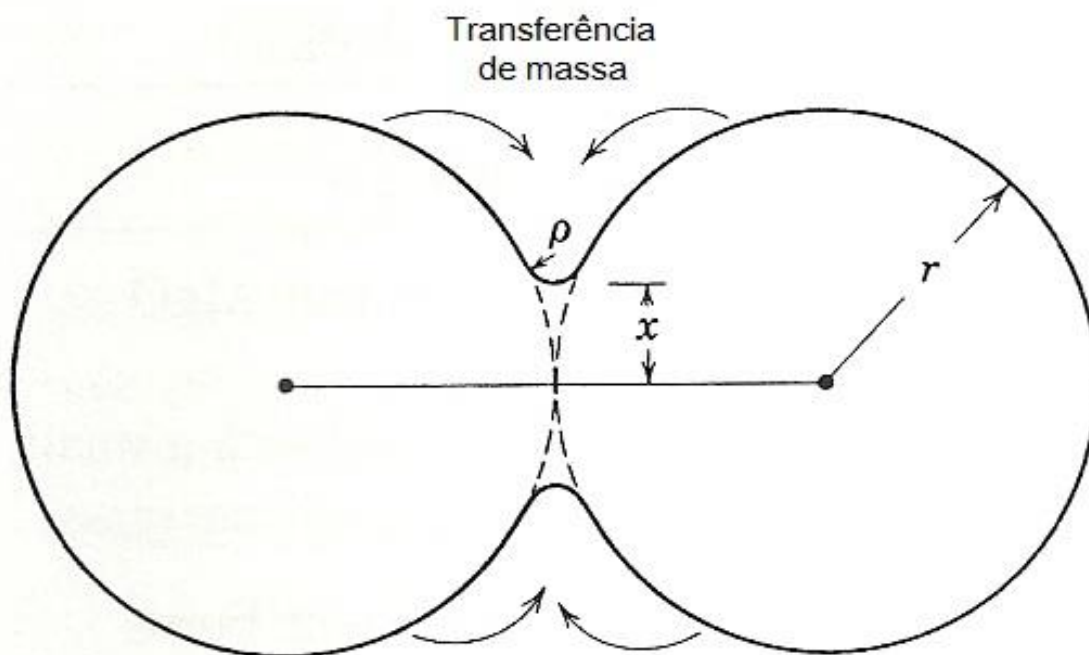
2.5.1.1 Força motriz em escala microscópica

Em nível microscópico, a força motriz para a sinterização vem das diferenças de curvatura da superfície das partículas no ponto de contato entre elas, também chamado de pescoço²⁴. Esta região é mais suscetível a alterações conforme ocorre o transporte de material durante o processo. O transporte de material é uma resposta às diferenças de curvatura da superfície⁸⁴.

A Figura 2.13 mostra um modelo de duas esferas iguais e em contato para exemplificar o transporte de material. O modelo de duas esferas é o ponto de partida

para muitos modelos de sinterização, e é geralmente aplicado para a etapa inicial de sinterização^{84,89}. Para as demais etapas são utilizados modelos diferentes, porém, a força motriz e os mecanismos de difusão continuam os mesmos⁸⁹.

Figura 2.13: Modelo de duas esferas de raio r , onde x é o raio do pescoço e ρ o raio de curvatura da superfície na região do pescoço.



Fonte: Adaptado de CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p²⁴.

Quando as duas esferas estão em contato ocorre um gradiente de tensão entre o pescoço e o contorno de grão. A curvatura do pescoço causa uma tensão de tração na sua superfície, por consequência, é provocado, na região do contorno de grão, uma tensão de compressão de igual magnitude. Devido a essas diferenças de curvaturas, ocorre também uma mudança no equilíbrio de concentração de vacâncias. Na região do pescoço, que está submetida a tensão de tração, a concentração de vacância aumenta, em contrapartida, essa concentração diminui na região do contorno de grão, que está submetida a tensão de compressão. Isso gera uma difusão de vacâncias que ocorre da região do pescoço para o contorno de grão, sendo inevitável uma difusão equivalente de átomos na direção oposta, da região do contorno de grão para o pescoço²⁴.

Devido a diferença de curvatura das partículas, a energia superficial gera uma diferença de pressão, o que causa mudança na solubilidade ou na pressão de vapor e concentração de vacâncias. A força motriz induz a difusão de vacâncias e átomos, e estas difusões podem ocorrer de maneiras diferentes, que são chamadas de mecanismos de transporte de massa^{23,83,88}.

2.5.1.2 Mecanismos de transporte de massa

O transporte de material ocorre por diferentes mecanismos, isto é, como o átomo se move para chegar na área do pescoço^{83,84}. O mecanismo dominante pode variar dependendo, por exemplo, do tamanho da partícula, do raio da região do pescoço, da temperatura e do tempo para um determinado sistema⁸³. Alguns mecanismos contribuem para a densificação, ocorrendo o processo de retração do material, de forma que os centros das partículas se aproximam um do outro. Outros mecanismos contribuem para o crescimento de grão, aumentando a região do pescoço que conduz a uma redução na área superficial específica, porém sem o processo de retração^{24,83}.

As vacâncias e átomos se movem ao longo das superfícies das partículas (difusão superficial), através dos espaços dos poros (evaporação-condensação), ao longo dos contornos de grão (difusão por contorno de grão) e através do interior da rede (fluxo plástico ou difusão volumétrica). Além disso, eles podem se combinar com a estrutura de discordâncias através do fluxo plástico ou da escalada de discordâncias. As vacâncias também podem migrar entre poros, o que leva a um aumento dos poros maiores enquanto que os poros menores diminuem de tamanho. Os eventos de transporte, acumulação e aniquilação de vacâncias são os pontos principais para o comportamento do material na sinterização⁸⁴.

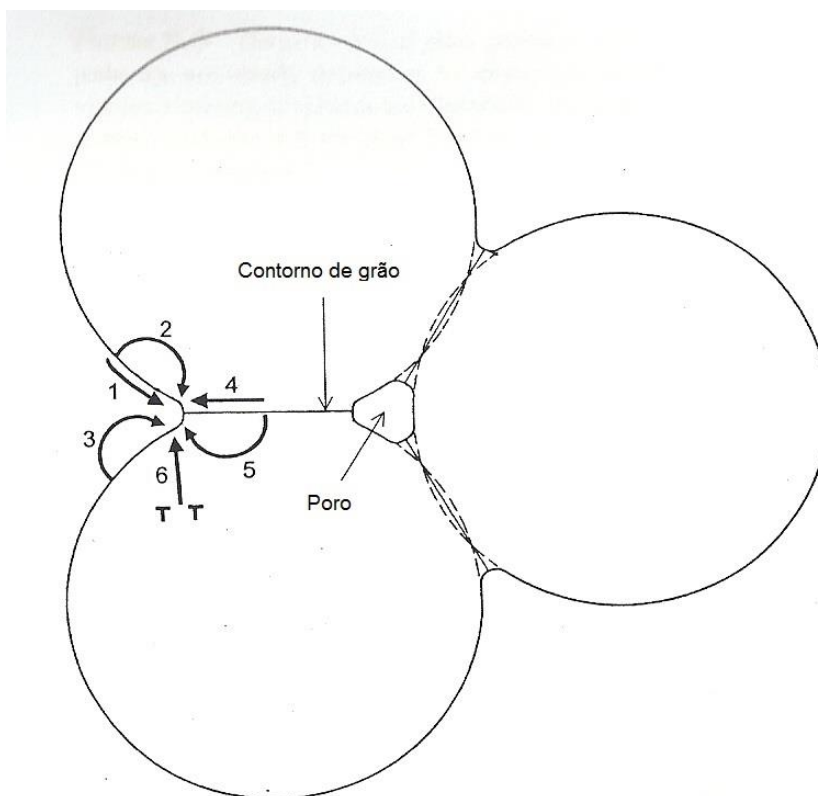
Há pelo menos seis mecanismos de transporte de massa e basicamente pode-se dividi-los em duas classes: transporte superficial e transporte volumétrico^{84,85}. Na Tabela 2.5 está enumerado os mecanismos de transporte de massa que pode ocorrer durante a sinterização, e a Figura 2.14 mostra esquematicamente o processo.

Tabela 2.5: Mecanismos de transporte de massa, onde SD é difusão superficial, VD é difusão volumétrica, E-C é evaporação-condensação, GB é difusão pelo contorno de grão e PF é fluxo plástico.

Número do mecanismo	Mecanismo	Caminho do transporte	Fonte de massa	Destino
1	SD	Difusão pela superficial	superfície	PESCOÇO
2	VD	Difusão pela rede	superfície	
3	E-C	Difusão por vapor superficial	superfície	
4	GB	Difusão por contorno de grão	Contorno de grão	
5	VD	Difusão pela rede	Contorno de grão	
6	PF	Difusão pela rede	Discordâncias	

Fonte: Adaptado de CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p²⁴.

Figura 2.14: Mecanismos que atuam no processo de sinterização: (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica pelo contorno de grão e (6) fluxo plástico.



Fonte: Adaptado de RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. 876p⁸⁵.

Todos os mecanismos promovem o crescimento do pescoço, de modo que a resistência do compacto aumenta durante a sinterização. A principal diferença é na retração durante a sinterização, para a densificação ocorrer a massa precisa provir do interior da partícula e ocorrer a deposição no pescoço^{84,85}.

Os mecanismos de transporte superficiais envolvem o crescimento do pescoço sem modificar a distância entre os centros das partículas, portanto, não promovem retração ou densificação. Isso ocorre devido ao fluxo de matéria começar e terminar na superfície da partícula⁸⁴. Difusão superficial, difusão volumétrica partindo da superfície da partícula para o pescoço e evaporação-condensação (mecanismos 1, 2 e 3) conduzem ao crescimento do pescoço sem densificar⁸⁵. Os mecanismos de transporte pela rede conduzem à densificação, aproxima os centros das partículas, portanto, conduz à retração. Esses mecanismos são: difusão volumétrica, difusão por contorno de grão e fluxo plástico (mecanismos 4, 5 e 6). O fluxo plástico normalmente é importante apenas na fase de aquecimento, especialmente para pós compactados, em que a densidade inicial de discordâncias é alta⁸⁴. Difusão volumétrica e difusão por contorno de grão são mais importantes para a densificação do material cerâmico⁸⁵.

Os mecanismos de transporte superficiais sofrem forte influência da temperatura, pois a movimentação entre os átomos e vacâncias são termicamente ativados. A energia de ativação é menor em comparação aos outros mecanismos de transporte, portanto se inicia a temperatura mais baixas, durante o aquecimento, e continua até a temperatura de sinterização. Conforme os defeitos da estrutura são consumidos ou a área superficial total diminui, a difusão superficial torna-se mais lenta, porém continua a ter influência na mobilidade dos poros durante o crescimento dos grãos⁸⁴.

Como este mecanismo não promove a densificação, um rápido aquecimento torna-se apropriado para minimizar os efeitos da difusão superficial de baixa temperatura, quando a densificação é desejada⁸⁴.

Os mecanismos de transporte pela rede envolvem movimento das vacâncias através da estrutura cristalina, embora seja mais ativa na maioria dos materiais a alta temperatura, muitas vezes não é o mecanismo de transporte de massa dominante na sinterização, especialmente para pós ultrafinos. A energia de ativação da difusão superficial é frequentemente mais baixa, muitas vezes a energia de ativação da difusão por contorno de grão é intermediário em comparação a difusão superficial e volumétrica. Devido a isso ocorre um processo chamado de difusão interfacial (difusão

por contorno de grão e superficial) que usualmente é mais ativo. Se o material tem partículas finas, o efeito da difusão interfacial é dominante⁸⁴.

É comum observar sinterização com densificação e crescimento de grão simultâneos, alterando a porosidade do compacto, tamanho e forma dos poros e do tamanho de grão. Existem produtos sinterizados, onde a falta de densificação é desejável, porém, a densificação é desejável em muitos materiais estruturais. Assim, o equilíbrio entre a densificação e as taxas de crescimento de grão é importante para determinar a microestrutura e a propriedades dos materiais sinterizados⁸⁴.

2.5.1.3 Estágios da sinterização

Os estágios da sinterização representam uma evolução geométrica envolvida na transformação de um compacto a verde em um sólido resistente e denso⁸⁴. O processo de sinterização é dividido em três estágios: inicial, intermediário e final.

O estágio inicial envolve rearranjo das partículas e a formação do pescoço no contato entre elas. As grandes diferenças iniciais das curvaturas das superfícies são eliminadas nesta fase. Como o tamanho do pescoço ainda é suficientemente pequeno, os pontos de contatos vizinhos crescem independentes um do outro. Como ocorre um melhor empacotamento das partículas, a densidade relativa aumenta de 50 a 65% da densidade teórica. Este estágio termina quando os pescoços começam a interagir entre si devido ao crescimento dos mesmos e os poros apresentam uma estrutura interconectada de forma irregular^{28,84,85,88,90}.

O estágio intermediário é caracterizado pela simultânea densificação, arredondamento dos poros e crescimento de grão. Essa etapa é a mais importante para a densificação e determinação das propriedades do compacto sinterizado. A força motriz nesta etapa é a eliminação da energia de superfície remanescente, já que os gradientes de curvatura diminuíram substancialmente no estágio inicial. A porosidade diminui consideravelmente, pois, o crescimento do pescoço, que era o foco no estágio inicial, perde a sua identidade e a estrutura de poros ao redor dos pescoços passa ser mais importante. A densidade relativa pode chegar próxima de 90% da teórica. Com o crescimento do pescoço, o compacto torna-se mais rígido e aparenta uma rede interligada. Existem muitos pontos de contato entre as partículas, formando uma rede tridimensional de poros interconectados na forma de canais, exemplificado pela Figura 2.15, essa rede tridimensional é característica do estágio

intermediário. Essa fase perdura enquanto os canais interconectados dos poros (porosidade aberta) existirem, mas termina quando os poros se tornarem isolados^{28,84,88}.

Figura 2.15: Estrutura interconectada dos poros.



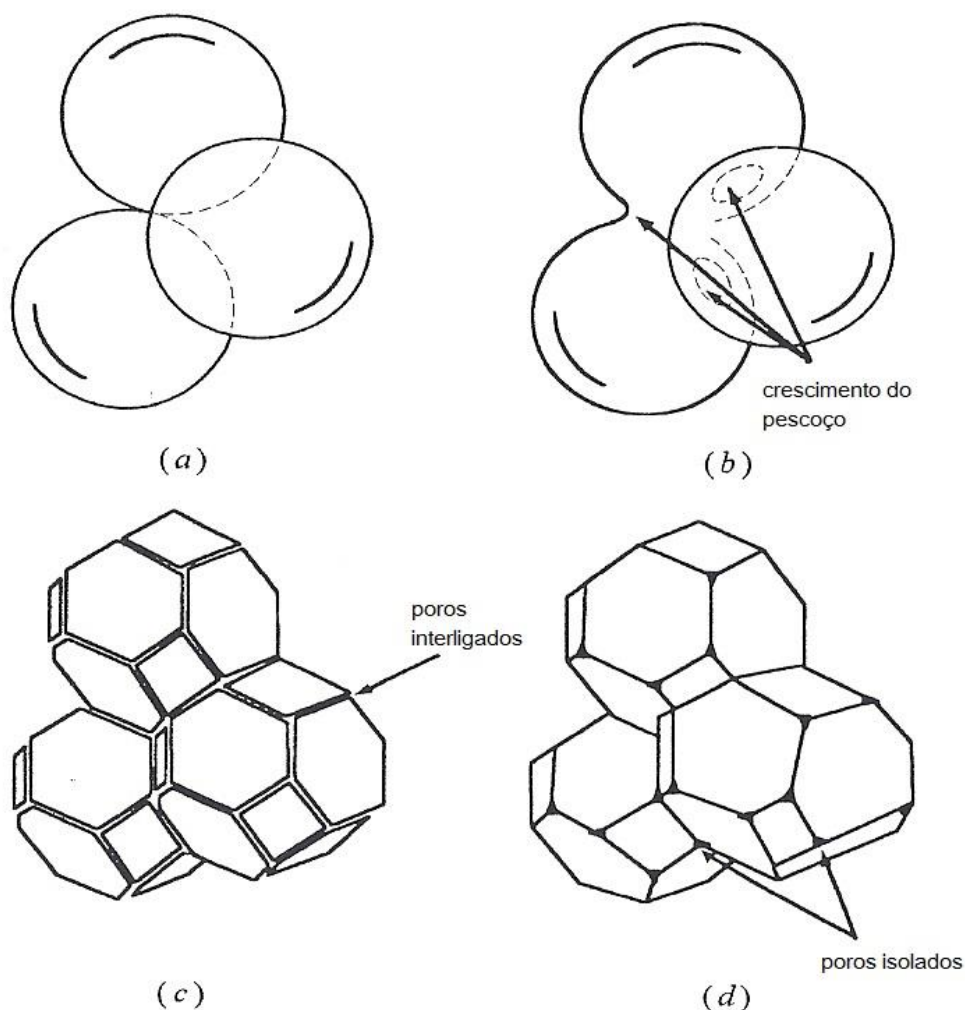
Fonte: GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 550p⁸⁴.

O estágio final comparado com os outros dois estágios é mais lento. Os poros tornam-se isolados e são geralmente eliminados lentamente por difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão. A forma dos poros dependerá de sua localização: os poros ficam na forma lenticular, por causa do ângulo diedral, se permanecerem nos contornos de grão; na forma esférica se permaneceram no interior do grão, e se permanecerem nas junções dos grãos tenderão a ser arredondados^{24,28,84,88}.

A localização do poro também influencia nos caminhos de difusão para a sua eliminação. Se o poro encontra-se no contorno de grão, ele pode ser eliminado por difusão pela rede ou por contorno de grão. Se o poro encontra-se dentro do grão a sua eliminação só ocorrerá por difusão pela rede. Então a posição do poro torna-se crítica para o prosseguimento da densificação do corpo cerâmico, pois, para a maioria das cerâmicas a difusividade pela rede é mais lenta, desta forma não sendo tão eficaz para a aniquilação do poro, que permanece preso dentro do grão²⁴.

A Figura 2.16 representa esquematicamente os estágios da sinterização no estado sólido, onde (a) e (b) indica o estágio inicial, (c) o estágio intermediário e (d) o estágio final.

Figura 2. 16: Estágios da sinterização no estado sólido, (a) estágio inicial representada pelo modelo de esferas em contato tangencial, (b) perto do final do estágio inicial, (c) estágio intermediário, estrutura interconectada dos poros, (d) estágio final, os poros estão localizados em pontos tríplices.



Fonte: **Adaptado de** BARSOUM, M. W. Sintering and Grain Growth. In: _____. **Fundamentals of Ceramics**. (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor & Francis, 2003. p. 302-355⁸⁸.

2.5.2 Sinterização em duas etapas no estado sólido

A sinterização, em geral, visa a produção e a reprodutibilidade de materiais sinterizados e, se possível, utilizando as variáveis da sinterização para o controle da microestrutura, isto é, controle de tamanho de grão, densidade, tamanho e distribuição de outras fases incluindo poros⁸³. A sinterização em duas etapas é uma técnica que

vem sendo estudada para se obter materiais cerâmicos com uma estrutura mais refinada e densa⁹¹.

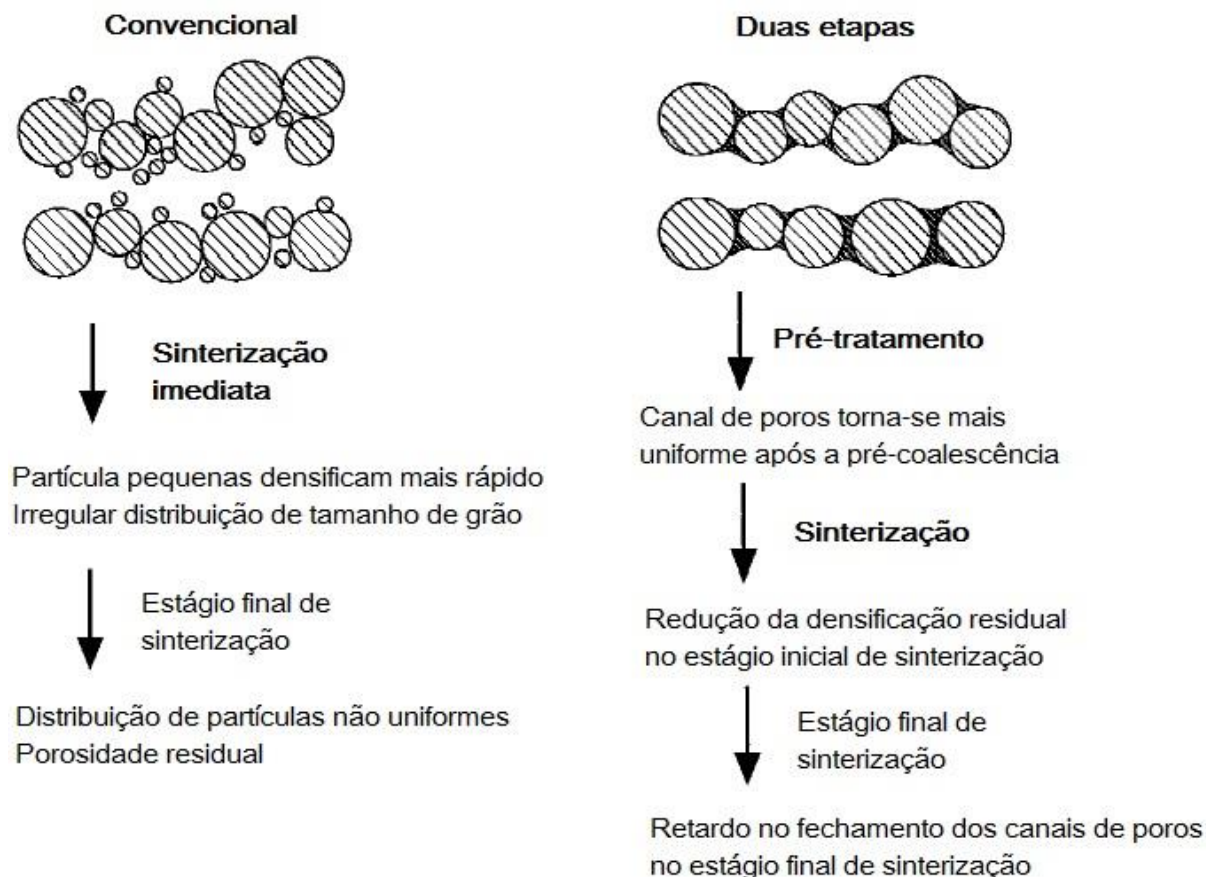
A técnica de sinterização em duas etapas, assim denominada por De Jonghe e colaboradores^{92,93,94}, envolve um tratamento térmico com temperatura abaixo do estágio inicial, que seria a pré-coalescência, antes da sinterização isotérmica convencional⁹²⁻⁹⁴. A microestrutura final da sinterização em etapas pode ser mais uniforme e mais fina, em comparação a microestrutura sinterizada convencionalmente^{92,94}.

Em seus trabalhos De Jonghe e colaboradores^{93,94} sugere que esse tratamento térmico inicial promove um compacto mais resistente devido ao aumento da formação do pescoço entre as partículas, sendo o compacto mais resistente consegue-se evitar a densificação diferencial. Ocorre também a eliminação das partículas finas, possivelmente através do processo de “ripening de Ostwald” e como a densificação localizada está associada a partículas finas na sinterização convencional, um compacto tendo esse pré-tratamento diminuirá esse efeito. A estrutura é uniformizada tanto para a rede de partículas quanto para o canal de poros. Com o aumento da uniformidade a porosidade permanece aberta por mais tempo inibindo o crescimento de grão de forma eficaz, no entanto a taxa de compressão é reduzida no estágio inicial da sinterização, reduzindo a densificação^{93,94}.

Esse retardo no início da densificação também pode ser associada a eliminação de partículas finas e aos pequenos poros associados a elas. Entretanto, a temperaturas mais elevadas, a taxa de compressão aumenta rapidamente, promovendo uma densidade elevada⁹⁴. Assim os benefícios de uma microestrutura mais homogênea são observados no estágio final da sinterização, a fim de se obter uma microestrutura mais refinada⁹².

Na Figura 2.17 mostra esquematicamente o resumo do processo convencional de sinterização comparativamente ao processo de sinterização em duas etapas.

Figura 2.17: Resumo das etapas da sinterização convencional e comparação a sinterização em duas etapas.



Fonte: **Adaptado de** LIN, F. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M.N. Microstruture refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 80, p.2891-2896, 1997⁹⁴.

A sinterização em duas etapas no estado sólido, que foi proposta por Chen e Wang⁹⁵, consiste em submeter o material a um pré-tratamento a uma temperatura alta, seguida do resfriamento a uma temperatura mais baixa de sinterização. No seu trabalho, em que utilizou a Y_2O_3 para o estudo, a amostra é primeiramente aquecida a uma temperatura mais elevada, T1, para alcançar uma densidade intermediária⁹⁵, e produzir uma microestrutura com poros uniformes para minimizar o crescimento de grãos⁹⁶, e em seguida, a amostra é resfriada e mantida a uma temperatura mais baixa, T2, por um período mais longo, até que esteja completamente densificada⁹⁵. Assim a difusão por contorno de grão da amostra é mantida, mas a mobilidade do contorno de grão é estabilizada. Dessa forma, o crescimento de grão na fase final da sinterização é suprimido com sucesso⁹⁷, diferente da sinterização convencional onde a densificação, na fase final da sinterização, é sempre acompanhada pelo rápido crescimento de grão⁹⁸.

Para obter sucesso na sinterização em duas etapas, uma boa escolha das temperaturas T1 e da T2 é fundamental. Uma densidade suficientemente elevada inicial deve ser obtida durante a primeira etapa⁹⁵. Segundo o estudo de Chen e Wang⁹⁵, a densidade adequada para a etapa seguinte de sinterização deve ser superior a 75%⁹⁵.

Outros trabalhos mostram que a temperatura T1 pode ser mais elevada para obter uma densidade de aproximadamente 92%, este seria o ponto de transição entre a porosidade aberta e a fechada^{96,99}.

A determinação da temperatura T2 deve ser limitada dentro de um intervalo chamado “janela cinética”, onde a difusão por contorno de grão ou por volume opera enquanto a mobilidade do contorno de grão está parada. A cinética nessa etapa é mais lenta, no entanto, a cinética mais lenta é suficiente para atingir a densidade total, enquanto proporciona o benefício da supressão do crescimento de grão⁹⁵. A supressão do crescimento de grãos, mas não da densificação, é consistente com uma rede de contornos de grãos ancorados por junções nos pontos triplos, que tem maior energia de ativação para a migração do que os contornos de grão. As amostras devem permanecer por um tempo prolongado na temperatura de sinterização T2. Com isso as junções triplas vão dificultar o crescimento de grão enquanto os poros instáveis retraem com a baixa temperatura de sinterização. Provavelmente as diferentes densidades obtidas poderiam estar relacionadas com o tamanho e distribuição dos poros¹⁰⁰.

A escolha da temperatura de sinterização da segunda etapa é importante, pois, uma temperatura muito alta pode ocasionar o crescimento dos grãos, porém uma temperatura muito baixa pode esgotar o processo de densificação devido à supressão da difusão atômica, resultando em uma densificação incompleta⁹⁵.

A utilização de sinterização em duas etapas é relatada em outros trabalhos aplicados a pós submicrométricos de alumina¹⁰⁰, Titanato de Bário^{96,98}, zircônia estabilizada com ítria¹⁰¹, alumina com 5% em peso de zircônia⁹⁷, TiO₂¹⁰², alumina dopada com MgO⁹³, ferritas Ni-Cu-Zn⁹⁸, entre outros.

A sinterização em três etapas vem sendo estudada para se observar o comportamento do material quando adicionada mais uma etapa a baixa temperatura no início da curva de sinterização.

3 METODOLOGIA

Para a execução deste trabalho foram seguidas determinadas etapas que serão apresentadas neste capítulo.

Para a confecção dos corpos de prova foram utilizados como matérias-primas: a alumina comercial (AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) que apresenta pureza de 99,995%, diâmetro médio de partícula 200 nm e área superficial específica 13,6 m²/g e a zircônia nanométrica comercial (Nanostructured Materials Inc.) que apresenta pureza 99,9%, com tamanhos de partículas primárias 60 a 100 nm, área superficial específica 20 a 30 m²/g e densidade 5,89 g/cm³. Como há estudos de 1, 3 e 5% em volume de zircônia na alumina⁷⁰, e 30%, como encontrado comercialmente, seria um valor muito alto que poderia atrapalhar a densificação, escolheu-se adicionar 15% de zircônia. Então o compósito de alumina com 15% em volume de zircônia foi produzido por meio de suspensões, este procedimento foi realizado na Universidade de São Paulo, campus de Pirassununga.

Como primeira etapa foi realizado um estudo da evolução microestrutural do compósito para buscar um melhor entendimento de como ocorria o processo de sinterização neste material, e os dados obtidos auxiliaram nas decisões das temperaturas de sinterização nas etapas subsequentes.

A sinterização em 3 etapas foi realizada com o objetivo de avaliar o comportamento do material quando se utiliza duas técnicas de sinterização em duas etapas numa mesma sinterização.

Após a sinterização, os nanocompósitos foram caracterizados quanto às suas propriedades mecânicas e de envelhecimento.

3.1 PREPARO DAS SUSPENSÕES

Foi preparada uma suspensão do pó nanométrico de ZrO₂ através do método tradicional de moagem em moinho de bolas (bolas de ZrO₂ com 3 mm de diâmetro) usando 0,5% de defloculante PABA (ácido 4-aminobenzóico) em meio alcoólico tendo a relação de bolas/pó de 4:1 em massa. Depois de 12 h de moagem, a barbotina resultante foi separada dos meios de moagem e reservada.

De forma simultânea foi preparada uma suspensão de Al₂O₃ utilizando meio alcoólico com 0,2% de PABA tendo a relação de bolas/pó de 5:1 e o tempo de

moagem sendo de 1h. A suspensão de Al_2O_3 foi mantida sob agitação, e por meio de gotejamento, foi adicionada a esta, quantidades calculadas da suspensão previamente preparada de ZrO_2 , para conseguir a proporção em volume de 15% de ZrO_2 com relação à alumina. Esta suspensão final foi misturada em moinho de bolas convencional por 22h, após foi adicionado 0,5% de ácido oleico e misturou-se a suspensão por mais 2h.

A mistura obtida foi seca a temperatura ambiente, sob fluxo de ar e agitação dos frascos de moagem abertos, após, a mistura seca foi separada dos meios de moagem por peneiramento em malha #80^{70,76,80,103,104}.

3.2 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A conformação do pó foi feita em forma de cilindros com 10 mm de diâmetro e aproximadamente 5 mm de altura. Primeiro seguiu o procedimento padrão de prensagem uniaxial a 50MPa, posteriormente foi feita prensagem isostática a 200MPa.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA A VERDE

As amostras a verde foram caracterizadas pela densidade, que foi medida geometricamente. Mediram-se as dimensões do corpo de prova com o auxílio de um paquímetro (marca Digimess, precisão 0,05mm) e determinou-se a massa das amostras com auxílio de uma balança analítica (marca Shimadzu, modelo Ax200, precisão 0,0001g). Através da razão massa/volume foi obtido o valor de densidade a verde (g/cm^3), podendo ser expressa também como percentual da densidade teórica (%DT).

3.4 DENSIDADE TEÓRICA

A densidade teórica (DT) do compósito foi calculada pela regra das misturas utilizando a equação (3.1) abaixo:

$$DT = \frac{1}{\frac{\%a}{\rho a} + \frac{\%z}{\rho z}} \quad (3.1)$$

Onde:

DT – densidade teórica

%a – porcentagem em volume de alumina na barbotina

%z- porcentagem em volume de zircônia na barbotina

pa – densidade da alumina

pz – densidade da zircônia

Foram utilizados os valores de densidade fornecidos pelo fabricante, sendo 3,99g/cm³ para densidade da alumina e de 5,89g/cm³ para a densidade da zircônia. A densidade calculada do compósito alumina com 15% em volume de zircônia foi de 4,1929 g/cm³.

3.5 SINTERIZAÇÃO

Todas as amostras foram sinterizadas num forno Lindberg-Blue, modelo BF51524C, com resistência de siliceto de molibdênio (MoSi₂), bem como o ataque térmico.

3.5.1 Evolução microestrutural

Para avaliar a evolução microestrutural dos nanocompósitos, foram realizadas sinterizações em temperaturas variando de 1000°C a 1600°C, com intervalos de 100°C, a uma taxa de aquecimento de 15°C/min e com patamar de duas horas.

O resfriamento foi realizado de maneira natural após o término do patamar.

Os resultados desta etapa foram comparados com alguns resultados da alumina sem inclusões.

3.5.2 Sinterização em duas etapas

Com base no estudo da evolução microestrutural foram determinadas as temperaturas para a sinterização em duas etapas, mostradas na Tabela 3.1.

Como foi utilizado dois métodos para a curva de sinterização, foi denominado neste trabalho como método Chen e método De Jonghe.

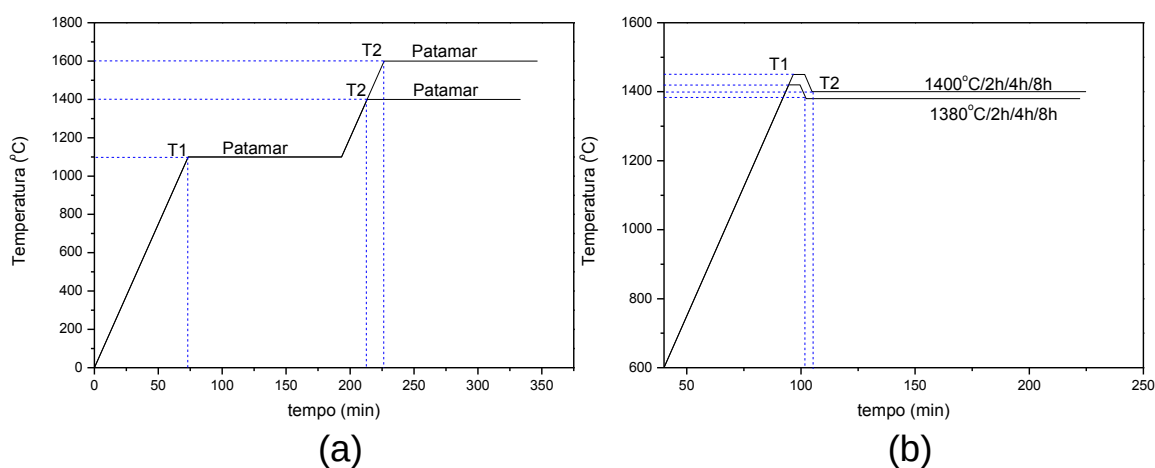
Tabela 3.1: Temperaturas, taxas de aquecimento e patamares de sinterização em duas etapas.

Método	Taxa de aquecimento	T1 (°C)	Patamar	T2 (°C)	Patamar
De Jonghe	15°C/min	1100	2h	1400	2h
		1100	2h	1600	2h
Chen	15°C/min	1420	5 min	1380	2h
		1420	5 min	1380	4h
		1420	5 min	1380	8h
		1450	5min	1400	2h
		1450	5min	1400	4h
		1450	5min	1400	8h

Fonte: A autora

O resfriamento foi realizado de maneira natural após o término do patamar. Na Figura 3.1, observa-se uma representação das curvas de sinterização utilizadas na sinterização em duas etapas.

Figura 3.1: Representação das curvas de sinterização em duas etapas: (a) método de De Jonghe e (b) método de Chen.



Fonte: A autora

3.5.3 Sinterização em três etapas

Para esta sinterização foram mescladas as duas técnicas de sinterização em duas etapas, com o objetivo de avaliar o comportamento do material para estas curvas

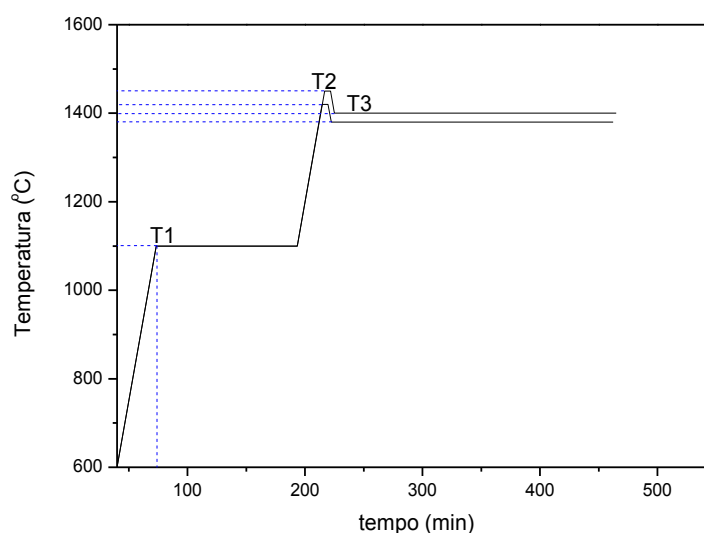
de sinterização. Na Tabela 3.2 apresenta as condições realizadas, e a Figura 3.2 mostra uma representação da curva de sinterização em três etapas.

Tabela 3.2: Temperaturas, taxas de aquecimento e patamares de sinterização em três etapas.

Taxa de aquecimento	T1 (°C)	Patamar	T2(°C)	Patamar	T3(°C)	Patamar
15°C/min	1100	2h	1420	5min	1380	4h
	1100	2h	1450	5min	1400	4h

Fonte: A autora

Figura 3.2: Representação da curva de sinterização em três etapas.



Fonte: A autora

3.6 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS

Para a caracterização dos corpos-de-prova sinterizados foram feitas medidas de densidade aparente e medidas de tamanho de grão e para a caracterização mecânica foram feitos os ensaios de microdureza e tenacidade à fratura. Os nanocompósitos submetidos ao processo de envelhecimento foram caracterizados por microscopia de força atômica e difração de raios X.

A seguir são descritas as técnicas de caracterização utilizadas.

3.6.1 Densidade aparente

Medidas de densidade aparente (DA) dos corpos de prova sinterizados foram obtidas através da técnica baseada no princípio do método de Archimedes. As amostras foram imersas, por 24 horas, em um líquido de densidade conhecida, neste caso, água destilada. Em seguida foi realizada a medição do peso imerso e do peso úmido. As amostras foram então secas em estufa por 24 horas, à temperatura constante de 110°C, posterior a essa etapa determinou-se o peso seco. A densidade aparente foi calculada através da equação (3.2) abaixo:

$$DA = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot \rho_a \quad (3.2)$$

Onde:

DA - Densidade Aparente

Ms – massa da amostra seca

Mu - massa da amostra úmida

Mi – massa da amostra imersa

ρ_a – densidade da água na temperatura do ensaio.

Os valores obtidos também foram apresentados como percentual da densidade teórica, isto é, densidade relativa.

3.6.2 Difração de raios X

A análise de difração de raios X determina as fases presentes em materiais cerâmicos. Consiste de um feixe de raios X que ao incidir em uma amostra interage com os átomos presentes, originando o fenômeno de difração. Essa difração ocorre segundo a lei de Bragg, expressa pela equação (3.3), abaixo:

$$n\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (3.3)$$

Onde:

n – representa número inteiro

λ – é o comprimento de onda dos raios X

d – é a distância interplanar

θ – é o ângulo de incidência dos raios X

A lei de Bragg determina uma relação entre o ângulo de difração e a distância interplanar, que é característico para cada fase¹⁰⁵.

O objetivo de utilizar essa técnica foi de comprovar a presença de alumina e de zircônia monoclínica, no caso da amostra não sinterizada. Para os corpos de prova sinterizados, o objetivo foi de averiguar se a fase monoclínica da zircônia permanecia nas diferentes temperaturas de sinterização, bem como e se a fase tetragonal ficou retida em algum processo de sinterização.

Foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Shimadzu, modelo XRD-6000, com radiação $K_{\alpha}(\text{Cu}) = 1,54060 \text{ \AA}$, operando com tensão de 40 kV e corrente de 40 mA. A velocidade do goniômetro utilizada será de 2 graus/minuto, variando 2θ de 5° a 90° .

3.6.3 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

3.6.3.1 Preparação das amostras

As amostras foram embutidas em resina de poliéster e desbastadas com lixas d'água de carbetto de silício, de forma decrescente de granulometria, para se obter uma superfície mais plana. Após essa etapa, as amostras embutidas foram polidas com pasta de diamante de 6, 3 e $1 \mu\text{m}$ numa politriz e com auxílio de pano de polimento e álcool isopropílico.

Ao término do polimento as amostras foram retiradas do embutimento e atacadas termicamente a uma temperatura em torno de 50°C abaixo da temperatura de sinterização, numa taxa de $15^\circ\text{C}/\text{min}$, visando uma boa revelação dos contornos de grãos.

Em seguida, para a análise no microscópio eletrônico de varredura, foi realizada o recobrimento das amostras com um filme fino de ouro pelo método *sputtering* em equipamento de recobrimento a plasma (marca: Shimadzu, modelo: *Ion Coater IC-50*).

3.6.3.2 Obtenção de imagens no MEV

A técnica de microscopia eletrônica de varredura consiste de um feixe de elétrons que varre e penetra na superfície da amostra, interagindo com os átomos

presentes, dessa forma produzindo sinais diferentes como: elétrons secundários, elétrons retroespalhados, raios X, elétrons Auger e luz visível, podendo ser capturados por detectores apropriados¹⁰⁶.

Os elétrons secundários são de baixa energia e nos dão informações topográficas da amostra, são utilizados para a formação da imagem da superfície da amostra¹⁰⁶.

Os elétrons retroespalhados são de alta energia e nos dão informações relacionadas tanto com a composição do material quanto com a topografia¹⁰⁶.

As imagens obtidas pelo MEV (marca: Shimadzu, modelo: SSX-550 e marca PHILIPS modelo XL-FEG) são importantes para a análise do material, neste trabalho o objetivo foi de observar o tipo de fratura, o formato do grão em diferentes temperaturas, a distribuição das partículas de zircônia e o posicionamento delas.

3.6.4 Tamanho de grão

Existem vários métodos para determinar o tamanho de grão, nesta etapa foi escolhido o método linear com o auxílio do *software* IMAGEJ. Utilizou-se a imagem obtida pela microscopia eletrônica de varredura (MEV) para realizar as medidas de tamanho de grão. Primeiro foi necessário determinar a escala que foi utilizada referente ao valor conhecido, que é o valor da barra que consta nas informações da imagem do MEV. Após, com o auxílio de uma ferramenta do programa, mediu-se a maior distância de cada grão (mas de 300 medidas para a alumina e mais de 200 medidas para a zircônia), o próprio software armazenou os dados e calculou a média obtida.

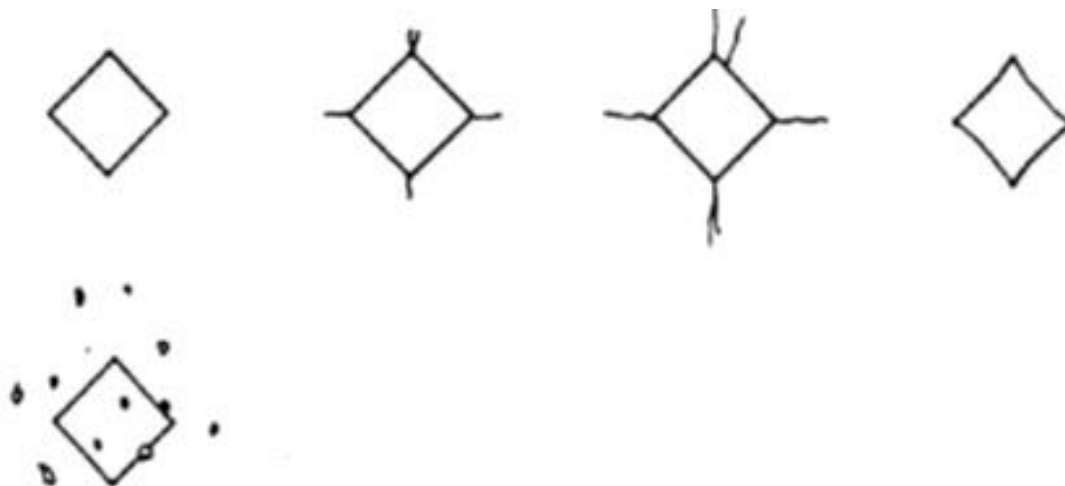
Para cada temperatura analisada, fez-se uso de cinco imagens obtidas no MEV de diferentes regiões. Esses resultados auxiliam nas análises do efeito de cada curva de sinterização sobre a microestrutura do material.

3.6.5 Dureza Vickers

A dureza Vickers é uma das propriedades mais usadas para caracterizar os materiais cerâmicos avançados¹⁰⁷. É geralmente definida como a resistência a penetração²⁸.

Para se determinar a dureza Vickers realizou-se o ensaio de microdureza, embora o nome mais apropriado para este ensaio poderia ser teste de dureza por microimpressão, pois o termo micro se refere ao tamanho do penetrador e não ao valor da dureza¹⁰⁸. Para realizar este método é necessário um micropenetrador Vickers feito de diamante com formato de pirâmide com base quadrada, com ângulo de 136° entre as faces opostas¹⁰⁷. Esse micropenetrador entra em contato com a amostra aplicando uma determinada carga e durante um determinado tempo. É deixado uma impressão na superfície da amostra em forma de losango, cujas as diagonais podem ser medidas através de microscópio óptico^{28,107}. Na Figura 3.3 há exemplos de impressões aceitáveis para o ensaio.

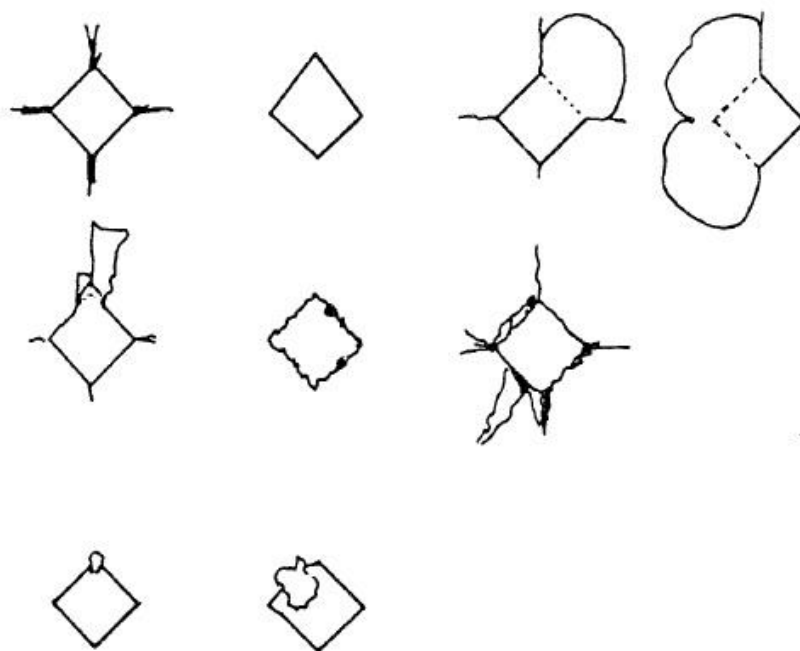
Figura 3.3: Impressões aceitáveis para o método de Dureza Virckers



Fonte: **Adaptado de** ASTM C 1327-03. **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**. p. 1-8, 2003¹⁰⁷.

Se a impressão não for aceitável, quebra excessiva nas pontas da impressão, marca irregular, marca dentro de um poro, parte da marca dentro de um poro¹⁰⁷, deve-se repetir a impressão em outra região. Na Figura 3.4 há exemplos de impressões não aceitáveis. Pela norma ASTM C 1327-03¹⁰⁷ numa cerâmica avançada totalmente densa e homogênea, a quantidade de impressões aceitáveis deve ser de 5 a 10 para se calcular a dureza. Numa cerâmica multifásica, não totalmente densa e não homogênea, pelo menos 10 impressões aceitáveis devem ser feitas.

Figura 3.4: Impressões não aceitáveis para o método de Dureza Virckers.



Fonte: **Adaptado de** ASTM C 1327-03. **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics.** p. 1-8, 2003¹⁰⁷.

Para cada impressão é medida as diagonais e calculada a dureza Vickers, que pode ser expressa em GPa ou como número de dureza Vickers, como exemplo: HV1/15, significa que foi aplicada uma carga de 1Kgf durante 15 segundos¹⁰⁷.

Neste trabalho a dureza foi calcula através da equação 3.4, conforme a norma ASTM C 1327-03, para dureza expressa em GPa:

$$HV = 0,0018544.(P/d^2) \quad (3.4)$$

Onde:

P = carga aplicada (N).

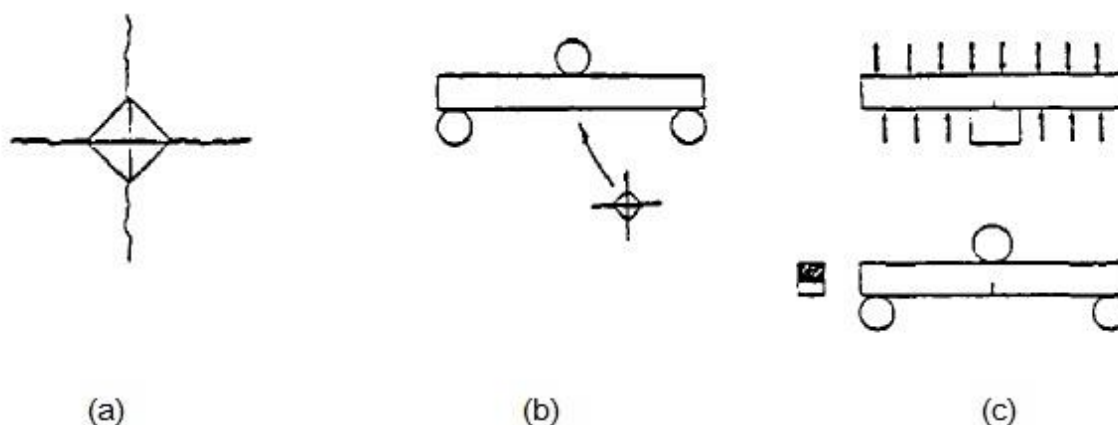
d = média das diagonais formadas na impressão (mm).

Para a realização do ensaio de dureza, as amostras foram preparadas conforme especificado no item 3.6.3.1. Foi utilizado um microdurômetro (marca: Leica, modelo: VMHT-MOT) com ponta de diamante (ângulo 136°), carga de 2Kgf e tempo de 15 segundos. Foram feitas 15 impressões e a distância entre as impressões (centro a centro) foi de no mínimo quatro vezes o tamanho da diagonal da impressão, conforme a norma ASTM C 1327-03¹⁰⁷.

3.6.6 Tenacidade à fratura

A tenacidade à fratura é a capacidade de um dado material em resistir a propagação de uma trinca²⁴. Há três métodos para se determinar a tenacidade de cerâmicas avançadas a temperatura ambiente, são elas: impressão a fratura, flexão em um corpo de prova com impressão e flexão em um corpo de prova com pré trinca¹⁰⁹. A Figura 3.5 mostra esquematicamente os três métodos.

Figura 3.5: Esquema dos métodos utilizados para a determinação da tenacidade à fratura: (a) impressão a fratura, (b) flexão em um corpo de prova com impressão e (c) flexão em um corpo de prova com pré trinca.



Fonte: **Adaptado de** QUINN, G. D.; et al. Fracture toughness of advanced ceramics at room temperature. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. v.97, n. 5, p. 579-607, 1992¹⁰⁹.

O método de impressão a fratura, que é utilizado o penetrador Vickers, é excepcionalmente simples e econômico na utilização do material¹⁰⁹. O penetrador Vickers é aplicado na superfície da amostra, como explicado no item 3.6.5 para a Microdureza Vickers⁸⁸. Desta vez a carga e o tempo são aplicados também com a finalidade de produzir trincas. O comprimento das trincas é medido e é calculada a tenacidade à fratura, que está relacionada com a carga utilizada, a média dos tamanhos das trincas, módulo de elasticidade do material e a dureza do material¹⁰⁹. O cálculo é realizado através da equação 3.5¹¹⁰:

$$K_{IC} = 0,016 \left(\frac{E}{H} \right)^{1/2} \left(\frac{P}{c^{3/2}} \right) \quad (3.5)$$

Onde:

K_{IC} : tenacidade à fratura (MPa.m^{1/2})

E: módulo de elasticidade (GPa)

H: dureza Vickers (GPa)

P: Carga aplicada (N)

c: comprimento da trinca medida a partir do centro da impressão (m)

As amostras foram preparadas da mesma forma que no item 3.6.3.1, foi utilizado um microdurômetro (marca: Leica, modelo: VMHT-MOT) com ponta de diamante (ângulo 136°), carga de 2Kgf e tempo de 60 segundos. Foram feitas 10 impressões conforme a norma ASTM C 1327-03¹⁰⁷.

Em menos de 24 horas da realização das impressões, as amostras foram analisadas no MEV, pois as trincas eram pequenas e finas para serem visualizadas no microdurômetro. Foram feitas imagens das impressões e trincas, com o auxílio do *software* Image J, pode-se medir as trincas e calcular a tenacidade à fratura através da equação 3.5.

3.7 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE

Sabendo que a zircônia pode sofrer envelhecimento a baixa temperatura, torna-se necessário avaliar a sensibilidade do material ao envelhecimento, mesmo a zircônia tendo origem de diferentes fornecedores, pois cada fornecedor utiliza diferentes processos de obtenção do material, portanto, há características microestruturais diferentes³⁴.

Essa avaliação pode ser feita em teste acelerados e ativados termicamente, com temperatura acima de 37°C. Um bom parâmetro para estes testes é o procedimento padrão de esterilização a vapor a 134°C, que já foi provado que induz um certo grau de envelhecimento³⁴. Chevalier e colaboradores¹¹¹ determinaram que o envelhecimento em autoclave durante 1h a 134°C, através de mecanismos de nucleação e crescimento da fase monoclínica, tem teoricamente o efeito de 3 a 4 anos em vivo¹¹¹.

O teste de envelhecimento acelerado em autoclave é um procedimento relativamente simples e deve ser usado em conjunto com outras técnicas para se obter informações sobre o fenômeno da melhor maneira possível¹¹², sendo que o envelhecimento a baixa temperatura é fortemente dependente da microestrutura (tamanho de grão, densidade, teor de ítria, etc)¹¹¹.

O ensaio foi realizado em uma autoclave (marca: Cristófoli, modelo: Vitale 12) a 127°C com pressão de 1,5 Kgf/cm². As amostras foram colocadas em vidros de penicilina e adicionada a elas 10ml de saliva artificial. A composição desta saliva encontra-se na Tabela 3.3.

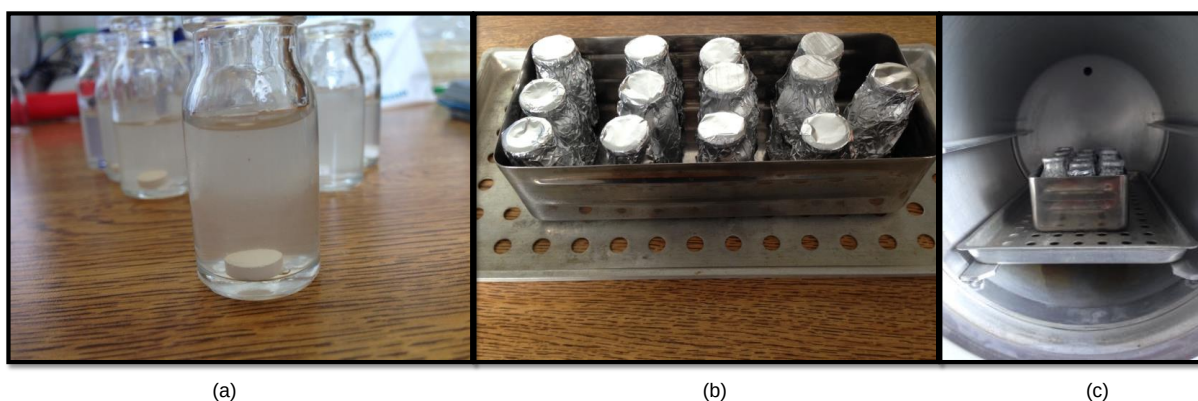
Tabela 3.3: Composição da saliva artificial em 1000ml.

Componente	Quantidade (%)
Cloreto de sódio	0,168
Cloreto de potássio	0,24
Cloreto de cálcio	0,03
Cloreto de magnésio	0,01
Glicerofosfato de sódio	0,068
Nipagim	0,36
Carboximetilcelulose	2
Água destilada	97,12

Fonte: Farmácia de Manipulação

Os vidros foram envoltos por papel alumínio e armazenados em uma caixa metálica, para que eles não virassem. Foi adicionada água destilada na autoclave (procedimento padrão) e em seguida a caixa foi colocada com os vidros na bandeja da autoclave e iniciado a programação da mesma. A Figura 3.6 mostra imagens das etapas conforme descrito acima.

Figura 3.6: Imagens das amostras armazenadas nos vidros de penicilina (a), os vidros envoltos com papel alumínio (b) e os vidros dentro da autoclave (c).



Fonte: A autora

As amostras foram mantidas na autoclave para o envelhecimento durante 5 horas. Para atingir esse tempo foram realizados vários ciclos de 16 minutos cada (limitação da autoclave), entre os ciclos, se necessário, era adicionada mais saliva artificial. As amostras foram limpas e submetidas a análise de raios X. Após isso foi novamente realizado o ensaio de envelhecimento acelerado por mais 5 horas, totalizando 10 horas.

Após o envelhecimento, os corpos de prova foram caracterizados por difração de raios X e microscopia de força atômica (AFM).

3.8 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS SINTERIZADOS E SUBMETIDOS AO ENSAIO DE ENVELHECIMENTO.

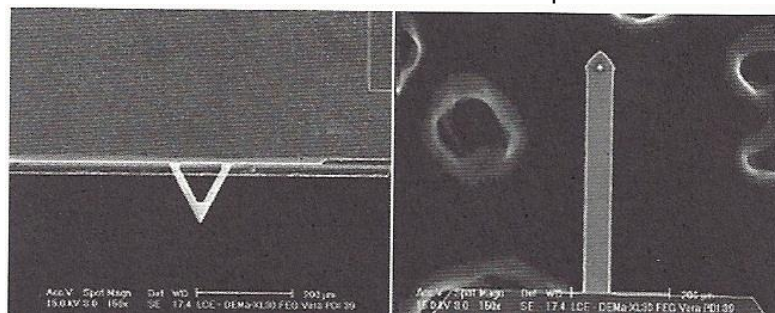
3.8.1 Microscopia de força atômica (AFM)

Por se tratar de uma técnica de análise não destrutiva e relativamente simples tem sido amplamente aplicada nos diversos segmentos da ciência. A versatilidade do equipamento permite a obtenção de imagens topográficas, mapeamento das propriedades adesivas e elásticas de uma superfície, medição da força de interação entre pares individuais de moléculas e manipulação em uma escala molecular¹¹³.

O funcionamento básico do AFM é medir forças ou interações entre uma ponteira e a superfície da amostra, essas interações causam deflexão na ponteira, a qual é medida através de um sensor óptico^{113,114}.

O componente fundamental deste microscópio é a haste flexível, chamada de *cantilever*. No final desta haste encontra-se a agulha ou ponteira, que é o sensor de força do AFM. Essa ponta entra em contato com a amostra ou fica próxima a ela, e é onde é medida a força entre as duas ¹¹³. Na Figura 3.7 observa-se uma micrografia de uma haste e a sua ponta.

Figura 3.7: Microscopia eletrônica de varredura de uma haste e sua ponta.



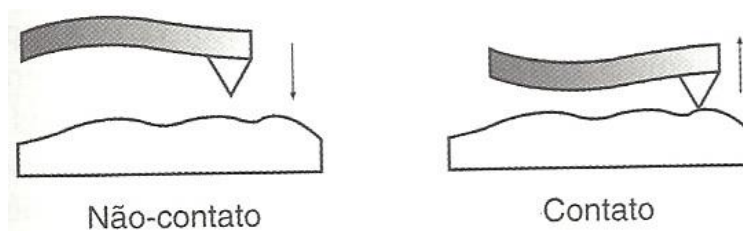
Fonte: MATTOSO, L. H. C., et al. Microscopias de varredura por sonda: aspectos práticos e suas aplicações na nanociência e nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C de. **Nanotecnologia**: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Artliber, 2006. cap. 6. p.111-139¹²¹.

Conforme a amostra é deslocada em relação a ponta, por um *scanner* piezoelétrico, ocorre deflexões do *cantilever* devido a topografia da superfície. Essa topografia é detectada pela deflexão de um feixe de laser que incide sobre a superfície da amostra. A deflexão do feixe de laser é refletida por um espelho na direção do detector composto por fotodetectores, e a imagem é formada linha-a-linha conforme a deflexão^{113,115}.

A varredura pode ocorrer de três maneiras, variando a distância entre a ponta e a amostra e a forma de deslocar a ponta sobre a superfície que será analisada¹¹⁴. São elas: modo contato, modo não-contato e contato intermitente. Dependendo do modo gera-se diferentes informações, e isso depende das forças líquidas envolvidas entre a ponta e a amostra¹¹⁴.

O trabalho do AFM baseia-se na força de repulsão e/ou atração que ocorre entre a superfície da amostra e a ponta¹¹³. No modo contato a operação ocorre com uma pequena força repulsiva, na ordem de 10^{-6} a 10^{-9} Newton, a ponta se enverga para se afastar, mas está em contato com a superfície da amostra. Este modo permite o acompanhamento da superfície com alta resolução¹¹³⁻¹¹⁵. No modo não-contato a operação ocorre na região atrativa, a ponta se curva na direção da amostra¹¹⁴. Na Figura 3.8 é mostrado a deflexão do *cantilever* para esses dois modos.

Figura 3.8: Deflexão da haste para o modo contato e não-contato.



Fonte: MANSUR, H. S. Técnicas de caracterização de materiais. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura médica, 2006. Cap.7. p.203 – 209¹¹⁴.

No modo intermitente o *cantilever* oscila entre os outros dois modos. Por um curtíssimo período de tempo a ponta fica em contato íntimo com a superfície, como se a ponta “batesse” na amostra, e depois fica ligeiramente acima dela^{113,115}.

Para material estudado neste trabalho foi realizada a varredura em modo contato. Antes e após o envelhecimento, as amostras foram submetidas a análise de microscopia de força atômica. O objetivo foi de analisar o efeito do envelhecimento na superfície da amostra, associando com as temperaturas de sinterização e com a amostra comercial.

Foram feitas imagens num microscópio de força atômica (marca: Shimadzu, modelo: SPM 9600) com resolução 512x512, modo contato, velocidade de varredura de 0,5Hz e tamanho da área a ser varrida de 5, 2 e 1 μm^2 .

3.8.2 Determinação da quantidade de fase pela técnica de difração de raios X

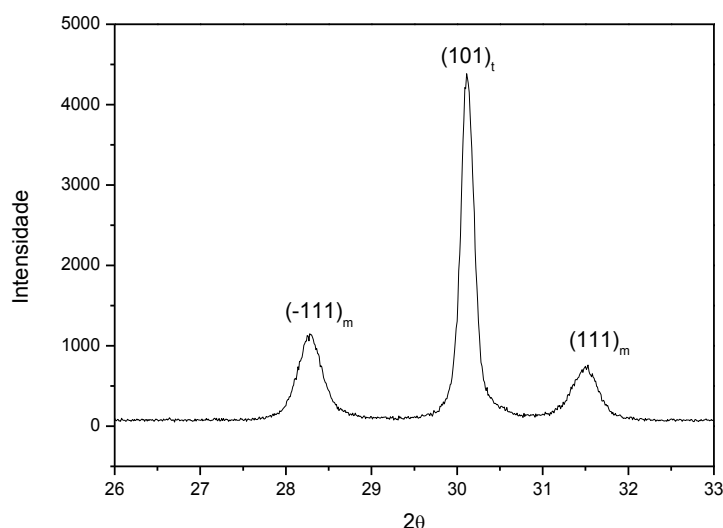
O envelhecimento a baixa temperatura da zircônia se dá pela transformação de fase de tetragonal para monoclinica e, uma maneira de analisar esse fenômeno e avaliar a evolução do envelhecimento é determinar a fração da fase monoclinica pela difração de raios X¹¹². Para uma análise quantitativa por difração de raios X, foi utilizado a razão da intensidade das reflexões de duas fases, tetragonal e monoclinica¹¹⁶.

Garvie e Nicholson ¹¹⁷ propuseram que a intensidade do pico da fase cúbica (ou tetragonal) é igual a soma das intensidades dos picos da fase monoclinica¹¹⁷. Baseando-se neste trabalho, Toraya et al¹¹⁶ apresentaram uma relação entre as intensidades integradas dos picos do sistema das fases monoclinica-tetragonal da zircônia, definida pela equação 3.6¹¹⁶.

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (3.6)$$

Onde $I_m(hkl)$ corresponde a intensidade integrada do pico de difração da fase monoclinica e $I_t(hkl)$ corresponde a intensidade integrada do pico de difração da fase tetragonal. Os índices de Miller (hkl) correspondem aos planos da fase tetragonal e monoclinica, cujos os picos apresentam maior intensidade, como mostra a Figura 3.9.

Figura 3.9: Difração de raios X realçando os picos da fase monoclinica e o pico da fase tetragonal e seus respectivos índices de Miller.



Fonte: A autora

Toraya e colaboradores¹¹⁶ em seu trabalho recomendam também a aplicação de uma equação empírica para determinar a fração volumétrica da fase monoclinica, definida pela equação 3.7¹¹⁶.

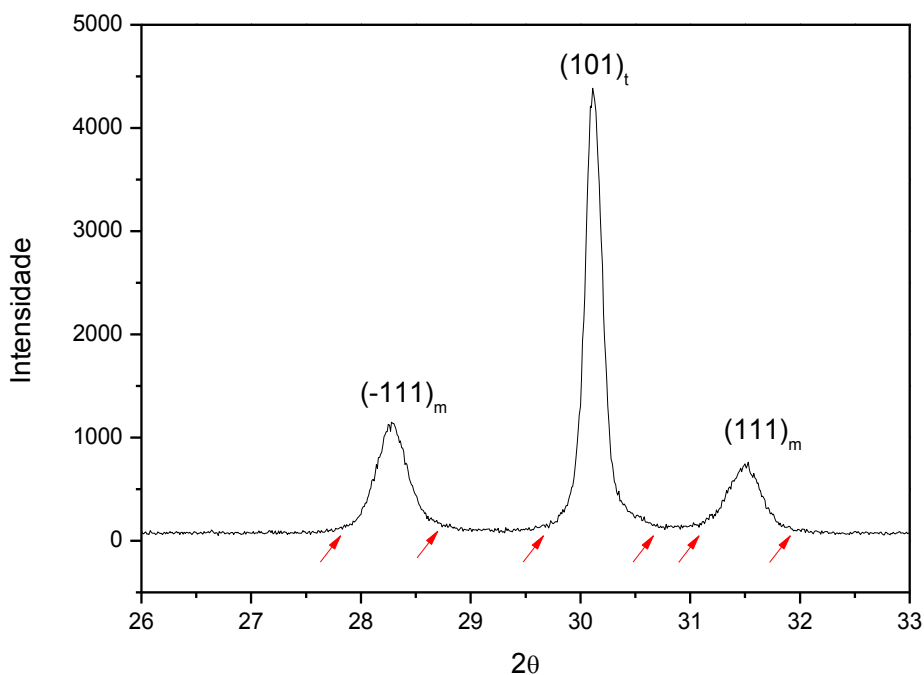
$$V_m = \frac{1.311X_m}{1 + 0.311X_m} \quad (3.7)$$

Se o erro for menor que 1% para X_m , a fração volumétrica de cada fase pode ser estimada dentro de um erro $\pm 1,2\%$.

Assim, com o intuito de verificar a quantidade da fase monoclínica da zircônia, que tende a aumentar após o envelhecimento, foi feita essa análise de difração de raios X antes e após o envelhecimento das amostras.

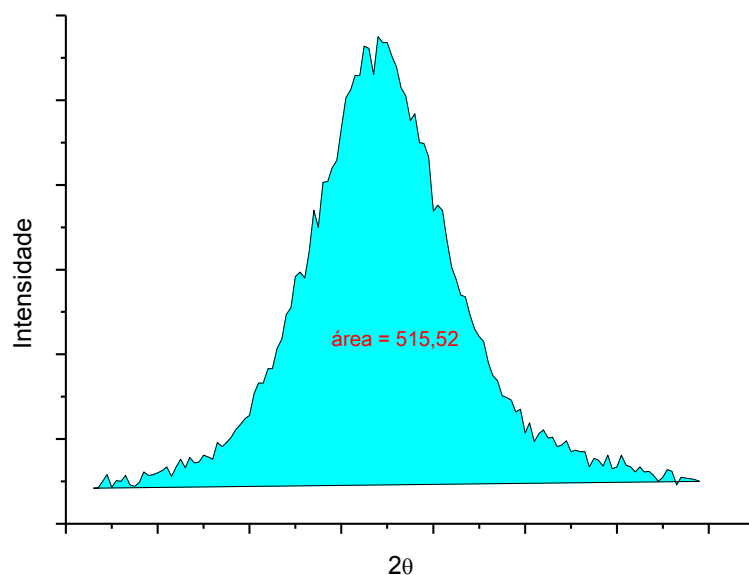
Para a análise, os difratogramas foram obtidos passo a passo, com um intervalo de varredura de 26° a 33° , passo de $0,01^\circ$ e tempo de contagem por ponto de 5 segundos. Com o auxílio de um *software* foi feito um gráfico como o da Figura 3.10, para que verificar os valores de 2θ , como indicado pelas setas vermelhas na Figura 3.10. A partir dessa etapa foi calculada a área de cada pico, como mostrado na Figura 3.11.

Figura 3.10: Exemplo de gráfico do difratograma passo a passo.



Fonte: A autora

Figura 3.11: Exemplo de gráfico de um único pico.



Fonte: A autora

Com os valores das áreas foram calculadas as frações da fase monoclinica para cada temperatura de sinterização, através das equações 3.6 e 3.7.

3.8.3 Amostras de zircônia estabilizadas com ítria.

Para efeito de comparação em relação ao envelhecimento, dureza e tenacidade, foram feitas amostras de zircônia estabilizadas com ítria (TZ-3Y-E), com 3% mol de ítria, densidade de 6,05 g/cm³, área superficial específica de 16 ± 3 m²/g (Tosoh Corporation).

A conformação foi realizada na forma de disco de 13 mm de diâmetro e de aproximadamente 1,70 mm de altura através de prensagem uniaxial de 350MPa.

Foi utilizada também para comparação, uma amostra comercial de zircônia (Zirkonzahn), as quais foram preparadas a partir de discos fresáveis para sistema CAD/CAM.

Para sinterização destas amostras de zircônia escolheu-se a temperatura de 1600°C por 2 horas, por ser a temperatura utilizada em sinterização convencional.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

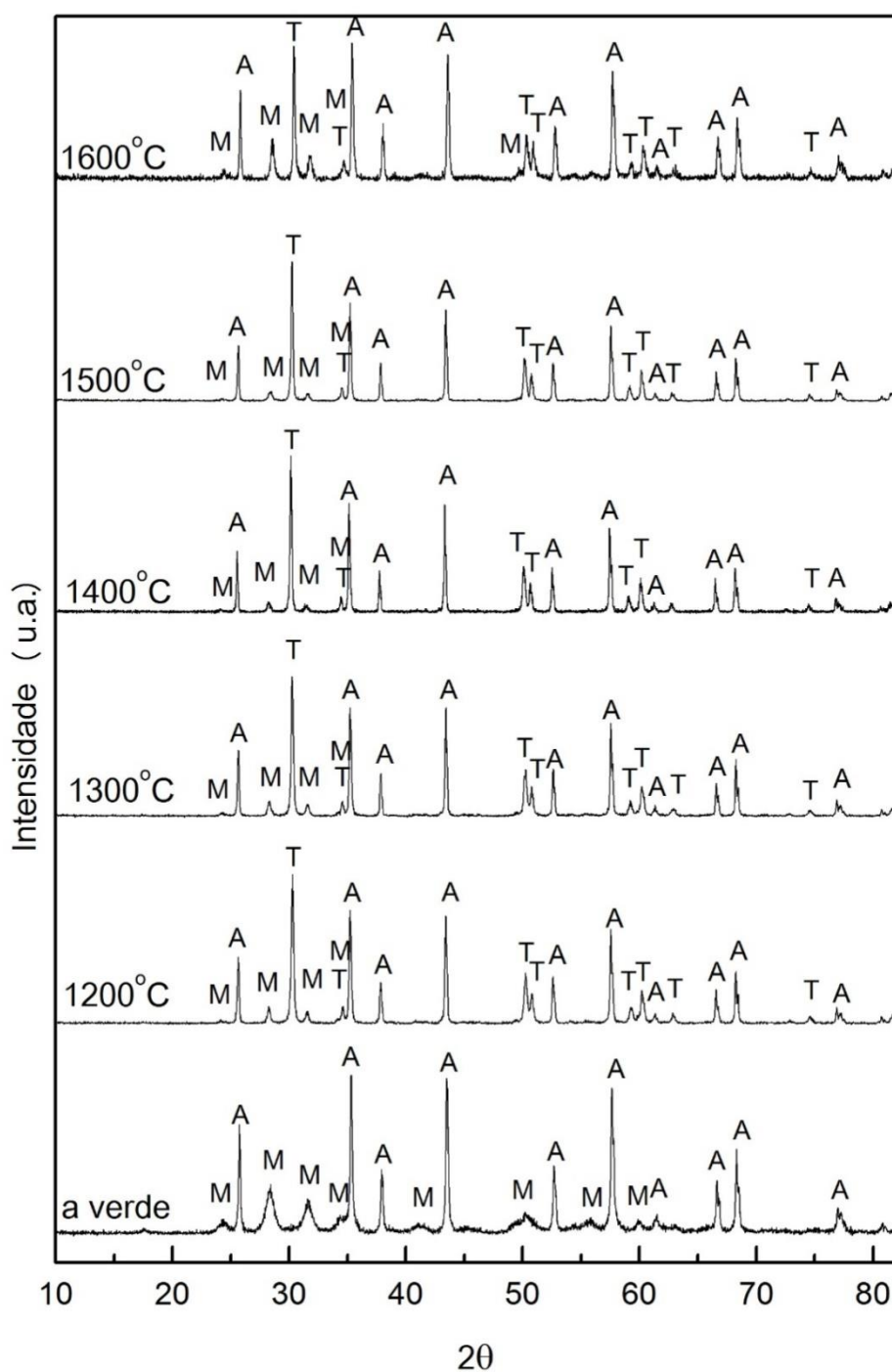
4.1 EVOLUÇÃO MICROESTRUTURAL

Neste item serão apresentados os resultados e a discussão do estudo da evolução microestrutural dos nanocompósitos realizada para auxiliar nas etapas seguintes.

4.1.1 Difração de raios X

Os difratogramas das amostras a verde e sinterizados nas temperaturas de 1200°C, 1300°C, 1400°C, 1500°C e 1600°C por 2 horas são apresentadas na Figura 4.1. Pelos difratogramas pode-se observar que na amostra à verde, há a presença somente das fases alumina e zircônia monoclinica, como esperado. Já para as amostras sinterizadas nota-se também a presença de zircônia tetragonal, indicando que parte da zircônia monoclinica se transformou durante a sinterização e ficou retida na sua fase tetragonal após o resfriamento.

Figura 4.1: Difração de raios X para os corpos-de-prova da Al_2O_3 -15%vol ZrO_2 , sendo que: A corresponde a alumina; T corresponde a fase tetragonal da zircônia e M corresponde a fase monoclinica da zircônia.

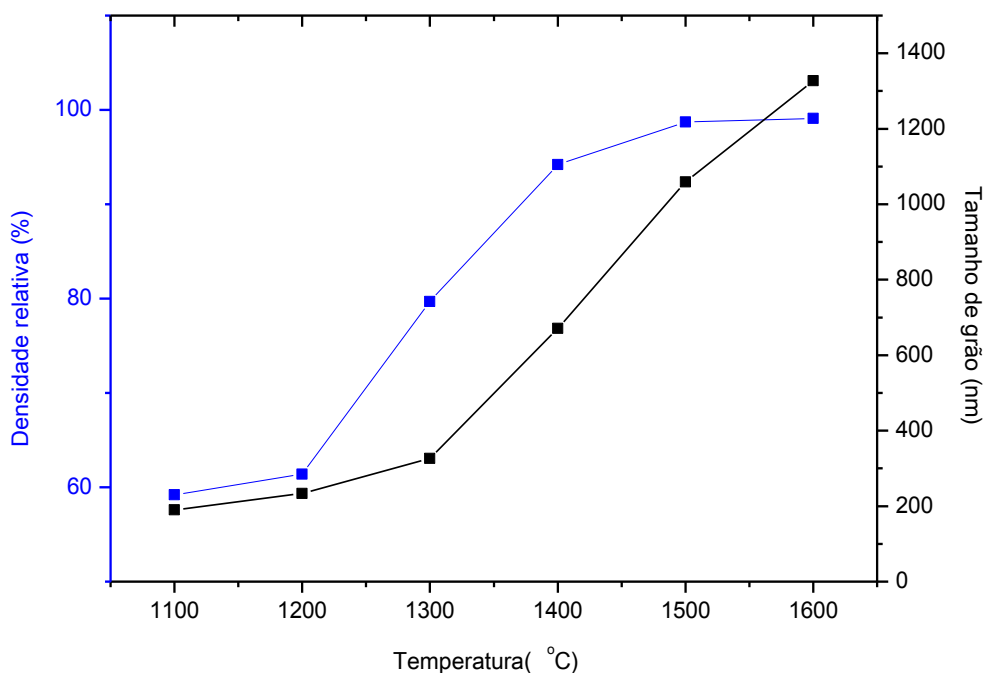


4.1.2 Relações entre densidade e tamanho de grão

Os valores médios de densidade relativa à verde das amostras foram de 56,03%DT. Este dado é muito importante, pois, para densidades à verde abaixo de 40% ou 45% do valor teórico, torna-se difícil alcançar altas densidades após sinterização⁸⁵. Pode-se relacionar os valores altos de densidade a verde a um melhor empacotamento das partículas, onde as partículas nanométricas de zircônia ocupariam os espaços entre as partículas maiores de alumina¹¹⁸.

A evolução da densidade relativa e tamanho de grão da alumina em função da temperatura de sinterização do compósito Al_2O_3 -15% ZrO_2 é mostrada na Figura 4.2. Observa-se que, até a temperatura de 1200°C, ocorre pouca densificação. Acima de 1200°C, a densidade dos corpos-de-prova aumenta rapidamente, atingindo, a 1400°C, uma densidade de 94,2%DT. Quanto ao tamanho de grão, nota-se que até a temperatura de 1300°C, o crescimento de grão é pequeno. Contudo para temperaturas mais altas (acima de 1400°C) o aumento da densidade é pequeno e o crescimento de grão é intenso. O tamanho de grão alcançado a 1600°C é de 1327nm.

Figura 4.2: Relação entre a densidade relativa, tamanho de grão da alumina e a temperatura de sinterização da Al_2O_3 -15% ZrO_2 .



Fonte: A autora

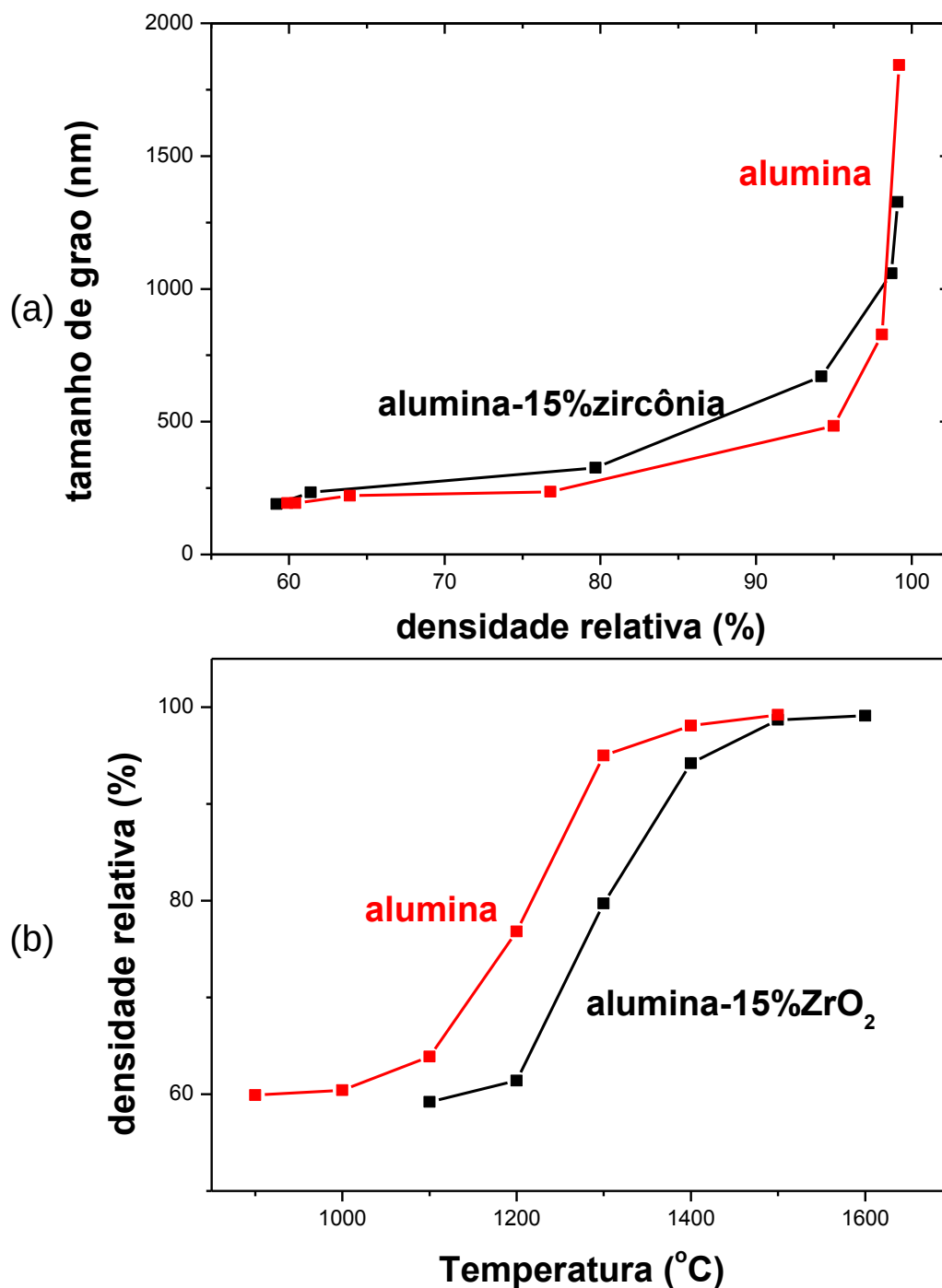
Segundo Skadan e colaboradores¹¹⁹, no seu modelo de sinterização, a diminuição da taxa de densificação está associada com o estágio final de sinterização¹¹⁹. Nesse caso, o crescimento de grão é observado quando a temperatura está acima de 1300°C, correspondendo a uma diminuição na taxa de densificação.

Na Figura 4.3 (a) e (b) tem-se a comparação entre o tamanho de grão versus densidade relativa e densidade relativa versus temperatura, da alumina sem inclusões e da alumina com 15% vol. de zircônia, respectivamente.

Na Figura 4.3 (a) nota-se que a alumina sem inclusões apresenta apenas uma pequena diferença na densidade e no tamanho de grão em relação ao compósito, porém, para a densidades mais altas, a alumina apresenta um maior crescimento de grão que o compósito, isso provavelmente se deve a presença da zircônia na matriz de alumina. A 1500°C a alumina atingiu um tamanho médio de grão de aproximadamente 1800nm, enquanto que o compósito alcançou um tamanho de grão médio de 1327nm a 1600°C.

O efeito da presença das partículas de zircônia na matriz de alumina na densificação pode ser observado na Figura 4.3 (b), na qual se observa que a densificação dos compósitos se inicia a temperaturas mais altas que a da alumina.

Figura 4.3: Comparação entre a alumina pura e a alumina com a adição de 15% de zircônia: (a) tamanho de grão versus densidade relativa, e (b) densidade relativa versus temperatura.



Fonte: A autora

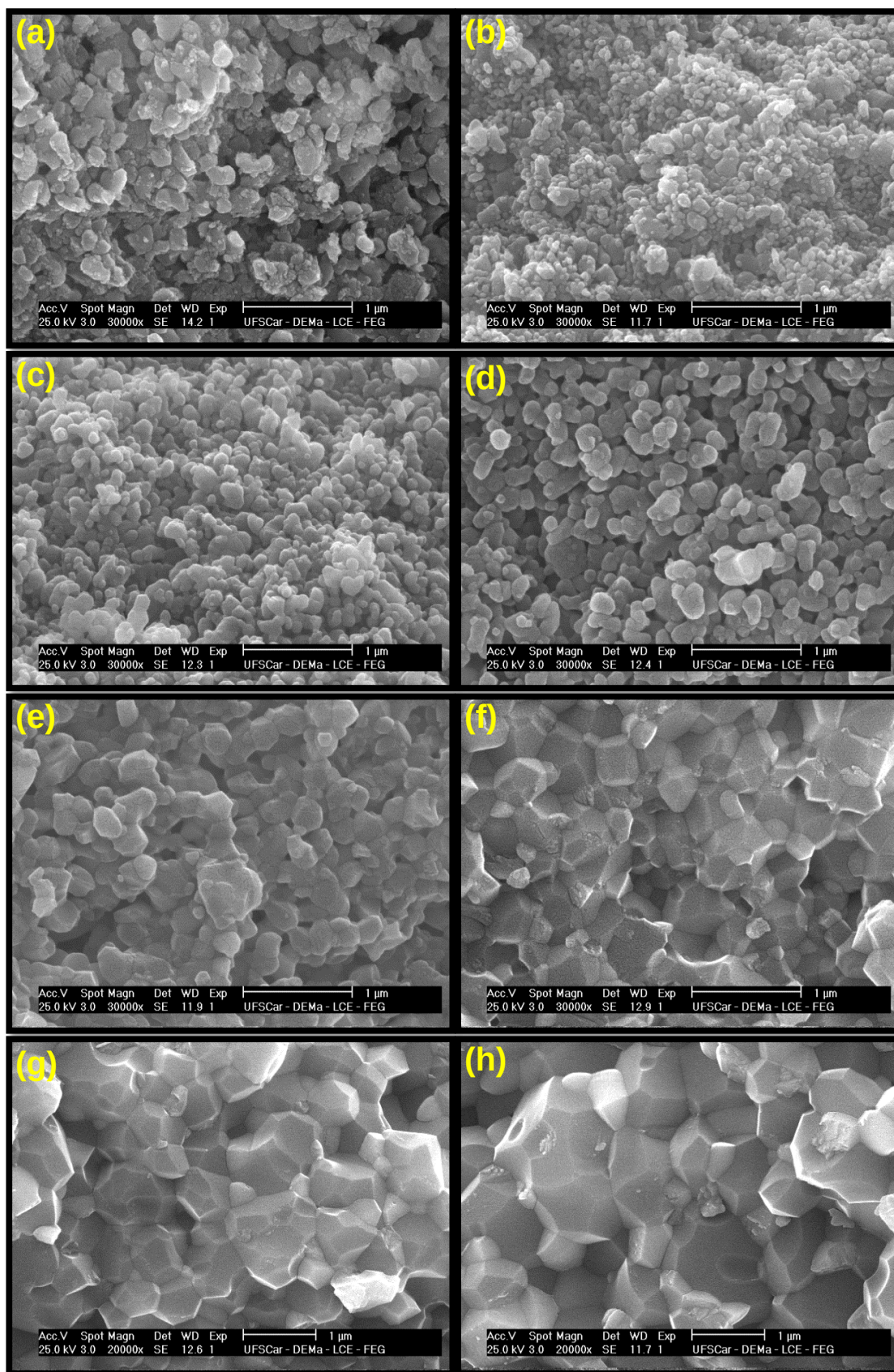
Esses resultados demonstram que as partículas de zircônia inibem a densificação e retardam o crescimento de grão da matriz^{120,121} no estágio final de sinterização. A inibição do crescimento de grão ocorre devido ao efeito de

ancoramento dos contornos de grãos o qual está associado com a localização das pequenas partículas de zircônia nos contornos de grão e nas junções triplas dos grãos de alumina¹²². Já para a densificação, a matriz de alumina é interrompida pela presença das inclusões de zircônia, as quais formam uma rede rígida de inclusões que dificultam a densificação da matriz⁸⁵.

4.1.3 Microscopia eletrônica de varredura

As micrografias das superfícies de fratura das amostras de alumina com 15% de zircônia a verde e sinterizadas nas temperaturas de 1000°C a 1600°C, por 2 horas são apresentadas na Figura 4.4 (a)-(h). Observa-se que com o aumento da temperatura ocorre a mudança da morfologia dos grãos e da porosidade. Pode-se observar também a homogeneidade microestrutural dos corpos de prova.

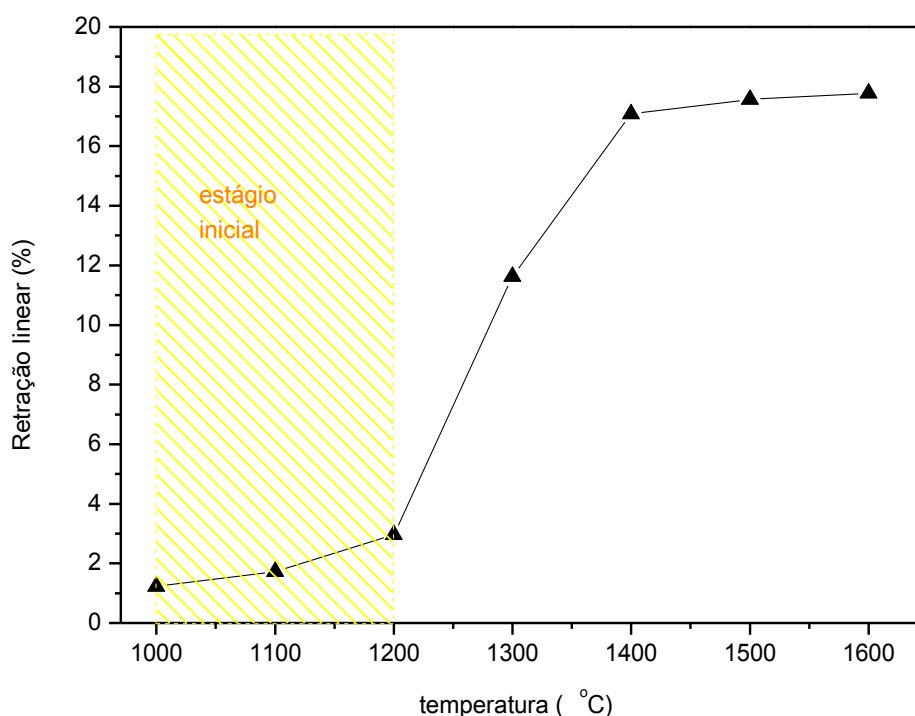
Figura 4.4: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) a verde, (b) 1000°C, (c) 1100°C, (d) 1200°C, (e) 1300°C, (f) 1400°C, (g) 1500°C e (h) 1600°C.



Fonte: A autora

Nota-se ainda que até a temperatura de 1200°C há poucas mudanças na microestrutura, sendo que nessa temperatura é possível observar o crescimento do pescoço no contato entre as partículas, o que caracteriza o estágio inicial de sinterização. Isso pode também ser comprovado pela Figura 4.5, que apresenta os resultados de retração em função da temperatura. A retração linear até a temperatura de 1200°C é baixa, em torno de 3%, o que indica novamente que o processo está no estágio inicial de sinterização⁸⁵. Na temperatura de 1300°C (Figura 4.4(e)), a microestrutura se apresenta com grãos facetados e tem fratura intergranular, o que indica que a sinterização já se encontra num estágio mais avançado, provavelmente no seu estágio intermediário. Esse resultado pode ser comprovado pela Figura 4.2, na qual se observa que a partir desta temperatura, ocorre uma grande densificação do compósito. Como já relatado anteriormente, mesmo com dimensões nanométricas das partículas de zircônia, a densificação da matriz é inibida com o aumento de quantidade destas partículas⁷⁰, consequentemente necessitando de uma maior temperatura de sinterização.

Figura 4.5: Gráfico de retração linear pela temperatura de sinterização com demarcação da área do estágio inicial.

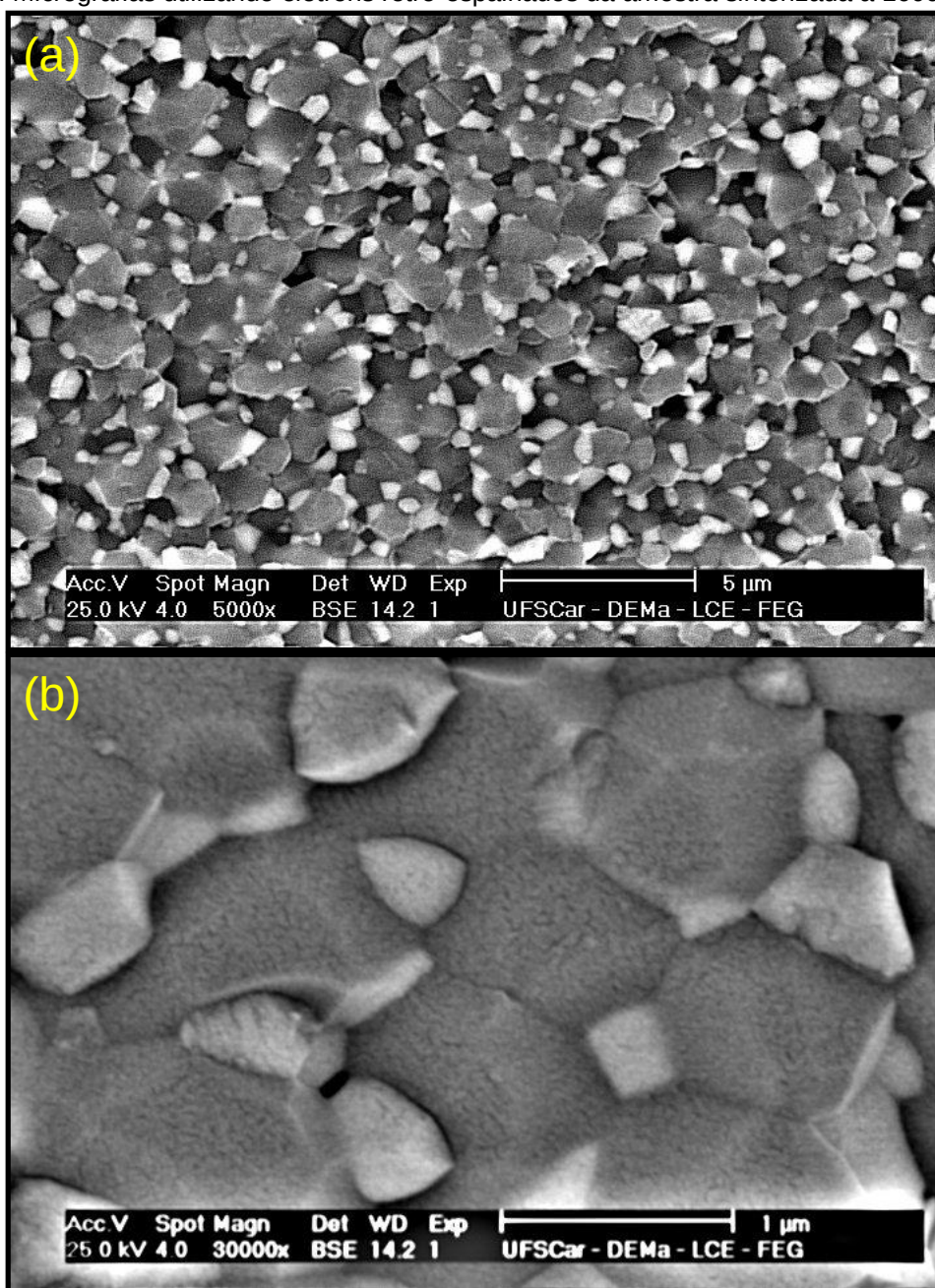


A Figura 4.6 (a) e (b) mostra as micrografias da amostra sinterizada a 1600°C. Na Figura 4.6(a) pode-se observar que a zircônia (regiões mais claras) está uniformemente distribuída na matriz de alumina, demonstrando que o processamento utilizado foi efetivo para se evitar os aglomerados de partículas finas na matriz, pois, os aglomerados dificultam a sinterização⁸⁴.

Na Figura 4.6(b) observa-se que as inclusões de zircônia estão localizadas nos contornos de grãos, inclusive em pontos tríplices, resultando em um nanocompósito do tipo intergranular. Outros trabalhos utilizando quantidades diferentes de zircônia ou zircônia tetragonal observaram o mesmo comportamento das inclusões^{70,72,103}, constatando que as inclusões nessas posições favorecem o efeito “pinning” (ancoramento) dos contornos de grãos da alumina^{70,103}, inibindo o crescimento de grão da matriz, como já foi observado na Figura 4.3.

Observa-se também por essas micrografias, que a zircônia apresenta-se num tamanho maior (536nm a 1600°C) que o de suas partículas originais (60 a 100nm), isso pode indicar que, mesmo bem dispersas na matriz de alumina, devido à quantidade de zircônia adicionada, estas se aglomeraram, densificaram e cresceram durante o processo de sinterização. Isso também foi observado por Casellas et al.¹²², que em seu trabalho verificou que as partículas de zircônia cresceram rapidamente nos compósitos contendo 15% e 30% de zircônia na matriz de alumina¹²².

Figura 4.6: Micrografias utilizando elétrons retro-espalhados da amostra sinterizada a 1600°C.



Fonte: A autora

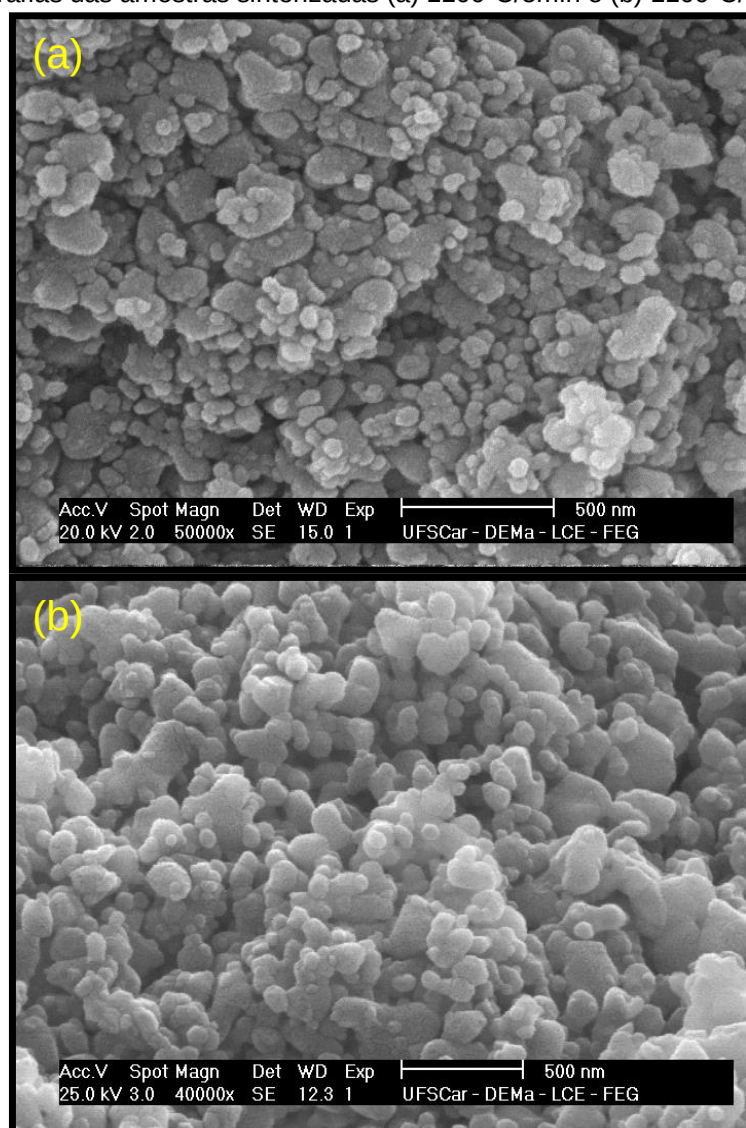
4.2 SINTERIZAÇÃO EM ETAPAS

A escolha das temperaturas de sinterização desta etapa foi baseada nos resultados apresentados na evolução microestrutural.

4.2.1 Método De Jonghe

Para o método de sinterização de De Jonghe e colaboradores^{93,94} a temperatura inicial escolhida foi de 1100°C, pois, como observado durante o estudo da evolução microestrutural, nesta temperatura o processo de densificação ainda não se iniciou; sendo o tempo de tratamento isotérmico de 2 horas. A Figura 4.7 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas a 1100°C por 5 minutos e a 1100°C por 2 horas, sendo que as densidades relativas alcançadas nessas condições foram de 57,8% DT e 58,3% DT respectivamente. Percebe-se que o aumento na densidade foi muito pequeno, uma vez que a densidade a verde era de aproximadamente 56% DT.

Figura 4.7: Micrografias das amostras sinterizadas (a) 1100°C/5min e (b) 1100°C/2h.



Fonte: A autora

Pelas micrografias pode-se observar que houve um aumento no tamanho das partículas e a eliminação das partículas mais finas com o aumento do tempo de patamar, reduzindo a força motriz para uma densificação localizada⁹³.

Para a segunda etapa de sinterização, as temperaturas escolhidas foram de 1400°C, por ser a temperatura que, no estudo da evolução microestrutural, atingiu uma alta densidade; e a temperatura de 1600°C, por ser a temperatura de sinterização convencional para os compósitos. O tempo de patamar nessas temperaturas foi de 2 horas.

A Tabela 4.1 apresenta os valores de densidade a verde, densidade relativa, e tamanho médio de grão da alumina sinterizadas de acordo com a proposta de De Jonghe. Para comparação são apresentados também os dados da sinterização convencional a 1600°C/2h.

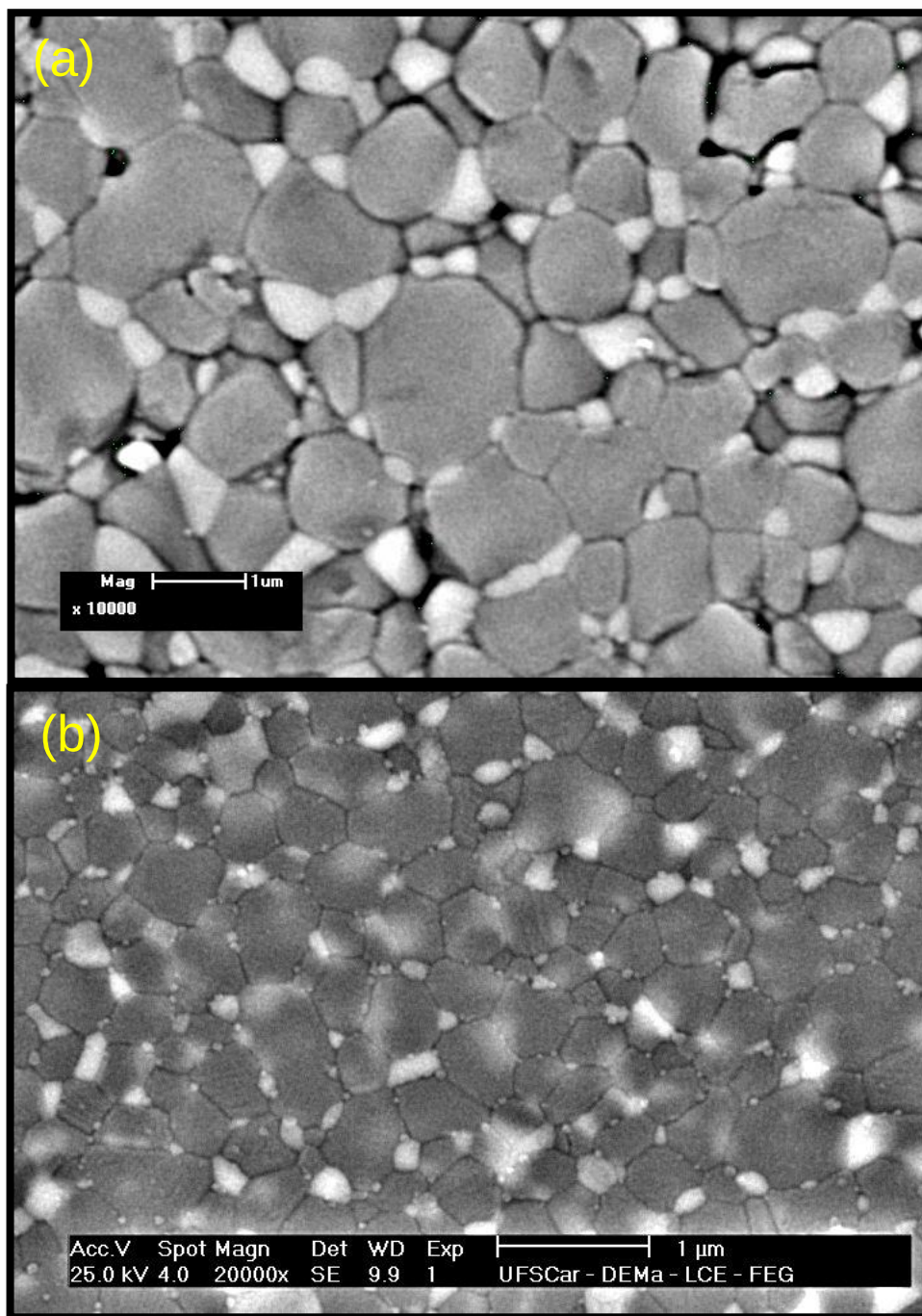
Tabela 4.1: Resultados obtidos para as amostras sinterizadas pelo método De Jonghe e, para comparação, os resultados das amostras sinterizadas a 1600°C/2h.

Condições de sinterização	Densidade a verde (%DT)	Densidade relativa (%DT)	Tamanho médio de grão da alumina (nm)
1600°C/2h	55,3	99,1	1116 ± 383
1100°C/2h – 1600°C/2h	55,8	99,2	949,8 ± 372
1100°C/2h – 1400°C/2h	55,7	94,2	365,1 ± 153

Fonte: A autora.

Comparando a sinterização em etapas com a sinterização convencional de apenas uma etapa (1600°C/2h), observa-se que, a sinterização em duas etapas, com T2=1600°C, apresentou uma alta densidade relativa e um menor tamanho de grão. Para a curva de sinterização em duas etapas com T2=1400°C, o crescimento do grão foi menor, no entanto a densidade relativa também foi menor, o que indica que essa temperatura foi relativamente baixa para promover a densificação do material. A grande diferença de tamanho de grão entre as duas curvas de sinterização pode ser observada na Figura 4.8.

Figura 4.8: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1100°C/2h – 1600°C/2h e (b) 1100°C/2h – 1400°C/2h.



Fonte: A autora

Por esses resultados observa-se que, a primeira etapa de sinterização numa temperatura em que ocorre pouca ou nenhuma densificação e crescimento grão foi eficiente em controlar o processo de crescimento de grãos. O objetivo dessa primeira etapa é promover apenas um processo de coalescimento das partículas, a partir da eliminação das partículas mais finas, pelo processo conhecido como “ripening de Osvald”^{93,94}.

Segundo Lin e De Jonghe⁹⁴ a eliminação das partículas mais finas (e dos poros menores associados a elas) durante a primeira etapa de sinterização retarda o início da densificação, assim, a densificação local, associada às partículas mais finas é significativamente reduzida nas amostras submetidas a esse patamar, isso reduz a densificação diferencial e a formação de regiões mais densas nos estágios iniciais de sinterização, diminuindo as flutuações de densidades no corpo cerâmico e obtendo uma microestrutura final mais homogênea⁹⁴.

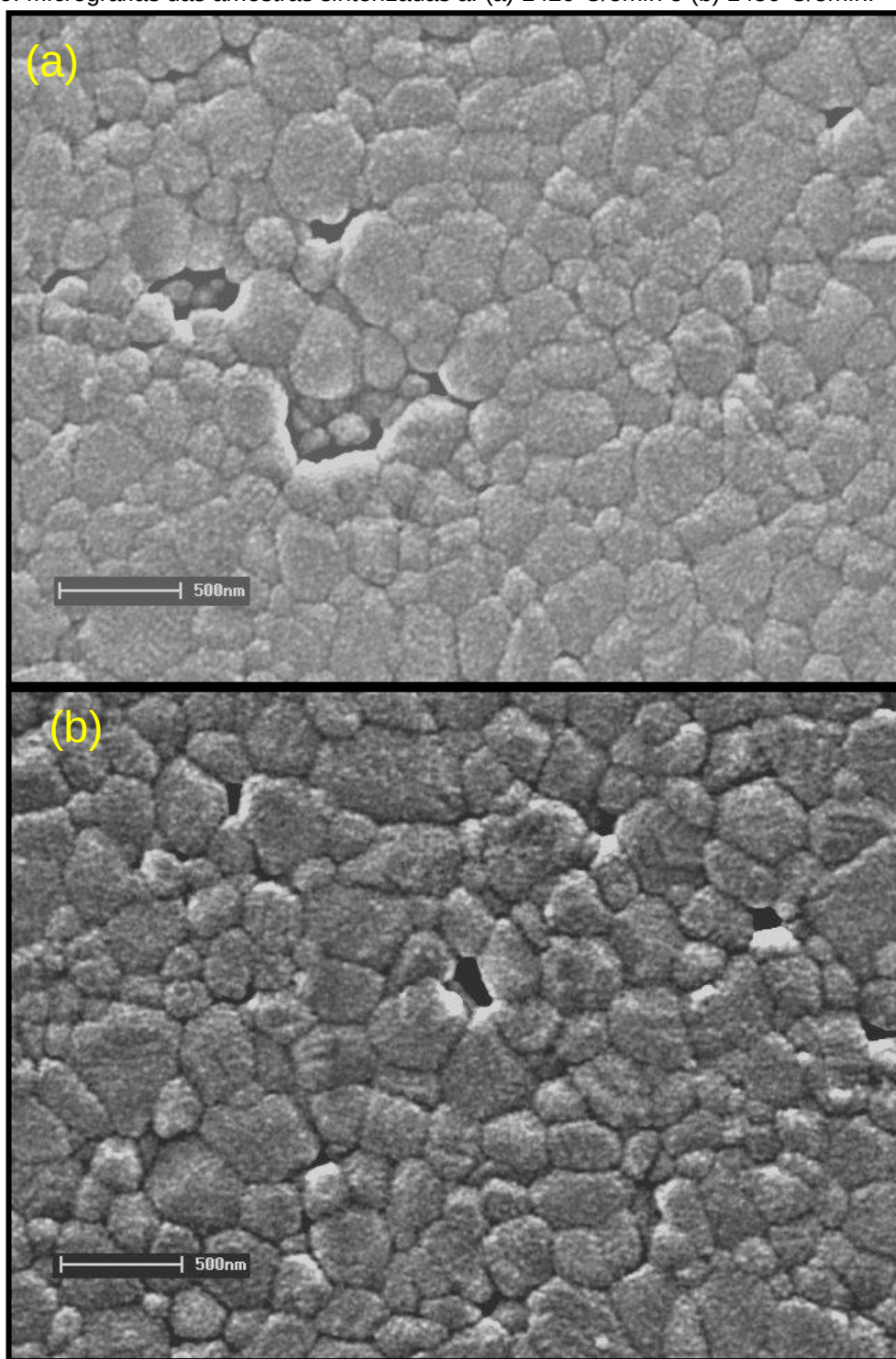
4.2.2 Método Chen

Segundo Chen e Wang⁹⁵ a temperatura para o primeiro patamar de sinterização deve garantir que densidades relativas entre 75% e 92% da densidade teórica sejam alcançadas⁹⁵. Dessa forma, a partir da Figura 4.2, foram escolhidas as temperaturas de 1420°C e 1450°C para a primeira etapa de sinterização.

Para a segunda etapa de sinterização, foram escolhidas temperaturas em torno de 50°C abaixo da temperatura inicial, ou seja, 1380°C e 1400°C, com tempos de patamares de 2, 4 e 8 horas. Observando a Figura 4.5 verifica-se que nesta faixa de temperatura ocorre uma retração linear considerável, o que corresponde há uma densificação efetiva.

Para verificar as densidades alcançadas e a microestrutura nas temperaturas da primeira etapa, os nanocompósitos foram sinterizados a 1420°C por 5 minutos e 1450°C por 5 minutos. A Figura 4.9 (a) e (b) apresenta as micrografias desses nanocompósitos sinterizados nas temperaturas de 1420°C e 1450°C, respectivamente. Observa-se pelas micrografias que não há uma grande diferença entre as duas microestruturas, sendo que a 1450°C o tamanho de grão apresenta-se ligeiramente maior. As densidades relativas alcançadas foram de 86,8%DT para a temperatura de 1420°C e 91,2%DT para a temperatura de 1450°C.

Figura 4.9: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1420°C/5min e (b) 1450°C/5min.



Fonte: A autora.

A Tabela 4.2 apresenta os valores de densidade a verde, densidade relativa, e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas para as duas condições estudadas e para comparação é apresentado também os dados da sinterização convencional a 1600°C/2h.

Tabela 4.2: Valores da densidade a verde, densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas.

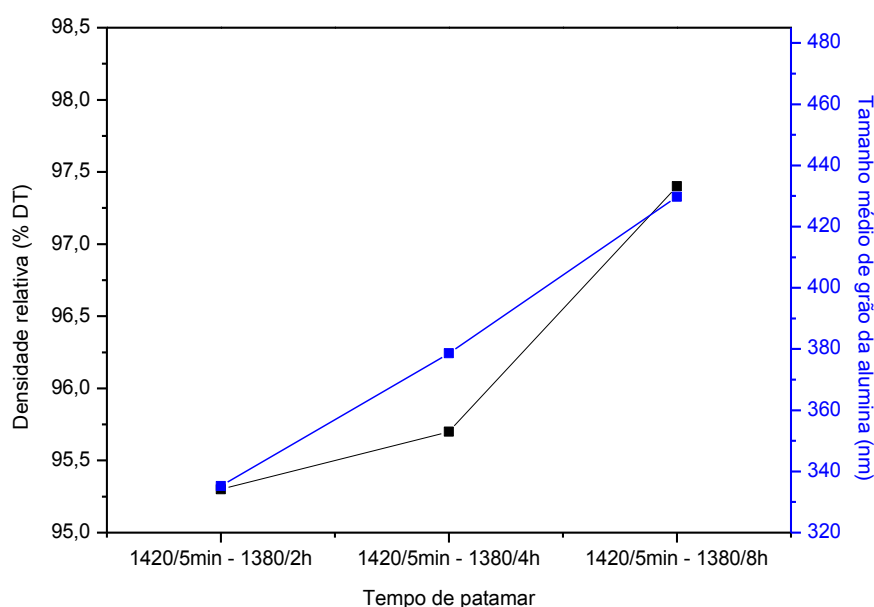
Condições de sinterização	Densidade a verde (%DT)	Densidade relativa (%DT)	Tamanho médio de grão da alumina (nm)
1600°C/2h	55,3	99,1	1116 ± 383
1420°C/5min – 1380°C/2h	56,1	95,3	335,2 ± 115
1420°C/5min – 1380°C/4h	55,6	95,7	378,6 ± 133
1420°C/5min – 1380°C/8h	56,1	97,4	429,7 ± 147
1450°C/5min – 1400°C/2h	55,7	95,7	392,1 ± 151
1450°C/5min – 1400°C/4h	56,5	97,3	442,1 ± 144
1450°C/5min – 1400°C/8h	55,5	98,1	464,4 ± 151

Fonte: A autora

Pelos resultados apresentados, verifica-se que em ambas as condições estudadas, o tamanho de grão da alumina aumenta com o aumento do tempo de patamar, assim como a densidade relativa.

A Figura 4.10 apresenta a variação da densidade relativa e do tamanho de grão com o tempo de patamar para a condição de sinterização 1420°C/5min-1380°C.

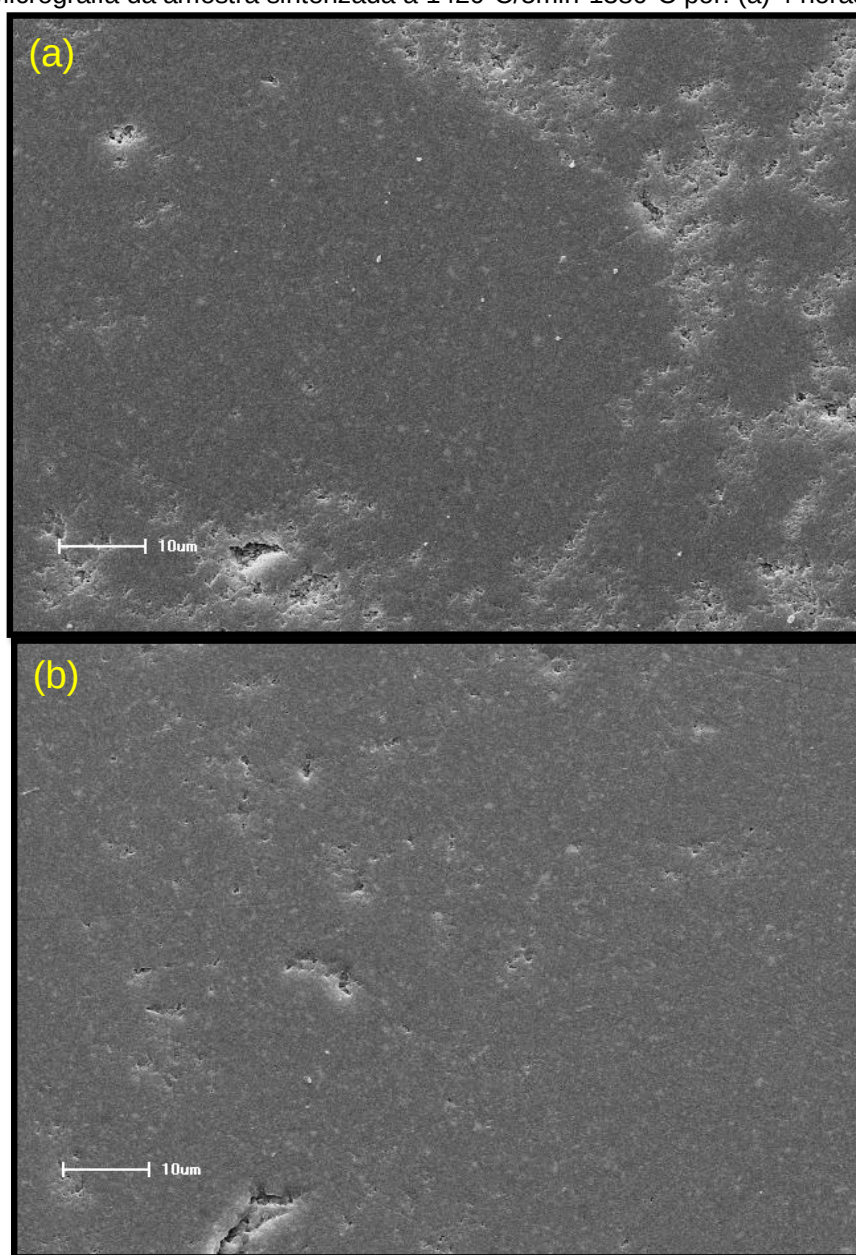
Figura 4.10: Gráfico da densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina pela variação do tempo de patamar da temperatura de sinterização de 1420°C/5min-1380°C.



Fonte: A autora

Observa-se que o tamanho de grão da alumina aumenta com o aumento do tempo de patamar, sendo esse aumento praticamente linear com o tempo. Para a densidade relativa, observa-se que o aumento mais significativo ocorre no patamar de 8 horas, como pode ser observado na Figura 4.11 (a) e (b), que apresenta a micrografia das amostras sinterizadas a 1420°C/5min-1380°C por 4 horas e 8 horas, respectivamente. No patamar de 4 horas, observa-se uma maior porosidade, com regiões densas e regiões porosas, já no patamar de 8h, a porosidade diminui, restando, principalmente, os poros decorrentes do processo de conformação.

Figura 4.11: Micrografia da amostra sinterizada a 1420°C/5min-1380°C por: (a) 4 horas e (b) 8 horas.

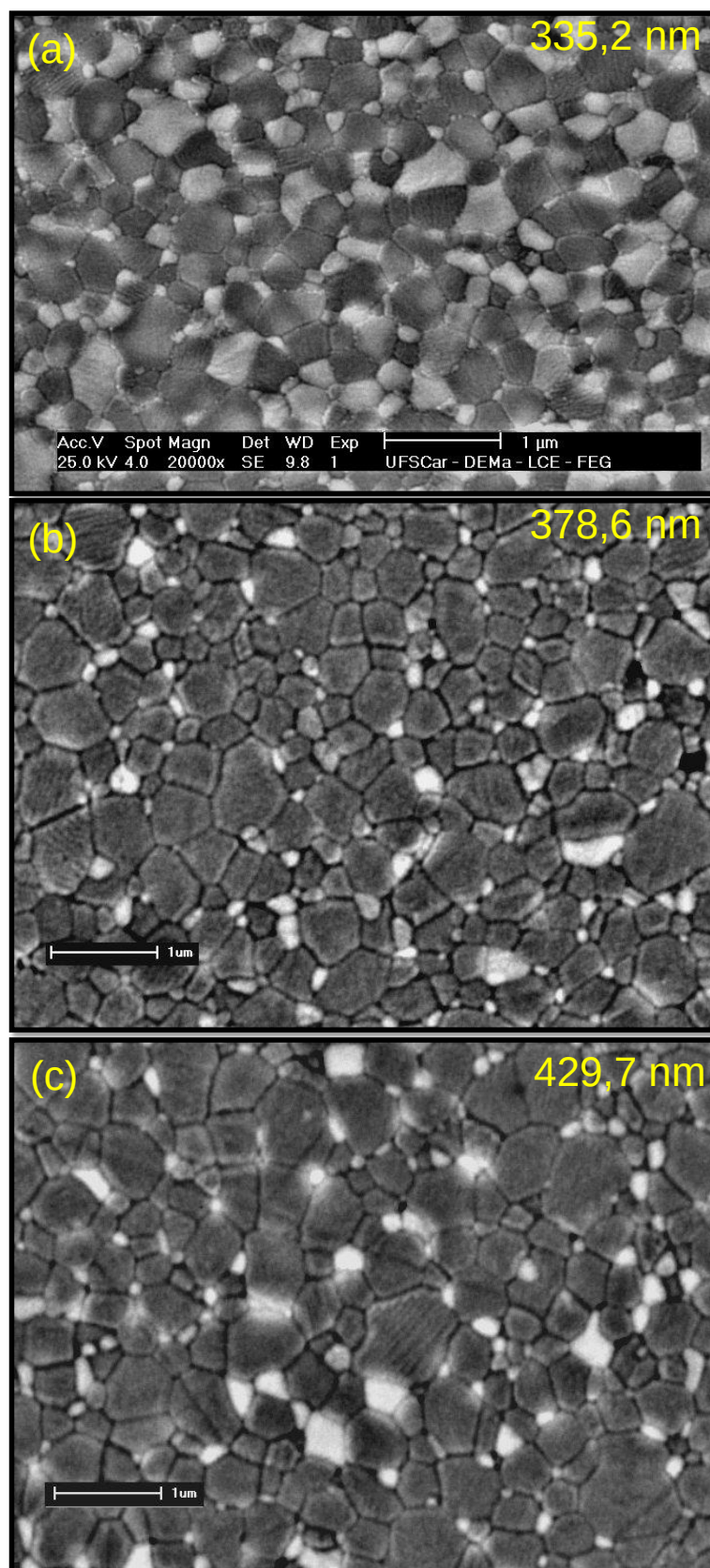


Fonte: A autora

Quanto ao tamanho de grão, o aumento do tempo de patamar de 2 para 8 horas, faz com que o tamanho de grão aumente de 335,2nm para 429,7nm, o que indica um aumento de quase 28% no seu tamanho médio. Comparando com a sinterização convencional a 1600°C, na qual o tamanho de grão alcançado foi de 1116nm, a diminuição do tamanho de grão foi bastante acentuada. Entretanto nessa condição de sinterização, apesar do reduzido tamanho de grão, não foi possível alcançar a densidade relativa da sinterização convencional.

A Figura 4.12 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas a 1420°C/5min-1380°C por 2, 4 e 8 horas, nas quais pode-se observar o aumento do tamanho de grão da alumina, com o aumento do tempo de patamar

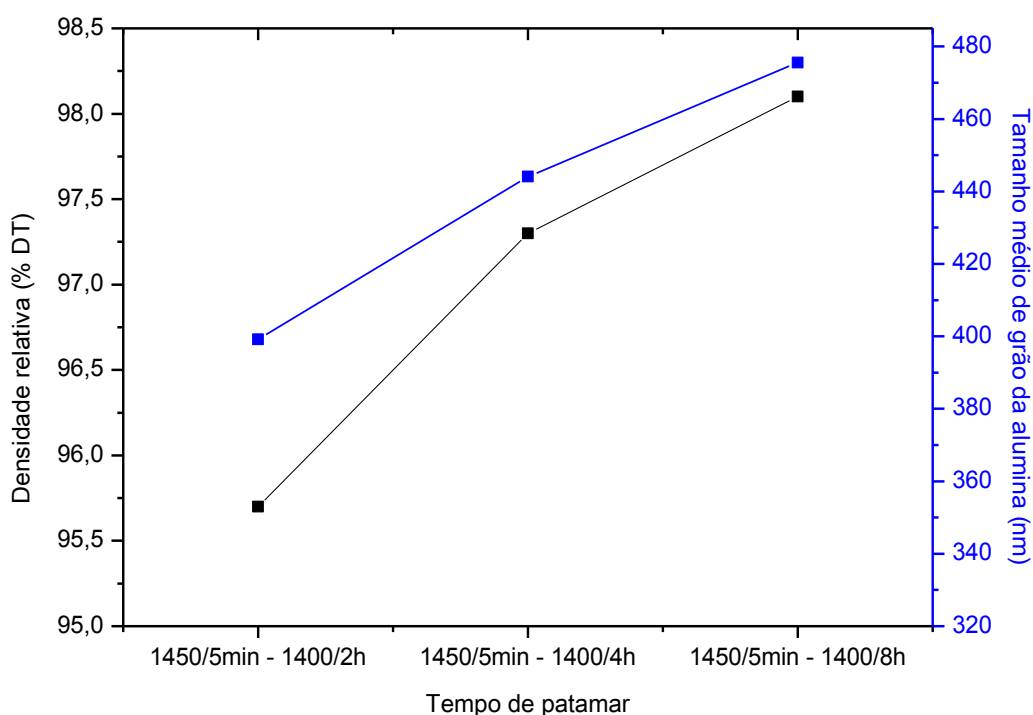
Figura 4.12: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1420°C/5min - 1380°C/2h, (b) 1420°C/5min - 1380°C/4h e (c) 1420°C/5min - 1380°C/8h.



Fonte: A autora

A Figura 4.13 apresenta a variação da densidade relativa e do tamanho de grão com o tempo de patamar para a condição de sinterização 1450°C/5min-1400°C. Observa-se que, tanto a densidade quanto o tamanho de grão aumentam com o aumento do tempo de patamar.

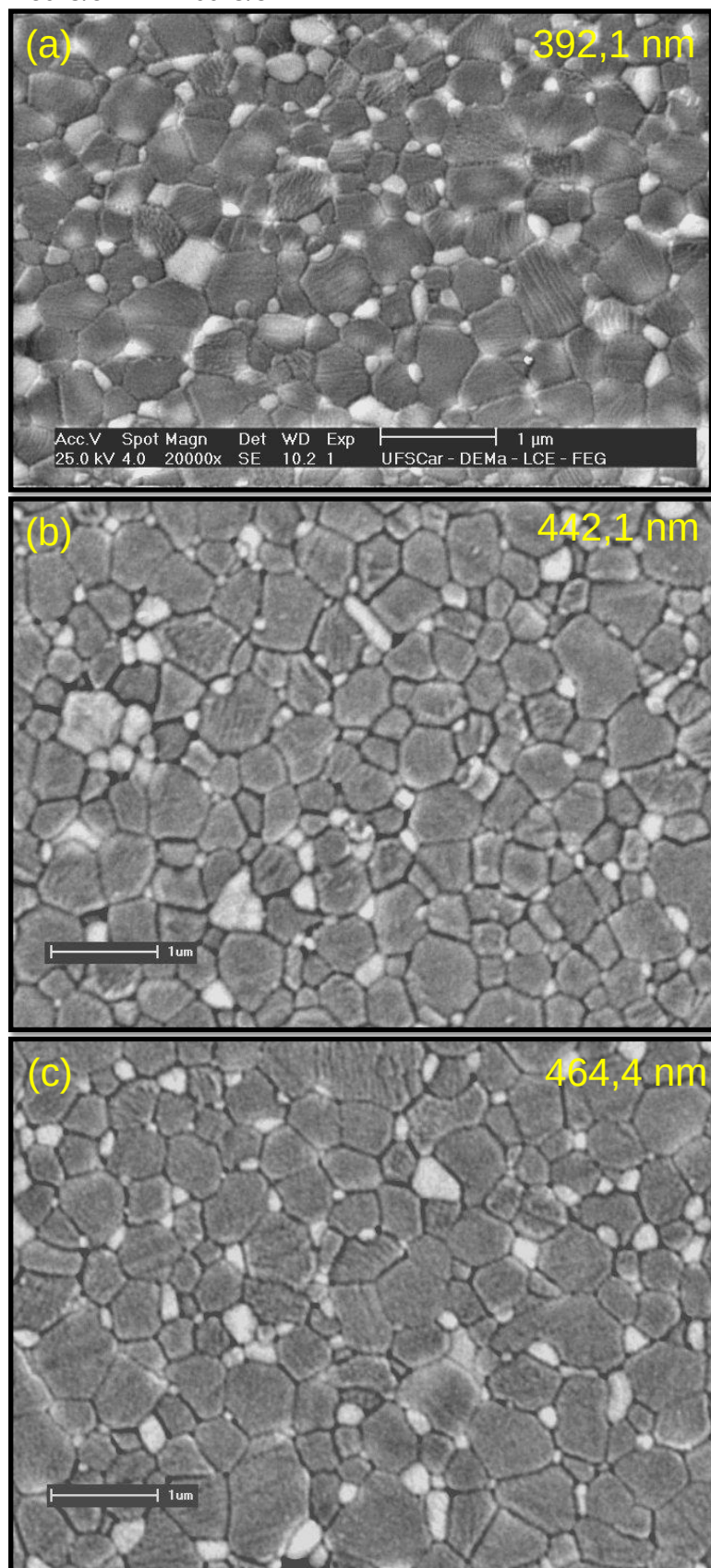
Figura 4.13: Variação da densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina versus tempo de patamar para a condição de sinterização de 1450°C/5min-1400°C.



Fonte: A autora

O tamanho de grão alcançado nessa condição foi um pouco maior que o da outra condição estudada (1420°C/5min - 1380°C), porém o crescimento de grão foi mais controlado. Do patamar de 2 horas para o de 4 horas, o aumento do crescimento foi de aproximadamente 13%, e de 4 horas para 8 horas de patamar o aumento foi de aproximadamente 5%. A Figura 4.14 apresenta as micrografias das amostras sinterizadas a 1450°C/5min – 1400°C por 2, 4 e 8 horas.

Figura 4.14: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1450°C/5min - 1400°C/2h, (b) 1450°C/5min - 1400°C/4h e (c) 1450°C/5min - 1400°C/8h.



Fonte: A autora

Quando compara-se com a sinterização convencional a 1600°C, verifica-se que, com o tempo de patamar de 8 horas, foi possível alcançar uma densidade relativa bastante alta, de 98,1% DT e o tamanho de grão foi muito menor.

Segundo Chen e Wang⁹⁵, para ter sucesso na sinterização em duas etapas, uma densidade inicial suficientemente elevada deve ser obtida durante a T1⁹⁵, porém ainda é muito discutido na comunidade científica sobre qual seria essa densidade ideal, ocorrendo uma variação de 75% a 95% DT^{95,99,100,123}. Hesabi e colaboradores¹⁰⁰ associam essa discrepância de valores de densidade ao método de conformação do corpo de prova a verde, gerando diferentes tamanhos médios de poros e diferentes distribuições dos mesmos¹⁰⁰. Wójtowicz e Pyda¹²⁴ em seu trabalho, que utilizou a sinterização em etapas pelo método Chen e Wang não obtiveram densidade relativa maior que 95% e associaram isto a um ajuste elevado na temperatura T1, que faz com que a cinética de mobilidade do contorno de grão exceda a cinética da difusão pelo contorno de grão, gerando o crescimento excessivo dos grãos, levando a um estado estável dos poros e, como resultado, a grande quantidade de porosidade¹²⁴. Nas duas condições estudadas a densidade relativa atingida foi maior que 95%, pode ser um indicativo que as temperaturas T1 utilizadas para esse nanocompósito esteja atuando efetivamente conforme a técnica.

A escolha da temperatura T2 também é importante, pois se a temperatura T2 for muito baixa, ocorre a supressão da difusão atômica resultando numa densificação incompleta⁹⁷. Esse fato pode ter ocorrido na curva de sinterização com T2=1380°C, na qual a densidade alcançada, após 8 horas de patamar não foi tão alta.

Os resultados deste trabalho estão muito próximos com o trabalho de Wang, Huang e Wu⁹⁷ que utilizou a sinterização em duas etapas em amostras de alumina-5% de zircônia e concluíram que a T1 deveria ser fixada em 1450°C onde ocorreu uma taxa de densificação ótima⁹⁷, pois a condição onde foi utilizada T1=1450°C obteve melhores resultados em relação a T1=1380°C, mostrando que a diferença de apenas 20°C entre as condições é significativa.

4.2.3 Sinterização em três etapas

O objetivo desta etapa é mesclar as técnicas de sinterização em duas etapas para observar o comportamento do material para esse tipo de curva de sinterização. A primeira etapa é submeter a amostra a uma temperatura mais baixa seguido por um

aquecimento a uma temperatura mais elevada para alcançar uma densidade intermediária, e o passo final é resfriar e manter a uma temperatura inferior até que o corpo cerâmico esteja totalmente densificado. A Tabela 4.3 apresenta os valores de densidade a verde, densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas para as duas condições estudadas e para comparação é apresentado também os dados da sinterização convencional a 1600°C/2h.

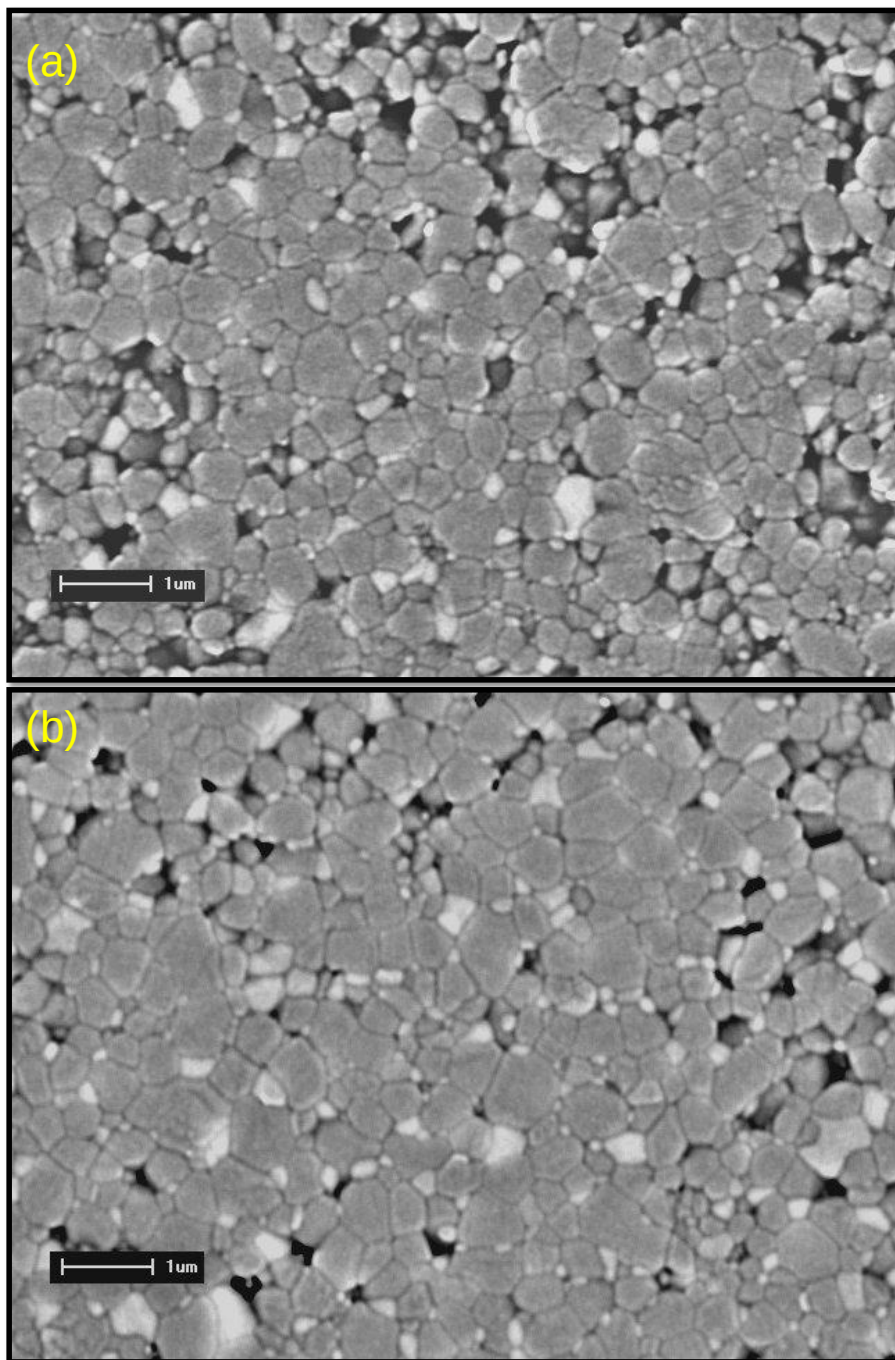
Tabela 4.3: Valores da densidade a verde, densidade relativa e tamanho médio de grão da alumina das amostras sinterizadas em três etapas.

Condições de sinterização	Densidade a verde (%DT)	Densidade relativa (%DT)	Tamanho médio de grão da alumina (nm)
1600°C/2h	55,3	99,1	1116 ± 383
1100°C/2h-1420°C/5min – 1380°C/4h	55,9	94,5	410 ± 133
1100°C/2h-1450°C/5min – 1400°C/4h	56,1	96,5	438,3 ± 146

Fonte: A autora

Para as duas condições da sinterização em três etapas estudadas, o tamanho de grão da alumina é menor em relação a sinterização convencional, porém a densidade relativa é menor. A amostra sinterizada a 1100°C/2h-1420°C/5min-1380°C/4h apresenta tamanho de grão da alumina ligeiramente menor em comparação a amostra sinterizada a 1100°C/2h-1450°C/5min-1400°C/4h, porém apresenta também uma densidade relativa menor. Na Figura 4.15 observa-se as micrografias das amostras sinterizadas em três etapas.

Figura 4.15: Micrografias das amostras sinterizadas a: (a) 1100°C/2h -1420°C/5min - 1380°C/4h, (b) 1100°C/2h 1450°C/5min - 1400°C/4h.



Fonte: A autora

Pelas micrografias nota-se uma presença maior de porosidade em relação as amostras sinterizadas com dois patamares, assim comparativamente, a inserção de mais um patamar não apresentou grandes vantagens. A curva de sinterização de 1100°C/2h-1420°C/5min-1380°C/4h em relação a 1420°C/5min-1380°C/4h não apresentou melhora em relação ao tamanho de grão e densidade relativa. Já a condição de 1100°C/2h-1450°C/5min-1400°C/4h em relação a 1450°C/5min-

1400°C/4h apresentou discreta melhora no tamanho de grão da alumina, de 438,3nm para 442,1nm respectivamente.

Wright e Yeomans¹²⁵ encontraram uma situação parecida em seu trabalho, no qual estudaram a sinterização em três etapas da zircônia. Eles observaram que, em algumas situações, a sinterização em três etapas diminuiu o tamanho médio do poro e/ou estreitou a distribuição de tamanho do poro. Eles sugeriram então que a adição de um patamar de 1100°C influencia na estrutura do poro¹²⁵.

4.2.4 Comparação entre as técnicas de sinterização

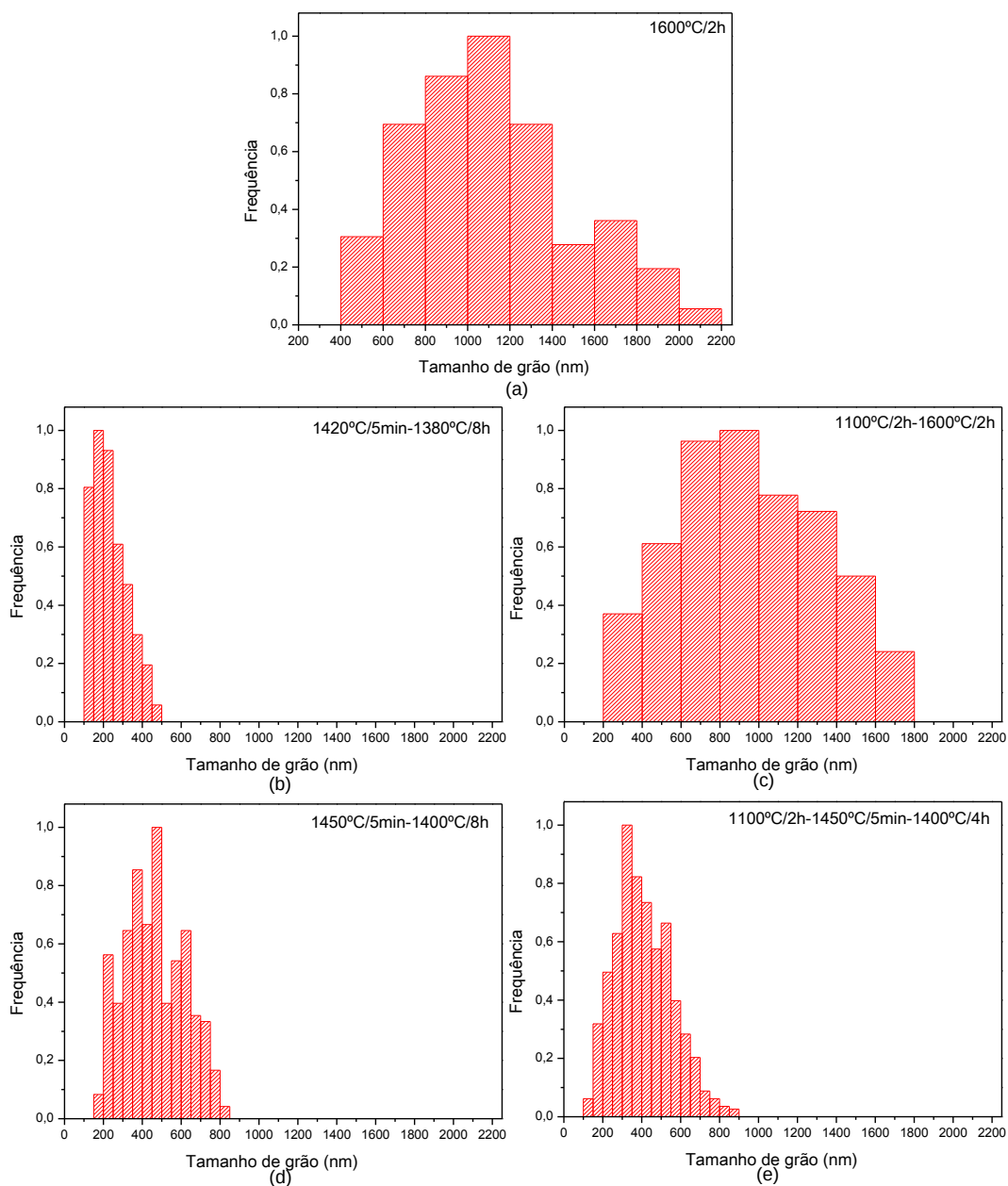
Na produção de materiais cerâmicos procura-se incentivar, simultaneamente, a densificação e desencorajar o crescimento do grão. Infelizmente, na sinterização sem pressão, onde ambos os processos são movidos por difusão, é difícil encorajar densificação sem promover o crescimento do grão¹²⁶. A sinterização em duas etapas visa provocar mudança nas cinéticas de difusão para atingir alta densidade com crescimento de grão controlado.

Todas as condições de sinterização estudadas promoveram um refinamento da matriz de alumina em comparação com a sinterização convencional. A razão de crescimento de grão da alumina, que é a razão do tamanho de grão final pelo tamanho de grão inicial (200nm)⁹⁷, foi reduzida consideravelmente, de 5,58 da sinterização convencional para 4,77 a 1,68 para as demais curvas de sinterização, confirmando a efetividade da técnica de sinterização em duas etapas para o refinamento da microestrutura.

A Figura 4.16 apresenta os histogramas das curvas que apresentaram os melhores resultados de densificação de cada condição realizada, em comparação com a sinterização convencional a 1600°C.

O histograma da sinterização a 1100°C/2h-1600°C/2h (Figura 4.16 (c)) apresentou apenas uma pequena diferença em relação a sinterização convencional (Figura 4.16 (a)), mostrando um pequeno deslocamento do histograma para a esquerda e uma maior concentração de tamanho de grão numa faixa menor que na sinterização a 1600°C. Essa é a única curva de sinterização que conseguiu atingir mais de 99% da densidade teórica, porém o controle do crescimento de grão em relação as demais curvas foi a menor.

Figura 4.16: Histogramas das curvas de sinterização e da sinterização convencional.



Fonte: A autora.

A distribuição de tamanho de grão das amostras sinterizadas a 1420°C/5min-1380°C/8h (Figura 4.16 (b)) foi mais estreita, sendo que a maior concentração de tamanho de grão encontra-se numa faixa estreita de tamanho (entre 150nm a 200nm), mas a densificação total não foi alcançada, isso poderia ser um indicativo que o tempo de patamar na segunda etapa poderia ser prolongado, ou mesmo que a temperatura escolhida foi baixa para promover a difusão atômica⁹⁷. Alguns trabalhos mostram bons

resultados, com alta densificação e baixo crescimento de grão, com o tempo de patamar prolongado na segunda etapa^{95,97,100}.

As outras duas condições de sinterização, a de 1450°C/5min-1400°C/8h (Figura 4.16 (d)) e a de três patamares (Figura 4.16 (e)) apresentaram uma distribuição de tamanho de grão mais estreita em comparação a sinterização convencional e a curva de sinterização do método De Jonghe. A condição de sinterização 1450°C/5min-1400°C/8h apresentou maior densidade em comparação com a condição 1420°C/5min-1380°C/8h, isso pode indicar que o primeiro patamar, de T1=1450°C, promoveu uma microestrutura na qual os poros ficaram mais efetivamente “agarrados” nas junções triplas, e dessa forma, o efeito do mecanismo de arraste da junção tripla, proposta por Chen e Wang⁹⁵ para o controle do crescimento de grão foi mais efetivo. Neste trabalho apenas duas condições de sinterização não atingiram 95% DT, no entanto somente uma curva conseguiu uma densidade tão alta quanto a sinterização convencional, então pode-se sugerir um melhor ajuste nas temperaturas de sinterização para diminuir a quantidade de porosidade.

O controle da curva de sinterização é um método simples e muito eficaz no refinamento da microestrutura, porém, o ajuste das temperaturas das etapas para alcançar uma condição ótima para cada material, tem sido o desafio para muitos estudos nesta área¹²⁷.

4.2.5 Efeito da zircônia

A zircônia pode influenciar tanto nas escolhas das temperaturas T1 e T2 da sinterização como na evolução microestrutural⁹⁷.

Segundo Wang, Huang e Wu⁹⁷, na sinterização em etapas, a zircônia induz a um deslocamento na janela cinética para uma temperatura mais alta, também modifica a relação entre tamanho de grão e densidade em comparação a alumina sem inclusões⁹⁷. No trabalho de Chinelatto e colaboradores¹²⁷ foi observado que a presença de 5% de zircônia na alumina aumentou a temperatura do início do processo de retração e a temperatura da taxa de densificação máxima em comparação a alumina sem inclusões¹²⁷.

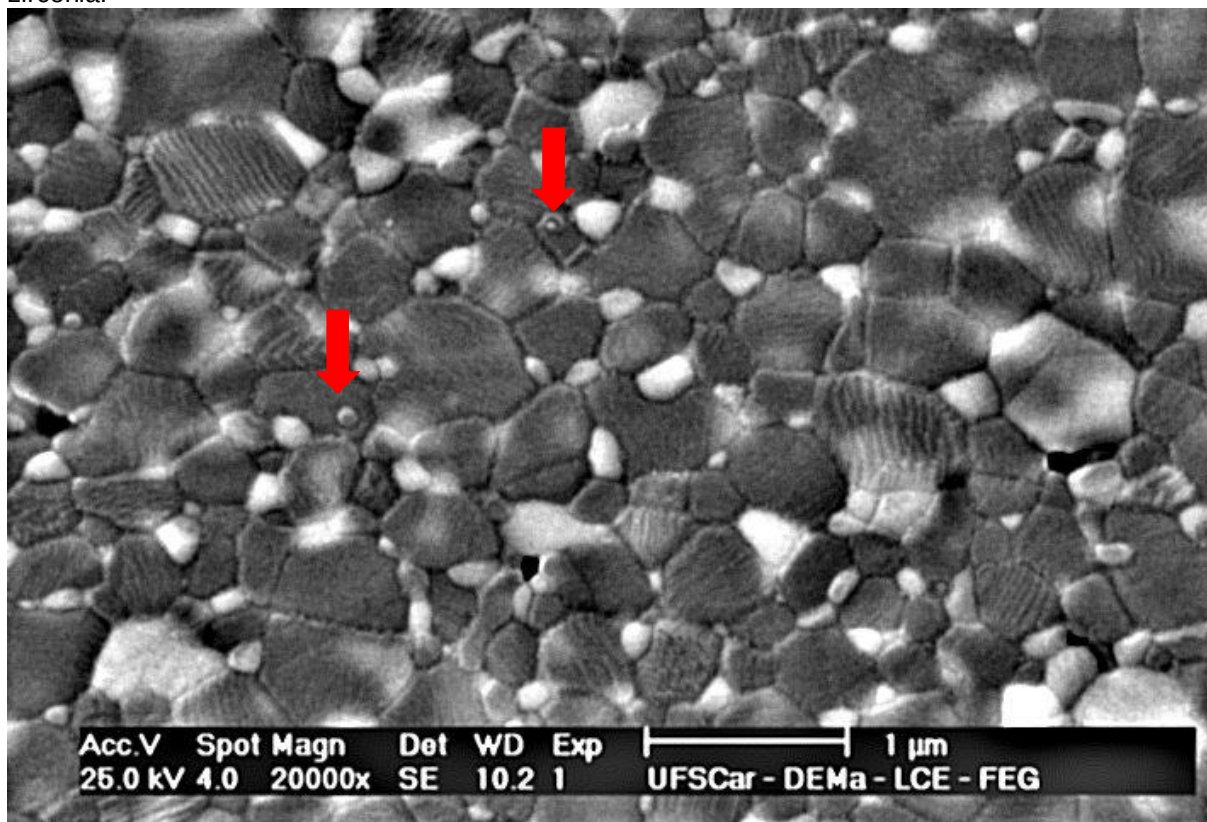
Para Wang e Raj¹²⁸ o tamanho de grão depende da taxa de sinterização ocasionada pelo controle da difusão por contorno de grão. As energias de ativação

das difusões estão correlacionadas com as energias interfaciais da alumina, da zircônia e da interface alumina/zircônia, sugerindo que a ligação da interface influencia na difusão¹²⁸.

A contribuição da zircônia na evolução microestrutural se dá pelo efeito “pinning” devido à localização das pequenas partículas de zircônia nos contornos de grãos ou nos pontos tríplices da alumina^{97,127}, dificultando a mobilidade do contorno de grão da alumina.

Em todas as condições de sinterização em duas etapas estudadas foram observados dois tipos de partícula de zircônia: partícula intergranular facetada que estão posicionadas nos contornos de grão da alumina, geralmente em junções triplas, devido ao “arraste” pela mobilidade dos contornos de grão da alumina e partícula intragranular esférica localizados no interior do grão de alumina¹²⁹, dispersas na matriz em quantidades muito pequenas em comparação a primeira partícula. Jayaseelan e colaboradores¹³⁰ sugerem que esse efeito da partícula intragranular da zircônia ocorre pelo crescimento de grão da alumina e, pelo fato das partículas de zircônia terem tamanho pequeno, são facilmente incorporadas ao grão maior da alumina¹³⁰. Para Wójtowicz e Pyda¹²⁴, que estudaram a sinterização em duas etapas para o compósito de alumina com 10 vol.% zircônia, esse efeito indica uma cinética muito rápida de migração do contorno de grão na temperatura T1 aplicada¹²⁴. Bartolomé e colaboradores⁸¹ explicam que, se a resistência das partículas de zircônia não podem neutralizar a força motriz da mobilidade do contorno de grão, o contorno da matriz “saltaria” através das partículas da segunda fase, e admitiria as partículas de ZrO_2 dentro de grãos de alumina⁸¹. Na Figura 4.17 pode-se observar as partículas intragranulares, as quais estão indicadas pelas setas, e as intergranulares que são as demais partículas presentes nesta imagem.

Figura 4.17: Micrografia utilizando elétrons retro-espalhados com indicação do posicionamento da zircônia.



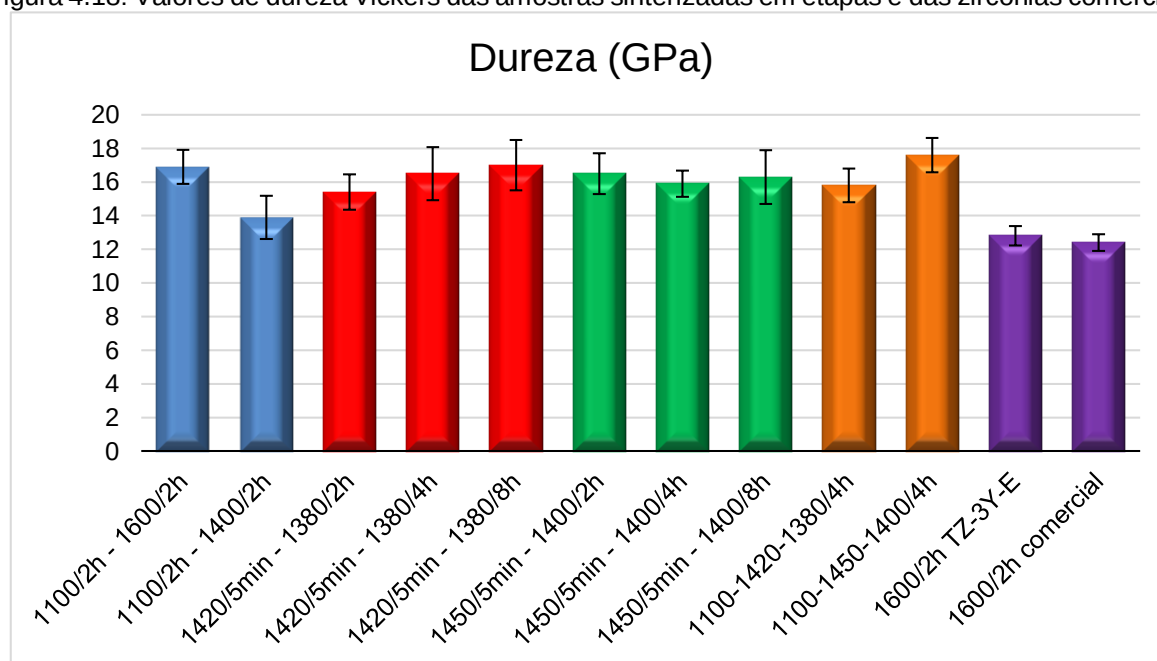
Fonte: A autora

4.3 ENSAIOS MECÂNICOS

4.3.1 Dureza Vickers

Na Figura 4.18 estão apresentados os resultados de dureza das amostras sinterizadas em etapas e, para comparação, são apresentados também os valores de dureza de uma zircônia comercial utilizada na odontologia e da zircônia TZ-3Y-E, sinterizadas a 1600°C por 2 horas.

Figura 4.18: Valores de dureza Vickers das amostras sinterizadas em etapas e das zircônias comerciais.



Fonte: A autora

Observa-se pelos resultados que os nanocompósitos sinterizados pelo método De Jonghe, apresentaram uma diferença nos valores de dureza de aproximadamente 20%, sendo que o melhor resultado (16,9GPa) foi atingido para as amostras que sinterizaram a uma temperatura maior ($T_2=1600^{\circ}\text{C}$). Para o método Chen e Wang, na condição de sinterização nas temperaturas de $1420^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1380^{\circ}\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, a dureza aumentou ligeiramente com o aumento do tempo de patamar de sinterização, indo de 15,4GPa para 17GPa. Na condição de sinterização $1450^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1400^{\circ}\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, os valores de dureza praticamente permaneceram constante (em torno de 16,2GPa), com o aumento do tempo de patamar.

Para as amostras sinterizadas em três etapas, a dureza na condição $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ - $1420^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1380^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ (15,8GPa) se comparou a condição de $1420^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1380^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ (15,4GPa), não apresentando uma melhora significativa principalmente em relação a condição de $1420^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1380^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ (16,5GPa). Já para a temperatura de $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ - $1450^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1400^{\circ}\text{C}/4\text{h}$ a dureza que foi de 17,6GPa sobressaiu aos demais valores de dureza da condição de $1450^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1400^{\circ}\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, superando inclusive os valores da condição de $1100^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ - $1600^{\circ}\text{C}/2\text{h}$ e de $1420^{\circ}\text{C}/5\text{min}$ - $1380^{\circ}\text{C}/8\text{h}$ que foi de 16,9GPa e 17GPa respectivamente.

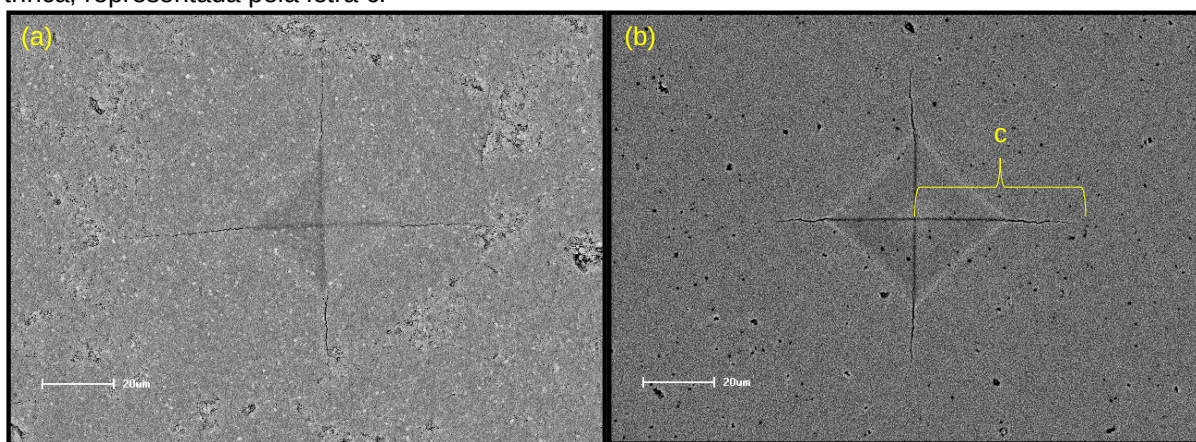
Até certo ponto as propriedades mecânicas podem ser explicadas com base nas propriedades intrínsecas dos componentes, nesse caso a alumina e a zircônia^{122,131}. A adição de zircônia na matriz de alumina ocasiona diminuição na dureza do compósito em relação a alumina, que possui uma dureza em torno de 17-18 GPa. Esse efeito está associado a baixa dureza da zircônia, que é em torno de 12-13 GPa, em comparação à alumina¹³¹. Logo, todas as condições estudadas neste trabalho tiveram maiores durezas que as amostras de zircônia.

Os resultados encontrados estão coerentes com o trabalho de Casellas e colaboradores¹³¹ que estudaram o compósito de alumina com 15%vol. de zircônia estabilizada com 3% de ítria e sinterizada a 1600°C por 2 horas. Eles compararam as durezas, da alumina sem inclusões com o compósito e encontraram valores de aproximadamente 17,5GPa para a alumina e aproximadamente 16,2GPa para o compósito¹³¹.

4.3.2 Tenacidade à fratura

O ensaio de tenacidade foi realizado conforme descrito no item 3.6.6, e para cada amostra, os valores foram calculados a partir das medidas dos comprimentos das trincas (c), as quais foram geradas pela impressão da ponta de diamante, como mostra as micrografias da Figura 4.19.

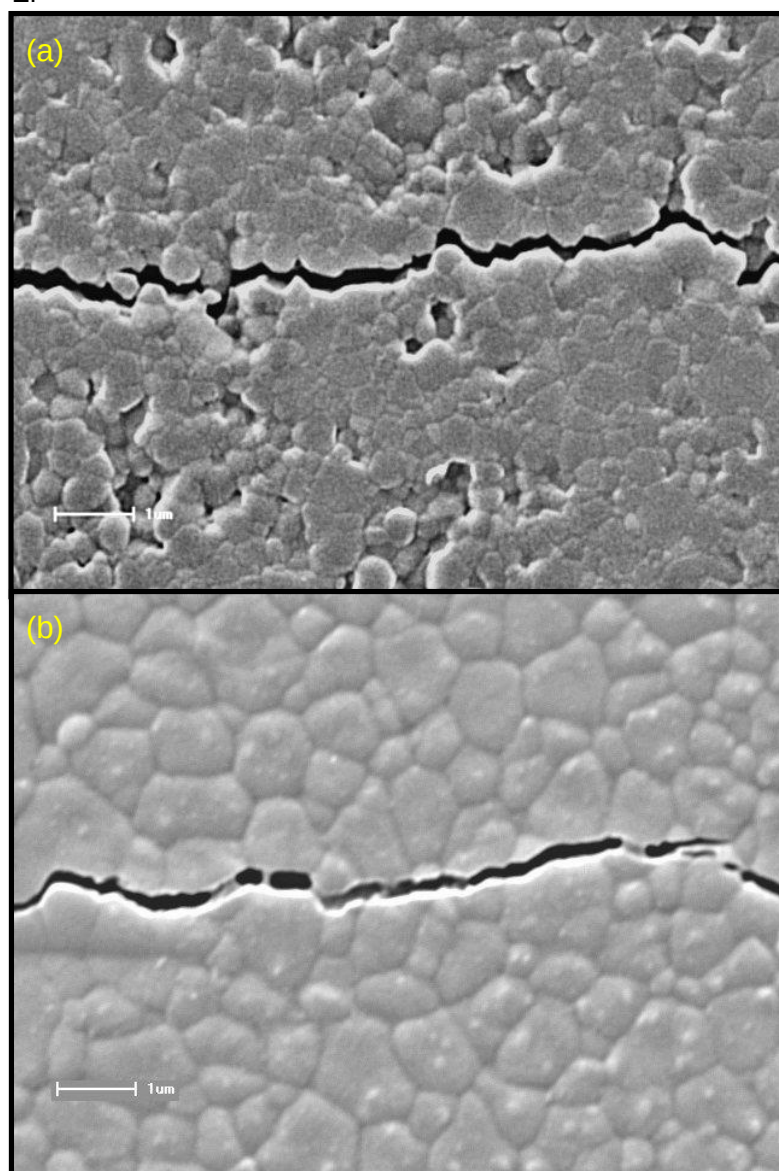
Figura 4.19: Micrografia da impressão Vickers de: (a) Al₂O₃/ZrO₂ sinterizada a 1100/2h-1420/5min-1380/4h e b) zircônia TZ-3Y-E mostrando que a medida é feita do centro da impressão até a ponta da trinca, representada pela letra c.



Fonte: A autora.

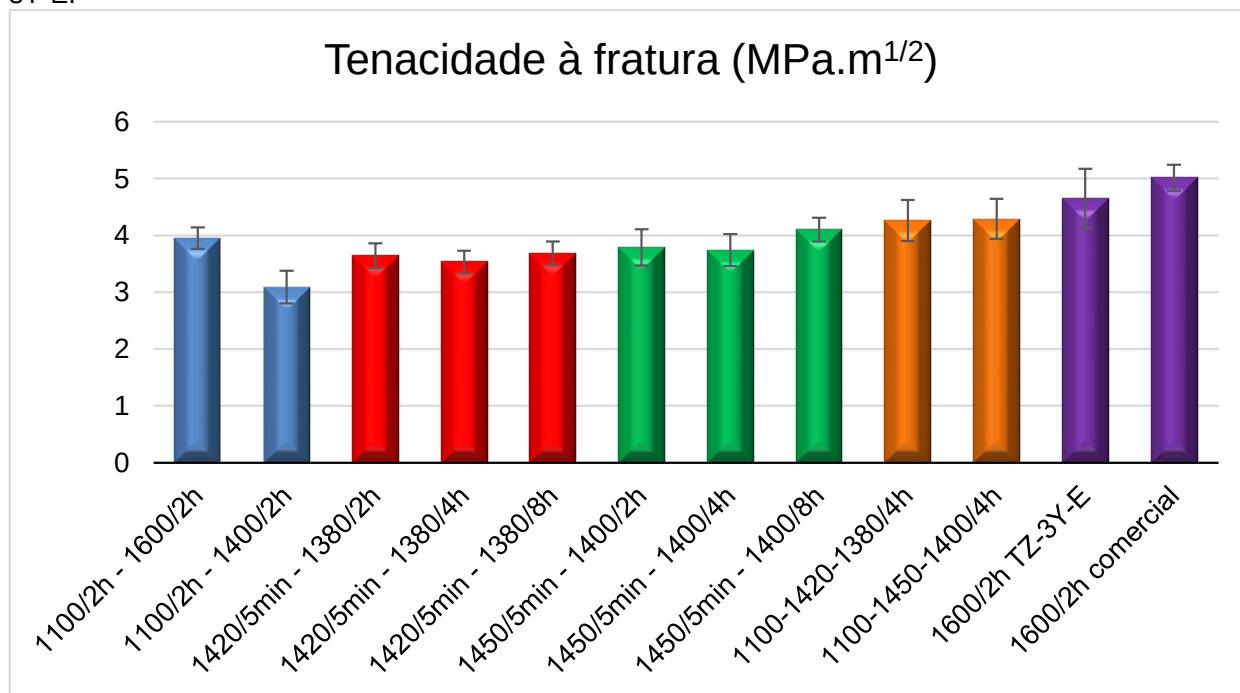
Na Figura 4.20 (a) e (b) observa-se a propagação da trinca na amostra de alumina-zircônia e na amostra de zircônia TZ-3Y-E, respectivamente. Observa-se que a trinca, na zircônia TZ-3Y-E, se propagou de maneira intergranular e intragranular. Esse mesmo comportamento de propagação da trinca também foi observado na zircônia comercial. Para a amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizada a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$, a trinca propagou de maneira intergranular, o que foi observado também para os nancompósitos sinterizados nas demais condições de sinterização. Esse tipo de fratura é dominante nos compósitos refinados de alumina-zircônia⁷².

Figura 4.20: Caminho da trinca para: a) $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizada a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ e b) zircônia TZ-3Y-E.



Os valores de tenacidade à fratura estão apresentados na Figura 4.21 e para comparação, os valores para a zircônia comercial e para a zircônia TZ-3Y-E foram apresentados juntos no gráfico.

Figura 4.21: Tenacidade à fratura das amostras sinterizadas em etapas e das zircônias comercial e TZ-3Y-E.



Fonte: A autora

Para os nanocompósitos sinterizados pelo método De Jonghe, a condição 1100°C/2h-1600°C/2h apresentou melhor resultado (3,95 MPa.m^{1/2}) que a condição 1100°C/2h-1400°C/2h (3,09 MPa.m^{1/2}), isso provavelmente se deve ao fato de que, para a condição 1100°C/2h-1600°C/2h, os nanocompósitos apresentaram uma maior densificação, como mostrado na Tabela 4.1.

Para as condições de sinterização feitas de acordo com o método Chen, as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1420°C/5min-1380°C/2h/4h/8h tiveram uma mudança na tenacidade muito discreta com o aumento do tempo de patamar, praticamente sem aumento significativo, variando de 3,64 MPa/m^{1/2} a 3,69MPa/m^{1/2}. Para as amostras sinterizadas nas temperaturas de 1450°C/5min -1400°C/2h/4h/8h percebe-se um maior aumento na tenacidade quando o tempo de patamar é de 8 horas (variando de 3,79 MPa/m^{1/2} a 4,10MPa/m^{1/2}). Possivelmente isso ocorre por causa de uma maior densificação nesta condição, podendo ser observado também na Tabela 4.2 os valores de densidade relativa.

As amostras sinterizadas em três etapas apresentaram valores de tenacidade superiores, 4,26 MPa.m^{1/2} para a condição de 1100°C/2h-1420°C/5min-1380°C/4h e 4,29 MPa.m^{1/2} para a condição de 1100°C/2h-1450°C/5min-1400°C/4h, quando comparado às sinterizações em duas-etapas. Esse fato pode estar associado ao fato das amostras nesta condição apresentarem uma maior porosidade, o que pode ajudar no desvio da trinca fazendo com que perca energia ao se propagar.

Casellas e colaboradores¹³² verificaram a tenacidade à fratura, por vários métodos, do compósito de alumina com 15% de zircônia estabilizada com 3% de ítria sinterizada a 1600°C por 2 horas e o valor encontrado para o método de impressão Vickers foi menor que 3MPa.m^{1/2} ¹³². Nas condições de sinterização estudadas nesse trabalho, somente a condição 1100°C/2h-1400°C/2h teve o seu valor de tenacidade próximo a 3MPa.m^{1/2}, as demais foram superiores a esse valor, mostrando que os métodos de sinterização em etapas pode influenciar de maneira positiva na tenacidade do material.

Os resultados encontrados neste trabalho estão coerentes com a Tabela 2.1 já apresentada.

A tenacidade à fratura também pode ser associada como a soma das resistências a propagação de trinca intrínsecas da matriz de alumina e da zircônia¹²². Uma vez que a zircônia possui uma maior tenacidade que a alumina, já era esperado que o compósito estudado apresentasse uma tenacidade menor em relação as amostras de zircônia. Outros trabalhos tendo a alumina como matriz e a zircônia adicionada como segunda fase, também observaram que a tenacidade melhorou em relação a alumina sem inclusões^{54,72,81}.

4.4 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE

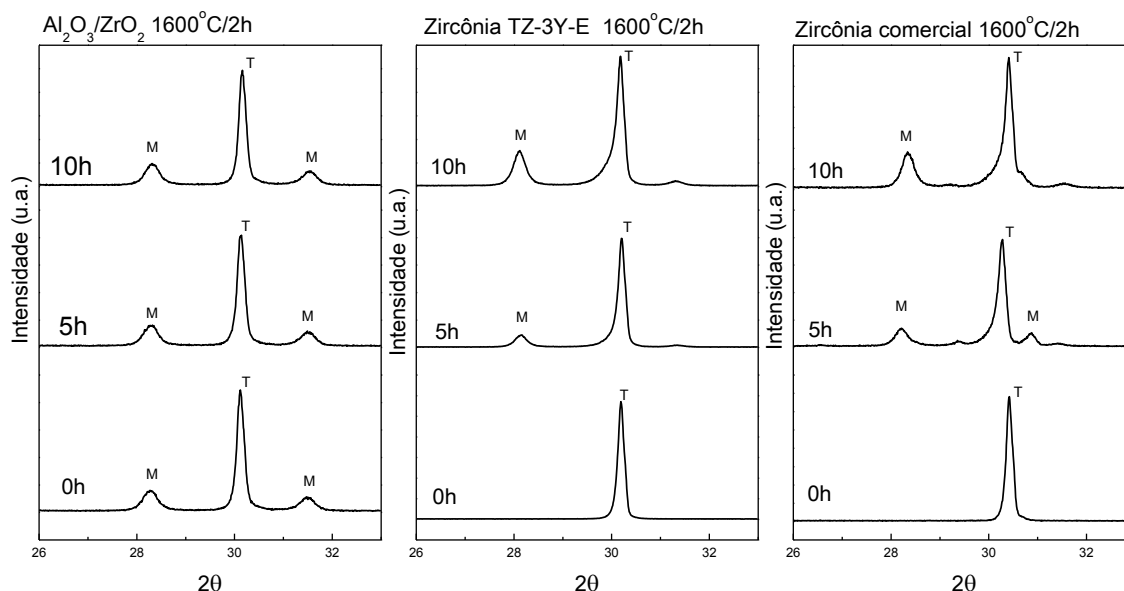
Mesmo com a ampla discussão realizada pela comunidade científica da degradação a baixa temperatura da zircônia estabilizada com ítria, a proposta neste trabalho é analisar comparativamente o envelhecimento no material em estudo e amostras de Y-TZP.

Para a avaliação do envelhecimento sofrido pelas amostras foram escolhidas duas técnicas relativamente simples de serem executadas e não destrutivas.

4.4.1 Determinação da quantidade de fase pela técnica de difração de raios X

A Figura 4.21 apresenta os difratogramas das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, TZ-3Y-E e a zircônia comercial, sinterizadas a 1600°C por 2 horas, antes do envelhecimento (0h) e após 5 e 10 horas de envelhecimento. Pode-se observar pela figura 4.22 que as amostra TZ-3Y-E e a zircônia comercial antes do envelhecimento não apresentam os picos de difração correspondente a fase da zircônia monoclinica, diferente da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ que, além da fase monoclinica, também apresenta retida a fase tetragonal.

Figura 4.22: Difração de raios X das amostras $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, TZ-3Y-E e a zircônia comercial, sinterizadas a 1600°C por 2 horas, antes do envelhecimento (0h) e após 5 e 10 horas de envelhecimento. Os índices T e M correspondem aos picos da fase tetragonal e monoclinica respectivamente.

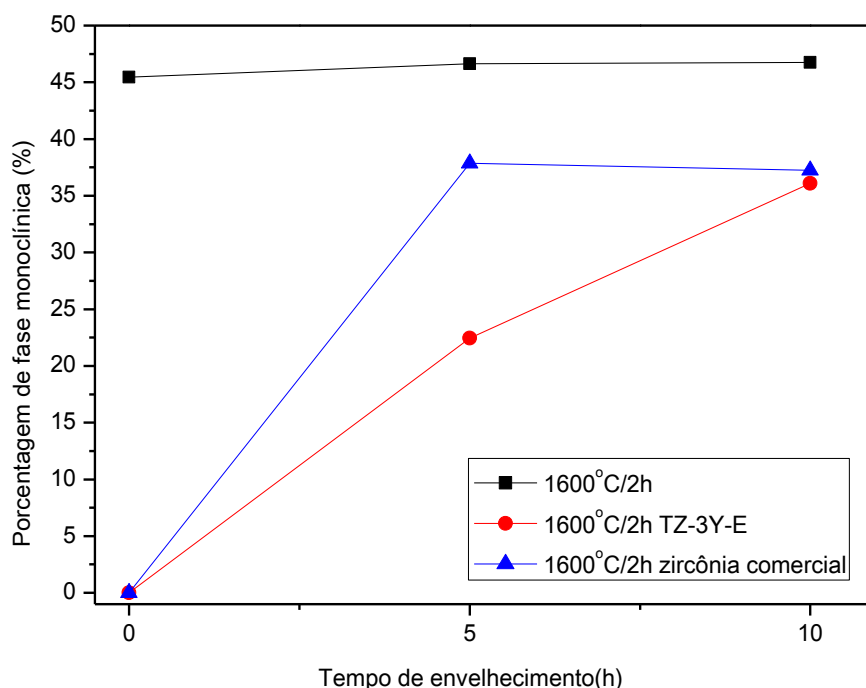


Fonte: A autora

Após 5 horas de envelhecimento já se observa a presença de picos correspondentes a fase monoclinica nas amostras TZ-3Y-E e da zircônia comercial, os quais aumentam de intensidade após 10 horas de envelhecimento.

A Figura 4.23 apresenta os valores de porcentagem da fase monoclinica, calculadas a partir das equações 3.6 e 3.7, antes do envelhecimento (0h), após 5 horas e 10 horas de envelhecimento para as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$, TZ-3Y-E e a zircônia comercial, todas sinterizadas a 1600°C por 2 horas.

Figura 4.23: Gráfico da variação da porcentagem da fase monoclinica em relação ao tempo de envelhecimento.



Fonte: A autora

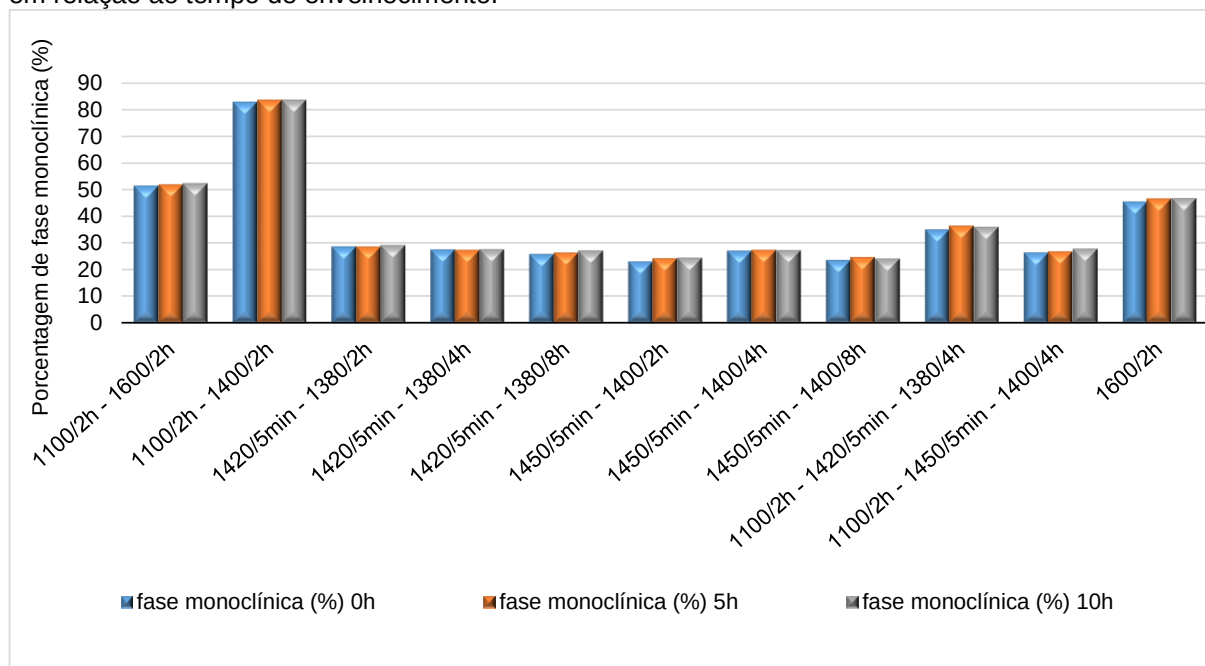
Para as amostras TZ-3Y-E e de zircônia comercial, após 5 horas de envelhecimento, a porcentagem de fase monoclinica aumentou consideravelmente, sendo 22,4% para a TZ-3Y-E e 37,8% para a zircônia comercial. Após 10 horas de envelhecimento, a amostra TZ-3Y-E ficou com 36,1% de fase monoclinica, já a zircônia comercial permaneceu praticamente constante, com 37,2% de fase monoclinica. As pequenas variações de porcentagem podem estar associadas a erros de paralaxe no momento de definir o final da base do pico do raios X.

Mesmo a zircônia comercial não apresentando diferença de fase monoclinica após 10 horas de envelhecimento, esta amostra sofre uma degradação hidrotermal maior a 5 horas de ensaio comparada à amostra TZ-3Y-E, o que seria mais crítico, pois é o início da vida útil do material, portanto mais sensível ao envelhecimento nos primeiros, aproximadamente, 15 anos.

A amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ permaneceu praticamente constante durante todo o ensaio, comprovando que esta composição, 85%vol. de Al_2O_3 e 15%vol. de ZrO_2 sinterizada a 1600°C por 2 horas possui uma estabilidade hidrotermal maior.

A Figura 4.24 apresenta as demais condições de sinterização com suas respectivas porcentagens de fase monoclinica antes do envelhecimento e após 5 e 10 horas de ensaio.

Figura 4.24: Gráfico da variação da porcentagem da fase monoclinica com as condições de sinterização em relação ao tempo de envelhecimento.



Fonte: A autora.

Observa-se que, todas as amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas nas diferentes condições apresentaram pouca variação da porcentagem da fase monoclinica após o envelhecimento por 5 e/ou 10 horas, mostrando que elas apresentam uma certa resistência ao envelhecimento, comparativamente com as amostras de zircônia comercial e a TZ-3Y-E. As pequenas variações da porcentagem observadas podem estar associadas a erros de paralaxe, como já mencionado.

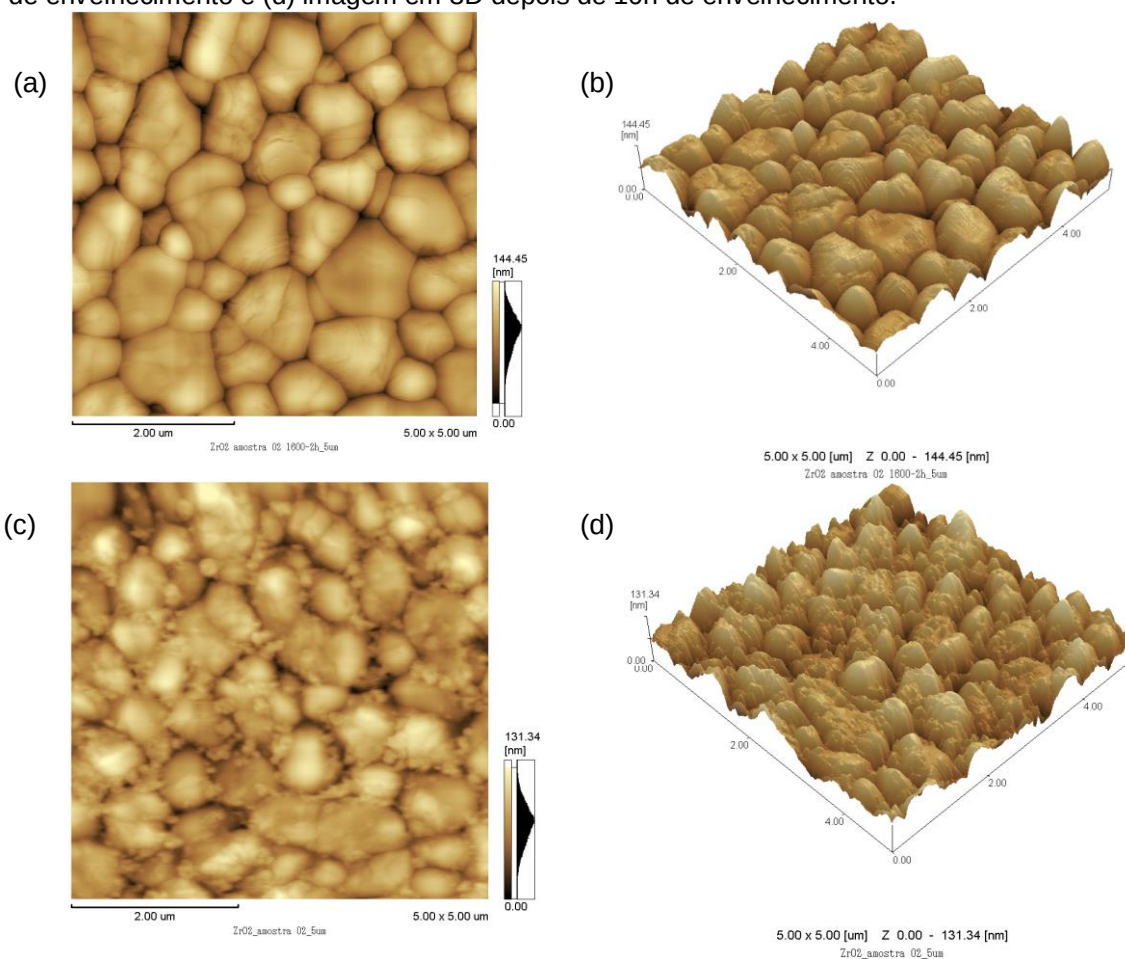
Observa-se também, que os nanocompósitos que foram sinterizadas de acordo com o método de Chen apresentaram menor quantidade de fase monoclinica. Vale ressaltar que a zircônia utilizada nesse trabalho se encontrava toda na fase monoclinica e que durante o processo de sinterização parte dessa zircônia ficou retida na fase tetragonal. Isso indica que a curva de sinterização influencia a transformação de fase da zircônia.

4.4.2 Microscopia de força atômica

Segundo Lughì e Vego¹³³ a microscopia de força atômica é um método sensível a topografia podendo fornecer evidências indiretas da transformação de fase de tetragonal para monoclínica, na forma de elevações da superfície plana. Utilizando esse método antes e após o envelhecimento é possível obter evidências indiretas do envelhecimento, porém não se pode utilizar para avaliação quantitativa do material¹³³.

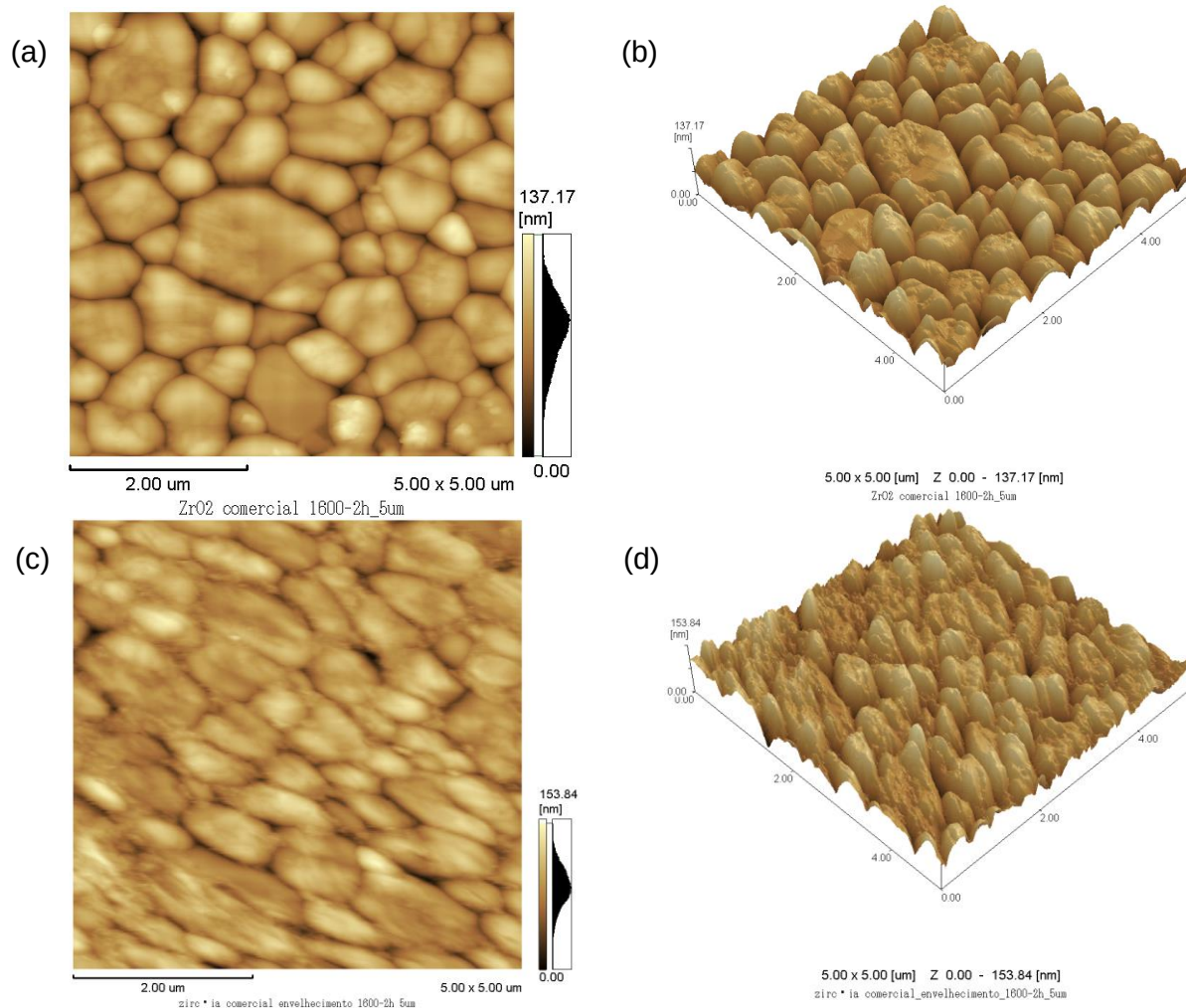
Nas análises das superfícies das amostras TZ-3Y-E e a zircônia comercial antes do envelhecimento, foram observados grãos e contornos de grãos bem definidos. Após 10 horas de envelhecimento a definição dos contornos de grão não estavam tão nítidas, houve mudança na topografia das amostras como pode-se observar nas Figura 4.25 e 4.26, que mostram as imagens de AFM da zircônia TZ-3Y-E e zircônia comercial antes e após o envelhecimento por 10 horas, respectivamente.

Figura 4.25: Imagens de AFM com área de $5\mu\text{m}^2$ da amostra de zircônia TZ-3Y-E, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.



Fonte: A autora

Figura 4.26: Imagens de AFM com área de $5\mu\text{m}^2$ da amostra de zircônia comercial, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.



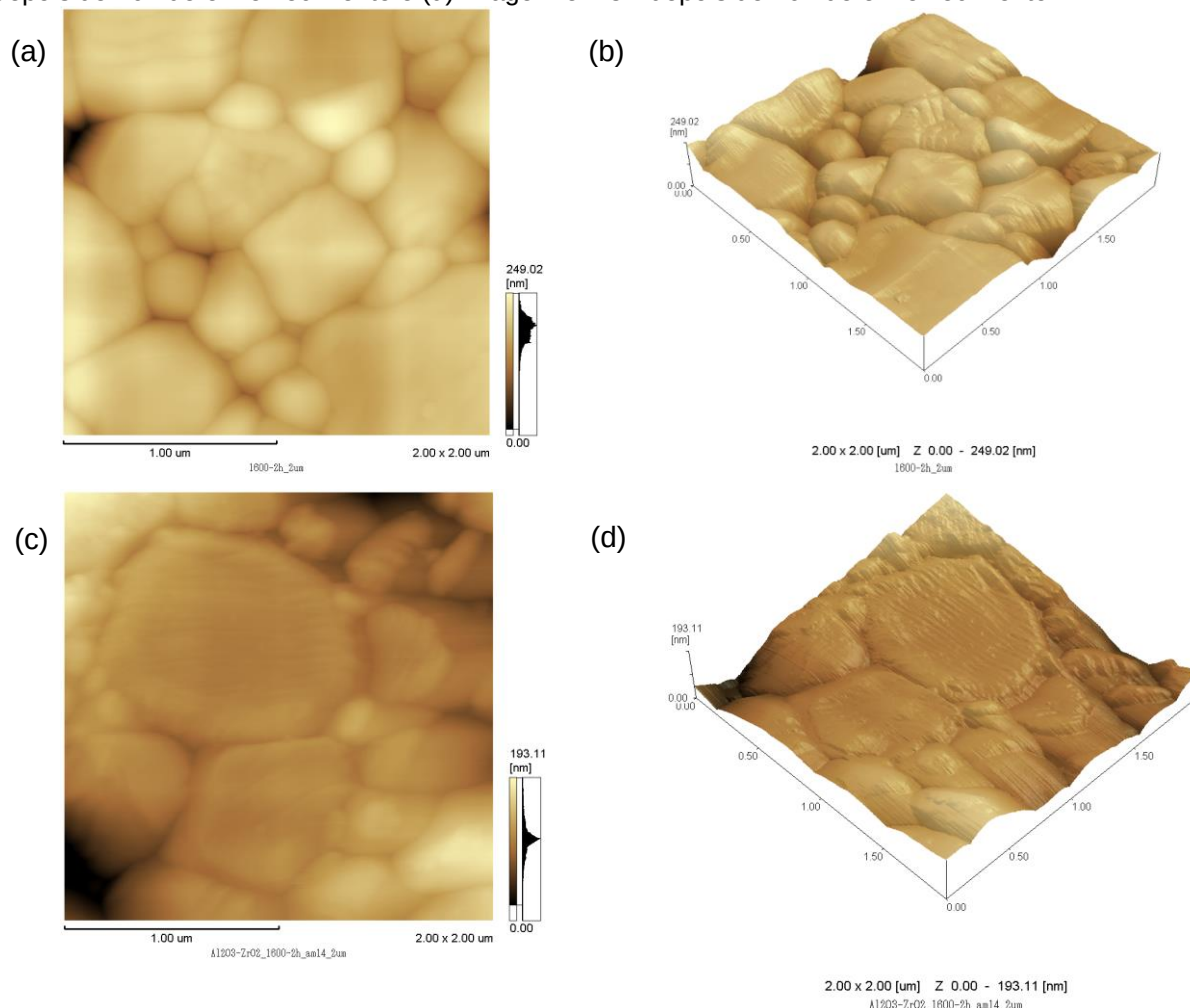
Fonte: A autora

Observa-se ainda pelas imagens das Figuras 4.25 (c) e 4.26 (c), que se diferem um pouco das imagens das Figura 4.25 (a) e 4.26 (a), que após o envelhecimento ocorre a presença de pequenos grãos localizados nos contornos de grão, pode-se observar com mais nitidez na Figura 4.25 (c). Cattani-Lorente e colaboradores⁴⁵ em seu trabalho chamaram esses pequenos grãos presentes nos contornos de variantes martensíticas, proveniente da transformação de fase da zircônia tetragonal para monoclinica por causa do envelhecimento hidrotermal, e que estão associadas a elevação da superfície. A presença de várias variantes forma placas martensíticas ao longo do contorno de grão⁴⁵.

Na Figura 4.27 observa-se nas imagens da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizada a 1600°C por 2 horas que, após o envelhecimento por 10h, houve uma leve perda de

nitidez dos contornos de grão e poucas placas martensíticas em comparação as amostras de zircônia.

Figura 4.27: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$, sendo: (a) imagem em 2D antes do envelhecimento; (b) imagem 3D antes do envelhecimento; (c) imagem 2D depois de 10h de envelhecimento e (d) imagem em 3D depois de 10h de envelhecimento.

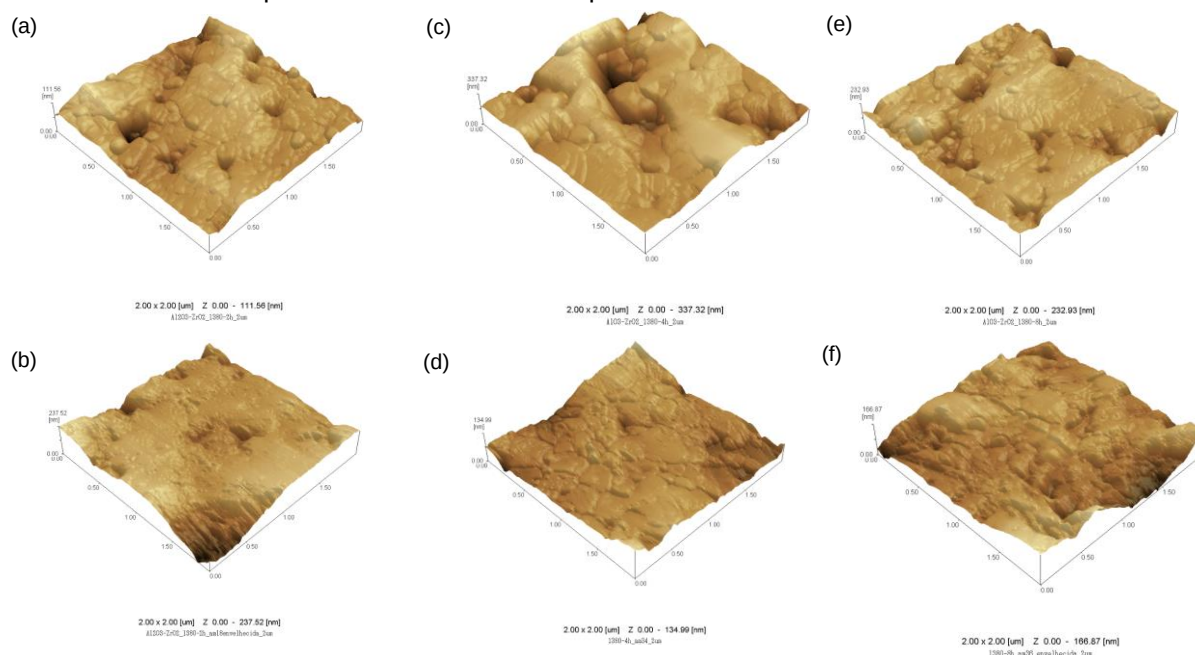


Fonte: A autora.

Esta maior estabilidade hidrotérmica em relação às amostras de zircônias pode estar associada a matriz rígida de alumina¹³⁴. Para ocorrer a transformação martensítica, as partículas de zircônia tetragonal precisam ultrapassar uma certa tensão crítica, assim, como nos compósitos $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ a alumina tem maior módulo elástico, ela como matriz, restringe a transformação de fase das partículas de zircônia tetragonal, tornando a mudança de fase difícil, aumentando assim a resistência ao envelhecimento¹³⁵.

Na figura 4.28 são apresentadas as imagens das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas a $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1380°C por 2 horas, 4 horas e 8 horas. Das três amostras, a sinterizada a $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1380°C por 2 horas foi a que teve maior perda de nitidez dos contornos de grão, apresentado, juntamente com a $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1380°C por 8 horas, bastante placas martensíticas. A amostra sinterizada a $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1380°C por 4 horas apresentou placas martensíticas, porém, não perdeu tanto a definição dos contornos de grãos. Esta situação é comprovada pela Figura 4.24 já apresentada, onde as amostras com patamar de 2 horas e 8 horas tiveram um pequeno aumento na porcentagem de fase monoclinica.

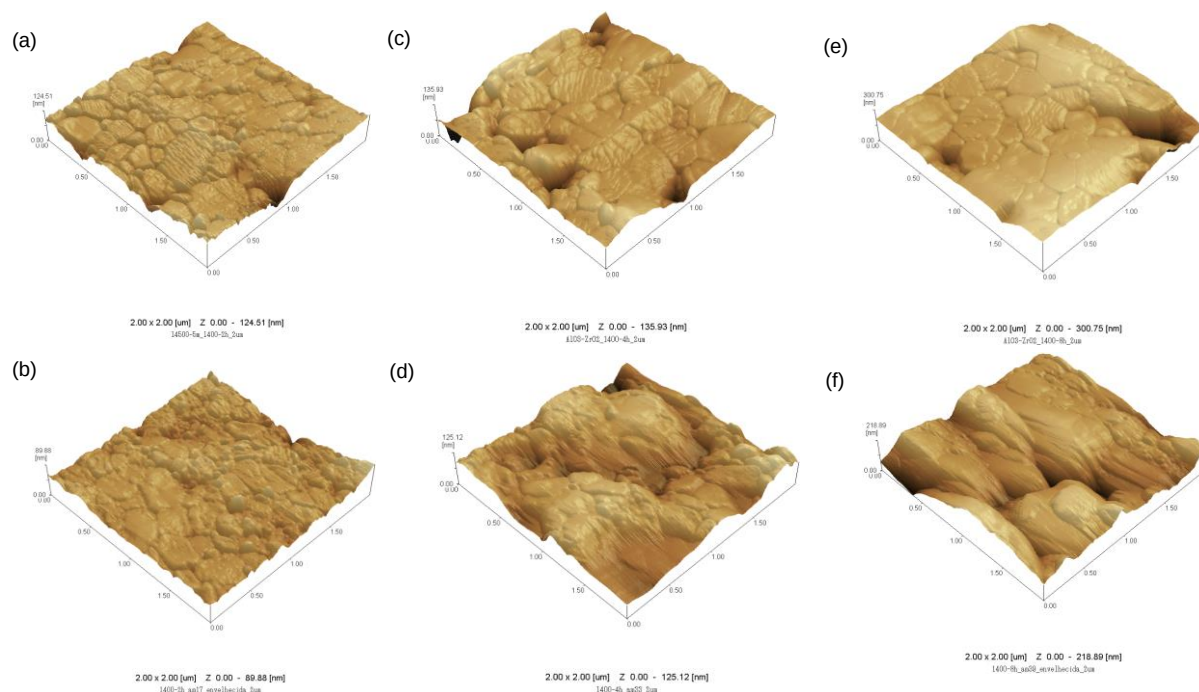
Figura 4.28: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (e) e (f) imagem em 3D da amostra $1420^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/8\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.



Fonte: A autora

Na Figura 4.29 são apresentadas as imagens das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas a $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1400°C por 2 horas, 4 horas e 8 horas. Ao contrário da amostra anterior, o corpo de prova sinterizado a $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - 1400°C por 2 horas foi que menos perdeu a definição dos contornos de grãos. A três apresentaram uma quantidade considerável de placas martensíticas e as amostras com patamar de 4 horas e 8 horas perderam um pouco a nitidez dos contornos.

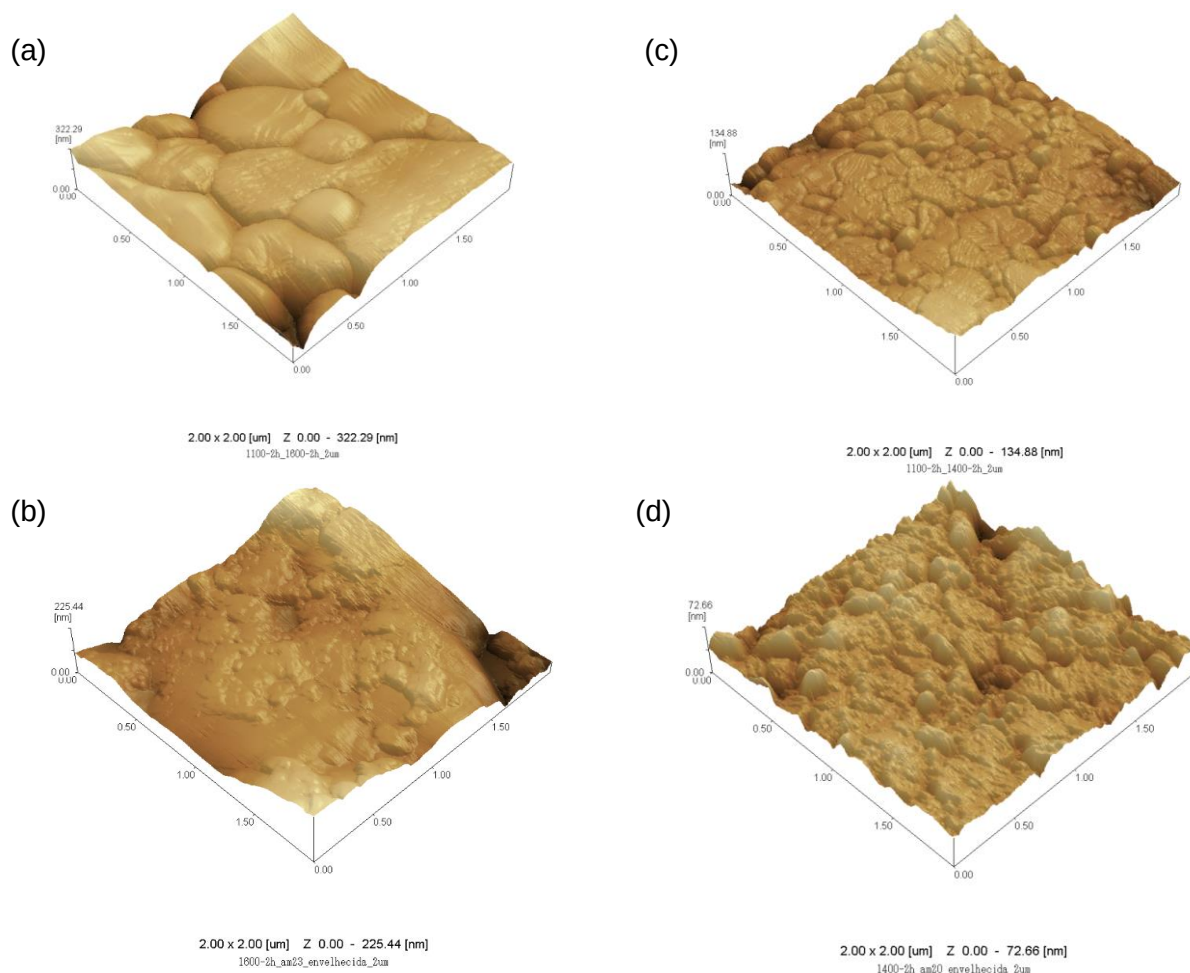
Figura 4.29: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ da amostra $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}/4\text{h}/8\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (e) e (f) imagem em 3D da amostra $1450^\circ\text{C}/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/8\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.



Fonte: A autora.

A Figura 4.30 apresenta as imagens das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$.

Figura 4.30: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1600^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1400^\circ\text{C}/2\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.

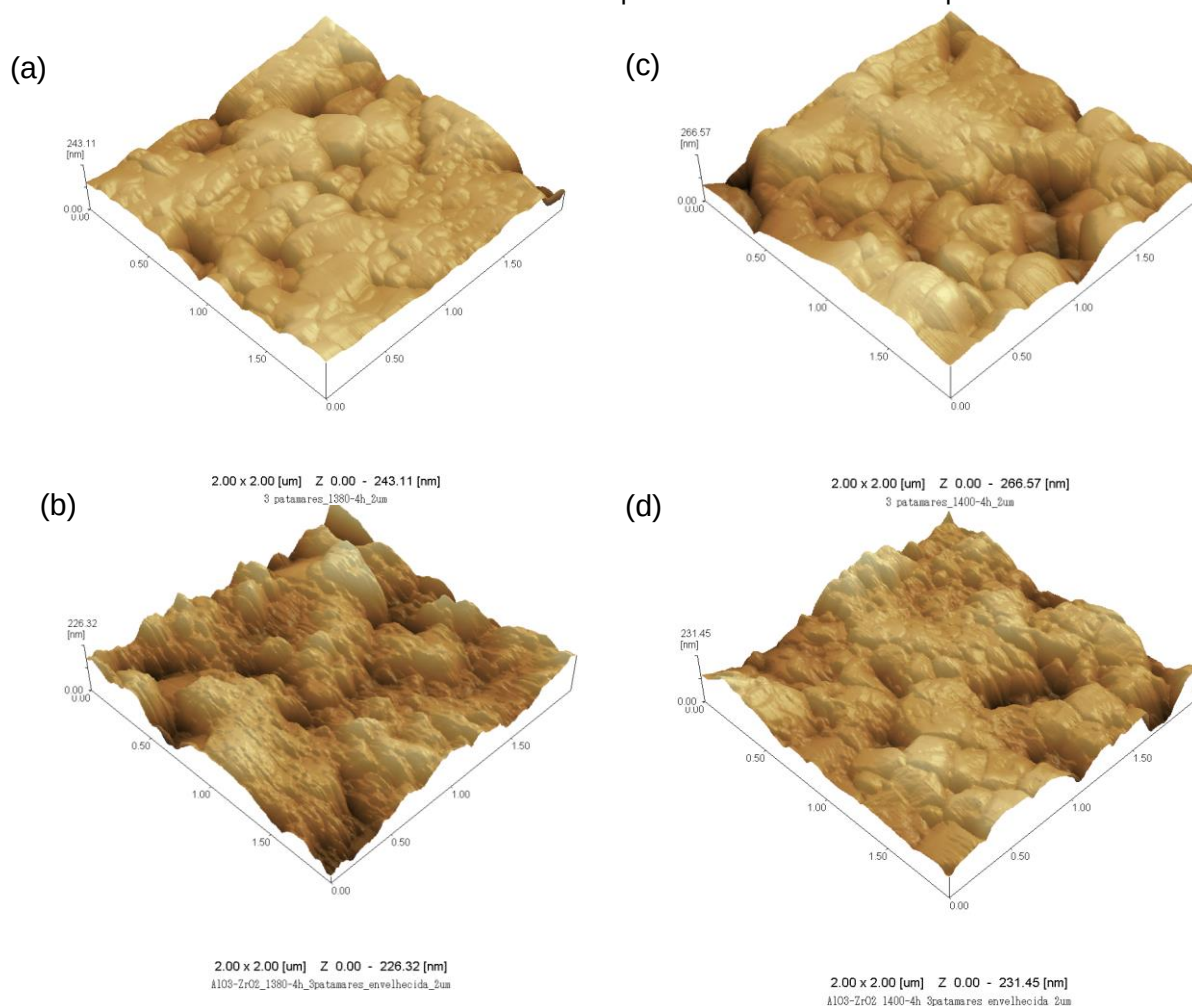


Fonte: A autora.

Ambas as amostras perderam a definição dos contornos de grãos e apresentam placas martensíticas, mesmo com essas observações a alteração da porcentagem de fase monoclinica antes e depois do envelhecimento foi mínima.

Na Figura 4.31 apresenta as imagens das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ sinterizadas a $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1420/5\text{min}$ - $1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}$ - $1450/5\text{min}$ - $1400^\circ\text{C}/4\text{h}$.

Figura 4.31: Imagens de AFM com área de $2\mu\text{m}^2$ das amostras de $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ $1100^\circ\text{C}/2\text{h}-1420/5\text{min}-1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ e $1100^\circ\text{C}/2\text{h}-1450/5\text{min}-1400^\circ\text{C}/4\text{h}$, sendo: (a) e (b) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}-1420/5\text{min}-1380^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente; (c) e (d) imagem em 3D da amostra $1100^\circ\text{C}/2\text{h}-1450/5\text{min}-1400^\circ\text{C}/4\text{h}$ antes e depois do envelhecimento respectivamente.



Fonte: A autora.

As amostras também perderam a definição dos contornos de grãos e apresentam placas martensíticas, a alteração da porcentagem de fase monoclinica antes e depois do envelhecimento também foi mínima.

No trabalho de Deville, Attaoui e Chevalier¹³⁶ também foram observadas modificações no relevo da superfície. Os autores afirmaram que devido a transformação de fase de tetragonal para monoclinica ser acompanhada por uma grande tensão, a superfície é modificada pela transformação de fase monoclinica¹³⁶.

Devido a tensão de cisalhamento que a transformação de fase emprega na região vizinha, o aparecimento de uma única variante martensítica pode provocar a transformação de uma outra variante no grão vizinho, proporcionando tensões com

energia suficiente para superar a barreira da nucleação. Assim ocorre a propagação de placas martensíticas¹³⁷.

Embora a superfície tenha sofrido alterações, a quantidade de fase monoclinica após o envelhecimento, tanto para 5 horas quanto para 10 horas, não foi significativa. Reyes-Rojas e colaboradores¹³⁸ sugeriram em seu trabalho que a baixa quantidade de fase transformada de tetragonal para monoclinica indica que o compósito exibe uma significativa estabilidade hidrotérmica¹³⁸. Isso provavelmente pode ser associado ao fato da zircônia utilizada no compósito ser monoclinica, não tendo a ítria para gerar vacâncias de oxigênio. Para Guo¹³⁹ a degradação a baixa temperatura da zircônia é atribuída a aniquilação das vacâncias de oxigênio pelos íons OH^- provenientes da umidade¹³⁹. Lughì e Vego¹³³ concluíram que amostras de alumina/zircônia sofrem envelhecimento quanto a zircônia é estabilizada com 2,5mol% Y_2O_3 e 8,5mol% CeO_2 , eles também observaram em sua pesquisa que a zircônia estabilizada com 2,5mol% Y_2O_3 e com tamanho de grão de aproximadamente 300nm pode apresentar envelhecimento ao longo de alguns anos¹³³, apenas a amostra sinterizada a 1100°C/2h-1600°C/2h apresentou tamanho médio de grão maior que 300nm e mesmo assim não apresentou envelhecimento significativo.

5 CONCLUSÃO

Com base nos resultados obtidos e aqui expostos e na discussão apresentada, pode-se concluir que:

- A evolução microestrutural mostrou que as inclusões de zircônia posicionadas nos contornos de grãos e nos pontos tríplexes retardam a densificação e inibem o crescimento de grão da matriz, tendo o compósito um tamanho de grão menor quando comparado com a alumina;
- O refinamento do tamanho de grão da matriz de alumina foi conseguido através da sinterização em etapas. Uma comparação com a sinterização convencional mostra que a taxa de crescimento pode ser reduzida de 5,58 para 4,77 a 1,68;
- Das condições de sinterização estudadas, a condição de sinterização 1450°C-1400°C/8h foi a que apresentou melhores resultados de densidade e tamanho de grão, o que indica que essa condição está próxima às condições propostas por Chen para uma sinterização em duas-etapas efetiva;
- Nas sinterizações em duas etapas feitas de acordo com o método de De Jonghe, o patamar a baixa temperatura foi efetivo para se obter uma microestrutura mais homogênea e com tamanho de grão controlado;
- A inserção de mais um patamar, na sinterização em três etapas não apresentou grandes melhorias em relação ao tamanho de grão e a densidade, quando comparada com a sinterização em duas etapas; porém os valores de dureza e tenacidade foram excelentes;
- A dureza não apresentou grande variação de valores entre as condições de sinterização estudadas e variou de 15 a 17,5GPa;
- A tenacidade à fratura dos nanocompósitos sinterizados nas diferentes condições de sinterização apresentaram valores de tenacidade à fratura acima de $3\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, sendo que os maiores resultados de tenacidade foram alcançados nas condições de sinterização em três etapas;
- Os compósitos alumina-zircônia apresentaram excelente resistência ao envelhecimento hidrotermal em relação as amostras de zircônia, após

10 horas de envelhecimento, sendo que a mudança na porcentagem de fração monoclnica não foi significativa.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Ajustar as temperaturas da sinterização em duas etapas para se obter melhores resultados;
- Realizar outros ensaios de propriedades mecânicas afim de avaliar por completo o desempenho do compósito sinterizado em duas etapas;
- Realizar os ensaios de propriedades mecânicas após o ensaio de envelhecimento acelerado em autoclave;
- Investigar por meio da microscopia eletrônica de varredura os corpos de prova após o envelhecimento;
- Produzir os pilares cerâmicos.

7 REFERÊNCIAS

- 1 BOTTINO, M. A. et al. Implantodontia estética – o desenvolvimento de um novo pilar cerâmico. **ImplantNews**. v. 2, n. 6, 2005. Disponível em: <http://www.wilcos.com.br/wilcos/pilar/bottino_ed_6_V_2.pdf>. Acesso em: 01 jul. 2012.
- 2 DAGUANO, J. K. M. F. et al. O compósito $ZrO_2-Al_2O_3$ para aplicação como implante odontológico. **Revista Matéria**. v. 11, n.4, p. 455-462, 2006.
- 3 CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 1245-1255, 2009.
- 4 GEHRKE, S. A. et al. Abutment ceramic para prótese individual metalfree sobre implante: parafusada ou cimentada – demonstração laboratorial e clínica. **Full Dentistry in Science**. v. 1, n. 3, p. 248-253, 2010.
- 5 BOTTINO, M. A.; FARIA, R.; DINATO, J. C. Pilares cerâmicos em implantodontia: o estado da arte. In: MIYASHITA, E.; FONSECA, A. S. **Odontologia estética – o estado da arte**. São Paulo: Artes Médicas, 2004. cap. 24. p. 591-633.
- 6 RAVAGLILI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics**. London: Chapman & Hall, 1992, 422p.
- 7 HENCH, L. L. et al. Biocompatibilidade, bioatividade e engenharia de tecidos. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 16. p.481-506.
- 8 JANSEN, W.C. et al. Biomateriais em odontologia. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 15. p.457-478.
- 9 HENCH, L. L. Biomaterial: uma introdução. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. p.1-7.
- 10 HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. Innovative Bioceramics. **Materials Forum**. v. 27, p. 104-114, 2004.
- 11 RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMON, J.E. Biomaterials science: a multidisciplinary endeavor. In: RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMONS, J.E. **Biomaterials science: an introduction to materials in medicine**. London: Elsevier Academic Press, 2004. p.1-9.

- 12 JONES, J. R. Bioactive ceramic and glasses. In: Boccaccini, A. R.; Gough, J. E. **Tissue engineering using ceramics and polymers**. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2007. Cap. 3. p. 52-71.
- 13 PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 3. p.61-81.
- 14 HULTER, S. F. The use of alumina and zirconia in surgical implants. In: HENCH, L. L.; WILSON, J. **An introduction to bioceramics**. Singapore: World Scientific, 1993. cap.2. p.25-36. (Advanced series in ceramics, v.1)
- 15 McCOLM, I. J. **Forming, shaping and working of high-performance ceramics**. London: Blackie and Son Ltda, 1988, 345p.
- 16 RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: Academic Press, 1995.
- 17 ACCURATUS CORPORATION. **Aluminum oxide, Al_2O_3 Material characteristics**. Disponível em: < <http://accuratus.com/alumox.html>>. Acesso em: 15 jun. 2012.
- 18 ICHINOSE, N. et al. **Introduction to Fine Ceramics**. Bridport: John Wiley & Sons, 1987. 160 p.
- 19 SASSERON, C.O.; MARCHI, J.; BRESSIANI, J.C.; et al. Sinterização de cerâmicas à base de alumina, zircônia e titânia. In: Congresso Brasileiro de Cerâmica, 50, 2006, Blumenau. **Anais...** Blumenau: CBC, 2006. p.1-12.
- 20 REESE, K. M.; CUNDIFF, W. H. In Aluminum Production the first stage is alumina. **Industrial & Engineering Chemistry**. v. 47, n. 9, p. 1672-1680, 1955.
- 21 ALVES, H. L. R.; STAINER, D. BERGMAN, C. P. Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para prótese de quadril. **Revista Brasileira de Engenharia Biomédica**. v. 20, n. 2-3, p. 81-88, 2004.
- 22 CHRASKA, T.; KING, A. H.; BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. **Materials Science and Engineering**. A286, p.169-178, 2000.
- 23 ACCURATUS CORPORATION. **Zirconium oxide, ZrO_2 Material properties**. Disponível em: < <http://accuratus.com/zirc.html>>. Acesso em: 15 jun. 2012.

- 24 CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. **Physical Ceramics: Principles for Ceramic Science and Engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 522p.
- 25 RAGHAVAN, S. et al. Ta₂O₅/Nb₂O₅ and Y₂O₃ Co-doped Zirconia for Thermal Barrier Coatings. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 87, n.3, p.431–437, 2004.
- 26 NEODENTE. Disponível em: <<http://www.neodent.com.br/produtos/>>. Acesso em: 16 jun. 2012.
- 27 STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. 2 ed. New Jersey: Magnesium Elektron Ltd. 1986. 51p.
- 28 LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures**. London: Chapman & Hall, 1994, 590p.
- 29 HARPER, C. A. Handbook of Ceramic, glasses, and Diamonds. New York: McGraw-Hill, 2001, p. 125-127.
- 30 KOBAYASHI, K.; KUWAJIMA, H.; MASAKI, T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after aging. **Solid State Ionics**. v. 3, n. 4, p. 489-493, 1981.
- 31 YOSHIMURA, M.; NOMA, T.; KAWABATA, K.; SOMIYA, S. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. v. 6, p. 465 – 467, 1987.
- 32 GUTKNECHT, D.; CHEVALIER, J.; GARNIER, V.; FANTOZZI, G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopedic application. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 27, p.1547-1552, 2007.
- 33 LAWSON, S. Environmental degradation of zirconia ceramics. **Journal of the European Ceramics**. v. 15, p. 485-502, 1995.
- 34 SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. **Journal of the Ceramic Society**. v. 68, n. 6, p.356-359, 1985.
- 35 ESQUIVEL-UPSHAW, J. Implantes dentários. In: ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. Rio de Janeiro: Elsevier, 2005. cap. 23. p.715-737.

- 36 HABIBE, A. F. et al. Propriedades mecânicas de cerâmica à base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização. In: Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 17, 2006, Foz do Iguaçu. **Anais...** Foz do Iguaçu, CBECIMat, 2006. Disponível em: <<http://www.metallum.com.br/17cbecimat/resumos/17cbecimat-101-001.pdf>>. Acesso em: 26 jun. 2012.

- 37 CYRÍACO, T.; SALVONI, A. D.; WASSALL, T. Conexão protética mais utilizada em implantes dentários por cirurgiões-dentistas que praticam implantodontia. **Revista Gaúcha de Odontologia**. v. 55, n. 3, p. 275-279, 2007.

- 38 CATÁLOGO DE PRODUTOS NEODENT 2011. Disponível em: <www.neodent.com.br>. Acesso em: 27 jun. 2012.

- 39 SCHIROLI, G. Single-tooth implant restorations in the esthetic zone with PureForm ceramic crowns: 3 case reports. **Journal of Oral Implantology**. v.30, n.6, p. 358-363, 2004.

- 40 Latest News & Updates in Dentistry. Disponível em: <http://www.healthmantra.com/blog/2009_02_01_archive.html>. Acesso em: 27 jun. 2012.

- 41 TRIPODAKIS, A. P. et al. Strength and mode of failure of single implant all-ceramic abutment restorations under static load. **The International Journal of Prosthodontics**. v. 8, n. 3, p. 265-272, 1995.

- 42 HENRIKSSON, K.; JEMT, T. Evaluation of custom – made Procera ceramic abutments for single-implant tooth replacement: a prospective I – year follow – up study. **The International Journal of Prosthodontics**. v. 16, n. 6, p. 626-630, 2003.

- 43 TAN, P. L. B.; DUNNE, J. T. An esthetic comparison of a metal crown and cast metal abutment with an all-ceramic crown and zirconia abutment: a clinical report. **The Journal of Prosthetic Dentistry**. v. 91, n. 3, p. 215-218, 2004.

- 44 CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L. The tetragonal-monoclinic transformation in zirconia: lessons learned and future trends. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 92, n. 9, p. 1901-1920, 2009.

- 45 CATTANI-LORENTE, M. et al. Low temperature degradation of a Y-TZP dental ceramic. **Acta Biomaterialia**. v. 7, p. 858-865, 2011.

- 46 ORÉFICE, R. L. Compósitos – Ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 5. p.159-173.

- 47 Pilar cerâmico da empresa Camlog. Disponível em: <http://www.camlogus.com/professionals/products/ceramic_abutment.php>. Acesso em: 02 jul. 2012.
- 48 Pilar cerâmico da empresa Zimmer. Disponível em: <http://www.zimmerdental.com/Products/Prosthetics/pr_tsvproscement.aspx>. Acesso em: 02 jul. 2012.
- 49 Pilar cerâmico Ankylos Cercon Balance da empresa Dentsply Friadent. Disponível em: <http://www.dentsply.com.br/isogesac/hisows_portal.aspx?1,6,5,Produto,43,218>. Acesso em: 02 jul. 2012.
- 50 Pilar cerâmico PureForm da empresa Zimmer. Disponível em: <http://www.zimmerdental.com/Products/Prosthetics/pr_tsvPureForm.aspx>. Acesso em: 02 jul. 2012.
- 51 Pilar cerâmico Procera da empresa Nobel Biocera. Disponível em: <<http://www.nobelbiocare.com/pt/products-solutions/product-catalog/default.aspx>>. Acesso em: 02 jul. 2012.
- 52 CERAPREP. Bionnovation – Implantes e Biomateriais. **Boletim Técnico**. Disponível em: <<http://www.bionnovation.com.br/>>. Acesso em: 27 jun. 2012.
- 53 TAGUCHI, M. Application of high-technology ceramic in Japanese automobiles. **Advanced Ceramic Materials**. v. 3, n.4, p. 1759-1762, 1987.
- 54 DE AZA, A.H.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**. v. 23, p. 937-945, 2002.
- 55 THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **Introduction to powder metallurgy**. London: The Institute of Materials, 1993, 305-306p.
- 56 CHAWLA, K. K. **Ceramic Matrix Composites**. London: Chapman & Hall, 1993, 423p.
- 57 KEAR, B.H.; STRUTT, P. R. Chemical Processing and Applications for nanostructured materials. **NanoStructured Materials**. v.6, p. 227-236, 1995.
- 58 BROOK, R.J.; MACKENZIE, R. A. D. Nanocomposite Materials. **Composite Materials**. p. 27-30, jan. 1993.
- 59 GREER, A. L. Nanostructured Materials – from Fundamentals to Applications. **Materials Science Forum**. v. 269-272, p. 3-10, 1998.

- 60 SIEGEL, R. W. Nanostructured Materials. In: MORÁN-LÓPES, J. L.; SANCHEZ, J. M. **Advanced Topics in Materials Science and Engineering**. New York: Plenum, 1993. p. 1-10.
- 61 DIVINSKIS, S.; RÖSNER, H.; WILDE, G. Functional nanostructured materials – microstructure, thermodynamic stability and atomic mobility. In: WILDE, G. **Nanostructured Materials**. Great Britain: Elsevier, 2009. cap. 1. p. 1-50. (Series Frontiers of Nanoscience).
- 62 GLEITER, H. Nanocrystalline Materials. **Progress in Materials Science**. v.33, p. 223-315, 1989.
- 63 GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of art and Perspectives. **NanoStructured Materials**. v. 6, p. 3-14, 1995.
- 64 CHEN, Q.; BOOTHROYD, C.; MCINTOSH, A.; ZENG, X. T. Sol-gel nanocoating on commercial TiO₂ nanopowder using ultrasound. **Journal of sol-gel science and technology**. v. 53, n. 1, p. 115-120, 2010.
- 65 NIIHARA, K. New design concept of structural ceramics – ceramic nanocomposites. **The Centennial Memorial Issue Of The Ceramic Society of Japan**. v.99, n. 10, p. 974-982, 1991.
- 66 HAHN, H. Microstructure and Properties of Nanostructures Oxides. **NanoStructured Materials**. v. 2, p. 251-265, 1993.
- 67 JEONG, Y. K.; NIIHARA, K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites. **Nanostructured Materials**. v.9, p. 193-196, 1997.
- 68 STEARNS, LC.; ZHAO, J.; HARMER, M. P. Processing and microstructure development in Al₂O₃-SiC 'Nanocomposites'. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 10, p. 473-477, 1992.
- 69 ZHAO, J. et al. Mechanical behavior of alumina – silicon carbide “nanocomposites”. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 76, n. 2, p. 503-510, 1993.
- 70 GUIMARÃES, F. A. T. et al. Correlation between microstructure and mechanical properties of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. **Ceramics International**. v.35, p. 741-745, 2009.
- 71 LIU, G.J. et al. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposites. **Materials Research Bulletin**. v. 33, n. 2, p. 281-288, 1998.

- 72 RAO, P. G. et al. Preparation and mechanical properties of Al_2O_3 -15wt.% ZrO_2 composites. **Scripta Materialia**. v. 48, p. 437-441, 2003.
- 73 SARKAR, D. et al. Nanostructured Al_2O_3 - ZrO_2 composite synthesized by sol-gel technique: powder processing and microstructure. **Journal of Materials Science**. v. 42, p. 1847-1855, 2007.
- 74 WACHTMAN, J. B. **Mechanical properties of ceramics**. New York: John Wiley & Sons, 1996, p. 404-407.
- 75 CONDER, R.J.; PONTON, C. B.; MARQUIS, P.M. Processing of Alumina/Silicon Carbide Nanocomposites. In: FREER, R. **Nanoceramics**. London: The Institute of Materials, 1993, p.105-115. (British ceramic proceedings).
- 76 HERNANDES, V.T. **Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina**. 2007, 261f. Tese (Doutorado em Ciências e Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.
- 77 BEITOLLAHI, A.; HOSSEINI-BAY, H.; SARPOOLAKI, H. Synthesis and characterization of Al_2O_3 - ZrO_2 nanocomposite powder by sucrose process. **Journal of Materials Science**. v. 21, p. 130-136, 2010.
- 78 ARAÚJO, S. M. S. O. Obtenção e caracterização de corpos densos e porosos de compósitos de alumina e zircônia para utilização como biomateriais. 2012, 121f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- 79 MORAES, M. C. C. de. S. B. de. et al. Mechanical properties of alumina-zirconia composites for ceramic abutments. **Materials Research**.v. 7, n. 4, p. 643-649, 2004.
- 80 PIERRI, J. **Caracterização de nanocompósito de Al_2O_3 com inclusões nanométricas de ZrO_2 visando sua aplicação como reforço em próteses odontológicas de cerâmica livre de metal**. 2008, 106f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade de São Carlos, São Carlos, 2008.
- 81 BARTOLOMÉ, J. F. et al. Alumina/zirconia micro/nanocomposites: A new material for biomedical applications with superior sliding wear resistance. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 90, n. 10, p. 3177-3184, 2007.
- 82 GARCIA, R. H. L. **Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação com eletrólito em células a combustíveis de óxido sólido**. 2007, 128f. Dissertação (Mestrado em Ciências na área de tecnologia nuclear – Materiais) - Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Autarquia associada à Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.

- 83 KANG, S. J. L. **Sintering: densification, grain growth & microstructure**. London: Elsevier, 2005. 265p.
- 84 GERMAN, R. M. **Sintering: theory and practice**. New York: John Wiley & Sons, 1996. 550p.
- 85 RAHAMAN, M.N. Special Topics in Sintering. In:____. **Ceramic Processing and Sintering**. 2. ed. New York: Marcel Dekker, 2003. p. 688-778.
- 86 GROZA, J. R. Nanosintering. **Nanostructured materials**. v. 12, p. 987-992, 1999.
- 87 KANTERS, J.; EISELE, U.; RÖDEL, J. Effect of initial grain size on sintering trajectories. **Acta Materialia**. v. 48, p. 1239-1246, 2000.
- 88 BARSOUM, M. W. Sintering and Grain Growth. In:____. **Fundamentals of Ceramics**. (Series in Materials Science and Engineering). New York: Taylor & Francis, 2003. p. 302-355.
- 89 CHEN, T. **The effective diffusion distance for the sintering of nanocrystalline ceramic powders**. 2006, 84 f. Dissertação de mestrado (School of Engineering). Universidade de Pittsburgh, Pittsburgh, 2006.
- 90 VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípio de sinterização em estado sólido – parte I: modelos teóricos. **Cerâmica**. v.30, p.95-102, 1984.
- 91 CHEN, I-W. Grain boundary kinetics in oxide ceramics with the cubic fluorite Crystal structure and its derivatives. **Interface Science**. v.8. p.147-156, 2000.
- 92 CHU, M-Y. et al. Precoarsing to improve microstructure and sintering of powder compacts, **Journal of American Ceramic Society**. v. 74, p. 2902-2911, 1991. Disponível em: <http://www.osti.gov/energycitations/product.biblio.jsp?osti_id=6838118>. Acesso em:06 jul. 2012.
- 93 LIN, F. J. T.; DE JOUGHE, L. C.; RANAMAN, M. N. Initial coarsening and microstructural evolution of fast-fired and MgO-doped Al₂O₃. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 80, n. 11, p. 2891-2896, 1997.
- 94 LIN, F. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M.N. Microstruture refinement of sintered alumina by a two-step sintering technique. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 80, p.2891-2896, 1997.
- 95 CHEN, I. W.; WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**. v. 404, p. 168-171, 2000.

- 96 POLOTAI, A. et al. A novel approach to sintering nanocrystalline barium titanate ceramic. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 88, n. 11, p. 3008-3012, 2005.
- 97 WANG, C. J.; HUANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina-zirconia ceramics. **Ceramics International**. v. 35, n. 4, p. 1467-1472, 2009.
- 98 WANG, X.H. et al. Two-Step Sintering of Ceramics with Constant Grain Size, II: BaTiO₃ and Ni-Cu-Zn Ferrite. **Journal of American Ceramic Society**. v. 89, n.2, p. 438-443, 2006.
- 99 BODIŠOVÁ, K.; ŠAJGALÍK, P. Two-stage sintering of alumina with submicrometer grain size. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 90, n. 1, p. 330-332, 2007.
- 100 HESABI, Z. R. et al. Suppression of grain growth in sub-micrometer alumina via two-step sintering method. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p. 1371-1377, 2009.
- 101 MAZAHARI, M.; SIMCHI, A.; GOLESTANI-FARD, F. Densification and grain growth of nanocrystalline 3Y-TZP during two-step sintering. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 28, p. 2933-2939, 2008.
- 102 MAZAHARI, M. et al. Sintering of titania nanoceramic: densification and grain growth. **Ceramics International**. v. 35, p. 685-691, 2009.
- 103 PIERRI, J. J.; MAESTRELLI, S.C.; PALLONE, E. M. J. A.; TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO₂ visando produção de nanocompósito de ZrO₂ em matriz da Al₂O₃. *Cerâmica*, v.51, p. 8-12, 2005.
- 104 TROMBINI, V. et al. Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO₂ inclusions densified by spark plasma sintering. **Materials Science and Engineering A**. v. 501, p. 26-29, 2009.
- 105 ASKELAND, D. R.; PHULÉ, P. P. **Ciência e Engenharia dos Materiais**. São Paulo: Cengage Learning, 2011. 594p.
- 106 AZEVEDO, R. B. de. Microscopia eletrônica. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. de. **Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006. cap. 5. p. 101-109.
- 107 ASTM C 1327-03. **Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics**. p. 1-8, 2003.

- 108 BLACK, J. T.; KOHSE, R. A. Properties of Materials. In _____. **Materials and Processes in Manufacturing**. 3 ed. Hoboken: John Wiley & Sons, 2008. Cap. 2. p. 28-55.
- 109 QUINN, G. D.; et al. Fracture toughness of advanced ceramics at room temperature. **Journal of Research of the National Institute of Standards and Technology**. v.97, n. 5, p. 579-607, 1992.
- 110 ANSTIS, G. R.; et al. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. **Journal of the American Ceramic Society**. v.64, n. 9, p. 533 -538, 1981.
- 111 CHEVALIER, J.; CALES, B.; DROUIN, J. M. Low-temperature aging of Y-TZP ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 82, n. 8, p. 2150-2154, 1999.
- 112 DEVILLE, S.; et al. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**. v. 72B, p. 239-245, 2005.
- 113 MATTOSO, L. H. C., et al. Microscopias de varredura por sonda: aspectos práticos e suas aplicações na nanociência e nanotecnologia. In: DURÁN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C de. **Nanotecnologia: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação**. São Paulo: Artliber, 2006. cap. 6. p.111-139.
- 114 MANSUR, H. S. Técnicas de caracterização de materiais. In:ORÉFICE, R.L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H.S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicação**. Rio de Janeiro: Cultura médica, 2006. Cap.7. p.203 – 209.
- 115 LEITE, F. L.; HERRMANN, P. S. P. Application of atomic force spectroscopy (AFS) to studies of adhesion phenomena: a review. **Journal Adhesion Science Technology**. v.19, p. 365-405, 2005.
- 116 TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO₂ system by X-ray diffraction. **Journal of the American Ceramic Society**. v.67, n.6, p. C-119 – C-121, 1984.
- 117 GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase analysis in zirconia systems. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 55. p. 303-305, 1972.
- 118 SILVA, K. L. Obtenção de nanocompósito de Alumina-Zircônia para aplicação como Biomateriais. 2011, 76p. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica – Materiais e Processos de fabricação) – Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2011.

- 119 SKANDAN, G. HAHN, M. RODDY, M. CANNON, W.R. Ultrafine-grain dense monoclinic and tetragonal zirconia. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.77, p. 1706-1710, 1994.
- 120 LIU, G. J.; QIU, H.B.; TODD, R.; BROOK, R. J.; GUO, J. K. Processing and mechanical behavior of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ nanocomposites. *Materials Research Bulletin*, v.33, n.2, p.281-288,1998.
- 121 TUAN, W.H. et al. Mechanical properties of $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 22, p. 2827-2833, 2002.
- 122 CASELLAS, D. et al. Microestructural coarsening of zirconia-toughened alumina composites. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 88, n. 7, p. 1958-1963, 2005.
- 123 LI, J.; YE, Y. Densification and grain growth of Al_2O_3 nanoceramics during pressureless sintering. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 89, n. 1, p. 139-143, 2006.
- 124 WÓJTOWICZ, B.; PYDA, W. Two-step sintering and related properties of 10 vol.% $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ composites derived from filter and cold isostatic pressing. **Ceramic Materials**. v. 63, n. 4, p.814-819, 2011.
- 125 WRIGHT, G.J.; YEOMANS, J. A. Three-step sintering of constrained yttria stabilised zirconia layers and its effect on microstructure and gas permeance. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 29, p.1933-1938, 2009.
- 126 MAYO, M. J.; HAGUE, D. C.; CHEN, D. -J. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity. **Materials Science and Engineering**. v. 166. p. 145-159, 1993.
- 127 CHINELATTO, A. S. A. et al. Mechanisms of microstructure control in conventional sintering. In: LAKSHMANAN, A. **Sintering of ceramic -New Emerging Techniques**. Rijeka: In Tech, 2012, p. 401-422.
- 128 WANG, J.; RAJ, R. Activation energy for the sintering of two-phase alumina/zirconia ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 74, n. 8, p. 1959-1963, 1991. Disponível em: <<http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1111/j.1151-2916.1991.tb07815.x/abstract>>. Acesso em: 22 dez. 2013.
- 129 WAG, J.; STEVENS, R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **Journal of Materials Science**. v. 24. p.3421-3440, 1989.

- 130 JAYASEELAN, D. D.; et al. Powder characteristics sintering behavior and microstructure of sol-gel derived ZTA composites. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 20, p. 267-275, 2000.
- 131 CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of alumina and ZTA ceramics: microstructural coarsening effects. **Journal of Materials Processing Technology**. v. 143-144, p. 148-152, 2003.
- 132 CASELLAS, D. et al. Fracture toughness of zirconia-alumina composites. **International Journal of Refractory Metals & Hard Materials**. v. 17, p. 11-20, 1999.
- 133 LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation-aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. **Dental Materials**. v.26. n.8. p. 807-820, 2010.
- 134 PEZZOTTI, G.; et al. Strengthening contribution arising from residual stresses in $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{ZrO}_2$ composites: a piezo-spectroscopy investigation. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 19. p.247-253, 1999.
- 135 TANG, D. et al. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. **Ceramics International**. v.38, p. 2429-2436, 2012.
- 136 DEVILLE, S.; ATTAOUI, H. E.; CHEVALIER, J. Atomic force microscopy of transformation toughening in ceria-stabilized zirconia. **Journal of the European Ceramic Society**. v. 25. p. 3089-3096, 2005.
- 137 DEVILLER, S.; CHEVALIER, J. Martensitic relief observation by atomic force microscopy in yttria-stabilized zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 86. p. 2225-2227, 2003.
- 138 REYES-ROJAS, A.; et al. X-ray diffraction and atomic force microscopy study in aged zirconia-toughened alumina composite with dispersion of m- ZrO_2 nanoparticles. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**. v. 35, p. 270-278, 2012.
- 139 GUO, X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water vapor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**. V. 60, p. 539-546, 1999.