

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE PONTA GROSSA
SETOR DE CIÊNCIAS AGRÁRIAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E ENGENHARIA DE
MATERIAIS

CAROLINE BUENO ALMEIDA

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO E DA QUANTIDADE DE ALUMINA NA
DEGRADAÇÃO HIDROTÉRMICA DE COMPOSTOS ZIRCÔNIA-ALUMINA

PONTA GROSSA

2024

CAROLINE BUENO ALMEIDA

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO E DA QUANTIDADE DE ALUMINA NA
DEGRADAÇÃO HIDROTHERMAL DE COMPÓSITOS ZIRCÔNIA-ALUMINA

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: Profa. Dra. Adriana Scoton
Antonio Chinelatto.

Coorientadora: Dra. Christiane Lago
Ojaimi.

PONTA GROSSA

2024

A447 Almeida, Caroline Bueno
Influência do tamanho de grão e da quantidade de alumina na degradação
hidrotermal de compósitos zircônia-alumina / Caroline Bueno Almeida. Ponta
Grossa, 2024.
79 f.

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

Orientadora: Profa. Dra. Adriana Scoton Antonio Chinelatto.

Coorientadora: Profa. Dra. Christiane Lago Ojaimi.

1. Zircônia. 2. Alumina. 3. Envelhecimento acelerado. 4. Microestrutura. 5.
Caracterização cerâmica. I. Chinelatto, Adriana Scoton Antonio. II. Ojaimi,
Christiane Lago. III. Universidade Estadual de Ponta Grossa. Desenvolvimento e
Caracterização de Materiais. IV.T.

CDD: 620.11

CAROLINE BUENO ALMEIDA

INFLUÊNCIA DO TAMANHO DE GRÃO E DA QUANTIDADE DE ALUMINA NA
DEGRADAÇÃO HIDROTHERMAL DE COMPÓSITOS ZIRCÔNIA-ALUMINA

Dissertação apresentada para obtenção do título de
Mestre em Engenharia e Ciência de Materiais pela
Universidade Estadual de Ponta Grossa, Área de Ciência e
Engenharia de Materiais.

Ponta Grossa, 18 de Dezembro de
2024.

Documento assinado digitalmente



ADRIANA SCOTON ANTONIO CHINELATTO

Data: 18/03/2025 11:51:00-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Profa. Adriana Scoton Antonio Chinelatto (Orientadora)
Doutora - Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG)

Documento assinado digitalmente



RAPHAEL EUCLIDES PRESTES SALEM

Data: 18/03/2025 13:42:50-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Raphael Euclides Prestes Salem
Doutor - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus
Londrina (UTFPR)

Documento assinado digitalmente



EDSON CEZAR GRZEBIELUCKA

Data: 18/03/2025 15:17:20-0300

Verifique em <https://validar.iti.gov.br>

Prof. Edson Cezar Grzebielucka
Doutor - Universidade Tecnológica Federal do Paraná Campus
Ponta Grossa (UTFPR)

Dedico este trabalho a Deus, minha família e amigos.

AGRADECIMENTOS

A Deus pelo dom da vida e por me guiar nesta caminhada, sempre me dando força para superar todas as dificuldades.

A minha família, em especial ao meu parceiro Luciano Guilherme dos Santos, minha filha Helena Bueno dos Santos, minha mãe, Adriane de Oliveira Bueno, meu irmão Bruno Bueno Almeida, e meus avós, Dalila de Jesus de Oliveira Bueno, Bento de Oliveira Bueno, Zeni Nadal e Gabriel Nadal, por estarem comigo em todos os momentos, apoiando e incentivando todos os meus sonhos.

A Prof.a Dr.a Adriana Scoton Antonio Chinelatto, minha querida orientadora, pela constante ajuda e incentivo, não apenas na realização deste trabalho, mas durante todo o mestrado.

A todos os professores, funcionários e técnicos do DEMA e demais departamentos, que me proporcionaram o conhecimento e auxílio necessários para chegar até aqui.

Agradeço à CAPES (Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior), pela concessão da bolsa de mestrado, possibilitando a realização desta pesquisa.

Aos meus amigos e colegas de pesquisa, Charles Hartmann Zelenski, Fábio Ribeiro Monteiro e Larissa Ohana Felício, pela ajuda nos estudos, pela amizade e pelos momentos compartilhados.

A Dr.a Christiane Lago Ojaimi, pelo auxílio e apoio durante toda a execução deste e de outros projetos.

Ao Departamento de Bioprocessos e Biotecnologia, a equipe do projeto Viver+Bio, e ao Edson Cezar Grzebielucka, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná de Ponta Grossa, pela disposição e suporte na realização do ensaio de degradação hidrotermal e no ensaio de perfilometria 3D.

*“Pintou estrelas no muro
e teve o céu
ao alcance das mãos.”*
Helena Kolody

RESUMO

ALMEIDA, C. B. **Influência do Tamanho de Grão e da Quantidade de Alumina na Degradação Hidrotermal de Compósitos Zircônia-Alumina**. Orientadora: Prof.^a Dr.^a Adriana Scoton Antonio Chinelatto. Ponta Grossa, 2024. Dissertação (Mestrado em Engenharia e Ciências de Materiais) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2024.

Os compósitos de cerâmica avançada têm sido amplamente estudados com o objetivo de desenvolver materiais que apresentem propriedades cada vez mais aprimoradas. Na área de biomateriais, destacam-se os compósitos de zircônia e alumina, devido à combinação de suas propriedades mecânicas e biocompatibilidade. Este trabalho teve como objetivo a produção de compósitos de zircônia com a adição de partículas submicrométricas de alumina, avaliando a influência do tamanho de grão e da quantidade de alumina adicionada no comportamento frente à degradação hidrotermal, com foco em sua aplicação na área odontológica. Para isso, pós cerâmicos de zircônia e de zircônia contendo 5, 15, 20 e 50% em volume de alumina foram processados, compactados e sinterizados. Com o intuito de obter diferentes tamanhos de grão, foi adotada como estratégia a alteração do tempo de sinterização, bem como a sinterização em duas etapas. Os compósitos sinterizados foram caracterizados por medidas de densidade aparente, microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia Raman, difração de raios X (DRX) e perfilometria óptica 3D. Para avaliar a estabilidade frente à degradação hidrotermal, realizou-se ensaio de envelhecimento acelerado em autoclave, seguido de caracterização por espectroscopia Raman, DRX e perfilometria óptica 3D. Os resultados indicaram que a presença de alumina influencia significativamente a degradação hidrotermal do compósito, assim como o tamanho de grão.

Palavras chaves: Microestrutura; ZrO_2 ; Al_2O_3 ; Caracterização cerâmica; Envelhecimento acelerado.

ABSTRACT

ALMEIDA, C. B. Influence of Grain Size and Amount of Alumina on the Hydrothermal Degradation of Zirconia-Alumina Composites. Advisor: Prof. Dr. Adriana Scoton Antonio Chinelatto. Ponta Grossa, 2024. Dissertation (Master's Degree in Materials Engineering and Science) – Universidade Estadual de Ponta Grossa (UEPG), Ponta Grossa, 2024.

Advanced ceramic composites have been widely studied with the aim of developing materials that present increasingly improved properties. In the area of biomaterials, zirconia and alumina composites stand out due to the combination of their mechanical properties and biocompatibility. This work aimed to produce zirconia composites with the addition of submicrometric alumina particles, evaluating the influence of grain size and the amount of alumina added on the behavior against hydrothermal degradation, with a focus on their application in the dental area. For this purpose, zirconia and zirconia ceramic powders containing 5, 15, 20 and 50% by volume of alumina were processed, compacted and sintered. In order to obtain different grain sizes, the strategy adopted was to change the dwell sintering, as well as to use the two-steps sintering. The sintered composites were characterized by apparent density measurements, scanning electron microscopy (SEM), Raman spectroscopy, X-ray diffraction (XRD) and 3D optical profilometry. To evaluate the stability to hydrothermal degradation, an accelerated aging test was performed in an autoclave, followed by characterization by Raman spectroscopy, XRD and 3D optical profilometry. The results indicated that the presence of alumina significantly influences the hydrothermal degradation of the composite, as well as the grain size.

Keywords: Microstructure; ZrO_2 ; Al_2O_3 ; Ceramic characterization; Accelerated aging.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Classificação de acordo com a resposta do tecido ao biomaterial: a) bioinertes; b) bioativos, c) biotolerantes e d) bioabsorvíveis	19
Figura 2 – Estrutura cristalina da Alumina, onde os íons oxigênio (O) formam uma estrutura hexagonal compacta, enquanto os íons alumínio (Al) preenchem os interstícios octaédricos.	21
Figura 3 – Fases cristalinas da zircônia: (a) monoclinica, (b) tetragonal e (c) cúbica	23
Figura 4 – Reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr, onde os íons de oxigênio da água acabam ocupando as vacâncias, enquanto os átomos de hidrogênio ocupam as posições intersticiais adjacentes, gerando uma distorção da rede cristalina.	24
Figura 5 – Esquema que descreve o processo de envelhecimento da Y-TZP em seção transversal.....	25
Figura 6 – a) Sinterização via fase sólida; b) Sinterização via fase líquida	29
Figura 7 – Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização para redução da energia superficial livre: a) Densificação; b) Crescimento de Grão...30	
Figura 8 – Representação esquemática de seis mecanismos que contribuem para sinterização na fase sólida: a) ponto de contato das partículas iniciais; b) mecanismos de transporte que atuam no processo de sinterização, onde (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica por contorno de grão e (6) fluxo plástico; c) resultado dos mecanismos que levam a crescimento de grão; d) resultado dos mecanismos que levam a densificação	31
Figura 9 – Estágios da sinterização por fase sólida	32
Figura 10 – Resumo das etapas da sinterização convencional e comparação a sinterização em duas etapas.....	34
Figura 11 – Curva de sinterização em duas etapas sugerida por Chen e Wang (2000)	35
Figura 12 – Amostras em autoclave para realização do ensaio de degradação hidrotermal	43
Figura 13 – DRX das composições 100% Z, 95% Z, 85% Z, 80% Z e 50% Z, sinterizadas: (a) 2 horas; (b) 8 horas e (c) em duas etapas	44
Figura 14 – DRX da (a) zircônia e (b) composição 50%ZrO ₂ -50%Al ₂ O ₃ sinterizadas nas diferentes condições.....	47

Figura 15 – Imagens de MEV, com elétrons retroespalhados, da composição 85% Z sinterizadas convencionalmente a 1500°C com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas; e (c) sinterizadas em 2 etapas	51
Figura 16 – Imagens de MEV da amostra de 50% Z: (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários	52
Figura 17 – DRX da amostra 100% Z antes da degradação, após 5h de degradação e após 10h de degradação, sinterizadas a 1500°C por 2 horas	53
Figura 18 – DRX das amostras sinterizadas a 1500°C/2h: (a) 95% Z, (b) 85% Z, (c) 80% Z e (d) 50% Z, antes, após 5h e após 10h de degradação hidrotermal	54
Figura 19 – DRX das composições 100%Z, 95% Z, 85%Z, 80%Z e 50%Z, sinterizadas convencionalmente com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas, e (c) sinterizadas em 2 etapas	55
Figura 20 – Espectros de Raman característicos da (a) zircônia monoclinica; (b) tetragonal e (c) cúbica.....	60
Figura 21 – Espectro Raman da composição 100% Z, sinterizada a 1500°C/2h, antes, após 5h e após 10h de degradação hidrotermal	62
Figura 22 – Espectros Raman das amostras contendo (a) 5%, (b) 15%, (c) 20% e (d) 50% de alumina após 10h de degradação hidrotermal	63
Figura 23 – Espectros Raman da composição 100% Z, sinterizada convencionalmente com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas, e (c) sinterizadas em 2 etapas	66
Figura 24 – Perfilometria 3D das amostras de zircônia (a) antes e (b) após 10 horas de degradação hidrotermal.....	69
Figura 25 – Micrografias ópticas das superfícies polidas das amostras de zircônia (a) antes e (b) após 10 horas degradação hidrotermal.....	70
Figura 26 – Micrografias ópticas das superfícies polidas das amostras de zircônia com 5%, 15%, 20% e 50% de alumina, após 10 horas de degradação hidrotermal	71

LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 – Densidade Teórica	37
Equação 2 – Densidade Aparente.....	38
Equação 3 – Razão das Intensidades Integradas	41
Equação 4 – Fração Volumétrica da Fase Monoclínica	42

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades da Y-TZP e Al_2O_3 utilizadas em implantes	23
Tabela 2 – Denominações das diferentes composições estudadas e suas densidades teóricas	37
Tabela 3 – Composição da saliva artificial	42
Tabela 4 – Densidades a verde das composições	48
Tabela 5 – Valores de densidade relativa das composições sinterizadas por 2 horas, 8 horas e 2 etapas.....	48
Tabela 6 – Valores de tamanho de grão dos compósitos analisados	49
Tabela 7 – Quantificação da Porcentagem de Fase Monoclínica	58
Tabela 8 – Rugosidade das amostras antes e após 10h de degradação hidrotermal	68

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	OBJETIVOS	16
2.1	OBJETIVO GERAL	16
2.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS	16
3	REVISÃO DA LITERATURA	17
3.1	BIOMATERIAIS	17
3.1.1	Biocerâmicas	19
3.1.1.1	Biocerâmicas odontológicas	20
3.1.1.2	Alumina	21
3.1.1.3	Zircônia	22
3.2	COMPÓSITOS CERÂMICOS	25
3.2.1	Compósitos Zircônia- Alumina	26
3.3	SINTERIZAÇÃO	28
3.3.1	Sinterização no Estado Sólido	29
3.3.1.1	Sinterização em duas etapas no estado sólido	33
4	MATERIAIS E MÉTODOS	36
4.1	PREPARO DAS SUSPENSÕES	36
4.2	SECAGEM DAS SUSPENSÕES	36
4.3	CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA	37
4.4	DENSIDADE TEÓRICA	37
4.5	SINTERIZAÇÃO	38
4.5.1	Sinterização em Uma Etapa	38
4.5.2	Sinterização em Duas Etapas	38
4.6	CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS	38
4.6.1	Densidade Aparente e Densidade Relativa	38

4.6.2	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	39
4.6.3	Tamanho de Grão	40
4.6.4	Difração de Raios X (DRX).....	40
4.6.5	Espectrometria Raman.....	40
4.6.6	Perfilometria Óptica 3D	41
4.6.7	Quantificação da Fase Monoclínica	41
4.7	ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE	42
4.7.1	Caracterização das Amostras Degradadas	43
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	44
5.1	ANÁLISE MICROESTRUTURAL	44
5.1.1	Difratometria de Raio-X	44
5.1.2	Densidade	48
5.1.3	MEV e Tamanho de Grão.....	49
5.2	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DEGRADADAS	52
5.2.1	Difratometria de Raio-X	52
5.2.2	Espectroscopia Raman	59
5.2.3	Perfilometria	67
5.2.4	Análise das Trincas	70
6	CONCLUSÃO	72
	REFERÊNCIAS.....	73

1 INTRODUÇÃO

Os biomateriais são utilizados há séculos, tendo-se conhecimento de implantes datados de 2000 a.C., porém a sua evolução e estudos são relativamente recentes. Dentre estes biomateriais, as biocerâmicas vêm sendo muito utilizadas na área da saúde, devido a sua elevada estabilidade química, excelentes propriedades tribológicas e uma biocompatibilidade melhor que a dos materiais metálicos, garantindo assim seu êxito em aplicações biomédicas. O potencial destes materiais para este tipo de aplicação depende, principalmente, de sua compatibilidade com o ambiente fisiológico em que se aplicam, sendo normalmente compatível pelo fato destes materiais apresentarem, em sua composição, íons normalmente encontrados no ambiente fisiológico como potássio, cálcio, magnésio, sódio, entre outros (1-3).

Dentre os materiais cerâmicos mais pesquisados na área dos biomateriais, estão a zircônia (ZrO_2) e a alumina (Al_2O_3), as quais vêm sendo utilizadas em uma ampla variedade de aplicações desde a década de 60, devido a sua inércia química e demais propriedades, como elevadas resistência ao choque térmico, resistência à compressão, resistência ao desgaste, tenacidade à fratura e alta dureza. Porém, a alumina possui uma menor tenacidade à fratura se comparada à zircônia, além de apresentar restrições dimensionais; já a zircônia pura sofre transformações de fase polimórficas, as quais geram uma significativa alteração dimensional, fazendo com que este material tenha sua aplicação limitada sem estar estabilizada (3-13).

A estabilização da zircônia ocorre por meio de dopagem, geralmente com íons de ítrio, cálcio, magnésio e de terras raras, sendo que, para utilização como biomaterial, para aplicação ortopédica e odontológica, a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) é a mais utilizada. A Y-TZP possui uma tenacidade à fratura mais elevada que a alumina, porém produtos deste material apresentaram falhas *in vivo*, causadas pelo fenômeno de degradação a baixa temperatura, também citado na literatura como envelhecimento. Na degradação, ocorre uma transformação espontânea da fase tetragonal para a monoclínica na presença de água, vapor de água ou fluidos, causando uma expansão volumétrica de aproximadamente 4%, gerando tensões internas no material, que, com o tempo, pode causar a fratura da peça (3-13).

Com a produção de um compósito cerâmico tem-se a combinação das propriedades da zircônia e da alumina, obtendo-se assim, um material com melhores propriedades, tendo um aumento da tenacidade à fratura da alumina se reforçada com

zircônia, e uma diminuição ou até mesmo a inibição do fenômeno de envelhecimento da zircônia por meio da adição de partículas de alumina em sua composição (12-15).

Esse trabalho teve como objetivo produzir compósitos de zircônia com a adição de partículas submicrométricas de alumina e verificar a influência do tamanho de grão e da quantidade de alumina adicionada nesses compósitos, no comportamento quanto à degradação hidrotermal, para aplicação odontológica.

2 OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Esse trabalho teve como objetivo estudar a influência do tamanho de grão da zircônia e da quantidade de alumina adicionada em compósitos de zircônia-alumina na degradação hidrotermal, para aplicação odontológica.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Produzir compósitos de zircônia contendo 0; 5; 15; 20 e 50% em volume de alumina;
- Produzir compósitos com diferentes tamanhos de grão, utilizando a sinterização convencional em uma etapa e em de duas etapas;
- Caracterizar física e microestruturalmente os compósitos sinterizados;
- Caracterizar física e microestruturalmente os compósitos sinterizados após a sua degradação hidrotermal.

3 REVISÃO DA LITERATURA

3.1 BIOMATERIAIS

Os biomateriais têm ganhado cada vez mais destaque na medicina moderna, como tratamento médico que necessita da substituição de alguma parte ou função do corpo. Esta prática, apesar de sua evolução recente, trata-se de algo milenar, tendo os materiais metálicos como os mais antigos biomateriais (3-5).

Os primeiros biomateriais utilizados em procedimentos cirúrgicos datam do século XVI, onde se utilizavam implantes de platina, prata ou ouro, pois por se tratar de metais nobres, acreditava-se que teriam uma melhor aceitação do corpo. Entretanto, com o passar do tempo e com os estudos dos biomateriais, estes metais deixaram de ser utilizados para esta aplicação, pois em contato com os fluídos do corpo, como por exemplo a saliva, podem acabar produzindo uma corrente galvânica, a qual inibe a formação óssea, causando uma reação imunológica do organismo, gerando a rejeição do metal (16-17).

Durante séculos, as alternativas para tratar-se doenças ou enfermidades relacionadas a um órgão ou tecido que precisasse ser substituído ou reconstruído, eram poucas e precárias, o que acabava resultando na perda do órgão, membro ou função do corpo. A evolução dos biomateriais só ganhou destaque a partir do século XX, após as grandes guerras mundiais, as quais necessitaram de novas soluções médicas. Mas foi apenas em 1982, na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde, que o termo biomaterial foi definido como:(18-24)

Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo (24).

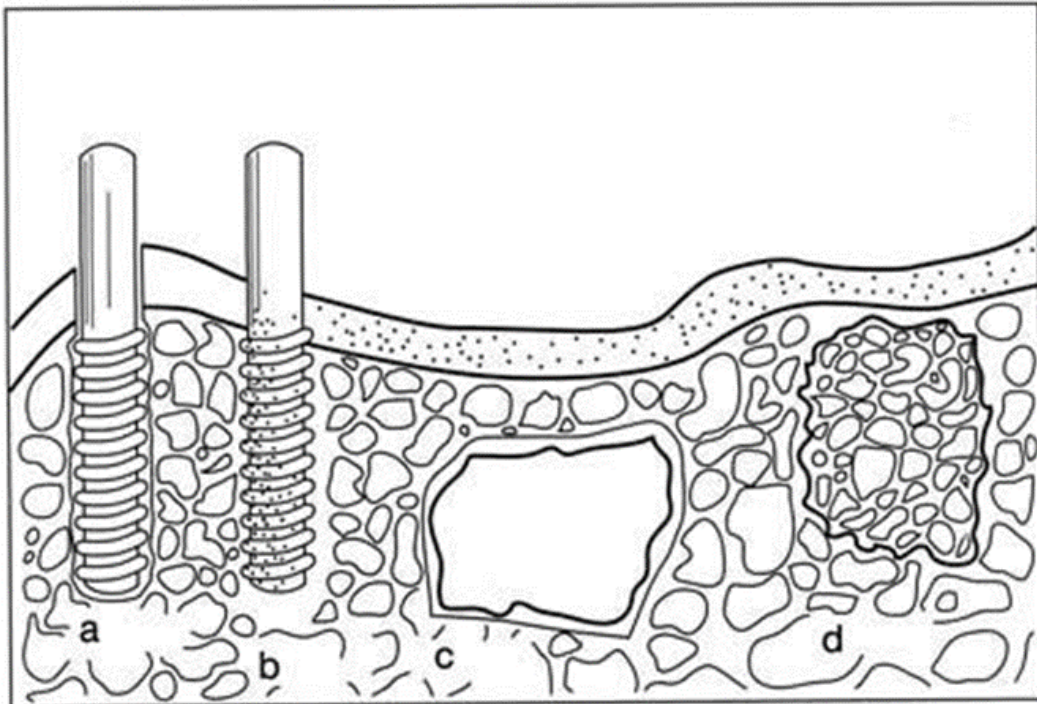
Sendo assim, tem-se que os biomateriais são substâncias de origem natural ou sintética utilizadas como uma solução para auxiliar ou substituir as funções, membros ou órgãos de um organismo vivo, de maneira confiável, segura e economicamente viável, a fim de interagir com o sistema biológico, estando em contato contínuo ou intermitente com fluidos corpóreos. Com isso, é necessário que o desempenho destes materiais seja controlado, sendo necessário cumprir alguns requisitos para classificá-lo como um biomaterial (19-24).

A biocompatibilidade é um dos principais requisitos para a classificação de um material ou substância como biomaterial, tratando-se da capacidade que este material tem de estimular uma resposta biológica adequada. Entretanto, a interação entre este material e o tecido que o cerca deve ser mínima, sem exercer influência negativa ao organismo, a fim de evitar que ocorram efeitos adversos sobre os tecidos, causando assim uma reação ou lesão. Ou seja, a composição deste material deve ser inerte, para que possa haver o crescimento do tecido ósseo e funcionalidade da circulação sanguínea para que a rejeição a ele seja mínima. Já outro requisito de extrema importância é a biofuncionalidade, a qual trata-se como o conjunto de propriedades que estes materiais devem apresentar para que possam desenvolver a função desejada de maneira semelhante às dos tecidos biológicos substituídos (19-24).

Outros fatores também são de suma importância para o bom desempenho do material neste tipo de aplicação, como por exemplo, as propriedades mecânicas e resistência à corrosão (19-24).

Assim, para a utilização de um material como biomaterial, é necessário que ele seja inerte, a fim de ser tolerado pelo organismo. Deste modo, estes materiais podem ser classificados também de acordo com a sua interação com o organismo, podendo ser biotolerantes, bioinertes, bioativos ou bioabsorvíveis, conforme mostra a Figura 1 (6,19-24):

Figura 1 – Classificação de acordo com a resposta do tecido ao biomaterial: a) bioinertes; b) bioativos, c) biotolerantes e d) bioabsorvíveis.



Fonte: HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. (6).

Os materiais bioinertes são aqueles que ficam em contato direto com o tecido, mas não há a reação química entre o tecido e ele, como por exemplo, a alumina, zircônia, titânio, tântalo, nióbio e carbono. Já nos bioativos, há a interação entre o implante e o tecido, promovendo uma ligação entre eles, tendo como exemplo a hidroxiapatita, vitro-cerâmicos e Ca-fosfato (6,19-24).

Os biotolerantes são caracterizados pela formação de uma camada de tecido mole que separa o implante do tecido e é o caso dos polímeros sintéticos e da grande maioria dos metais. Por fim, os materiais bioreabsorvíveis são aqueles que são degradados pelo organismo, como o fosfato tricálcico (TCP) e poli-L-ácido láctico (PLLA) (6,19-24).

3.1.1 Biocerâmicas

As cerâmicas são compostos inorgânicos e não metálicos, formados de elementos metálicos e não metálicos, unidos por meio de ligações interatômicas iônicas e/ou covalentes, ou seja, seus elétrons não são livres como ocorre com os metais, mas se encontram entre os íons/átomos do material. Estas ligações químicas fortes definem as propriedades dos materiais cerâmicos como baixa condutividade térmica e elétrica, estabilidade dimensional, resistência ao desgaste e à compressão,

além de uma ótima estabilidade química, ou seja, inércia química. Entretanto, este tipo de ligação, faz com que estes materiais apresentem uma elevada dureza, tendo pouca ou nenhuma deformação plástica, sendo mais suscetíveis a uma fratura catastrófica (1,2).

Devido à sua elevada estabilidade química e resistência ao desgaste e à compressão, os materiais cerâmicos vêm sendo cada vez mais utilizados para fins biomédicos, ao longo do tempo, tendo relatos de sua utilização desde o século 19, onde a substituição óssea era feita usando gesso. Porém, apenas a partir da década de 1960 é que biocerâmicas com propriedades mecânicas mais próximas aos nossos órgãos começaram a ser estudadas (16-21).

Com isso, diversos tipos de materiais cerâmicos têm sido estudados, analisados e empregados como biocerâmicas, como, por exemplo, os biovidros, hidroxiapatita, biovitro-cerâmicas, carbono, zircônia e alumina, sendo os dois últimos os mais utilizados como materiais inertes, em uma vasta gama de aplicações, como próteses ortopédicas e odontológicas (19,20).

3.1.1.1 Biocerâmicas odontológicas

Com o avanço da medicina e o aumento da média global de expectativa de vida populacional, estudos focados em um melhoramento da qualidade de vida vêm crescendo gradualmente, devido a doenças relacionadas a idade avançada, como problemas odontológicos e de perda de massa óssea. Com isso, no ramo odontológico, a restauração dental, seja devido a dano causado por acidente, doença ou idade avançada, ou seja, por motivo funcional ou estético, é de suma importância. A origem dos implantes dentários data de milhares de anos, sendo os primeiros deles feitos de metal, pedras preciosas, marfim até ossos de animais, evoluindo até os implantes utilizados atualmente, como é o caso da alumina, titânio, zircônia, entre outros materiais (17,18).

A biocompatibilidade dos implantes dentários é semelhante à dos demais implantes utilizados em outras áreas do corpo humano, como os implantes ortopédicos, oftalmológicos, cardiovasculares ou os utilizados em cirurgias plásticas. Porém, no caso dos biomateriais odontológicos há um agravante, a condição corrosiva da saliva além da presença de outros fluidos (20,21).

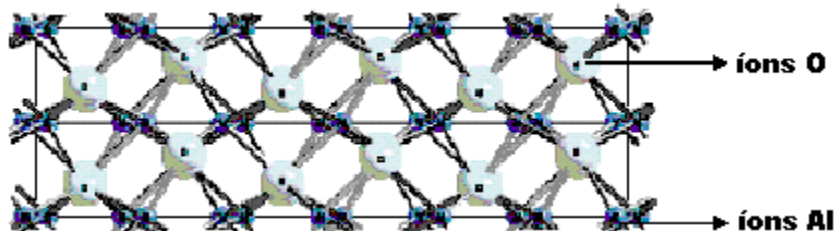
Sendo assim, gradualmente, as próteses metálicas vêm sendo substituídas por biocerâmicas, devido às melhores propriedades destes materiais para tal

aplicação, como inércia química, biocompatibilidade, elevada resistência a compressão, baixa condutividade térmica e elétrica, além da parte estética, como estabilidade da cor, textura, translucidez e radiopacidade, de forma que se assemelhem mais aos dentes naturais (21-23).

3.1.1.2 Alumina

A alumina ou óxido de alumínio (Al_2O_3) é um óxido que compõe os minerais aluminosilicatos, como por exemplo a bauxita, podendo ser obtida por meio do processo Bayer. Este material é composto por alumínio e oxigênio, sendo que sua forma cristalina mais conhecida é o *corundum* ou $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$, a qual apresenta uma estequiometria 2:3, onde os íons de oxigênio formam uma estrutura hexagonal compacta, tendo os cátions (íons de alumínio) com coordenação octaedral, os quais preenchem dois terços das posições disponíveis, deixando um terço destas posições vazias, como pode ser visto na Figura 2 (25,26).

Figura 2 – Estrutura cristalina da Alumina, onde os íons oxigênio (O) formam uma estrutura hexagonal compacta, enquanto os íons alumínio (Al) preenchem os interstícios octaédricos.



Fonte: Adaptada de KIRK-OTHMER (25).

Este óxido é um dos principais materiais cerâmicos utilizados atualmente, devido às suas excelentes propriedades como baixa condutividade térmica e elétrica, alto ponto de fusão, elevada dureza, alta resistência à compressão e ao desgaste e ótima estabilidade química, resultando assim em um material com uma boa biocompatibilidade e com uma vasta gama de aplicações. Entretanto, uma de suas limitações é sua baixa tenacidade à fratura, a qual se deve a sua facilidade de propagação de trinca, podendo resultar em uma falha catastrófica (27-33).

A alumina de alta densidade e elevada pureza (>99,5%) possui diversas aplicações, sendo uma delas como um biomaterial utilizado em próteses ortopédicas e implantes dentários, devido à combinação de alta resistência ao desgaste, inércia química, uma boa biocompatibilidade, excelente resistência à corrosão e moderada

resistência mecânica. Porém, a fim de suprimir a sua baixa resistência à fratura, a alumina vem sendo estudada e utilizada na produção de compósitos, pois a incorporação de partículas de outros materiais, como ZrO_2 , SiC , MgO , entre outros, na matriz deste óxido, aumentam sua resistência, pois estas partículas se alojam nos contornos de grão desta matriz, inibindo o seu crescimento de grão (1,2,31,32).

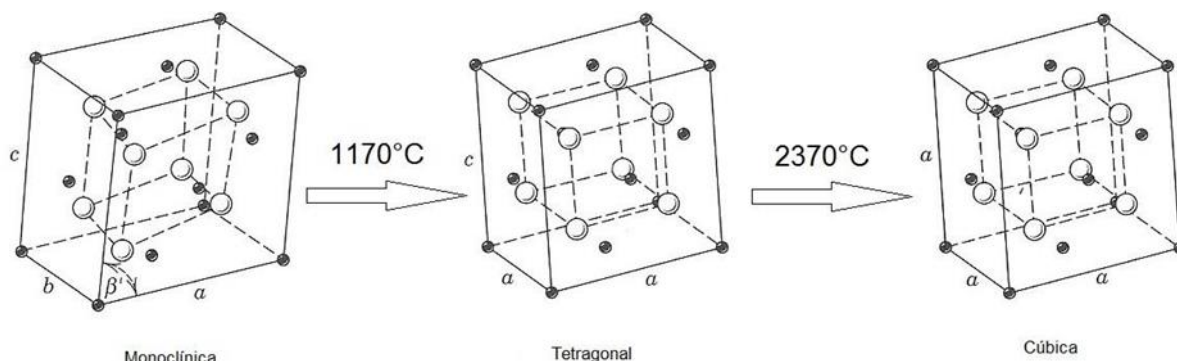
3.1.1.3 Zircônia

A zircônia (ZrO_2), ou óxido de zircônio, é um dos principais materiais utilizados na indústria cerâmica, devido as suas excelentes propriedades, como alta dureza, maior tenacidade à fratura, elevadas resistência mecânica a flexão, ao desgaste e ao choque térmico, baixo módulo de elasticidade e inércia química, resultando assim em uma boa biocompatibilidade. Este óxido possui uma ampla gama de aplicações: como ferramentas de corte, moldes para trefilagem e para extrusão de metal quente, membrana de célula a combustível, implantes odontológicos e ortopédicos, etc. (1,4-6,33-36).

Na Figura 3, pode-se observar que este material possui três fases polimórficas: a fase monoclinica, que é estável até aproximadamente $1170^{\circ}C$; a fase tetragonal, que ocorre após $1170^{\circ}C$ e é estável até cerca de $2370^{\circ}C$; e a fase cúbica que ocorre acima de $2370^{\circ}C$ até a temperatura de fusão, aproximadamente $2680^{\circ}C$. Entretanto, no resfriamento do material, a transformação da fase tetragonal para monoclinica apresenta uma mudança volumétrica drástica, cerca de 3 a 5% de aumento, devido à transformação martensítica, gerando tensões internas no material, resultando na fratura do componente (11,26,37).

Desta maneira, a utilização da zircônia pura não é possível, sendo necessária a estabilização deste material, de modo a impedir que esta transformação de fase ocorra. Para esta estabilização alguns dos principais aditivos utilizados são Y_2O_3 , CaO , MgO , CuO e praticamente todos os óxidos de terras raras. Esta estabilização pode ser total, obtendo-se apenas a fase cúbica, ou parcial, onde se tem a fase cúbica juntamente com a fase tetragonal ou a fase monoclinica (26,37).

Figura 3 - Fases cristalinas da zircônia: (a) monoclínica, (b) tetragonal e (c) cúbica.



Fonte: Adaptado de CHIANG, Y.; BIRNIE III, D. P.; KINGERY, W. D. (26).

Dentre os aditivos utilizados para a estabilização da zircônia, o mais utilizado é a ítria. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) apresenta excelentes propriedades mecânicas, as quais podem ser vistas e comparadas às da alumina na Tabela 1 (36).

Tabela 1 – Propriedades da Y-TZP e Al_2O_3 utilizadas em 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

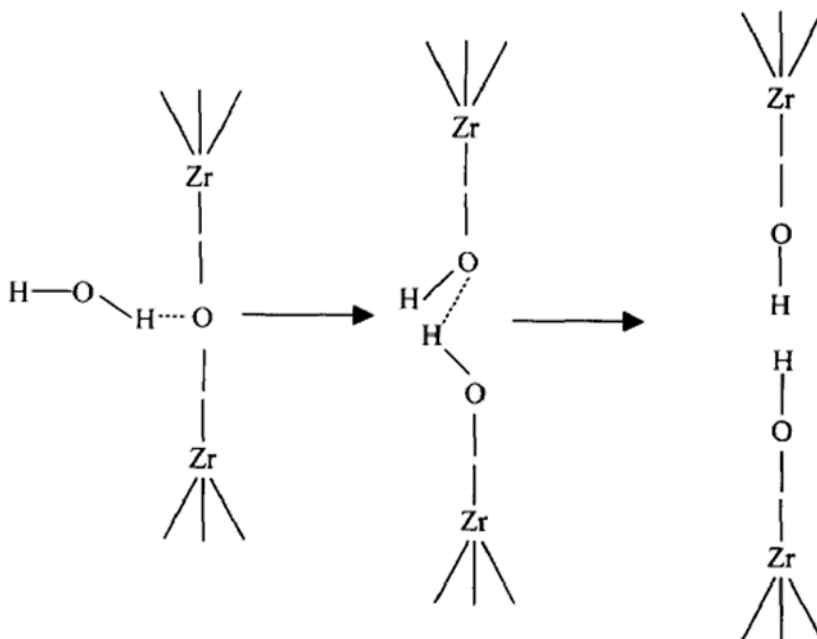
Fonte: PEREIRA, M. M.; VASCONCELOS, W. L.; ZAVAGLIA, C. A. C. Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais. In: ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, H. S. **Biomateriais – Fundamentos & Aplicações**. Rio de Janeiro: Cultura Médica, 2006. cap. 3. p.61-81.

Entretanto, este material apresenta um fenômeno de degradação a baixa temperatura, conhecido também como envelhecimento ou degradação hidrotermal, ou seja, quando submetido a determinadas condições de temperatura (a partir de 37°C) na presença de um fluido, ocorre o estímulo de uma transformação tetragonal-monoclínica generalizada, progressiva e irreversível. Esta mudança de fase gera tensões internas no material, favorecendo o desenvolvimento de microtrincas ao redor

dos grãos transformados, que afetam as propriedades mecânicas do material podendo gerar a falha catastrófica do componente (38-40).

Este fenômeno pode ser explicado pelo modelo de Sato e Shimada, mostrado na Figura 4, o qual se baseia na reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr, o que faz com que a tensão utilizada para manter a estabilização da fase tetragonal seja liberada na superfície, induzindo a transformação de fase no material (40).

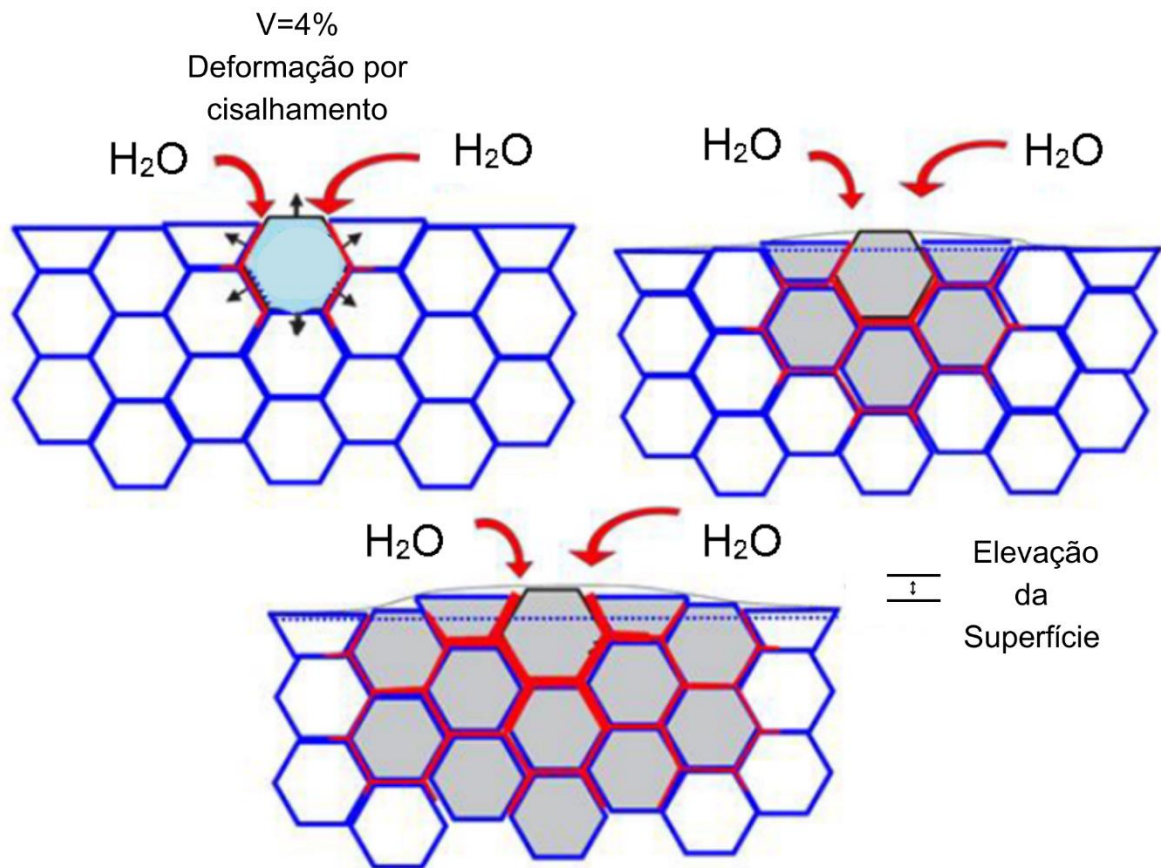
Figura 4 – Reação entre a água e as ligações Zr-O-Zr, onde os íons de oxigênio da água acabam ocupando as vacâncias, enquanto os átomos de hidrogênio ocupam as posições intersticiais adjacentes, gerando uma distorção da rede cristalina.



Fonte: Adaptado de SATO, T.; SHIMADA, M. (40).

Chevalier et al. (41) também descreve este fenômeno, com resultados que apontam que a água, presente no ambiente, penetra na rede da zircônia, fazendo com que os íons de oxigênio ocupem as vacâncias, enquanto que os átomos de hidrogênio ocupam as posições intersticiais adjacentes. Sendo assim, a água faz com que haja uma contração da rede cristalina da zircônia, formando tensões de tração na superfície dos grãos, induzindo-os a uma transformação martensítica, sendo que, com o andamento da transformação, a penetração da água torna-se mais fácil aumentando cada vez mais a velocidade de transformação, como pode ser visto na Figura 5.

Figura 5 – Esquema que descreve o processo de envelhecimento da Y-TZP em seção transversal.



Fonte: Adaptado de CHEVALIER, J. (41).

Sendo assim, devido a esta transformação há um aumento volumétrico, que gera tensões nos grãos vizinhos e conseqüentemente ocorre a formação de microtrincas, as quais facilitam a penetração da água no interior do material, aumentando ainda mais esta transformação, reduzindo as propriedades mecânicas do material e podendo causar sua fratura (40-43). A utilização da zircônia como um compósito, com a adição de alumina como reforço, e o controle de tamanho de grão diminui ou até mesmo inibe este fenômeno de degradação hidrotermal (44-46).

3.2 COMPÓSITOS CERÂMICOS

Os materiais cerâmicos vêm sendo cada vez mais pesquisados para utilização nas mais diversas aplicações, devido as suas excelentes propriedades, como: alta rigidez, estabilidade química, elevada dureza, estabilidade dimensional, entre outras. Porém, sua fragilidade, devido ao acúmulo de tensões em torno de pequenos defeitos, como poros, faz com que estes materiais tenham uma limitação em sua aplicação (47,48).

Para superar estas limitações, causadas pela fragilidade das cerâmicas, uma solução encontrada foi a utilização destes materiais como compósitos, por meio da adição de reforços em sua matriz, levando sempre em consideração a microestrutura resultante, pois é ela quem define as propriedades apresentadas por este compósito (47,48).

3.2.1 Compósitos Zircônia-Alumina

Como já dito anteriormente a alumina é uma cerâmica avançada mais utilizada na indústria, para diversas aplicações, devido às suas excelentes propriedades, mas, a sua baixa tenacidade à fratura limita a produção de peças destes materiais para determinadas aplicações. Sendo assim, há uma grande gama de estudos para melhorar suas propriedades mecânicas, e uma delas é a utilização deste material como compósito (12-15,27,32).

A melhora destas propriedades se deu por meio da adição de partículas de zircônia a esta matriz de alumina. Isto ocorre, pois a zircônia ajuda na inibição do crescimento de grãos, atuando como um aditivo de sinterização, fazendo com que haja a tenacificação da alumina (49,50).

O mesmo pode se dizer da zircônia que, apesar de suas ótimas propriedades, apresenta o fenômeno de envelhecimento, resultando em uma degradação hidrotermal do material na presença de fluídos a baixas temperaturas. Como já comentado, a mudança de fase tetragonal para monoclinica, a qual é acompanhada de uma variação volumétrica, causa tensões internas, que prejudicam as propriedades mecânicas e facilitam o surgimento de microtrincas, diminuindo sua vida útil e podendo até causar a falha catastrófica do item feito deste material. E assim como para a alumina, a utilização da zircônia como matriz de compósitos, também vem sendo amplamente estudada (51-53).

Alguns estudos mostram a utilização de partículas de alumina como reforço para matriz de zircônia. A alumina como reforço diminui, ou até mesmo inibe o fenômeno de envelhecimento da zircônia, pois faz com que haja uma redução das transformações de fases deste material, sem alterar as excelentes propriedades apresentadas por ele (51-53).

Matsui et al. (51) estudaram a cinética da transformação de fases e crescimento de grãos de amostras de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (3Y-

TZP) dopadas com pequenas quantidades de alumina. Para a obtenção das amostras adicionou-se 0,25% em massa de alumina ao pó de 3Y-TZP por processo de hidrólise, sendo produzidas também amostras sem adição de alumina para comparação. As amostras foram sinterizadas entre 1300°C a 1500°C, com tempo de patamar variando entre 0h a 50h. As amostras sinterizadas a 1300°C sem patamar obtiveram densificação de 91,5% DT, enquanto as com patamar de 50h atingiram uma densificação de 99,4% DT. Com o aumento da temperatura e do tempo de patamar obteve-se um aumento da densificação, assim como no tamanho de grão. A taxa de crescimento de grão também é influenciada pela dopagem de alumina, observando um maior crescimento de grão nas amostras dopadas com alumina devido à segregação dos íons de ítrio e alumina para os contornos de grão, fenômeno observado nas amostras sinterizadas a 1300°C por 50h, o qual também provoca a formação de 11 a 15% de fase cúbica no material.

Wu et al. (52) estudaram a degradação hidrotermal de amostras de 3Y-TZP com adições de Al_2O_3 , sinterizadas em variadas temperaturas (1400-1600°C). Os pós foram preparados pelo método de coprecipitação, com concentração de alumina variando de 0, 0,5, 2,5 e 5,0% em massa e as amostras finais foram submetidas a ensaio de envelhecimento acelerado em autoclave (0h-48h). Os autores observaram que a adição de Al_2O_3 promove um pequeno aumento do tamanho de grãos de 3Y-TZP durante a sinterização, além disto houve uma melhora nas propriedades mecânicas do material nos estágios iniciais do fenômeno de envelhecimento, como dureza e resistência à fratura; e um retardo no processo de envelhecimento, pois a alumina gerou um atraso na transformação de fase tetragonal para monoclinica. Outro fator observado foi a interferência da temperatura de sinterização na resistência ao envelhecimento: quanto maior esta temperatura, maior era o crescimento de grão e menor a resistência ao envelhecimento, principalmente nas amostras sem adição de alumina.

Zhang et al. (53) estudaram a minimização da degradação hidrotermal da zircônia sem comprometer suas propriedades mecânicas, por meio da adição de alumina (0,25% em massa), por coprecipitação e por método de mistura, e alteração da temperatura de sinterização (1300-1550°C). Os autores observaram que as amostras obtidas por misturas apresentaram melhores resultados de tenacidade à fratura e resistência a degradação hidrotermal que as amostras obtidas por coprecipitação. Em relação à sinterização, observou-se que a redução da temperatura

de sinterização a 1300°C aumentou a resistência a degradação, devido à segregação de alumina nos contornos de grão e da distribuição heterogênea da ítria na zircônia, porém, a utilização desta temperatura interferiu nas propriedades mecânicas do material, diminuindo sua tenacidade à fratura. Por outro lado, nas amostras com maior temperatura de sinterização também houve uma diminuição da resistência à degradação, pois o aumento da temperatura beneficiou o crescimento de grão e aumentou a quantidade de fase cúbica da zircônia, havendo uma diminuição da concentração de ítria nos grãos tetragonais. Além disto, assim como nos demais estudos citados, observou-se que a presença de alumina diminui a velocidade de transformação de fase tetragonal para monoclínica.

3.3 SINTERIZAÇÃO

A sinterização trata-se de um processo físico, termicamente ativado, que visa consolidar um corpo a partir de um pó, aumentando sua resistência mecânica, e transformando-o em um corpo sólido único. Este processo é originário da pré-história, porém só começou a ser estudado depois de 1940, quando os primeiros estudos foram publicados, possibilitando até hoje o desenvolvimento de novos métodos e modelos de sinterização. O processo de sinterização é principalmente utilizado no segmento da metalurgia do pó, para a produção de peças metálicas, cerâmicas e compósitos metal-cerâmica, a partir dos pós de seus constituintes (54-56).

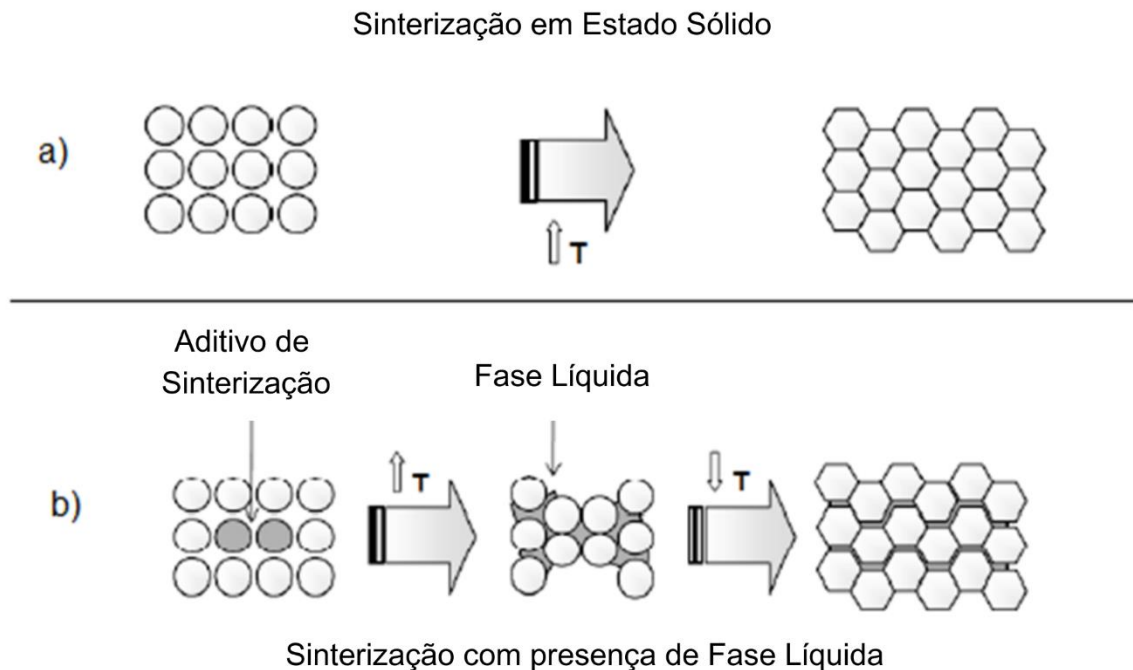
Porém, para a obtenção de um corpo cerâmico totalmente densificado e com microestrutura refinada, vários fatores da sinterização devem ser analisados, como: temperatura de sinterização, tempo de patamar, taxa de aquecimento e resfriamento, controle de atmosfera, aplicação de pressão, quando necessário (54,56,57).

A força motriz necessária para a sinterização é a redução da energia superficial livre. Esta redução é obtida pela substituição de um pó “solto”, o qual possui uma superfície com alta energia, por um sólido rígido único, parcial ou completamente densificado, tendo contornos de grão com energia associada mais baixa, e diminuição de porosidade (56).

Este processo ocorre por meio do transporte difusional de massa, podendo ser realizado por duas vias: via fase líquida, ocorrendo por meio da formação de uma fase líquida devido à fusão de um dos componentes, ou pela adição de aditivos, que se fundem a temperaturas menores que a de sinterização do material base; ou por

fase sólida, onde o componente se encontra somente em estado sólido, necessitando de uma temperatura maior, resultando em um processo mais lento. Estas duas formas de sinterização podem ser vistas na Figura 6 (37,56).

Figura 6 – a) Sinterização via fase sólida; b) Sinterização via fase líquida.



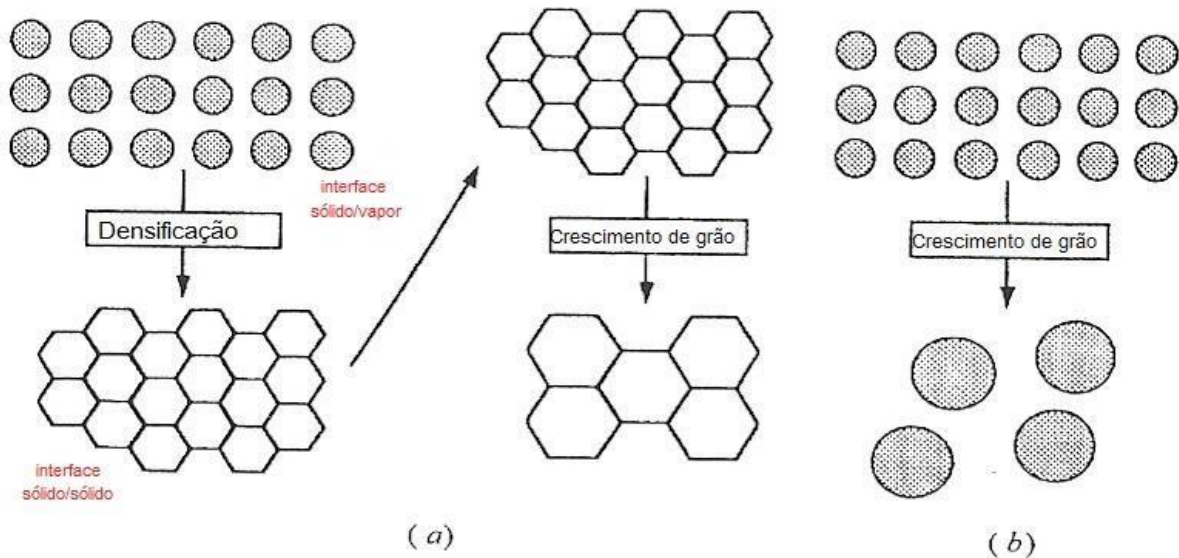
Fonte: BARSOUM, M. W. (37).

3.3.1 Sinterização no Estado Sólido

A sinterização no estado sólido, como dito anteriormente, ocorre quando há o transporte de material sem a presença de qualquer líquido em sua estrutura. Este transporte pode ser realizado de várias maneiras como, por exemplo, por fluxo viscoso (vidros), por difusão atômica (cristais) ou por vapor (materiais com alta pressão de vapor), mas em todas elas o material é transferido para a região de contato entre as partículas vizinhas (54-58).

Entretanto, para que esta sinterização ocorra, é necessária uma força motriz, neste caso a redução da energia superficial livre. Esta redução, mostrada na Figura 7, pode ocorrer por meio do crescimento de grão, reduzindo a área superficial total, e/ou por meio da densificação do material, seguido de crescimento de grão (54-58).

Figura 7 – Representação esquemática dos processos envolvidos na sinterização para redução da energia superficial livre: a) Densificação; b) Crescimento de Grão.



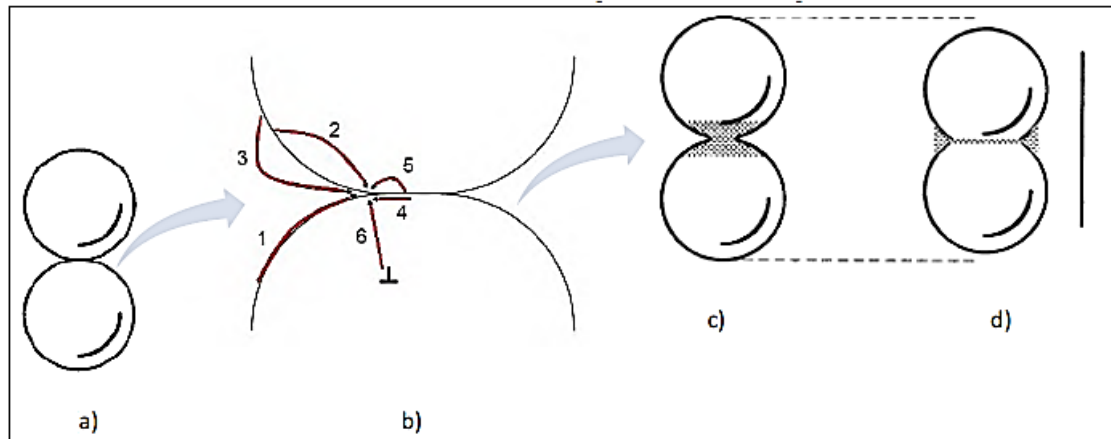
Fonte: Adaptado de BARSOUM, M. W. (37).

Alguns autores (59-61) demonstraram que a transformação $t \rightarrow m$ promovida pela depleção de ítria ocorre por meio da nucleação e acomodação de $m\text{-ZrO}_2$ na superfície e/ou no interior dos grãos de $t\text{-ZrO}_2$, até atingir uma deformação limite, na qual as placas martensíticas induzem uma transformação autocatalítica em todo o grão. Consequentemente, diferentes regiões de tração são criadas preferencialmente nas fronteiras dos grãos, enquanto a energia local total induz microfissuras nessas fronteiras, como mostrado na Figura 7.

Assim, as microfissuras são o principal mecanismo para a evolução volumétrica da degradação hidrotérmica da 3Y-TZP, devido ao fluxo de água nas regiões de microfissuras e fronteiras de grãos, com propagação consequente para o interior da amostra. Além disso, grãos maiores de $t\text{-ZrO}_2$ são mais propensos a apresentar a transformação de fase $t \rightarrow m$ em tempos mais curtos (59-61).

O transporte de material para que ocorra a densificação e o crescimento de grão no material pode ocorrer por diversos mecanismos, variando de acordo com os parâmetros de sinterização, tamanho de partícula, entre outros fatores. A Figura 8, utilizando o modelo de duas esferas, apresenta de maneira esquemática os mecanismos que contribuem para esta forma de sinterização: (54-58).

Figura 8 – Representação esquemática de seis mecanismos que contribuem para sinterização na fase sólida: a) ponto de contato das partículas iniciais; b) mecanismos de transporte que atuam no processo de sinterização, onde (1) difusão superficial, (2) difusão volumétrica partindo da superfície, (3) evaporação-condensação, (4) difusão por contorno de grão, (5) difusão volumétrica por contorno de grão e (6) fluxo plástico; c) resultado dos mecanismos que levam a crescimento de grão; d) resultado dos mecanismos que levam a densificação.



Fonte: Adaptado de b) BLACKFORD, J. D. (55).

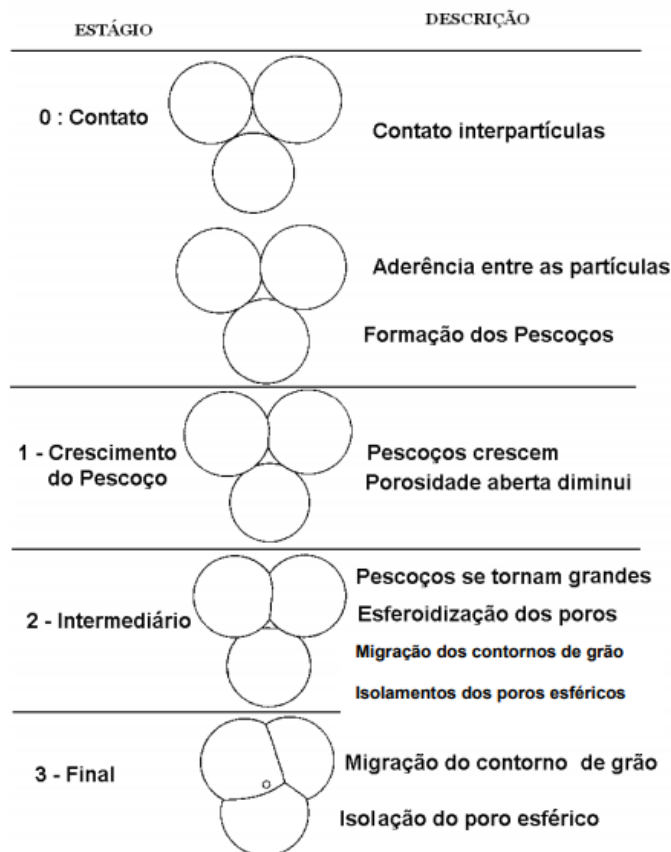
Na difusão superficial, os átomos movimentam-se ao longo da superfície por meio dos defeitos superficiais, sendo o primeiro mecanismo a atuar no transporte de massa na sinterização, por necessitar de uma menor energia de ativação, ou seja, inicia-se a uma temperatura mais baixa que os demais. Já o mecanismo de evaporação-condensação ocorre através dos espaços dos poros, sendo o mais lento de todos os mecanismos, porém sendo muito eficaz para materiais com pequeno tamanho de partícula, com alta área superficial e alta pressão de vapor. Entretanto, ambos os mecanismos não promovem a densificação do material, como mostrado na Figura 8 c) (54-58).

A difusão volumétrica se dá através da estrutura cristalina do material, por meio do fluxo de vacâncias, através do movimento dos átomos do contorno de grão para a região do pescoço, ao mesmo tempo em que as vacâncias migram do pescoço para os contornos de grão, sendo então eliminadas. Na difusão por contorno de grão, o fluxo de átomos e vacâncias acontece nos contornos de grão, devido à alta concentração de defeitos nesta área (37,54-58).

Já o fluxo plástico, o qual também ocorre a partir do interior da rede, se dá por meio do escalamento ou deslizamento das discordâncias resultante da eliminação de vacâncias. Sendo assim, tanto o fluxo plástico quanto a difusão volumétrica promovem a densificação do material, conforme demonstrado na Figura 8 d) (37,54-58).

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios: estágio inicial, estágio intermediário e estágio final. Estes estágios podem ser observados na Figura 9 (54-58).

Figura 9 – Estágios da sinterização por fase sólida.



Fonte: Adaptado de KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. (57).

O estágio inicial é caracterizado pelo movimento de rearranjo das partículas, onde ocorre o contato instantâneo entre elas, dando início à ativação dos mecanismos de transporte, resultando assim na formação de pescoços entre elas, causando a diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas (37,54-58).

No estágio intermediário, o foco é a estrutura dos poros, ou seja, a densificação do compacto, além de um pequeno crescimento de grão. Nesta etapa ocorre a diminuição e arredondamento dos poros interligados, devido ao alargamento dos pescoços, resultando em uma porosidade aberta mínima (37,54-58).

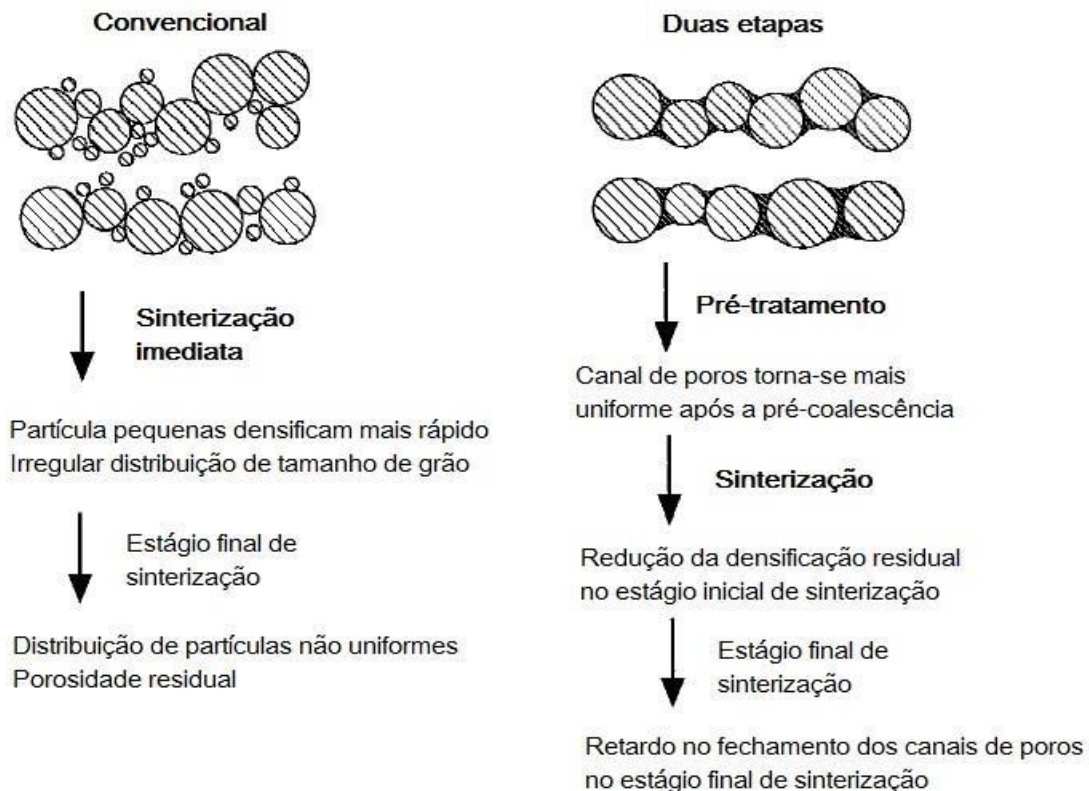
Já o estágio final é a mais lenta de todas as etapas, e nela ocorre o isolamento e eliminação gradual dos poros residuais, por meio da difusão de vacâncias ao longo dos contornos de grão (37,54-58).

3.3.1.1 Sinterização em duas etapas no estado sólido

A fim de obter um maior controle da microestrutura e uma melhor densificação, novos métodos de sinterização vêm sendo pesquisados, sendo um deles a sinterização em duas etapas, a qual envolve a utilização de patamares de sinterização para melhor controlar este processo. Estes patamares permitem explorar melhor os fenômenos de difusão e crescimento de grão, resultando em uma microestrutura final mais densificada, homogênea e refinada, do que aquelas obtidas pela sinterização convencional em uma etapa, ocasionando a melhora de determinadas propriedades do material (62-65).

Este método de sinterização envolve um tratamento térmico em duas etapas, utilizando temperaturas abaixo da temperatura do estágio inicial da sinterização convencional, chamado pré-coalescência. Este processo inicial promove um aumento da formação de pescoço entre as partículas, havendo assim a eliminação de partículas finas e pequenos poros associados a ela, aumentando a uniformidade do material, a qual faz com que a porosidade fique aberta por um maior período, causando a inibição do crescimento de grão. Entretanto, neste estágio a taxa de compressão é reduzida, havendo assim a redução da densificação do material, porém, este problema é compensado no estágio final da sinterização, onde em temperaturas mais elevadas há um aumento rápido da taxa de compressão, promovendo uma densidade elevada. Este processo pode ser visto na Figura 10 (62).

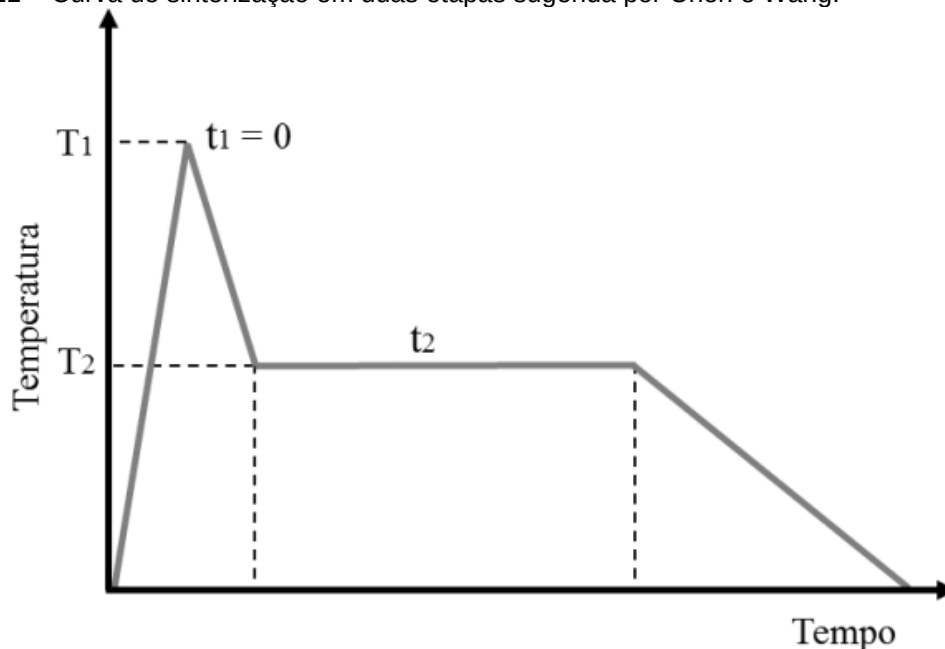
Figura 10 – Resumo das etapas da sinterização convencional e comparação a sinterização em duas etapas.



Fonte: Adaptado de LIN, F. J.; DE JONGHE, L. C.; RAHAMAN, M.N. (62).

Entretanto, Chen e Wang (63) propuseram uma outra proposta de sinterização em duas etapas, a qual reduz o crescimento de grão através de um maior controle dos mecanismos de crescimento de grão e densificação, obtendo-se corpos cerâmicos totalmente densos e com grãos extremamente refinados, sem necessitar de aplicação de pressão. Este método de sinterização é feito por meio de uma curva de aquecimento, onde o material é submetido a um rápido pico de temperatura, ou seja, a uma temperatura maior (T_1), por um curto período de tempo, seguido de um resfriamento até a temperatura de sinterização (T_2), mantendo-se nessa condição por um determinado período de tempo, maior que o primeiro patamar, resultando assim na densificação do material sem que haja o crescimento de grão. Na Figura 11 pode-se observar esta curva de sinterização sugerida por Chen e Wang (63-66).

Figura 11 – Curva de sinterização em duas etapas sugerida por Chen e Wang.



Fonte: Adaptado de MONTEDO, O. R. K. et. al. (66).

Este comportamento de densificação sem o crescimento de grão ocorre pelo travamento dos contornos de grão uns pelos outros, em junções tríplices, quando há o aquecimento a alta temperatura. Para que isto ocorra, é necessário que uma densidade crítica seja alcançada, para que uma quantidade suficiente de junções tríplices seja criada, e assim possam inibir o crescimento dos grãos devido ao travamento estrutural do material, enquanto há apenas a densificação do corpo pela diminuição dos poros. Já a segunda etapa, ocorre em um determinado intervalo de temperatura, denominado de “janela cinética”, devido ao rápido resfriamento para uma faixa temperatura crítica, pois nessa região, durante a sinterização, ocorre a eliminação da porosidade residual sem haver o crescimento de grão, devendo permanecer nela por um período maior de tempo por possuir uma cinética mais lenta (63-67).

Porém, para que este método seja eficaz e possa se obter a microestrutura desejada, a escolha correta das temperaturas é de suma importância, pois a segunda etapa é conseqüentemente afetada pela primeira. Sendo assim, o primeiro patamar deve ter uma temperatura alta o suficiente para que haja o alcance de uma densidade relativa crítica boa (70% ou mais) (63-67).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 PREPARAÇÃO DAS SUSPENSÕES

Para este trabalho utilizou-se como matérias-primas: pó de zircônia submicrométrica estabilizada com 3%mol de ítria na fase tetragonal (TZ-3Y-E, Tosoh, Japão), com tamanho médio de partícula de 40nm, e pó de alumina comercial (AKP-53, Sumitomo Chemical Co., Japão) com tamanho médio de partícula de 180nm.

Foram estudadas 5 composições, nas quais foram variadas as quantidades, em volume, de Al_2O_3 adicionadas na matriz de ZrO_2 . Foram adicionados 5, 15, 20 e 50% em volume de Al_2O_3 .

Realizou-se o preparo de todas as suspensões por meio do método de misturas, ou seja, preparou-se separadamente as suspensões de ZrO_2 e Al_2O_3 para posteriormente misturá-las e obter-se o compósito desejado (32).

Preparou-se a suspensão de Al_2O_3 em um moinho de bolas, em meio alcoólico com proporção bola/material de 2:1 (bolas de zircônia com 3mm de diâmetro) e utilizando 0,5%p de defloculante polivinilbutiral (PVB), por um período de 14 horas.

De forma paralela, preparou-se a suspensão de ZrO_2 também em moinho de bolas em meio alcoólico com proporção bola/material de 5:1 (bolas de zircônia com 3mm de diâmetro) e utilizando 0,5%p de defloculante PVB, por um período de 12 horas.

Para a realização da mistura das duas suspensões para a obtenção do compósito, manteve-se a suspensão de ZrO_2 sob agitação manual e realizou-se a adição lenta da suspensão de Al_2O_3 , por meio de gotejamento. Realizado este processo, colocou-se a mistura obtida novamente em moinho de bolas, por um período de 10 horas.

Efetuuou-se este processo para todas as composições estudadas, sendo que para a composição com 100%vol de ZrO_2 realizaram-se apenas os processos feitos antes da mistura.

4.2 SECAGEM DAS SUSPENSÕES

Após a mistura dos pós, efetuou-se a secagem das misturas por meio de fluxo de ar quente. Posteriormente a esta secagem, separaram-se os pós dos meios de moagem, passando-os por uma peneira de *nylon* de 80 mesh.

4.3 CONFORMAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

A conformação dos pós foi feita por prensagem uniaxial (Marcon, modelo MPH-10) com 200 MPa, em um molde de 6 mm de diâmetro, resultando em amostras na forma de pastilhas cilíndricas com diâmetro de 6mm e 3mm de altura. Após a prensagem, as amostras foram pesadas e foram feitas as medidas de espessura e diâmetro, para cálculo da densidade geométrica a verde.

4.4 DENSIDADE TEÓRICA

Calcularam-se as densidades teóricas (DT) dos compósitos pela regra das misturas, utilizando-se a Equação 1:

$$DT = (\%vol A \times dA) + (\%vol Z \times dZ) \quad (1)$$

Onde:

- DT – densidade teórica;
- %vol A – porcentagem em volume da Alumina;
- %vol Z – porcentagem em volume da Zircônia;
- dA – densidade da Alumina;
- dZ – densidade da Zircônia.

Os valores de densidade utilizados, fornecidos pelo fabricante dos pós foram: 3,98g/cm³ para a alumina e 6,0598g/cm³ para a zircônia.

As denominações e densidades teóricas calculadas a partir da equação 1, para as composições que foram estudadas, encontram-se na Tabela 2.

Tabela 2 – Denominações das composições estudadas e suas densidades teóricas.

Composição		Denominação	Densidade teórica (g/cm ³)
ZrO ₂ (%)	Al ₂ O ₃ (%)		
100	-	100% Z	6,05
95	5	95% Z	5,95
85	15	85% Z	5,74
80	20	80% Z	5,64
50	50	50% Z	5,02

Fonte: A autora.

4.5 SINTERIZAÇÃO

Após a prensagem, sinterizaram-se as amostras em forno elétrico convencional com resistência de dissiliceto de molibdênio (MoSi_2 , marca EDG, modelo EDG1800). Foram sinterizadas 5 amostras de cada composição para cada condição de sinterização.

4.5.1 Sinterização em Uma Etapa

Na sinterização em uma etapa, sinterizaram-se as amostras devidamente conformadas a 1550°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, onde para atingir-se diferentes tamanhos de grãos, variou-se o patamar de sinterização, sendo realizado um patamar de 2 horas para determinadas amostras e um patamar de 8 horas para outras amostras.

4.5.2 Sinterização em Duas Etapas

Para a sinterização em duas etapas, sinterizaram-se as amostras pelo método Chen, com o objetivo de obter-se menores tamanhos de grão, utilizando-se a seguinte curva de sinterização (68): Aqueceram-se as amostras até a temperatura de 1500°C , com patamar de 5 minutos e então resfriou-se até a temperatura de 1450°C , com patamar de 2 horas. A taxa de aquecimento foi de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e as amostras foram resfriadas a $15^\circ\text{C}/\text{min}$ até a temperatura ambiente.

4.6 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPÓSITOS SINTERIZADOS

4.6.1 Densidade Aparente e Densidade Relativa

Determinou-se a densidade aparente (DA) dos compósitos sinterizados pela técnica de imersão em líquido, baseada no princípio de Arquimedes. Para isso, imergiram-se as amostras, por um período de 24 horas, em água destilada, com densidade conhecida, e então, posteriormente a este tempo, realizaram-se as medidas de peso imerso e de peso úmido das amostras. Feito isto, secaram-se as amostras em estufa por 24 horas, para então determinar-se o peso seco.

Após este processo, calculou-se a densidade aparente pela Equação 2:

$$DA = \left(\frac{M_s}{M_u - M_i} \right) \cdot \rho_a \quad (2)$$

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 de densidade aparente são apresentados como percentual da densidade teórica, portanto aparecendo como densidade relativa. As densidades teóricas das amostras foram calculadas pela Equação 1 e estão apresentadas na Tabela 2.

As medidas de densidade relativa foram analisadas estatisticamente por meio do teste de Tukey, considerando uma diferença estatisticamente significativa quando $p < 0,05$. As análises foram realizadas com o software Action Stat, versão 3.0.0 (69).

4.6.2 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Para a realização da MEV, prepararam-se devidamente as amostras, sendo elas embutidas em resina de poliéster e desbastadas com lixas d'água de carbetto de silício, de forma decrescente de granulometria (80, 320 e 600 *mesh*), a fim de obter-se uma superfície mais plana. Posteriormente, poliram-se as amostras com pasta de diamante de 6 e 3 μm em uma politriz, utilizando-se pano de polimento e álcool isopropílico.

Ao término deste polimento as amostras foram desembutidas e limpas, as quais foram então submetidas a um ataque térmico, a uma temperatura de aproximadamente 100°C abaixo da temperatura de sinterização, com uma taxa de 15°C/min, com um patamar de 10 minutos, visando uma boa revelação dos contornos de grãos.

Para o estudo da microestrutura e verificação do tamanho de grão do compósito, recobriram-se as amostras com um filme fino de uma liga de ouro e paládio, pelo método *Sputtering*, em equipamento de recobrimento a plasma (marca: Shimadzu, modelo: Ion Coater IC-50), com tempo de 90s. Feito isto, realizou-se a análise microestrutural das amostras em um microscópio eletrônico de varredura com canhão de emissão de campo (FEG-MEV marca: TESCAN, modelo MIRA3).

4.6.3 Tamanho de grão

Para a realização das medidas tamanho de grão dos compósitos utilizou-se o método linear, com o auxílio do *software* ImageJ, por meio das imagens obtidas pela microscopia eletrônica de varredura.

Para esta análise, primeiramente, definiu-se a escala que corresponde ao valor da barra de medida determinada pela magnificação da imagem. Com a ajuda da ferramenta do programa, mediu-se a maior distância de cada grão. Os dados foram então armazenados pelo *software*, o qual calculou o tamanho de grão médio.

As medidas de tamanho de grão, assim como a densidade relativa, também foram analisadas estatisticamente por meio do teste de Tukey, considerando uma diferença estatisticamente significativa quando $p < 0,05$. As análises foram realizadas com o *software* Action Stat, versão 3.0.0 (69).

4.6.4 Difração de Raios X (DRX)

O objetivo de realizar a difratometria de raios X foi observar a presença de fase monoclinica e/ou tetragonal da zircônia, após o processo de sinterização.

Utilizou-se a difratometria de raios X também para verificar a presença da fase monoclinica e/ou tetragonal da zircônia, após o processo de envelhecimento hidrotermal da zircônia, para as diferentes composições das amostras.

Para realização desta análise utilizou-se um difratômetro de raios X da (marca RIGAKU, modelo Miniflex 600) com radiação $K\alpha(\text{Cu}) = 1,5405 \text{ \AA}$, operando com tensão de 40 kV e corrente de 15 mA. O intervalo de varredura 2θ foi entre 5° e 90° , com uma velocidade de varredura de $5^\circ/\text{minuto}$.

Analisaram-se os difratogramas obtidos por meio do *software Crystallographica SearchMatch*, onde se identificaram as fases por meio das fichas padrões da base de dados *Powder Diffraction File* (PDF) mantido pelo *International Centre for Diffraction Data* (ICDD).

4.6.5 Espectrômetro Raman

A Espectroscopia Raman é uma técnica que utiliza uma fonte de luz monocromática, a qual, ao interagir com um objeto, é dispersa de duas formas: de maneira elástica, mantendo a mesma energia, ou inelasticamente, com energia diferente da original. Na prática, um feixe de *laser* de baixa potência é empregado para iluminar pequenas áreas do objeto de interesse. Quando o feixe incide sobre a

área selecionada, ele se espalha em várias direções, sendo que uma fração dessa radiação sofre espalhamento inelástico, ou seja, com frequência (ou comprimento de onda) diferente da radiação incidente. A diferença de energia entre a radiação que incide e a que se espalha está relacionada à energia de vibração dos átomos presentes na área estudada. Essa frequência de vibração oferece informações sobre como os átomos estão ligados e permite obter dados sobre a geometria molecular do material. Assim, como cada molécula ou cristal tem suas frequências de vibração características, pode-se então identificá-las e analisá-las (71).

Os espectros Raman utilizados neste estudo foram obtidos com um equipamento *SENTERA Dispersive Raman Microscope* (marca Bruker). A excitação foi realizada com um laser de íons, com comprimento de onda de 532 nm (verde), e objetiva de 50x, com potência de feixe de 0,2 mW. O tempo de integração utilizado foi de 120 segundos.

4.6.6 Perfilometria Óptica 3D

Para a análise da rugosidade superficial utilizou-se um perfilômetro 3D (*Marca Taylor Hobson AMETEK*), onde dois parâmetros de rugosidade superficial foram obtidos (R_a e R_z). Para a realização deste ensaio, as amostras foram recobertas com um filme fino de uma liga de ouro e paládio, pelo método *Sputtering*, em equipamento de recobrimento a plasma (marca: *Shimadzu*, modelo: *Ion Coater IC-50*), com tempo de 90s e então submetidas à avaliação da rugosidade superficial.

4.6.7 Quantificação da Fase Monoclínica

Após o envelhecimento acelerado na autoclave, foram utilizados os DRX para calcular a relação entre as intensidades integradas dos picos do sistema das fases monoclínica-tetragonal da ZrO_2 , através da Equação 3, conforme proposto por Garvie e Nicholson (72):

$$X_m = \frac{I_m(\bar{1}11) + I_m(111)}{I_m(\bar{1}11) + I_m(111) + I_t(101)} \quad (3)$$

Onde:

- X_m : razão das intensidades integradas;
- $I_m(hkl)$: intensidade integrada do pico de difração da fase monoclínica;
- $I_t(hkl)$: intensidade integrada do pico de difração da fase tetragonal.

Para determinar a fração volumétrica da fase monoclinica (V_m) foi utilizada a Equação 4, proposta por Toraya e colaboradores (73):

$$V_m = \frac{1,311X_m}{1 + 0,311X_m} \quad (4)$$

4.7 ENVELHECIMENTO ACELERADO EM AUTOCLAVE

A análise da degradação hidrotérmica da zircônia foi feita por meio de testes acelerados e ativados termicamente, com temperatura acima de 37°C, em autoclave. Várias pesquisas (74,75) determinaram que o envelhecimento em autoclave durante 1 hora a 134°C, através de mecanismos de nucleação e crescimento da fase monoclinica, tem teoricamente o efeito de 3 a 4 anos *in vivo*.

Neste trabalho, realizou-se o ensaio em uma autoclave vertical (marca: Alpha Life Science, série: ALS) a 127°C com pressão de 1,5 kgf/cm². Colocou-se as amostras em béqueres de 50ml, e adicionou-se 30ml de saliva artificial a elas. A composição da saliva artificial encontra-se na Tabela 3:

Tabela 3 – Composição da saliva artificial.

Componente	Quantidade
Mucina	35,00g
Cloreto de potássio	1,20g
Cloreto de sódio	0,85g
Hidrogeno ortofosfato de dipotássio	0,35g
Cloreto de magnésio	0,05g
Cloreto de cálcio	0,20g
Xilitol	20,00g
Água destilada	1L

Fonte: Erva Doce Farmácia de Manipulação e Homeopatia.

Para a realização desta análise, os béqueres foram fechados com papel alumínio e acondicionados no suporte de alumínio da própria autoclave, como mostra a Figura 12.

Figura 12 – Amostras em autoclave para realização do ensaio de degradação hidrotermal.



Fonte: A autora.

As amostras foram mantidas na autoclave para o envelhecimento por um período de 5 horas e por um período de 10 horas.

4.7.1 Caracterização das amostras degradadas

Após o processo de envelhecimento, caracterizaram-se as amostras por difração de raios X, espectroscopia Raman e perfilometria, a fim de verificar a influência deste fenômeno nesses compósitos. As condições das análises foram as mesmas citadas anteriormente.

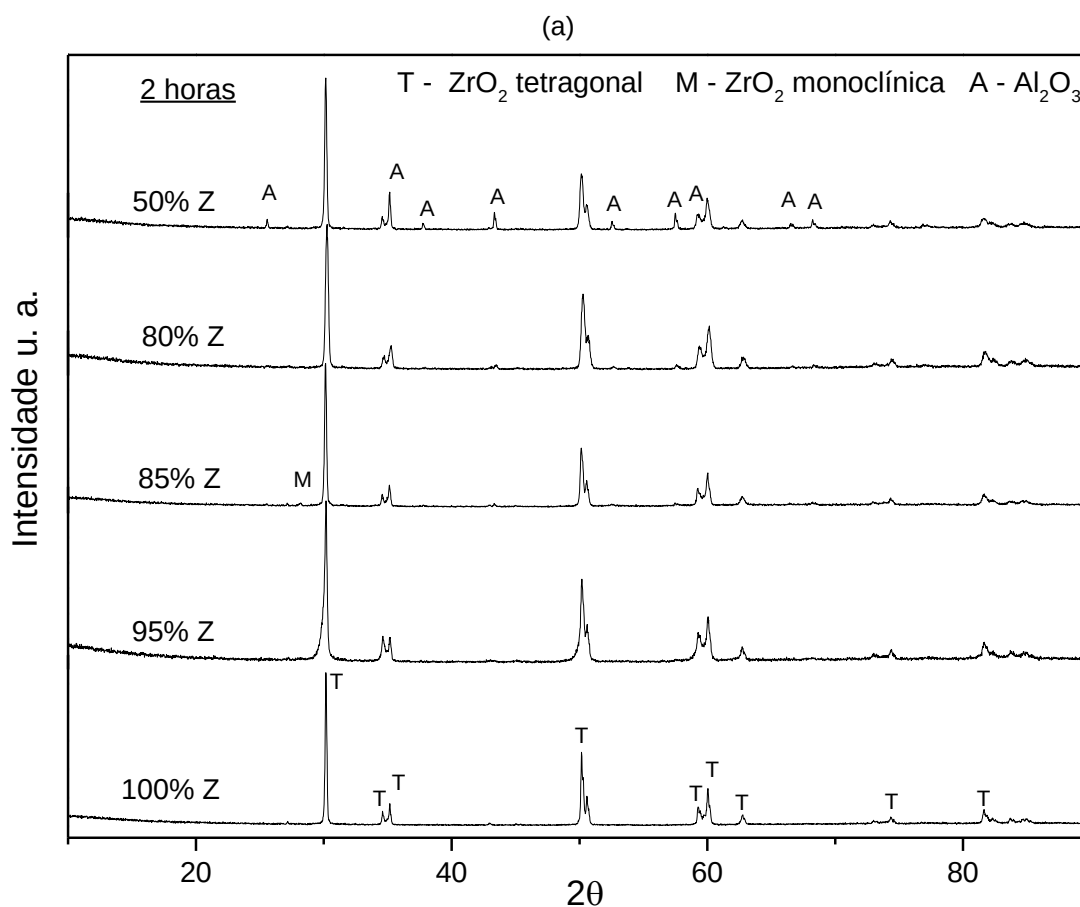
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

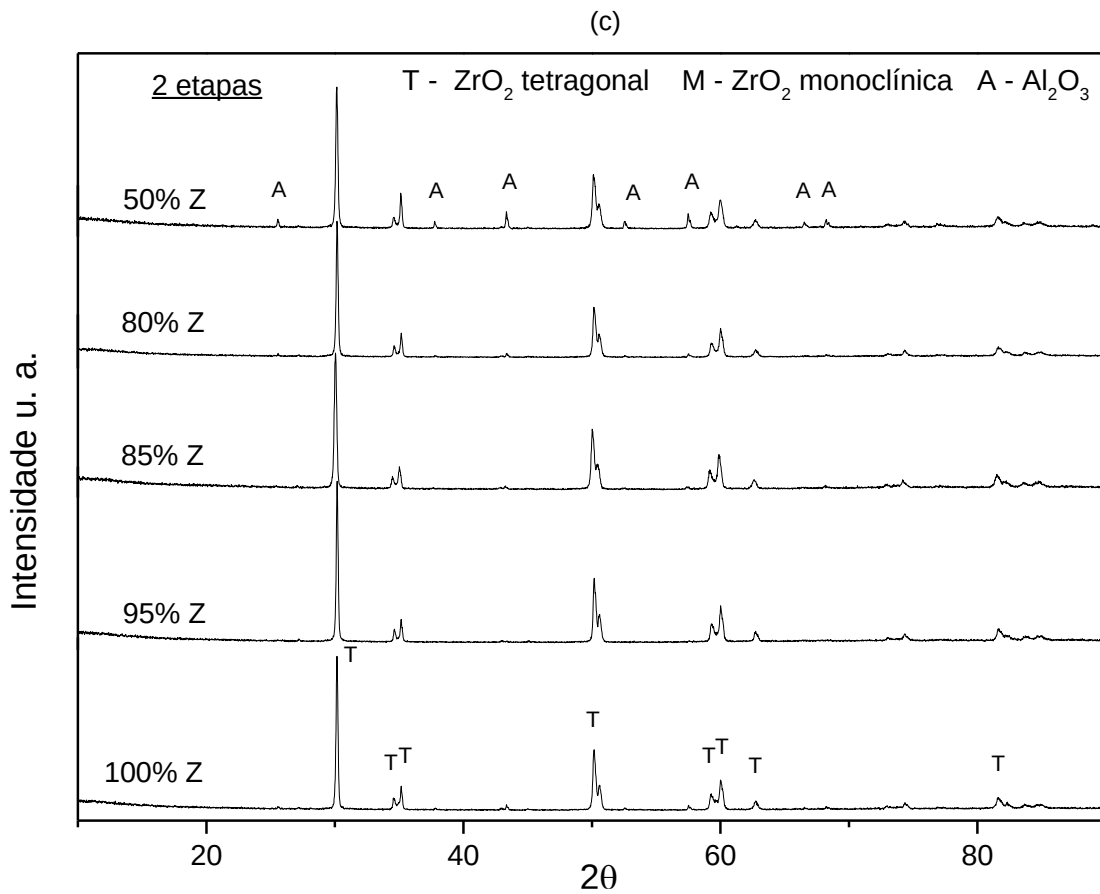
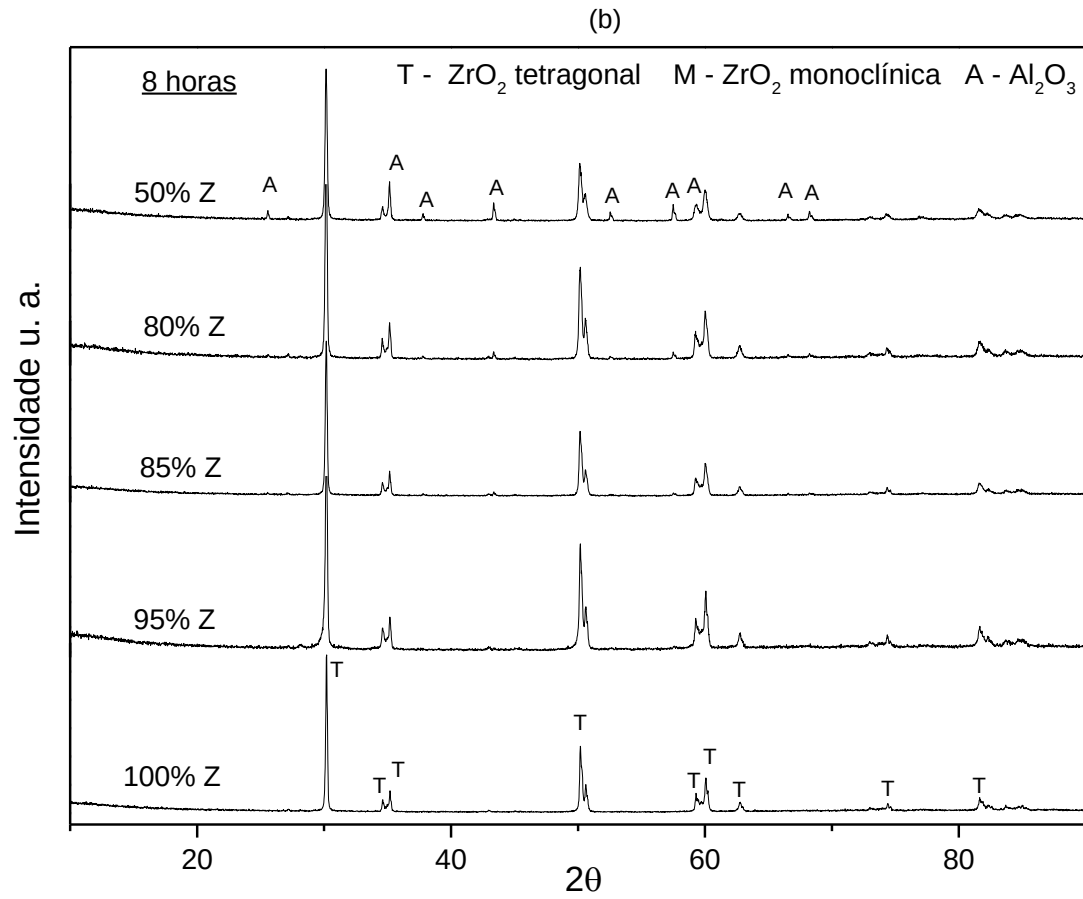
5.1 ANÁLISE MICROESTRUTURAL

5.1.1 Difratometria de Raio-X

A Figura 13 apresenta os difratogramas de todas as composições estudadas sinterizadas a 1500°C/2h, 1500°C/8h e em duas etapas. Observa-se que, como esperado, quando se aumenta a quantidade de alumina nos compósitos, os picos de difração referentes à fase alumina aumentam sua intensidade.

Figura 13 - DRX das composições 100% Z, 95% Z, 85% Z, 80% Z e 50% Z, sinterizadas: (a) 2 horas; (b) 8 horas e (c) em duas etapas.

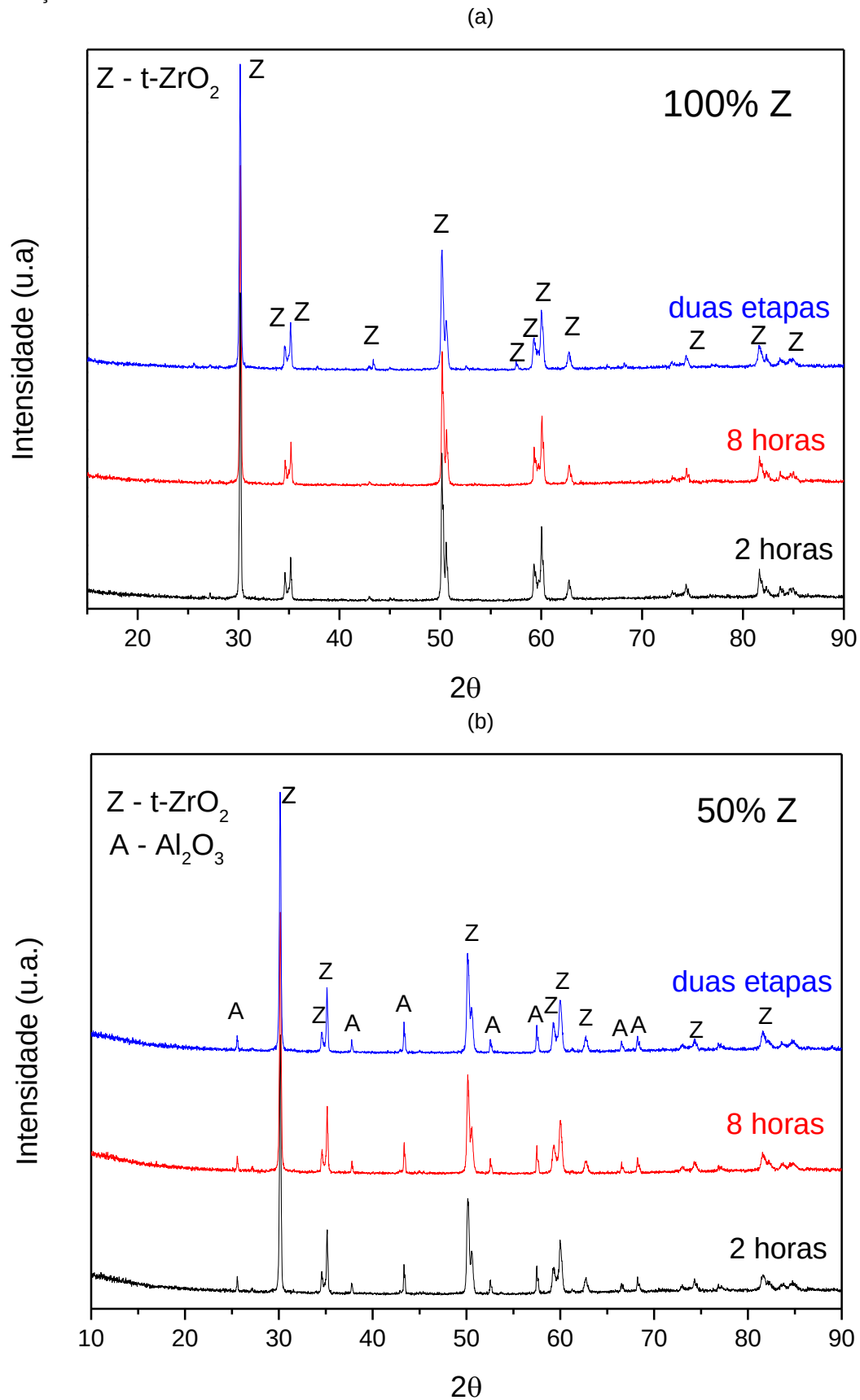




Fonte: A autora.

A Figura 14 apresenta o DRX da zircônia e da composição 50%ZrO₂-50%Al₂O₃ sinterizadas nas diferentes condições. Observa-se nos difratogramas que não há a presença de picos de difração referentes à fase da zircônia monoclínica. Isso indica que o tempo, a curva de sinterização e a adição de alumina não causaram nenhuma mudança na estrutura da zircônia, a qual manteve a sua estrutura tetragonal após as sinterizações.

Figura 14 - DRX da (a) zircônia e (b) composição 50%ZrO₂-50%Al₂O₃ sinterizadas nas diferentes condições.



Fonte: A autora.

5.1.2 Densidade

As densidades relativas das diferentes composições são mostradas na Tabela 4. As densidades apresentam valores semelhantes para todas as composições, sendo que a amostra 50% Z apresentou uma densidade um pouco maior, provavelmente devido ao fato de a distribuição de tamanho de partículas desta composição ser um pouco mais larga.

Tabela 4 - Densidades a verde das composições.

Composição	Densidade Relativa (%)
100% Z	47,0 ± 3,3
95% Z	47,6 ± 3,8
85% Z	41,0 ± 4,1
80% Z	44,6 ± 3,9
50% Z	52,2 ± 1,3

Fonte: A autora.

A Tabela 5 apresenta os valores das densidades relativas dos compósitos que foram sinterizados convencionalmente a 1500°C/2h, a 1500°C/8h e em duas etapas.

Observa-se pela Tabela 5 que, todas as composições atingiram densidades relativas superiores a 94%, o que indica que as curvas de sinterização foram eficientes para o processo de densificação dessas composições, independente da quantidade de alumina adicionada. Para se obter melhores densificações para a sinterização em duas etapas, recomenda-se a utilização de patamares de sinterização diferentes e mais adequados para cada composição.

Tabela 5 – Valores de densidade relativa das composições sinterizadas por 2 horas, 8 horas e 2 etapas.

(continua)

Sinterização	Composição	Densidade Relativa (%DT)
1500°C/2h	100% Z	96,25 ± 1,60
	95% Z	96,24 ± 2,44
	85% Z	97,23 ± 1,41
	80% Z	96,45 ± 1,16

Tabela 5 – Valores de densidade relativa das composições sinterizadas por 2 horas, 8 horas e 2 etapas.

(conclusão)

1500°C/2h	50% Z	97,36 ± 1,43
1500°C/8h	100% Z	96,50 ± 0,46
	95% Z	94,89 ± 2,21
	85% Z	95,17 ± 1,36
	80% Z	95,71 ± 1,34
	50% Z	94,06 ± 0,62
Duas etapas	100% Z	94,27 ± 0,98
	95% Z	96,02 ± 0,45
	85% Z	97,50 ± 1,30
	80% Z	97,84 ± 1,03
	50% Z	96,50 ± 0,19

Fonte: A autora.

Na fabricação de materiais cerâmicos, busca-se, ao mesmo tempo, favorecer a densificação e evitar o crescimento dos grãos. No entanto, em processos de sinterização sem pressão, é desafiador incentivar esta densificação sem também estimular o aumento do tamanho dos grãos (66).

5.1.3 MEV e Tamanho de Grão

A Tabela 6 apresenta os valores dos tamanhos de grão da zircônia nos compósitos que foram sinterizadas convencionalmente a 1500°C/2h, a 1500°C/8h e em duas etapas.

Tabela 6 – Valores de tamanho de grão dos compósitos analisados.

(continua)

Composição	Condição	Tamanho de grão (µm)
100% Z	2h	0,29 ± 0,15 ^b
	8h	0,29 ± 0,12 ^b
	2T	0,44 ± 0,23 ^a

Tabela 6 – Valores de tamanho de grão dos compósitos analisados.

(conclusão)

95% Z	2h	$0,31 \pm 0,17^b$
	8h	$0,51 \pm 0,21^a$
	2T	$0,28 \pm 0,12^b$
85% Z	2h	$0,30 \pm 0,11^b$
	8h	$0,44 \pm 0,15^a$
	2T	$0,21 \pm 0,09^c$
80% Z	2h	$0,43 \pm 0,23^a$
	2T	$0,23 \pm 0,09^b$
50% Z	2h	$0,36 \pm 0,14^b$
	8h	$0,49 \pm 0,19^a$
	2T	$0,35 \pm 0,18^b$

* Médias seguidas pela mesma letra, para cada composição, não diferem entre si, teste *Tukey* com 95 % de confiabilidade

Fonte: A autora.

A análise estatística foi realizada entre os dados obtidos nas condições de 2h, 8h e 2T para cada composição separadamente. Não foi realizada a análise estatística entre as diferentes composições. De forma geral, o tempo de sinterização de 8h promoveu o crescimento de grão e a condição de sinterização em 2 etapas resultou no menor tamanho médio de grão em duas composições específicas: 85% Z e 80% Z. As composições de 95% Z e 50% Z obtiveram médias de tamanho de grão estatisticamente equivalentes entre as condições de 2h e 2 etapas.

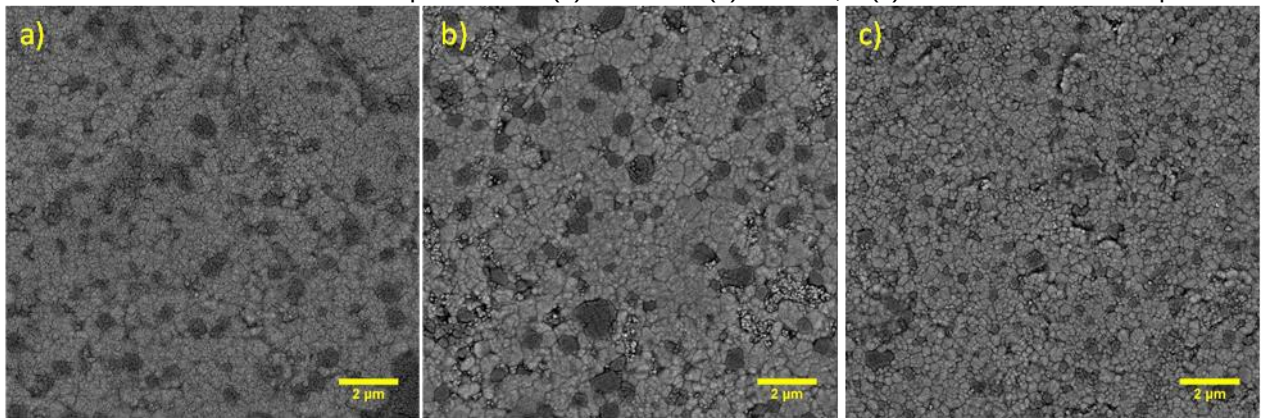
A composição 100% Z apresentou um comportamento diferente, pois as amostras sinterizadas a 1500°C por 2 horas e 8 horas apresentaram tamanhos de grão similares e as amostras sinterizadas em duas etapas apresentaram tamanhos de grão maiores, o que não era esperado. Esse maior tamanho de grão pode estar relacionado com a escolha das temperaturas das etapas de sinterização, as quais não foram efetivas em controlar o crescimento de grão da zircônia.

Pelos resultados apresentados na Tabela 6, observa-se que a inclusão de uma segunda fase (alumina) não interferiu significativamente no tamanho de grão da matriz (zircônia). O mesmo efeito pode-se observar na utilização da sinterização em duas etapas, onde há uma pequena diminuição do tamanho de grão da matriz se comparado com a sinterização convencional do compósito de mesma composição. Comparando o tamanho de grãos entre as diferentes formas de sinterização, o refinamento da microestrutura foi sutil.

O controle da curva de sinterização é uma técnica simples e eficiente para o aprimoramento da microestrutura. No entanto, ajustar as temperaturas nas diferentes etapas para atingir uma condição ideal para cada material tem se mostrado um desafio em diversos estudos dessa área. A segunda fase pode impactar tanto na definição das temperaturas dos patamares de sinterização quanto na evolução microestrutural (76,77).

As imagens de MEV da composição de 85% Z, sinterizadas nas diferentes condições são mostradas na Figura 15. Observa-se que as sinterizações foram efetivas para produzir microestruturas com tamanhos de grãos diferentes.

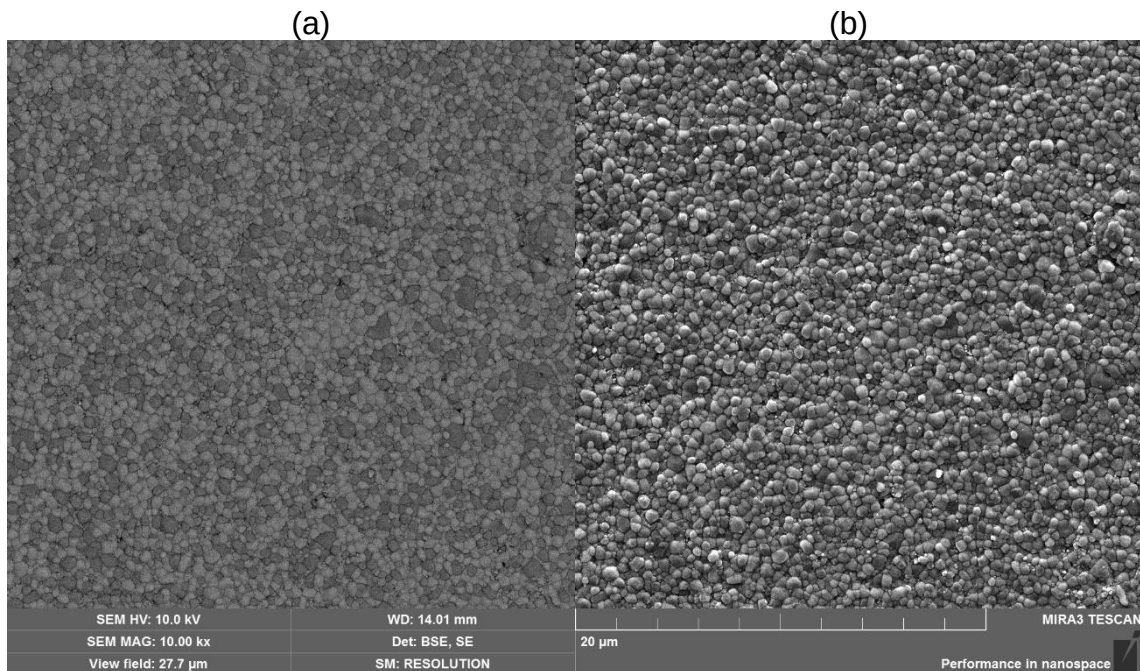
Figura 15 - Imagens de MEV, com elétrons retroespalhados, da composição 85% Z sinterizadas convencionalmente a 1500°C com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas; e (c) sinterizadas em 2 etapas.



Fonte: A autora.

A Figura 16 apresenta as imagens de MEV da composição 50% Z, sendo a imagem (a) feita com elétrons retroespalhados e a imagem (b) com elétrons secundários. Pela Figura 16 (a) observa-se uma microestrutura na qual a zircônia e a alumina estão bem distribuídas, mostrando a efetividade do processo de mistura utilizado. Pela Figura 16 (b), observa-se uma microestrutura com alta densidade, o que corrobora com os dados de densidade relativa apresentados na Tabela 2.

Figura 16 - Imagens de MEV da amostra de 50% Z: (a) elétrons retroespalhados e (b) elétrons secundários.



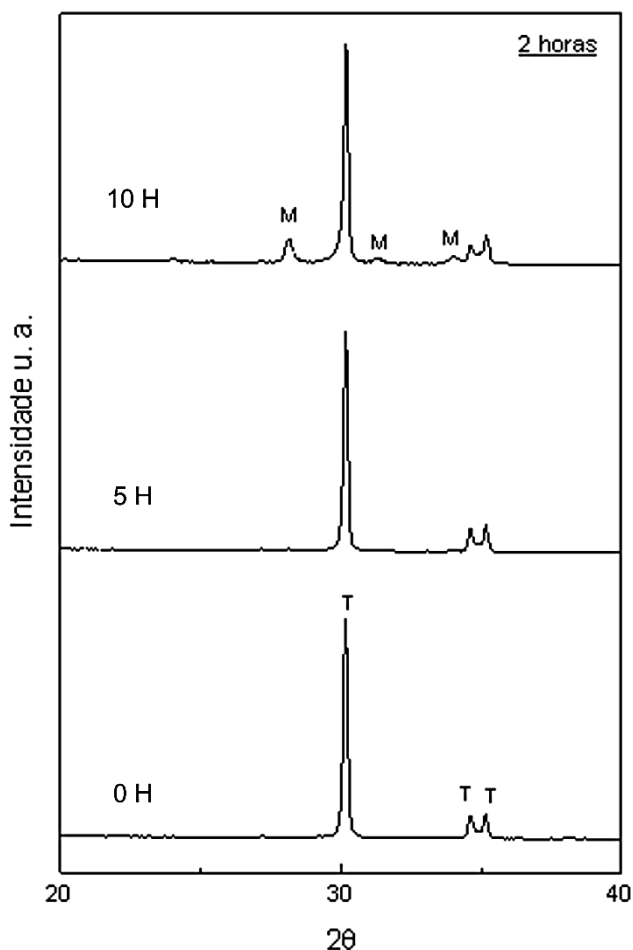
Fonte: A autora.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS DEGRADADAS

5.2.1 Difratometria de Raio-X

A Figura 17 mostra a comparação entre o DRX da zircônia sinterizada a 1500°C/2h, antes, após 5h e após 10h de degradação hidrotermal. Pode-se observar que o ensaio de degradação de 5h não foi suficiente para degradar a amostra, já com o tempo de degradação de 10h, a amostra apresentou picos de zircônia monoclinica, indicando que houve a degradação hidrotermal da amostra.

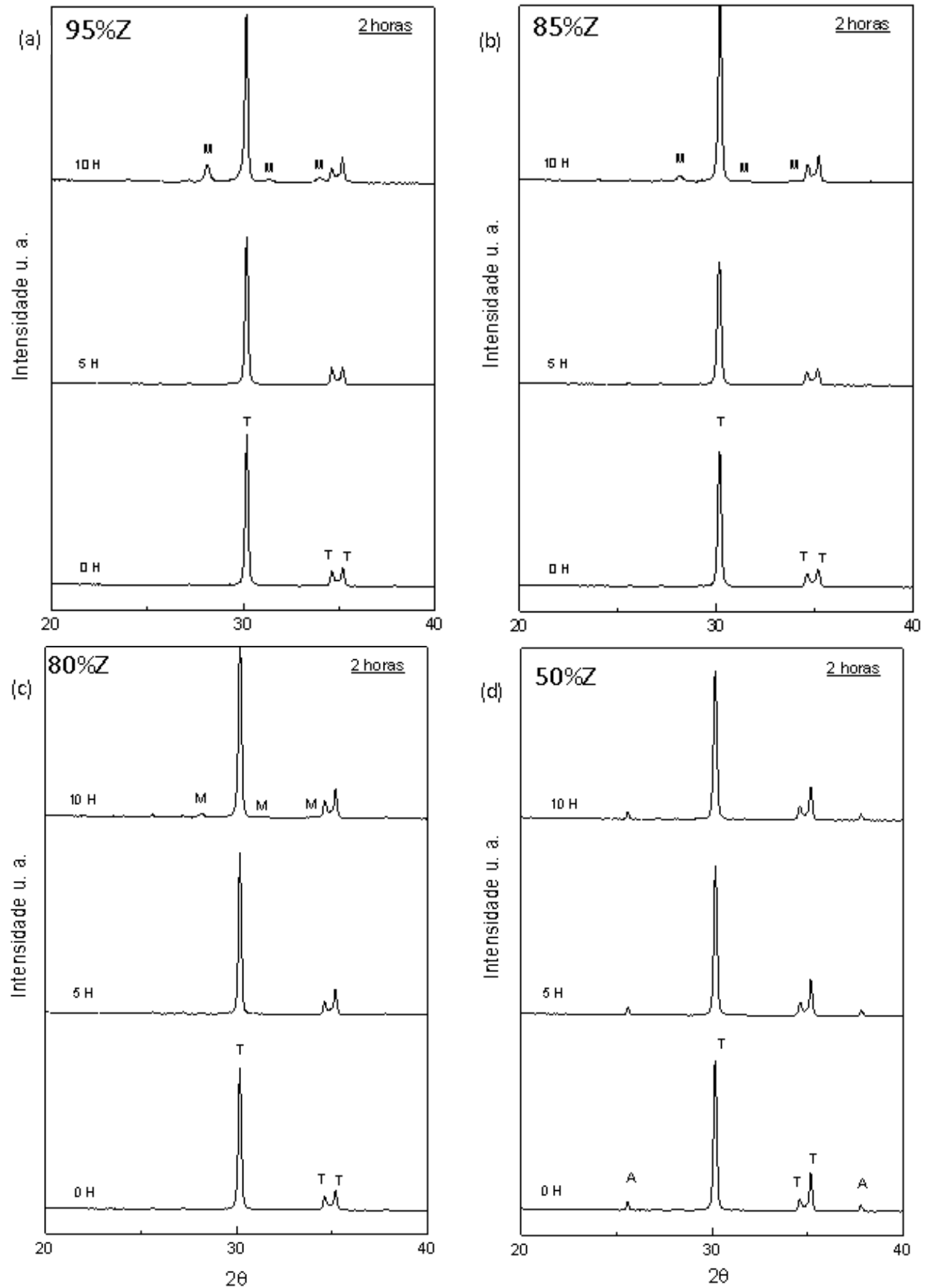
Figura 17 - DRX da amostra 100% Z antes da degradação, após 5h de degradação e após 10h de degradação, sinterizadas a 1500°C por 2 horas.



Fonte: A autora.

Na Figura 18 apresentam-se os DRX das amostras contendo 5%, 15%, 20% e 50% de alumina, sinterizadas a 1500°C/2h, antes, após 5 horas e após 10 horas do ensaio de degradação hidrotérmica, realizado em autoclave. Pode-se observar que, o difratograma da composição 50% Z não apresenta picos de difração da zircônia monoclinica, indicando que essa composição não apresentou a mudança de fase tetragonal-monoclinica da zircônia. Já nas composições com 5%, 15% e 20% de alumina (95% Z, 85% Z e 80% Z) os picos de difração referentes à zircônia monoclinica estão presentes.

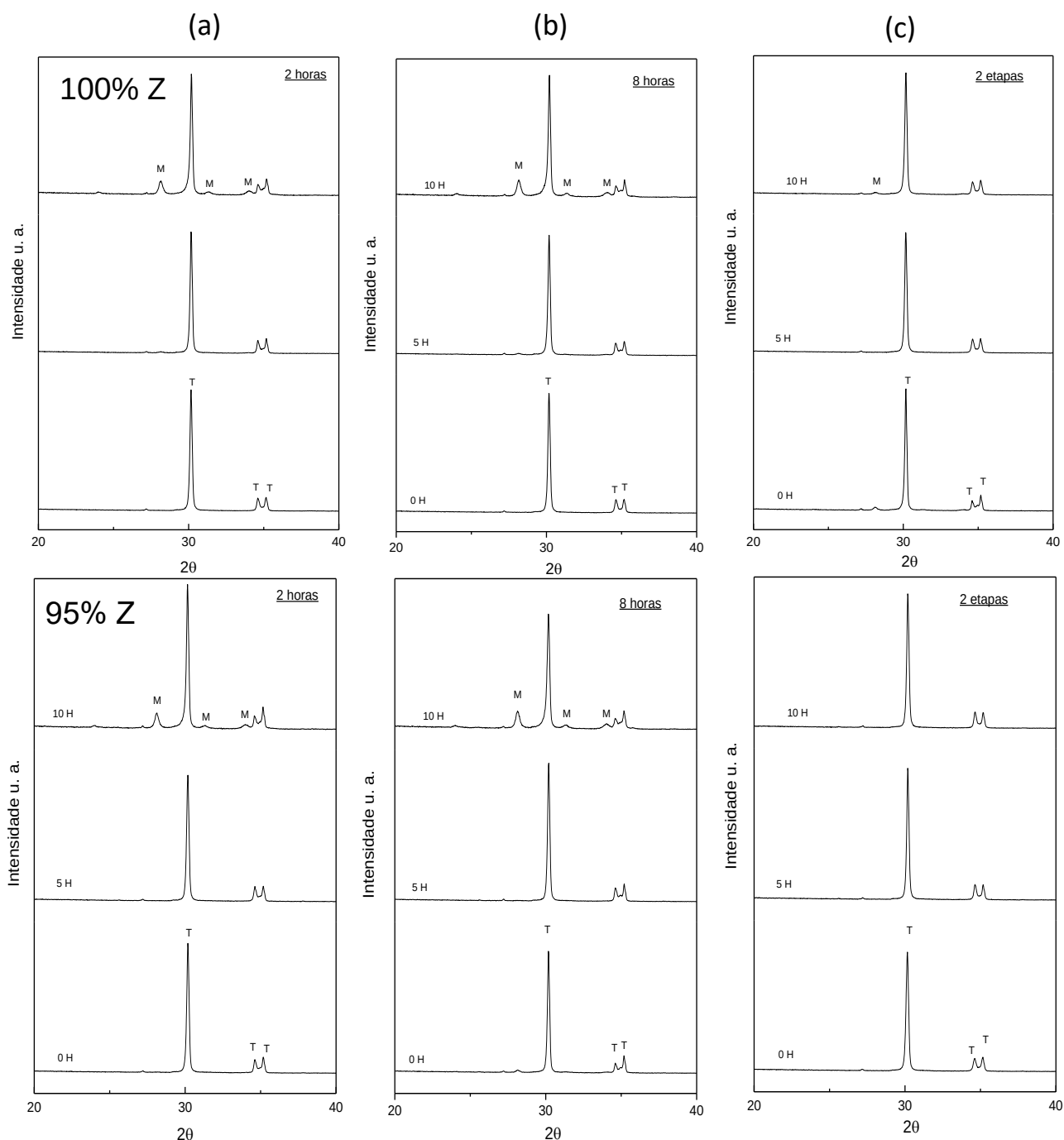
Figura 18 – DRX das amostras sinterizadas a 1500°C/2h: (a) 95% Z, (b) 85% Z, (c) 80% Z e (d) 50% Z, antes, após 5h e após 10h de degradação hidrotermal.

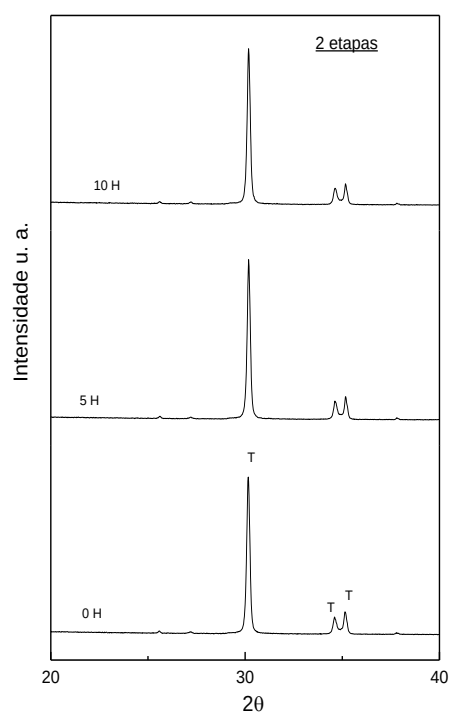
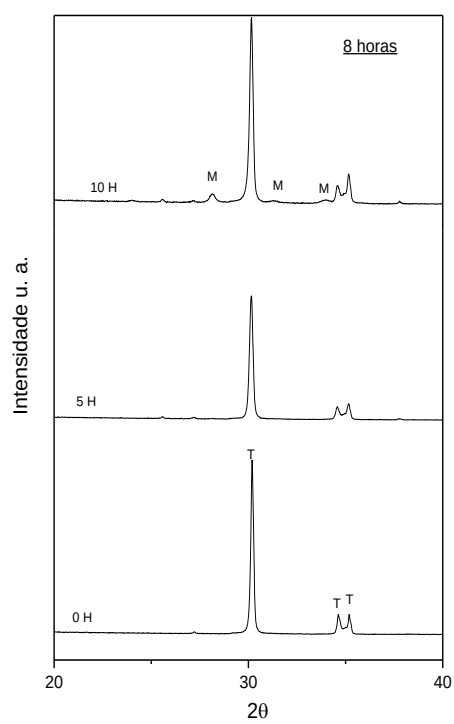
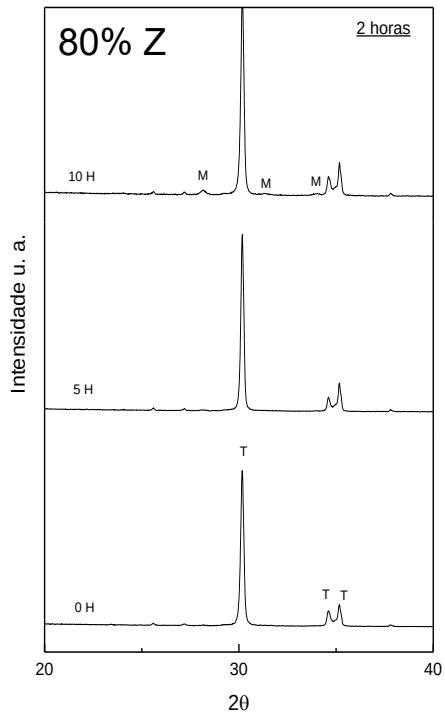
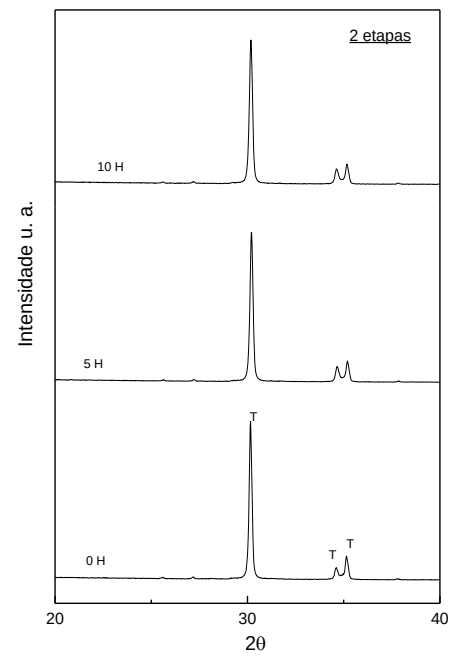
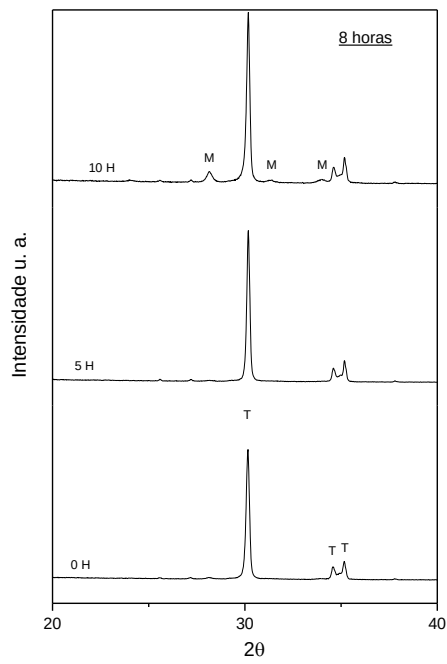
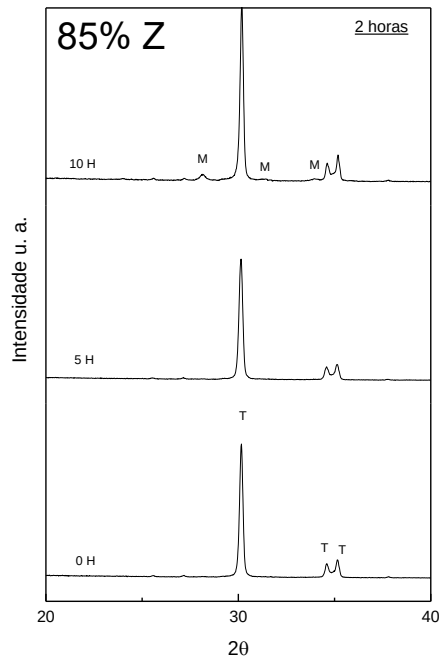


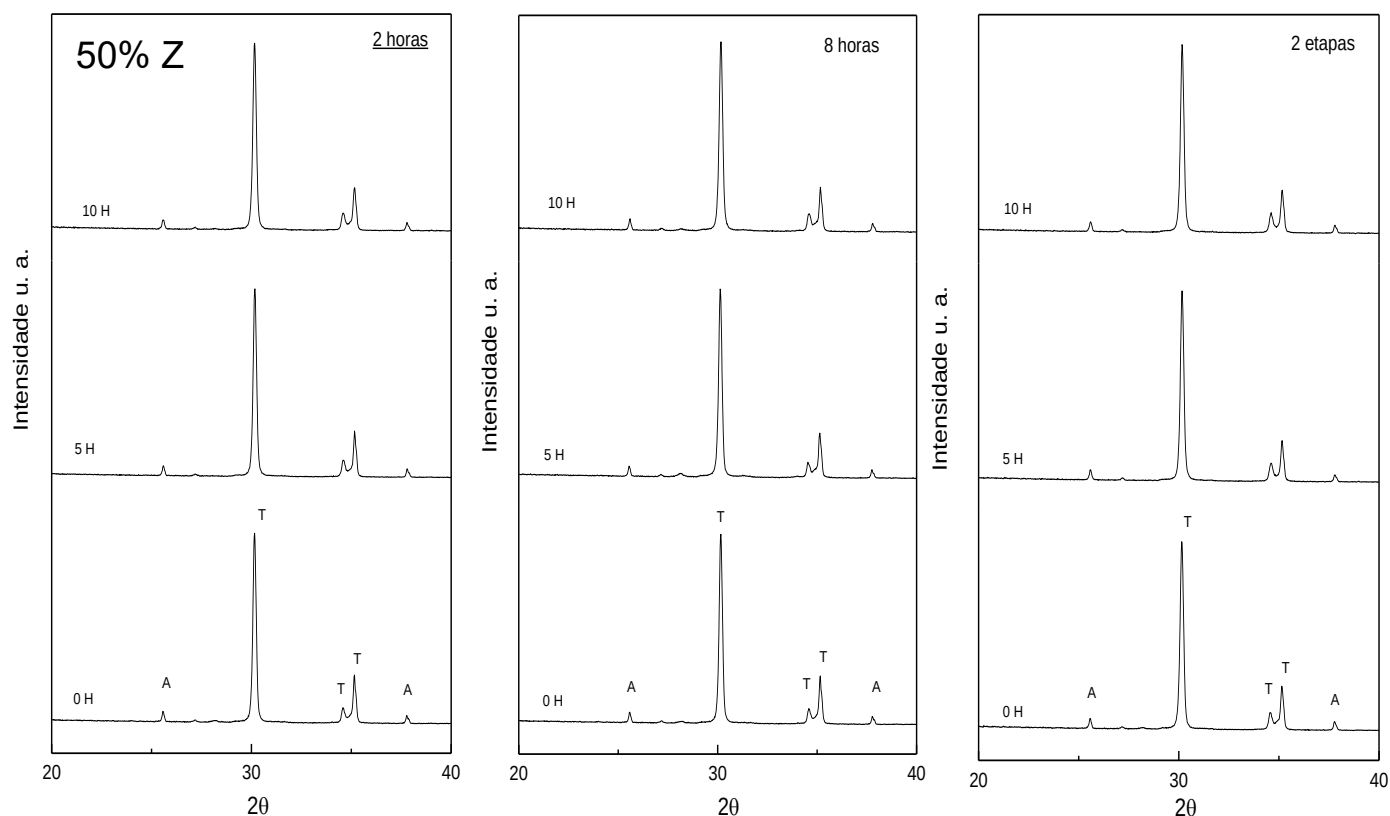
Fonte: A autora.

Na Figura 19, tem-se os DRX das composições sinterizadas convencionalmente a 1500°C, com um patamar de 2 horas e 8 horas, e as amostras sinterizadas em 2 etapas. Neste caso, observa-se que, para a sinterização em duas etapas, nenhuma das composições que contêm alumina apresentou picos referentes à fase monoclínica, indicando que não foi detectada a degradação hidrotérmica, nem em 5 horas e nem em 10 horas.

Figura 19 – DRX das composições 100%Z, 95%Z, 85%Z, 80%Z e 50%Z, sinterizadas convencionalmente com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas, e (c) sinterizadas em 2 etapas.







Fonte: A autora.

A tabela 7 apresenta a quantificação da porcentagem de fase monoclinica presente nas amostras após 10 horas de degradação hidrotermal, calculada a partir das difrações de raios X, utilizando a equação 4. Esses resultados confirmam que a adição de alumina diminuiu e/ou até mesmo inibiu por completo a degradação hidrotermal. Observa-se que, conforme se aumenta a quantidade de alumina nas composições, a quantidade de fase monoclinica diminui, chegando a inibir totalmente o processo de degradação hidrotermal na composição com 50% de alumina.

De acordo com a literatura, a extensão máxima da transformação tetragonal para monoclinica, após o envelhecimento, diminui com o aumento do teor de alumina. Três razões principais podem explicar esse fato (78-80):

1. Com o aumento do teor de alumina, devido ao alto módulo elástico da alumina, a rigidez ao redor dos grãos tetragonais de zircônia aumenta. Assim, a energia necessária para superar a deformação resultante da transformação tetragonal para monoclinica é maior, dificultando essa transformação.

2. Quando o teor de alumina aumenta, a matriz ao redor dos grãos de zircônia torna-se mais rígida, devido ao maior número de grão de alumina, bloqueando, assim, o crescimento de microfissuras causadas pela expansão volumétrica durante a transformação de fase tetragonal para monoclínica da zircônia. Isso reduz os canais de difusão para as moléculas de água entre os grãos de zircônia.
3. Com mais alumina, aumenta-se o número de ligações Al/Zr (mais estáveis que Y/Zr), o que eleva a energia de ativação térmica e atrasa o envelhecimento.

Assim, uma composição mais rica em alumina promoverá uma matriz mais rígida e difícil de deformar, o que pode atrasar ou até mesmo prevenir a transformação tetragonal-monoclínica da zircônia.

Tabela 7 – Quantificação da Porcentagem de Fase Monoclínica.

Composição	Condição	Fase monoclínica 10h (%)
100%Z	2h	34,3
	8h	34,3
	2T	10,5
95%Z	2h	31,3
	8h	36,2
	2T	0
85%Z	2h	18,3
	8h	25,6
	2T	0
80%Z	2h	14,1
	8h	21,8
	2T	0
50%Z	2h	0
	8h	0
	2T	0

Fonte: A autora.

Também se pode observar que o processo de sinterização interferiu na degradação hidrotermal das amostras. As amostras sinterizadas com patamar de 2 horas apresentaram uma menor porcentagem de fase monoclínica, seguidas pelas amostras sinterizadas por 8 horas, que apresentaram uma maior porcentagem de fase monoclínica. Já nas amostras sinterizadas em 2 etapas não foi detectado a presença de fase monoclínica nas amostras que contém alumina, ou seja, a sinterização foi

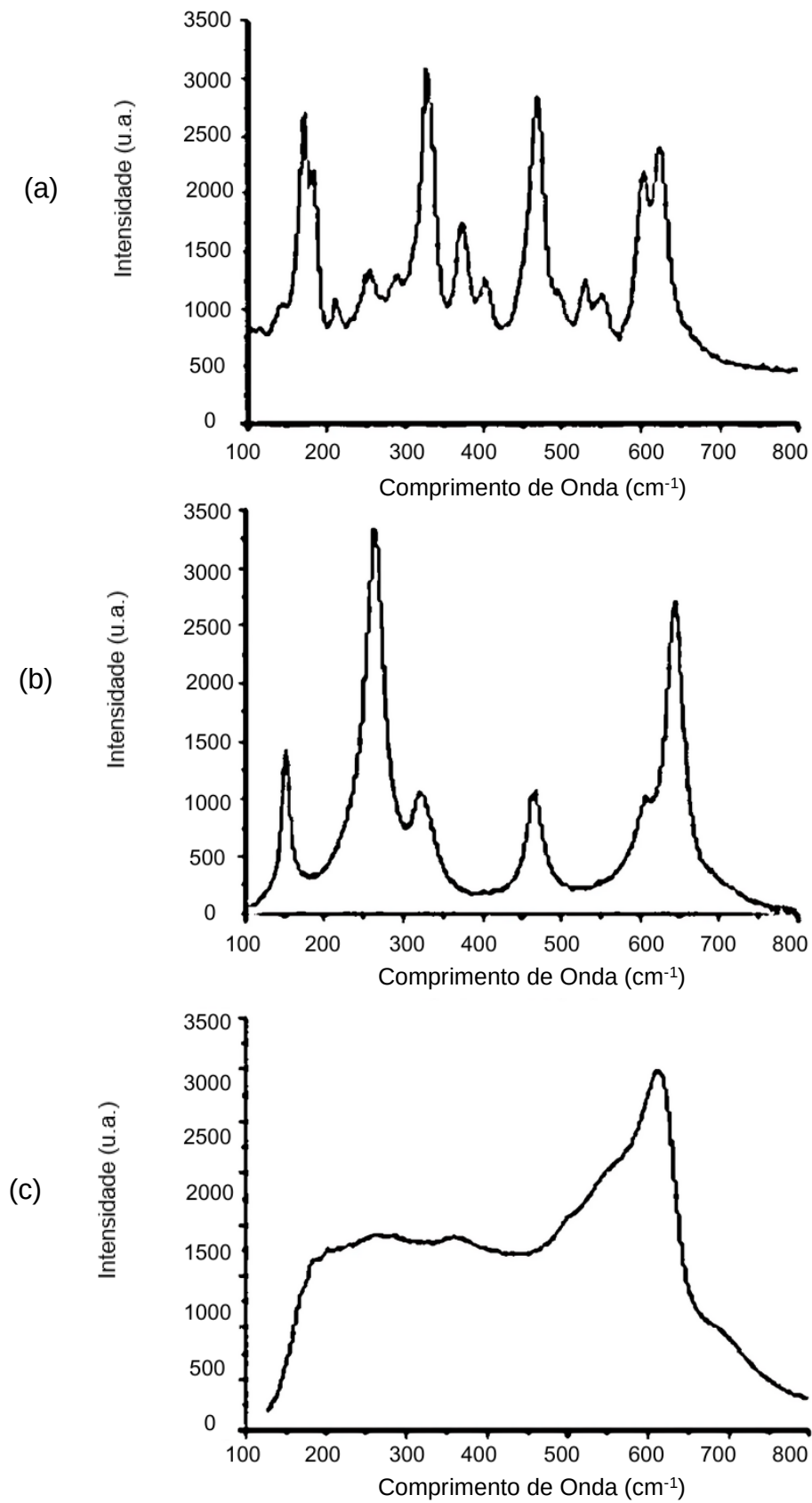
eficiente em inibir a mudança de fase da zircônia. As diferentes condições de sinterização utilizadas acarretaram diferenças nos tamanhos de grãos da zircônia, que apesar de não terem sido muito grande entre eles, conforme mostra a tabela 6, foi suficiente para inibir a transformação de fase da zircônia.

Vários trabalhos [81,82,83] confirmam que a degradação hidrotérmica de zircônia é acelerada pelo aumento do tamanho dos grãos em amostras sinterizadas, isto é, a transformação tetragonal para a monoclinica, durante a degradação hidrotérmica em amostras de zircônia com grãos grosseiros é favorecida. Segundo Abreu e colaboradores [83], a redução da quantidade de contornos de grão, a qual é necessariamente acompanhada por um aumento da área dos grãos exposta ao H_2O , leva a um aumento relativo do impacto do mecanismo de microfissuração, responsável pela evolução volumétrica da degradação hidrotérmica na zircônia. As microfissuras são o principal mecanismo para a evolução volumétrica da degradação hidrotérmica da zircônia, devido ao fluxo de água nas regiões de microfissuras e fronteiras de grãos, com propagação consequente para o interior da amostra.

5.2.2 Espectroscopia Raman

Na análise da zircônia para aplicação em restaurações dentárias, é fundamental identificar a transformação de fase da zircônia, de tetragonal para monoclinica, seja devido a tensões ou umidade. A espectrometria Raman surge como uma alternativa eficaz para estudar a transformação da fase tetragonal para monoclinica. Na Figura 20 observa-se os espectros Raman característicos de cada fase apresentada pela zircônia.

Figura 20 – Espectros de Raman característicos da (a) zircônia monoclinica; (b) tetragonal e (c) cúbica.

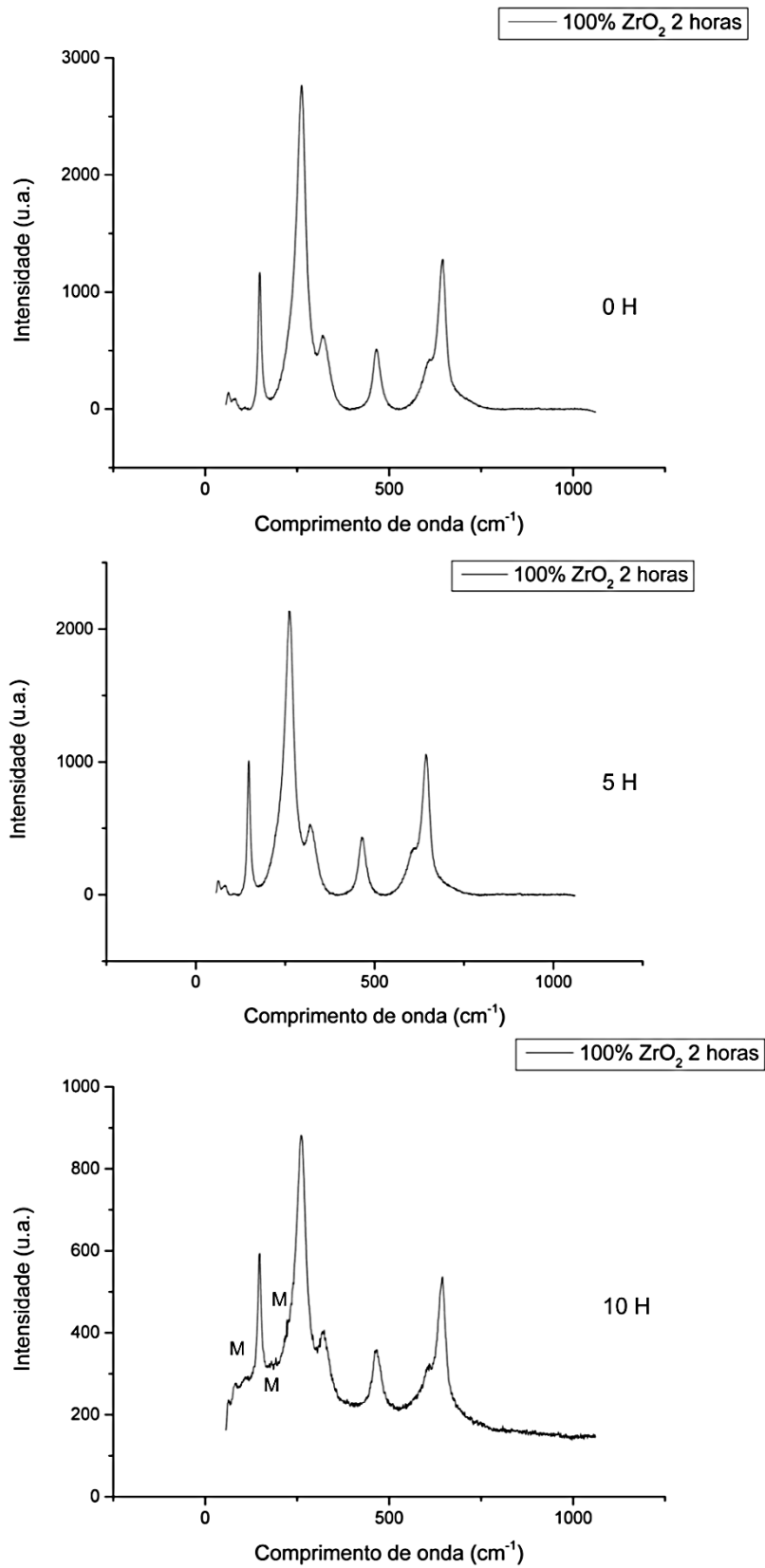


Fonte: Adaptado de GOGOTSI, Y. & DOMINICH, V. (84).

A espectroscopia Raman foi utilizada para confirmar os resultados obtidos por meio do DRX. A Figura 21 mostra os espectros Raman obtidos para a composição 100% Z, sinterizada a 1500°C/2h, antes, após 5 horas e após 10 horas do ensaio de degradação hidrotermal. Observa-se que não foram encontrados características de presença de fase monoclínica nas amostras degradadas por apenas 5 horas. Já no espectro com degradação de 10 horas pode-se ver a presença de fase monoclínica, indicando a degradação da zircônia.

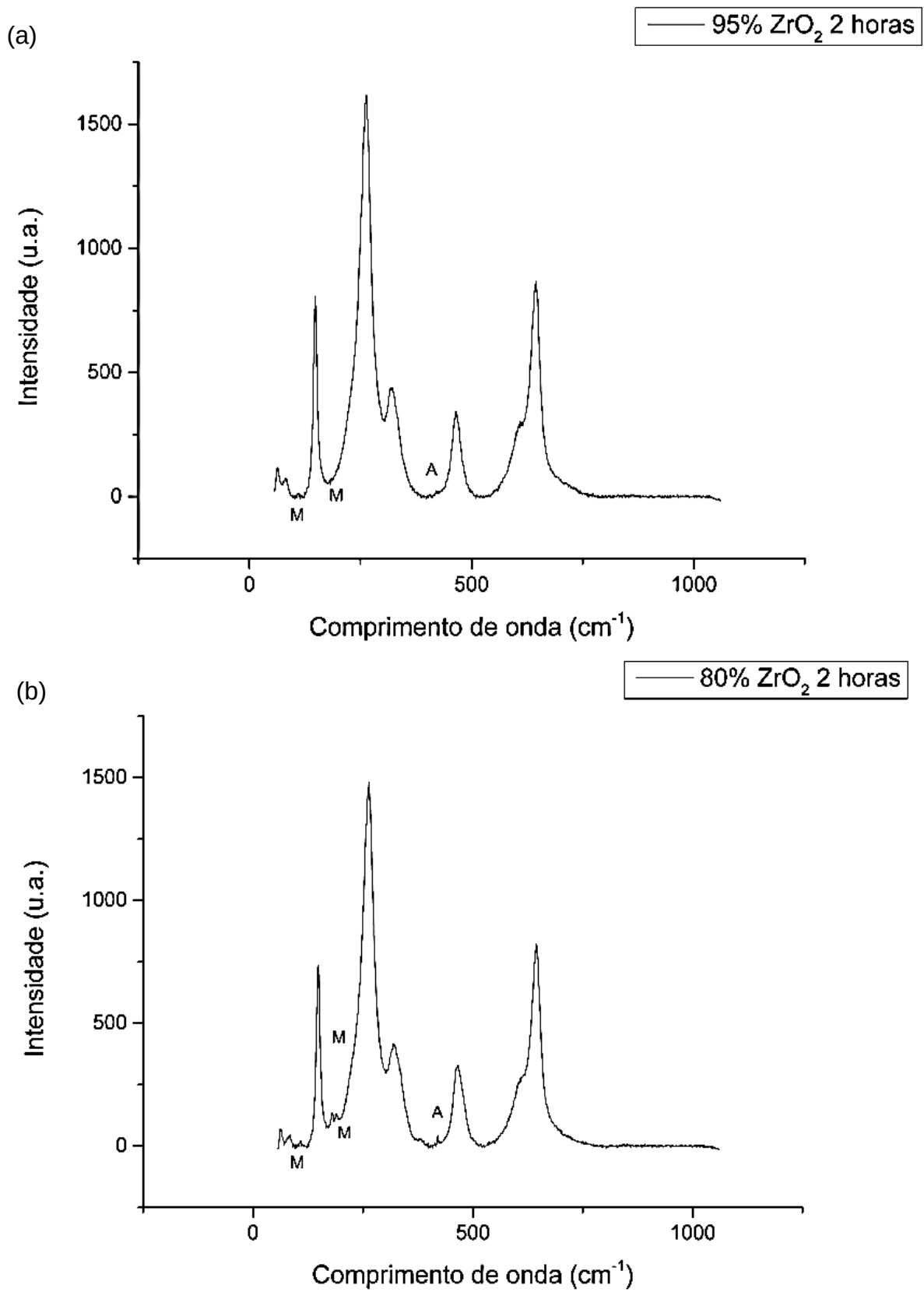
Na Figura 22 são apresentados os espectros Raman das composições 95% Z, 85% Z, 80% Z e 50% Z, sinterizadas a 1500°C/2h, após 10h do ensaio de degradação hidrotermal. Assim como no DRX (figura 18), pode-se observar que a adição de 50% de alumina inibiu a mudança de fase tetragonal-monoclínica da zircônia. Nesses espectros, pode-se identificar também os picos característicos da alumina presentes nas amostras.

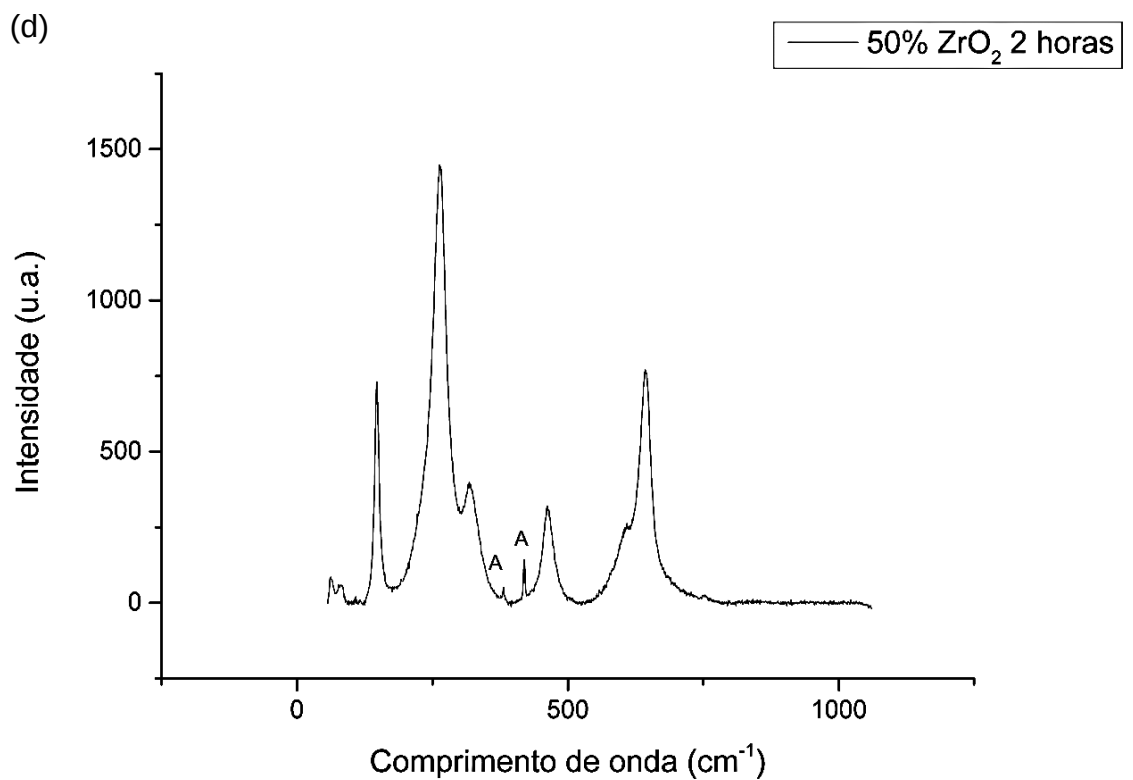
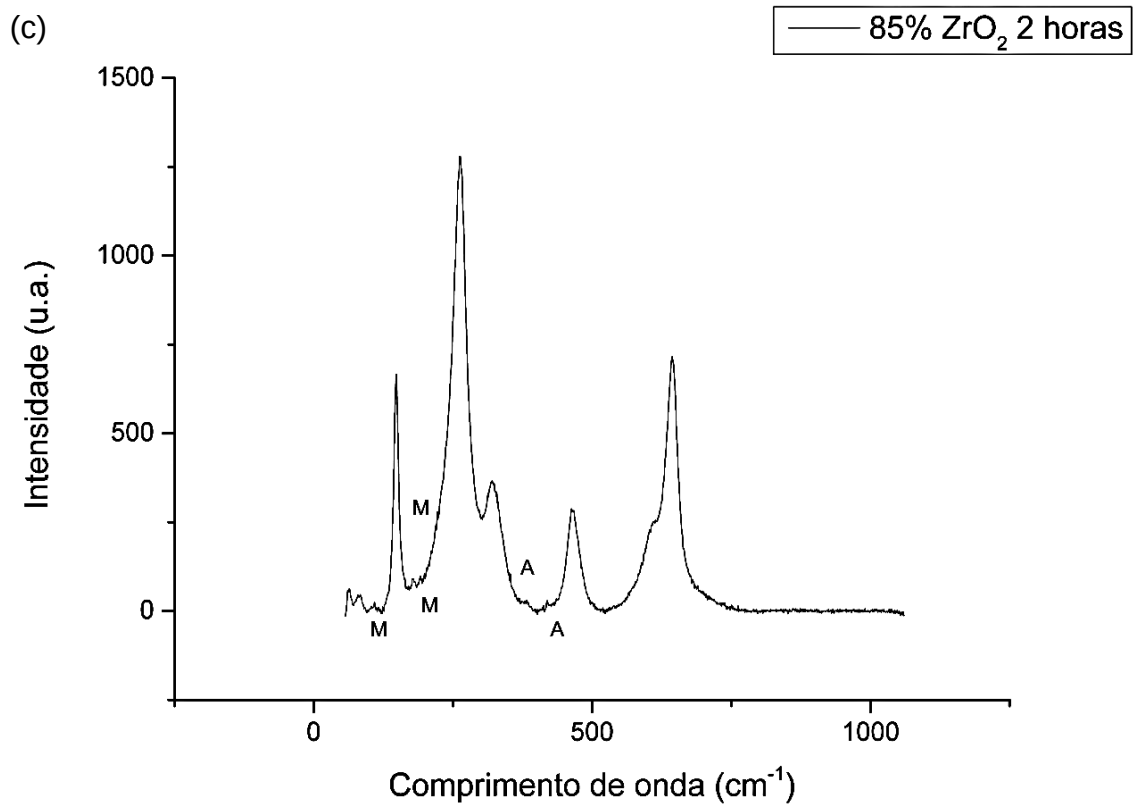
Figura 21 – Espectro Raman da composição 100% Z, sinterizada a 1500°C/2h, antes, após 5h e após 10h de degradação hidrotermal.



Fonte: A Autora.

Figura 22 – Espectros Raman das amostras contendo (a) 5%, (b) 15%, (c) 20% e (d) 50% de alumina após 10h de degradação hidrotermal.



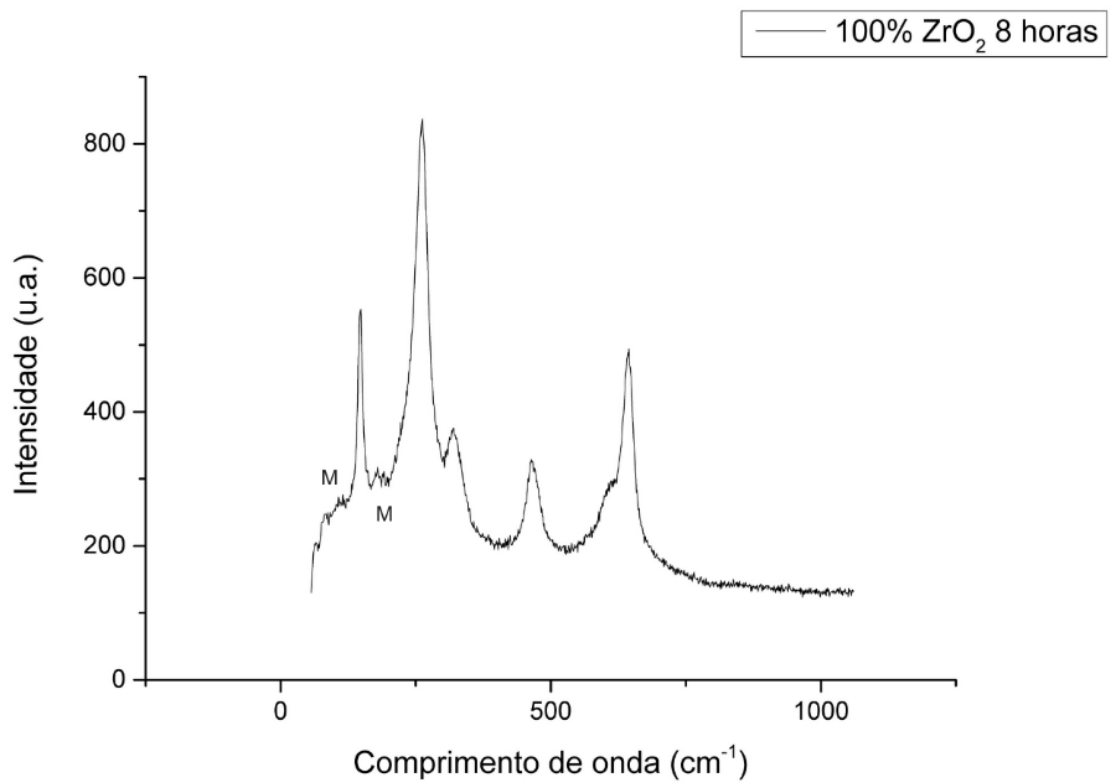
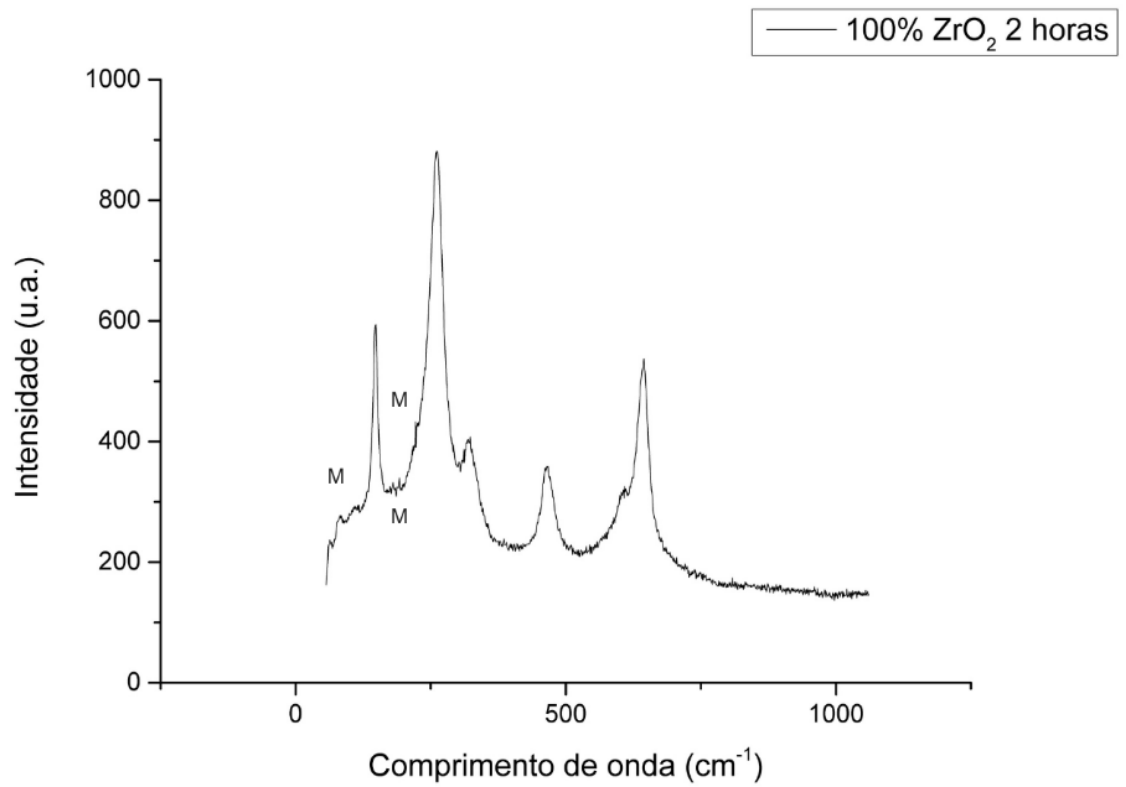


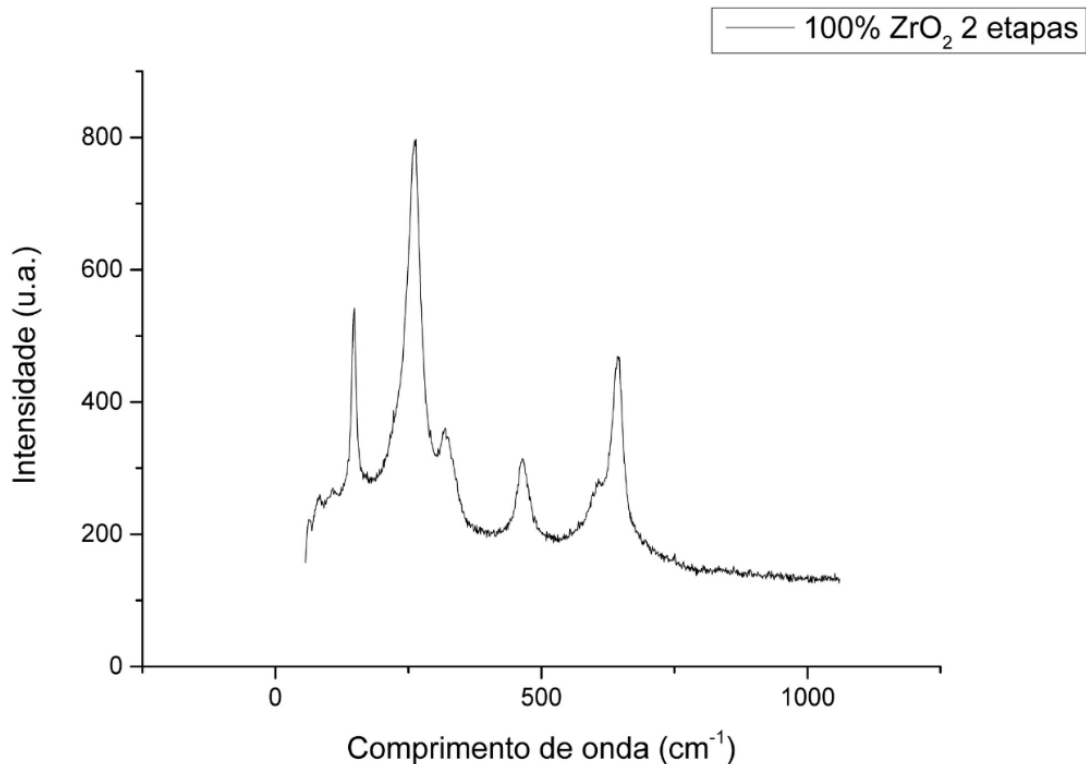
Fonte: A Autora.

Já na Figura 23, são mostrados os espectros Raman da composição 100% Z, sinterizadas convencionalmente com um patamar de 2 horas e 8 horas, e as amostras

sinterizadas em 2 etapas. Nesses espectros pode-se confirmar a influência do tamanho de grão no processo de degradação das amostras.

Figura 23 – Espectros Raman da composição 100% Z, sinterizada convencionalmente com patamar de (a) 2 horas e (b) 8 horas, e (c) sinterizadas em 2 etapas.





Fonte: A autora.

5.2.3 Perfilometria

A perfilometria foi feita com o objetivo de avaliar os danos superficiais nas amostras de zircônia submetidas a degradação hidrotermal de 10 horas, pois o aumento da rugosidade superficial em materiais utilizados para fins odontológicos pode acarretar diversos problemas na prótese, como por exemplo o acúmulo de biofilme bacteriano, que pode acarretar em uma perda precoce do implante, ou até mesmo facilitar a disseminação de doenças bucais, como a gengivite; e o aumento do coeficiente de atrito, que pode gerar um desgaste maior tanto da prótese quanto dos dentes antagonistas (85).

A Tabela 8 apresenta os resultados de rugosidade (Ra) nas amostras antes e após 10 horas de degradação hidrotermal.

Pode-se observar que a maioria das amostras apresentaram aumento na rugosidade superficial, mesmo aquelas que não apresentaram presença de fase monoclinica no DRX e Raman, tiveram sua superfície afetada pela degradação hidrotermal. Algumas amostras mostraram um Ra maior antes da degradação do que após, isto pode ser explicado pela região da amostra analisada, a qual pode ter algum defeito, presença de indentação de análise de dureza/tenacidade, diferença de polimento, porosidade ou risco.

Pode-se constatar que as amostras com maior porcentagem de alumina apresentaram um menor índice de rugosidade superficial. Dentre os diferentes tipos de sinterização, as amostras sinterizadas em 2 etapas tiveram menor índice de rugosidade se comparada com as sinterizadas convencionalmente

Tabela 8 – Rugosidade das amostras antes e após 10h de degradação hidrotermal.

Composição	Temperatura	Degradação	Ra (mm)
100% Z	2 h	0h	$0,117 \pm 0,01$
	8 h		$0,052 \pm 0,01$
	2 etapas		$0,048 \pm 0,01$
	2 h	10h	$0,224 \pm 0,14$
	8 h		$0,097 \pm 0,02$
	2 etapas		$0,328 \pm 0,19$
95% Z	2 h	0h	$0,115 \pm 0,02$
	8 h		$0,071 \pm 0,01$
	2 etapas		$0,058 \pm 0,02$
	2 h	10h	$0,230 \pm 0,09$
	8 h		$0,069 \pm 0,02$
	2 etapas		$0,074 \pm 0,02$
85% Z	2 h	0h	$0,440 \pm 0,09$
	8 h		$0,094 \pm 0,01$
	2 etapas		$0,432 \pm 0,17$
	2 h	10h	$0,098 \pm 0,01$
	8 h		$0,100 \pm 0,02$
	2 etapas		$2,760 \pm 0,28$
80% Z	2 h	0h	$0,056 \pm 0,02$
	8 h		$0,078 \pm 0,01$
	2 etapas		$0,074 \pm 0,01$
	2 h	10h	$0,151 \pm 0,03$
	8 h		$4,330 \pm 4,78$
	2 etapas		$0,093 \pm 0,01$
50% Z	2 h	0h	$0,433 \pm 0,33$
	8 h		$4,080 \pm 1,23$
	2 etapas		$0,104 \pm 0,03$
	2 h	10h	$0,098 \pm 0,02$
	8 h		$0,099 \pm 0,01$
	2 etapas		$0,163 \pm 0,04$

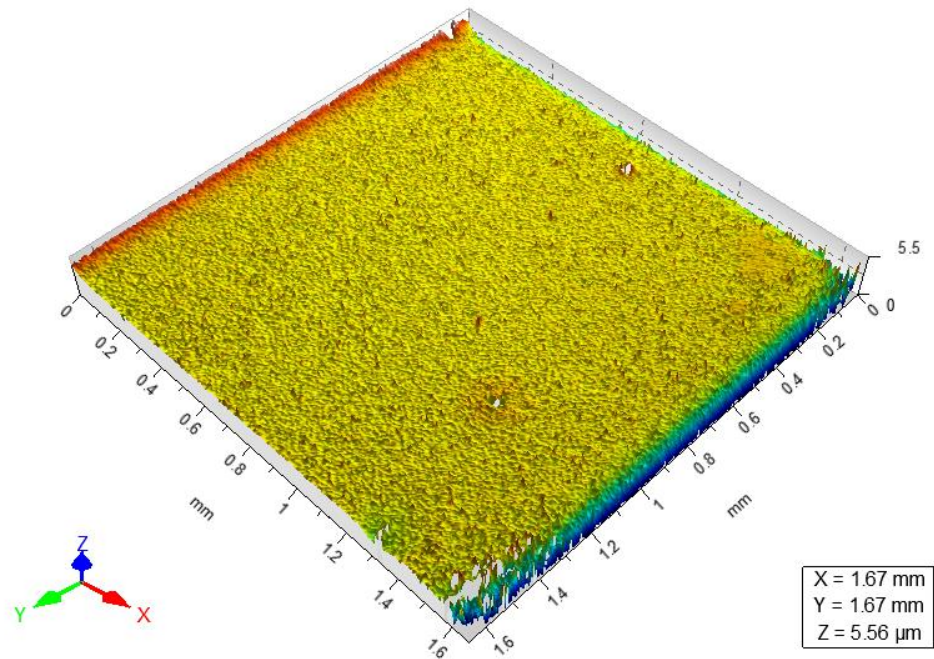
Fonte: A autora.

Na Figura 24, pode-se observar que as imagens de perfilometria 3D da zircônia antes e após a degradação de 10h. As imagens mostram diferenças entre elas, sendo que a amostra foi afetada pela degradação hidrotermal (figura 24 (b)), apresenta um

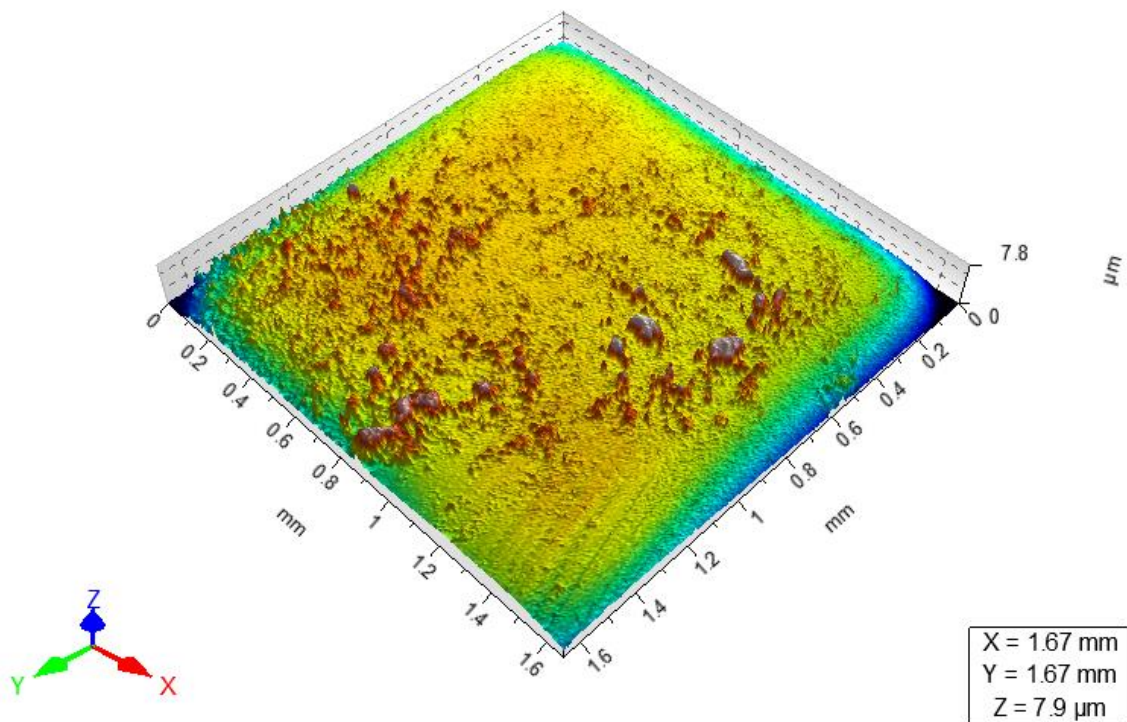
aumento na diferença entre os vales e picos presentes em sua superfície, indicando regiões que apresentam transformação de fase.

Figura 24 – Perfilometria 3D das amostras de zircônia (a) antes e (b) após 10 horas de degradação hidrotermal.

(a)



(b)

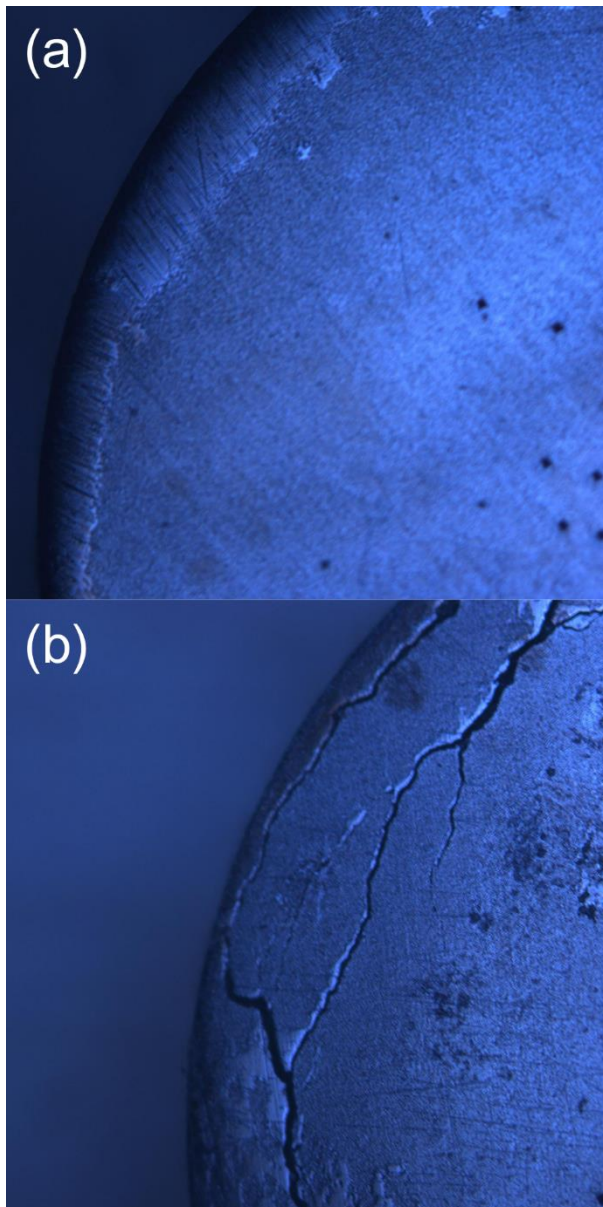


Fonte: A autora.

5.2.4 Análise das Trincas

Na Figura 25 é mostrada uma imagem de microscopia óptica da superfície das amostras 100% Z, sem degradar e degradada por 10 horas. Observa-se na figura 25 (b), que a degradação hidrotérmica de 10 horas afetou diretamente a superfície das amostras, ocasionando grandes trincas na superfície do material.

Figura 25 – Micrografias ópticas das superfícies polidas das amostras de zircônia (a) antes e (b) após 10 horas de degradação hidrotérmica.

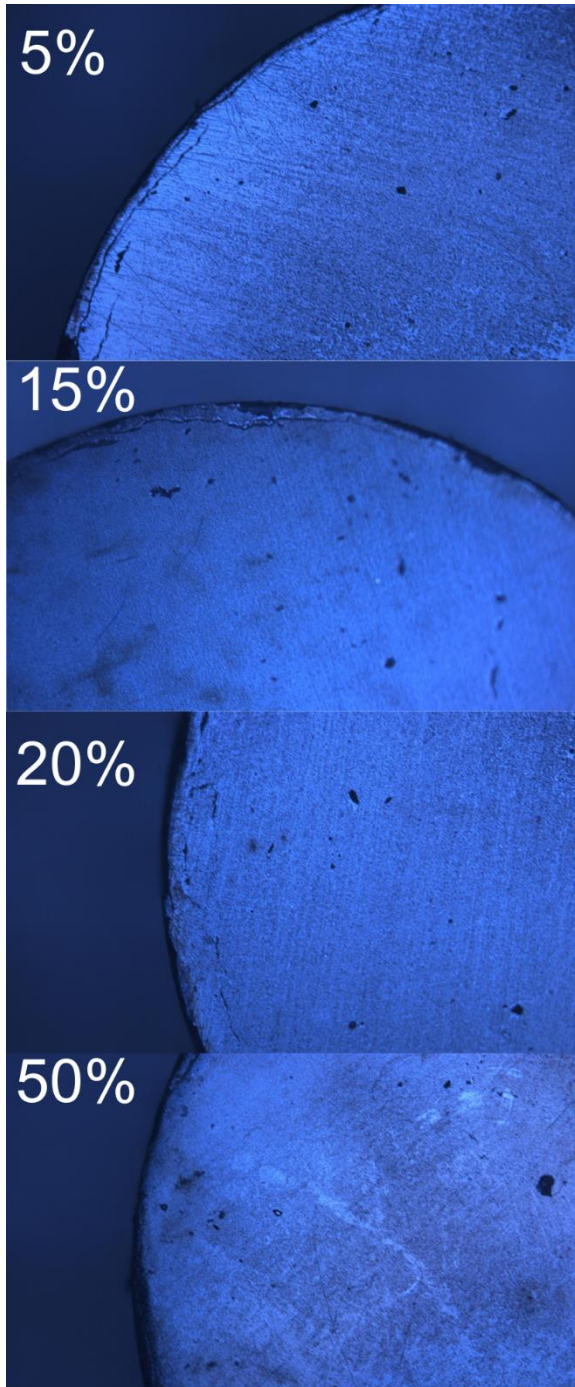


Fonte: A autora.

A Figura 26 apresenta as imagens das amostras de zircônia com 5%, 15%, 20% e 50% de alumina (95% Z, 85% Z, 80% Z e 50% Z). Observa-se que, com a adição gradativa de alumina, ocorre uma diminuição das trincas na superfície,

indicando e corroborando os resultados anteriores que indicam que a adição de alumina na matriz de zircônia, inibe a degradação hidrotermal.

Figura 26 – Micrografias ópticas das superfícies polidas das amostras de zircônia com 5%, 15%, 20% e 50% de alumina, após 10 horas de degradação hidrotermal.



Fonte: A autora.

6 CONCLUSÃO

Todas as composições apresentaram densidades relativas superiores à 94% DT, indicando que as curvas de sinterização foram eficazes em promover a densificação dos compósitos. As condições utilizadas foram adequadas para a obtenção de compósitos de $\text{ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ densos e com diferentes microestruturas.

A inclusão da segunda fase de alumina não interferiu significativamente no tamanho de grão da matriz de zircônia. Por outro lado, a sinterização em duas etapas foi eficaz em produzir estruturas com grãos menores, em comparação com as sinterizações convencionais de 2 e 8 horas.

No que diz respeito à estabilidade hidrotermal, a adição de alumina desempenhou um papel importante na redução da degradação. À medida que se aumentou a proporção de alumina, a porcentagem da fase monoclínica, após 10 horas de envelhecimento, diminuiu.

A composição com 50% de alumina na matriz de zircônia (50% Z) foi capaz de inibir completamente a degradação hidrotermal. Além disso, a sinterização em duas etapas mostrou-se eficaz na inibição da degradação hidrotermal em todas as composições avaliadas.

A redução da extensão das trincas na superfície conforme aumenta a presença da alumina, confirma que a sua adição contribui para a inibição da degradação hidrotermal e melhora a estabilidade do compósito.

REFERÊNCIAS

- 1 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, p.61-81. 2006.
- 2 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, (Advanced Series in Ceramics, v. 1). 1993. p. 25-36.
- 3 RAMAKRISHNA, S.; MAYER, J.; WINTERMANTEL, E.; KAM, W. L. Biomedical applications of polymer-composite materials: a review. **Composites Science and Technology**, v.61, p. 1189-1224, 2001.
4. JALKHA, E. B. B., MONTEIRO, K. N., CESAR, P. F., GENOVAC, L. A., BERGAMO, T. P., OLIVEIRA, A. C, LIMA, E., LISBOA, P, N., CAMPOS, T. M. B., WITEK, L., COELHO, P. G., BORGESI, A. F. S., BONFANTEA, E. A. Aging resistant ZTA composite for dental applications: Microstructural, optical and mechanical characterization **Dental Materials**, v.36, p. 1190-1200, 2020.
5. ZHAI, Z., SUN, J. Research on the low-temperature degradation of dental zirconia ceramics fabricated by stereolithography. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.130, p. 629-638, 2023.
- 6 HENESS, G.; BEN-NISSAN, B. Innovative Bioceramics. **Materials Forum**. v. 27, p. 104-114, 2004.
- 7 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. p. 52-71.
- 8 STEVENS, R. **Zirconia and Zirconia Ceramics**. 2 ed. New Jersey: Magnesium Elektron Ltd. 1986. 51p.
- 9 CHRASKA, T.; KING, A. H.; BERNDT, C. C. On the size-dependent phase transformation in nanoparticulate zirconia. **Materials Science and Engineering**. A286, pp.169-178, 2000.
- 10 LUGHI, V.; SERGO, V. Low temperature degradation-aging of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. **Dental Materials**. v.26, p. 807-820, 2010.
- 11 GUO, X. On the degradation of zirconia ceramics during low-temperature annealing in water or water vapor. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 60, p. 539–546, 1999.
- 12 REYES-ROJAS, A.; TORRES-MOYE, E.; SOLIS-CANTO, O.; AGUILLAR-ELGUÉZABAL, A.; BOCANEGRA-BERNAL, M. H.X-ray diffraction and atomic force microscopy study in aged zirconia-toughened alumina composite with dispersion of m-ZrO₂ nanoparticles. **International Journal of Refractory Metals and Hard Materials**,

v. 35, pp. 270-278, 2012.

13. ZADOROZHNYAYA, O. Y., KHABAS, T. A., KAMUSHNAYA, KUTUGIN, V.A., MALYKHIN, S.E. Effects of sintering curves on microstructure, physical and mechanical properties and on low temperature degradation of zirconia-toughened alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 41, p. 274-281, 2021.

14 TANG, D; LIM, H. B.; LEE, K. J.; LEE, C. H.; CHO, W. S. Evaluation of mechanical reliability of zirconia-toughened alumina composites for dental implants. **Ceramics International**, v. 38, pp. 2429-2436, 2012.

15 KERN, F.; GADOW, R. Alumina toughened zirconia from yttria coated powders. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, pp. 3911-3918, 2012.

16 RAVAGLIOLI, A.; KRAJEWSKI, A. **Bioceramics**. London: Chapman & Hall, 1992.

17 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.

18 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.

19 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.

20 WILLIAMS, D.F. On the mechanisms of biocompatibility. **Biomaterials**, v.29, p.2941-2953, 2008.

21 NICHOLSON, J. W. **The chemistry of medical and dental materials**. Cambridge: Royal Society of Chemistry. 2002. p. 242.

22 **BIOMATERIAIS**. Disponível em: < <http://biofabris.com.br/pt/biomateriais/>>. Acesso em 05 dez. 2024.

23 de SOUZA, J. C. M. Superfícies de implantes dentários. In: MAGINI, R. de S. et. al. **Noções de Implantodontia Cirúrgica**. 1 ed. São Paulo: Artes Médicas, 2016. p. 103-112.

24 PIRES, Ana Luiza R.; BIERHALZ, Andréa C. K.; MORAES, Ângela M. Biomaterials: Types, Applications, And Market. **Química Nova**, Campinas, v. 38, n. 7, p.957-971, maio 2015.

25 **Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology**, 1992, In: John Wiley and Sons, 4th ed, v. 2, pp. 252-267, New York.

26 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.

27 GARCÍA, E. R. et al. Microstructure of Alumina-Matrix Composites Reinforced with Nanometric Titanium and Titanium Carbide Dispersions. **Materials Research**, São Carlos, v. 15, n. 6, p. 898-902, nov/dez 2012.

28 McCOLM, I. J. **The forming, shaping and working of high-performance ceramics**. London: Blackie and Son Ltda, 1988, 345p.

29 RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. San Diego: Academic Press, 1995.

30 ACCURATUS CORPORATION. **Aluminum oxide, Al_2O_3 Material characteristics**. Disponível em: < <http://accuratus.com/alumox.html>>. Acesso em: 05 dez. 2024.

31 AZEVEDO, V. V. C. et. al. Materiais cerâmicos utilizados para implantes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 2, p. 35-42, 2007.

32 PIERRI, J. J. et al. Dispersão de nanopartículas de ZrO_2 visando produção de nanocompósitos de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . **Cerâmica**. São Carlos, p. 8-12, 2005.

32 LIU, J. et al. Toughening of zirconia/alumina composites by the addition of graphene platelets. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 32, n. 16, p. 4185-4193, jul 2012.

33 ACCURATUS CORPORATION. **Zirconium oxide, ZrO_2 Material properties**. Disponível em: < <http://accuratus.com/zirc.html>>. Acesso em: 04 dez. 2024.

34 NEODENTE. Disponível em: <<http://www.neodent.com.br/produtos/>>. Acesso em: 19 set. 2018.

35 YOSHIMURA, H. N. et al. Zircônia parcialmente estabilizada de baixo custo produzida por meio de mistura de pós com aditivos do sistema $\text{MgO-Y}_2\text{O}_3\text{-CaO}$. **Cerâmica**, São Paulo, v. 53, p. 116-132, 2007

36 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.

37. BARSOUM, M. W., **Fundamentals Of Ceramics**, The Mc Graw-Hill Companies Inc., New York, 1997.

38 GUO, Xin. Property Degradation of Tetragonal Zirconia Induced by Low-Temperature Defect Reaction with Water Molecules. **Chemistry Of Materials**, [s.l.], v. 16, p.3988-3994, out. 2004.

39 KEUPER, Melanie; BERTHOLD, Christoph; NICKEL, Klaus Georg. Long-time aging in 3 mol.% yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystals at human body temperature. **Acta Biomaterialia**, v. 10, n. 2, p.951-959, 2014.

- 40 SATO, T.; SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal ZrO₂ polycrystals by annealing in water. **Journal of the Ceramics Society**. V.68, n. 6, p.356-359, 1985.
- 41 CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**. v. 27, p. 535-543, 2006.
42. YOSHIMURA M,et. al. Role of H₂O on the degradation process of Y-TZP. **J. Mat. Sci. Lett**, v. 6, p. 465–4671, 1987.
43. Lange FF. Transformation toughening: part 2 contribution to fracture-toughness. **J Mater Sci**, v. 17, p. 235–239, 1982.
- 44 OJAIMI, C. L. et. al. Mechanical characterisation and hydrothermal degradation of Al₂O₃-15 vol% ZrO₂ nanocomposites consolidated by two-step sintering. **Ceramics International**, v.44, p. 16128-161361, 2018.
- 45 WU, Zhi-kai et al. Low temperature degradation of Al₂O₃-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceramics International**. Chengdu, p. 7199-7204, 2013.
46. CRYSTAL, I. R; SCHUH, C. A. Grain-size effect on cracking accumulation in yttria-doped zirconia ceramics during cyclic martensitic transformations. **Acta Materialia**, v. 209, 116789, 2021.
47. CARTER, B and NORTON, M. G. **Ceramic Materials: Science and Engineering**, Second edition, Springer, 2013.
48. CALLISTER, Jr., W.D. **Ciência e Engenharia de Materiais: Uma Introdução 7ª edição**. LTC Editora, 2008.
49. BONIECK, M. et. al. Mechanical properties of alumina/zirconia composites **Ceramics International**, v. 46, p. 1033-1039, 2020.
50. GOUVEIA, S. et. al. Conventional *versus* additive manufacturing in the structural performance of dense alumina-zirconia ceramics: 20 years of research, challenges and future perspectives **Journal of Manufacturing Processes**, v. 77, p. 838-879, 2022.
51. DONG, Y. et. al. Mechanochemical dehydration and crystallization of supersaturated zirconia–alumina composite nano powders **Journal of the American Ceramic Society**, v. 107, p. 7645-874, 2024.
52. Schneider J. et. al. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**. v. 91, p. 3613–3618. 2008.
- 53 OJAIMI, C. L. et. al. Microstructural analysis of ZrO₂/Al₂O₃ composite: Flash and conventional sintering **Ceramics International**, v. 46, p. 2473-2480, 2020.
- 51 MATSUI, Koji; YOSHIDA, Hidehiro; IKUHARA, Yuichi. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a

small amount of alumina. **Journal of the European Ceramic Society**, p. 1679-1690, 2010.

52 WU, Zhi-kai et al. Low temperature degradation of Al_2O_3 -doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceramics International**, p. 7199-7204. fev. 2013.

53 ZHANG, F. et al. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. **Journal of the European Ceramic Society** p. 2453-2463, 2014.

54 RAHAMAN, M. N. Solid-State and Viscous Sintering. In: **Mechanisms of Sintering. Sintering of Ceramics**. 1. ed. New York: CRC Press - Taylor & Francis Group, 2007, p. 46-201.

55 BLACKFORD, J. D. Sintering and microstructure of ice: a review. **Journal of Physics D: Applied Physics**. V.40, n.21, p.R355-R385, 2007.

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

57 KINGERY, W.D.; BOWEN, H. K. UHLMANN, D. R. **Introductions to Ceramics**. 2nd. ed. New York; John Wiley, 1976, p. 1032.

58. VARELA, J. A.; LONGO, E. Princípio de sinterização em estado sólido – parte I: modelos teóricos. **Cerâmica**. v.30, p.95-102, 1984.

59 Wei C, Gremillard L. Towards the prediction of hydrothermal ageing of 3Y-TZP bioceramics from processing parameters. **Acta Mater**; v. 144, p. 245–256, 2018.

60 Eichler J, Rödel J, Eisele U, Hoffman M. Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: fracture strength and hydrothermal degradation. **J. Am. Ceram. Soc.**, v. 90, p. 2830-2836, 2007.

61 ABREU, L. G. et. al. Influence of the microstructure on the life prediction of hydrothermal degraded 3Y-TZP bioceramics **J. Mater. Res. Technol.**, v. 9, p. 10830-10840, 2020.

62 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.

63 CHEN, I-W., WANG, X. H. Sintering dense nanocrystalline ceramics without final-stage grain growth. **Nature**, v. 404, p. 168-171, 2000.

64 WANG, X-H., CHEN, P-L., CHEN, I-W. Two-step sintering of ceramics with constant grain-size, T.Y2O3 . **Journal of the American Ceramic Society**., v. 89, p. 431-437, 2006.

65 WANG, C. J.; HUNANG, C. Y.; WU, Y. C. Two-step sintering of fine alumina zirconia

ceramics, **Ceramic International**, v. 35, p. 1467-1472, 2009.

66 MONTEDO, O. R. K. et. al. A review of two-step sintering for ceramics **Ceramic International**, v.42, p. 12556-12572, 2016.

67 CHEN, I-W et. al. Ultra-Uniform Nanocrystalline Materials via Two-Step Sintering. **Advanced Functional Materials**, 2007750, 2020.

68 CHINELATTO, A. S. A. et.al Effect of sintering curves on the microstructure of alumina–zirconia nanocomposites. **Ceramics International**, v.40, p. 14669-14676, 2014.

69 ESTATCAMP, E. (2014). Software Action. Estatcamp – Consultoria em estatística e qualidade, São Carlos - SP, Brasil. URL <http://www.portalaction.com.br/>.

70 LEE, W. E.; RAINFORTH, W. M. **Ceramic Microstructures**. London: Chapman & Hall, 1994, 590p.

71 CLARK, R. J. H., & DINES, T. J. Resonance Raman Spectroscopy, and Its Application to Inorganic Chemistry. **Angewandte Chemie**. Int. Ed., 25, 131–158, 1986.

72 GARVIE, R. C.; NICHOLSON, P. S. Phase Analysis in Zirconia Systems. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 55, n. 6, p. 303–305, 1972.

73 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.

74 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.

75 KILINC, H. and SANAL, F. A. Effect of sintering and aging processes on the mechanical and optical properties of translucent zirconia. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v. 126, p. 129.e1-129.e7, 2021.

76 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.

77 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.

78 S. DEVILLE, J. CHEVALIER, G. FANTOZZI, J.F. BARTOLOMÉ, J. REQUENA, J.S. MOYA, R. TORRECILLAS, L.A. DÍAZ, Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants, **Journal of the European Ceramic Society**, v. 23, 2003.

- 79 WEI, C. et. al. Interplay between internal stresses and matrix stiffness influences hydrothermal ageing behaviour of zirconia-toughened-alumina, **Acta Materialia**, v. 185, p. 55-65, 2020.
- 80 SAMODUROVA, A. et. al. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. **Acta Biomater.**, v. 11, p. 477–487, 2015.
- 81 WEI, C, GREMILLARD, L. Towards the prediction of hydrothermal ageing of 3Y-TZP bioceramics from processing parameters. **Acta Mater**; v. 144, p. 245–256, 2018.
- 82 EICHER, J. et. al. Effect of grain size on mechanical properties of submicrometer 3Y-TZP: fracture strength and hydrothermal degradation. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 90, p. 2830-2836, 2007.
- 83 ABREU, L. G. et. al. Influence of the microstructure on the life prediction of hydrothermal degraded 3Y-TZP bioceramics. **J. Mater. Res. Technol.**, v. 9, p. 10830–10840, 2020.
- 84 GOGOTSI, Y., & DOMNICH, V. **High-Pressure Surface Science and Engineering**. Department of Materials Science and Engineering, Drexel University, USA, Institute of Physics Publishing Bristol and Philadelphia, 2003, p. 632.
- 85 SANTOS, H. S. dos. **Propriedades Ópticas, Mecânicas e Resistência a Degradação Hidrotérmica da Zircônia Tetragonal Policristalina Parcialmente Estabilizada por Ítria de Translucidez Melhorada com e sem a Adição de Fe₂O₃**. Tese de Doutorado, Instituto Militar de Engenharia, 2017.