UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

MAXWELL PEREIRA CANGANI

Caracterização microestrutural de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 sinterizada a partir de pós nanocristalinos

Lorena - SP
2011

MAXWELL PEREIRA CANGANI

Caracterização microestrutural de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 sinterizada a partir de pós nanocristalinos

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo, para obtenção do título de Mestre em Ciências na área de concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos.

Orientador: Prof. Dr. Durval Rodrigues Júnior

Lorena - SP
2011

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Cangani, Maxwell Pereira

Caracterização microestrutural de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 sinterizada a partir de pós nanocristalinos / Maxwell Pereira Cangani ; orientador Durval Rodrigues Júnior. --Lorena, 2011.

82 f.: il.

Dissertação (Mestre em Ciências – Programa de Pós Graduação em Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Materiais Metálicos, Cerâmicos e Poliméricos) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. ZrO_2 2. Pós nanocristalinos 3. Microestrutura 4. Sinterização 5. Análise digital de imagens I. Título.

CDU 669.018

DEDICATÓRIA

Para:

- Meus pais, Valdir Cangani e Maria Lucia Pereira Cangani, pelo constante amor, carinho, cuidado e dedicação, presentes desde o meu nascimento.
- Minha irmã, Alane Pereira Cangani, pela confiança, amizade e admiração.
- Minha noiva, Andréia Cristina Silva Rosa, pelo constante amor, carinho e companhia.
- Meus amigos, Eduardo Saito e Otávio Augusto Santos Carvalho, por toda ajuda e conselhos incondicionais.

AGRADECIMENTOS

A Deus por me guardar e abençoar.

Ao Professor Dr. Durval Rodrigues Júnior, a quem desprendemos respeito e admiração, pela seriedade, dedicação e paciência dispensadas no desenvolvimento desta Dissertação.

Em especial ao Professor Dr. Claudinei dos Santos, pela amizade, confiança, disponibilidade e incentivo.

A Escola de Engenharia de Lorena (EEL) e ao Departamento de Engenharia de Materiais (LOM), por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

Ao Dr. João Paulo Barros Machado do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pela ajuda nas caracterizações no perfilômetro óptico, microscópio de força atômica, sugestões e discussões no decorrer deste trabalho.

Ao M.Sc Eduardo Saito do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), pelo apoio no Processamento Digital das Imagens e determinação dos parâmetros microestruturais das amostras.

A Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pelo apoio financeiro dado a este trabalho e ao incentivo.

RESUMO

Cangani, M.P. **Caracterização microestrutural de ZrO_2 estabilizada com Y_2O_3 sinterizada a partir de pós nanocristalinos.** 2011. 82 f. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Materiais cerâmicos obtidos a partir de pós nanocristalinos permitem a obtenção de excelentes propriedades após sinterização, devido à possibilidade de redução da temperatura final de sinterização com conseqüente refinamento microestrutural e excelente densificação. Nesse contexto, a zircônia tetragonal ($\text{ZrO}_2^{(t)}$) tem um importante papel, pois suas características intrínsecas, tais como a transformação martensítica ($\text{ZrO}_2^{(t-m)}$), permitem o desenvolvimento de excelentes propriedades, destacando-se a elevada tenacidade à fratura e resistência a flexão, tornando-a um material diferenciado visando aplicações nobres onde propriedades mecânicas e confiabilidade sejam pré-requisitos. Visando otimizar estas aplicações, se faz necessário conhecer as correlações entre as propriedades mecânicas e a microestrutura. Sendo assim, é de extrema importância promover a revelação microestrutural desses materiais, de forma padronizada e com representatividade estatística, o que exige cuidados nas técnicas de preparação ceramográfica. Nesse trabalho pretende-se caracterizar microestruturalmente cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica, visando estudar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na cinética de crescimento de grão. Foi definida uma rota de preparação e análise ceramográfica propondo seqüência de lixas e panos de polimento, assim como cargas e tempos em cada etapa. As amostras foram atacadas termicamente e micrografias foram obtidas. As micrografias foram processadas por rotinas de análise digital de imagens, visando definir padronizações para determinação de parâmetros microestruturais de interesse, tais como distribuição de tamanhos de grãos, densidade de grãos por unidade de área, razão de aspecto, etc. Foi estudado o efeito das condições de sinterização (temperatura final e tempo de isoterma) no crescimento de grãos.

Palavras-chave: ZrO_2 , pós nanocristalinos, microestrutura, sinterização, análise digital de imagens.

ABSTRACT

Cangani, M.P. **Microstructural characterization of ZrO_2 stabilized with Y_2O_3 sinterized from nanocrystalline powders.** 2011. 82 p. Dissertation (Master of Science) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo, Brazil.

Ceramic materials obtained from nanocrystalline powders enable the obtaining of excellent properties after sintering, due to the possibility of reducing the final sintering temperature with consequent microstructural refinement and excellent densification. In this context, tetragonal zirconia ($\text{ZrO}_2^{(t)}$) has an important role, since their intrinsic characteristics, such as the martensitic transformation ($\text{ZrO}_2^{(t-m)}$), allow the development of excellent properties, highlighting the high tenacity to fracture and resistance to bending, making it a differentiated material aiming noble applications where mechanical properties and reliability are pre-requirements. In order to optimize these applications, it is necessary to know the correlations between the mechanical properties and microstructure. Thus, it is extremely important to promote the microstructural disclosure of these materials, in a standardized manner and with statistical representativeness, which requires care with the ceramographic preparation techniques. This work aims to microstructurally characterize ceramics based on nanometric $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$, looking for the study of the effects of the sintering temperature and time on the grain-growth kinetics. It was defined a route for ceramographic preparation and analysis proposing a sequence of sandpapers and polishing cloths, as well as loads and times at each stage. The samples were thermally etched and micrographs were obtained. The micrographs were processed through routines of digital image analysis, aiming the definition of standards for the determination of microstructural parameters of interest, such as distribution of grain sizes, density of grains per unit of area, aspect ration, and others. It was studied the effects of the sintering conditions (final temperature and time of isotherm) on the grain growth.

Key-words: ZrO_2 , nanocrystalline powders, microstructure, sintering, digital image analysis.

SUMÁRIO		Página
1	INTRODUÇÃO	11
2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS	13
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
3.1	Zircônia	14
3.1.1	Estruturas Cristalinas da Zircônia	14
3.1.2	Estabilização da Zircônia	15
3.1.3	Transformação Martensítica	18
3.2	Biomateriais	19
3.3	Sinterização	21
3.3.1	Sinterização por Fase Sólida (SFS)	22
3.4	Cerâmicas Nanoestruturadas	26
3.4.1	Métodos de obtenção de pós nanoparticulados	27
3.4.1.1	Processo de evaporação – condensação	28
3.4.1.2	Atrito Mecânico	28
3.4.1.3	Soluções Químicas	29
3.5	Empacotamento de Partículas	29
3.5.1	Efeitos da distribuição de tamanhos de partículas	29
3.6	Processamento de Materiais Cerâmicos	32
3.6.1	Características de Pós Cerâmicos	32
3.6.2	Conformação dos Pós	33
3.7	Rugosidade	35
3.7.1	Valores numéricos de rugosidade	36
3.7.1.1	Rugosidade média (Ra)	37
3.7.1.2	Rugosidade quadrática média (Rq)	38
4	MATERIAIS E MÉTODOS	39
4.1	Materiais	39
4.2	Métodos	40

	Página
4.2.1	Preparação das Amostras 40
4.2.1.1	Compactação 40
4.2.1.2	Sinterização 41
4.2.1.3	Ataque Térmico 43
4.2.2	Caracterizações 43
4.2.2.1	Caracterização Cristalográfica 43
4.2.2.2	Densidade à Verde 44
4.2.2.3	Densidade após Sinterização 45
4.2.2.4	Preparação Ceramográfica 46
4.2.2.5	Microscopia Ótica 48
4.2.2.6	Perfilometria pelo Método Stylus (Agulha) 48
4.2.2.7	Perfilometria Ótica. 50
4.2.2.8	Microscopia Eletrônica de Varredura 51
4.2.2.9	Microscopia de Força Atômica 52
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO 53
5.1	Caracterização da Matéria-Prima 53
5.1.1	Caracterização Cristalográfica 53
5.2	Caracterização dos Compactos à Verde 54
5.2.1	Densidade à Verde 54
5.3	Caracterização dos Compactos Sinterizados 55
5.3.1	Caracterização Cristalográfica 55
5.3.2	Densificação 57
5.3.3	Perfilometria pelo Método Stylus (Agulha) 57
5.3.4	Perfilometria Ótica 61
5.3.5	Microscopia Eletrônica de Varredura 68
5.3.6	Microscopia de Força Atômica 70
6	CONCLUSÕES 78
	REFERÊNCIAS 79

1. INTRODUÇÃO

Os avanços na medicina e as preocupações com a qualidade de vida, a alimentação e o conforto têm aumentado a expectativa de vida do homem, o que resulta em um aumento na população idosa e, conseqüentemente, as doenças relacionadas à velhice. Estas doenças levam, em alguns casos, à necessidade substituição de alguns ossos. Além disso, acidentes traumáticos ou doenças degenerativas também podem levar à necessidade do uso de próteses ou implantes, inclusive dentários. Isto impulsiona o desenvolvimento de tecnologias para a produção e caracterização de novos materiais biocompatíveis que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada.

O uso de materiais cerâmicos, e em especial da zircônia, ZrO_2 , como biomaterial teve início na década de 80 e tem sido difundido principalmente na área de próteses, devido às características estéticas e às suas excelentes propriedades mecânicas (HENCH ; WILSON, 1993). Está bem estabelecido que adições de zircônia tetragonal podem ainda melhorar a tenacidade à fratura de outros materiais cerâmicos baseando-se na transformação de fase tetragonal-monoclínica, que é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 3-6% (STEVENS, 1986). Esse fenômeno gera campos de tensão ao redor dos grãos da matriz cerâmica que dificultam a propagação de trincas, melhorando a tenacidade do material. Quando essa cerâmica é usada para componente de próteses dentárias, por exemplo, há um aumento da vida útil e da confiabilidade desses materiais em comparação a outros materiais cerâmicos (ZHU *et al*, 2004).

Em geral, cerâmicas com tamanho de grão inferior a 100 nm são chamadas de cerâmicas nanocristalinas. Devido a reduções intrínsecas nos tamanhos de grãos do corpo sinterizado, cerâmicas nanocristalinas podem ter diferentes propriedades e méritos consideráveis em comparação às cerâmicas convencionais (MAYO, 1996). Em alguns casos as cerâmicas nanocristalinas são usadas como material-base para desenvolvimento de componentes, e em algumas vezes são aplicadas como segunda fase adicionada a matrizes cerâmicas, objetivando melhorar a tenacidade a fratura e a sinterabilidade desses materiais. Contudo, existem alguns problemas na aplicação dessas cerâmicas

nanocristalinas, principalmente relativos ao alto custo e à dificuldade de eliminação de agregados e aglomerados, além da dificuldade de compactação e de controle do crescimento de grãos durante o processo de sinterização (GLEITER, 1992; VABEN *et al*, 1999; MAYO *et al* 1993; CHAIM, 1992).

Para produzir componentes cerâmicos nanocristalinos com boas propriedades para aplicações como componentes de próteses dentárias, tais como coroas ou pilares, ambos desenvolvimentos experimental e teórico são importantes, focando a densificação e o crescimento de grãos desses compactos cerâmicos em alta temperatura. O presente trabalho visa estudar a densificação e sinterabilidade dos pós nanométricos comerciais, desenvolvendo um padrão de preparação ceramográfica, para posterior caracterização microestrutural e processamento digital das imagens, determinando parâmetros microestruturais de interesse, tais como, distribuição de tamanho de grãos, densidade de grãos por unidade de área. Definirá as condições ótimas de sinterização, visando otimizar as propriedades mecânicas com redução considerável das temperaturas finais de sinterização em comparação com pós cerâmicos convencionais, os quais são sinterizados a 1500-1600°C.

2. OBJETIVOS E JUSTIFICATIVAS

A zircônia tem sido estudada exaustivamente para aplicações como próteses e implantes em seres vivos. Para isso ela deve ter algumas características específicas, entre elas as relativas às propriedades mecânicas. As propriedades mecânicas de um material dependem significativamente de sua microestrutura que, por sua vez, dependem dos pós iniciais e do processamento, ou seja, conformação e sinterização. Os objetivos deste trabalho serão focalizados na caracterização microestrutural de cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica sinterizadas, visando estudar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na cinética de crescimento de grãos.

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 ZIRCÔNIA

Dos materiais cerâmicos de alto desempenho, os que apresentam o maior potencial de aplicação são aqueles à base de zircônia (ZrO_2). Esse potencial se deve principalmente à boa combinação das propriedades térmicas, mecânicas, químicas, elétricas e ópticas, e do bom entendimento das transformações de fases e evolução microestrutural durante a sinterização (CHUNG, 1997; LAZAR *et al*, 2005; OBLAK, 2004; PICONI; MACCAURO, 1999; SANTOS *et al*, 2005).

3.1.1 Estruturas cristalinas da zircônia

A zircônia pura, ZrO_2 , apresenta três fases cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (estável entre 1173°C e 2370°C) e cúbica (com estabilidade até 2680°C , quando se funde). As estruturas tetragonais e monoclinicas são distorções controladas da estrutura cúbica. Na figura 3.1, estão apresentadas as três fases cristalinas da zircônia.

Figura 3.1 - Representação das fases cristalinas da zircônia (PESSOA, 2005).

Os dados cristalográficos dos polimorfos da zircônia são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características dos polimorfos da zircônia (MORAES, 2004)

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
Parâmetros de rede	$a = b = c = 5,124 \text{ \AA}$	$a = b = 5,094 \text{ \AA}$	$a = 5,156 \text{ \AA}$
		$c = 5,177 \text{ \AA}$	$b = 5,191 \text{ \AA}$
			$c = 5,304 \text{ \AA}$
	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$

3.1.2 Estabilização da zircônia

Como visto anteriormente, durante o aquecimento ou resfriamento, a zircônia pura sofre transformação de fase. As mudanças em volume decorrentes dessas transformações de fase geram tensões internas no material podendo levar o mesmo à fratura, restringindo o uso da zircônia pura em diversas aplicações na indústria cerâmica.

Óxidos estabilizantes de fase como CaO , CeO_2 , MgO e Y_2O_3 , estabilizam as formas tetragonal ou cúbica, evitando a transformação de fase durante o aquecimento e o resfriamento. Os estabilizantes mais adequados para zircônia são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e razão entre raios dos cátions e raio do zircônio inferior a 40 % (OLIVEIRA, 1997). A Tabela 3.2 apresenta alguns raios dos cátions de óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais.

Tabela 3.2 - Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio (MORAES, 2004).

Elemento	Raio iônico (Å)	R (%)
Zr ⁴⁺	0,84	-
Ba ²⁺	1,42	69
Ca ²⁺	1,12	33
Ce ⁴⁺	0,97	15
Hf ²⁺	0,83	-1
Mg ²⁺	0,89	6
Sc ³⁺	0,87	3,6
Sr ²⁺	1,26	50
Y ³⁺	1,019	21
Yb ³⁺	1,125	36

Os sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como precipitados ou de soluções sólidas.

Os sistemas precipitados são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia, em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 1125^{\circ}\text{C}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes, como Ca e Mg, em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal ou cúbica e monoclinica.

Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante, como Y_2O_3 e CeO_2 , é tal que cessa a mobilidade do cátion e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Estes sistemas podem formar policristais de zircônia tetragonal, dependendo do teor de estabilizante.

A Figura 3.2 apresenta o diagrama de fases do sistema $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. Neste diagrama, é possível observar que a região de estabilidade da solução sólida

tetragonal é bastante alta (aproximadamente 2,5% mol Y_2O_3) e que a temperatura da transformação martensítica (tetragonal $\rightarrow$ monoclínica) é bastante baixa (aproximadamente 550°C). O óxido de ítrio ou ítria é utilizado como aditivo de sinterização em cerâmicas covalentes, tais como sialons, nitreto de silício (Si_3N_4) e carbetto de silício (SiC). É usado também para a estabilização da fase tetragonal na zircônia e para melhorar a tenacidade à fratura da peça cerâmica (KUMAR, *et al.*, 2004b).

Figura 3.2 – Diagrama de fases dos sistemas ZrO_2/Y_2O_3 (STEVENSON, 1986).

Cerâmicas de zircônia tetragonal são geralmente produzidas na faixa de 2,5 - 3,5 (%mol) de Y_2O_3 pelo aquecimento a 1400-1500°C seguido de resfriamento rápido, gerando assim policristais de ZrO_2 tetragonal. Materiais de zircônia parcialmente estabilizada, também podem ser produzidos para teores de Y_2O_3 entre 3 e 6% em mol.

3.1.3 Transformação martensítica (Tetragonal → Monoclínica)

Na zircônia a transformação da fase tetragonal para monoclínica é do tipo martensítica. Durante essa transformação de fase há um aumento de volume de 3 a 5 %, que excede o limite elástico da zircônia, dando início ao processo de nucleação e propagação de trincas, inviabilizando as aplicações da zircônia pura. Com a adição de alguns óxidos (CaO , CeO_2 , Y_2O_3 e óxidos de terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, melhorando as propriedades mecânicas e viabilizando tecnicamente as aplicações da zircônia (STEVENSON, 1986; WANG; STEVENSON, 1989).

A transformação martensítica é um processo adifusional, não é termicamente ativada, e a quantidade de fase transformada independe do tempo para uma dada temperatura, não havendo mudança de composição no produto formado (PORTER ; EASTERLING, 1992). A transformação martensítica na zircônia pura é termodinamicamente reversível a $T = 1174^\circ\text{C}$ (STEVENSON, 1986). A temperatura de transformação martensítica (M_s) é influenciada por diversos parâmetros como tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO_2 , quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros (BRESSIANI ; BRESSIANI 1988).

Em um sistema onde as partículas de zircônia estão dispersas em uma matriz cerâmica, durante a transformação $T \rightarrow M$, há um aumento de volume (3 – 5 %) e a deformação associada a esta transformação não pode ser aliviada por mecanismos difusionais. Como consequência, surge uma energia de deformação associada ao grão e à matriz na vizinhança do grão. A produção desta energia de deformação, que resulta na compressão da partícula, adiciona um termo extra à energia livre do sistema, tornando a transformação menos provável. Para que esta transformação prossiga, o sistema deve ser resfriado lentamente a fim de aumentar a força motriz química para a transformação. Para que a fase tetragonal seja retida, é necessário o controle de fatores microestruturais (tamanho de grão) e químicos (teor de óxidos estabilizantes) (SHULMAN, *et al* 1998).

3.2 BIOMATERIAIS

Os biomateriais são usados em dispositivos médicos, sobretudo naqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como sendo “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” (ORÉFICE *et al.*, 2005).

Quanto ao tipo, os biomateriais podem ser: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais (ex.: biopolímeros), que são manufaturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos. Em aplicações ortopédicas e odontológicas, os biomateriais são componentes de implantes estruturais (ex.: próteses de juntas e implantes de raízes de dentes) ou são usados para reparar defeitos ósseos (ex.: parafusos e pinos inseridos em ossos).

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sangüíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação, irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração, como próteses permanentes e válvulas cardíacas.

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

A seleção do biomaterial a ser utilizado, deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são (MUSTER, 2001):

- Módulo (elasticidade, torção ou flexão): altos valores dos módulos de torção e flexão são de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro dos vasos.
- Fadiga: os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são em sua maioria feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.
- Rugosidade: em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes endoósseos, é desejada uma alta rugosidade.
- Taxa de permeação: dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a cristalinidade do material. Os hidrogéis são permeáveis a água e são muito utilizados como liberadores de drogas.
- Absorção de água: alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência a tração, fadiga, fluência, módulo de elasticidade, torção ou flexão quando ligeiramente umedecidos. A degradação do material também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície, enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas.
- Bioestabilidade: dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter sua degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.
- Bioatividade: se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sangüíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada constitui uma superfície bioativa para o ancoramento de osso neoformado.
- Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os

polímeros podem ter suas propriedades negativamente alteradas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

3.3 SINTERIZAÇÃO

O processo de sinterização pode ser entendido como um tratamento térmico do corpo compactado em que a temperatura ao qual o mesmo é submetido varia de acordo com os componentes do pó inicial e dos processamentos anteriores a esta etapa. Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma estrutura sólida. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de massa, processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão. Esse transporte de massa leva o sistema à densificação e retração volumétrica, preenchendo a região de contato interpartículas (poros). A força motriz é conseguida pela diminuição da energia superficial total, devido ao contato e crescimento dos grãos. Os átomos dos grãos pequenos são transferidos para os maiores, preenchendo os vazios existentes (SCHWARTZ, 1998).

No processo de sinterização são obtidas a fase e a microestrutura final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico.

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

Estudos sobre a densificação de pós nanoparticulados têm permitido um melhor conhecimento dos numerosos parâmetros que influenciam na sinterização tais como: agregação do pó, condições superficiais ou contaminação, evolução da porosidade e crescimento de grão. O controle da síntese e processamento de pós nanoparticulados têm resultado na fabricação de cerâmicas completamente densas, mesmo por sinterização convencional. Embora algumas diferenças distintas na densificação de pós nanoparticulados e microparticulados pareçam

emergir e um melhor conhecimento da *nanosinterização* ter sido adquirido, o efeito específico das variáveis de densificação na densidade final e nas propriedades de *nanomateriais* ainda é uma área em plena pesquisa (GROZA; DOWDING, 1996).

3.3.1 Sinterização por Fase Sólida (SFS)

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios (GERMAN, 1994; RAHAMAN, 1995):

- a) estágio inicial: Este estágio é caracterizado pela formação de contatos interpartículas, desde a compactação, seguida de ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e crescimento de “pescoços”, até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Como consequência, há diminuição da porosidade aberta, redução da área superficial e aumento da interface entre as partículas.
- b) estágio intermediário: Este estágio é caracterizado pela densificação do compacto e pelo decréscimo dos diâmetros dos poros interligados. Há o alargamento dos pescoços, canais de poros são fechados e os poros se tornam esféricos. A porosidade aberta praticamente desaparece.
- c) estágio final: É caracterizado pelo isolamento e eliminação gradual dos poros residuais.

A Figura 3.3 mostra os estágios de sinterização, por fase sólida, os quais são resumidamente descritos.

ESTÁGIO	DESCRIÇÃO
0 : Contato	Contato interpartículas
	Aderência entre as partículas
	Formação dos Pescoços
1 - Crescimento do Pescoço	Pescoços crescem Porosidade aberta diminui
2 - Intermediário	Pescoços se tornam grandes Esferoidização dos poros Desaparecimento da porosidade aberta
3 - Final	Migração do contorno de grão Isolação do poro esférico

Figura 3.3 – Estágios da sinterização por fase sólida (KINGERY *et al*, 1976).

A Figura 3.4 mostra esquematicamente, a variação da porosidade de quatro partículas esféricas, durante o processo de sinterização no estado sólido, em cada um dos três estágios.

Figura 3.4 - Variação da porosidade e conseqüente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido (REED, 1995).

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito do calor sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme ilustrado na Figura 3.5.

Figura 3.5 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida (REED, 1995).

Os mecanismos de transporte de massa de partículas esféricas cristalinas durante a SFS são apresentados pela Tabela 3.3 e Figura 3.6.

Tabela 3.3 – Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço na sinterização via fase sólida (KINGERY *et al.*, 1976).

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume (rede cristalina)	Superfície	Pescoço
3	Evaporação-Condensação	Superfície	Pescoço
4	Difusão pelo contorno de grão	Contorno do grão	Pescoço
5	Difusão pelo volume	Contorno de grão	Pescoço
6	Difusão pelo volume	Discordâncias	Pescoço

Onde:

r = raio inicial da partícula

ρ = raio de curvatura do pescoço

x = altura do pescoço

Δy = parâmetro de aproximação dos centros.

$\perp$ = discordâncias

Figura 3.6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida. A numeração refere-se à Tabela 3.3 (KINGERY *et al.*, 1976).

Na Figura 3.6 são apresentados basicamente, os seis possíveis mecanismos para transporte de massa durante a sinterização em fase sólida (tabela 3.3). Verifica-se que todos os mecanismos levam a um crescimento do pescoço. No mecanismo de difusão através do contorno de grão, a massa origina-se no próprio contorno e acaba por se depositar na interseção do contorno de grão com a superfície de pescoço. Isto somente seria possível através de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão através do contorno de grão dá-se em dois estágios consecutivos: difusão de material através do contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

3.4 CERÂMICAS NANOESTRUTURADAS

As cerâmicas com tamanhos de grãos na escala nanométrica têm sido muito investigadas desde a década de 90. Passou a ser considerado material nanoestruturado qualquer material, com estrutura policristalina ou amorfa, na forma de camadas, barras ou cristalitos, que contenha partículas ou grãos de tamanho entre 1 e 100 nm. Isto resultou em novas áreas de pesquisa e de desenvolvimentos em materiais, uma vez que anteriormente estavam limitados a investigar estruturas cujas dimensões estavam na escala micrométrica (GLEITER, 1995).

As investigações destes materiais têm mostrado grandes potencialidades na obtenção de novas e melhores propriedades estruturais e funcionais. Quando às propriedades funcionais, o alto valor da área superficial e a quantidade grande de defeitos nos materiais nanoestruturados resultam em melhores propriedades catalíticas. Quanto às propriedades estruturais, o pequeno tamanho dos grãos e a alta densidade de contornos de grãos, resultam em dureza alta e em superplasticidade em altas temperaturas (MAYO *et al.*, 1993).

Pesquisadores como Gleiter (1995), têm mostrado evidências de que policristais com tamanhos na escala submicrométrica (100 a 1000 nm) exibem propriedades diferentes do que os nanocristais, com composições químicas semelhantes. Por exemplo, a temperatura de Curie do Ni diminui, se o tamanho de grão for reduzido para 70 nm. Similarmente, a difusividade do Ni e do Al aumenta por um fator de 10^3 , para tamanhos de grãos entre 70 e 300 nm. Estes efeitos foram interpretados postulando-se que as regiões entre grãos vizinhos têm propriedades diferentes do que as do interior do cristal (GLEITER, 1995).

Foram observados nos sólidos policristalinos nanoestruturados, um aumento apreciável nos valores de tensão de fratura e de tenacidade à fratura, bem como mudanças significativas nas propriedades físicas quando comparados com cerâmicas policristalinas microestruturadas. Também foram identificadas variações em propriedades como: coeficiente de expansão térmica, susceptibilidade magnética, saturação magnética e propriedades supercondutoras, além de outros aspectos como melhoria na sinterabilidade,

redução nos tamanhos de defeitos e deformações plásticas em temperaturas altas (comportamento superplástico) (GLEITER, 1995).

O fator limitante na obtenção de cerâmicas nanoestruturadas está relacionado diretamente à dificuldade do processamento destas. As grandes forças interpartículas comparadas com as forças relacionadas com o volume (por exemplo, força da gravidade), resultam em propriedades incomuns dos pós, tais como, densidades pequenas. Em consequência, a produção de corpos verdes com altos valores de densidade, requer processos de obtenção dos pós elaborados. Os processos químicos de obtenção destes pós, atualmente têm sido os mais utilizados por permitirem um maior controle das características químicas e físicas (reprodutibilidade e confiabilidade) com custos atrativos, em relação aos outros processos. Altos valores de densidade relativa à verde são necessários para minimizar a quantidade de poros, estabelecer contato entre as partículas, com objetivo de aumentar a taxa de densificação das cerâmicas e minimizar o crescimento exagerado dos grãos na etapa de sinterização (VABEN; STOVER, 1999).

3.4.1 Métodos de obtenção de pós nanoparticulados

Os métodos desenvolvidos para a produção de pós nanoparticulados, incluem uma variedade de sistemas de simples ou múltiplas etapas utilizando um amplo e sofisticado espectro de métodos físicos, químicos e mecânicos. Algumas das técnicas de preparação destes pós são: condensação de vapor, atrito mecânico, química de soluções, infiltração de soluções e resfriamento brusco em líquido. Todos estes métodos produzem pós com dimensões nanométricas, mas cada método é parcialmente adaptado para um sistema específico, que depende da forma e volume da amostra (BOWEN; CARRY, 2002).

3.4.1.1 Processo de evaporação-condensação

A produção de pós nanoparticulados pelo método de evaporação/condensação consiste na evaporação e oxidação do metal de interesse, seguida da condensação do mesmo em uma superfície fria. O procedimento é normalmente realizado em vácuo. A evaporação do metal pode ser efetuada por diversas técnicas, como aquecimento de um filamento resistivo, aquecimento por plasma, aquecimento por canhão de elétrons ou aquecimento por laser. O método permite o controle físico e químico do pó resultante, e permite a obtenção de partículas com tamanhos uniformes desde a escala nano até a micrométrica, com controle da pureza química volumétrica e superficial (CHAIM, 1992).

3.4.1.2 Atrito mecânico

A redução de tamanhos de partículas em moinho de alta energia é atualmente um processo bastante investigado. O processo de moagem em alta energia é realizado num moinho de esferas, pela moagem do material no estado sólido na forma de pó, que resulta na modificação nos tamanhos das partículas e em um alto grau de desordem estrutural para os materiais cerâmicos, permitindo a obtenção de nanopartículas (REED, 1995; RING, 1996).

A operação do moinho de alta energia é simples e efetiva. O material a ser moído, é colocado no recipiente estacionário do moinho com esferas de moagem. O material e as esferas são agitados por um eixo central rotativo com aletas. As forças de impacto e cisalhamento, que incidem sobre as partículas do pó promovem a fratura destas, o que resulta na redução do tamanho, e também na dispersão homogênea das partículas. A moagem pode ser feita em meio líquido ou ainda em atmosfera controlada, tendo como objetivo minimizar os riscos de acidente do trabalho e as contaminações do material preparado (REED, 1995; RING, 1996).

3.4.1.3 Soluções químicas

Entre os métodos químicos mais investigados para a obtenção de pós nanoparticulados, destaca-se o método sol-gel, que envolve a conversão de uma solução em um gel (SCHIMIDT, 1994).

Estas reações acontecem entre moléculas reativas ou nas superfícies dos colóides. O controle das condições da reação (concentração do precursor, temperatura do solvente, etc) determina o tamanho das partículas. Este é um método de síntese de materiais inorgânicos não metálicos como vidros e cerâmicos, sendo principalmente restrito aos sistemas que contenham ou gerem óxidos. Em geral, o cátion (M) de interesse é hidrolisado a partir de uma solução contendo um excesso de agente hidrolisante. A seguir, ocorre a gelificação do sistema, que é influenciada pelo pH do sistema. O líquido é removido e a dispersão coloidal é convertida em um pó com tamanhos de partículas menores que 0,1 μm (ou 100 nm). Além de pós ultrafinos, outra vantagem do método é a obtenção de combinações homogêneas de dois ou mais componentes, pois a mistura dos reagentes ocorre no nível atômico em meio líquido. Os géis formados são lavados (para a remoção de moléculas adsorvidas nas superfícies das nanopartículas), filtrados, secos, calcinados e desagregados (SCHIMIDT, 1994).

3.5 EMPACOTAMENTO DE PARTÍCULAS

3.5.1 Efeitos da distribuição de tamanho de partículas

O processamento de pós com o objetivo de reduzir a porosidade e maximizar a densificação das cerâmicas sinterizadas têm motivado o estudo dos princípios fundamentais de empacotamento de partículas. A abordagem deste estudo por Furnas, Andreasen, Westman, Hugill, Talbot, Gaudin e Schuhmann, entre outros investigadores (GERMAN, 1989), mostrou claramente a influência da

distribuição de tamanhos de partículas não só nas propriedades finais das cerâmicas sinterizadas (porosidade, densidade e resistência mecânica) como também nas características físicas durante o processamento de sistemas particulados, como viscosidade, escoabilidade, permeabilidade e velocidade de secagem. Empacotamentos densos são interessantes na obtenção de concretos, cerâmicas estruturais, cerâmicas eletrônicas, etc.

Um empacotamento monomodal de partículas (partículas com o mesmo tamanho) deixa vazios (poros) entre as partículas e, na maioria dos casos, essa densidade de empacotamento pode ser melhorada pela adição aleatória de partículas menores. A condição necessária é que os espaços vazios sejam preenchidos sem o aumento do volume total. De acordo com a literatura (GERMAN, 1989), em sistemas microparticulados, o empacotamento de partículas com distribuição bimodal de tamanhos (partículas com dois tamanhos diferentes) resulta em densidades maiores do que o empacotamento de partículas com distribuição monomodal de tamanhos.

O comportamento básico para um empacotamento bimodal aleatório denso é apresentado na Figura 3.7. O volume de empacotamento, denominado volume específico (relação do volume e massa), é mostrado como uma função da composição de tamanhos de partículas para misturas compostas de partículas esféricas grandes e pequenas. Nesta figura (volume específico versus composição) pode-se determinar a composição ótima para se obter uma densidade de empacotamento máximo para um determinado sistema.

O volume específico do pó (V) é definido como o inverso da densidade aparente (Equação 3.1) (GERMAN, 1989).

$$V = 1 / (\rho f) \quad (3.1)$$

onde: ρ = densidade teórica do pó

f = densidade de empacotamento da fração do pó

Figura 3.7 - Redução do volume específico para uma mistura de esferas grandes e pequenas, mostrando a condição de empacotamento máximo, onde as esferas pequenas preenchem os vazios formados pelo empacotamento das esferas grandes (GERMAN, 1989).

Considerando as partículas maiores, o volume específico diminui à medida que as partículas pequenas são adicionadas. Estas ocupam os vazios deixados pelo arranjo ordenado das partículas maiores, quando estas estão em condições de empacotamento máximo. O aumento da quantidade de partículas menores resulta na diminuição da densidade de empacotamento, pois provocam um aumento na distância entre as partículas maiores. Este processo é representado pelo lado direito da Figura 3.7.

Em contraste, um recipiente preenchido com partículas pequenas, pode ter o seu volume de vazios diminuído se forem substituídos por partículas grandes (inteiramente densas). Este processo conduz a um aumento na densidade devido à eliminação dos vazios deixados pelas partículas pequenas. A substituição dos vazios pelas partículas grandes continua até uma concentração onde as partículas grandes entrem em contato, este processo é representado pelo lado esquerdo do gráfico. O ponto com volume específico mínimo para a mistura corresponde à interseção destas duas curvas. Desta forma, é obtida a densidade máxima de empacotamento com um volume de partículas grandes, maior que o volume de partículas pequenas (GERMAN, 1989).

3.6 PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

3.6.1 Características dos Pós Cerâmicos

A Figura 3.8 apresenta uma representação esquemática de um sistema de partículas. Um sistema de partículas, de uma forma geral, se apresenta sob a forma de aglomerados, que são partículas fracamente ligadas entre si. Partícula por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas. A avaliação das características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de corpos compactados deve ser elaborada. Os pós devem ser de alta pureza, com partículas de menor tamanho médio possível, pois quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial, e conseqüentemente maior a energia associada ao sistema e assim, menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir distribuição de tamanho de partículas estreita para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e deve-se evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor, gerando falhas internas após a sinterização. Para promover a fragmentação de possíveis aglomerados, utiliza-se a moagem dos pós. Este processo visa, ainda, reduzir o

tamanho médio das partículas, modificar a distribuição do tamanho e a forma das partículas (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Figura 3.8 – Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

3.6.2 - Conformação dos Pós

O objetivo desta etapa é consolidar o pó em um formato pré-determinado, através da aplicação de uma carga tal que haja resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo. O material compactado é chamado de corpo à verde e a sua resistência mecânica é originada pela ancoragem mecânica entre as irregularidades das superfícies das partículas (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A resistência mecânica à verde de um compacto pode aumentar pelo aumento da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de amarramento mecânico e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação (KINGERY *et al.*, 1976; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Um parâmetro muito importante avaliado na etapa de compactação, e que têm influências críticas durante a sinterização é a massa específica à verde do compacto. Corpos com alta densidade relativa à verde são requeridos para facilitar os mecanismos de sinterização, e a densidade a verde obtida está diretamente ligada ao tipo de técnica empregada na compactação do corpo cerâmico (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A forma de aplicação de carga

sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem. A prensagem pode ser:

- uniaxial: quando a carga aplicada sobre uma matriz contendo o pó cerâmico se dá em um único eixo. Esta técnica pode ser executada por matriz com única ação de pistão, ou por dupla ação dos pistões. A prensagem uniaxial possui as vantagens de um controle dimensional mais eficiente já que as paredes da matriz são fixas. Para resultados mais satisfatórios de massa específica a verde, pode-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.

- isostática: quando a carga é distribuída de maneira uniforme na matriz. Nesta técnica o corpo cerâmico é inserido em uma câmara, e o fluido existente neste compartimento transmite pressões uniformes em todas as direções do compacto. Esta técnica fornece melhores resultados de densidade à verde que as outras técnicas, além de evitar a formação de gradientes de densidade nos corpos cerâmicos.

A Figura 3.9 apresenta esquemas dos tipos de prensagem descritos anteriormente.

Figura 3.9 – Tipos de prensagem: a) Prensagem Uniaxial com dupla ação de pistões;
(b) Prensagem Isostática (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Um dos grandes problemas encontrados durante a prensagem é a variação de densificação no corpo a verde. Este gradiente gera problemas sérios durante a sinterização, que culminam na formação de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras com maior presença de poros (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A técnica de prensagem isostática produz melhores resultados de massa específica à verde que a prensagem uniaxial, obtendo assim corpos com maior massa específica à verde e com menor gradiente de densidade (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Alguns parâmetros devem ser estudados para que resultados satisfatórios de compactação sejam alcançados. A velocidade de prensagem não pode ser muito rápida, pois as bolhas de ar podem ficar aprisionadas. Sendo assim, pode-se ter uma redução na densidade do corpo à verde. A velocidade de descarregamento também deve ser verificada, pois influencia no tamanho e distribuição dos poros. A pressão exercida na prensagem também deve ser estudada, pois a aplicação de pressões de compactação baixas resulta em corpos que não atingem a densidade final pretendida. Em contrapartida, pressões em excesso promovem a formação de defeitos na microestrutura devido à não homogeneidade na distribuição de tensões, tais como regiões mais densas e outras menos densas (GERMAN, 1996; MESING *et al.*, 1996). Desta forma, curvas de compactação devem ser elaboradas para que as pressões de prensagem sejam otimizadas (MARKHOFF; McCOY, 1996; LENEL, 1980).

3.7 RUGOSIDADE

A rugosidade é uma propriedade associada ao conjunto de irregularidades formado por saliências (picos) e reentrâncias (vales), que caracterizam a aspereza de uma superfície. Tal aspereza pode ser formada por:

- Partículas de sujeira
- Falhas ou estruturas que surgem durante a confecção e/ou preparação da superfície, como por exemplo, a deposição de material em substrato por

Sputtering, evaporação, eletrodeposição seletiva ou polimento. A rugosidade originária nestes processos é denominada de **rugosidade topográfica**.

- Reações físico-químicas que podem ocorrer entre átomos e moléculas e que se manifestam na superfície do filme, dando origem a uma **rugosidade composicional**, como a oriunda do processo de oxidação.

A caracterização da rugosidade gerou uma série de terminologias (rugosidade média, rugosidade quadrática, etc) e dispositivos de medida (perfilômetros, microscopia de força atômica, etc) que buscam estabelecer valores numéricos e modelos para avaliação do grau de irregularidade da superfície e da orientação topográfica predominante (SILVA, 2006).

3.7.1 Valores numéricos de rugosidade

A duas principais medidas de rugosidade são a rugosidade média (R_a) e a rugosidade quadrática média (R_q). Para explicar estes dois parâmetros, a análise será feita a partir de um perfil rugoso qualquer no qual é traçada uma linha (ou superfície) média que servirá de referência para as medidas de picos e vales ao longo de um certo comprimento de varredura L , Figura 3.10.

Figura 3.10 – Perfil de uma superfície rugosa. A soma das áreas A1 e A2, localizadas acima da linha média (Sistema M) é igual à área A3 (PALMA, 2005).

A linha média, também denominada de Sistema M, é definida como uma linha disposta paralelamente ao comprimento do perfil definido pelo percurso de medição L. Tendo a linha média como referência, a soma das áreas dos picos deve ser igual a dos vales, Figura 3.10.

3.7.1.1 Rugosidade média (Ra)

A rugosidade média (Equação 3.2) é a média dos N valores absolutos de picos e vales medidos em relação à linha média, Figura 3.11.

Figura 3.11 – Esquema de medida da rugosidade Ra (Rosa, 2010). Os valores de Z_1 , Z_2 e Z_3 foram medidos em relação à linha média, conforme descrito na figura 3.10.

Esta é a medida de rugosidade mais utilizada para análise de superfícies em processos industriais, especialmente quando a rugosidade for da ordem de μm (PALMA, 2005). A sua popularidade pode ser atribuída a ao fato de ter sido um dos primeiros parâmetros para controle de qualidade de superfícies criado. Seu cálculo pode ser feito rapidamente a partir da leitura direta dos valores absolutos dos sinais obtidos por perfilometria ao longo do percurso L.

3.7.1.2 Rugosidade quadrática média (Rq)

Tendo a linha média como referência, a rugosidade quadrática média (Equação 3.3) é definida a partir da soma dos quadrados dos N valores lidos ao longo do comprimento L, Figura 3.11.

$$Rq = \sigma_{rms} = \sqrt{\frac{1}{N} \cdot \sum_{i=1}^N z_i^2} \quad (3.3)$$

Este parâmetro de rugosidade é mais recente e os valores obtidos são equivalentes aos encontrados com Ra, tanto que os perfilômetros mais modernos fornecem as duas medidas.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1 Materiais

O material utilizado neste trabalho foi um pó nanocristalino de zircônia (ZrO_2) estabilizada com 3 %mol de ítria (Y_2O_3), contendo ligante depositado por “*spray-drier*”, que foi adquirido da empresa TOSOH Corp. (Japão). A tabela 4.1 apresenta as características químicas e físicas fornecidas pelo fabricante.

Tabela 4.1 – Especificações do pó de ZrO_2 TOSOH 3Y-E (Tosoh Corp., Japão).

Propriedades	Valores
% Y_2O_3	3% mol.
Fases cristalinas	90% tetragonal / 10% monoclínica
Tamanho do cristalito	30 nm
Área superficial específica	$20 \pm 5 \text{ m}^2/\text{g}$
Tamanho médio de partículas	$0,17 \pm 0,02 \text{ } (\mu\text{m})$
Pureza	99,90%
Densidade Teórica	$6,05 \text{ g/cm}^3$
Outras características	Pó com morfologia esférica apresentando 3 % peso de ligante.

O aspecto morfológico da matéria-prima, obtido a partir de microscopia eletrônica de varredura, é exemplificado na Figura 4.1. A morfologia esférica dos aglomerados é característica da utilização de ligantes na obtenção desses pós. O uso do ligante tem como função principal, facilitar o processo de compactação, permitindo assim, uma melhor homogeneidade do compacto, o que irá refletir em uma melhor sinterabilidade.

Figura 4.1 – Micrografias do pó de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) com duas ampliações diferentes.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Preparação das amostras

4.2.1.1 Compactação

Corpos à verde foram confeccionados utilizando uma matriz cilíndrica polida, feita de aço temperado, com dureza superficial de 60 HRC e 10 mm de diâmetro, Figura 4.2. O conjunto da matriz que atua com ação única de pistão (unidirecional), foi lubrificado com estearina para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação.

Figura 4.2 – Matriz cilíndrica utilizada na confecção dos corpos à verde.

A matriz foi então submetida à aplicação de pressão uniaxial à frio de 80 MPa, por 30 s, utilizando uma prensa Schulz, Figura 4.3. Em cada amostra foram usados aproximadamente 3,5 g de zircônia nanométrica em pó, o que possibilitou a obtenção de corpos à verde com 10 mm de diâmetro e 5 mm de altura, gerando uma relação h/d (altura/diâmetro) reduzida e da ordem de 0,5, tendo como objetivo evitar a geração de severos gradientes de densidade relativa à verde.

Figura 4.3 – Prensa uniaxial modelo Schulz utilizada na etapa de compactação.

4.2.1.2 Sinterização

Para selecionar as temperaturas de sinterização, foi feita uma busca na literatura sobre estudos dilatométricos em compactos ZrO_2 (3%mol Y_2O_3) nanométricas (BONDIOLI, 2008). A Figura 4.4 apresenta as curvas dilatométricas das amostras ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) nanométricas, compactadas a 80 MPa, sinterizadas entre 0 a 8 horas a 1250, 1300, 1350 e 1400°C.

Figura 4.4 - Retração linear em função do tempo de sinterização para as amostras $\text{ZrO}_2(3 \text{ \%mol } \text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométricas, sinterizadas entre 1250°C a 1400°C (BONDIOLI, 2008).

Os corpos à verde foram então sinterizados nas temperaturas de 1300°C e 1400°C, com patamares de 0, 2, 4, 8 e 16 horas. As taxas de aquecimento e resfriamento foram fixadas em 10 °C/min, possibilitando a liberação lenta e suave dos ligantes no aquecimento e minimizando os danos microestruturais decorrentes de um possível choque térmico no material durante o resfriamento. A Figura 4.5 ilustra o forno de sinterização modelo FE1600 – INTI, utilizado nesta etapa.

Figura 4.5 – Forno de sinterização FE1600 – INTI.

4.2.1.3 Ataque térmico

Após a etapa de preparação ceramográfica, descrita no item 4.2.2.4, foi realizado ataque térmico, tendo como objetivo a revelação da microestrutura do material. Para as amostras sinterizadas a 1300°C foi feito o ataque térmico a 1280°C com patamar de 15 minutos, a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min e de resfriamento de 10 °C/min. Para as amostras sinterizadas a 1400°C foi feito o ataque térmico a 1380°C com patamar de 15 minutos, a taxa de aquecimento foi de 20 °C/min e de resfriamento de 10 °C/min. A Figura 4.5 ilustra o forno de sinterização modelo FE1600 – INTI, também utilizado nesta etapa.

4.2.2 Caracterizações

4.2.2.1 Caracterização cristalográfica

As fases presentes nos pós cerâmicos e amostras sinterizadas, foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 20° e 80°, aplicando-se passo de 0,05° e 3 segundos por contagem. A Figura 4.6 ilustra o difratômetro de raios X, modelo XRD-6000 da Shimadzu, utilizado nesta etapa.

Figura 4.6 – Difratômetro de raios X, modelo XRD-6000 da Shimadzu.

Os pós de partida foram analisados como recebido. As amostras sinterizadas na forma de pastilhas foram analisadas em seu estado sólido consolidadas. As pastilhas foram cortadas com o auxílio de um disco de diamante e foi feita a análise de sua seção transversal. As amostras não foram fragmentadas, pois esse processo permitiria a transformação da fase tetragonal presente no sinterizado, em fase monoclinica, devido à tensão aplicada durante a fratura do material, o que influenciaria nos resultados finais.

4.2.2.2 Densidade à verde

A massa específica dos corpos à verde foi determinada pelo método geométrico, relacionando a massa das amostras com seus respectivos volumes aparentes. As dimensões das amostras foram medidas com paquímetro digital com precisão de 0,01 mm.

Posteriormente, a amostra foi pesada em balança analítica de precisão (10^{-5} g), Figura 4.7. Para um maior grau de precisão, foram realizadas 15 medições de cada amostra, para obter um valor médio.

Figura 4.7 – Balança analítica marca Mettler HK 60 com precisão de 0, 00001 g.

A partir destes dados, foi utilizada a Equação 4.1 para obter o valor da massa específica à verde das amostras.

$$\rho_v = \frac{massa_{amostra}}{volume} \quad [g/cm^3] \quad (4.1)$$

4.2.2.3 Densidade após sinterização

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, com a imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada a 20⁰C como veículo. Foram realizadas 10 medições em balança de precisão (10⁻⁵ g), cujos valores foram aplicados na Equação 4.2.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (4.2)$$

onde:

ρ_{Sint} = massa específica das amostras sinterizadas [g/cm³]

W_1 = massa da amostra seca [g]

ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20⁰C [g/cm³]

W_2 = massa da amostra imersa [g],

W_F = massa do fio imerso [g].

O valor da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi obtido utilizando-se a Equação 4.3, como função da temperatura absoluta T.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (4.3)$$

A densidade relativa (ρ_{Rel}) foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{Sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), obtida por picnometria de hélio, como é mostrado na Equação 4.4.

$$\rho_{\text{Rel}} = \left(\frac{\rho_{\text{Sint}}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad [\%] \quad (4.4)$$

Os corpos sinterizados foram submetidos à pesagem, visando verificar a perda de massa durante a sinterização, comparando as novas massas com a massa do corpo à verde.

4.2.2.4 Preparação ceramográfica

As dimensões da seção transversal de todas as amostras utilizadas neste estudo foram de aproximadamente 5 mm de largura com 10 mm de comprimento, conforme esquema mostrado na Figura 4.8.

Figura 4.8 - Representação esquemática da seção transversal da amostra embutida.

Para o embutimento a frio, usou-se a resina SereFix da Struers. Na etapa de lixamento, usou-se as granas 40 e 20 μm , nesta seqüência. Para o polimento semi-automático das amostras, utilizou-se suspensões de diamante com granulometrias de 15, 9, 6 μm , nesta seqüência. Nas etapas de lixamento e polimento semi-automático, usou-se uma politriz JEAN WIRTZ – Phoenix 4000 da Buehler, conforme Figura 4.9.

Figura 4.9 – Politriz JEAN WIRTZ – Phoenix 4000 da Buehler.

Para o polimento automático, etapa final da preparação, utilizou-se suspensões de diamante com granulometrias de 3 e 1 μm , nesta ordem, e a rotação do prato de polimento foi mantida em 300 rpm por cerca de 20 minutos, com uma força constante de 100 N. A figura 4.10 ilustra a politriz automática Spectrum System 1000 da LECO, utilizada nesta etapa.

Figura 4.10 – Politriz Automática Spectrum System 1000 da LECO.

4.2.2.5 Microscopia ótica

Para a aquisição e captura das micrografias de todas as amostras, foi utilizado um microscópio Leica modelo DM IRM, conforme Figura 4.11.

Figura 4.11 – Microscópio ótico Leica modelo DM IRM.

Este equipamento possui uma câmera analógica Samsung modelo SCC 131 acoplada a um analisador de imagens Leica QWin. O analisador utiliza um software QWin versão 2.3 Standard. Todas as imagens capturadas pelo analisador apresentaram uma resolução de 640 x 480 pixels.

4.2.2.6 Perfilometria pelo método *stylus* (agulha)

A caracterização topográfica é feita com uma agulha (geralmente de diamante) que se move verticalmente à medida que realiza a varredura da amostra. O movimento da agulha é registrado com um transdutor, gerando resultado da rugosidade superficial da amostra. Este método é ideal para varredura de superfícies duras em que se exige baixa resolução lateral (quando comparado com um Microscópio de Força Atômica) (SILVA, 2006). Um diagrama que representa o funcionamento de um perfilômetro pode ser visto na Figura 4.12.

Figura 4.12 – Esquema básico da perfilometria pelo método *stylus*. (PRECISION DEVICES, 2001).

A Figura 4.13 ilustra o rugosímetro digital SJ-201 da Mitutoyo, utilizado nesta etapa.

Figura 4.13 – Rugosímetro digital SJ-201 da Mitutoyo.

4.2.2.7 Perfilometria óptica

Na perfilometria óptica, uma fonte de luz colimada, acoplada a um microscópio, ilumina simultaneamente a superfície em estudo e uma superfície de referência. Quando os raios de luz são refletidos pelas duas superfícies, são combinados e formam-se franjas de interferência, cuja *Transformada de Fourier* fornece uma representação topográfica da superfície. O diferencial dessa metodologia em relação à perfilometria *stylus* é a maior precisão e a leitura de uma área mais representativa, e não apenas de uma linha, como ocorre no perfilômetro *stylus* (SILVA, 2006). A figura 4.14 ilustra o perfilômetro óptico da marca VEECO modelo WYKO NT 1100, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), utilizado nesta etapa.

Figura 4.14 – Perfilômetro óptico da marca VEECO, modelo WYKO NT 1100.

4.2.2.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

A Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) é uma das formas que nos permite observar a integridade de materiais heterogêneos e superfícies numa escala local. Neste tipo de instrumento, a área a ser examinada é irradiada com um feixe de elétrons focado numa área específica. Os sinais produzidos quando o feixe de elétrons interfere na superfície do espécime são obtidos de volumes específicos de emissão dentro de um corpo de prova e podem ser usados para analisar algumas características do material, tais como (composição, morfologia das fases, tamanho de grãos, defeitos, etc.) (GOLDSTEIN *et al.*, 1992). A figura 4.15 ilustra o Microscópio Eletrônico de Varredura da JEOL, modelo JSM – 5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), utilizado nesta etapa.

Figura 4.15 – Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da JEOL, modelo JSM – 5310

4.2.2.9 Microscopia de Força Atômica (AFM)

Na microscopia de força atômica, a sonda é montada em uma microalavanca (“cantilever”) cujas deflexões, provocadas pelas forças de atração e repulsão entre a ponta e a superfície da amostra, são monitoradas por um feixe de laser, gerando um mapa topográfico em função do raio laser pelo *cantilever*. A figura 4.16 ilustra o Microscópio de Força Atômica (AFM) da VEECO, modelo Multimode V, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), que foi utilizado com uma ponta de silício, no modo de contato intermitente “tapping mode”, para obtenção das imagens.

Figura 4.16 – Microscópio de Força Atômica (AFM) da VEECO, modelo Multimode V.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA-PRIMA

5.1.1 Caracterização Cristalográfica

A Figura 5.1 apresenta o difratograma de raios X do pó utilizado como matéria-prima.

Figura 5.1 – Difratograma de raios X do pó de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) nanométrica. (M- ZrO_2 monoclinica; T – ZrO_2 tetragonal).

No difratograma apresentado na Figura 5.1, pode ser observada a presença de picos relativos às fases cristalinas ZrO_2 monoclinica e ZrO_2 tetragonal, sendo que 90% das fases cristalinas são de ZrO_2 tetragonal e 10% de ZrO_2 monoclinica. O difratograma apresenta alargamento da base do pico, o que é característico de um material nanocristalino (KLUG AND ALEXANDER, 1974). É notado ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos.

5.2 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS À VERDE

5.2.1 Densidade à verde

Os resultados de massa específica e densidade relativa dos corpos à verde são apresentados na Tabela 5.1. Para o cálculo da densidade relativa foi utilizada a massa específica teórica do $\text{ZrO}_2(3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3)$, fornecida pelo fabricante, igual a $6,05 \text{ g/cm}^3$.

Tabela 5.1 – Densidade à verde das amostras de $\text{ZrO}_2(3\% \text{mol Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica.

Pressão de Compactação (MPa)	Massa Específica à Verde (g/cm³)	Densidade Relativa (%)
80	$2,68 \pm 0,02$	$45,35 \pm 0,47$

Esses dados são importantes para discutir os resultados de densificação após sinterização. De forma geral, quanto maior a densidade relativa à verde, maior o número de contatos entre as partículas, e assim, a sinterização por fase sólida é facilitada, devido aos fenômenos difusionais que determinam os mecanismos de sinterização (GERMAN, 1994).

5.3 CARACTERIZAÇÃO DOS COMPACTOS SINTERIZADOS

5.3.1 Caracterização Cristalográfica

Os difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e tempos, estão apresentados nas Figuras 5.2 (a) e (b).

(a)

(b)

Figura 5.2 – Difratogramas de raios X: (a) amostras sinterizadas a 1300°C em diferentes tempos; (b) amostras sinterizadas a 1400°C em diferentes tempos.

Foi avaliada a identificação qualitativa das fases cristalinas após a comparação dos dados obtidos relativos à posição e intensidade dos picos de difração com o conjunto de dados de padrões fornecidos pelo Centro Internacional para Dados de Difração (*ICDD – International Center for Diffraction Data*) com o uso de cartões JCPDS (*Joint Committee on Powder Diffraction Standards*). No difratograma de raios X da matéria-prima (Figura 5.1), podemos observar que há uma quantidade considerável de zircônia monoclinica não transformada (aproximadamente 10% de fase cristalina). Após a sinterização, independentemente da temperatura utilizada, esse percentual de fase monoclinica, se transformou totalmente em tetragonal, pois há temperatura, tempo, taxas de resfriamento e teores de Y_2O_3 suficientes para estabilização total da zircônia tetragonal em temperatura ambiente. Os resultados obtidos quanto as fases cristalinas estão de acordo com o diagrama de fases ZrO_2 - Y_2O_3 , conforme pode ser visto na Figura 5.3.

Figura 5.3 – Diagrama de fases do sistema ZrO_2 / Y_2O_3 , para a composição, temperatura e tempo de sinterização das amostras estudadas (STEVENSON, 1986).

Esses resultados são importantes, pois, a zircônia tetragonal confere ao material melhor tenacidade à fratura, aumentando a sua confiabilidade para aplicações estruturais.

5.3.2 Densificação

A Figura 5.4 apresenta os resultados de densidade relativa em função da temperatura de sinterização.

Figura 5.4 – Influência da temperatura de sinterização na densificação.

É observado que o material apresentou melhor densificação em temperaturas mais altas, chegando à ordem de 100%, para as amostras sinterizadas a 1400°C por 8 a 16 horas, resultado superior aos obtidos para amostras sinterizadas a 1300°C, as quais atingiram no máximo 99,8% para a amostra sinterizada a 1300°C por 16 horas.

5.3.3 Perfilometria pelo método stylus (agulha)

A perfilometria pelo método *stylus* (agulha) (SILVA, 2006), foi utilizada para avaliar a evolução da preparação ceramográfica das amostras, através das medidas de rugosidade média (R_a) nas etapas de lixamento e polimento. A amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas foi previamente selecionada para realização das medidas de (R_a), pois sua densidade relativa após sinterização era

da ordem de 99,9%. Os valores de rugosidade média da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas estão apresentados na tabela 5.2.

Tabela 5.2 Resultados de rugosidade média da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas, para as etapas de preparação ceramográfica.

Preparação Ceramográfica		Ra (μm)	
Etapas	Granulometria (μm)	Média	Desvio-padrão
lixamento	40	0,23	0,09
lixamento	20	0,16	0,07
polimento	15	0,01	0
polimento	9	0,01	0
polimento	6	0,01	0
polimento	3	0,01	0

A partir dos resultados da tabela 5.2, pode-se observar que os valores de rugosidade média (Ra) obtidos nas etapas de polimento são equivalentes à resolução do equipamento (0,01 μm) e depreende-se que não foi possível avaliar a rugosidade média, pois o raio de curvatura da agulha do perfilômetro, que é da ordem de 5 μm , não conseguiu penetrar nas irregularidades entre os picos e vales durante o percurso de medição (Im).

A Figura 5.5 apresenta as micrografias ópticas da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas, obtidas durante a etapa de lixamento.

Figura 5.5 – Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 4 horas, com ampliação de 100x: (a) lixa de 40 μm , (b) lixa de 20 μm .

A partir das fotomicrografias obtidas via microscopia óptica, figura 5.5, pode-se observar que houve uma redução significativa na profundidade dos riscos, fato este comprovado pelos resultados de rugosidade média (R_a) de 0,23 e 0,16 μm , para o lixamento com as granas de 40 e 20 μm , respectivamente (tabela 5.2).

A Figura 5.6 apresenta as micrografias ópticas da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas, obtidas durante a etapa de polimento manual.

Figura 5.6 – Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3), sinterizada a 1400°C por 4 horas, com ampliação de 100x: (a) pano e suspensão de diamante de 15 μm , (b) pano e suspensão de diamante de 9 μm , (c) pano e suspensão de diamante de 6 μm . Todas preparadas com polimento manual.

A partir das fotomicrografias obtidas via microscopia óptica, figura 5.6, pode-se observar que houve uma redução na profundidade dos riscos, quando comparamos o uso do pano de polimento e suspensão de diamante de 15 μm , figura 5.6 (a), com o uso do pano de polimento e suspensão de diamante de 9 μm , figura 5.6 (b). Vale ressaltar, que não há diferença macroscópica quando comparamos a profundidade dos riscos gerados com o uso do pano de polimento e suspensão de diamante de 9 μm , figura 5.6 (b), com o pano de polimento e suspensão de diamante de 6 μm , figura 5.6 (c), sugerindo a falta de necessidade no uso do pano de polimento e suspensão de diamante de 9 μm , na etapa de polimento ceramográfico das amostras ZrO_2 (3%mol Y_2O_3) sinterizadas nas temperaturas de 1300 e 1400°C.

A Figura 5.7 apresenta as micrografias ópticas da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas, obtidas durante a etapa de polimento automático.

Figura 5.7 – Fotomicrografias obtidas por microscopia óptica da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3), sinterizada a 1400°C por 4 horas, com ampliação de 100x : (a) pano e suspensão de diamante de 3 μm e (b) pano e suspensão de diamante de 1 μm . Todas preparadas com polimento automático.

A partir das fotomicrografias obtidas via microscopia óptica, figura 5.7, pode-se observar que houve uma ligeira redução na profundidade dos riscos, quando comparamos o uso do pano de polimento e suspensão de diamante de 3 μm , figura 5.7 (a), com o uso do pano de polimento e suspensão de diamante de

1 μm , figura 5.7 (b). Pode-se observar ainda, a presença de microporosidades na superfície da amostra, na última etapa de polimento, figura 5.7 (b).

5.3.4 Perfilometria óptica

A perfilometria óptica foi utilizada para avaliar a qualidade da preparação ceramográfica das amostras na última etapa do polimento, para tal análise, foram feitas medidas de rugosidade média (R_a), rugosidade quadrática (R_q) e imagens topográficas em 2 e 3 dimensões das superfícies das amostras. Os valores de R_a e de R_q para as amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 0, 2, 4, 8 e 16 horas, estão apresentados na tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados de R_a e R_q para as amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 0, 2, 4, 8, 16 horas.

Condição	Ra (nm)		Rq (nm)	
	Média	Desvio-padrão	Média	Desvio-padrão
1300°C/0h	14,67	0,43	20,08	0,37
1300°C/2h	11,95	0,72	15,14	0,70
1300°C/4h	7,74	0,43	10,64	0,63
1300°C/8h	5,74	0,44	8,52	0,81
1300°C/16h	13,34	1,41	16,97	1,29
1400°C/0h	14,29	1,05	19,03	1,66
1400°C/2h	6,63	0,81	9,21	0,40
1400°C/4h	7,76	0,66	10,71	1,03
1400°C/8h	7,51	0,70	10,20	0,71
1400°C/16h	6,93	0,19	10,25	0,74

A partir dos resultados da tabela 5.3, pode-se observar que a diferença nos valores de rugosidade entre as amostras é pequena, da ordem de 8,92 nm e 11,54 nm para as medidas de R_a e R_q respectivamente, mostrando que houve uma padronização na etapa de preparação ceramográfica e esta foi efetiva. Os mais altos valores de R_a e R_q para a amostra sinterizada a 1300°C/0h (ausência de isoterma) são decorrentes de uma maior geração de defeitos superficiais

durante a preparação ceramográfica e de uma maior porosidade inerente, resultantes de uma menor densificação da amostra 1300°C/0h quando comparada com as demais amostras, como pode ser observado na figura 5.4 (Influência da temperatura de sinterização na densificação).

A Figura 5.8 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1300°C/0h (ausência de isoterma). A análise topográfica é muito importante, para correlação da preparação ceramográfica com os defeitos superficiais nas amostras. Nas imagens topográficas obtidas via perfilometria óptica, os picos são representados pela cor vermelha e os vales pela cor azul. Pela observação das imagens topográficas da figura 5.8, nota-se que a amostra 1300°C/0h apresenta uma maior concentração de regiões com picos e vales, fato este confirmado pelos mais altos valores de Ra e Rq presentes nessa amostra, conforme tabela 5.3. Os pontos de cor azul presentes nas imagens topográficas em 2 D (duas dimensões) confirmam a presença de porosidade superficial nas amostras, como pode ser observado nas figuras 5.9 e 5.10.

Figura 5.8 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma), obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1300°C/0h), (b) 3 dimensões (1300°C/0h).

A Figura 5.9 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1300°C por 2 horas.

Figura 5.9 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 2 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1300°C/2h), (b) 3 dimensões (1300°C/2h).

A Figura 5.10 apresenta as imagens topográficas em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1300°C por 4 horas.

Figura 5.10 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 4 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1300°C/4h), (b) 3 dimensões (1300°C/4h).

A Figura 5.11 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1300°C por 8 horas.

Figura 5.11 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 8 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1300°C/8h), (b) 3 dimensões (1300°C/8h).

A Figura 5.12 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1300°C por 16 horas.

Figura 5.12 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 16 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1300°C/16h), (b) 3 dimensões (1300°C/16h).

A Figura 5.13 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma).

Figura 5.13 – Imagens topográficas da superfície das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma), obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1400°C/0h), (b) 3 dimensões (1400°C/0h).

A Figura 5.14 apresenta as imagens topográficas, em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1400°C por 2 horas.

Figura 5.14 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 2 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1400°C/2h), (b) 3 dimensões (1400°C/2h).

A Figura 5.15 apresenta as imagens topográficas em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas.

Figura 5.15 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 4 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1400°C/4h), (b) 3 dimensões (1400°C/4h).

A Figura 5.16 apresenta as imagens topográficas em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1400°C por 8 horas.

Figura 5.16 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 8 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1400°C/8h), (b) 3 dimensões (1400°C/8h).

A Figura 5.17 apresenta as imagens topográficas em 2 e 3 dimensões, da superfície da amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas.

Figura 5.17 – Imagens topográficas da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 16 horas, obtidas por perfilometria óptica: (a) 2 dimensões (1400°C/16h), (b) 3 dimensões (1400°C/16h).

5.3.5 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada na tentativa de caracterizar o delineamento dos contornos de grãos das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 0, 2, 4, 8 e 16 horas.

A Figura 5.18 apresenta as imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras sinterizadas a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma) e 1400°C por 16 horas.

Figura 5.18 – Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura das superfícies das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a: (a) $1300^\circ\text{C}/0\text{h}$, (b) $1400^\circ\text{C}/16\text{h}$.

Pela observação das micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura no modo elétrons secundários, figura 5.18, nota-se que a amostra sinterizada a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma) representada pela imagem (a) apresenta microporos em sua superfície, como resultado de uma menor densidade relativa, $97,1 \pm 0,7$ (%), quando comparada com a amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas, que apresenta $100 \pm 0,1$ (%) de densidade relativa. Vale ressaltar que a partir da figura 5.18 (a), não foi possível observar com clareza o delineamento dos contornos de grão de ZrO_2 na amostra

sinterizada a 1300°C por 0 horas, com a caracterização microestrutural feita com o auxílio do Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) da JEOL modelo JSM – 5310, instalado no Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE).

A partir da figura 5.18 (b), nota-se que a amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas, não apresenta microporosidade superficial na área delimitada pela micrografia. Pode-se observar a presença de grãos equiaxiais de zircônia, mostrando que os aumentos da temperatura e do tempo de sinterização favorecem significativamente o crescimento dos grãos (KWON *et al.*, 2001).

5.3.6 Microscopia de Força Atômica e Processamento Digital de Imagens

A microscopia de força atômica foi utilizada para caracterizar o delineamento dos contornos de grão, como uma alternativa ao insucesso da caracterização microestrutural por microscopia eletrônica de varredura. O processamento digital das imagens foi feito com auxílio do software livre *Image J*, tendo como objetivo a melhoria do delineamento dos contornos de grão e determinação dos parâmetros microestruturais, tais como o tamanho médio de grãos (μm) e a densidade de grãos por unidade de área ($\text{n}^\circ\text{grãos}/\mu\text{m}^2$).

A Figura 5.19 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica para a amostra sinterizada a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma).

Figura 5.19 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica, da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma).

A Figura 5.20 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1300°C por 2 horas.

Figura 5.20 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 2 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.21 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1300°C por 4 horas.

Figura 5.21 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 4 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.22 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1300°C por 8 horas.

Figura 5.22 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 8 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.23 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1300°C por 16 horas.

Figura 5.23 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1300°C por 16 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.24 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica da amostra sinterizada a 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma).

Figura 5.24 – Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO₂ (3 %mol Y₂O₃) sinterizada a 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma).

A Figura 5.25 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1400°C por 2 horas.

Figura 5.25 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO₂ (3 %mol Y₂O₃) sinterizada a 1400°C por 2 horas; (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.26 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1400°C por 4 horas.

Figura 5.26 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 4 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.27 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1400°C por 8 horas.

Figura 5.27 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 8 horas: (b) processamento digital da imagem.

A Figura 5.28 apresenta a micrografia obtida por microscopia de força atômica e o processamento digital da imagem da amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas.

Figura 5.28 – (a) Micrografia obtida por microscopia de força atômica da superfície da amostra de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizada a 1400°C por 16 horas: (b) processamento digital da imagem.

Os valores dos tamanhos médios de grãos (D_m) das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas, estão apresentados na tabela 5.4

Tabela 5.4 - Tamanhos médios de grãos (D_m) das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas.

Condição	D_m (μm)	
	Média	Desvio-padrão
1300°C/2h	0,039	0,027
1300°C/4h	0,048	0,064
1300°C/8h	0,061	0,077
1300°C/16h	0,088	0,079
1400°C/2h	0,055	0,043
1400°C/4h	0,089	0,081
1400°C/8h	0,132	0,110
1400°C/16h	0,160	0,143

A Figura 5.29 apresenta as curvas de variação dos tamanhos médios de grãos (μm) em função da temperatura e do tempo de sinterização.

Figura 5.29 – Variação dos tamanhos médios de grãos (μm) das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas.

A Figura 5.30 apresenta as curvas de variação das densidades de grãos ($\text{n}^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$) em função da temperatura e do tempo de sinterização.

Figura 5.30 – Variação das densidades de grãos ($\text{n}^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$) das amostras de ZrO_2 (3 %mol Y_2O_3) sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 2, 4, 8 e 16 horas.

Pela observação das micrografias obtidas por microscopia de força atômica, figuras 5.19 a 5.28, nota-se que não foi possível determinar o tamanho médio dos grãos das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma), consequência da baixa nitidez das imagens. A amostra sinterizada a 1400°C por 16 horas, representada pelas figuras 5.28 (a) e (b), apresenta uma microestrutura com grãos micrométricos, podendo-se observar a presença de heterogeneidade no diâmetro médio dos grãos, mostrando que os tratamentos térmicos por longos tempos favorecem o crescimento heterogêneo de grãos (KWON *et al.*, 2001). Com os valores da tabela 5.4, podemos observar que quanto maior for a temperatura e tempo de sinterização, maior será o desvio padrão do diâmetro médio dos grãos, confirmando a existência de um crescimento heterogêneo de grãos.

A metodologia utilizada para a revelação microestrutural das amostras cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica, de forma padronizada e com representatividade estatística, mostrou-se eficiente, levando a resultados que podem ser utilizados para verificar as correlações entre as propriedades mecânicas e a microestrutura dos materiais. Foi possível estudar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na cinética de crescimento de grãos.

6. CONCLUSÕES

O controle integral da preparação ceramográfica das amostras, desde a etapa de lixamento até o ataque térmico, permitiu criar condições de análise das influências dos tratamentos térmicos na microestrutura final das amostras, livre de artefatos vindos do processo de preparação e caracterização das superfícies.

A metodologia utilizada para a revelação microestrutural das amostras cerâmicas a base de $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ nanométrica, de forma padronizada e com representatividade estatística, mostrou-se eficiente, levando a resultados que podem ser utilizados para verificar as correlações entre as propriedades mecânicas e a microestrutura dos materiais. Foi possível estudar os efeitos da temperatura e do tempo de sinterização na cinética de crescimento de grãos.

Foi definida uma rota de preparação e análise ceramográfica propondo seqüência de lixas e panos de polimento, assim como cargas e tempos em cada etapa. As amostras foram atacadas termicamente e micrografias foram obtidas. As micrografias foram processadas por rotinas de análise digital de imagens, visando definir padronizações para determinação de parâmetros microestruturais de interesse, tais como distribuição de tamanhos de grãos, densidade de grãos por unidade de área, razão de aspecto, etc.

Observou-se que a amostra sinterizada a 1300°C por 0 horas (ausência de isoterma) apresentou os mais altos valores de rugosidade média (R_a) e rugosidade quadrática (R_q), resultantes de uma menor densificação durante a sinterização.

As caracterizações microestruturais via microscopia eletrônica de varredura e por microscopia de força atômica não foram efetivas para visualização nítida dos grãos das amostras sinterizadas a 1300°C e 1400°C por 0 horas (ausência de isoterma).

A microscopia de força atômica confirmou a viabilidade técnica da caracterização microestrutural de materiais cerâmicos à base de $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$ sinterizados à partir de pós nanocristalinos.

Pela observação das curvas das figuras 5.29 e 5.30, depreendemos que quanto maior for a temperatura de sinterização, maior será o tamanho médio dos grãos (μm) com uma conseqüente redução da densidade de grãos ($n^\circ \text{grãos}/\mu\text{m}^2$).

REFERÊNCIAS

BONDIOLI, M. J. **Sinterização e caracterização mecânica de componentes cerâmicos a base de ZrO_2 tetragonal nanocristalina para uso na implantodontia.** São João Del Rei: UFSJ / DEMEC, 2008, 23p, Relatório Técnico Científico de Pós-Doutorado Júnior.

BOWEN, P.; CARRY, C. From powders to sintered pieces: forming, transformations and sintering of nanostructured ceramic oxides. **Powder Technology**, v. 128, p. 248-255, 2002.

BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas a base de zircônia. **Informativo INT**, v.20, n.41, p.24-27, 1988.

CHUNG, T. J. Microstructure and phase stability of yttria-doped tetragonal zircônia polycrystals heat treated in nitrogen atmosphere. **Journal American Ceramic Society**, v. 80, n. 10, p. 2607-2612, 1997.

CHAIM, R. Fabrication and characterization of nanocrystalline oxides by crystallization of amorphous precursors. **NanoStructured Materials**, v. 1, n. 6, p. 479 – 489, nov. 1992.

GERMAN, M. R. **Particle packing characteristics.** Princeton, New Jersey: Metal Powder Industries Federation, 1989. 458 p.

GERMAN, M. R. **Powder Metallurgy Science.** 2nd..ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.

GERMAN, M. R. **Sintering Theory and Practice.** New York: John Wiley, 1996, 550 p.

GLEITER, H. Materials with ultrafine microstructure: retrospectives and Perspectives. **NanoStructured Materials**, v. 1, n. 1, p. 1-19, fev. 1992.

GLEITER, H. Nanostructured materials: state of the art and perspectives. **Nanostructured Materials**, v. 6, n. 1-4, p. 3-14, 1995.

GOLDSTEIN, J.I. **Scanning microscopy and X-ray microanalysis** 2nd..ed.. New York: Plenum Press, 1992.

GROZA, J. R.; DOWDING, R. J. Nanoparticulate materials densification. **NanoStructured Materials**, v. 7, n. 7, p. 749-768, maio 1996.

HENCH, L., WILSON, J. **Introduction to Bioceramics**. London: Word Science, 1993.

IF-USP. **Desenho esquemático da coluna de um microscópio eletrônico de varredura**. Laboratório de filmes finos do instituto de física da Universidade de São Paulo Disponível em:<<http://fap.if.usp.br/~lff/mev.html>>. Acesso em 06/2010.

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

KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-Ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. New York:John Wiley,1974).

KUMAR, A. S.; DURAI, A. R., SORNAKUMAR, T. Yttria ceramics: cutting tool application. **Materials**, v. 22, p. 1808-1810, 2004.

KWON, N., KIM, G., SONG, H. S., LEE, H. Synthesis and properties of cubic zircônia alumina composite by mechanical alloying. **Mater. Sci. Eng.**, v. A299, p. 185-194, 2001.

LAZAR, D. R.; USSUI, V.; BOTTINO, M. C.; HIGA, O. Z; LORENZETTI, S. G.; PASCHOAL, J. O. A.; BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Efeito de óxidos de terras raras pesadas na biocompatibilidade de cerâmica 3Y-TZP. In: CONGRESSO DE CERÂMICA, 49, 2005, São Paulo – SP. **Anais...** Associação Brasileira de Cerâmica, 2005, p. 1-11.

LENEL, F. V. **Powder Metallurgy: principles and applications**. (s.L.):Metal Powder Industries Federation, 1980.

MAYO, M. J., **International Materials Reviews.**, p. 41- 85, 1996

MAYO, M. J.; HAGUE, D. C.; CHEN, D. J. Processing nanocrystalline ceramics for applications in superplasticity. **Materials Science and Engineering A**, v. 166, n. 1-2, p. 145-159, jul. 1993.

MESING, G. L., MARKHOFF, C. J., McCOY, L. G., **Characterization of Ceramics Powder Compaction**. Pennsylvania State University, 1982, v. 61, n.8.

MORAES, M. C. S. B. **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina- zircônia para próteses dentárias**. 258p. Tese (doutorado) Rio de Janeiro: Instituto Militar de Engenharia, 2004.

MUSTER, D. et. al., **High-Tech Biomaterials**, Amsterdam: Elsevier Science, 1992.

OBERACKER, R.; THUMMLER, F. **An Introduction to powder metallurgy.** (s.L.):The Institute of Materials, 1993, 332 p.

OBLAK, C.; JEVNIKAR, P.; KOSMAC, T.; FUNDUK, N.; MARION, L.; Fracture resistance and reliability of new zircônia posts. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, v.91, n. 4, p. 342 – 348, 2004.

OLIVEIRA, J. M.; FERNANDES, M. H.; CORREIA, R. N. Development of a New Glass Ceramic in the System $\text{MgO-3CaO.P}_2\text{O}_5\text{-SiO}_2$. **Bioceramics**, v. 5, p. 7-14, 1997.

ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, S. **Biomateriais – Fundamentos e Aplicações.** (s.L.): Ed Cultura Médica, 2005. 538 p.

PALMA, Ernani Sales, Engenharia Mecânica – Mecatrônica, PUC Minas, fevereiro/2005, Apostila sobre metrologia.

PESSOA, R. C. **Estabilização da Zircônia em Matriz de Sílica Amorfa.** 2005. 83 f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Rio Grande do Norte, 2005.

PORTER, D. A.; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys.** 2nd Ed., (s.L.):Chapman & Hall, 1992.

PRECISION DEVICES. Textos e figuras sobre perfilometria mecânica. Disponível em:< www.predev.com>. Acesso em set. de 2009.

RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering.** N. Y.: Marcel Decker, 1995. 770 p.

REED, S. J. **Principles of ceramic processing.** New York: John Wiley, 1995. 656 p.

RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis.** San Diego, EUA: Academia Press Inc., 1996. 961 p.

ROSA, L.C., Acabamento de Superfícies – Rugosidade Superficial, Apostila editada pela Universidade Estadual Paulista, unidade diferenciada – Sorocaba/Iperó, para o curso de Engenharia de Controle de Automação Disponível: <
http://www.sorocaba.unesp.br/professor/luizrosa/index_arquivos/OMA_RUGOSID_ADE.pdf> Acesso em 06/2010.

SANTOS, C.; TEIXEIRA, L. H. P.; SUDO, D. M. B.; STRECKER, K.; ELIAS, C. N. Influência da temperatura de sinterização nas propriedades das cerâmicas biocompatíveis $\text{ZrO}_2 - \text{Y}_2\text{O}_3$. In: CONGRESSO DE CERÂMICA, 49, 2005, **Anais...** São Pedro – SP. Associação Brasileira de Cerâmica, 2005. p. 1-3.

SCHWARTZ, M. **Handbook of structural ceramics**. New York, USA: Academic Press: 1998. .

SCHIMDT, H. The sol-gel process for the synthesis and processing of ceramic powders. **Interceram**, v. 43, n. 2, p. 90-93, jan. 1994.

SHULMAN, *et. at.*, Zirconia toughened Alumina (ZTA) – Optimisation of the toughening mechanism. **Journal of the Australian Ceramic Society**. v. 34, n. 2, p. 127-131, 1998.

SILVA, A. A. **Efeitos topográficos em espectros RBS**. 130 p. Tese (Doutorado em Ciências), São Paulo – SP, Instituto de Física da Universidade de São Paulo, 2006.

STEVENS, R. **An introduction to zircônia: Zirconia and zircônia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium electrum, 1986. Magnesium Elektron Publications, n. 113.

THUMMLER, F., OBERACKER, R. **An Introduction to powder metallurgy** [s.L]. The Institute of Materials, 1993, 332 p.

VABEN, R.; STOVER, D. Processing and properties of nanophase ceramics. **Journal Materials Processing Technology**, v. 92, n. 93, p. 77-84, 1999.

WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **J. Mat. Science**. v. 24, p. 3421-3440, 1989.

WILLIAMS, D.F. **Medical and dental materials**. New York: VCH Weinheim, 1992.

ZHU, P.; LIN, Z.; CHEN, G.; KIYOHICO, I. **Int. J. Fatigue**. v. 26; p. 1109–1114, 2004.