UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

BRUNO GALVÃO SIMBA

**Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO_2
(Y_2O_3) submetidas à transformação martensítica precoce**

Lorena – SP
2011

BRUNO GALVÃO SIMBA

**Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO_2
(Y_2O_3) submetidas à transformação martensítica precoce**

**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: Dr. Claudinei dos Santos.

Edição reimpressa e corrigida

Lorena – SP

Novembro / 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.

Catálogo na Publicação
Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo

Simba, Bruno Galvão

Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de $ZrO_2(Y_2O_3)$ submetidas à transformação martensítica precoce / Bruno Galvão Simba. – ed. Reimp., corr.-- 2011.
89 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, 2011.
Orientador: Claudinei dos Santos

1. Cerâmica dentária 2. Zircônia 3. Recuperação de fase
I. Título.

CDU 666.3

AGRADECIMENTOS

Ao Professor Doutor Claudinei dos Santos pela amizade, paciência e ajuda na elaboração desta dissertação.

Ao DEMAR (EEL-USP) por viabilizar o desenvolvimento deste trabalho.

Aos Professores do DEMAR (EEL-USP) que, de maneira direta ou indireta, me ajudaram na realização deste trabalho.

A todos funcionários, que contribuíram para a realização desta dissertação.

A todos meus amigos e parentes.

Ao CAPES, pelo financiamento do projeto .

RESUMO

SIMBA, B. G. **Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de ZrO_2 (Y_2O_3) submetidas à transformação martensítica precoce.** 2011. 89 p. Dissertação (Mestrado em Ciências) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, SP.

Cerâmicas à base de zircônia tetragonal estabilizada com ítria ($\text{ZrO}_2(3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$) possuem excelentes propriedades mecânicas, devido a uma peculiar transformação de fases que ocorre nos grãos desta cerâmica durante o crescimento de uma trinca. O crescimento da trinca gera tensões compressivas sobre os grãos tetragonais metaestáveis, os quais se transformam em monoclinicos, promovendo uma expansão volumétrica de 3 a 5%, a qual impede que a trinca continue crescendo nas condições de carregamento mecânicos inicialmente utilizados, o que produz aumento da resistência à fratura, e tenacidade deste material. Neste trabalho são apresentados os resultados do estudo da recuperação da fase tetragonal pela utilização de tratamentos térmicos, em zircônia envelhecida por desgaste, durante a preparação de próteses dentárias. Blocos cerâmicos pré-sinterizados à base de $\text{ZrO}_2(3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ foram sinterizados em três condições distintas, quais sejam, 1450°C - 0h, 1530°C - 2h e 1600°C - 4h. Cada lote de amostras sinterizado foi submetido análise de densidade relativa, difração de raios X (DRX) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Parte das cerâmicas sinterizada foi fraturada, e a superfície de fratura foi re-examinada por DRX e MEV. Outra parte foi fragmentada visando a transformação martensítica, que gera a fase monoclinica no material, e em seguida caracterizada por DRX. Os resultados da densificação e análise microestrutural indicaram densidade relativa de 94,2%, 99,6% e 99,75%, tamanho médio de grão de $0,28\mu\text{m}$, $0,49\mu\text{m}$ e $1,31\mu\text{m}$, para amostras sinterizadas a 1450°C - 0h, 1530°C - 2h e 1600°C - 4h respectivamente. Após fragmentação, os teores de fase monoclinica medidos foram da ordem de 58%, 43% e 4,5% que correspondem a aproximadamente 65% vol, 50% vol e 6% vol. Tratamentos térmicos realizados a 950°C , 1100°C e 1200°C foram necessárias para recuperação de 100% de fase tetragonal, em amostras sinterizadas a 1450°C - 0h, 1530°C - 2h e 1600°C - 4h, respectivamente.

Palavras-chave: Cerâmica dentária, Zircônia e Recuperação de fase

ABSTRACT

SIMBA, B. G. Recovery of tetragonal phase in ZrO_2 (Y_2O_3) dental ceramic submitted to forced martensitic transformation. 2011. 89 p. Dissertation (Master of Science) - Engineering School of Lorena, University of São Paulo, Lorena, SP.

Tetragonal zirconia-based ceramic stabilized with ($\text{ZrO}_2(3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$) have excellent mechanical properties due to a peculiar phase transformation that occurs in this ceramic grains during the growth of a crack. The crack growth generates compressive stresses on the metastable tetragonal grains, which are transformed into monoclinic, promoting a volumetric expansion of 3 to 5% which prevents the crack continues to grow under conditions of mechanical loading initially used, which produces the increased fracture strength and toughness of this material. This paper presents results of the recovery of the tetragonal phase by the use of thermal treatments in zirconia aged for wear during the preparation of dental prostheses. $\text{ZrO}_2(3\% \text{Y}_2\text{O}_3)$ pre-sintered ceramic blocks were sintered in three different conditions: 1450°C-0h, 1530°C-2h and 1600°C-4h. Sintered samples were characterized by relative density, X-Ray diffraction (XRD) and Scanning Electron Microscopy (SEM). Part of the sintered samples was fractured and the fracture surface was re-examined by XRD and SEM. Another part was milled aiming generates a martensitic transformation (monoclinic phase), and characterized by XRD. The results of densification and SEM analysis indicates relative density of 94.2%, 99.6% and 99.75%, average grain size of 0.28 μm , 0.48 μm and 1.31 μm , for samples sintered at 1450°C-0h, 1530°C-2h and 1600°C-4h respectively. After milling, the monoclinic phase content was 58%, 43% e 4,5% corresponding to 65% vol, 50% vol e 6% vol. For samples sintered at 1450°C-0h, 1530°C-2h e 1600°C-4h, heat treatments of 950°C, 1100°C and 1200°C were performed respectively, for recuperation of 100% of tetragonal phase.

Keywords: Dental ceramic, Zirconia e Phase recovery

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1 - Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas ⁽⁸⁾ . -----	24
Figura 2.2 - Compactação uniaxial com dupla ação de pistões, na esquerda e compactação isostática, na direita.-----	26
Figura 2.3 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida: a) estágio inicial - mecanismo de transporte de massa na evaporação condensação; b) estágio final - formação de pescoço entre as duas esferas. (Níquel sinterizado a 1030°C, por 30 min) ⁽¹⁴⁾ . -----	28
Figura 2.4 - Variação da porosidade e consequente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido ⁽¹⁴⁾ .-----	29
Figura 2.5 - Estágios da sinterização por fase sólida ⁽¹⁰⁾ . -----	30
Figura 2.6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida ⁽¹⁰⁾ . -----	31
Figura 2.7 - Volume das células unitárias de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), em função da temperatura ⁽¹⁷⁾ .-----	34
Figura 2.8 - Representação esquemática das células cristalográficas tetragonal e monoclinica da zircônia pura ⁽¹⁷⁾ . -----	36
Figura 2.9 - Parte do diagrama de fases “zircônia-ítria”, região rica em zircônia. As regiões indicadas por “T”, “M” e “C” representam as fases tetragonal, monoclinica e cúbica, respectivamente ⁽³¹⁾ .-----	41
Figura 2.10 - Retenção de fase tetragonal, em função do tamanho crítico de grão ⁽¹⁶⁾ . ----	42
Figura 2.11 - Relação entre tenacidade, cristalografia e teor de Y ₂ O ₃ ⁽¹⁶⁾ .-----	43
Figura 2.12 - Interação entre partícula de zircônia monoclinica transformada martensiticamente e a ponta da trinca ⁽¹⁾ . -----	45
Figura 2.13 - Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação que ocorre na zircônia, de partículas tetragonais metaestáveis em partículas monoclinicas, “t→m” ⁽¹⁾ .-----	46
Figura 2.14 - Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica ⁽¹⁾ .-----	48
Figura 2.15 - Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação	

de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca ⁽³⁷⁾ .-----	49
Figura 2.16 - Mecanismos de absorção de energia de propagação da trinca: deflexão (acima) e ponteamto “ <i>bridging</i> ” (abaixo) ⁽⁴⁷⁾ .-----	50
Figura 3.1 - Fluxograma de atividades. -----	51
Figura 3.2 - Esquema de preparação dos corpos de prova baseados em cortes padronizados de blocos pré-sinterizados de zircônia.-----	53
Figura 4.1 - Densidade relativa em função das condições de sinterização. -----	64
Figura 4.2 - Difratomogramas de raios X das amostras sinterizadas em diferentes condições de sinterização. -----	65
Figura 4.3 - Micrografias obtidas por MEV, das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas em: a) 1450°C - 0h; b) 1530°C - 2h; c) 1600°C - 4h. -----	66
Figura 4.4 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1450°C - 0h (15000X). -----	67
Figura 4.5 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1530°C - 2h (15000X). -----	68
Figura 4.6 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1600°C - 4h (15000X). -----	68
Figura 4.7 - Tamanho médio de grão em função das condições de sinterização. -----	69
Figura 4.8 - Difratomogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1450°C - 0h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C. -----	70
Figura 4.9 - Difratomogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1530 - 2h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C.-----	71
Figura 4.10 - Difratomogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1600 - 4h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C. -----	71
Figura 4.11 - Percentual de fase monoclinica transformada durante a fratura, em função da condição de sinterização utilizada. -----	72
Figura 4.12 - Fração volumétrica de fase monoclinica em função da condição de sinterização realizada. -----	73
Figura 4.13 - Comparativo do percentual de fase monoclinica residual detectada, em função da temperatura de tratamento térmico realizada, para as três condições de sinterização estudadas. -----	74
Figura 4.14 - Comparativo da fração volumétrica de fase monoclinica em função da temperatura de tratamento térmico, para as três condições de sinterização estudadas. -----	76

Figura 4.15 - Percentual de fase monoclinica (X_M) em função do tamanho médio de grão, para os diferentes tratamentos térmicos aplicados. ----- 77

Figura 4.16 - Fração volumétrica de fase monoclinica (F_M) em função do tamanho médio de grão, para os diferentes tratamentos térmicos aplicados.----- 77

LISTA DE TABELAS

Tabela 2.1 - Aplicações correntes de cerâmicas estruturais ⁽⁴⁾ . -----	22
Tabela 2.2 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço, na sinterização via fase sólida. -----	32
Tabela 2.3 - Características dos polimorfos da zircônia ⁽²⁵⁾ . -----	35
Tabela 2.4 - Raios iônicos, medidos em Å, 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, este último medindo 0,84Å ⁽²⁵⁾ . -----	38
Tabela 2.5 - Principais características das cerâmicas “Y-TZP” ⁽¹⁶⁾ . -----	39
Tabela 3.1 - Características dos blocos comerciais de zircônia (dados do fornecedor). ---	52
Tabela 4.1 - Protocolo de realização de tratamentos térmicos para componentes restauradores de zircônia, submetidos a desbastes* após a sinterização. -----	79

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA	19
1.1. OBJETIVO	19
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	21
2.1. INTRODUÇÃO	21
2.2. CERÂMICAS	21
2.3. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS	23
2.3.1. Características dos Pós Cerâmicos	23
2.3.2. Compactação dos Pós	24
2.3.2.1. Compactação Uniaxial	25
2.3.2.2. Compactação Isostática	26
2.3.3. Sinterização	27
2.3.3.1. Sinterização via Fase Sólida	27
2.3.3.1.1. Mecanismos de transporte de massa no estado sólido	30
2.4. CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA	32
2.4.1. Zircônia – ZrO_2	32
2.4.1.1. Estrutura Cristalina da Zircônia	33
2.4.1.2. Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)	36
2.4.1.3. Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)	36
2.4.2 Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica	43
2.4.2.1. Microtrincamento	44
2.4.2.2. Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica	45
2.4.2.3. Transformação de Fase Induzida por Tensão	46
3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS	51
3.1. MATERIAIS	52
3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS	52
3.2.1. Preparação das Amostras	53
3.2.1.1. Corte e retífica	53
3.2.1.2. Sinterização	55
3.2.1.3. Fraturas nos corpos de prova	56

3.2.1.4. Preparação Ceramográfica-----	56
3.2.2. Fragmentação das amostras sinterizadas-----	57
3.2.3. Caracterizações -----	58
3.2.3.1. Caracterizações das amostras sinterizadas-----	58
(i) Determinação da Densidade -----	58
(ii) Difração de Raios X-----	59
(iii) Análise Microestrutural -----	62
3.2.4. Tratamentos Térmicos para Recuperação de Fase Tetragonal -----	63
3.2.4.1. Caracterizações -----	63
4. RESULTADOS E DISCUSSÃO -----	64
4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS -----	64
4.1.1. Densidade relativa -----	64
4.1.2. Caracterização Cristalográfica-----	65
4.1.3. Caracterização Microestrutural -----	66
4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SUBMETIDOS À TRANSFORMAÇÃO INDUZIDA DE FASE -----	70
4.2.1. Análises das superfícies fraturadas-----	70
4.2.2. Análises das superfícies fragmentadas-----	73
5. CONCLUSÕES -----	80
REFERÊNCIAS -----	81
ANEXO A -----	86
ANEXO B -----	89

1. INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

O uso de materiais cerâmicos como biomaterial teve início na década de 70. Nesse contexto o uso de cerâmicas à base de zircônia tem sido difundido, principalmente, na implantodontia, devido à características estéticas e, suas excelentes propriedades mecânicas. Está bem estabelecido que adições de zircônia tetragonal podem ainda melhorar a tenacidade à fratura de materiais cerâmicos, baseando-se na transformação de fase tetragonal-monoclinica que é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 3-5% ⁽¹⁾. Esse fenômeno gera campos de tensão ao redor dos grãos da matriz cerâmica, o qual dificulta a propagação de trincas, conferindo tenacidade ao material. Quando essa cerâmica é usada para componente de próteses/implantes dentários, ocorre o aumento da sua vida útil, além da maior confiabilidade ⁽²⁾.

Na última década, a zircônia tem expandido seu campo de aplicações entre os materiais dentários por aliar biocompatibilidade, estética e excelentes propriedades mecânicas. Entre as mais nobres aplicações na odontologia está a confecção de infraestrutura para próteses dentárias. Nesse componente ocorre um problema que reduz as propriedades mecânicas das próteses, e que está relacionado aos ajustes normalmente feitos às próteses para perfeita adaptação à boca do paciente. Nestes ajustes, o uso de desbaste mecânico gera transformação martensítica precoce, reduzindo os efeitos da transformação nas propriedades mecânicas do material, quando em trabalho.

Neste trabalho propõe-se correlacionar as características do material, principalmente ligada a densificação e ao tamanho médio de grão, com um tratamento térmico para recuperar a fase tetragonal antes do uso da prótese, proporcionando com isto melhorias nas propriedades do material.

1.1. OBJETIVO

Cerâmicas à base de zircônia tetragonal, $\text{ZrO}_2^{(t)}$, são materiais que permitem a obtenção de excelentes propriedades após sinterização, devido as suas características intrínsecas, tais como transformação martensítica ($\text{ZrO}_2^{(t-m)}$), que permite a obtenção de

elevada tenacidade à fratura e resistência à fratura, podem ser utilizadas individualmente com excelentes propriedades mecânicas, ou como reforço em compósitos com matrizes térmica e quimicamente compatíveis, tais como Al_2O_3 , melhorando suas propriedades.

Técnicas de fresagem CAD/CAM ou pantografia possibilitam a confecção de próteses personalizadas, cujo acabamento realizado após a sinterização pode gerar na zircônia, transformação de fase tetragonal-monoclínica, também chamada de transformação martensítica, a qual reduz a vida útil deste material. A transformação se dá quando as próteses, já sinterizadas, não apresentam perfeita adaptação nos modelos retirados da boca do paciente. Neste momento, faz-se necessário o desbaste abrasivo de determinadas regiões da prótese, que pode permitir que a transformação martensítica ocorra precocemente, e venha a reduzir a vida útil dos componentes protéticos.

Este trabalho visa compreender como os parâmetros de sinterização podem influenciar no grau de transformação de fase da zircônia. Conhecendo estes fenômenos, pretende-se realizar tratamentos térmicos que permitam a recuperação integral da fase tetragonal, identificando condições térmicas ideais para cada condição de sinterização estudada.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. INTRODUÇÃO

Pesquisas de novos materiais, em especial as cerâmicas, são potencialmente atrativas, pois na medida em que o mercado e a ciência procuram contornar a escassez de matérias primas tradicionais, resolver problemas relativos ao desempenho nos campos de alta tecnologia e, preservar o meio ambiente.

A atratividade dos cerâmicos é motivada pela abundância com que seus constituintes se apresentam na crosta terrestre e também, pelas suas características principais, entre elas boa resistência específica, elevada rigidez, alta resistência à abrasão e à lixiviação, além de excelentes propriedades em temperaturas elevadas. Estas características credenciam estes materiais às aplicações que exijam alto desempenho em condições adversas.

Em contrapartida, algumas características tornam-se obstáculos à pronta utilização destes materiais, entre elas: 1^o) sua peculiar fragilidade; 2^o) a grande dispersão de valores, obtidos em diversas modalidades de ensaios para caracterização mecânica e 3^o) a suscetibilidade à fadiga. Estes entre outros aspectos fazem com que haja limitações na adoção da cerâmica em diferentes áreas da engenharia ⁽³⁾.

2.2. CERÂMICAS

Cerâmicos são materiais inorgânicos, não metálicos, obtidos geralmente por processamento em temperaturas elevadas, partindo de matérias primas na forma de pós.

Cerâmicas estruturais são materiais que podem ser utilizados na forma de produtos monolíticos (um único material) e compósitos, com adição de fibras, de *whiskers* (ou ambos) ou de outros materiais dispersos. Estas cerâmicas são empregadas como componentes sujeitos à abrasão, ataques químico e térmico e, correspondem a diversas solicitações mecânicas. Aparecem numa gama extensa de aplicações, tais como: ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários, biocerâmicas para

implantes ósseos e dentários, dentre outras aplicações. A Tabela 2.1, mostra algumas das principais aplicações de cerâmicas ⁽⁴⁾.

Tabela 2.1 - Aplicações correntes de cerâmicas estruturais ⁽⁴⁾.

ÁREAS	APLICAÇÕES
Produção e Conversão de Energia	Válvulas para gases de alta temperatura, revestimentos das câmaras de reatores à fusão.
Processos Metalúrgicos	Encapsulamento de termopares, moldes para fundição.
Processos Térmicos	Componentes para turbinas a gás, motores diesel e à gasolina.
Produção Industrial	Ferramentas de corte, trocadores de calor, acessórios para soldagem e brasagem.
Pesquisas Militares	Proteção de antenas de radar, blindagem, revestimentos de armas de fogo.
Seres Vivos	Implantes ósseos e dentários

Devido às características das ligações químicas presentes nos materiais cerâmicos (iônicas ou covalentes), é esperado que os mesmos respondam de forma mais adequada a certos requisitos, entre eles a estabilidade dimensional, quando comparados com os materiais metálicos e poliméricos. As ligações químicas proporcionam às cerâmicas, dureza e resistência mecânica elevadas. Por outro lado, esses tipos de ligações químicas tornam as cerâmicas muito frágeis, facilitando o aparecimento de pequenos defeitos, tais como poros ou inclusões, em vista disso esses materiais podem apresentar falhas catastróficas, constituindo um fator limitante para o seu uso em aplicações estruturais que exijam alta confiabilidade.

Porém, com a evolução do conhecimento científico e tecnológico e, particularmente, com os avanços no domínio das técnicas de processamento de pós, tem sido possível desenvolver melhorias substanciais nas propriedades intrínsecas dos materiais cerâmicos. Com isso espera-se, como resultado principal, a diminuição da fragilidade com a redução da quantidade e do tamanho de defeitos, em consequência tem-se o aumento da tenacidade

à fratura pela melhoria efetiva do controle microestrutural, e, pela presença de fases adequadas às características desejadas ⁽⁵⁾.

Devido à dificuldade em sinterizar, e, conseqüentemente, obter-se alta densidade relativa nesses materiais cerâmicos (minimizar porosidade interna), a busca de tais melhorias vem conduzindo, nos últimos 30 anos, a otimização de aditivos de sinterização, adequação de taxas de aquecimento/resfriamento e patamares térmicos, rotas não convencionais de preparação de pós, processos especiais de compactação, compactação a quente e, principalmente, associação de todas essas técnicas, sempre com objetivos de minimizar a quantidade de poros (densidade relativa próxima da teórica) ⁽⁶⁾.

2.3. PROCESSAMENTO DE MATERIAIS CERÂMICOS

Nesse segmento bibliográfico é apresentado um resumo sobre obtenção de cerâmicas à base de zircônia, e as principais etapas de processamento dos materiais cerâmicos visando sua conformação, densificação e conseqüentes melhorias nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

2.3.1. Características dos Pós Cerâmicos

A Figura 2.1 mostra a representação esquemática de um sistema de partículas. Um sistema de partículas, de uma forma geral, apresenta-se com um aspecto de aglomerado, o qual é formado de partículas fracamente ligadas entre si. Partícula por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas entre si. Dentre as características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de corpos compactados, é importante a alta pureza, com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a energia associada ao sistema, e, menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir estreita distribuição de tamanho de partículas para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e devendo-se também 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 forma e a distribuição do tamanho das partículas ^{(7) (8)}.

Figura 2.1 - Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas ⁽⁸⁾.

2.3.2. Compactação dos Pós

Esta etapa do processamento de cerâmicas objetiva a aproximação máxima possível das partículas, a fim de se reduzir a porosidade residual, quando se efetuar a sinterização. Segundo Hübner ⁽⁹⁾, se a compactação for realizada sob baixa pressão, não será atingida boa densidade final após a sinterização, ao mesmo tempo em que pressões excessivas levam a ocasionar defeitos como delaminações superficiais ou trincas no compactado. Em função destes fatores, a compactação é uma etapa importante no processo de obtenção de uma peça cerâmica.

Este material compactado é chamado de corpo à verde, e a sua resistência mecânica é originada pela interação mecânica entre as irregularidades das superfícies das partículas. A resistência mecânica à verde de um compacto pode aumentar pela elevação da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de interação mecânica e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação ⁽⁸⁾

Alguns parâmetros devem ser estudados para que resultados satisfatórios de compactação sejam alcançados, entre eles: 1^o) a velocidade de compactação 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; 2^o) a velocidade de descarregamento também deve ser verificada, pois, influencia no tamanho e distribuição dos poros; 3^o) a pressão exercida na compactação também deve ser estudada, pois a aplicação de baixas pressões de compactação resulta em corpos que não atingem a densidade final pretendida. Em contrapartida, pressões em excesso promovem a formação de defeitos nos compactados devido a não homogeneidade na distribuição de tensões, tais como regiões mais densas e outras menos densas ⁽¹¹⁾⁽¹²⁾.

A forma de aplicação de carga sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem. As opções usuais são os métodos uniaxial e isostático.

2.3.2.1. Compactação Uniaxial

É a mais comum e econômica dentre as técnicas de compactação utilizadas na fabricação de peças cerâmicas, onde se exige produtividade e pequenas tolerâncias dimensionais.

Consiste na conformação de um pó em um molde, normalmente metálico, pela aplicação de uma carga compressiva, por meio de um de pistão, ou por dupla ação dos pistões.

Alguns requisitos básicos são necessários para se evitar problemas durante a sinterização, entre os principais destacam-se:

- 1^o) distribuição homogênea do pó ao preencher o molde,
- 2^o) aplicação adequada da pressão e,
- 3^o) remoção do compactado sem danificar a peça.

A compactação 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 à verde, pode-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.

2.3.2.2. Compactação Isostática

Consiste na aplicação do princípio de Pascal, com o corpo a ser comprimido imerso num fluido submetido à pressão. É necessário que o pó seja confinado em um molde flexível, com superfície externa já definida. A vantagem dessa técnica é a de permitir a compactação de peças com geometria complexa e maior razão de aspecto (relação “comprimento/largura”). Outra vantagem é a uniformidade de distribuição de pressão, que, evidentemente, minimiza a possibilidade de trincamento no compactado, além de evitar a formação de gradientes de densidade nos corpos cerâmicos. A Figura 2.2 apresenta um esquema dos tipos de compactação descritos.

Figura 2.2 - Compactação uniaxial com dupla ação de pistões, na esquerda e compactação isostática, na direita.

Um dos grandes problemas encontrados durante a compactação é a variação de densificação no corpo conformado e ainda não sinterizado. Este gradiente de densidade gera sérios problemas durante a sinterização que culminam na formação de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras com maior presença de poros ^{(7) (8) (13)}. A técnica de compactação isostática produz melhores resultados de massa específica à verde

que a compactação uniaxial, obtendo assim corpos com maiores massas específicas à verde e com menores gradientes de densidade, o que vai refletir na qualidade do produto sinterizado ⁽⁸⁾.

2.3.3. Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas quando ativadas termicamente. A sinterização ocorre a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico, usualmente acima de 50% da temperatura de fusão (medida em escala absoluta), através do transporte difusional de massa e calor, dito sinterização via fase sólida (SFS). Ocorre ainda através da formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos, que se fundem a temperaturas inferiores às da temperatura de sinterização do material base, neste caso o processo é conhecido como sinterização por fase líquida (SFL) ^{(8) (10) (11)}.

2.3.3.1. Sinterização via Fase Sólida

No processo de sinterização por fase sólida costuma-se analisar o efeito da temperatura sobre duas partículas em contato, pela formação de um pescoço, gerando uma interface, com conseqüente diminuição da área superficial total, conforme ilustrado na Figura 2.3. O mesmo efeito pode ser extrapolado para o caso de contato entre mais de duas partículas, conforme ilustra a Figura 2.5.

Figura 2.3 - Modelo de duas esferas para estudo da sinterização em fase sólida: a) estágio inicial - mecanismo de transporte de massa na evaporação condensação; b) estágio final - formação de pescoço entre as duas esferas. (Níquel sinterizado a 1030°C, por 30 min) ⁽¹⁴⁾.

Tradicionalmente o processo de sinterização no estado sólido é dividido em três estágios ^{(10) (11) (14) (15)}.

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.

De acordo com as propriedades requeridas, é importante o controle do grau de porosidade dos materiais cerâmicos, pois para certas propriedades como, condutividade térmica, translucidez e alta resistência mecânica, uma baixa porosidade é requerida; ao passo que, em propriedades como permeabilidade, materiais com alta porosidade são exigidos. Assim, a escolha do processo de sinterização também depende do grau de porosidade pretendido nos corpos sinterizados. A Figura 2.4 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 2.4 - Variação da porosidade e consequente retração, durante o processo de sinterização no estado sólido ⁽¹⁴⁾.

A Figura 2.5 mostra os estágios de sinterização, por fase sólida, os quais estão resumidamente descritos.

Figura 2.5 - Estágios da sinterização por fase sólida ⁽¹⁰⁾.

2.3.3.1.1. Mecanismos de transporte de massa no estado sólido

Durante o processo de sinterização por fase sólida, prevalece o transporte de massa, que tem por consequência a diminuição da área superficial e a redução da energia do sistema.

Os transportes de massa responsáveis pela sinterização devem incluir fenômenos como difusão volumétrica, difusão através do contorno de grãos, evaporação/condensação ou qualquer combinação das mesmas. Em todos os casos, a força termodinâmica é a

responsável pela redução da energia superficial, pois ela é induzida pelo excesso de energia superficial, a transportar material durante a sinterização. Na consideração dos mecanismos de transporte durante a sinterização devem-se incluir, além dos caminhos, a fonte e o sumidouro de massa.

Na Figura 2.6 são apresentados, basicamente, seis possíveis mecanismos para transporte de massa, durante a sinterização em fase sólida, detalhados na Tabela 2.2. Verifica-se que todos os mecanismos levam a densificação. 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 será possível por meio de uma redistribuição superficial da massa que chega à interseção do contorno de grão com a superfície do pescoço. Portanto, o mecanismo de difusão por meio do contorno de grão dá-se em dois estágios consecutivos: difusão de material no contorno de grão, seguido de uma redistribuição superficial.

Figura 2.6 - Mecanismos de transporte de massa durante a sinterização sólida ⁽¹⁰⁾.

Em que:

r = raio inicial da partícula

ρ = raio de curvatura do pescoço

x = altura do pescoço

Δy = parâmetro de aproximação dos centros

T = discordâncias

Tabela 2.2 - Mecanismos de transporte de material durante o crescimento do pescoço, na sinterização via fase sólida.

Mecanismo	Caminho de Transporte	Fonte do material	Sumidouro
1	Difusão pela superfície	Superfície	Pescoço
2	Difusão pelo volume (na 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

2.4. CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

2.4.1. Zircônia – ZrO_2

Zircônio (Zr) é um metal, de número atômico 40, descoberto em 1789 pelo químico alemão Martin Klaproth. Sua densidade é $6,49\text{g/cm}^3$, ponto de fusão em 1852°C e ebulição a 3580°C . Apresenta estrutura cristalina hexagonal na temperatura ambiente, não ocorre na forma nativa e tem cor acinzentada. Pode ser encontrado na forma de óxido associado à silicatos, no mineral zirconita, ou na forma de óxido no mineral badeleita⁽¹⁶⁾.

A zircônia (ZrO_2) é um material cerâmico muito utilizado, em função de suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Este material é utilizado em várias áreas tais como: indústria química, nuclear, aeroespacial e medicina. O emprego diversificado da zircônia deve-se principalmente a sua alta tenacidade e resistência mecânica, uma boa relação ‘peso/resistência mecânica’ e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos. Aliado a isso, esse material é biocompatível. Com base nessas propriedades, este material cerâmico tem sido usado como pilar protético.

Na década de setenta, cientistas anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar em temperatura ambiente, tanto resistência mecânica quanto tenacidade à fratura similares aos aços. Estas características são obtidas por meio de transformação martensítica induzida por tensão. No entanto, para se obter uma cerâmica com essas propriedades é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma, de grãos e poros) adequadas, além de adição de óxidos, tais como MgO , La_2O_3 , CaO , CeO_2 e Y_2O_3 . A adição desses óxidos cristalinos estabilizantes permite a retenção das fases cúbicas e/ou tetragonal, à temperatura ambiente.

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica, são considerados pré-requisitos para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica à base de zircônia, tornando-a assim, um grande potencial para aplicações estruturais ⁽¹⁶⁾.

2.4.1.1. Estrutura Cristalina da Zircônia

A zircônia pura é polimórfica e apresenta três estruturas cristalinas conforme a Expressão 2.1: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica com estabilidade até a temperatura de fusão de 2680°C . A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita cúbica de face centrada CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição (0,0,0) na rede CFC, e o oxigênio a posição $(\frac{1}{4}, \frac{1}{4}, \frac{1}{4})$. A estrutura tetragonal (t) e a monoclinica (m) são consideradas distorções da estrutura anterior ⁽¹⁾.

Em trabalho publicado por Kisi ⁽¹⁷⁾, as fases na pressão ambiente são: a monoclinica estável até 1205°C , uma fase tetragonal de 1205°C até 2377°C , e a cúbica estável de 2377°C até o ponto de fusão 2710°C . A transformação de fases, de monoclinica para

tetragonal, dita transformação martensítica, usualmente representada por “m→t”, é acompanhada por uma redução em volume molar (Figura 2.7), entre 3 e 3,5%. Na mudança de tetragonal para cúbica a variação de volume é inexistente ou desprezível. De fato, sob consideração termodinâmica, observa-se que a declividade inicial no limite da transformação - derivada parcial do volume em relação à temperatura - é proporcional à mudança de volume para cada transformação. Isto significa que declividade inicial na mudança “m→t” é negativa e, no caso da mudança “t→c”, tende a zero (c = estrutura cúbica).

É bem estabelecido por pesquisas utilizando Espectroscopia Raman “*in situ*”^{(18) (19)} e difração de raios X^{(21) (22)} que a zircônia pura, à temperatura ambiente, sofre duas transformações de fases: quando submetida à pressão 3,5GPa, e à cerca de 15GPa. Até 3,5GPa a zircônia retém a forma monoclinica. A fase observada quando submetida entre as tensões 3,5 e 15GPa tem sido descrita por diferentes vezes como tetragonal ou centrossimétrica ortorrômbica, mas tudo leva a crer que, é certamente a centrossimétrica ortorrômbica⁽²³⁾. Deve ser considerado que a cinética de transformação de fase induzida por pressão é, evidentemente, lenta à temperatura ambiente, e, muitas vezes foram observadas misturas de fases oriundas de transformações incompletas.

Figura 2.7 - Volume das células unitárias de zircônia, nas fases monoclinica (m), tetragonal (t) e cúbica (c), em função da temperatura⁽¹⁷⁾.

A transformação tetragonal-monoclinica⁽²⁴⁾ durante o resfriamento da zircônia pura apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada em algumas evidências:

- a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente por meio do abaixamento súbito de temperatura;
- a transição ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas a 1170°C, conforme esquema a seguir:

Observa-se que há um pequeno desacordo de valores de temperaturas (diferenças da ordem de 30°) entre os trabalhos divulgados no mesmo ano por Kisi ⁽¹⁷⁾ e Álvarez ⁽²⁴⁾, sendo o último resumido na Expressão (2.2). Tais diferenças podem ser atribuídas a fatores diversos, como contaminação de material, condições de equipamentos, etc.

Na Tabela 2.3, a seguir, estão evidenciados os parâmetros de rede da zircônia.

Tabela 2.3 - Características dos polimorfos da zircônia ⁽²⁵⁾.

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
			a = 5,156
Parâmetro de Rede *, em Å.	a = 5,124	a = 5,094 c = 5,177	b = 5,191 c = 5,304 γ = 80,53°

Uma representação esquemática das células cristalográficas da zircônia pura é apresentada na Figura 2.8.

Figura 2.8 - Representação esquemática das células cristalógicas tetragonal e monoclinica da zircônia pura ⁽¹⁷⁾.

2.4.1.2. Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)

É uma mistura de polimorfos da zircônia fase cúbica (c_{ss}) e fase tetragonal metaestável (t_{ss}) ou monoclinica (m_{ss}). Usualmente, a PSZ consiste de quantidades maiores que 8% mol (2,77% peso) de MgO; 8% mol (3,81% peso) de CaO ou ainda 3 a 4% mol (5,4 a 7,1% peso) de Y_2O_3 .

A PSZ típica apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho está na faixa de 40 à 60 μm , com precipitados submicrométricos, tetragonais e monoclinicos, finamente dispersos ⁽²⁶⁾.

2.4.1.3. Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)

A TZP consiste de uma quantidade de estabilizante menor do que a PSZ, por exemplo, 4 a 5% peso de Y_2O_3 . Apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 1 a 5 μm ⁽²⁶⁾.

Segundo Heuer ⁽²⁶⁾, os cátions de óxidos estabilizadores na forma cúbica da zircônia, na temperatura ambiente, são de valências menores que a da zircônia. Para sustentar a carga do balanço, deve ser formado cátion intersticial ou vacância de ânion. No caso das

ligas à base de zircônia, normalmente ocorre formação de vacância de ânion. Um entendimento disto pode ser obtido do cálculo de energia de defeitos, por exemplo, no sistema CaO-ZrO_2 , que indica energia de reação de somente 0,88eV para a formação de vacância de oxigênio, comparada com 10,05eV para um cátion intersticial. Acredita-se que as vacâncias de anions sejam largamente responsáveis para a estabilização da fase cúbica.

Uma pequena quantidade de estabilizante, adicionada à zircônia pura, levará sua estrutura a uma fase tetragonal em temperaturas superiores a 1000°C, e uma mistura de fases cúbica com monoclinica ou tetragonal em temperaturas menores. Portanto, a zircônia parcialmente estabilizada é também conhecida como zircônia tetragonal policristalina (TZP).

A classe de cerâmicas de zircônia estabilizadas com óxido de ítrio (Y_2O_3), também chamadas de “Y-TZP”, é muito utilizada como biomaterial, pois apresenta boa biocompatibilidade. Devido aos avanços significativos dessas cerâmicas de nova geração, a partir de 1990 tornou-se possível a execução de próteses dentárias totalmente cerâmicas. Há uma tendência natural de substituição da subestrutura metálica por cerâmicas de maior resistência mecânica ⁽²⁷⁾ ⁽²⁸⁾.

Materiais como a alumina, e mais recentemente a zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP), vêm sendo utilizados na confecção de pilares, totalmente cerâmicos, para implantes osseointegrados. O material foi avaliado quanto à sua biocompatibilidade e estabilidade química, utilizando testes de solubilidade química (Norma ISO 6872-95, Dental Ceramics), e os resultados foram plenamente satisfatórios, concluíram os autores Anusavice ⁽²⁷⁾ e Rosenblum ⁽²⁸⁾.

Entretanto, no caso da TZP, é necessário que seja adicionada uma quantidade maior que 16% mol (7,9% peso) de CaO , ou 16% mol (5,86% peso) de MgO , ou ainda 8% mol (13,75% peso) de Y_2O_3 , conforme informações de Kumar ⁽²⁹⁾. Nesse trabalho os autores afirmam, também, que sua estrutura se torna uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até 2500°C.

Esta forma de zircônia pura tem um alto ponto de fusão (2700°C) e uma baixa condutividade térmica ⁽³⁰⁾. O polimorfismo da zircônia restringe seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento, a zircônia passará por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações pode provocar tensões internas e, até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações. No mesmo trabalho é afirmado que adições de certas quantidades de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos

semelhantes como CaO , CeO_2 , MgO e Y_2O_3 , estabilizam a forma cúbica evitando transformação de fase durante o aquecimento ou o resfriamento. Os estabilizantes mais adequados são óxidos, cujos cátions possuem estrutura cristalina cúbica, e a razão entre os raios dos cátions dos óxidos estabilizantes em relação ao raio do Zr^{4+} é inferior a 40%.

Em consonância com este trabalho, são apresentados cátions de alguns óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais em relação ao Zr^{4+} , conforme apresentado na Tabela 2.4 ⁽²⁵⁾. Os tamanhos dos cátions comparados com o tamanho do cátion de zircônio é um fator importante para justificar os estabilizadores das fases da zircônia.

Tabela 2.4 - Raios iônicos, medidos em Å, 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, este último medindo 0,84Å ⁽²⁵⁾.

Íon	Ba^{2+}	Ca^{2+}	Ce^{4+}	Hf^{2+}	Mg^{2+}	Sc^{3+}	Sr^{2+}	Y^{3+}	Yb^{3+}
Raio Atômico (Å)	1,42	1,12	0,97	0,83	0,89	0,87	1,260	1,102	1,125
R (%)	69	33	15	≈1	6	3,6	50	31	34

Ainda com referência ao trabalho de Moraes ⁽²⁵⁾, sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como (i) precipitados ou (ii) de soluções sólidas na matriz zircônia.

(i) 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 ($T > 1400\text{K}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes (ex: Ca e Mg) em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal e monoclinica.

(ii) Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante (ex: 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.

Em síntese, na Tabela 2.5, está apresentada a composição química, as principais características térmicas e mecânicas da cerâmica Y-TZP, mais comumente utilizada.

Tabela 2.5 - Principais características das cerâmicas “Y-TZP”⁽¹⁶⁾.

CARACTERÍSTICAS	QUANTITATIVOS
Composição química	ZrO ₂ + 3% mol Y ₂ O ₃
Densidade	> 6 g.cm ⁻³
Porosidade	< 0,1%
Resistência a flexão	900 - 1200 MPa
Resistência a compressão	2000 MPa
Módulo de Young	210 GPa
Tenacidade à fratura	7 - 10 MPa.m ^{1/2}
Coefficiente de expansão térmica	11x10 ⁻⁶ K ⁻¹
Condutividade térmica	2 W.m.K ⁻¹
Coefficiente de Poisson - ν	0,23
Dureza	1200 HV

Quando a zircônia pura é aquecida a uma temperatura entre 1470 e 2010°C e resfriada lentamente, sua estrutura cristalina começa a mudar de uma fase tetragonal para monoclinica a uma temperatura do intervalo (1180 ± 20)°C. Durante o resfriamento para a temperatura ambiente, ocorre um aumento de volume, em torno de 3%, quando a estrutura cristalina tetragonal se transforma em monoclinica, conforme Figura 2.7⁽¹⁷⁾. Essa transformação polimórfica pode ser evitada com certos aditivos, como 3% molar de óxido de ítrio (Y₂O₃). O aumento de volume neste caso é restringido se os cristais de zircônia forem suficientemente pequenos e a microestrutura forte o bastante para resistir às tensões resultantes. Este material é extremamente resistente (resistência à fratura por flexão de aproximadamente 900MPa) e tenaz com K_{IC} ≈ 9MPa.m^{1/2}.

O mecanismo de proteção contra crescimento de trincas, pelo aumento da tenacidade por transformação de fases, ocorre em função da transformação controlada da fase tetragonal metaestável para a fase monoclinica estável. Vários tipos de mecanismos de “bloqueio de crescimento de trincas” são possíveis, incluindo microfraturas ortogonais ao plano da trinca, que ocasionam formação de zona dúctil, e formação de zona de transformação. Pelo controle da composição, do tamanho de partícula e da taxa de variação da temperatura com o tempo, a zircônia pode vir a ser densificada por meio da sinterização a uma temperatura elevada. Deste modo a estrutura tetragonal pode ser mantida, com os grãos individuais ou precipitada, à medida que ela é resfriada até a temperatura ambiente. A fase tetragonal não é estável à temperatura ambiente, e pode transformar-se em fase monoclinica com um aumento de volume, segundo a transformação martensítica “ $t \rightarrow m$ ”.

Quando tensões suficientes se desenvolvem na estrutura tetragonal e uma trinca começa a se propagar nas imediações, os cristais tetragonais (grãos) ou precipitados com metaestabilidade, próximos à extremidade da trinca, podem transformar-se na forma monoclinica estável. Neste processo, há uma expansão de 3% em volume dos cristais ou precipitados de ZrO_2 (Figura 2.7), e isso coloca a trinca sob tensões compressivas, dificultando sua progressão. Para que a trinca avançasse mais, seria necessária uma tensão adicional, atuando numa direção normal à superfície da trinca ⁽²⁹⁾.

A Figura 2.9 apresenta a região rica em ZrO_2 do diagrama de fases do sistema ZrO_2/Y_2O_3 . Neste diagrama é possível observar que a região de estabilidade da solução sólida tetragonal é grande e que a temperatura da transformação “ $t \rightarrow m$ ” é baixa. O óxido de ítrio (ou ítria) é extraído do mineral xenotima e este é utilizado como aditivo de sinterização em nitreto de silício e sialons (soluções sólidas de alumínio e oxigênio, no nitreto de silício). A ítria é usada também para a estabilização da zircônia, melhorando a tenacidade à fratura ⁽²⁹⁾.

Figura 2.9 - Parte do diagrama de fases “zircônia-ítria”, região rica em zircônia. As regiões indicadas por “T”, “M” e “C” representam as fases tetragonal, monoclinica e cúbica, respectivamente ⁽³¹⁾.

A quantidade da fração volumétrica de fase monoclinica detectável pela difração de raios X, é indicada por F_M e pode ser calculada a partir das Equações 2.3 e 2.4 ⁽³²⁾, considerando as intensidades integradas dos picos monoclinicos $(\bar{1} 1 1)_M$ e $(1 1 1)_M$ e, ainda, do pico tetragonal $(1 0 1)_T$. A quantidade da fração de fase monoclinica é indicado

por X_M . Onde o plano cristalográfico $(\bar{1} 1 1)_M$ apresenta $2\theta=28^\circ$, o plano $(111)_M$ possui $2\theta=31,2^\circ$ e o plano $(101)_T$ $2\theta=30^\circ$.

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (2.3)$$

para:

$$F_M = \frac{1,311 X_M}{1 + 0,311 X_M} \quad (2.4)$$

Na Figura 2.10 tem-se um gráfico relacionando a fração de fase tetragonal com o percentual de ítria e o tamanho crítico de grão, em uma cerâmica “Y-TZP”. Pode-se observar experimentalmente que teores de Y_2O_3 abaixo de 3% exigem granulação mais refinada para reter a fase tetragonal ⁽¹⁶⁾.

Figura 2.10 - Retenção de fase tetragonal, em função do tamanho crítico de grão ⁽¹⁶⁾.

Na Figura 2.11 são apresentados resultados da literatura que identificam uma relação entre o percentual de ítria adicionado à zircônia, e os valores de tenacidade à fratura da zircônia. Verifica-se que a zircônia com percentual de Y_2O_3 próximo de 3% apresenta maior tenacidade, tendo constituição cristalográfica tetragonal e cúbica (Y-TZP).

Figura 2.11 - Relação entre tenacidade, cristalografia e teor de Y_2O_3 ⁽¹⁶⁾.

2.4.2 Mecanismos de Aumento da Tenacidade à Fratura Associado à Transformação Martensítica

A transformação cristalográfica é acompanhada por uma expansão volumétrica ⁽¹⁷⁾ ⁽³³⁾ ⁽³⁴⁾ ⁽³⁵⁾, que varia entre 3 e 5%. Isso provoca tensões internas no material, gerando microtrincas ao redor dos grãos transformados, induzindo o corpo cerâmico à fragilidade e prejudicando as propriedades mecânicas e refratárias da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas dopadas, as tensões internas que se originam a partir da transformação de fase

“t→m”, ocorrem pela imposição de energias de tensões externas aplicadas e melhora as propriedades mecânicas, especialmente a tenacidade à fratura.

Stevens ⁽¹⁾, destaca três casos evidentes de mecanismos de tenacificação: microtrincamento, compressão superficial e indução por tensão. A mesma conclusão é comungada por outros pesquisadores, como Wang ⁽³⁶⁾, Cannon ⁽³⁷⁾ e Justo ⁽³⁸⁾, que afirmam:

“mudança de volume e deformação cisalhante desenvolvida na reação martensítica foram reconhecidas por agir em oposição à abertura de uma trinca e ainda por aumentar a resistência do cerâmico à propagação da trinca”.

Estes mecanismos podem ser exemplificados em ‘Microtrincamento’, ‘Tensão compressiva superficial’ e ‘Transformação de Fases Induzida por Tensão’.

2.4.2.1. Microtrincamento

O aumento de volume que ocorre na transformação gera tensões tangenciais ao redor da partícula transformada, que induz ao aparecimento de microtrincas (Figura 2.12). A trinca propaga-se até encontrar a partícula da fase monoclinica, depois é desviada e torna-se ramificada. O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca, aumentando conseqüentemente a tenacidade do cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado.

Objetivando obter tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo, de acordo com Claussen ⁽³⁹⁾. Segundo o mesmo autor, a tenacidade atinge um valor máximo, e a partir daí, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando um decréscimo da resistência. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens ⁽¹⁾, apresentado na Figura 2.12, a seguir.

Figura 2.12 - Interação entre partícula de zircônia monoclinica transformada martensiticamente e a ponta da trinca ⁽¹⁾.

2.4.2.2. Tensão de Compressão na Superfície da Cerâmica

Através de tratamentos mecânicos superficiais, como retífica e polimento, ocorre a transformação da partícula tetragonal para monoclinica, onde são desenvolvidas tensões de compressão na superfície do material (Figura 2.13). Como resultado, estas tensões aumentam a tenacidade à fratura e a resistência mecânica na superfície. Este tipo de processo é muito importante, visto que os defeitos superficiais são mais nocivos do que os defeitos internos no corpo do material.

O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia a partir de transformação é um fenômeno bem conhecido ⁽⁴⁰⁾ ⁽⁴¹⁾. Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia de tetragonal para monoclinica, na superfície ou em sua vizinhança, devido à ausência de restrição próxima a superfície livre. Um considerável aumento na resistência à fratura do cerâmico pode ser obtido. A usinagem foi reconhecida como o mais eficiente método de indução da transformação de partículas tetragonais, já que tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade de 10 a 100µm.

O efeito do aumento de resistência é reconhecido ser dependente da severidade da usinagem ⁽⁴²⁾. A quantidade de fase monoclinica presente na superfície decresce rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida em camadas. O benefício máximo é alcançado se a espessura da camada de tensão compressiva for maior que o

tamanho crítico da falha, porém pequena quando comparada com a seção transversal do cerâmico. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens ⁽¹⁾, apresentado na Figura 2.13, a seguir.

Figura 2.13 - Desenvolvimento de tensões superficiais originadas da transformação que ocorre na zircônia, de partículas tetragonais metaestáveis em partículas monoclinicas, “t→m” ⁽¹⁾.

2.4.2.3. Transformação de Fase Induzida por Tensão

Uma trinca se propaga sob tensão (Figura 2.14), e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca. Como resultado, ocorre a transformação martensítica (tetragonal para monoclinica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como consequência um aumento na tenacidade da zircônia, conforme afirmação de Mamott ⁽⁴³⁾.

A presença de falhas tais como trincas, poros ou inclusões num material cerâmico, resulta em concentradores de tensão, diminuindo a resistência mecânica do material, podendo resultar em falhas catastróficas ⁽⁴⁴⁾.

A Equação 2.5 exhibe a relação entre os concentradores de tensão na ponta de uma trinca elíptica e a resistência mecânica num material não dúctil ⁽⁴⁴⁾.

$$\frac{\sigma_m}{\sigma_a} = 2 \sqrt{\frac{a}{\rho}} \quad (2.5)$$

Na qual:

σ_m = tensão máxima na ponta da trinca;

σ_a = tensão aplicada;

a = comprimento do semi-eixo maior da trinca;

ρ = raio da ponta da trinca.

Observa-se que a multiplicação da tensão na ponta da trinca é favorecida pelo comprimento e pela redução do raio de curvatura na ponta da trinca. Esta tensão, localizada na frente da ponta da trinca, é a responsável pela transformação martensítica ($t \rightarrow m$), atuando no sentido de bloquear o avanço da trinca. Este comportamento é resumido em esquema apresentado por Stevens ⁽¹⁾, apresentado na Figura 2.14:

Figura 2.14 - Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação induzida de fase de partículas de zircônia tetragonal para monoclinica ⁽¹⁾.

O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas se expandam contra uma matriz, formando um campo de tensões compressivas, próximo à ponta da trinca (Figura 2.15), que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca. Cannon ⁽³⁷⁾ propõe o mesmo esquema, para explicar este comportamento.

Figura 2.15 - Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca ⁽³⁷⁾.

De maneira geral, a redução da resistência de um material cerâmico é afetada por uma combinação de fatores, como: formato do poro; a presença de trincas ou contornos de grãos adjacentes aos poros; distância entre poros ou entre um poro, e a superfície; tamanho e formato de uma inclusão, e diferenças entre os módulos de elasticidade e coeficientes de expansão térmica das inclusões e matriz ⁽⁴⁵⁾.

No intuito de melhorar o desempenho das cerâmicas, principalmente a altas temperaturas, vários mecanismos são utilizados, como: tratamento térmico pós-sinterização para cristalização (devitrificação) da fase intergranular, e melhora da microestrutura; adição de “*whiskers*”, os quais atuam como verdadeiros escudos das pontas das trincas, impedindo de certa forma a propagação das mesmas, por meio da absorção de energia da ponta da trinca ^{(1) (44) (46)}.

Petzow ⁽⁴⁴⁾, Zanutto ⁽⁴⁵⁾ e Dusza ⁽⁴⁶⁾, afirmam que, geralmente os mecanismos mais comuns de absorção de energia e, conseqüentemente, a paralisação da propagação da trinca presenciada nas cerâmicas de Si_3N_4 e SiC ocorre pela presença de grãos alongados (alta razão de aspecto) ou em forma de plaquetas, provocando uma transformação da energia da ponta da trinca em energia de superfície, e o mecanismo de ponteamto da trinca “*crack bridging*”, ocasionado por ligações pontuais entre as paredes da trinca; nestes casos a ponta da trinca desvia dos grãos. Uma esquematização destes dois casos é oferecida por Moon ⁽⁴⁷⁾, indicado na Figura 2.16, a seguir.

Figura 2.16 - Mecanismos de absorção de energia de propagação da trinca: deflexão (acima) e ponteamento “*bridging*” (abaixo)⁽⁴⁷⁾.

Para que isso seja realmente efetivo, as características das fases das cerâmicas constituem fatores importantes, tais como: composição, quantidade e estrutura cristalina da fase secundária aliada à morfologia, à razão de aspecto, ao tamanho e à distribuição dos grãos⁽⁴⁸⁾.

3. PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

Neste capítulo são descritos os procedimentos adotados nas etapas de processamento e caracterização dos materiais utilizados neste trabalho. A Figura 3.1 apresenta um fluxograma que detalha a rota de desenvolvimento do presente projeto.

Figura 3.1 - Fluxograma de atividades.

3.1. MATERIAIS

Para a realização deste trabalho, foi utilizado como material a ser investigado, blocos cilíndricos pré-sinterizados ProtMat[®] com diâmetro aproximado de 100mm e altura de 18mm, comercialmente disponíveis. Os blocos são produzidos a partir de zircônia tetragonal estabilizada com ítria (3% mol), e a suas especificações, química e física, são apresentadas na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 - Características dos blocos comerciais de zircônia (dados do fornecedor).

Óxido	Quantidade (% peso)
ZrO ₂	94,82
Y ₂ O ₃	5,16
SiO ₂	0,003
Fe ₂ O ₃	0,004
Na ₂ O	0,004
Al ₂ O ₃	<0,005
Densidade (g/cm ³)	6,05

3.2. MÉTODOS EXPERIMENTAIS

Este item apresenta todos os passos envolvidos na execução dos experimentos, detalhando todos os componentes envolvidos e apresentados na Figura 3.1.

Foram preparados corpos de prova com o interesse de gerar superfícies de fratura e posteriormente realizar a caracterização por densidade relativa, difração de raios X e microscopia eletrônica de varredura.

3.2.1. Preparação das Amostras

3.2.1.1. Corte e retífica

Os blocos ProtMat[®] com Ø100 x 18mm foram cortados em distâncias padronizadas de 10mm (Figura 3.2a). Em seguida, foram realizados cortes perpendiculares a cada 30mm, produzindo corpos de prova de 10 x 18 x 30mm (Figura 3.2b).

Figura 3.2 - Esquema de preparação dos corpos de prova baseados em cortes padronizados de blocos pré-sinterizados de zircônia.

Finalizada a etapa dos cortes, todos os corpos de prova foram retificados, com a finalidade de garantir uniformidade nas dimensões. Posteriormente ocorreu a geração de um entalhe com profundidade de 2mm. A Figura 3.3 mostra o esquema de um corpo de prova já com o entalhe, identificando as dimensões aproximadas, após a sinterização.

Figura 3.3 - Esquema do corpo de prova já com entalhe, após sinterização.

Toda a parte de corte e retífica foi realizada, utilizando-se um equipamento disposto no Departamento de Materiais (LOM), marca “FERDIMAT”, como mostra a Figura 3.4.

Figura 3.4 - Retífica automática utilizada para a preparação dos corpos de prova utilizados neste trabalho.

3.2.1.2. Sinterização

Os corpos de prova pré-sinterizados, foram sinterizados utilizando três diferentes ciclos de sinterização:

1- O primeiro atingiu a temperatura final de 1450°C. Da temperatura ambiente até 1200°C foi aplicada uma taxa de aquecimento de 8°C/min. De 1200°C até 1450°C foi aplicada uma taxa de 10°C/min, e posterior resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 8°C/min. Neste ciclo não foi aplicado patamar de sinterização.

2- O segundo atingiu a temperatura final de 1530°C. Partindo da temperatura ambiente até 1200°C foi aplicada uma taxa de aquecimento de 8°C/min. De 1200°C até 1530°C foi aplicada uma taxa de 10°C/min com patamar de 120min (2h), e posterior resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 8°C/min.

3- O terceiro atingiu a temperatura final de 1600°C. Partindo da temperatura ambiente até 1200°C foi aplicada uma taxa de aquecimento de 8°C/min. De 1200°C até 1600°C foi aplicada uma taxa de 10°C/min com patamar de 240min (4h), e posterior resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 8°C/min.

Em cada condição, foram sinterizados 12 corpos de prova. Todas as taxas de aquecimento e resfriamento foram escolhidas após estudos preliminares de dilatométrica, visando assegurar à suave e eficiente eliminação dos poros presentes no material. Para a realização das sinterizações foi utilizado forno, mostrado na Figura 3.5, que usa a resistência de MoSi₂, modelo F1650-MAITEC, disponível no Departamento de Materiais (LOM).

Figura 3.5 - Forno de sinterização F1650 - MAITEC.

3.2.1.3. Fraturas nos corpos de prova

Após a sinterização, as amostras foram fraturadas com o auxílio de uma prensa hidráulica disposta também no Departamento de Materiais (LOM).

Após a geração do entalhe utilizou-se a prensa para forçar a fratura na região entalhada. Todas as amostras seguiram a mesma rotina de geração de fratura.

O esquema das amostras entalhadas foi apresentado na Figura 3.3.

3.2.1.4. Preparação Ceramográfica

Algumas amostras características de cada condição de sinterização receberam lixamento na sequência de 74, 40 e 20 μm . A direção de lixamento foi modificada em 90° a cada mudança de lixa. Imediatamente, após lixamento, aplicou-se polimento com utilização de pastas diamantadas, sucessivamente, de 15, 9, 6 e 3 μm ; novamente modificando a posição das amostras em 90° a cada troca de “pano de polimento”. As inversões de direções no acabamento superficial tiveram como objetivo principal chegar com condições de ranhuras mínimas. O equipamento utilizado nesta etapa foi a politriz

automática da marca WIRTZ-BÜLLER, conforme mostra a Figura 3.6.

Durante esta etapa, as amostras foram observadas em um microscópio óptico, StereoZoom Bausch & Lomb, para a avaliação do processo de polimento quanto aos defeitos superficiais como riscos, poros e arrancamentos. O tempo de polimento, para cada lote de amostras (12 amostras em cada lote), variou de 3 à 5 minutos para cada amostra.

Toda a parte de preparação ceramográfica foi realizada no Departamento de Materiais (LOM).

Figura 3.6 - Politriz automática utilizada na preparação das amostras.

3.2.2. Fragmentação das amostras sinterizadas

Visando proporcionar a maior fração possível de transformação martensítica, parte das amostras sinterizadas foram moídas em almofariz metálico, e posteriormente peneiradas, para assegurar a mesma faixa granulométrica ($32\mu\text{m}$) para os diferentes pós produzidos em diferentes condições de sinterização.

3.2.3. Caracterizações

3.2.3.1. Caracterizações das amostras sinterizadas

(i) Determinação da Densidade

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi realizado utilizando-se o princípio de Arquimedes, ou seja, com a imersão do corpo-de-prova, por meio de um fio de nylon, utilizando água destilada a 20°C como veículo. Foram realizadas 10 medições utilizando balança de precisão (10^{-5} g), e cujos valores foram aplicados na Equação 3.1 (49).

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (3.1)$$

Na qual:

ρ_{SINT} = massa específica das amostras sinterizadas (g/cm^3)

W_1 = massa da amostra seca (g)

ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20°C (g/cm^3)

W_2 = massa da amostra imersa (g)

W_f = massa do fio imerso (g)

A determinação da massa específica da água (ρ_{H_2O} em g/cm³) foi obtida mediante a aplicação da Equação 3.2, como função da temperatura absoluta ⁽⁵⁰⁾.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315 T \quad (3.2)$$

A densidade relativa (ρ_{Rel} em %) foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{SINT}) e a massa específica teórica do material (ρ_T), conforme mostrado na Equação 3.3.

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{SINT}}{\rho_T} \right) \times 100 \quad (3.3)$$

(ii) Difração de Raios X

As fases presentes nas amostras sinterizadas, seja na superfície natural, na superfície de fratura ou na superfície das partículas fragmentadas, foram identificadas por difração de raios X, utilizando um difratômetro modelo XRD-6000-SHIMADZU (Figura 3.7), o qual emite radiação “Cu-K α ”. A varredura ocorreu com 2θ entre 20° e 50°, passo angular de 0,05° e contagem de 3 seg/ponto. Os picos foram identificados, por meio de comparação com microfichas do arquivo JCPDS ⁽⁵¹⁾.

Nas superfícies de fratura, a região hachurada (Figura 3.3) foi padronizada para que houvesse reprodutividade da área analisada durante as medidas de difração de raios X. Outros cuidados referentes às medições foram a utilização de mesma fenda na emissão dos feixes de raios X, padronização da posição da amostra no suporte, mesmo passo angular para todas as medidas, e mesmo tempo de contagem. Assim, os resultados possuem maior confiabilidade.

Figura 3.7 - Difratorômetro de raios X utilizado nas caracterizações cristalográficas.

A quantidade da fração de fase monoclinica (X_M) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ($\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$ e, ainda, do pico tetragonal $(101)_T$, Equação 3.4 ⁽³²⁾.

$$X_M = \frac{I_{(\bar{1}11)_M} + I_{(111)_M}}{I_{(\bar{1}11)_M} + I_{(111)_M} + I_{(101)_T}} \quad (3.4)$$

A partir da qual é possível determinar a fração volumétrica, utilizando a Equação 3.5 ⁽³²⁾.

$$F_M = \frac{1,311 X_M}{1 + 0,311 X_M} \quad (3.5)$$

Em que: $(\bar{1}11)_M$ $2\theta = 28,0^\circ$; $(111)_M$ $2\theta = 31,2^\circ$; $(101)_T$ $2\theta = 30,0^\circ$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos $(\bar{1}11)_M$ e $(111)_M$, no plano tetragonal $(101)_T$.

Buscando identificar o efeito da profundidade de penetração nos resultados, o cálculo da profundidade de penetração de raios X na superfície analisada foi baseado na absorção destes raios pelo material. A profundidade de penetração de raios X foi dada pela Equação 3.6 ⁽⁵²⁾:

$$h = -\frac{\sin\theta}{2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)\rho} \left[\ln \frac{I}{I_0} \right] \quad (3.6)$$

Com:

$$\left(\frac{\mu}{\rho}\right) = w_1\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_1 + w_2\left(\frac{\mu}{\rho}\right)_2 + \dots \quad (3.7)$$

Em que:

$\left(\frac{\mu}{\rho}\right)$ = coeficiente de absorção de massa [cm^2/g] (Zr = 143; O = 11,5; Y = 134);

h = profundidade de penetração [μm];

θ = ângulo de difração;

I = intensidade do feixe de raios X difratado;

I_0 = intensidade do feixe de raios X incidido;

μ = coeficiente de absorção;

w = fração em peso de elemento ou componente;

ρ = massa específica [g/cm^3] (Zr = 6,511, O = 1,354, Y = 4,472, $\text{ZrO}_2 \cdot 3\% \text{Y}_2\text{O}_3$ = 6,051).

(iii) Análise Microestrutural

Foram realizadas observações dos materiais sinterizados por microscopia eletrônica de varredura, MEV, (LEO 1450VP com WDS acoplado), Figura 3.8, no Laboratório de Microscopia do Departamento de Materiais (LOM).

Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas conforme procedimento mencionado anteriormente.

Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofreram ataque térmico, à 1400°C, por 20 min, utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de 25°C/min, visando minimizar os efeitos da temperatura no tamanho de grão e promover a limpeza dos contornos, permitindo assim, a revelação microestrutural do material. Os valores do tamanho médio de grão de cada lote de amostras foram determinados utilizando analisador de imagens e, considerando a população de grãos superior a 500 grãos. A distribuição de tamanhos de grão foi avaliada, visando o estudo da influência do tamanho de grão na transformação martensítica.

Figura 3.8 - Microscópio eletrônico de varredura - MEV.

3.2.4. Tratamentos Térmicos para Recuperação de Fase Tetragonal

A partir das amostras sinterizadas, tanto as superfícies fraturadas quanto os pós, foram submetidos a tratamentos térmicos visando recuperar a fase tetragonal aos materiais.

Os tratamentos térmicos foram realizados no forno F1650-MAITEC (Figura 3.5), em diferentes temperaturas: 400, 600, 800, 900, 950, 1000, 1100, 1150 e 1200°C, sempre com taxa de aquecimento e resfriamento de 20°C/min e patamar de 15 min.

3.2.4.1. Caracterizações

As amostras tratadas termicamente foram caracterizadas quanto às fases cristalinas utilizando a técnica de difração de raios X, cujos detalhes foram apresentados no item 3.2.3.1(ii). Em cada condição de tratamento térmico realizada, as medidas foram feitas em duplicata.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SINTERIZADOS

4.1.1. Densidade relativa

A Figura 4.1 apresenta os resultados da densidade relativa, em função das diferentes condições e sinterização utilizadas neste trabalho.

Figura 4.1 - Densidade relativa em função das condições de sinterização.

Nas condições de sinterização utilizadas, é verificado o incremento da densificação em função da temperatura e do tempo utilizado. O uso de um patamar de sinterização nas

amostras de maior temperatura, 2h e 4h respectivamente, auxilia na ativação dos mecanismos de sinterização por fase sólida ⁽¹⁴⁾, possibilitando que, nas temperaturas de 1530°C e 1600°C, ocorra densificação próxima à teórica. A proposta deste trabalho foi promover propositadamente variações consideráveis nos resultados de cada lote de amostras, e neste sentido, o objetivo foi atingido. Com relação aos valores apresentados, estes são coerentes com trabalhos anteriores, nos quais a densidade relativa, em temperaturas de 1530°C e 1600°C, atinge densificação próxima à teórica ⁽⁵³⁾.

4.1.2. Caracterização Cristalográfica

As análises de difração de raios X realizada na superfície das amostras sinterizadas não indicaram a presença da fase monoclinica. Somente fase tetragonal foi encontrada, independente da condição de sinterização realizada. Os difratogramas representativos dessa análise são aprestados na Figura 4.2:

Figura 4.2 - Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas em diferentes condições de sinterização.

4.1.3. Caracterização Microestrutural

A Figura 4.3 apresenta micrografias obtidas por MEV, realizadas nas amostras sinterizadas, nas três diferentes condições de sinterização. São apresentadas micrografias referentes às superfícies de fratura das amostras.

Figura 4.3 - Micrografias obtidas por MEV, das superfícies fraturadas das amostras sinterizadas em: a) 1450°C - 0h; b) 1530°C - 2h; c) 1600°C - 4h.

A observação da morfologia das superfícies de fratura permite identificar diferenças significativas entre os tamanhos dos grãos gerados nas três condições de sinterização. Grãos mais refinados são observados nas amostras sinterizadas a 1450°C - 0h, quando comparados a 1530°C - 2h; ou 1600°C - 4h. Isto ocorre porque neste tipo de cerâmica, os mecanismos de sinterização e consequentemente os fenômenos de densificação (cujos resultados foram apresentados anteriormente na Figura 4.1), ocorrem simultaneamente ao crescimento dos grãos do material. Devido à subjetividade da observação da superfície de fratura, análises microestruturais da superfície polida e atacada foram realizadas. As

Figuras 4.4, 4.5 e 4.6 apresentam os resultados representativos das microestruturas das superfícies polidas, nas três condições de sinterização estudadas.

Figura 4.4 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1450°C - 0h (15000X).

Figura 4.5 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1530°C - 2h (15000X).

Figura 4.6 - Micrografia obtida por MEV, representativa da superfície das amostras sinterizadas a 1600°C - 4h (15000X).

Fica evidente a evolução do tamanho de grão em função da condição de sinterização utilizada. A análise de uma população de grãos para determinar o tamanho médio de grão por condição de sinterização, foi realizada baseando-se na utilização do analisador de imagem ImageJ.

A Figura 4.7 apresenta os resultados das medidas do tamanho médio de grão em função das condições de sinterização. É possível observar que o tamanho médio de grão aumenta à medida que a condição de sinterização é mais severa, indicando que os resultados estão coerentes com a teoria clássica de crescimento de grão.

Figura 4.7 - Tamanho médio de grão em função das condições de sinterização.

4.2. CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS SUBMETIDOS À TRANSFORMAÇÃO INDUZIDA DE FASE

4.2.1. Análises das superfícies fraturadas

As Figuras 4.8, 4.9 e 4.10, apresentam difratogramas representativos das regiões de fratura das amostras sinterizadas, e das mesmas regiões de fratura, após tratamentos térmicos realizados em 400°C e 900°C.

Figura 4.8 - Difratogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1450°C - 0h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C.

Figura 4.9 - Difratomogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1530 - 2h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C.

Figura 4.10 - Difratomogramas de raios X da superfície de fratura das amostras sinterizadas à 1600 - 4h: a) sem tratamento térmico; b) tratamento térmico à 400°C; c) 900°C.

Os resultados mostram que as amostras sinterizadas a 1450°C - 0h, Figura 4.8, possuem menor quantidade de fase monoclinica na região fraturada quando comparada às amostras das condições superiores, Figura 4.9 e 4.10. Em todos os casos, o uso de temperatura de 400°C não possibilitou a recuperação considerável de fase tetragonal,

indicando que esta temperatura não permite recuperações consideráveis de fase tetragonal. Além disso, o aumento da temperatura de tratamento térmico, na ordem de 900°C, reduz a intensidade dos picos de ZrO₂ monoclinica.

Os percentuais de fase monoclinica, identificados nas regiões de fratura nas três condições de sinterização utilizadas e calculados a partir da Equação 3.4, são apresentados na Figura 4.11.

Figura 4.11 - Percentual de fase monoclinica transformada durante a fratura, em função da condição de sinterização utilizada.

Pode ser observado um aumento do percentual de fase monoclinica em função da condição de sinterização utilizada. A observação preliminar deste parâmetro, associado à caracterização microestrutural, indica que quanto maior o tamanho médio de grão, maior o percentual de fase monoclinica transformada. A discussão apropriada deste tema, a ser realizada em amostras fragmentadas, deverá levar em consideração o tamanho médio dos grãos, e a população de grãos por unidade de área em função da profundidade de penetração dos feixes de raios X, calculada pelas Equações 3.6 e 3.7, e que está na ordem de 4,5µm.

O cálculo da fração volumétrica de fase monoclinica realizado em amostras fraturadas, tratadas a 400°C e 900°C, é apresentado na Figura 4.12. Nota-se que há

aumento da fração volumétrica em função do aumento da condição de sinterização, e observa-se ainda que nas temperaturas de 400°C, o tratamento térmico se mostrou ineficiente para retransformar a fase monoclinica transformada, em fase tetragonal. O uso da temperatura de 900°C mostrou-se mais eficiente neste processo, com reduções da quantidade de fase monoclinica em todas as condições de sinterização estudadas.

Figura 4.12 - Fração volumétrica de fase monoclinica em função da condição de sinterização realizada.

4.2.2. Análises das superfícies fragmentadas

A fragmentação das amostras sinterizadas permite simular as condições mais extremas de transformação de fase experimentadas pelos materiais estudados durante a aplicação de esforços mecânicos. Nestas condições os teores de fase monoclinica são superiores aos das amostras analisadas nas regiões fraturadas. A Figura 4.13 apresenta os resultados das medições de fase monoclinica em função das temperaturas de tratamento térmico utilizadas, para cada condição de sinterização.

Figura 4.13 - Comparativo do percentual de fase monoclinica residual detectada, em função da temperatura de tratamento térmico realizada, para as três condições de sinterização estudadas.

A análise deste comportamento indica que a fragmentação produz teores maiores de fase monoclinica, diretamente proporcionais às condições temperatura/tempo de sinterização. Tratamentos térmicos de até 900°C, não são suficientes para recuperação total da fase tetragonal em nenhuma condição de sinterização utilizada neste trabalho.

Na condição de tratamento térmico a 950°C, as amostras com menor tamanho de grão, sinterizadas a 1450°C - 0h, atingiram recuperação praticamente total de fase tetragonal, indicando que esta temperatura seria suficiente para consolidação da recuperação de fase tetragonal no material analisado. As amostras sinterizadas a 1530°C - 2h recuperaram a fase tetragonal na temperatura de 1100°C, indicando que este seria um valor mínimo apropriado para recuperação das condições estruturais, que possibilitariam recuperação total da capacidade tenacificante das amostras sinterizadas. A sinterização realizada a 1600°C - 4h produziu grãos de maior tamanho, os quais após transformação de fase sofreram recuperação de fase tetragonal apenas em 1200°C. Considerando que a temperatura de transformação de fase encontrada na literatura é da ordem de 1170°C ⁽¹⁾, tratamentos térmicos de 1200°C foram realizados para corroborar com a análise apresentada neste trabalho.

Os valores percentuais apresentados na Figura 4.13, se baseiam no percentual de grãos captados pela técnica de difração de raios X, a partir da superfície, baseando-se na

intensidade dos picos utilizados nos cálculos. Como a profundidade de penetração dos feixes de raios X calculada é da ordem de $4,5\mu\text{m}$, é bastante razoável inferir que os materiais com tamanhos de grão superiores, como é o caso das amostras sinterizadas a $1600^\circ\text{C} - 4\text{h}$, que possuem tamanho médio de grão da ordem de $1,31\mu\text{m}$, sejam muito mais influenciados pela transformação superficial ocorrida durante a fratura. De fato, os valores percentuais de fase monoclinica medida neste material é superior a 57% dos grãos superficiais da cerâmica, ao passo que as amostras sinterizadas a $1450^\circ\text{C} - 0\text{h}$, possuem grãos monoclinicos transformados que correspondem a cerca de 4% de toda a população de grãos detectadas pela difração de raios X na superfície. Com isso, tem-se uma resposta referente apenas ao que ocorre linearmente a partir da superfície do material, sendo necessário estudar os aspectos estruturais, relacionados ao volume total do material captado pela análise de difração de raios X.

Para se determinar os percentuais volumétricos de cada fase cristalina presente na zirconia, é necessário conhecer os percentuais de cada fase, apresentados na Figura 4.13, porém ajustados pela Equação 3.5 e aqui reproduzidos na Equação 4.1 ⁽³²⁾.

$$F_M = \frac{1,311 X_M}{1 + 0,311 X_M} \quad (4.1)$$

Os resultados da análise de fração volumétrica, para cada condição de sinterização analisada, são apresentados na Figura 4.14.

Figura 4.14 - Comparativo da fração volumétrica de fase monoclinica em função da temperatura de tratamento térmico, para as três condições de sinterização estudadas.

Estes resultados indicam o mesmo comportamento apresentado na Figura 4.13, porém, o fato de ser avaliada a fração volumétrica torna os resultados mais próximos da condição real de transformação experimentada pelo material, dentro da região de detecção do difratômetro, que para o aparelho utilizado, corresponde a cerca de 5%. Analisando este gráfico, nota-se ainda que as amostras sinterizadas a 1450°C - 0h possuem menor percentual volumétrico de fase transformada durante a fragmentação, da ordem de 6% vol, e que comparando as suas frações com as do material sinterizado a 1600°C - 4h, próximo de 65% vol, indicam que as cerâmicas sinterizadas a 1450°C - 0h estão sujeitas a transformação martensítica 10 vezes menor que as sinterizadas em temperaturas de 1600°C - 0h. Esse valor é significativo, pois refletirá em aumento da vida útil dessa cerâmica, principalmente quando utilizada em próteses dentárias, as quais estão constantemente sob cargas cíclicas de mastigação.

A Figura 4.15 apresenta os resultados da variação do percentual de fase monoclinica transformada após fragmentação, em função do tamanho médio de grão das amostras sinterizadas. De forma similar, a Figura 4.16 mostra o comportamento da fração volumétrica de fase monoclinica em função do tamanho médio de grão.

É possível observar o aumento do percentual de fase monoclinica em função do aumento do tamanho médio de grão, para os diferentes tratamentos térmicos utilizados. Tendo o conhecimento dessas curvas, torna-se possível prever qual o tratamento térmico

mais apropriado em função do tamanho médio de grão existente no material analisado, visando a recuperação parcial ou total da fase tetragonal na zirconia.

Figura 4.15 - Percentual de fase monoclinica (X_M) em função do tamanho médio de grão, para os diferentes tratamentos térmicos aplicados.

Figura 4.16 - Fração volumétrica de fase monoclinica (F_M) em função do tamanho médio de grão, para os diferentes tratamentos térmicos aplicados.

Baseado nos resultados apresentados nesta dissertação é possível propor alguns tratamentos térmicos que minimizem as condições de transformação de fase mais severas, as quais foram obtidas a partir de processo de fragmentação dos materiais. Vale lembrar que estes resultados devem ser analisados de forma conjunta com outras propriedades avaliadas, tais como densidade relativa, aspectos microestruturais, e principalmente propriedades mecânicas das cerâmicas. Porém, na situação de sinterização em determinada temperatura, seguida de desbaste da superfície para aprimoramento da adaptação da prótese, pode ser indicado um protocolo que considera a possibilidade de recuperação de fase em função dos próprios tratamentos térmicos realizados para aplicação de porcelana odontológica sobre a infraestrutura de zircônia.

Para o desenvolvimento desse protocolo, devem ser conhecidos os tratamentos térmicos aos quais a cerâmica, obrigatoriamente, será submetida pela aplicação de porcelana. Assim, deve ser considerado que:

- O material sinterizado pode estar sujeito a desbaste utilizando brocas diamantadas, visando a otimização da adaptação com o modelo da boca do paciente, a qual ocasionará transformação martensítica localizada.

- Quando a restauração possuir mais de dois elementos de prótese em conjunto, as quais são chamadas de pontes, a característica de solicitação mecânica das próteses é muito mais crítica, sendo essencial otimizar o percentual de fase tetragonal.

- Toda zircônia utilizada em próteses utiliza aplicações de porcelanas visando a correção estética da coloração do dente artificial, sendo assim, na prática, tendem a retornar ao forno, pelo menos 3 vezes e no máximo 5 vezes, em temperaturas da ordem de $950\pm 50^{\circ}\text{C}$.

Assim, a Tabela 4.1 apresenta um protocolo de tratamentos térmicos sugerido aos técnicos em próteses dentárias que utilizam cerâmicas à base de zircônia. Nela são propostos valores de temperaturas mínimas necessárias para recuperação da fase tetragonal no material, que se baseiam nas condições de sinterização utilizadas no laboratório, nas dimensões da prótese confeccionada, considerando risco de falha em trabalho e nos tratamentos térmicos posteriores de aplicação de porcelanas.

Tabela 4.1 - Protocolo de realização de tratamentos térmicos para componentes restauradores de zircônia, submetidos a desbastes* após a sinterização.

Condição de sinterização de próteses	Número de elementos contidos na prótese	Temperatura necessária para a recuperação total da fase tetragonal	Sugestão de retorno do material ao forno
1450°C - 0h	De 1 a 2 elementos	950°C	Aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana
	Acima de 7 elementos		Aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana
1530°C - 2h	De 1 a 2 elementos	1100°C	Queima rápida a 1100°C - 15min, com taxa de aquecimento de 25°C/min, e aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana
	Acima de 3 elementos		Queima rápida a 1100°C - 15min, com taxa de aquecimento de 25°C/min, e aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana
1600°C - 4h	De 1 a 2 elementos	1170 - 1200°C	Queima rápida entre 1170 e 1200°C - 15min, com taxa de aquecimento de 25°C/min, e aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana
	Acima de 3 elementos		Queima rápida entre 1170 e 1200°C - 15min, com taxa de aquecimento de 25°C/min, e aproveitamento das próprias queimas para aplicação da porcelana

* Proposta de protocolo de tratamento térmico aos consumidores de zircônia para próteses dentárias submetidas a desgastes abrasivos excessivos, em laboratórios, durante o aprimoramento da adaptação de próteses aos casos clínicos aos quais eles foram fabricados.

5. CONCLUSÕES

É possível afirmar que a condição de sinterização de 1450°C - 0h é ineficaz para que ocorra a densificação total do material, o que possivelmente acarretará em diminuição das propriedades mecânicas da cerâmica. Para as condições de sinterização de 1530°C - 2h e 1600°C - 4h verifica-se que o material alcança a densificação próxima à teórica, e dessa maneira, minimizam a presença de poros no material.

É possível observar também que para as condições de sinterização mais acentuadas, com maiores temperatura/tempo de patamar, o percentual de fase monoclínica transformada durante a fratura é maior, sendo um indicativo da maior efetividade do processo de tenacificação por meio da transformação martensítica.

No que diz respeito à morfologia das condições aplicadas, pode-se comprovar que quanto maior a temperatura de sinterização, maiores são os grãos visualizados e isso interfere diretamente nas transformações de fases. Quanto mais severa a condição de sinterização, maior é a dificuldade para a recuperação da fase tetragonal, exigindo ciclos de tratamento térmico com temperaturas mais elevadas.

Quanto aos tratamentos térmicos utilizados fica evidente seu propósito a partir de aproximadamente 950°C para a condição 1450°C - 0h, 1100°C para a condição 1530°C - 2h e 1200°C para a condição 1600°C - 4h.

Também fica claro a possibilidade de solucionar o problema relacionado à transformação martensítica precoce, por meio de tratamentos térmicos adequados.

REFERÊNCIAS

1. STEVENS, R. **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. [S.L.], 2nd ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.
2. ZHU P.; LIN Z.; CHEN G.; KIYOHICO I. The predictions and applications of fatigue lifetime. **International Journal of Fatigue**, 26, p. 1109-1114, 2004.
3. PIORINO, F. N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia) - UFSCar, São Carlos, 1990.
4. SCHWARTZ, H. Application for Ceramics Materials and Processes. **Struct. Cer.**, n.8, p. 8.1 - 8.85, 1992.
5. SANTOS, C. **Cerâmicas de Si_3N_4 obtidas por prensagem à quente utilizando E_2O_3 -AlN ou E_2O_3 - Al_2O_3 como aditivos**: Caracterização microestrutural e resistência à fluência. 212p. Tese (Doutorado) - Faenquil / PPGEM, Lorena, 2004.
6. ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 11.ed. Rio de Janeiro: Elsevier Editora, 2005.
7. GERMAN, M.R. **Powder Metallurgy Science**. 2nd. Ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
8. THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. **An Introduction to Powder Metallurgy**. [S.L.], The Institute of Materials, 1993. 332p.
9. HÜBNER, H.; DORRE, E. **Alumina properties, technology and applications**. Berlim: Springer-Verlag, 1984.
10. KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976. 1032p.
11. GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice**. New York: John Wiley and Sons, 1996. 550p.

12. MESSING, G. L.; MARKHOFF, C. J.; McCOY, L. G. Characterization of ceramic powder compactation. **Ceram. Bull.**, v.61, n.8, 1982.
13. OBERACKER, R.; THUMMLER, F. **An Introduction to Powder Metallurgy**. [S.L.]: The Institute of Materials, 1993. 332p.
14. REED, J. S. **Principles of Ceramics Processing**. New York: John Wiley, 1995. 658p.
15. RAHAMAN, M. N. **Ceramic Processing and Sintering**. [S.L.], Marcel Dekker, 1995. 770p.
16. PICCONI, C.; MACAURO, G. Zirconia as a Ceramic Biomaterial, **Biomaterials**, v.20, p. 1-25, 1999.
17. KISI, E. H.; HOWARD, C. J. Crystal Structure of Zirconia Phases and their Inter-Relation. **Key Engineering Materials**, v. 153-154, p. 1-36, 1998.
18. ARASHI, H.; ISHIGAME, M. Raman spectroscopic studies of the polymorphism in ZrO_2 an high pressures. **Phys. Stat. Sol.**, v.71, p. 313-321, 1982.
19. ARASHI, H.; YAGI, T.; AKIMOTO, S. J. **Am. Ceram. Soc.**, v.74, p. 520, 1991.
20. KOUROUKLIS, G. A.; LIAROKAPIS, E. **Journal Am. Ceram. Soc.**, v.78, p. 445, 1995.
21. ARASHI, H.; SHIMOMURA, O.; YAGI, T.; AKIMOTO, S.; KUDO, Y. **Adv. Ceram.**, v.24, p.493, 1985.
22. HAINES, J.; LÉGER, J. M.; HOYAU, S. Second-order rutile-type to $CaCl_2$ -type phase transition in β - MnO_2 at high pressure, **J. Phys. Chem. Solids**, v. 56, n. 7, p. 965-967, 1995.
23. OHTAKA, O.; YAMANAKA T.; KUME, S.; HARA, N.; ASANO, H.; IZUMIE, F. **Proc. Japan Acad. Ser. B.**, v. 66, 193p, 1990.
24. ÁLVAREZ, M.R.; LANDA, A.R. Structural and textural study on ZrO_2 - Y_2O_3 powders, **J. Eur. Ceram. Soc.**, v.18, p.1201-1210, 1998.

25. MORAES, M. C. S. B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 258p. Tese (Doutorado) - Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
26. HEUER, A. H., CHAIM, R., LANTERI, V. Review: phase transformation and microstructural characterization of alloys in the system $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$. *Advances in ceramics*, 24, Science and technology of Zirconia III. **Am. Ceram. Soc.**, p. 3-20, 1988.
27. ANUSAVICE, K.J. **Phillip's Science of Dental Materials**. 10th ed. Philadelphia: Saunders Co., 1996.
28. ROSENBLUM, M. A.; SCHULMAN, A. A review of all-ceramic restorations. **JADA**, v.128, n.3, p. 297-307, 1997.
29. KUMAR, A. S.; DURAI, A. R.; SORNAKUMAR, T. Yttria ceramics: cutting tool application. **Materials**, v.22, p. 1808-1810, 2004.
30. OLIVEIRA, A. P. A. **Influência de fatores físico-químicos na produção de pós de zircônia**. Tese (Doutorado) - PUC-RJ, 1997.
31. FABRICHNAYA, O; WANG, C; ZINKEVICH, M; LEVI, C. G.; ALDINGER, F. Phase Equilibria and Thermodynamic Properties of the $\text{ZrO}_2\text{-GdO}_{1.5}\text{-YO}_{1.5}$ System. **Journal of Phase Equilibria and Diffusion**, v.26, n.6, p. 591-604, 2005.
32. TORAYA, H.; YOSHIMURA, M.; SOMIYA, S. Calibration curve for quantitative analysis of the monoclinic-tetragonal ZrO_2 system by X-ray diffraction. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.67, C183-4, 1984.
33. STEVENS, R. Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v.80, p. 81-85, 1981.
34. EVANS, A.G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack -TIP stress fields. **J Americ. Ceram. Soc.**, v.63, n.5, p. 241-248, 1980.
35. GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: in the presence of an applied stress. **J. Materials Science**, v.20, p. 3479-3486, 1985.

36. WANG, J.; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **J. Mat. Science**, v.24, p. 3421-3440, 1989.
37. CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: TORTI, M. L. **Treatise on materials Science and technology**, New Jersey, USA: Academic Press., 1989. v.29, cap. 5, p. 195-225.
38. JUSTO, L. F.; MELLO, F. C. L.; DEVEZAS, T. Conjugados cerâmicos nos sistemas Al_2O_3 - ZrO_2 e ZrO_2 - CeO_2 . In: CBECIMAT, 9, 1990, São Paulo, **Anais...** p. 439-441.
39. CLAUSSEN, N. J. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. **J. American Ceram. Soc.**, v.61, p. 49-51, 1976.
40. REED, J. S.; LEJUS, A. M. Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia. **Mat. Res. Bull**, v.12, p. 949-954, 1977.
41. LANGE, F. F.; EVANS, A. G. Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.62, p. 62-65, 1979.
42. PASCOE, R. T.; GARVIE, R. C. In: FUIRATH, R.M.; PASK, J.A. **Ceramic microstructures**. [S.L.], Westview Press, 1977. p. 774-785.
43. MAMOTT, G.T. et al. Dynamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Material Science**, v.26, p. 4054-4061, 1991.
44. PETZOW, G.; TELLE, R.; DANZER, R. Microstructural defects and mechanical properties of high-performance ceramics. **Materials Characterization**, v.26, n.4, p. 289-302, June 1991.
45. ZANOTTO, E. D.; MIGLIORE Jr., A. R. Propriedades mecânicas de materiais cerâmicos: uma introdução. **Cerâmica**, v.37, n.247, p. 7-16, 1991.
46. DUSZA, J.; STEEN, M. Fractography and fracture mechanics property assessment of advanced structural ceramics. **International Materials Reviews**, v.44, n.5, p. 165-216, 1999.
47. MOON, R.; BOWMAN, K.; TRUMBLE, K. Comparison of R-Curves from Single-Edge V-Notched-Beam (SEVNB) and Surface-Crack-in-Flexure (SCF) Fracture-

Toughness Test Methods on Multilayered $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-ZrO}_2$ Composites. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, n.2, p.445–447, 2000.

48. CHARLIE, R. B.; MCGILL, B. L. The Application of Scanning Electron Microscopy to Fractology. **Materials Characterization**, v.33, p. 195-243, 1994.

49. Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM Designation: C20-87, **Annual Book ASTM Standards**, vol. 15.01, p. 5-7, Aug. 1987.

50. FRAY, D. J. The Use of Solid Electrolytes as Sensors for Applications in Molten Metals. **Solid State Ionics**, 86-88, p. 1045-1054, 1996.

51. JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard. **Inorganic Materials**, Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore, 1979.

52. KLUG, H. P.; ALEXANDER, L. E. **X-ray Diffraction Procedures for Polycrystalline and Amorphous Materials**. 2nd ed. New York: John Wiley, 1974. 966p.

53. SILVA, C. P. **Caracterização mecânica de cerâmicas à base de $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ nano e micro particuladas**. Dissertação - (Mestrado em Ciências Mecânicas), Universidade de Brasília. 87p, 2009.

ANEXO A

Representação da sequência utilizada para análise do tamanho médio de grão.

Micrografia obtida por MEV

Identificação dos contornos

Binarização dos contornos

Contagem dos grãos

Micrografia obtida por MEV

Identificação dos contornos

Binarização dos contornos

Contagem dos grãos

Micrografia obtida por MEV

Identificação dos contornos

Binarização dos contornos

Contagem dos grãos

ANEXO B

Diagrama de fases $\text{ZrO}_2\text{-Y}_2\text{O}_3$ utilizado para a ampliação da região rica em ZrO_2 .