



MINISTÉRIO DA CIÊNCIA E TECNOLOGIA

**INSTITUTO NACIONAL DE PESQUISAS ESPACIAIS**

INPE-14196-TDI/1098

**ESTUDO DE CERÂMICAS DE  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$   
CONSOLIDADAS POR INFILTRAÇÃO E SINTERIZAÇÃO NA  
PRESENÇA DE VIDRO VISANDO APLICAÇÕES  
ESTRUTURADAS**

Haine Beck

Dissertação de Mestrado do Curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologias Espaciais, área de concentração em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores, orientada pelos Drs. Maria do Carmo de Andrade Nono e Francisco Piorino Neto, aprovada em 24 de fevereiro de 2006.

620.1

Beck, H.

Estudo do comportamento mecânico de cerâmicas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  consolidadas com vidro e por infiltração, visando aplicações estruturadas / Haine Beck. – São José dos Campos: INPE, 2006.

141p. ; (INPE-14196-TDI/1098).

1.Zircônia. 2.Alumina. 3.Cerâmicas. 4.Materiais compostos. 5.Propriedades mecânicas. I.Título.

Aprovado (a) pela Banca Examinadora  
em cumprimento ao requisito exigido para  
obtenção do Título de Mestre em  
ETE/Ciência e Tecnologia de Materiais e  
Sensores

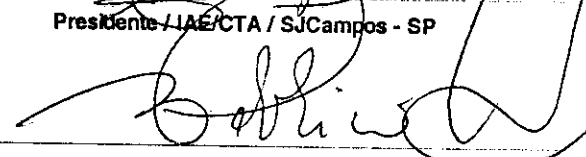
Dr. Carlos Alberto Alves Cairo



---

Presidente / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dr. Francisco Piorino Neto



---

Orientador(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Dra. Maria do Carmo de Andrade Nono



---

Orientador(a) / INPE / SJCampos - SP

Dr. Olivério Moreira de Macedo Silva



---

Convidado(a) / IAE/CTA / SJCampos - SP

Aluno (a): Haine Beck

São José dos Campos, 24 de fevereiro de 2006



*“As pessoas que vencem neste mundo são as que procuram as oportunidades que precisam e quando não as encontram, as criam”.*

**BERNARD SHAW**



*A meus pais, Henrique Beck Filho e Irma de Ávila Augusto Beck, que me ensinaram o  
caminho da verdade e da simplicidade, meu muito obrigado.*

*A meu irmão Henri Beck e minha cunhada Márcia Beck, pela eterna disposição de se  
sacrificarem pelos meus objetivos.*

*À Juliana Tavares Lucato, pelo seu amor e compreensão ao longo desses anos, minha  
eterna gratidão.*

*E a Henrik Beck, que me ensina, a cada dia, como viver melhor.*





## AGRADECIMENTOS

À Prof<sup>a</sup> Dr<sup>a</sup> Maria do Carmo de Andrade Nono, por todo o incentivo e apoio profissional demonstrado ao longo de todo o Curso de Pós-Graduação, sendo minha maior incentivadora nos momentos mais difíceis e por demonstrar também extrema sensibilidade pessoal, amizade, espírito de grupo e companheirismo.

Ao Prof. Dr. Francisco Piorino Neto, pela amizade e companheirismo que sempre me proporcionou nesse caminho, e, sobretudo pela boa vontade com que abraçou este projeto, tornando possível sua realização.

Ao curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais, do Centro de Tecnologias Especiais do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (ETE/CTE/INPE), pela oportunidade oferecida e pela infra-estrutura disponibilizada para que este trabalho pudesse ser realizado.

Ao Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS) que foi minha segunda casa nesse período.

À Divisão de Materiais do Centro Técnico Aeroespacial (AMR/CTA), pelas facilidades colocadas à minha disposição para que a fase experimental deste trabalho obtivesse êxito.

Aos Pesquisadores do LAS, Profs. Drs. Antonio Yukio Ueta, Chen Ying An, Eduardo Abramof, Evaldo José Corat, Marcos Dias Silva e Vladimir Jesus Trava-Airoldi, que sempre me motivaram a alcançar meus objetivos, oferecendo com o maior préstimo seus conhecimentos e experiência.

Aos técnicos do LAS: Manoel Francisco, João Paulo e Maria Lucia Brisson, sem os quais este trabalho jamais teria sido realizado.

Ao Prof. Dr. Carlos Alberto Alves Cairo (AMR/CTA), pela amizade, incentivo e inspiração ao longo dos anos.

Aos Prof. Drs. Olivério Moreira de Macedo Silva (AMR/CTA) e José Vitor Candido de Souza (LAS/INPE) pelas valiosas sugestões para a finalização deste trabalho.

Ao amigo Dr. Carlos Kuranaga, pela amizade e boa vontade na produção dos pós de zircônia utilizados neste trabalho.

Ao Prof. Dr. José Augusto Jorge Rodrigues, do Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), pelas análises realizadas nos materiais estudados.

Ao Laboratório de Prótese Dentária Vaiazzi, pela utilização de seus equipamentos durante a parte experimental.

Aos amigos do curso de Pós-Graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais: Ana Claudia Oliveira, Daniel Soares de Almeida, Danieli Reis, Fernando Barbieri, Rodrigo de Matos Oliveira, Rogério Alves Vieira, Solange Tâmara Fonseca, Sérgio Luis Mineiro e Yuliya Koldayeva, pela amizade e paciência ao longo desse tempo.

Ao amigo Prof. Dr. Bruno Costa, do Departamento de Prótese Dentária da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (FOUSP), pela sua amizade, confiança e por tudo o que me ensinou e ensina ao longo destes anos, me motivando assim a buscar outros níveis de conhecimento.

Aos amigos Profs. Drs. Cláudio Miyake (Universidade de Mogi das Cruzes - UMC) e Saulo Geraldeli (Universidade Guarulhos - UnG) pelo incentivo sempre constante, e eterna disposição em me ajudar em todos os momentos.

Aos amigos Profs. Drs., Joel Bianchi (*in memoriam*), Leonardo Eloy Rodrigues Filho, Paulo Eduardo Capel, Rosa Helena Miranda Grande e Walter Gomes de Miranda, pela oportunidade oferecida e conhecimentos adquiridos durante minha permanência no Departamento de Materiais Dentários da Faculdade de Odontologia da Universidade de São Paulo (FOUSP).

Aos amigos Cláudio Sato, Erico Moreira, Fabio Bastos Neto e Silvia Kenshima, pela inspiração, amizade e fraternal convivência proporcionada.

À família Lucato: Alice, Armando, Jeanette, Julianinha e Leandro, pelo constante incentivo ao término desta jornada.

Aos todos que colaboraram direta ou indiretamente, meu muito obrigado.

## RESUMO

Este trabalho tem como objetivo processar e caracterizar compósitos cerâmicos de alumina-zircônia (zircônia toughened alumina - ZTA) com 33% (em peso) de zircônia tetragonal policristalina (estabilizada com 12% de céria) densificados utilizando fase vítrea de  $\text{SiO}_2$  -  $\text{B}_2\text{O}_3$  -  $\text{La}_2\text{O}_3$ . Foram investigadas duas técnicas visando atingir este propósito: i) infiltração de cerâmicas de alumina-zircônia porosa (pré-sinterizadas) por fase líquida e ii) sinterização via fase líquida de corpos cerâmicos obtidos a partir da mistura dos pós de alumina, zircônia e vidro. A influência do tipo de sinterização (infiltração e mistura de pós) e a viabilidade do uso de matérias-primas nacionais foram avaliadas para estudar sua utilização em aplicações estruturais. As cerâmicas avaliadas foram: alumina-zircônia comercial importada com sinterização por infiltração de fase vítrea (grupo controle), alumina-zircônia experimental também com sinterização por infiltração de fase vítrea (utilizando matérias-primas nacionais) e alumina-zircônia com mistura mecânica de fase vítrea e sinterização sem infiltração. Inicialmente foram feitos estudos das características dos pós, dos compactados e das cerâmicas pré-sinterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios X (DRX), além de análises das distribuições de tamanho de partículas e de porosidade. As cerâmicas foram sinterizadas em temperaturas de 1140 e 1180°C e avaliou-se a retração linear, densidade real e porosidade. Também foram feitas análises por MEV e difração de raios X. Os resultados indicaram que as cerâmicas nacionais de alumina-zircônia com infiltração de fase vítrea apresentaram as melhores características. Os valores de propriedades mecânicas de tensão de ruptura ( $\sigma_r$ ) foram determinados para todas as cerâmicas. A microdureza Vickers ( $H_v$ ) e a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foram determinadas apenas nas cerâmicas com infiltração de fase vítrea, pois as outras cerâmicas apresentaram excessivas porosidade e fragilidade. Os resultados mostraram que a cerâmica produzida com materiais nacionais (alumina e zircônia), com infiltração de fase vítrea (importado), reuniu a melhor média de resultados, ou seja,  $\sigma_r$  338,03 de MPa,  $H_v$  12,06 de GPa e  $K_{IC}$  2,41 de  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Estes valores de propriedades mecânicas são maiores do que aqueles registrados na literatura para as cerâmicas de alumina-zircônia com infiltração de fase vítrea, viabilizando o uso destas matérias-primas nacionais para a produção destas cerâmicas.



# THE STUDY OF $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_3 - \text{Al}_2\text{O}_3$ CERAMICS AIMED TO STRUCTURAL APPLICATIONS: CONSOLIDATED BY INFILTRATION AND LIQUID PHASE SINTERING

## ABSTRACT

This investigation has a objectives to process and characterize zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics using the Ce-TZP (tetragonal zirconia polycrystalline doped with ceria) with a volume fraction of 33 wt % and addition of  $\text{SiO}_2 - \text{B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$  glass. The influence of the type of liquid phase on the ceramic sintering (glass infiltrated and powder mixture) and the viability of the use of Brazilian raw materials to produce these ceramics for special structural applications was investigated. The commercial ZTA ceramics sintered by liquid-phase infiltrated (control group), the experimental ZTA ceramics sintered by liquid-phase infiltrated too (with Brazilian raw materials), and the ZTA ceramics obtained from powder mixture (no infiltrated) were compared. Initially, the powder and of the green bodies morphologic characteristics were carried out by scanning electronic microscopy (SEM) and X-rays diffractions (XRD) analyses, as well as the analyses of particle and agglomerate sizes, particle size distribution and porosity analyses. After the sintering at 1140 and 1180°C, linear shrinkage, volume density, porosity, SEM and XRD, were carried out too. The results showed better characteristics for the ZTA ceramic with infiltrated liquid phase manufactured with Brazilian alumina and zirconia. The parameter values for mechanical properties as rupture tension ( $\sigma_r$ ) were determined for all ceramics. The surface Vickers hardness ( $H_v$ ) and fracture toughness ( $K_{IC}$ ) were obtained for glass infiltred ceramics only, because the others ceramics presented an excessive fragility. The results showed that the infiltrated glass ZTA ceramics obtained from Brazilian alumina and zirconia presented the best mean results ( $\sigma_r = 338.03$  MPa,  $H_v = 12.06$  GPa and  $K_{IC} = 2.41$  MPa.m<sup>1/2</sup>). These parameter values of the mechanical property were better than those registered in the literature for the infiltrated glass ZTA ceramics. These results recommend the use of Brazilian alumina and zirconia to the produce these ZTA ceramics.



## SUMÁRIO

Pág.

### LISTA DE FIGURAS

### LISTA DE TABELAS

<b>CAPÍTULO 1 – INTRODUÇÃO</b> .....	25
<b>CAPÍTULO 2 - CERÂMICAS PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIS</b> .....	31
2.1 Defeitos estruturais nas cerâmicas.....	36
2.2 Cerâmicas à base de alumina para aplicações estruturais.....	37
2.3 Cerâmicas à base de zircônia para aplicações estruturais.....	38
2.3.1 Transformação de fase induzida por transformação mecânica.....	35
2.3.2 Microtrincas.....	39
2.3.3 Fatores que influenciam a formação e a transformação da fase tetragonal.....	40
2.4 Cerâmicas de alumina-zircônia para aplicações estruturais.....	42
2.5 Processamento de pós cerâmicos.....	43
2.5.1 Tipos de mistura de pós.....	43
2.5.1.1 Mistura mecânica.....	43
2.5.1.2 Mistura de pós a partir de soluções e suspensões.....	44
2.5.2 Secagem dos pós.....	45
2.5.3 Calcinação do pó.....	46
2.5.4 Compactação/conformação das cerâmicas.....	46
2.6 Sinterização.....	48
2.6.1 Sinterização via estado sólido.....	49
2.6.2 Sinterização via estado líquido.....	50
2.6.2.1 Mecanismos de sinterização via fase líquida.....	51
2.6.2.2 Molhamento e ângulo diedral.....	52
2.6.2.3 Estágios da sinterização via fase vítrea.....	56
2.6.2.4 Sinterização via fase vítrea por infiltração.....	58
2.7 Propriedades mecânicas em cerâmicas estruturais.....	59
2.7.1 Fratura frágil em cerâmicas.....	59
2.7.2 Influência da porosidade.....	60
2.7.3 Análise da fratura.....	61
<b>CAPÍTULO 3 – MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	63
3.1 Materiais utilizados.....	63
3.1.1 Materiais do grupo controle.....	63
3.1.2 Materiais dos grupos experimentais.....	65
3.2 Procedimentos experimentais.....	66
3.2.1 Obtenção dos pós cerâmicos.....	67
3.2.2 Caracterização dos pós e dos compactados.....	67
3.2.2.1 Análises químicas semi-quantitativas por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X dos pós utilizados no grupo controle .....	67
3.2.2.2 Identificação das fases cristalinas presentes.....	68

3.2.2.3 Distribuição de tamanhos de partículas.....	68
3.2.2.4 Análise topográfica por microscopia eletrônica de varredura.....	69
3.2.2.5 Porosidade dos compactados a verde e das cerâmicas pré-sinterizadas .....	69
3.2.2.6 Microscopia eletrônica de varredura das cerâmicas compactadas e pré-sinterizadas.....	70
3.2.3 Processamento cerâmico.....	70
3.2.3.1 Conformação dos corpos de prova dos grupos 1 e 2.....	70
3.2.3.2 Conformação por prensagem dos corpos de prova dos grupos 3 e 4.....	72
3.2.3.3 Sinterização dos corpos de prova dos grupos 1 e 2 e infiltração da fase vítrea.....	73
3.2.3.4 Sinterização dos corpos de prova dos grupos 3 e 4.....	75
3.2.4 Caracterização das propriedades físicas das cerâmicas sinterizadas.....	76
3.2.4.1 Retração linear e densidade.....	76
3.2.4.2 Identificação das fases cristalinas.....	78
3.2.4.3 Porosidade das cerâmicas sinterizadas.....	78
3.2.4.4 Microestrutura das cerâmicas sinterizadas.....	78
3.2.5 Caracterização das propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas.....	72
3.2.5.1 Resistência à fratura por flexão em quatro pontos.....	79
3.2.5.2 Microdureza Vickers.....	80
3.2.5.3 Tenacidade à fratura.....	81
3.2.6 Análise da fratura.....	83
3.2.7 Análise estatística.....	83
<b>CAPÍTULO 4 - RESULTADOS E DISCUSSÃO.....</b>	<b>85</b>
4.1 Caracterização física dos pós e dos compactados.....	85
4.1.1 Análise química dos pós.....	85
4.1.2 Análise dos pós por difratometria de raios X.....	86
4.1.3 Distribuição de tamanhos das partículas nos pós.....	89
4.1.4 Caracterização dos pós por MEV.....	94
4.1.5 Porosidade das cerâmicas pré-sinterizadas.....	99
4.1.6 Topografia em MEV das cerâmicas pré-sinterizadas e compactadas a verde.....	100
4.2 Características das cerâmicas sinterizadas.....	103
4.2.1 Retração linear e porosidade.....	103
4.2.2 Fases cristalinas presentes nas cerâmicas sinterizadas.....	105
4.2.3 Microestruturas das cerâmicas com infiltração de fase vítrea e das cerâmicas sinterizadas.....	107
4.3 Determinação dos valores de propriedades mecânicas.....	111
4.3.1 Resistência à flexão.....	111
4.3.2 Microdureza Vickers.....	114
4.3.3 Tenacidade à fratura.....	116
4.4 Análise da fratura.....	118
4.5 Análise estatística.....	120
<b>CAPÍTULO 5 – CONCLUSÕES.....</b>	<b>123</b>



<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>125</b>
<b>APÊNDICE A – TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS.....</b>	<b>139</b>
<b>APÊNDICE B – PRÊMIO RECEBIDO.....</b>	<b>141</b>



## LISTA DE FIGURAS

2.1 - Relação entre tensão de ruptura e os tipos e tamanho de defeito em uma cerâmica estrutural de $Si_3N_4$ .....	33
2.2 - Representação esquemática do campo de tensão elástica criada na microestrutura da cerâmica, decorrente da transformação induzida por tensão dos grãos de zircônia tetragonal para monoclínica.....	39
2.3 - Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclínica transformada e a ponta da trinca.....	39
2.4 - Representações esquemáticas dos três estágios de sinterização e a conseqüente retração linear durante as etapas de sinterização.....	50
2.5 - Representação esquemática das condições de molhamento de um sólido por um líquido.....	53
2.6 - Ângulo diedral, no equilíbrio, quando o contorno de grão encontra a superfície do material.....	54
2.7- Ângulos diedrais em poros e inclusões no interior de sólidos policristalinos.....	55
2.8 - Figura esquemática tridimensional mostrando a distribuição da fase líquida (segunda fase) para valores diferentes de ângulo diedral.....	56
2.9 - Desenho esquemático mostrando os efeitos da solubilidade na densificação ou no inchamento de sistemas cerâmicos durante a sinterização via fase líquida.....	57
3.1 - Seqüência da confecção dos corpos de prova dos grupos 1 e 2: a) mistura do pó de alumina-zircônia em água destilada; b) aplicação do material em camadas; c) detalhe da aplicação; d) corpo de prova retirado da matriz flexível.....	72
3.2 - Seqüência da confecção dos corpos de prova dos grupos 3 e 4: a) matriz metálica utilizada; b) preenchimento da matriz com o pó de alumina-zircônia-vidro; c) matriz com pistão posicionado; d) corpo de prova obtido.....	73
3.3 - Forno utilizado para infiltração do vidro e sinterização das cerâmicas.....	74
3.4 - Remoção do excesso de vidro dos corpos de prova: a) aplicação do vidro; b) vidro aplicado; c) jateamento de óxido de alumínio após a infiltração; d) procedimento em detalhe.....	75
3.5 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado nos ensaios.....	77
3.6 - Fotografia do ensaio de flexão em 4 pontos.....	79
3.7 - Esquemas do penetrador Vickers e impressão provocada.....	81
3.8 - Desenho esquemático das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica decorrente da impressão Vickers.....	82
4.1 - Difratoograma de raios X do pó de alumina-zircônia comercial.....	87
4.2 - Difratoograma de raios X do pó de vidro de silicato de lantânio.....	87
4.3 - Difratoogramas de raios X do pó zircônia calcinada em $450^{\circ}C$ produzida neste trabalho, mostrando que o material é composto por fase tetragonal metaestável de baixa temperatura.....	88
4.4 Difratoogramas de raios X do pó da alumina comercial utilizada neste trabalho.....	88

4.5 - Difratogramas de raios X da mistura de pós 77% de alumina e 33% de zircônia Ce-TZP (em peso), preparada neste trabalho.....	89
4.6 - Curva de distribuição granulométrica dos pós de alumina-zircônia comercial (grupo controle).....	90
4.7 - Curva de distribuição granulométrica do pó de vidro de lantânio.....	90
4.8 - Curva de distribuição granulométrica dos pós de alumina utilizados nos grupos 2, 3 e 4.....	91
4.9 - Curva de distribuição granulométrica dos pós de zircônia produzida no LAS/INPE.....	92
4.10 - Curva de distribuição granulométrica da mistura dos pós de alumina e zircônia preparada neste trabalho e utilizada para a obtenção das cerâmicas dos grupos 2, 3 e 4.....	93
4.11 - Curva de distribuição granulométrica da mistura dos pós de alumina, zircônia e vidro preparada neste trabalho e utilizada para a obtenção das cerâmicas experimentais dos grupos 3 e 4.....	93
4.12 - Micrografia obtida por MEV do pó de alumina-zircônia comercial (In-Ceram Zirconia), utilizado na produção das cerâmicas do grupo controle (grupo 1).....	94
4.13 - Micrografia obtida por MEV do pó do vidro à base de lantânio utilizado neste trabalho.....	95
4.14 - Micrografia obtida por MEV do pó de alumina comercial utilizado para a produção da mistura alumina-zircônia Ce-TZP.....	96
4.15 - Micrografia obtida por MEV dos pós de zircônia obtidos no LAS/INPE.....	97
4.16 Micrografia obtida por MEV do pó de alumina-zircônia, utilizado para a obtenção das cerâmicas do grupo 2.....	98
4.17 - Micrografia obtida por MEV da mistura dos pós de alumina-zircônia e de vidro à base de silicato de lantânio utilizado para a obtenção das cerâmicas nos Grupos 3 e 4.....	99
4.18 - Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas porosas pré-sinterizadas, utilizando a mistura comercial de alumina-zircônia (grupo 1).....	101
4.19 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica porosa pré-sinterizada produzida a partir da mistura de alumina e zircônia Ce-TZP preparadas no LAS/INPE (grupo 2).....	102
4.20 - Micrografias obtidas por MEV dos compactados por prensagem uniaxial de alumina-zircônia-vidro dos Grupos 3 e 4.....	103
4.21 - Difratogramas de difração de raios X das cerâmicas dos grupos 1 e 2 sinterizadas por infiltração: a) grupo 1 antes da infiltração de vidro; b) grupo 1 após infiltração; c) grupo 2 antes da infiltração de vidro; d) grupo 2 após infiltração.....	106
4.22 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de alumina-zircônia-vidro sinterizadas via fase vítrea: a) grupo 3; b) grupo 4.....	107
4.23 - Micrografias obtidas em MEV para as superfícies das cerâmicas estudadas: a) grupo 1, b) grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.....	109
4.24 - Micrografias obtidas em MEV para as superfícies de fratura: a) grupo 1, b)	

grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.....	110
4.25 - Gráfico com os valores de tensão de ruptura por flexão em 4 pontos para as cerâmicas estudadas.....	113
4.26 - Gráfico com os valores de microdureza Vickers das cerâmicas dos grupos 1 e 2.....	115
4.27 - Gráfico com os valores de tenacidade a fratura para as cerâmicas dos grupos 1 e 2.....	117
4.28 - Linha de fratura dos corpos de prova que obtiveram os maiores valores de resistência de cada grupo: a) Grupo 1, b) Grupo 2, c) Grupo 3 e d) Grupo 4..	119
4.29 - Imagens feitas por lupa das superfícies de fratura dos grupos estudados: a) grupo1, b) grupo2, c) grupo 3 e d) grupo 4.....	120



## LISTA DE TABELAS

3.1 - Composição química característica do pó alumina-zircônia comercial, denominado In-Ceram (dados fornecidos pelo fabricante).....	64
3.2 - Composição química característica dos pós formadores de vidro (dados fornecidos pelo fabricante).....	64
3.3 - Análise química característica da alumina Op 1000 produzida pela Alcan Alumínio do Brasil Ltda.....	65
3.4 - Composição química da zirconia calcinada, produzida no LAS/INPE.....	66
4.1 - Composição química obtida por EDX para o pó de zirconia-alumina comercial (In-Ceram Zirconia).....	85
4.2 - Composição química obtida por EDX para o pó de vidro de silicato de lantânio.....	86
4.3 - Percentual de porosidade nas cerâmicas pré-sinterizadas e compactadas.....	100
4.4 - Valores médios da retração linear das cerâmicas sinterizadas.....	104
4.5 - Porosidade das cerâmicas sinterizadas.....	105
4.6 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 1.....	111
4.7 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 2.....	112
4.8 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 3.....	112
4.9 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 4.....	112
4.10 - Valores de microdureza Vickers ( $H_V$ ).....	115
4.11 - Valores de tenacidade à fratura das cerâmicas ( $K_{IC}$ ).....	116
4.12 - Valores estatísticos dos ensaios de flexão.....	121
4.13 - Valores estatísticos para os ensaios de microdureza Vickers.....	121
4.14 - Valores estatísticos para os resultados da tenacidade à fratura.....	121





# CAPÍTULO 1

## INTRODUÇÃO

Os materiais cerâmicos são um dos principais objetos de pesquisa na Engenharia de Materiais, devido à sua alta aplicabilidade nos mais diversos setores, em conjunto com a facilidade na obtenção das matérias-primas da maioria desses materiais.

Novos materiais e métodos de processamento cerâmico estão sendo continuamente desenvolvidos e os métodos conhecidos estão em constante aperfeiçoamento. Estes métodos permitem a obtenção de materiais cerâmicos com propriedades novas e variadas, viabilizando o seu uso em aplicações que exijam alta refratariedade, alta resistência mecânica em elevadas temperaturas, inércia química, propriedades magnéticas e elétricas, resistência ao desgaste etc...

A substituição de materiais convencionais por cerâmicas estruturais de alto desempenho mecânico se mostra, portanto, muito promissora, contudo a baixa confiabilidade destes materiais torna-se um obstáculo à sua aplicação rotineira, pela dificuldade em manter uma adequada reprodutibilidade em escala industrial<sup>[1-6]</sup>.

Esta baixa reprodutibilidade, caracterizada pelo grande espalhamento nos valores das resistências mecânica dos cerâmicos, está diretamente relacionada, entre outras, com as suas características microestruturais, químicas (composição e homogeneidade) e físicas (distribuição de tamanho e forma de grãos e de poros). O objetivo é se obter uma cerâmica sinterizada densa e homogênea e diminuir tanto a quantidade quanto o tamanho dos defeitos a fim de garantir a confiabilidade e reprodutibilidade de suas propriedades no desempenho do produto cerâmico final<sup>[7]</sup>.

Nesta classe de cerâmicas estruturais, as cerâmicas de alumina, preferencialmente na sua forma cristalina mais estável chamada de alfa ( $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), destacam-se pois apresentam propriedades físico-químicas que possibilitam uma larga

escala de aplicações devido à suas propriedades mecânicas (dureza alta), químicas (resistência à maioria dos reagentes químicos orgânicos e inorgânicos), elétricas (resistividade elétrica alta) e térmicas (temperatura de fusão alta)<sup>[5]</sup>.

Outro tipo de cerâmica estrutural são as cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina que apresentam um aumento na sua resistência mecânica quando submetidas à ação de uma força externa aplicada, na temperatura ambiente. Esses materiais são conhecidos como cerâmicas tenazes, uma vez que apresentam uma pequena deformação plástica, o que aumenta a sua resistência à fratura. Essa propriedade ocorre pela transformação da fase tetragonal para monoclinica, que provoca um aumento de volume do material, ocasionando um estado de compressão interna na cerâmica<sup>[6]</sup>.

Ao se iniciar uma trinca no interior da cerâmica, a energia associada a este estado de compressão na região próxima a ponta da trinca é absorvida por esta e interrompe ou minimiza a propagação do defeito.

Porém, como a fase tetragonal não é estável em temperatura ambiente, sendo que a sua estabilização é feita com a adição de determinados óxidos, como o óxido de ítrio, de cério, de terras raras, entre outros, sendo considerados individualmente agentes dopantes necessários para a retenção de fases obtidas em altas temperaturas na temperatura ambiente.

Entre as diferentes formas para se obter cerâmicas com valores de parâmetros de propriedades mecânicas altos, a adição de uma segunda fase se mostra muito promissora. Estes tipos de materiais são conhecidos como compósitos cerâmicos. A utilização de partículas de zircônia em uma matriz de alumina proporciona não apenas um aumento da tenacidade à fratura com também um aumento na tensão de ruptura deste tipo de material<sup>[8]</sup>.

Entretanto, muitos estudos mostram que as cerâmicas de alumina-zircônia necessitam de temperaturas de sinterização altas ( $> 1550^{\circ} \text{C}$ ) para que ocorra sua densificação<sup>[9,10]</sup>. Para se obter uma diminuição destas temperaturas, a incorporação de uma fase líquida se mostra altamente eficaz. Quando o líquido recobre cada grão sólido da matriz, aqueles que possuem formas angulares podem ser rotacionados, alterando seu arranjo original e resultando em uma configuração mais densa em uma temperatura menor<sup>[11]</sup>. Por outro lado, a presença de fase vítrea nos contornos de grãos destas cerâmicas, resulta em uma diminuição nos valores da resistência à fratura e da tenacidade à fratura destes materiais.

Vários membros do grupo de pesquisas SUCERA (Ciência e Tecnologia de Superfícies e Cerâmicas Avançadas e Nanoestruturadas) do Laboratório Associado de Sensores e Materiais (LAS), do Centro de Tecnologias Especiais (CTE) do Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), desde 1986, vêm realizando pesquisas e desenvolvimentos em cerâmicas estruturais micro e nanoestruturadas de zircônia cúbica e tetragonal e de alumina, e mais recentemente, em compósitos cerâmicos do tipo alumina-zircônia, todas sinterizadas via estado sólido<sup>[3,6,12-30]</sup>. O grupo possui grande experiência em obtenção de pós e processamento de cerâmicas de zircônia dopadas com ítria, céria e mistura de óxido de ítrio e de terras raras (OTR). A partir de um estudo preliminar promissor<sup>[15,16]</sup>, atualmente também está sendo realizada uma investigação totalmente original em cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina dopada com nióbia ( $\text{Nb}_2\text{O}_5$ )<sup>[31]</sup>.

Mais recentemente, necessidades relacionadas ao desenvolvimento destas cerâmicas com formas complexas para aplicações espaciais têm motivado a investigação destes sistemas sinterizados via fase líquida. Estes tipos de compósitos cerâmicos já são utilizados em Odontologia, que além do custo de comercialização muito alto, também são muito pouco referenciados na literatura específica. Estas cerâmicas são atualmente obtidas por infiltração de fase líquida em uma cerâmica porosa parcialmente sinterizada. Na conformação destas cerâmicas porosas podem ser utilizadas técnicas que permitam a obtenção de peças com formas mais complexas. Os

pesquisadores do Grupo de Pesquisas SUCERA, como já foi mencionado, possuem experiência na obtenção deste tipo de compósito cerâmico utilizando sinterização via estado sólido<sup>[32,33]</sup>, mas precisam adquirir conhecimentos em sinterização via fase líquida neste sistema cerâmico.

Estes fatores motivaram este trabalho de dissertação que tem como objetivo o estudo do comportamento mecânico de cerâmicas de alumina - zircônia-céria sinterizadas via fase vítrea. Na atual investigação será utilizada uma alumina brasileira e uma zircônia tetragonal policristalina dopada com céria (Ce-TZP) desenvolvida pelos pesquisadores do Grupo de Pesquisas SUCERA do LAS/INPE. Futuramente, serão realizados trabalhos de substituição da fase vítrea por materiais também produzidos no Brasil.

Os objetivos específicos deste estudo são:

- 1) Desenvolver cerâmicas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  sinterizadas via fase líquida, obtidas por:
  - a) infiltração da fase líquida e
  - b) mistura de óxidos.
- 2) Realizar a análise das microestruturas das cerâmicas sinterizadas;
- 3) Analisar o comportamento mecânico destas cerâmicas utilizando ensaios de resistência à flexão em 4 pontos, microdureza Vickers e tenacidade à fratura (por penetração Vickers);
- 4) Correlacionar os resultados dos testes mecânicos com a microestrutura e

5) Comparar os resultados obtidos com uma cerâmica comercial importada de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  utilizada para produção de componentes para implantes e próteses dentárias e verificar a viabilidade de seu uso nas aplicações propostas nesta investigação.

Os procedimentos adotados no processamento destas cerâmicas, os resultados obtidos nos ensaios e nas análises aos quais os materiais foram submetidos também são apresentados e discutidos nesta dissertação.

Nesta investigação também é apresentada uma revisão bibliográfica com os métodos mais utilizados para a obtenção de cerâmicas de alumina-zircônia sinterizadas via fase vítrea.

Também é abordado o comportamento mecânico das cerâmicas de zircônia, enfatizando a transformação da fase tetragonal para monoclínica, característica especial que torna esta cerâmica atrativa para aplicações estruturais.



## CAPÍTULO 2

### CERÂMICAS PARA APLICAÇÕES ESTRUTURAIIS

Os materiais cerâmicos possuem propriedades muito desejáveis em aplicações estruturais como a dureza e o ponto de fusão altos, estabilidade química e a resistência à abrasão, podendo ser empregados em ferramentas de corte para usinagem de metais, elementos refratários especiais, biocerâmicas para implantes ósseos entre outras aplicações. Isso ocorre pela natureza de suas ligações atômicas, de caráter iônico e/ou covalente, sendo que os óxidos possuem ligações predominantemente iônicas e os carbeto e nitreto predominantemente covalentes. Simultaneamente, as fortes energias de ligação que mantêm os átomos coesos, também são responsáveis pelo caráter frágil do comportamento mecânico das cerâmicas, sendo que sua resistência mecânica está relacionada à sua tenacidade bem como às falhas estruturais presentes<sup>[34]</sup>.

A tenacidade à fratura é uma propriedade intrínseca do material, definida como a energia necessária para iniciar e propagar uma falha no material até que ocorra a sua ruptura. Nas cerâmicas esta propriedade, de um modo geral, apresenta valores muito baixos quando comparados aos metais.

As falhas estruturais são decorrentes principalmente dos tipos de processamento utilizados para a obtenção tanto do pó inicial como da cerâmica sinterizada. Este tipo de falhas nas cerâmicas são provenientes de defeitos na sua microestrutura como poros, microtrincas, segundas fases mais frágeis, ou seja, defeitos que diminuem os valores dos parâmetros das propriedades mecânicas esperados para o material sinterizado.

Para aumentar a reprodutibilidade e a confiabilidade das propriedades mecânicas das cerâmicas, têm sido desenvolvidas microestruturas que contribuem para o aumento da resistência à ruptura e a tenacidade à fratura, e que possam tolerar uma certa quantidade de defeitos estruturais.

A principal limitação das cerâmicas para aplicações estruturais está na baixa reprodutibilidade de seus valores de resistência mecânica, devido à sua relação direta com quantidade e distribuição de defeitos, intrínsecos e extrínsecos, presentes em sua estrutura e também com as características inerentes de um material frágil. Nestes materiais, as trincas se iniciam em defeitos que são introduzidos durante o processo de fabricação (poros, inclusões, agregados), acabamento superficial (polimento, retífica) ou durante a sua exposição à ambientes quimicamente agressivos. Entretanto, as trincas podem ser interrompidas, ou ter sua velocidade de propagação reduzida, se sua energia puder ser absorvida por eventos como o encontro com inclusões, contornos de grão, ou ainda, em uma transformação de fases cristalinas na região da ponta da trinca, que possa alterar o campo de tensões como ocorre nas cerâmicas de zircônia parcial ou totalmente compostas pela fase tetragonal<sup>[35]</sup>.

## **2.1 Defeitos Estruturais nas Cerâmicas**

Os defeitos presentes na microestrutura de uma cerâmica estrutural são altamente deletérios, necessitando assim um controle rigoroso no processamento desde a obtenção do pó até a fabricação do corpo cerâmico final. Esses defeitos quando presentes na microestrutura de um material frágil são responsáveis pelo início das trincas que se propagam pelo material. Este comportamento é uma consequência da natureza das ligações atômicas dos materiais cerâmicos que dificulta o desenvolvimento de mecanismos de acomodação de tensões durante o processo de deformação. Os microdefeitos atuam como concentradores de tensão em materiais cerâmicos. Este campo de tensões é amplificado localmente quando o material é submetido a uma tensão externa. Esta amplificação é diretamente proporcional ao tamanho do maior defeito. Os defeitos superficiais são mais críticos do que os defeitos internos na microestrutura do material cerâmico<sup>[36]</sup>, como mostra o comportamento das curvas de tensão de fratura  $\times$  tamanho de defeitos (Figura 2.1).



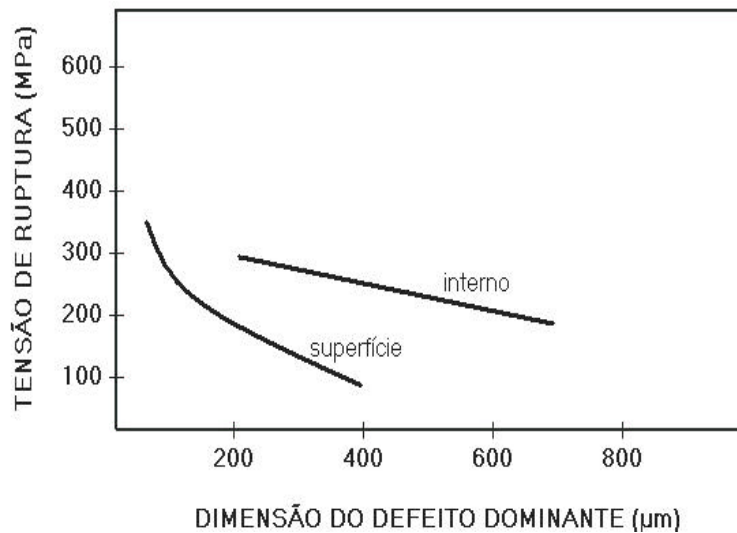


FIGURA 2.1 – Relação entre tensão de ruptura e a localização dos defeitos em uma cerâmica estrutural de  $\text{Si}_3\text{N}_4$ .

FONTE: [36]

Desta forma, para se ter um aumento da resistência mecânica e da confiabilidade do material é necessário a diminuição do tamanho dos defeitos estruturais<sup>[3]</sup>. A diminuição da quantidade e a homogeneização da forma também são importantes. A utilização destes três parâmetros permite estimar a tensão de ruptura das cerâmicas sinterizadas com uma boa confiabilidade.

Entre os fatores que influenciam as propriedades mecânicas das cerâmicas podem ser citados aqueles de características:

a) químicas:

- Inclusão: está ligada à pureza química do pó. Os pó podem conter inclusões orgânicas e inorgânicas provenientes da matéria-prima ou durante a preparação do pó<sup>[37]</sup>. Inclusões orgânicas podem ser fiapos ou cabelo, por exemplo. Algumas dessas heterogeneidades são introduzidas quando o pó é moído para reduzir o tamanho de aglomerados duros ou ainda, quando eles são expostos ao ambiente. As inclusões orgânicas

desaparecem durante o tratamento térmico de sinterização, deixando vazios na microestrutura da cerâmica. Estes vazios são a origem da fratura. As inclusões inorgânicas podem reagir com o pó durante a sinterização e/ou produzir microtrincas durante o aquecimento ou resfriamento.

- Gradiente de composição: originado pela não homogeneidade de composição química do pó inicial.

b) físicas:

- Tamanho e forma dos grãos: têm influência determinante nas propriedades mecânicas do produto final sinterizado. Os grãos com tamanhos grandes na microestrutura devem ser evitados, pois tendem a diminuir a resistência e a tenacidade à fratura<sup>[37,38]</sup>. Estes grãos quando no interior de uma matriz formada por grãos pequenos tornam-se comumente os precursores de fratura. É conhecido que a tensão de fratura média é inversamente proporcional ao tamanho médio de grão. Tensões localizadas surgem dentro e ao redor dos grãos, devido à expansão térmica e anisotropia elástica. O controle do tamanho do grão é necessário, visto que existe um tamanho crítico que pode gerar microtrincas durante o resfriamento. As partículas de tamanhos pequenos favorecem a densificação e necessitam de temperatura de sinterização mais baixa em função da alta energia superficial que caracterizam estas partículas. A distribuição de tamanho dos grãos também é importante, pois tamanhos uniformes atuam como inibidores de crescimento de grãos. Quanto à forma, as partículas angulares e aciculares (em forma de agulhas) tornam o empacotamento do corpo a verde difícil e, conseqüentemente, prejudicam a densificação via estado sólido e exigem uma maior quantidade de fase vítrea na sinterização via fase líquida.

- Aglomerados e agregados: se não forem destruídos podem contribuir para diminuir o valor das propriedades mecânicas, pois resultam em uma densificação não homogênea. Os agregados são formados por partículas parcialmente sinterizadas, difíceis de serem destruídas na compactação. Exigem tempo maior e/ou temperaturas mais altas de sinterização<sup>[38]</sup>, para minimizar a diferença de densidade com a matriz (a densidade na região do agregado é maior). Estas áreas retraem de maneira diferente da matriz circundante, e conseqüentemente, podem dar origem a vazios residuais na microestrutura, que contribuem para a diminuição da resistência mecânica da cerâmica<sup>[39,40]</sup>. Os aglomerados são grupos de partículas unidas fracamente por forças de Van der Waals, fáceis de serem destruídos durante a prensagem. No entanto, em alguns tipos de conformação de cerâmicas como *slip casting*, *tape casting* ou extrusão eles podem permanecer intactos apresentando resultados parecidos aos agregados.

- Poros: os poros têm sua origem no tipo de empacotamento das partículas do pó durante a etapa de conformação da cerâmica. Nas regiões em que existem faltas de contatos entre as partículas não ocorre a transferência de massa durante a sinterização via estado sólido, prejudicando a densificação da cerâmica. Para minimizar esse fato, o aumento da temperatura de sinterização seria indicado, mas o crescimento do grão a partir dos contatos já existentes nem sempre elimina os vazios. A presença de grãos grandes e/ou vazios remanescentes na microestrutura do material sinterizado prejudicam a sua resistência mecânica. A aplicação de uma tensão de compressão externa durante a sinterização pode minimizar em muito o efeito de formação de poros e minimizar o crescimento de grãos. Uma distribuição adequada de tamanhos de partículas dos pós (partículas menores irão preencher os vazios deixados pelo empacotamento das partículas maiores) permite a obtenção de um empacotamento melhor o que resulta

em uma cerâmica sinterizada mais densa. Uma outra forma de melhorar o grau de densificação da cerâmica sinterizada é a utilização de uma fase líquida que envolve parcial ou totalmente as partículas sólidas componentes da matriz durante a etapa de sinterização (sinterização via fase líquida). Esta fase líquida geralmente é um vidro cuja temperatura de fusão é muito menor do que a do material componente da matriz. Devido à natureza mais frágil do vidro, a cerâmica sinterizada resultante apresenta valores de propriedades mecânicas menores, porém com a vantagem de sinterização da cerâmica em temperaturas consideravelmente menores do que na sinterização via fase sólida.

## **2.2 Cerâmicas à Base de Alumina para Aplicações Estruturais**

O desenvolvimento de pesquisas em materiais cerâmicos à base de óxido de alumínio (alumina) tem se intensificado nas últimas décadas, principalmente motivado pelo baixo custo associado a esta matéria-prima e pelas suas características físicas e químicas interessantes. Uma grande parte destes estudos surgiram na tentativa de explorar ao máximo os potenciais de utilização da alumina que, embora possua uma vasta gama de aplicações, tem boa parcela de suas propriedades aproveitadas apenas parcialmente.

As propriedades e aplicações da alumina estão relacionadas com suas fases cristalinas. Apesar da aparente simplicidade da fórmula  $Al_2O_3$ , a alumina tem sua natureza consideravelmente dependente de uma série de fatores, como sua forma cristalina, impurezas na estrutura e na microestrutura. Estudos revelam a existência de pelo menos sete fases cristalográficas para alumina calcinada livre de água: alfa, gama, delta, eta, teta, kappa e chi .

Dentre essas fases, a  $\alpha-Al_2O_3$  é a mais comum e termodinamicamente estável, remetendo-se usualmente a esta fase quando há referência à alumina. Esta se destaca

pela resistência ao calor, à corrosão e mecânica altas. As aplicações estruturais para a alumina estão concentradas quase que inteiramente nesta fase cristalina. Sendo um sólido com ligações químicas com características predominantemente iônicas, suas ligações são fortes e, deste modo, apresentam um alto ponto de fusão (da ordem de 2054°C). Além disto, sua condutividade elétrica é baixa, devido a este tipo de ligação. Sua estrutura consiste de um arranjo hexagonal, com números de coordenação 6 e 4 para o cátion e o ânion, respectivamente. Os raios iônicos são 0,053 nm para  $Al^{3+}$  e 0,138 para  $O^{2-}$ . Os parâmetros de rede para  $Al_2O_3$  são  $a = 4,75 \text{ \AA}$  e  $c = 13,00 \text{ \AA}$ <sup>[41]</sup>.

### 2.3 Cerâmicas à Base de Zircônia com Tenacidade à Fratura Alta

Desde que Garvie et al<sup>[42]</sup>, em 1975, anunciaram que as cerâmicas à base de zircônia poderiam apresentar resistência mecânica e tenacidade à fratura como os aços, muitas pesquisas vêm sendo desenvolvidas visando a produção desse tipo de cerâmicas. O objetivo é ter um material que apresente mecanismos que permitam um maior poder de dissipação e absorção da energia mecânica aplicada que resultará em uma maior resistência à fratura. Conjuntamente, muitos estudos foram e continuam sendo feitos no sentido de aperfeiçoar as técnicas de processamento cerâmico existentes e também na direção de se investigar técnicas não-convencionais que possibilitem a obtenção de pós adequados para a fabricação de cerâmicas com menores quantidade e tamanho de defeitos estruturais aliados a maiores homogeneidades física e química.

A retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclínica é considerada um pré-requisito para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, e conseqüentemente, potencializando sua aplicação como cerâmicas estruturais<sup>[42]</sup>. A zircônia pura apresenta três tipos de fases polimórficas, cujas transformações são dadas por:



A transformação da fase tetragonal para monoclinica envolve uma expansão volumétrica anisotrópica (de 3 a 5 %), devido ao aumento abrupto nos parâmetros de rede da célula unitária tetragonal para monoclinica<sup>[43,44]</sup>. Em cerâmica de zircônia pura, essa grande variação de volume associada à transformação de fase  $t \rightarrow m$ , durante o resfriamento, gera microtrincas ao redor da partícula transformada no corpo cerâmico sinterizado, fragilizando-o. Para solucionar este problema, são adicionados à zircônia, óxidos estabilizantes da fase cúbica e/ou tetragonal. Os óxidos mais utilizados nesta função são a ítria ( $Y_2O_3$ ) e a céria ( $CeO_2$ ).

O aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia é atingido através da retenção da fase tetragonal metaestável e sua conseqüente transformação para a fase monoclinica durante a aplicação do carregamento mecânico, conhecida como transformação das fases cristalinas tetragonal para monoclinica ( $t \rightarrow m$ ) induzida por tensão mecânica. Um outro mecanismo relacionado à transformação  $t \rightarrow m$  é a formação de microtrincas.

### **2.3.1 Transformação de Fase Induzida por Tensão Mecânica**

Em uma cerâmica, uma trinca se propaga quando submetida à ação de uma tensão mecânica, gerando um campo de tensões de tração (com deformação elástica) ao seu redor, principalmente na sua extremidade (Figura 2.2). Os grãos ou precipitados (geralmente intragranulares) da fase tetragonal estão impedidos de se transformar em monoclinica, pela impossibilidade de sofrer a expansão volumétrica inerente ao processo. Esta retenção física da expansão gera no material um campo de tensões compressivas contrapondo a tensão trativa necessária para a propagação da trinca. Torna-se, portanto, necessária a adição de mais energia para conduzir o material à ruptura<sup>[45]</sup>.

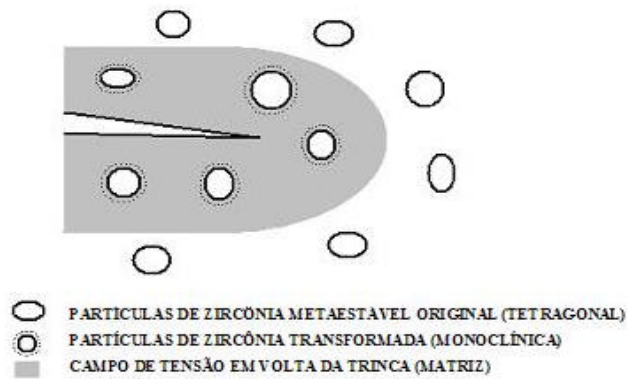


FIGURA 2.2 – Representação esquemática do campo de tensão elástica criada na microestrutura da cerâmica, decorrente da transformação por tensão dos grãos de zircônia tetragonal para monoclínica.

FONTE: [3]

### 2.3.2. Microtrincas

O aumento do volume resultante da transformação tetragonal → monoclínica gera tensões tangenciais ao redor do grão ou precipitado transformado, que induz ao aparecimento de microtrincas (Figura 2.3)<sup>[3,46]</sup>.

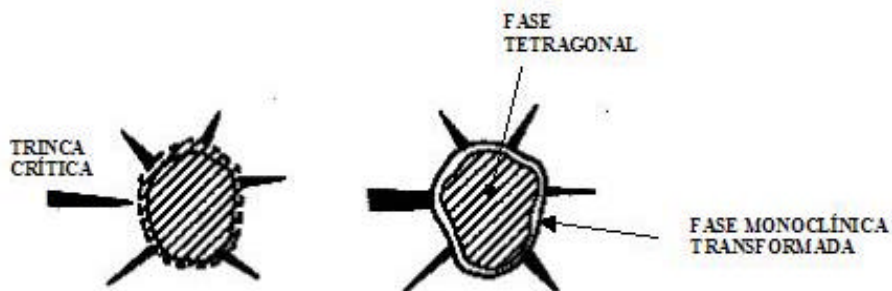


FIGURA 2.3 - Interação entre o grão ou precipitado de zircônia monoclínica transformada e a ponta da trinca.

FONTE: [3]

A trinca propaga-se até encontrar um grão de fase monoclínica, depois é desviada e torna-se ramificada, absorvendo parte da energia de fratura associada à propagação

inicial. Esta capacidade de absorver ou dissipar a energia da trinca propagante resulta em um aumento da tenacidade à fratura da cerâmica.

### **2.3.3 Fatores que Influenciam a Formação e a Transformação da Fase Tetragonal**

Nas cerâmicas de zircônia, a transformação da fase tetragonal para a fase monoclinica ainda não foi completamente explicada, embora a ocorrência dessa fase tetragonal em altas temperaturas seja altamente embasada na literatura<sup>[8-10,47]</sup>. Sabe-se que a fase tetragonal, que é responsável pelo desenvolvimento da tenacidade à fratura alta da cerâmica de zircônia, sofre a influência de alguns fatores, que atuam em conjunto para ocorrência ou não da transformação desta fase cristalina. Para um estudo adequado desta transformação estes fatores também devem ser analisados de forma interdependente. Dentre esses fatores, podem ser citados:

a) Defeitos estruturais:

- A presença de defeitos/vacâncias de oxigênio nestas cerâmicas evita a transformação desta fase cristalina através do impedimento dos movimentos atômicos necessários para se obter a fase mais estável, no caso a fase monoclinica, na etapa de resfriamento<sup>[47]</sup>.

b) Tamanho do grão ou precipitado:

- A transformação de fase está relacionada ao tamanho de grão. Existe um tamanho de grão crítico, abaixo deste tamanho não ocorre a transformação (permanece tetragonal) e acima deste tamanho a transformação ocorre espontaneamente. Este tamanho crítico é dependente do tipo de matriz ( $Si_3N_4 - ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$ , etc...), em que estão contidos os grãos ou precipitados de zircônia<sup>[48,49]</sup>.

c) Tipo e quantidade do dopante estabilizante de fases cristalinas:



- Cada espécie de estabilizante possui uma quantidade adequada que deve ser adicionada à cerâmica de  $ZrO_2$  para otimizar a quantidade da fase cristalina tetragonal metaestável presente<sup>[50,51]</sup>. Essa quantidade é dependente do tipo de microestrutura, do dopante usado, da uniformidade e distribuição do tamanho de partículas do óxido estabilizante de fases. O óxido estabilizante influencia a razão de tetragonalidade (c/a), que permite identificar a quantidade de fase tetragonal presente na cerâmica<sup>[52-54]</sup>.

d) Energias do sistema:

- A transformação da partícula é governada pela energia do sistema grão (ou precipitado)/matriz, que corresponde à soma das energias livre de Gibbs + superficial + (química)<sup>[50]</sup>. Com a adição de dopantes a energia química livre muda de maneira a permitir que a fase cúbica e/ou tetragonal possa ser estabilizada na temperatura ambiente. A energia superficial também contribui para a estabilidade das fases em zircônias puras e dopadas, pois a energia correspondente à fase monoclinica é mais alta que a da fase tetragonal em zircônia dopada com ítria, por exemplo. Desta forma, a mudança de fase é retardada pois o transporte de massa por difusão pela superfície é mais baixo do que para a zircônia pura.

e) Temperatura de transformação de fases cristalinas:

- Alguns grãos ou precipitados de fase tetragonal cristalina são dependentes da temperatura para a transformação de fase<sup>[50]</sup>. Existem partículas que se transformam na temperatura ambiente, e outras que devido ao seu tamanho e outros fatores, necessitam de um aumento na temperatura para a transformação.

## 2.4 Cerâmicas de Alumina-Zircônia para Aplicações Estruturais

A alumina é um material cerâmico muito utilizado em Engenharia, devido as suas excelentes propriedades térmicas, químicas, mecânicas e elétricas. No entanto, seu uso como cerâmica estrutural é limitado pela sua baixa tenacidade à fratura. Uma das soluções utilizadas para o aumento de sua tenacidade é a incorporação de uma segunda fase dispersa na matriz da alumina. Nas cerâmicas tenazes de alumina-zircônia (*zirconia toughened alumina* – ZTA), a tenacidade deste compósito é aumentada pela adição de zircônia tetragonal policristalina à alumina. Os compósitos cerâmicos compostos por multicomponentes, que formam a base das cerâmicas estruturais, consistem de uma matriz cerâmica e de uma fase precipitada no interior dos grãos desta matriz que resulta em um aumento dos valores dos parâmetros das propriedades mecânicas da cerâmica. No sistema alumina-zircônia, a alumina é a matriz e a zircônia a fase precipitada responsável pelo aumento da resistência à fratura, da tenacidade à fratura e da dureza da cerâmica. Estes compósitos apresentam altas resistências à corrosão, resistência à ruptura e tenacidade à fratura. A microestrutura desenvolvida durante a sinterização da cerâmica e as propriedades mecânicas como resistência à ruptura, dureza e tenacidade à fratura dependem das características do pó (forma, tamanho e distribuição de partículas, estado de aglomeração, composições química e de fases cristalinas) e da microestrutura a verde (grau de compactação dos pós). Por este motivo, os compósitos alumina-zircônia necessitam que a fase dispersa (zircônia) seja distribuída homogênea na matriz (alumina)<sup>[51]</sup>. Entre as técnicas convencionais para a obtenção de misturas homogêneas de pós comerciais, a mais eficiente é a mistura de pós a úmido em moinho de bolas.

Resultados recentes obtidos pelos pesquisadores do Grupo de Pesquisas SUCERA, ainda não publicados, mostram que a zircônia na forma de pó que deverá ser adicionada à alumina, precisa estar na fase cristalina tetragonal para a obtenção deste tipo de compósito cerâmico. Os melhores resultados de aumento de tenacidade à fratura

de cerâmicas no sistema alumina-zircônia tem sido obtidos com a adição de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com ítria (Y-TZP) ou com céria (Ce-TZP).

## **2.5 Processamento de Pós Cerâmicos**

Em aplicações estruturais, o correto processamento de pós é fundamental para a obtenção de peças cerâmicas com resistência à flexão e tenacidade à fratura altas. O objetivo desse processamento é a obtenção de pós finos de alta reatividade, atingindo uma densificação máxima durante a etapa de sinterização, e proporcionando assim, uma quantidade mínima de defeitos microestruturais na cerâmica<sup>[3]</sup>.

As propriedades do pó inicial (tamanho, forma, estado de agregação e distribuição de tamanho de partículas) estabelecem as etapas subsequentes nos processos cerâmicos e a qualidade do produto final.

### **2.5.1 Métodos para Preparação de Misturas de Pós**

#### **2.5.1.1 Mistura Mecânica**

A mistura mecânica dos pós é a forma mais simples de se homogeneizar pós cerâmicos multicomponentes. É realizada simultaneamente com moagem dos pós e considerada uma etapa crítica do processamento cerâmico. Dependendo do tamanho, forma das partículas e aglomerados e/ou agregados presentes nos pós iniciais, haverá um maior ou menor grau de homogeneidade química e física. A mistura mecânica de pós consiste basicamente, em misturar os pós das matérias-primas em um moinho de bolas e/ou cilindros, em quantidades adequadas. Quando é feita a úmido, esta mistura é quimicamente mais homogênea pois facilita a destruição dos agregados (fortemente ligados) e dos aglomerados (fracamente ligados). Os aditivos que atuam como agentes aglomerantes e lubrificantes de partículas são adicionados nessa etapa de mistura mecânica, já que são necessários para minimizar os gradientes de compactação do pó e

aumentar a resistência mecânica a verde durante a etapa de conformação do corpo cerâmico.

### **2.5.1.2 Mistura de Pós a Partir de Soluções e Suspensões em Meios Líquidos**

A mistura de pós a partir de soluções e suspensões é muito utilizada quando se deseja produzir pós com alta reatividade. Esta técnica oferece vantagens na facilidade de preparação, no controle rígido da composição e no grau de pureza e homogeneidade química da mistura dos pós. Para a produção de cerâmicas de zircônia estabilizada com cálcia, ítria, ou magnésia, por exemplo, os pós são co-precipitados a partir de seus respectivos sais precursores. Estes sais podem ser inorgânicos (cloretos, nitretos, sulfatos) ou compostos orgânicos dos metais desejados (organometálicos ou alcóxidos metálicos)<sup>[6]</sup>. As características físicas dos óxidos hidratados co-precipitados variam em função da temperatura de precipitação, da concentração do sal, do pH do meio de precipitação e do grau de agitação da solução-precipitação. As concentrações das soluções envolvidas (cloretos, amônia) são fatores importantes na formação dos precipitados, influenciando o tamanho das partículas e dos aglomerados, e também as suas porosidades. Quanto mais concentrada é a solução de cloretos, maior o número de núcleos que podem ser formados, e portanto maior é a possibilidade de se ter partículas e/ou aglomerados menores. O grau de agitação também é importante, pois contribui para a homogeneização química e dificulta a formação de aglomerados grandes<sup>[45]</sup>.

Atualmente muitas pesquisas têm sido feitas para a produção de pós com partículas com tamanho nanométricos<sup>[32,33,51,52]</sup>. Esses pós são obtidos principalmente pelo método sol-gel<sup>[28,53]</sup> e apresentam algumas vantagens sobre os pós com tamanhos de partículas micrométricos, como a melhoria do grau de densificação e a menor temperatura necessária para a sinterização. A principal desvantagem é a retração volumétrica grande da peça cerâmica, o que dificulta o seu controle dimensional.

### 2.5.2 Secagem dos Pós

A secagem de maneira convencional (ao ar, em  $\sim 100^\circ \text{C}$ ) é uma outra etapa crítica do processamento cerâmico, pois alguns materiais como a zircônia e o sulfato de zircônio hidratado, tendem a formar agregados grandes, devido à polimerização e aos efeitos de capilaridade<sup>[3]</sup>.

A utilização do processo de secagem de precipitados por atomização (*spray drying*) é uma maneira não convencional de retirada, relativamente rápida, de água, permitindo a obtenção de pós com aglomerados porosos e fracos que podem ser desintegrados durante a compactação. Na secagem por atomização, uma suspensão, com as partículas precipitadas, é atomizada e injetada contra um jato de ar quente, fornecendo aglomerados esféricos, cujo tamanho pode ser controlado. No entanto, pode ocorrer uma certa segregação do soluto durante o processo, e assim, uma diminuição da homogeneidade da mistura<sup>[3]</sup>.

A secagem por liofilização dos hidróxidos precipitados pode permitir uma diminuição na temperatura de sinterização, pela obtenção de pós altamente homogêneos, tanto química quanto fisicamente<sup>[3]</sup>. A liofilização de soluções congeladas consiste, basicamente, na retirada de água, na forma de gelo, por sublimação das soluções de sais que contenham os cátions metálicos desejados. No processo, ocorre o congelamento destas soluções em forma de gotículas que aumentam a sua superfície específica e diminuem o volume. Por uma combinação de pressão e temperatura, as gotículas congeladas são secas de forma a sublimar a fase líquida congelada sem alterar a integridade física e química das gotículas iniciais do sal.

A secagem dinâmica em vácuo é uma técnica bastante eficiente para a obtenção de aglomerados fracos e produz pós com boa escoabilidade. Nesse processo o material é colocado em uma câmara de baixo vácuo que é aquecida e mantida em movimento rotatório. Desta forma, o pó é seco em condições que dificultam a formação de agregados de partículas do pó<sup>[6]</sup>.

### **2.5.3 Calcinação dos Pós**

A calcinação é o tratamento térmico feito no pó seco com o objetivo de estabilizá-lo na sua estrutura cristalina. Desta forma, é possível se obter os óxidos desejados. A etapa de calcinação é um ponto crítico, pois a temperatura, o tempo e a atmosfera ambiente exercem grande influência nas características físicas finais dos pós. A calcinação pode servir também para eliminar resíduos orgânicos e inorgânicos antes do uso do pó.

De um modo geral, à medida que a temperatura de calcinação aumenta, a área superficial das partículas diminui. Este fato está associado com o aumento na densidade do pó, para o qual contribuem a eliminação de microporosidades e um aumento no tamanho e na densidade dos agregados.

Em temperaturas altas de calcinação, a velocidade de reação de oxidação pode aumentar e o processo de sinterização das partículas do pó pode se iniciar, favorecendo a formação de agregados através de mecanismos de difusão. Isto prejudica de forma significativa as propriedades de fluidez e o grau de compactabilidade do pó e, conseqüentemente, o grau de sinterização final. Por outro lado, se a temperatura de calcinação for baixa, a velocidade da reação pode ser muito lenta e resultar em misturas de pós com homogeneidade química baixa<sup>[54]</sup>.

### **2.5.4 Compactação para Conformação das Cerâmicas**

Na etapa de conformação das cerâmicas podem ser utilizadas várias técnicas de compactação dos pós, de acordo com a cerâmica sinterizada que se deseja. A compactação por prensagem é muito utilizada e consiste na prensagem do pó em um molde, originando um corpo no formato desejado e com resistência suficiente para o manuseio. É necessário que a compactação seja criteriosa, para minimizar os gradientes

de densidade, devido às próprias características do processo e ao estado de aglomeração dos pós.

Na etapa de compactação, as partículas do pó devem ficar tão próximas quanto possível, visando a redução da porosidade residual a verde. Pressões altas de compactação podem introduzir defeitos na microestrutura, como falhas de empacotamento de partículas (regiões mais densas e regiões menos densas), já pressões muito baixas fazem com que o corpo cerâmico não atinja a densidade a verde prevista.

A prensagem uniaxial<sup>[55]</sup> é largamente utilizada pela sua facilidade de uso e consiste na aplicação de uma pressão unidirecional sobre o pó, podendo ser ainda unidirecional em dois sentidos. Normalmente a pressão é aplicada em um único sentido que, em função do atrito entre o pó e as paredes da matriz, dificulta o movimento do pó, distribuindo de forma irregular a pressão. Este efeito pode fornecer compactos com densidade não uniforme e como consequência, introduzir defeitos no compacto. A utilização de matrizes com dupla ação dos pistões de compressão, aplicando a pressão uniaxial em dois sentidos, fornece um compacto com melhor distribuição de densidade, pois são aplicadas pressões iguais na parte superior e inferior da matriz diminuindo os gradientes de densidade durante a compactação.

A utilização da prensagem isostática resulta em um compacto de alta uniformidade, podendo ser feito basicamente por duas formas: i) corpo pré-compactado e ii) prensagem direta do pó em moldes especiais. No primeiro caso, o pó pode ser conformado por diversas técnicas para conferir a forma da peça, com resistência mecânica adequada ao manuseio do compacto. Em seguida, o compactado é colocado em um invólucro de borracha especial e prensado isostaticamente com a pressão de compactação final<sup>[7]</sup>. A compactação isostática acontece dentro de um vaso de pressão onde o material a ser compactado é encapsulado e fica imerso em um fluido durante o processo. Como a pressão é distribuída uniformemente por toda a superfície do compacto, o gradiente de pressão é quase que totalmente eliminado, resultando numa alta densidade e homogeneidade do corpo cerâmico.

Para se diminuir os efeitos do atrito entre partículas, pode-se incorporar um lubrificante ao pó, contribuindo para seu rearranjo durante prensagem, por meio de um melhor deslizamento das partículas<sup>[56]</sup>. Isso proporciona uma microestrutura mais uniforme, contribuindo para a diminuição do tamanho de poros<sup>[57]</sup>.

Corpos cerâmicos com formas mais complexas podem ser obtidos com o uso de outras técnicas de conformação (*slip casting*, *tape casting*, extrusão, injeção) que resultam em corpos cerâmicos porosos e em muitos casos deformados, se a sinterização for realizada via estado sólido. Por estas razões as cerâmicas densas obtidas por estas técnicas são sinterizadas via fase líquida (por prensagem ou por infiltração de fase vítrea em cerâmicas sinterizadas com poros interconectantes), para se obter um grau de densificação alto<sup>[58,59]</sup>.

## 2.6 Sinterização

A sinterização é um tratamento térmico ao corpo compactado em que a temperatura varia de acordo com os componentes do pó inicial e dos processamentos anteriores a esta etapa.

Na sinterização as partículas do corpo compactado se ligam formando uma sólida estrutura. Nesta etapa, a formação de contornos de grãos e o crescimento de pescoços de união interpartículas ocorrem por mecanismos de transporte de matéria, normalmente processos difusionais atômicos ativados termicamente, em temperaturas abaixo do ponto de fusão preenchendo a região de contato interpartículas (poros). Na etapa de sinterização são obtidas as fases cristalinas e a microestrutura na cerâmica final, e é também nessa etapa que ocorre a densificação máxima do corpo cerâmico<sup>[60,61]</sup>.

A sinterização das cerâmicas é normalmente realizada em fornos convencionais, podendo ou não ter um controle da atmosfera através de um gás adequado.



O objetivo principal da sinterização é realizar uma forte união entre as partículas do pó inicial, por ativação térmica. O processo de sinterização ocorre (caso contrário seria fusão simples) em temperaturas abaixo do ponto de fusão do material, através do transporte de átomos por difusão. Este processo é denominado sinterização via fase sólida ou sinterização no estado sólido. A sinterização pode ainda ocorrer através da formação de uma fase líquida, gerada a partir de aditivos que se fundem em temperaturas inferiores à da temperatura de sinterização do material da matriz, ativando outros mecanismos de difusão atômica ou mesmo reações químicas termicamente ativadas. Como resultado os grãos de material da matriz são unidos entre si pela fase líquida (que se transforma em vidro durante o resfriamento). Este processo é chamado sinterização por fase líquida ou vítrea<sup>[62-64]</sup>.

### **2.6.1 Sinterização Via Estado Sólido**

O processo de sinterização no estado sólido pode ser dividido em três estágios<sup>[65,66]</sup> (Figura 2.4):

- 1) Estágio inicial: Este estágio é caracterizado pela formação de contatos entre as partículas do pó compactado, pela ativação dos mecanismos de transporte de massa promovendo a formação e o crescimento de conexões (“pescoços”), até o ponto onde eles começam a interferir entre si. Como consequência, há diminuição dos tamanhos dos poros intercomunicantes (redução da área superficial de poros) e aumento da interface entre as partículas.
- 2) 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 tendem a se tornar esféricos. A intercomunicação entre os poros praticamente desaparece.
- 3) Estágio final: é caracterizado pela eliminação gradual dos poros residuais.

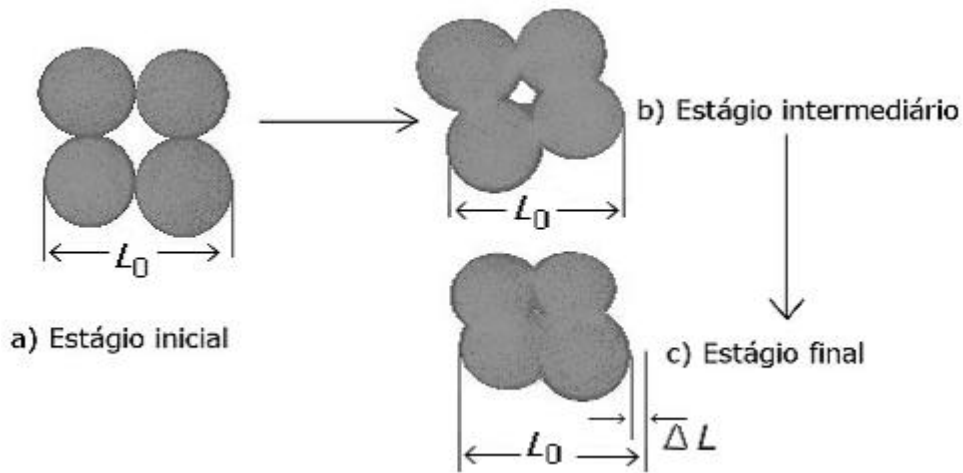


FIGURA 2.4 - Representações esquemáticas dos três estágios de sinterização e a conseqüente retração linear durante as etapas de sinterização.

FONTE: [65]

### 2.6.2 Sinterização Via Estado Líquido

A sinterização via estado líquido (ou via estado vítreo ou via fase vítrea) é um processo no qual há a necessidade de que um dos componentes da mistura de pós tenha ponto de fusão inferior aos demais, fazendo com que ele se funda, formando uma fase líquida que molha parcialmente ou completamente a fase sólida, que favorece e/ou viabiliza este tipo de sinterização. Em misturas de pós envolvendo a formação de duas fases, é possível formar uma fase líquida de baixo ponto de fusão, que pode ser um meio eficiente de transporte de massa para os átomos do constituinte principal, pelo maior coeficiente de difusão que existe nos materiais no estado líquido, favorecendo assim, a densificação pela diminuição da porosidade<sup>[9,10]</sup>.

Este tipo de sinterização é regido principalmente pelo mecanismo de solução-reprecipitação dos sólidos, gerando crescimento dos grãos, redução dos poros e conseqüente aumento da densidade relativa. A densidade relativa é a relação entre a massa específica do material sinterizado e a massa específica teórica do compacto (considerado para um material 100 % denso, ou seja, sem a presença de poros).

Para a obtenção de uma sinterização eficiente são necessários que alguns fatores importantes sejam considerados: o molhamento da fase sólida pelo líquido formado (avaliado pelo ângulo de contato), uma quantidade apreciável de fase líquida, viscosidade do líquido formado, solubilidade e difusividade do sólido no líquido, ângulo diedral, temperatura e tempo de sinterização e atmosfera de sinterização.

A sinterização via fase vítrea possui uma série de vantagens em relação à sinterização por fase sólida. Dentre elas: uma maior velocidade de sinterização (devido ao alto coeficiente de difusão no estado líquido em relação ao estado sólido), um rápido rearranjo (a presença de líquido entre as partículas sólidas diminui a força de atrito entre as partículas), há um melhor empacotamento microestrutural e um controle maior do tamanho dos grãos. Por outro lado, a presença de uma fase líquida diminui a resistência mecânica do corpo cerâmico em trabalhos a altas temperaturas, pelo amolecimento desta fase intergranular formada.

#### **2.6.2.1 Mecanismos de Sinterização Via Fase Líquida**

A força motriz que comanda a sinterização é o excesso de energia livre superficial, que decresce com o decorrer do processo pela eliminação das interfaces sólido/vapor (com o surgimento da interface sólido/sólido, ocorre a substituição dos poros por contornos de grãos), bem como pelo aumento do tamanho dos grãos. O transporte de massa se dá por meio dos seguintes caminhos<sup>[65,66]</sup>:

- difusão no estado sólido via rede cristalina e contorno de grão;
- formação de fase líquida, com fração volumétrica considerável de fase líquida, tendo como requisitos básicos, a solubilidade do sólido no líquido e o molhamento do sólido pelo líquido;

- formação de líquido viscoso, mecanismo predominante nos vidros e nas cerâmicas com quantidade alta de fase vítrea.

### 2.6.2.2 Molhamento e Ângulo Diedral

A relação entre a superfície e sua energia determina o molhamento de um líquido em uma interface sólida<sup>[66,67]</sup>. Ao se considerar a configuração estável de um líquido em uma superfície sólida, se a energia interfacial sólido-líquido é alta, o líquido tende a adquirir a forma esférica. Na situação contrária, o líquido tende ao espalhamento total na superfície do sólido. O balanço das energias de superfície, nas condições de equilíbrio, define o ângulo de contato entre o líquido e a superfície do sólido, definindo as condições de molhamento. A tendência ao molhamento é freqüentemente definida pelo coeficiente de molhamento  $S$ , dado pela equação:

$$S_{SL} = \gamma_{SV} - (\gamma_{LV} + \gamma_{SL}) \quad (2.1)$$

onde:  $S_{SL}$  = coeficiente de molhamento da fase sólida pela fase líquida

$\gamma_{SV}$  = energia na interface sólido-líquido

$\gamma_{LV}$  = energia na interface líquido-vapor

$\gamma_{SL}$  = energia na interface sólido-vapor

De acordo com a Equação 2.1, quando  $S_{SL} > 0$  ocorre o molhamento do sólido pelo líquido.

Na Figura 2.5 são mostradas as condições de molhamento de acordo com o ângulo de contacto ( $\theta$ ) entre as fases líquida e sólida.

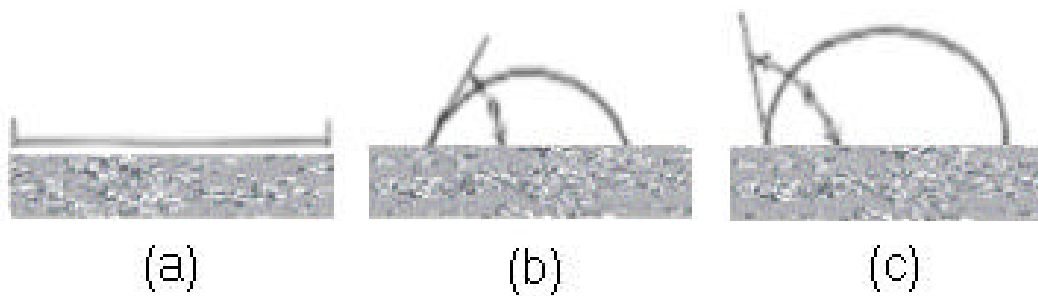


FIGURA 2.5 - Representação esquemática das condições de molhamento de um sólido por um líquido: a) molhamento total ( $\theta = 0^\circ$ ), b) molhamento parcial ( $\theta < 90^\circ$ ) e c) não molhamento ( $\theta > 90^\circ$ ).

FONTE: [66]

Quando o ângulo de contato é superior a  $90^\circ$ , ou seja, a energia da interface sólido-líquido é alta, o líquido existente tende a não molhar totalmente a superfície. Quando o ângulo é inferior a  $90^\circ$ , o líquido molha a superfície e quando o ângulo for igual a  $0^\circ$  ele se espalha completamente sobre ela. Quando o valor é  $90^\circ$ , está no limite entre o comportamento de molhamento e o não-molhamento<sup>[66,67]</sup>.

Se um sólido policristalino é imerso em um líquido ou vapor, "ranhuras" onde os contornos de grãos interceptam a superfície, como mostrado na Figura 2.6. O ângulo de *etching* ou ângulo diedral ( $\phi$ ) é determinado pela razão entre a energia do contorno de grão da superfície (ou energia de interface) e a energia da interface sólido-líquido ou da interface sólido-vapor, de acordo com as seguintes equações:

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sv} \cos (\phi/2) \quad (2.2)$$

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{sl} \cos (\phi/2) \quad (2.3)$$

$$\gamma_{ss} = 2 \gamma_{ss'} \cos (\phi/2) \quad (2.4)$$

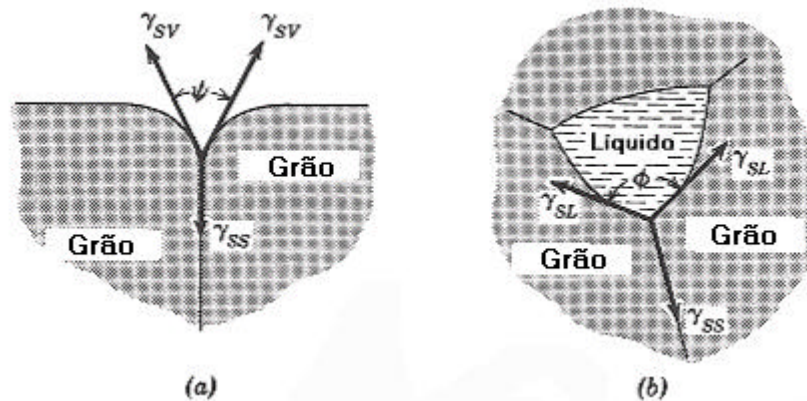


FIGURA 2.6 - Ângulo diedral, no equilíbrio, quando o contorno de grão encontra a superfície do material.

FONTE: [66]

Na sinterização via fase líquida, quando uma certa quantidade de líquido é formada, a sua distribuição (penetração) entre os grãos da fase sólida depende do ângulo diedral portanto, o ângulo diedral mede a penetrabilidade do líquido nos contornos de grão e é determinado pela razão da energia de contorno de grão com a energia de superfície sólido-líquido. Para que o líquido penetre nos contornos dos grãos é necessário que o ângulo diedral seja pequeno<sup>[66]</sup>.

Se o sólido policristalino possui poros, inclusões sólidas ou inclusões de fase líquida no seu interior, a configuração também é determinada pelas energias relativas de interfaces, como mostrado na Figura 2.7.

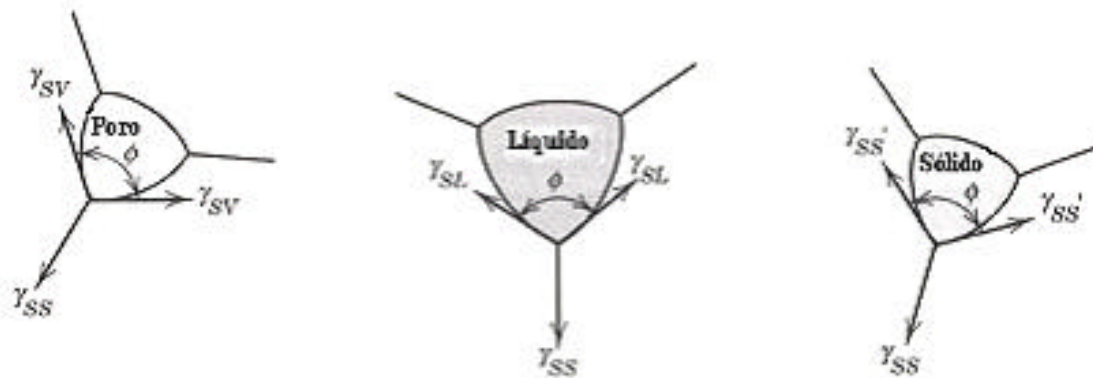


FIGURA 2.7 - Ângulos diedrais em poros e inclusões no interior de sólidos policristalinos.

FONTE: [66]

De acordo com Chiang et al.<sup>[66]</sup>, quando uma quantidade pequena de fase vítrea (resultante do resfriamento da fase líquida) está presente em uma microestrutura policristalina sua distribuição entre os grãos da matriz depende do ângulo diedral, como ilustrado na Figura 2.8.

Quando, no equilíbrio:

- $\gamma_{ss} / \gamma_{sl} \geq 2$  ( $\phi = 0^\circ$ ), as interfaces entre todos os grãos são penetradas pela fase líquida (Figura 2.8 a). Isto frequentemente é usado para facilitar a sinterização reativa via fase líquida;
- $2 < \gamma_{ss} / \gamma_{sl} < \sqrt{3}$  ( $0^\circ < \phi < 60^\circ$ ), a fase líquida forma um esqueleto contínuo ao longo das arestas dos grãos, formando prismas aproximadamente triangulares na região de intersecção de três grãos (Figura 2.8 b).

- $\sqrt{3} < \gamma_{SS} / \gamma_{SL} < 1$  ( $60^\circ < \phi < 120^\circ$ ), a fase líquida apresenta apenas uma penetração parcial ao longo das linhas de junção dos três grãos, e conseqüentemente não resulta em uma rede contínua (Figura 2.8 c) e
- $\gamma_{SS} / \gamma_{SL} > 1$  ( $\phi > 120^\circ$ ), a fase líquida permanece em regiões discretas (nas junções entre três grãos) (Figura 2.8 c). e tende a adquirir a forma esférica (Figura 2.8 d).

Nos sólidos policristalinos os poros intergranulares (formam interfaces sólido-vapor) tendem a se distribuir seguindo os mesmos caminhos mostrados para a fase líquida.

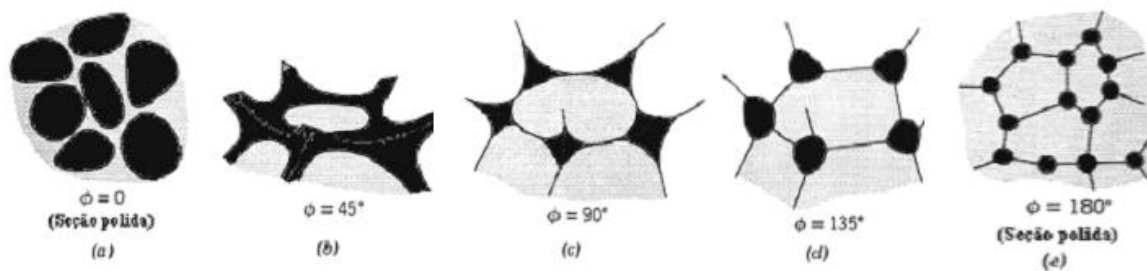


FIGURA 2.8 - Figura esquemática tridimensional mostrando a distribuição da fase líquida (segunda fase) para valores diferentes de ângulo diedral.

FONTE: [66]

### 2.6.2.3 Estágios da Sinterização Via Fase Vítreas

O processo de sinterização via fase vítrea de uma mistura de pós cerâmicos envolve basicamente três estágios (Figura 2.9)<sup>[65,66,68]</sup>:



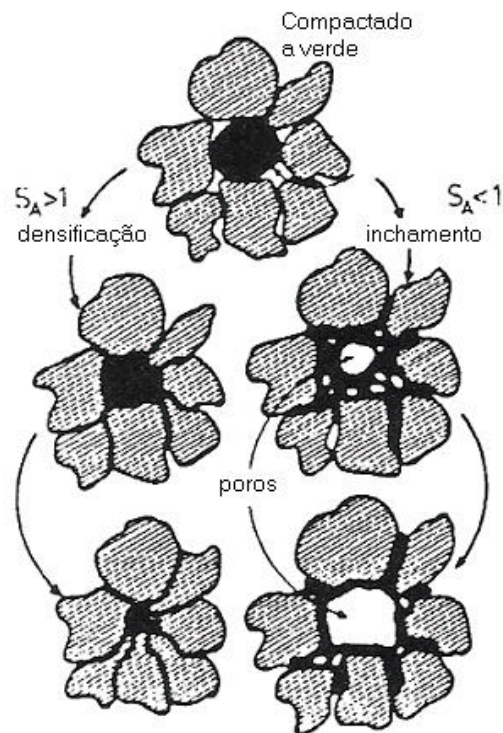


FIGURA 2.9 - Desenho esquemático mostrando os efeitos da solubilidade na densificação ou no inchamento de sistemas cerâmicos durante a sinterização via fase líquida.

FONTE: [66]

1) Estágio inicial (molhamento e rearranjo): no início do processo de sinterização, com o aquecimento, forma-se uma fase líquida que se espalha rapidamente entre as partículas. Nesse instante, há um escorregamento das partículas promovendo um rearranjo e reempacotamento das mesmas. Este rearranjo é devido à atração capilar entre as partículas. À medida que o líquido penetra entre as partículas, ele começa a penetrar nos contornos dessas partículas. Esta etapa é a que envolve um maior tempo.

2) Estágio intermediário (solução-precipitação): esse estágio pode ocorrer ao mesmo tempo em que o rearranjo, sendo dominante assim que o rearranjo termina. Neste estágio a difusão e a solubilidade do sólido no líquido são os fatores principais para que os mecanismos de solução-reprecipitação ocorram. A

solubilidade é aumentada pela ação das forças capilares nos pontos de contato entre as partículas, bem como pela diferença de potencial químico entre as curvaturas das partículas grandes e das pequenas.

3) Estágio final (coalescência): esse estágio não apresenta uma contribuição para a densificação dos corpos cerâmicos, porém um aumento na densificação pode ser atingido a partir da redução da porosidade fechada, sendo altamente dependente das características dos poros. A etapa de coalescência requer uma permanência considerável na temperatura de sinterização, alterando a distribuição dos tamanhos de grãos, do tamanho e forma dos poros e conseqüentemente, nas propriedades mecânicas do produto sinterizado. Nesse estágio, os grãos coalescem devido à redução da energia superficial e a ação dos mecanismos de sinterização por fase vítrea são sobrepostos pelos mecanismos de sinterização por fase sólida.

#### **2.6.2.4 Sinterização Via Fase Vítrea por Infiltração**

Outro método utilizado para sinterizar materiais cerâmicos em baixas temperaturas é a técnica da infiltração de fase vítrea nos poros interconectantes de uma matriz cerâmica porosa. No procedimento de infiltração, a matriz cerâmica é levada ao forno e “pré-sinterizada” por um tempo suficiente para que o sistema seja submetido apenas ao primeiro estágio da sinterização via estado sólido resultando em uma cerâmica porosa. Posteriormente, é adicionada a fase vítrea, seja por um processo de aplicação do vidro suspensa em um líquido, acompanhada de tratamento térmico para fusão do vidro e conseqüente penetração nos poros da cerâmica, ou por injeção da fase líquida (fase vítrea fundida) sob pressão. Em ambos os casos a fase vítrea deverá preencher os poros e espera-se que atue como um ligante para as partículas cerâmicas e como agente minimizador de porosidade<sup>[68]</sup>.

A vantagem desta técnica é a obtenção de cerâmicas densas em temperaturas muito inferiores às obtidas pela sinterização via fase vítrea convencional e a quase nulidade da contração de sinterização da cerâmica. Além disso, a redução na temperatura de sinterização torna, economicamente, muito favorável o uso desta técnica.

Como desvantagem, ocorre a diminuição de todos os valores dos parâmetros de resistência mecânica, quando comparados aos valores obtidos por uma cerâmica sem fase vítrea<sup>[69,70]</sup>.

## **2.7 Propriedades Mecânicas de Cerâmicas Estruturais**

As cerâmicas têm seu uso limitado em aplicações estruturais devido a certos aspectos comuns a esse tipo de material, sobretudo por seu caráter frágil, fraturando com pequena absorção de energia.

### **2.7.1 Fratura Frágil de Cerâmicas**

Na temperatura ambiente, as cerâmicas quase sempre fraturam antes que ocorra qualquer deformação plástica.

O processo de fratura frágil consiste na formação e propagação de trincas através do material como resposta à carga aplicada. O crescimento da trinca em cerâmicas policristalinas geralmente ocorre nos grãos e/ou ao longo de planos cristalográficos específicos (planos de clivagem).

As resistências à fratura medidas para os materiais cerâmicos são substancialmente inferiores às aquelas estimadas pela teoria a partir das forças de ligação interatômicas. Isso pode ser explicado pela existência de defeitos muito pequenos

presentes no material, os quais servem como fatores de concentração de tensões, ou seja, pontos onde a magnitude de uma tensão aplicada é amplificada chegando a ordem de grandeza dos valores teóricos. O grau de amplificação da tensão depende do tamanho, forma e posição do defeito, com relação à direção do carregamento, sendo maior no caso de defeitos longos e pontiagudos. Esses concentradores de tensão podem ser pequenos defeitos de superfície ou defeitos internos, como por exemplo, poros e arestas de grãos, os quais são muito difíceis de serem eliminados. Uma concentração de tensões na extremidade de um defeito pode causar a formação de uma trinca, a qual pode se propagar até uma fratura do material.

Há uma variação e uma dispersão alta dos valores de resistência à fratura dos materiais cerâmicos. Isso ocorre pela probabilidade alta da existência de microdefeitos capazes de iniciar uma trinca. Essa probabilidade varia de uma amostra para outra de um mesmo material e também depende da técnica de confecção da cerâmica. O tamanho ou volume da amostra também influencia a resistência à fratura, quanto maior for a amostra, maior será essa probabilidade da existência de defeitos e menor a resistência à fratura.

Para tensões de compressão, não ocorre a amplificação de tensões associada com qualquer defeito existente. Por essa razão, as cerâmicas frágeis exibem resistências muito maiores em compressão do que em tração (com valores de cerca de dez vezes maiores)<sup>[71]</sup>.

### **2.7.2 Influência da Porosidade nas Propriedades Mecânicas**

Em cerâmicas, após a conformação dos corpos a verde, existem poros ou espaços vazios entre as partículas. Durante o processo de sinterização, a maior parte da porosidade deverá ser eliminada. Entretanto, é frequente a ocorrência de eliminação incompleta dos poros. Qualquer porosidade residual terá uma influência negativa tanto sobre o comportamento elástico como sobre a resistência mecânica da cerâmica sinterizada.

A porosidade exerce um efeito negativo sobre a resistência mecânica principalmente devido a dois motivos: i) os poros reduzem a área de seção reta (ocupada pela fase sólida) na qual a carga é aplicada e ii) os poros também agem como concentradores de tensões, influenciando diretamente tanto no módulo de elasticidade como na resistência e tenacidade à fratura das cerâmicas<sup>[71,72]</sup>.

### **2.7.3 Análise da Fratura**

A análise da fratura está embasada na mecânica da fratura que é a ciência que estuda a forma como se desenvolvem e se distribuem as tensões em corpos submetidos a um carregamento mecânico e como estes fraturam. A teoria da mecânica da fratura assume a pré-existência de uma trinca e desenvolve critérios para o crescimento e comportamento catastrófico destas falhas<sup>[73]</sup>. A aplicação de uma carga em qualquer sólido irá resultar inicialmente em uma deformação elástica reversível que pode ser seguida por uma fratura sem muita deformação plástica ou por uma fratura precedida por deformação plástica considerável. As cerâmicas e os vidros estão incluídos na primeira categoria sendo, portanto, considerados sólidos frágeis, enquanto a maioria dos metais e polímeros (acima de sua temperatura de transição vítrea) pertence a última categoria<sup>[74]</sup>. A inabilidade das cerâmicas em apresentar deformações plásticas está associada às forças interatômicas de alta magnitude presentes nesses materiais<sup>[75]</sup>.

O cálculo da tensão teórica sob a qual se espera que uma cerâmica fracture pode ser aproximadamente estimado dividindo-se seu módulo de Young por 10. Dado que o valor desse módulo pode variar entre 100 e 500 GPa<sup>[75]</sup>, é possível inferir que a tensão de fratura teórica para esses materiais seja da ordem de 10 a 50 GPa. Porém, a presença de defeitos na superfície e no interior dos materiais cerâmicos reduz muito o valor de sua tensão de fratura. Assim, a presença de defeitos nos materiais leva à sua fratura sob tensões que são muito menores do que a tensão teórica calculada com base no módulo de elasticidade<sup>[76]</sup>.

Em um sólido sem defeitos, cada ligação atômica suporta uma parte de uma carga aplicada. Nesse caso, diz-se que as tensões geradas estão uniformemente distribuídas. A introdução de uma trinca no interior do material resulta em uma redistribuição das tensões ao redor da trinca de modo que a tensão passa a ser concentrada em algumas ligações na extremidade da trinca, ou seja, a presença do defeito resulta na ampliação da tensão nessa região. Conforme a carga aplicada é aumentada, a tensão na ponta da trinca também aumenta até atingir um valor máximo, a partir do qual a situação se torna instável, resultando em uma fratura rápida.

Dois aspectos direcionam os estudos da mecânica da fratura: o primeiro é o esclarecimento dos detalhes do processo de fratura em si, de forma a aumentar os conhecimentos dos princípios básicos de fratura e a resistência mecânica; o segundo é a análise das causas da fratura, na procura e detecção de defeitos que provocam as falhas. Pode-se, portanto, avaliar pela observação direta ou indireta da superfície de fratura, a sua textura, diferenciar a fratura intergranular da intragranular, o papel dos poros, das segundas fases etc... de forma a se atingir um aumento relevante do conhecimento sobre o comportamento de materiais cerâmicos quando utilizados em aplicações estruturais<sup>[7]</sup>.

## CAPÍTULO 3

### MATERIAIS E MÉTODOS

#### 3.1 Materiais Utilizados

##### 3.1.1 Materiais do Grupo Controle

Neste estudo, foi chamado de grupo controle, os materiais e cerâmicas obtidas a partir de pós comerciais já misturados, especialmente preparados para a obtenção do compósito alumina-zircônia e da fase vítrea. Estes materiais são utilizados para a obtenção de próteses e componentes para implantes odontológicos do tipo *metal free*, devido ao fato dessas cerâmicas sinterizadas apresentarem tenacidade à fratura considerada alta para esta classe de materiais.

Os materiais utilizados no grupo controle foram:

- $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2 - \text{Al}_2\text{O}_3$  (Ce-ZTA - *ceria-zirconia toughened alumina*), marca In-Ceram Zirconia, da empresa alemã Vita Zahnfabrik, com a composição química característica fornecida pelo fabricante e mostrada na Tabela 3.1.
- vidro à base de silicato de lantânio (marca In-Ceram Glass, produzido pela Vita Zahnfabrik, Alemanha) com a composição química característica fornecida pelo fabricante e mostrada na Tabela 3.2.

TABELA 3.1 - Composição química característica da mistura de pós de alumina-zircônia, denominada In-Ceram Zircônia (dados fornecidos pelo fabricante).

Composição (em óxidos)	% (em peso)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	67%
$\text{ZrO}_2$	33%

TABELA 3.2 - Composição química característica da mistura de pós formadores de vidro (dados fornecidos pelo fabricante).

Composição (em óxidos)	% (em peso)
$\text{SiO}_2$	14-18
$\text{Al}_2\text{O}_3$	14-18
$\text{B}_2\text{O}_3$	11-15
$\text{TiO}_2$	2-7
$\text{CaO}$	5-12
$\text{La}_2\text{O}_3$	25-34
$\text{CeO}_2$	4-9
$\text{ZrO}_2$	1-3



### 3.1.2 Materiais dos Grupos Experimentais

Foram denominados grupos experimentais as misturas de pós e cerâmicas obtidas a partir de matérias-primas especialmente selecionadas para serem objetos de estudos neste trabalho de dissertação.

As matérias-primas utilizadas para a preparação das cerâmicas utilizadas nos grupos experimentais deste trabalho foram:

1)  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (micronizada da Alcan Químicos, tamanho médio de partículas de 0,7  $\mu\text{m}$ ) com a composição química característica fornecida pelo fabricante e mostrada na Tabela 3.3;

2)  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$  tetragonal policristalina – Ce-TZP (produzida no LAS/INPE pelo Grupo de Pesquisa SUCERA) com a composição química característica mostrada na Tabela 3.4 (Análise química realizada pelo Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia Química de Lorena - FAENQUIL);

3) vidro à base de silicato de lantânio, na forma de pó (marca In-Ceram, produzido pela Vita Zahnfabrik, Alemanha), sendo este vidro o mesmo utilizado no grupo controle.

TABELA 3.3 - Análise química característica da alumina Op 1000 produzida pela Alcan Alumínio do Brasil Ltda.

Composição (em óxidos)	% (em peso)
$\text{Al}_2\text{O}_3$	> 99,50
$\text{TiO}_2$	0,06
$\text{Na}_2\text{O}$	0,05
$\text{Fe}_2\text{O}_3$	0,03

TABELA 3.4 - Composição química da zircônia calcinada produzida no LAS/INPE.

Composição (em óxidos)	% (em peso)
ZrO <sub>2</sub>	99,58
SiO <sub>2</sub>	0,02
CaO	0,01
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,02
Na <sub>2</sub> O	0,07
TiO <sub>2</sub>	0,30

### 3.2 Procedimentos Experimentais

Neste trabalho, foram produzidos e caracterizados quatro grupos de materiais cerâmicos, que foram denominados de acordo com as matérias-primas utilizadas e tipo de processamento cerâmico adotado:

- Grupo 1: cerâmicas de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce-ZTA), infiltradas com vidro de silicato de lantânio, utilizando-se pó comercial importado (Vita Zahnfabrik, Alemanha). Esse grupo, que foi denominado como grupo controle neste estudo, foi sinterizado em 1180° C por 2 horas e submetido à infiltração por fase líquida na temperatura de 1140° C por 2h:30. Este procedimento é o recomendado pelo fabricante dos pós para obtenção de cerâmicas Ce-ZTA sinterizadas. Os resultados obtidos foram utilizados para comparação com os obtidos nos demais grupos;

- Grupo 2: cerâmicas de CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Ce-ZTA), infiltradas com vidro de silicato de lantânio, utilizando-se uma mistura pós nacionais de alumina e zircônia (77 % de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 33 % de Ce-TZP, em peso) e o pó de vidro comercial. Para a produção destas cerâmicas foram adotados os mesmos procedimento utilizados no grupo 1;

- Grupo 3: cerâmicas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ce-ZTA), sinterizadas via fase líquida, com o vidro de lantânio já incorporado à mistura dos pós de alumina e zircônia (77 % de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e 33 % de Ce-TZP, em peso) na quantidade de 10 % em peso, que é a quantidade de vidro (em peso) contida nas cerâmicas dos grupos 1 e 2. Os pós foram compactados por prensagem uniaxial (70 MPa) e os compactados sinterizados em  $1180^\circ\text{C}$  por 2 horas;

- Grupo 4: cerâmicas de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  (Ce-ZTA), obtidas de acordo com a composição e procedimentos adotados no Grupo 3. Neste caso, foi utilizada a temperatura de sinterização do vidro ( $1140^\circ\text{C}$ ), mantendo-se o tempo de tratamento térmico (2h:30).

### **3.2.1 Obtenção dos Pós Cerâmicos**

Com exceção do pó de zircônia tetragonal policristalina dopada com 12% em mol de céria (Ce-TZP), os demais pós cerâmicos utilizados neste trabalho, como mostrado no item 3.1.1, são comerciais. O pó de zircônia foi obtido pelo Grupo SUCERA (LAS/INPE). Para isto foi utilizada a técnica de co-precipitação de hidróxidos de zircônio e de cério, com extração líquido-líquido em álcool isopropílico, secagem dinâmica em rotoevaporador e calcinados em  $450^\circ\text{C}$  por 3 horas. Esta técnica foi desenvolvida por Nono<sup>[3]</sup>.

### **3.2.2 Caracterização dos Pós e dos Compactados**

#### **3.2.2.1 Análises Químicas Semi-Quantitativas por Espectroscopia por Energia Dispersiva de Raios X (EDX) dos Pós Utilizados no Grupo Controle**

As análises semi-quantitativas dos elementos químicos presentes nos pós cerâmicos comerciais, utilizados para a obtenção das cerâmicas do grupo controle, foram feitas utilizando a técnica de EDX (Espectroscopia por Energia Dispersiva de

Raios X), por mapeamento por área, com o objetivo de confirmação dos dados fornecidos pelo fabricante.

O dispositivo EDX utilizado está acoplado ao Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV, alocado no LAS/INPE). A técnica de EDX é baseada na análise da energia característica emitida por cada elemento químico componente da Tabela Periódica, como resultado da incidência de um feixe de elétron na superfície da amostra em análise<sup>[6,59]</sup>.

### **3.2.2.2 Identificação das Fases Cristalinas Presentes**

Para a identificação das fases cristalinas presentes nos pós e cerâmicas, foi utilizada a difratometria de raios X, baseada na Lei de Bragg. Foi utilizado o programa de computador Pscwin (ICDD, Estados Unidos da América) em conjunto com os dados tabelados nas fichas JCPDS, para a análise dos resultados obtidos<sup>[77]</sup>.

O equipamento utilizado foi um difratômetro de raios X marca Philips, modelo PW1380/80, alocado no LAS/INPE, em São José dos Campos, SP.

### **3.2.2.3 Distribuição de Tamanhos de Partículas**

A distribuição de tamanho de partículas foi determinada com o auxílio de um sedígrafo (Micromeritics, modelo Sedigraph 5100, LCP/INPE). Nesta técnica é utilizada uma suspensão de pó em um líquido, na qual incide um feixe de raios X durante a etapa de sedimentação das partículas. Através da absorção de raios X são feitas as medidas de tamanhos de partículas. A curva de distribuição característica do pó é construída com os valores de massa acumulada e o diâmetro esférico equivalente das partículas.

Deve-se levar em conta que o equipamento não distingue partículas grandes de agregados e/ou de aglomerados. Para isto, utilizou-se o microscópio eletrônico de

varredura, para um melhor esclarecimento sobre os tamanhos e formas de partículas e do seu estado de aglomeração e/ou de agregação.

#### **3.2.2.4 Análise Topográfica por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi utilizada para a observação da morfologia dos pós e dos estados de compactação destes pós. Através de imagens de superfícies, esta técnica permite a visualização topográfica das amostras. A obtenção destas imagens é conseguida pelo princípio da reflexão do feixe de elétrons, que é projetado sobre a superfície da amostra. Nos materiais avaliados, tanto o pó como os corpos cerâmicos compactados e sinterizados necessitaram de um recobrimento das suas superfícies com uma fina camada condutora de metal não oxidável. Este filme fino é depositado via vaporização ou *sputtering* de íons. Este recurso é normalmente utilizado em materiais que não são bons condutores elétricos, onde a interação dos elétrons com a superfície da amostra é muito pequena. Neste trabalho, o recobrimento foi feito com ouro 24 quilates. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura da marca Jeol, modelo JMS 5310 acoplado a uma estação de trabalho, alocado no LAS/INPE. Foi feita uma série de observações em amostras para o estudo da forma e do tamanho de aglomerados e de agregados e do estado de aglomeração/agregação dos pós.

As amostras dos pós foram preparadas na forma de suspensões com concentração de aproximadamente 20 g / 100 ml de acetona. Sob agitação constante em ultra-som, foi retirada uma alíquota da suspensão e depositada sobre um porta-amostras metálico. A acetona foi evaporada na temperatura ambiente e em seguida foi depositado o filme metálico condutor para a observação por MEV.

#### **3.2.2.5 Porosidade dos Compactados a Verde e das Cerâmicas Pré-Sinterizadas**

Na determinação da distribuição dos poros, foi utilizada a técnica de porosimetria de mercúrio<sup>[78,79]</sup>. Nesta técnica, depois de aplicada uma determinada

pressão inicial, o mercúrio líquido é introduzido nos poros da amostras. Então é construído um gráfico de distribuição de tamanho de poros, em função dos volumes de mercúrio que penetram nos poros interconectantes da amostra (que variam com o aumento da pressão aplicada). O poro é considerado como um cilindro, cujo valor de diâmetro é inversamente proporcional à pressão que atua sobre o mercúrio. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio da marca Quantachrome, modelo Autoscan 33, alocado no Laboratório Associado de Combustão e Propulsão (LCP/INPE), em Cachoeira Paulista, SP

### **3.2.2.6 Microscopia Eletrônica de Varredura das Cerâmicas Compactadas e Pré-Sinterizadas**

As microestruturas das cerâmicas pré-sinterizadas (grupos 1 e 2) e dos compactados a verde (grupos 3 e 4) foram analisadas usando imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura, com o objetivo de verificar a porosidade, as falhas de empacotamento e a distribuição de defeitos na microestrutura destas cerâmicas. Também foram realizadas observações nas superfícies de fratura destes materiais. A região escolhida para este estudo foi a região central das amostras, onde os efeitos de gradientes de densificação, causados pelo atrito com as paredes da matriz de compactação, são menores.

### **3.2.3 Processamento Cerâmico**

#### **3.2.3.1 Conformação dos Corpos de Prova dos Grupos 1 e 2**

Os corpos de prova dos grupos 1 e 2 foram processados de acordo com os procedimentos recomendados pelo fabricante dos pós<sup>[80]</sup>.

Devido ao fato dos corpos de prova deste grupo serem produzidos pelo método de deposição de camadas, foi necessária a confecção de um modelo metálico usinado nas dimensões pretendidas (4mm x 4mm x 25 mm). Esta peça metálica foi utilizada

para a fabricação de um molde flexível para a produção dos corpos de prova de cerâmica porosa que foram posteriormente submetidas à infiltração da fase vítrea.

Esse modelo metálico foi colocado em uma base contendo silicone de adição odontológica (marca Aquasil, Dentsply, EUA). Após a polimerização da borracha de silicone, a base metálica foi removida e assim foi obtida uma matriz flexível (negativo dos corpos de prova) com as dimensões desejadas.

Para a obtenção da mistura de pó e líquido na forma pastosa usada neste procedimento, foi utilizada a proporção de 38 g de pó de alumina-zircônia (tanto do grupo 1 como do grupo 2) misturada em 5 ml de água destilada gelada e mantida por 3 minutos, até a homogeneização da mistura. A mistura foi mantida por 7 minutos em agitação por ultra-som. A aplicação dos materiais foi feita pela técnica de deposição de camadas utilizando um pincel. Esta técnica é muito utilizada pela prótese dentária para a produção de peças cerâmicas de uso odontológico. Após a secagem ao ar, foi retirado o corpo de prova da matriz flexível (Figura 3.1). Utilizando este procedimento, foram confeccionados 10 corpos para cada um dos grupos 1 e 2.

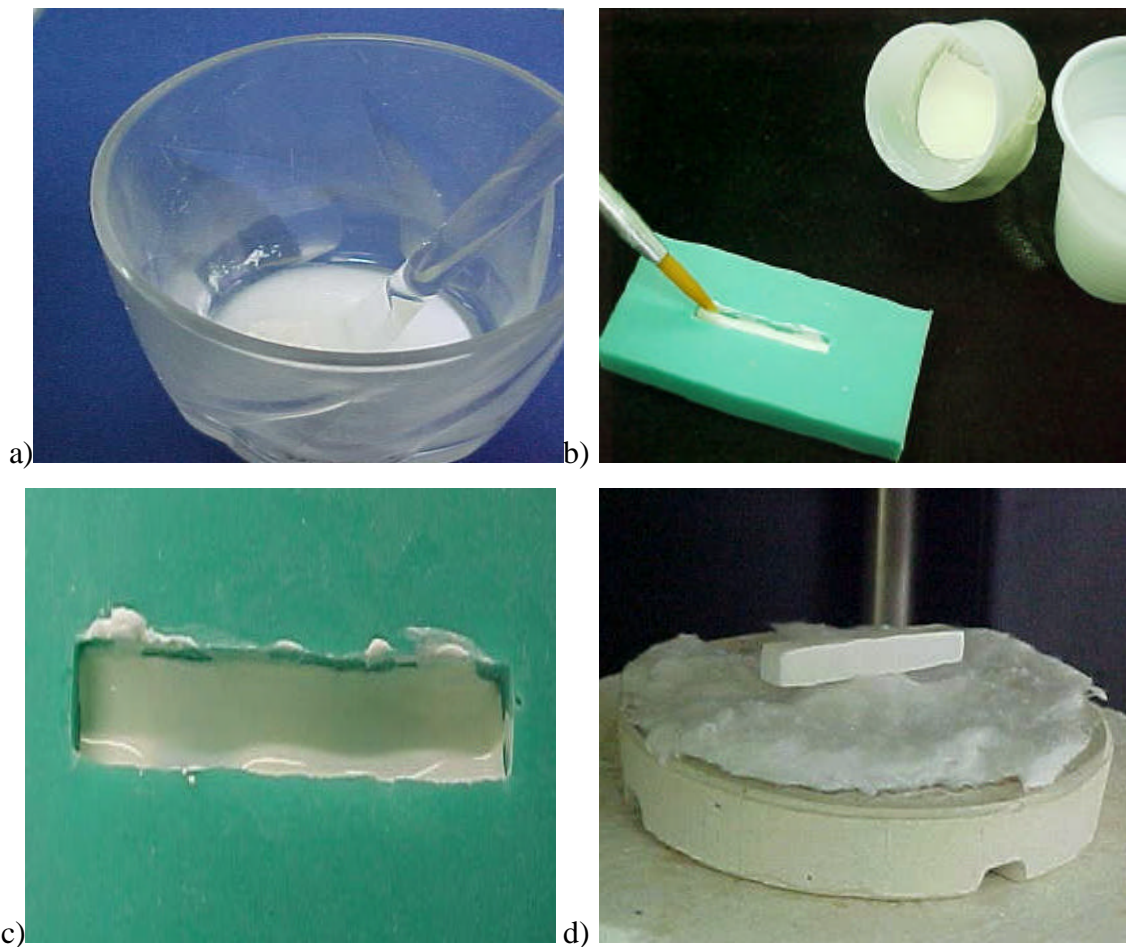


FIGURA 3.1 - Seqüência da confecção dos corpos de prova dos grupos 1 e 2: a) mistura do pó de alumina-zircônia em água destilada; b) aplicação do material em camadas; c) detalhe da aplicação; d) corpo de prova retirado da matriz flexível.

### 3.2.3.2 Conformação por Prensagem dos Corpos de Prova dos Grupos 3 e 4

Os corpos de prova dos Grupos 3 e 4, utilizados para a investigação das características físicas e de microestruturas e para os ensaios mecânicos, foram obtidos por prensagem uniaxial. A compactação destes corpos de prova foi realizada em uma prensa hidráulica Dekker, alocada na Divisão de Materiais do Instituto de Aeronáutica e Espaço do Centro Técnico Aeroespacial - AMR/IAE/CTA, em São José dos Campos, SP, visando a conformação do pó para este adquirir a forma e resistência ao manuseio. A pressão aplicada foi de 70 MPa e a matriz de aço utilizada, com dupla ação dos



pistões, produziu 20 corpos compactados a verde em forma de barras (10 para cada grupo), com as seguintes dimensões de 4 mm x 5 mm x 50 mm de comprimento. As fotos apresentadas na Figura 3.2 mostram a seqüência utilizada para a compactação dos corpos de prova dos grupos 3 e 4.

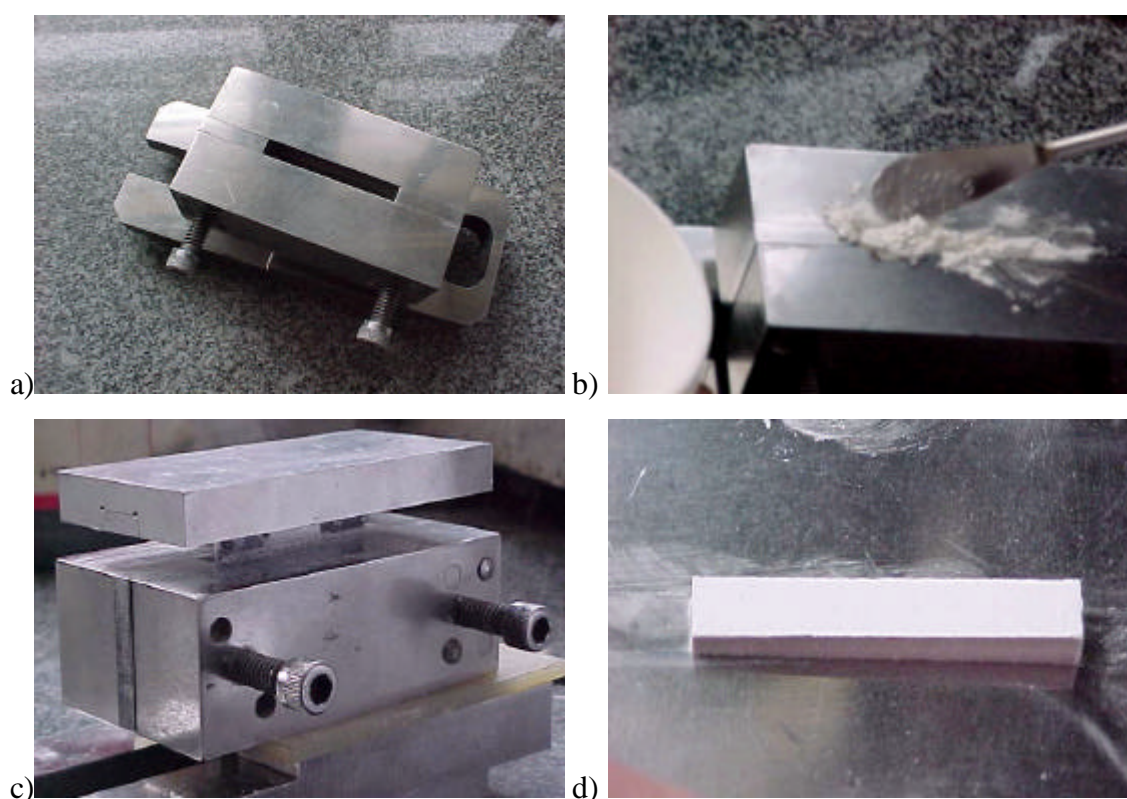


FIGURA 3.2 - Seqüência da confecção dos corpos de prova dos grupos 3 e 4: a) matriz metálica; b) preenchimento da matriz com o pó de alumina-zircônia-vidro; c) matriz com pistão posicionado; d) corpo de prova obtido.

### 3.2.3.3 Sinterização dos Corpos de Prova dos Grupos 1 e 2 e Infiltração da Fase Vítrea

Os corpos de prova de cerâmica porosa destes dois grupos foram levadas ao forno Inceramat 2 (Vita Zahnfabrik, Alemanha, alocado no Laboratório de Prótese Vaiazzi, São Paulo, SP) para serem submetidas à etapa de pré-sinterização (Figura 3.3). O ciclo de temperatura teve início na temperatura ambiente que foi aumentada até 120°

C, permanecendo nesta temperatura durante 6 horas para eliminação de água e outros compostos químicos voláteis. Em seguida, a temperatura foi elevada até 1180° C (esta etapa teve a duração de 1 hora) e os corpos de prova foram mantidos nesta temperatura por 2 horas. O resfriamento foi realizado em aproximadamente 3 horas, que é o tempo necessário para que o forno atinja a temperatura ambiente após ser desligado e com a porta fechada.



FIGURA 3.3 - Forno utilizado para infiltração do vidro e sinterização das cerâmicas.

Logo após a retirada do forno, as amostras foram submetidas à infiltração do vidro à base de lantânio. A técnica de aplicação desse vidro foi semelhante à utilizada para a produção dos corpos de prova cerâmicos por aplicação de camadas do material com consistência pastosa na superfície da cerâmica porosa com o uso de um pincel. Para isto, o vidro na forma de pó foi misturado a uma quantidade de água destilada, de forma a se obter uma massa de consistência cremosa que foi aplicada sobre as superfícies da cerâmica porosa. A infiltração do vidro no estado líquido foi feita com a utilização do forno Inceramat 2 (Vita Zahnfabrik, Alemanha), elevando-se a temperatura, a partir da ambiente, até 1140° C em 50 minutos, com tempo de permanência de 2h:30 e tempo de resfriamento aproximado de 3 horas. Em seguida, as superfícies dos corpos de prova foram submetidas a um jateamento com óxido de

alumínio (100  $\mu\text{m}$ ) para a remoção do excesso de vidro, como pode ser observado na Figura 3.4.

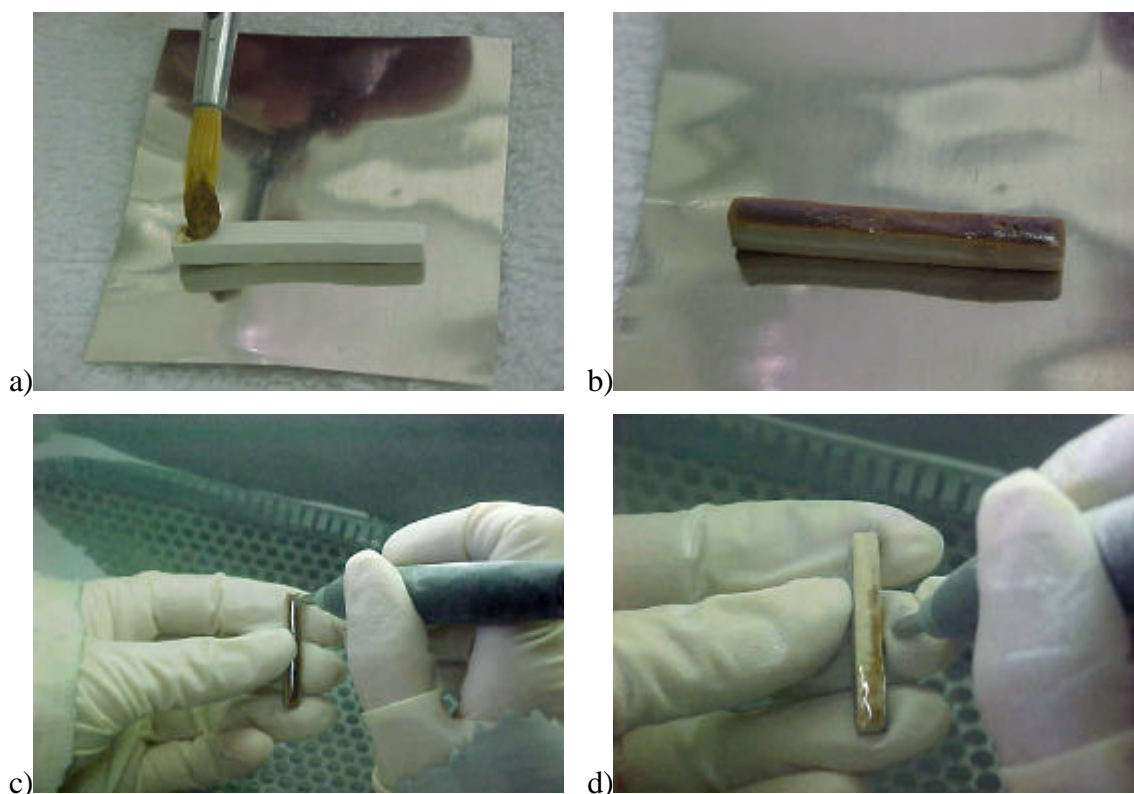


FIGURA 3.4 - Remoção do excesso de vidro dos corpos de prova: a) aplicação do vidro; b) vidro aplicado; c) jateamento de óxido de alumínio após a infiltração; d) procedimento em detalhe.

#### 3.2.3.4 Sinterização dos Corpos de Prova dos Grupos 3 e 4

As amostras foram sinterizadas no mesmo forno utilizado nos grupos anteriores.

Como o objetivo da confecção destes grupos foi a simplificação do processamento das cerâmicas utilizado pelo grupo 1 (controle), eliminou-se a etapa de infiltração pela mistura dos pós cerâmicos e do pó de vidro antes da conformação por prensagem. Desta forma, utilizou-se a sinterização via fase vítrea para a obtenção destas cerâmicas. Optou-se por realizar a sinterização utilizando os dois parâmetros

temperatura e tempo já estabelecidos e adotados para a pré-sinterização das cerâmicas dos dois grupos anteriores.

Desta forma, as amostras do grupo 3 foram sinterizadas em um ciclo de temperatura que se iniciou na temperatura ambiente e mantidas em  $120^{\circ}\text{C}$  durante 6 horas para, em seguida, se elevar a temperatura até  $1180^{\circ}\text{C}$ , durante 1 hora, permanecendo nesta temperatura por 2h:00. O resfriamento se deu em 3 horas.

Para as amostras do grupo 4, optou-se pelo procedimento adotado para a infiltração do vidro no estado líquido, ou seja, o aquecimento a partir da temperatura ambiente até  $1140^{\circ}\text{C}$  em 50 minutos, com tempo de permanência de 2h:30 horas e um tempo de resfriamento também de 3 horas.

Esse procedimento foi escolhido em função de um dos objetivos deste trabalho, que é a investigação de uma técnica mais simples para a obtenção das cerâmicas sinterizadas. Desta forma, procurou-se adotar no processo forno-tempo-temperatura os parâmetros já conhecidos e utilizados na obtenção das cerâmicas com infiltração de fase líquida, variando apenas a forma de obtenção da cerâmica sinterizada.

### **3.2.4 Caracterização das Propriedades Físicas das Cerâmicas Sinterizadas**

#### **3.2.4.1 Retração Linear e Densidade**

A retração linear consiste na diminuição do comprimento da cerâmica a verde na etapa de sinterização, resultante da densificação que ocorre durante a sinterização da cerâmica devido à diminuição no tamanho e na quantidade dos poros no material. A retração linear é determinada pela relação entre o comprimento da amostra antes e após a sinterização, segundo a equação 3.1. A Figura 3.5 mostra um desenho esquemático do corpo de prova utilizado neste estudo, onde estão definidas a nomenclatura utilizada para caracterizar sua espessura ( $h$ ), sua largura ( $b$ ) e seu comprimento ( $l$ ):

$$R = \frac{(l - l_0)}{l_0} \cdot 100 \quad (3.1)$$

onde: R = retração linear (%)

$l_0$  = comprimento inicial da amostra (compactado a verde)

$l$  = comprimento final da amostra (cerâmica sinterizada)

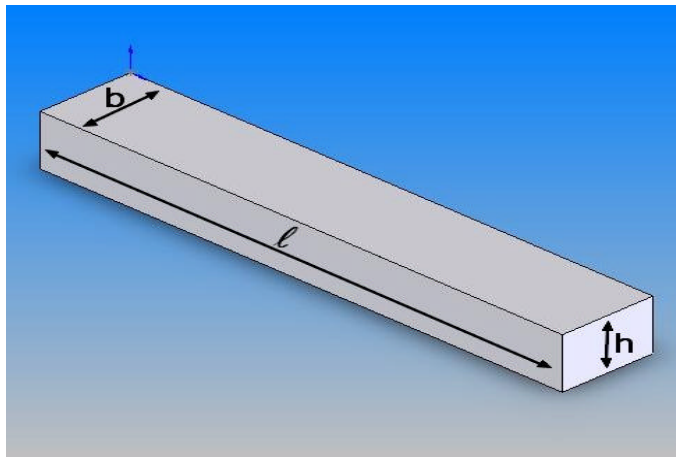


FIGURA 3.5 - Desenho esquemático do corpo de prova utilizado nos ensaios.

Para a determinação da massa específica, foi utilizada a técnica de picnometria de Hélio, no equipamento Multivolume Pycnometer 1305 (LCP/INPE, Cachoeira Paulista, SP). Neste método, a amostra é colocada dentro de uma câmara, que em seguida é pressurizada com gás hélio, com um valor pré-determinado de pressão. O gás penetra nos poros interconectantes e/ou irregularidades superficiais da amostra. Em seguida, este gás é expandido em outra câmara, com pressão inicial zero e a pressão final é função do volume ocupado pela amostra. Como o volume e a temperatura das câmaras e a massa da amostra são conhecidos, a densidade da amostra pode ser determinada, admitindo o comportamento ideal para o gás He.

O cálculo da densidade das amostras foi feito utilizando a equação:

$$D = m/v \quad (4.2)$$

onde: D = densidade ( $\text{g.cm}^{-3}$ )

m = massa (g)

v = volume (cm)

### **3.2.4.2 Identificação das Fases Cristalinas**

Para a obtenção dos dados para a identificação das fases cristalinas foi utilizado um difratômetro de raios X da marca Philips, modelo PW1380/80, alocado no LAS/INPE.

A identificação das fases cristalinas contidas nas cerâmicas de alumina-zircônia foi realizada utilizando-se o programa de computador Pcswin (ICDD, EUA) para a indexação dos picos observados nos difratogramas.

A identificação das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) é muito importante para o estudo da transformação de fases característica destas cerâmicas contendo zircônia, visto a sua relação com a tenacidade à fratura do material.

### **3.2.4.3 Porosidade das Cerâmicas Sinterizadas**

A determinação do percentual de poros interconectantes foi realizada com o uso da mesma técnica de porosimetria de mercúrio utilizada nos compactados à verde. O equipamento utilizado foi um porosímetro de mercúrio (Quantachrome, modelo Autoscan 33, LCP/INPE, Cachoeira Paulista, SP)

### **3.2.4.4 Microestrutura das Cerâmicas Sinterizadas**

A microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para avaliar a efetividade dos parâmetros de sinterização, incluindo as variações de composição estudadas. Para isto,

foram observadas tanto as superfícies polidas como as superfícies de fratura obtidas para os diferentes grupos.

### 3.2.5 Caracterização das Propriedades Mecânicas das Cerâmicas Sinterizadas

#### 3.2.5.1 Resistência à Fratura por Flexão em Quatro Pontos

Para a obtenção de medidas de resistência à fratura em cerâmicas, o ensaio de resistência à flexão é constantemente utilizado. Dentre os métodos existentes nessa categoria de ensaios<sup>[7]</sup>, o de flexão em quatro pontos é o que resulta em valores mais confiáveis, devido a uma maior região de incidência do momento fletor. Na configuração do ensaio de flexão em quatro pontos (Figura 3.6), o corpo de prova é apoiado em dois pontos inferiores e a carga é aplicada em dois pontos superiores, permitindo que um volume maior do corpo seja submetido ao carregamento e criando uma região na qual a tensão e o momento fletor são máximos.

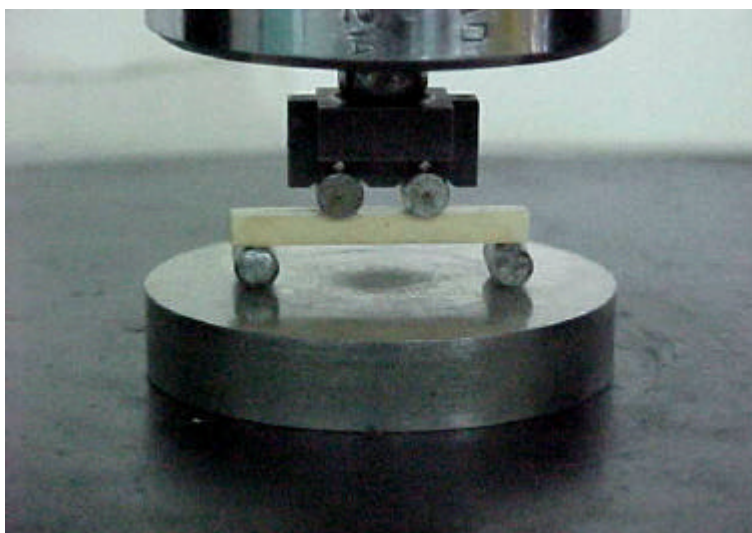


FIGURA 3.6 - Fotografia do ensaio de flexão em 4 pontos.

A tensão de ruptura, em flexão por 4 pontos, é obtida pela Equação 3.3:

$$S = \frac{3P}{2bh^2}(l - e)$$
(3.3)

onde:

S = tensão de resistência à flexão (MPa)

P = carga aplicada (Kgf)

b = largura do corpo de prova (mm)

h = espessura do corpo (mm)

l = espaçamento dos apoios (mm)

e = espaçamento dos pontos de aplicação da carga (mm)

Os 40 corpos de prova obtidos nas sinterizações (10 para cada grupo) foram retificados para os ensaios de flexão, com o intuito de padronizá-los no formato de barras com dimensões de 4mm x 4mm x 30 mm. Durante a retífica, houve rompimento de 11 corpos (2 no grupo 1; 2 no grupo 2; 3 no grupo 3 e 5 no grupo 4). Os demais corpos foram submetidos ao ensaio, em uma velocidade de aplicação de carga de 0,5 mm/min. Estes ensaios foram realizados no Laboratório de Ensaios Mecânicos, no AMR/IAE/CTA, utilizando a máquina de ensaios mecânicos universal Instron, modelo 4301, acoplada a um microcomputador, para o controle dos parâmetros do ensaio e aquisição de dados.

### 3.2.5.2 Microdureza Vickers

A microdureza das amostras foi determinada pelo uso da técnica de penetração Vickers<sup>[81,82]</sup> Nesta técnica, a determinação da microdureza está baseada no tamanho da impressão causada na superfície do material pela carga aplicada no penetrador de diamante (Figura 3.7). Este penetrador tem formato piramidal, com seção quadrada.



A microdureza do material é calculada através da Equação 3.4:

$$H_v = \frac{2P \operatorname{sen} T/2}{a^2} \quad (3.4)$$

onde:

$H_v$  = dureza Vickers (GPa)

$P$  = carga aplicada pelo penetrador (Kgf)

$T$  = ângulo de inclinação do penetrador

$a$  = comprimento médio da diagonal da impressão (cm)

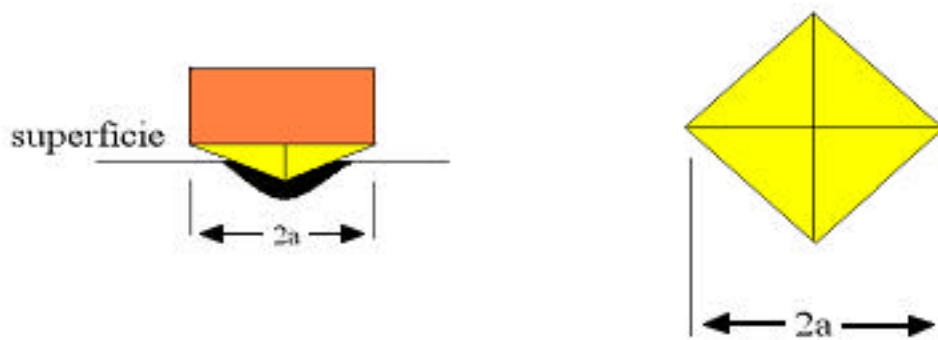


FIGURA 3.7 - Esquemas do penetrador Vickers e impressão provocada.

As medições de microdureza foram feitas usando um durômetro da marca Future Tech, modelo FTM1e, pertencente ao Laboratório de Ensaio Mecânicos, do AMR/IAE/CTA.

### 3.2.5.3 Tenacidade à Fratura

A tenacidade à fratura foi determinada pelo método da impressão Vickers<sup>[83-85]</sup>. Neste método é avaliada a tenacidade do material, em função do comprimento das trincas geradas durante a aplicação da carga através do durômetro Vickers. Desta forma

o penetrador Vickers é empregado para produzir trincas radiais à impressão feita na superfície da cerâmica (Figura 3.8).

As trincas se originam em decorrência da carga aplicada, bem como o seu comprimento é proporcional a essa carga em um mesmo material. Assim, quanto maior a carga aplicada, maior o desenvolvimento da trinca no material. Neste experimento, a carga de impressão foi fixada em 500 kgf.

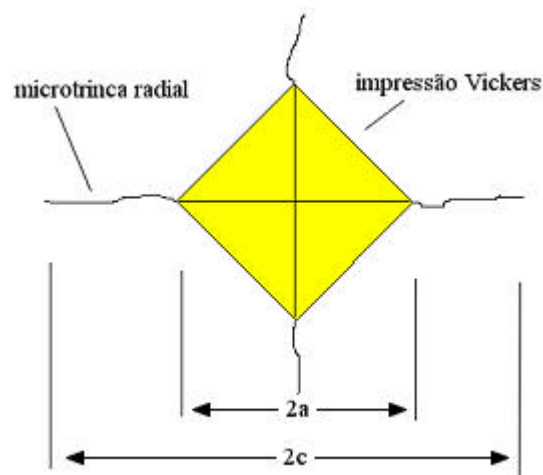


FIGURA 3.8 - Desenho esquemático das microtrincas radiais originadas na superfície da cerâmica decorrente da impressão Vickers.

A fórmula usada no cálculo da tenacidade à fratura foi desenvolvida por Evans e Charles<sup>[85]</sup>. São apresentadas duas expressões, que visam corrigir o valor de  $K_{IC}$ , baseadas em uma constante obtida experimentalmente para várias cerâmicas, e na relação  $c/a$ :

$$K_{IC} = 0,036 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c/a)^{-1,5}, \text{ para } c/a > 2,5 \quad (3.5)$$

$$K_{IC} = 0,011 \cdot E^{0,4} \cdot P^{0,6} \cdot a^{-0,7} \cdot (c/a - 1)^{0,5}, \text{ para } c/a < 2,5 \quad (3.6)$$

onde:

E = Módulo de elasticidade (MPa)

P = Carga aplicada (kgf)

a = Comprimento médio da diagonal da impressão (cm)

c = Comprimento médio da trinca (cm)

As medidas das trincas foram obtidas imediatamente à aplicação da carga. Trincas que tiveram a sua propagação interrompida por falhas na superfície da cerâmica, como poros e trincas, tiveram a sua respectiva impressão descartada.

### **3.2.6 Análise da Fratura**

A análise da fratura busca uma melhor compreensão dos mecanismos de limite de resistência nos materiais. Sua necessidade está baseada na correlação direta entre microestrutura e comportamento mecânico das cerâmicas, fazendo-se necessário o estudo das superfícies de fratura.

Nos materiais cerâmicos, os microdefeitos atuam como concentradores de tensão. Este campo de tensões é amplificado localmente quando um material é submetido a uma tensão externa aplicada, sendo esta amplificação diretamente proporcional ao tamanho do maior defeito.

### **3.2.7 Análise Estatística**

Os resultados obtidos nos ensaios de flexão e microdureza foram submetidos à análise estatística (análise de variância e teste de Tukey, com intervalo de confiança de 95%) para se verificar os níveis de diferença dos dados obtidos entre os grupos experimentais e permitir a comparação dos dados na análise dos resultados.



## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS E DISCUSSÃO

#### 4.1 Caracterização Física dos Pós e dos Compactados

##### 4.1.1 Análise Química dos Pós

Foram realizadas análises por EDX dos pós de In-Ceram Zirconia e do vidro à base de silicato de lantânio em mapeamento por área de  $50 \times 50 \mu\text{m}$ . Foram realizadas 5 medidas para cada tipo de material.

O pó de alumina-zircônia comercial apresentou uma variação de 28 a 34% de zircônia, o que indica uma falta de homogeneidade desta mistura de pós (Tabela 4.1), que poderá resultar em uma cerâmica com diferentes padrões de densificação.

TABELA 4.1 - Composição química obtida por EDX para o pó de zirconia-alumina comercial (In-Ceram Zirconia).

MATERIAL In-Ceram Zirconia	$\text{Al}_2\text{O}_3$ (% em peso)	$\text{ZrO}_2$ (% em peso)
Área de análise 1	66,50	33,50
Área de análise 2	70,61	29,39
Área de análise 3	67,32	32,68
Área de análise 4	65,71	34,29
Área de análise 5	67,88	32,12
Média	67,50	32,50

Os resultados das análises do pó de vidro à base de silicato de lantânio estão apresentados na Tabela 4.2.

TABELA 4.2 - Composição química obtida por EDX para o pó de vidro de silicato de lantânio.

MATERIAL Vidro	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em peso)	SiO <sub>2</sub> (% em peso)	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (% em peso)	outros (% em peso)
Área de análise 1	14,02	19,23	33,31	6,45
Área de análise 2	17,08	14,45	21,10	11,26
Área de análise 3	18,72	17,39	25,48	9,35
Área de análise 4	15,12	18,66	29,49	7,01
Área de análise 5	18,25	16,44	29,25	5,80
Média	16,63	17,23	27,72	7,97

No pó de vidro de silicato de lantânio, foram identificados os elementos químicos alumínio, silício, lantânio, cálcio, boro, sódio e potássio, em concordância às informações fornecidas pelo fabricante.

#### 4.1.2 Análise dos Pós por Difratomia de Raios X

As análises por difratometria de raios X foram realizadas em todos os pós utilizados neste trabalho. A alumina-zircônia comercial e o pó de vidro de lantânio foram analisados para se confirmar as especificações do fabricante, conforme mostrado nos difratogramas das Figuras 4.1 e 4.2.

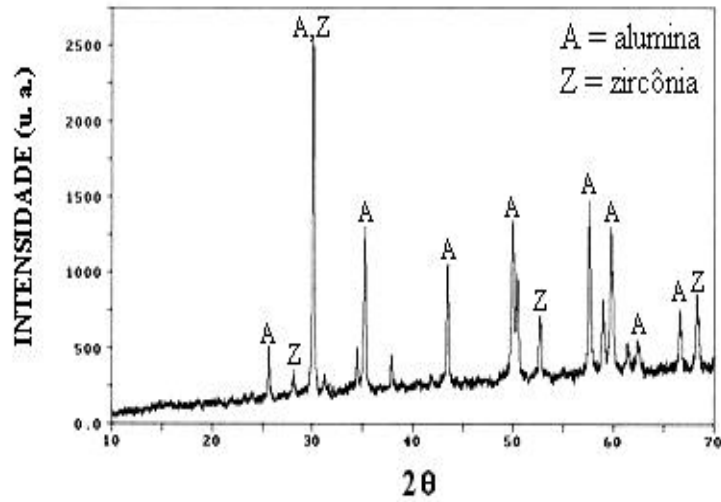


FIGURA 4.1 - Difratoograma de raios X do pó de alumina-zircônia comercial.

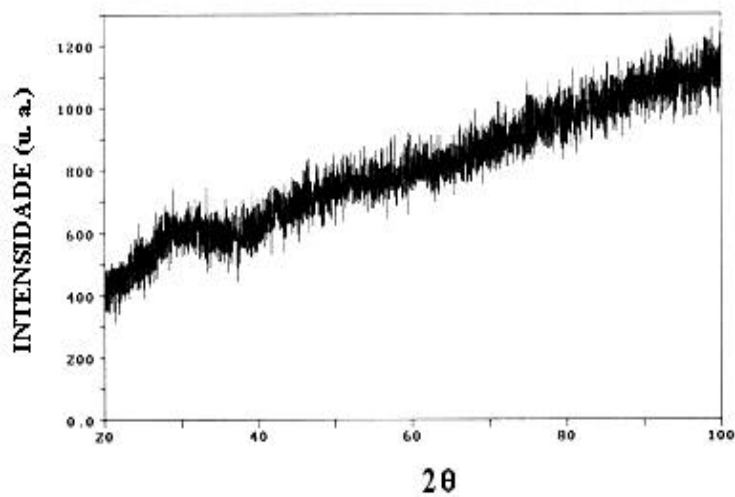


FIGURA 4.2 - Difratoograma de raios X do pó de vidro de silicato de lantânio.

Na Figura 4.3 é mostrado o difratograma de difração de raios X da zircônia tetragonal preparada nos laboratórios do LAS/INPE. Este material foi calcinado em 450° C e a fase cristalina presente é a tetragonal metastável de baixa temperatura. De acordo com Kuranaga<sup>[4]</sup> esta fase cristalina permanece presente no material até 1100° C, quando o material passa a ser composto pela fase tetragonal cristalina de alta temperatura. Portanto, este material calcinado já pode ser chamado de Ce-TZP.

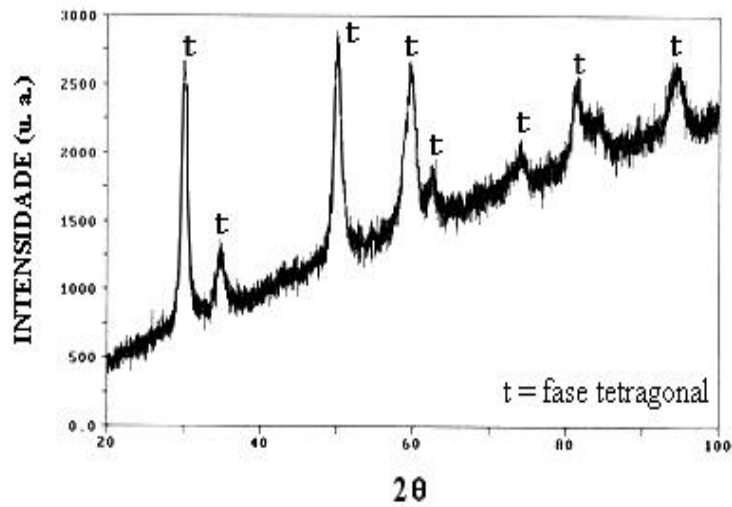


FIGURA 4.3 - Difratoformas de raios X do pó de zircônia calcinada em 450° C produzida neste trabalho.

A alumina comercial utilizada neste trabalho apresenta-se na forma cristalina  $\alpha$ , de acordo com o difratograma de raios X mostrado na Figura 4.4.

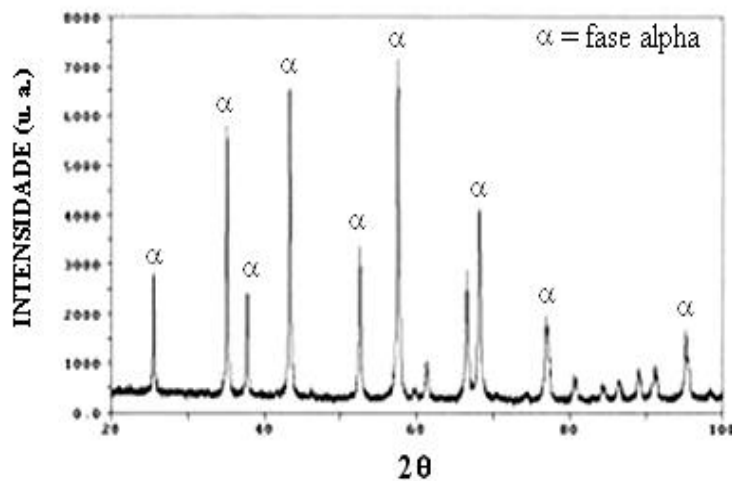


FIGURA 4.4 - Difratoformas de raios X do pó da alumina comercial Alcan OP 1000 utilizada neste trabalho.



A mistura de alumina e zircônia (Ce-TZP) preparada neste trabalho apresenta o diagrama de difração de raios X mostrado na Figura 4.5.

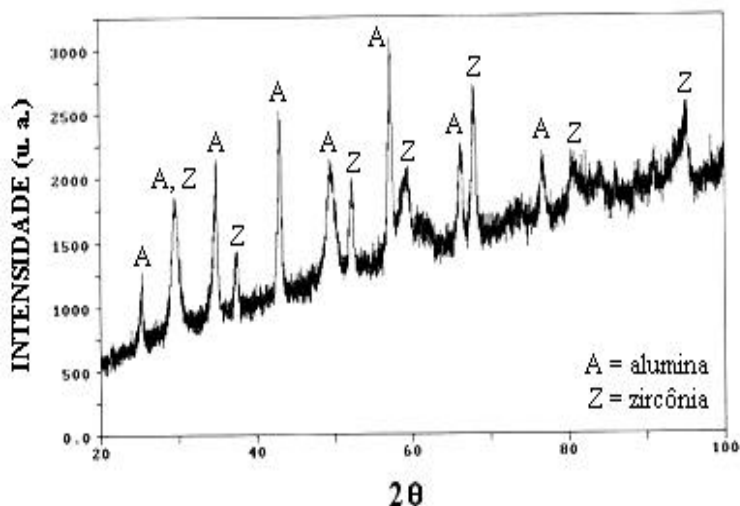


FIGURA 4.5 - Difratograma de raios X da mistura de pós 77% de alumina e 33% de zircônia Ce-TZP (em peso), preparada neste trabalho.

#### 4.1.3 Distribuição de Tamanhos das Partículas nos Pós

A análise de distribuição de tamanhos de partículas foi realizada nos pós de alumina-zircônia comercial, nos pós de alumina e zircônia e sua mistura e nos pós de vidro.

A curva de distribuição granulométrica, mostrada na Figura 4.6, indica que na mistura de alumina-zircônia comercial, as partículas do pó variam de tamanho em uma faixa de distribuição entre 0,05 a 25  $\mu\text{m}$ , sendo a frequência maior de partículas em 5,7  $\mu\text{m}$ .

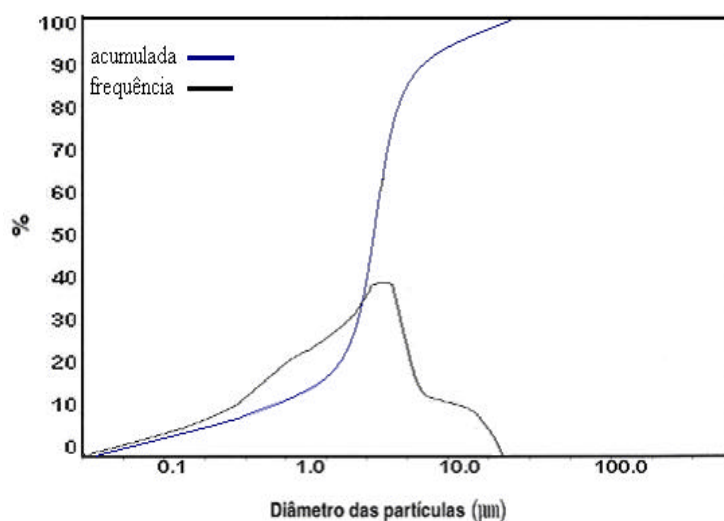


FIGURA 4.6 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas pós de alumina- zircônia comercial (grupo controle).

Na Figura 4.7 é mostrada a curva de distribuição de tamanhos de partículas para o vidro de silicato de lantânio comercial utilizado neste trabalho. Como pode ser observado o tamanho de partículas é muito maior do que o pó de zircônia-alumina comercial (com a frequência maior de partículas em 57 µm).

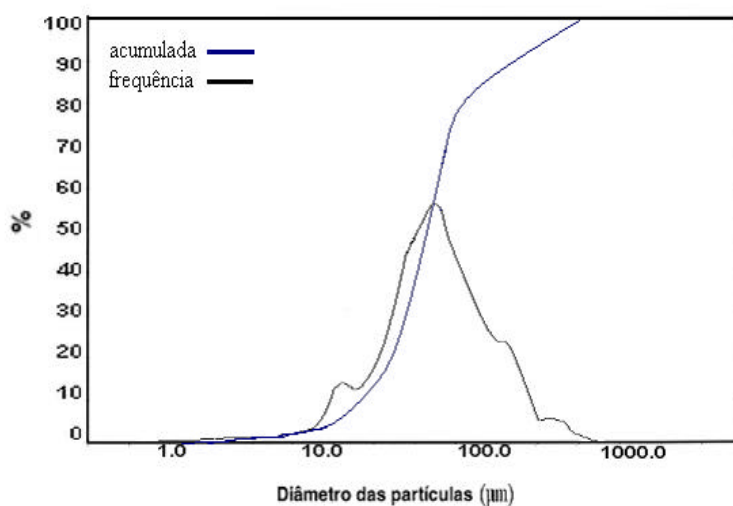


FIGURA 4.7 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas do pó de vidro de lantânio.

O pó de alumina utilizado nos grupos experimentais apresentou partículas de 0,5 a 12  $\mu\text{m}$ , com frequência maior em 0,7  $\mu\text{m}$ , como mostrado na Figura 4.8, correspondendo com os valores fornecidos pela Alcan.

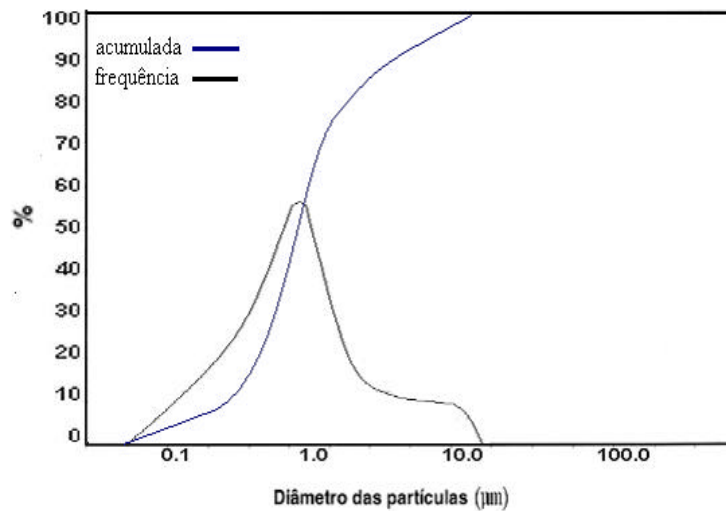


FIGURA 4.8 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós de alumina utilizados nos grupos 2, 3 e 4.

A zircônia produzida no LAS/INPE apresentou uma curva de distribuição de tamanhos de partículas que indicou uma frequência maior de tamanho em 0,9  $\mu\text{m}$ , com uma faixa de tamanhos de 0,5 a 3,1  $\mu\text{m}$  (Figura 4.9).

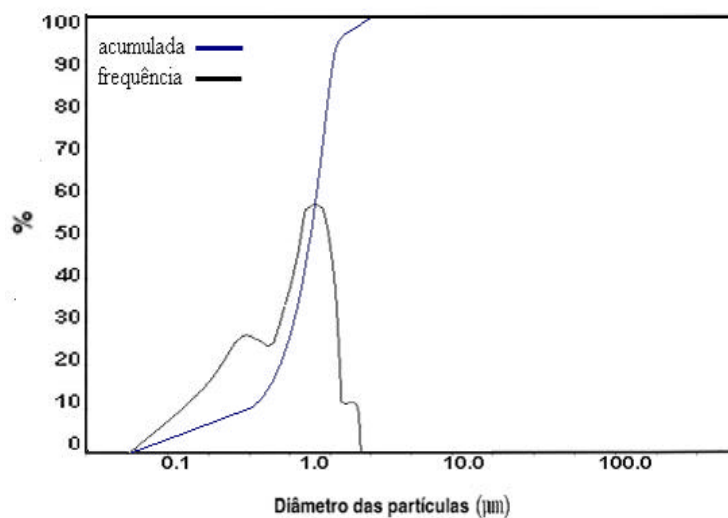


FIGURA 4.9 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós de zircônia produzida no LAS/INPE.

A mistura dos pós de alumina e de zircônia Ce-TZP feita neste trabalho apresentou partículas na faixa de tamanhos muito próxima à mistura comercial, com valores entre 0,5 a 11  $\mu\text{m}$  (Figura 4.10). A frequência maior das partículas do pós no tamanho de 0,7  $\mu\text{m}$ . Observa-se que a curva de distribuição granulométrica desta mistura é bastante parecida com a curva para a alumina, embora esta mistura tenha 33% em peso de zircônia Ce-TZP. Desta forma, a mistura alumina-zircônia possui uma quantidade de partículas com 1  $\mu\text{m}$ , muito menores do que a mistura comercial.

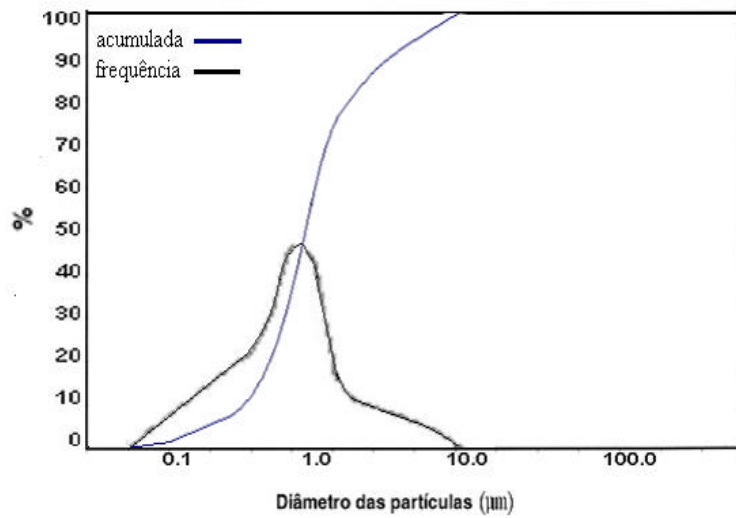


FIGURA 4.10 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós misturados de alumina e zircônia preparada neste trabalho e utilizada para a obtenção das cerâmicas dos grupos 2, 3 e 4.

A mistura de pós de alumina, zircônia Ce-TZP e vidro de silicato de lantânio é apresentada na Figura 4.11.

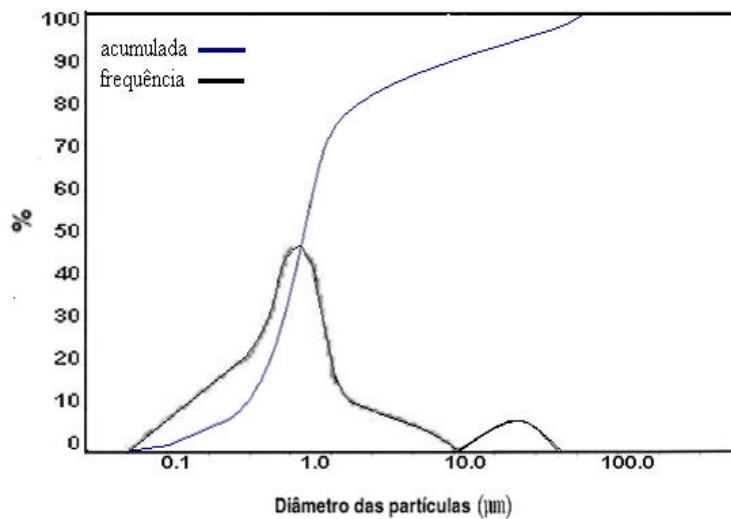


FIGURA 4.11 - Curva de distribuição de tamanhos de partículas dos pós misturados de alumina, zircônia e vidro preparada neste trabalho e utilizada para a obtenção das cerâmicas experimentais dos grupos 3 e 4.

#### 4.1.4 Caracterização dos Pós por MEV

As micrografias obtidas por MEV dos pós do grupo controle (In-Ceram Zirconia e vidro à base de silicato de lantânio) mostraram partículas e agregados com tamanhos e formas irregulares e a distribuição dos tamanhos apresentando-se bastante heterogênea como pode ser visto nas Figuras 4.12 e 4.13. No pó de alumina-zircônia do grupo controle foi observado que o pó é formado quase que totalmente por agregados, com partículas com tamanhos de 0,5 a 10  $\mu\text{m}$ . Esses valores correspondem aos obtidos pela análise de distribuição de partículas realizada previamente. A análise das imagens obtidas por MEV mostrou a presença de partículas com menos de 1  $\mu\text{m}$ , confirmando a distribuição heterogênea desse pó.

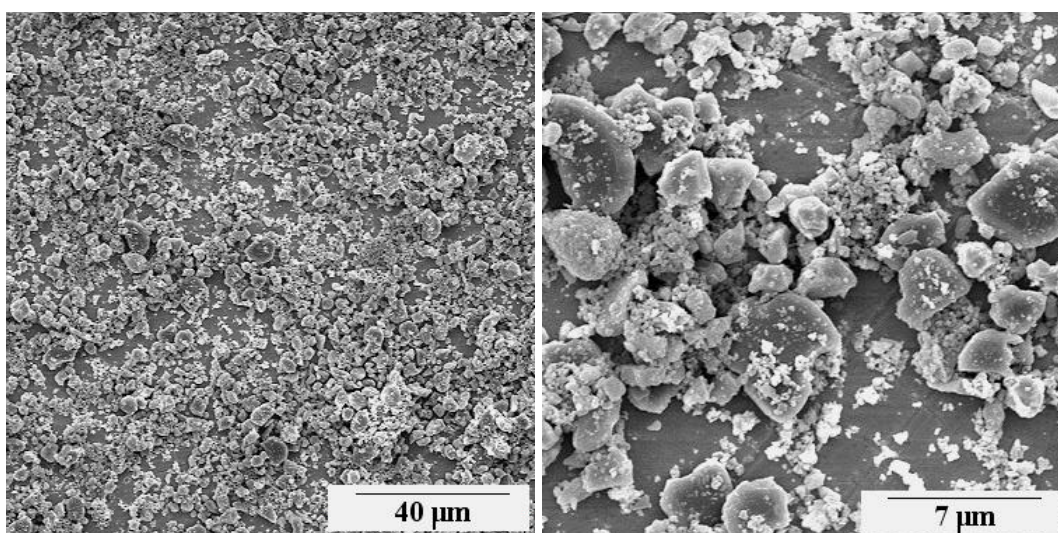


FIGURA 4.12 - Micrografia obtida por MEV do pó de alumina-zircônia comercial (In-Ceram Zirconia), utilizado na produção das cerâmicas do grupo controle (grupo 1).

No pó comercial de vidro à base de silicato de lantânio pode se observar que este material é formado por partículas grandes e densas, com formas muito irregulares, características de vidros submetidos à moagem (Figura 4.14). Neste estudo, foi decidido utilizar o pó do vidro de silicato de lantânio com a distribuição granulométrica original. Atualmente o seu custo é muito alto, cerca de R\$ 3.120,00 por 100 g. Em trabalhos

futuros, pretende-se desenvolver um vidro mais barato, preferencialmente com matérias-primas brasileiras, e com tamanho médio de partículas menores do que 1  $\mu\text{m}$ . Com isto pretende-se uma maior homogeneização da penetração da fase líquida durante a infiltração. Isto pode eliminar a necessidade de jateamento da superfície da peça cerâmica para a retirada de partículas grandes, após a infiltração do vidro, o que mostra que parte deste material não funde totalmente. Além disto, na conformação das cerâmicas por prensagem é necessário uma distribuição granulométrica adequada para se obter o melhor empacotamento possível das partículas dos pós envolvidos (neste caso, misturas dos pós de alumina-zircônia e do vidro).

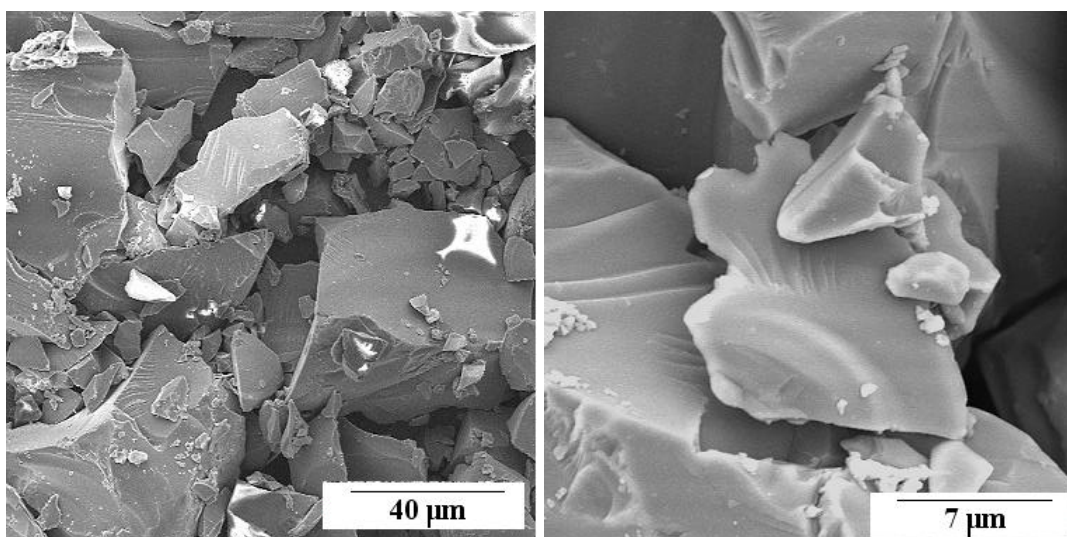


FIGURA 4.13 - Micrografia obtida por MEV do pó do vidro à base de lantânio utilizado neste trabalho.

O pó de alumina comercial (fabricado pela Alcan) apresenta uma distribuição de aglomerados e agregados com a maioria dos tamanhos abaixo de 1  $\mu\text{m}$  (Figura 4.14), confirmando as informações obtidas pelo estudo granulométrico.

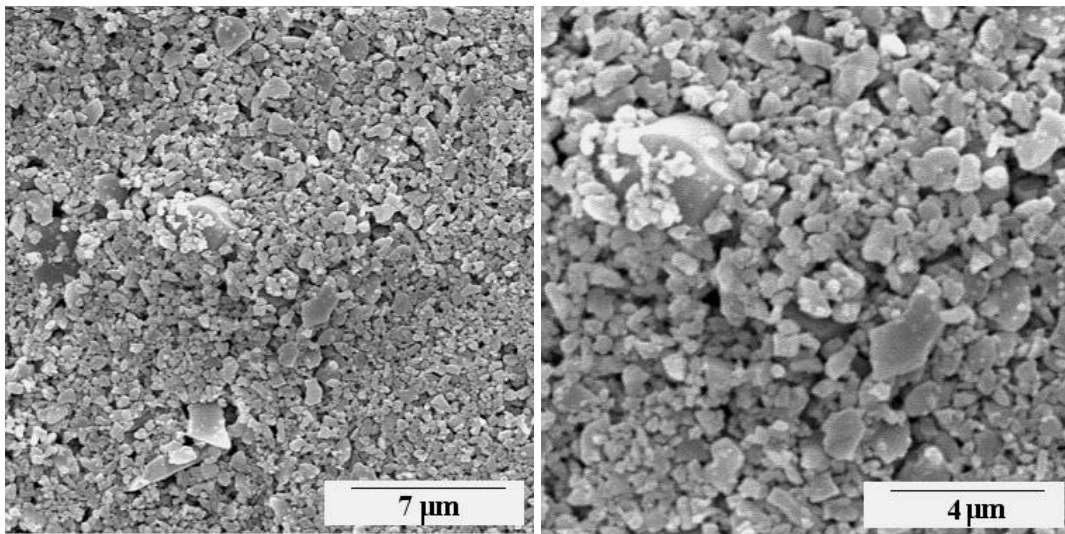


FIGURA 4.14 - Micrografia obtida por MEV do pó de alumina comercial utilizado para a produção da mistura alumina-zircônia Ce-TZP.

O pó de zircônia tetragonal policristalina dopado com céria (Ce-TZP) apresenta a maioria das partículas com tamanhos em torno de 1 µm, como mostra a Figura 4.15. Nesta figura também pode ser observado que este pó possui partículas com formas bastante regulares e os seus tamanhos são coerentes com a distribuição de tamanhos de partículas mostrada na Figura 4.9. Este pó apresenta características de forma e de distribuição de tamanhos de partículas coerentes com os materiais que foram obtidos por Nono<sup>[3]</sup> e Kuranaga<sup>[4]</sup> que utilizaram a mesma técnica para a obtenção desses pós (co-precipitação de hidróxidos e secagem em rotoevaporador) adotada neste estudo.



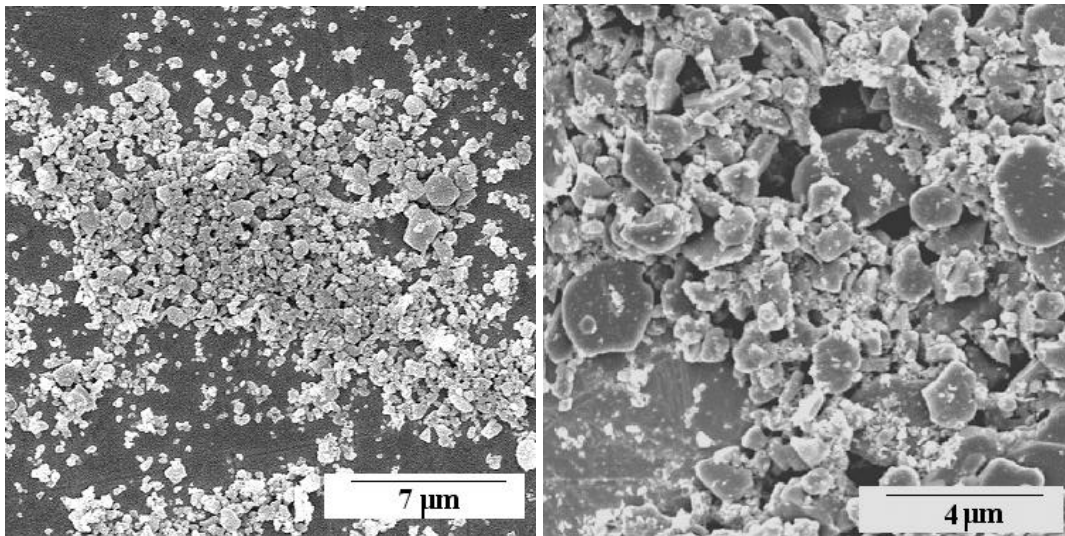


FIGURA 4.15 - Micrografia obtida por MEV dos pós de zircônia obtidos no LAS/INPE.

A mistura dos pós de alumina e de zircônia Ce-TZP utilizada para a obtenção das cerâmicas do grupo 2 (cerâmica de alumina-zircônia porosa com infiltração de vidro), apresenta tamanhos de partículas em torno de 1 µm conforme pode ser observado na Figura 4.16. Este resultado é coerente, visto que os componentes originais de alumina e zircônia também apresentaram tamanho de partículas com esses valores. Este resultado mostra que o tamanho médio e a distribuição de partículas da mistura experimental (INPE/Alcan) apresentam valores granulométricos menores que os encontrados no grupo controle. As partículas desta mistura de pós de alumina e de zircônia apresentam características de forma e distribuição de tamanhos bastante adequadas para se obter um bom empacotamento na etapa de conformação adotada. Pode ser observado pelas imagens obtidas por MEV (Figuras 4.12 e 4.15) e pelas curvas de distribuição granulométrica (Figuras 4.6 e 4.10) que a mistura de pó preparada no LAS possui partículas dentro de uma faixa de tamanhos menores e com formas mais regulares.

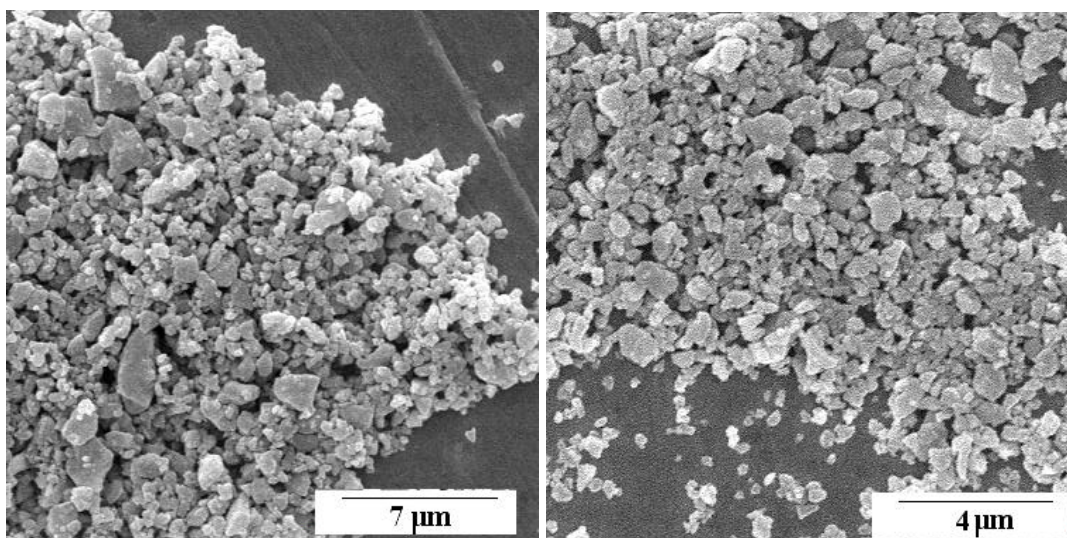


FIGURA 4.16 - Micrografia obtida por MEV do pó de alumina-zircônia, utilizado para a obtenção das cerâmicas do grupo 2.

Para a preparação das misturas do pó de alumina-zircônia Ce-TZP com o vidro à base de silicato de lantânio, foi realizado um peneiramento do pó de vidro. O objetivo foi melhorar o empacotamento e a distribuição de partículas do vidro na mistura de pós de alumina-zircônia. Depois de realizado o peneiramento, o pó de vidro apresentou uma diminuição no tamanho de partículas em relação ao pó de lantânio original, estando agora abaixo de 44 µm, conforme mostrado na distribuição de tamanho de partículas da Figura 4.11. No entanto, o pó resultante apresenta agregados grandes de vidro o que torna a distribuição de tamanhos de partículas mais heterogênea (Figura 4.17), o que deverá influenciar o empacotamento deste pó na conformação por prensagem.

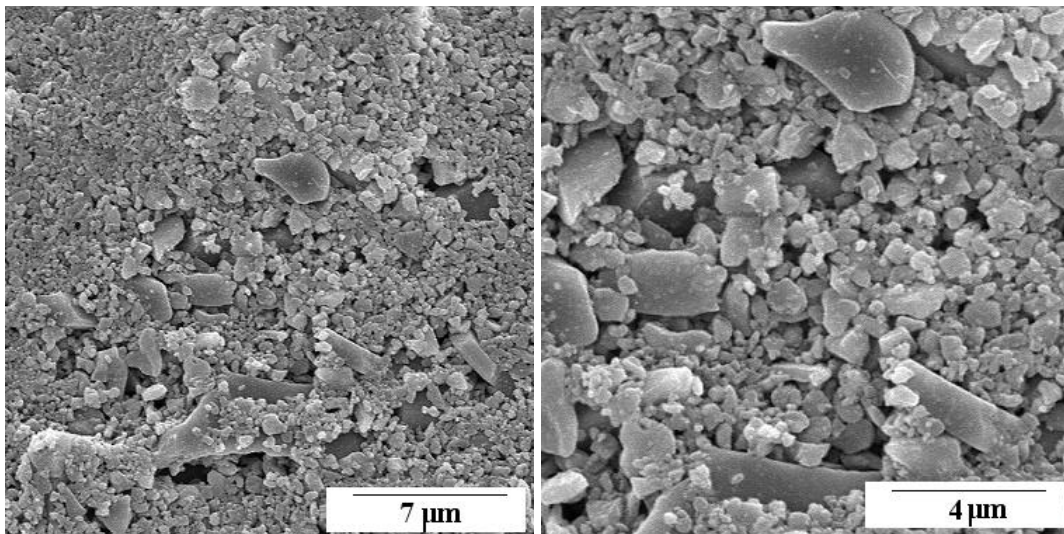


FIGURA 4.17 - Micrografia obtida por MEV da mistura dos pós de alumina-zircônia e de vidro à base de silicato de lantânio utilizado para a obtenção das cerâmicas nos Grupos 3 e 4.

#### 4.1.5 Porosidade das Cerâmicas Pré-Sinterizadas

Para determinar o percentual de porosidade existente nas cerâmicas pré-sinterizadas obtidas por deposição de camadas (grupos 1 e 2) e compactadas uniaxialmente (grupos 3 e 4), foi utilizada a técnica de porosimetria de mercúrio. O grupo 1 (controle) apresentou o maior percentual de porosidade. Os grupos 3 e 4 apresentaram o menor índice, devido à pressão de compactação exercida durante a sua confecção (Tabela 4.3). Devido à distribuição granulométrica do grupo 2, este apresentou valores de porosidade inferiores aos encontrados no grupo 1, apesar da técnica de confecção dos corpos de prova serem iguais.

Tabela 4.3 Percentual de porosidade nas cerâmicas pré-sinterizadas e compactadas.

Grupos	Porosidade (%)
G1 (pré-sinterizada)	53
G2 (pré-sinterizada)	40
G3 / G4 (compactadas por prensagem)	37

#### **4.1.6 Topografia em MEV das Cerâmicas Pré-Sinterizadas e Compactadas a Verde**

As observações em MEV das cerâmicas pré-sinterizadas e compactadas foram realizadas em superfícies de fratura. Tanto os materiais resultantes do grupo controle, como os demais grupos mostraram estados de compactação de partículas coerentes com as características físicas dos pós utilizados (Figuras 4.18 a 4.20). Todos os grupos apresentaram regiões de maior densidade que foram associadas aos agregados existentes nos pós, que não foram quebrados durante a etapa de conformação dos corpos de prova. Estes empacotamentos heterogêneos das partículas dos pós geraram materiais com regiões com porosidade diferentes.

Pode ser observado que cerâmica pré-sinterizada do grupo 1 apresentou porosidade alta, com bastante variação na forma e no tamanhos dos poros, como pode ser visto na Figura 4.18. Como esperado, os agregados são responsáveis pelas regiões mais densas que contribuem para a não homogeneidade na distribuição de poros nas microestruturas destas cerâmicas pré-sinterizadas em 1180° C. Observa-se também a presença de microporos resultantes de falhas no empacotamento das partículas do pó durante a etapa de conformação.

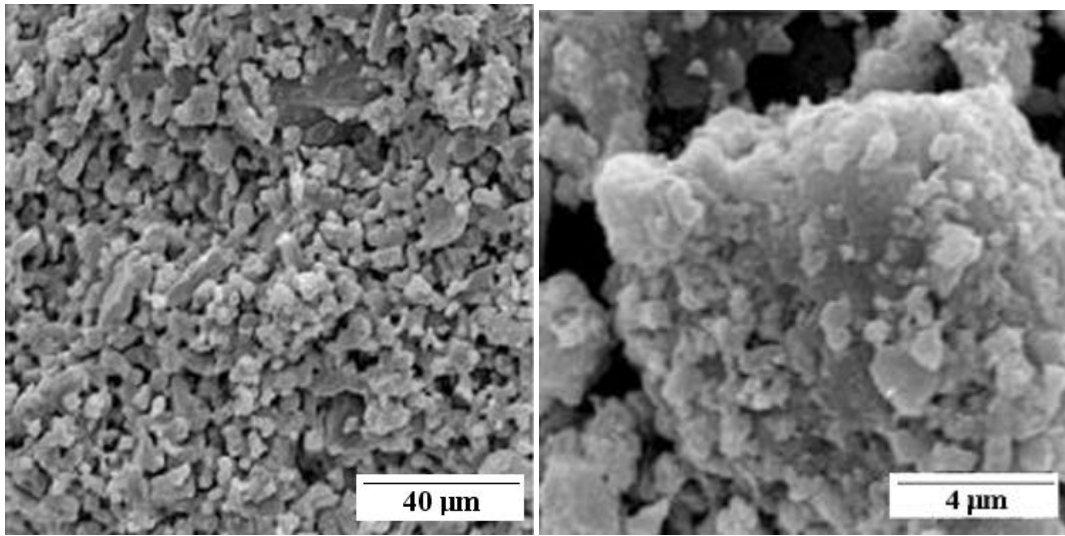


FIGURA 4.18 - Micrografias obtidas por MEV das cerâmicas porosas pré-sinterizadas, utilizando a mistura comercial de alumina-zircônia (grupo 1).

A cerâmica porosa pré-sinterizada em que foi utilizada a mistura de pós de alumina e zircônia Ce-TZP preparadas no LAS/INPE (grupo 2) apresentou uma superfície de fratura mais homogênea quanto a distribuição de defeitos (Figura 4.21). Por ter partículas menores com tamanhos mais homogêneos este material mostra possuir uma maior densificação comparativamente ao grupo controle. Quando observado com maiores aumentos, nota-se que a estrutura do material apresenta poros irregulares, porém com tamanhos menores que as cerâmicas do grupo de controle (grupo 1). Esta porosidade, no entanto é necessária para a infiltração da fase vítrea. No entanto, pode ser observado que este pó apresenta algumas falhas de empacotamento (vazios alongados), que neste tipo de conformação pode estar relacionada com a deposição por camadas da mistura de pós no estado pastoso e/ou com o fato das partículas do pó serem na sua maioria muito pequenas e mais homogêneas do que o material comercial, o que pode dificultar a formação de uma interface mais diluída entre as camadas.

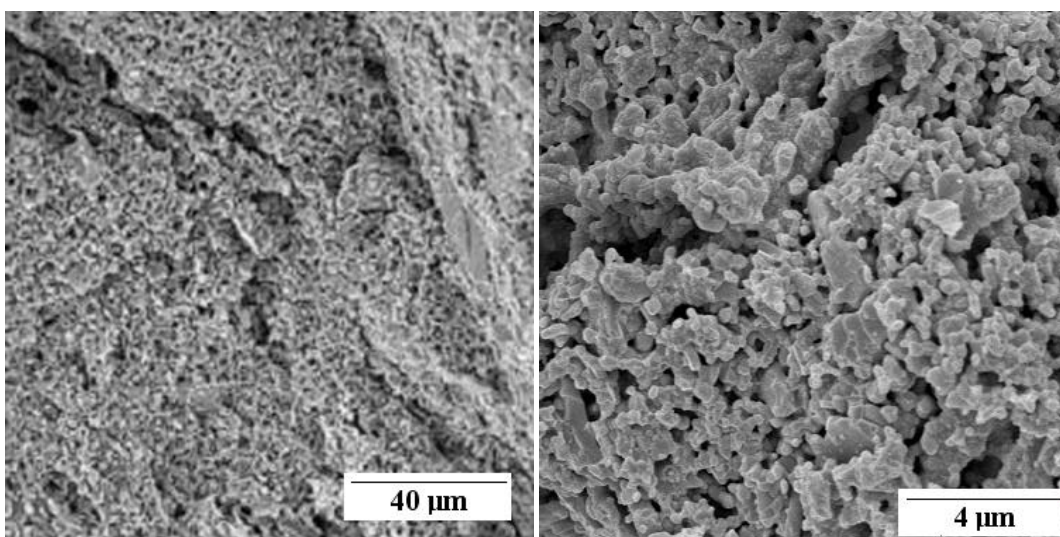


FIGURA 4.19 - Micrografias obtidas por MEV da cerâmica porosa pré-sinterizada produzida a partir da mistura de alumina e zircônia Ce-TZP preparadas no LAS/INPE (grupo 2).

O pó resultante da mistura de alumina-zircônia-vidro preparada no LAS/INPE (grupos 3 e 4) foram compactados uniaxialmente em pressão de 70 MPa, considerando parâmetros obtidos em estudos anteriores (Figura 4.20)<sup>[86,87]</sup>. A utilização deste tipo de prensagem teve como objetivo o aumento da densidade do compacto à verde para se obter um melhor grau de densificação na sinterização via fase líquida. A escolha deste tipo de conformação das cerâmicas foi baseada na necessidade de se investigar um método alternativo de se produzir cerâmicas de zircônia Ce-TZP por sinterização via estado líquido, tanto para aplicações espaciais quanto odontológicas. Sua superfície de fratura apresentou uma distribuição de poros não muito homogênea, mostrando defeitos relacionados à falhas de empacotamento de partículas. Em um aumento maior de uma região aparentemente mais homogênea pode ser observado uma não uniformidade no tamanho, forma e densidade das partículas. Observa-se que as partículas de vidro não estão uniformemente distribuídas. A configuração de poros, no entanto, é a comumente utilizada em compactos cerâmicos que deverão ser sinterizados via estado líquido, mas a distribuição heterogênea de partículas de vidro pode afetar a homogeneidade de distribuição da fase vítrea, e, portanto, o grau de densificação da cerâmica.

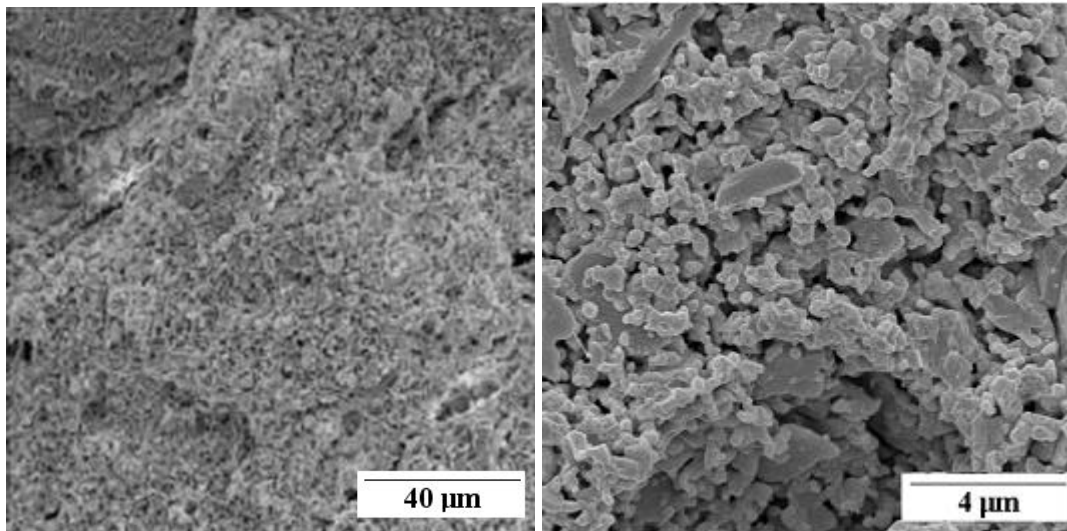


FIGURA 4.20 - Micrografias obtidas por MEV dos compactados por prensagem uniaxial de alumina-zircônia-vidro dos grupos 3 e 4.

## 4.2 Características das Cerâmicas Sinterizadas

### 4.2.1 Retração Linear e Porosidade

Os valores médios de retração lineares (em 10 amostras) estão listados na Tabela 4.4. Para a obtenção destes valores foram realizadas medições em 10 CPs de cada grupo. Nas cerâmicas dos grupos 1 (controle) e 2 as medidas iniciais foram obtidas da matriz metálica utilizada para a confecção do molde flexível e as medições finais verificadas após a etapa de infiltração da fase vítrea. Nos Grupos 3 e 4, as medidas iniciais também foram obtidas das dimensões da matriz metálica inicial e as medições finais foram provenientes dos corpos sinterizados.

TABELA 4.4 - Valores médios da retração linear das cerâmicas sinterizadas.

GRUPOS	RETRAÇÃO LINEAR (%)
G1 (pré-sinterizada e sinterizada)	0,34 ( $\pm$ 0,05)
G2 (pré-sinterizada e sinterizada)	0,31 ( $\pm$ 0,03)
G3 (compactada por prensagem e sinterizada)	0,39 ( $\pm$ 0,07)
G4 (compactada por prensagem e sinterizada)	0,19 ( $\pm$ 0,08)

Nos grupos sinterizados por infiltração (G1 - grupo 1 e G2 - grupo 2), a fase vítrea foi aplicada em uma cerâmica pré-sinterizada em 1180° C frágil e porosa, houve uma retração menor pois na verdade, esta cerâmica foi submetida à sinterização via estado sólido, que ficou restrita apenas ao primeiro estágio. Posteriormente, foi aplicada a fase vítrea, por um processo de aplicação do vidro diluído em água destilada, que atuou como um ligante para as partículas cerâmica anteriormente porosa. Devido à temperatura de infiltração ser baixa (1140° C), a estrutura inicial formada praticamente não sofreu alteração dimensional.

Em contrapartida, esperava-se uma retração maior nas cerâmicas que já possuíam vidro na composição inicial (grupos 3 e 4). Os valores menores de retração linear obtidos podem estar relacionados à distribuição heterogênea de partículas de vidro. Isto deu origem a regiões com fase líquida e regiões sem esta fase. Como consequência a retração foi heterogênea na cerâmica. Deve se considerado também que os métodos de incorporação da fase vítrea são muito diferentes.

Os valores de porosidade obtidos para as cerâmicas sinterizadas encontram-se listados na Tabela 4.5. Em decorrência da infiltração da fase vítrea, houve uma diminuição acentuada na porosidade nos grupos 1 e 2 em relação aos materiais pré-sinterizados. O grupo 2 apresentou uma menor porosidade entre os grupos, sobretudo ao material do grupo 1, que é um material comercial. A razão para isto parece ser o maior



grau de empacotamento das partículas do pó na cerâmica a verde (menor tamanho de poros).

A diminuição na porosidade nos grupos 3 e 4 é decorrente do preenchimento dos vazios pela fase vítrea. Nestas cerâmicas o decréscimo foi maior no grupo 3, onde a temperatura de sinterização foi maior (1180° C).

TABELA 4.5 - Porosidade das cerâmicas sinterizadas.

Grupos	Porosidade (%)
G1	11
G2	8
G3	20
G4	33

Em uma relação retração-porosidade, verificou-se que o grupo 4 apresentou o menor valor de retração e manteve praticamente seu valor de porosidade. Isso se deve provavelmente ao tamanho de partículas do vidro, insuficiente para promover o adequado escoamento da fase líquida nos poros formados.

#### 4.2.2 Fases Cristalinas Presentes nas Cerâmicas Sinterizadas

A identificação das fases cristalinas utilizando a técnica de difratometria de raios X realizadas nas superfícies das cerâmicas sinterizadas não mostrou a ocorrência da transformação de fases de zircônia nas cerâmicas estudadas (Figuras 4.21 e 4.22). Isto está coerente com resultados obtidos por outros autores<sup>[3,4]</sup> relatando que a fase tetragonal de baixa temperatura não se transforma em fase monoclinica durante o aquecimento ou resfriamento. Esta transformação, neste sistema, somente ocorre quando induzida por tensão mecânica.

A ocorrência de reação química da alumina e da zircônia com os componentes químicos da fase vítrea não foi detectada por difração de raios X. Isto pode estar

relacionado à não ocorrência de formação destas fases, às quantidades pequenas destas fases se existentes ou ao fato dos picos de difração terem sido encobertos pelos de outras fases presentes em maior quantidade. Pretende-se futuramente realizar investigações neste assunto.

Os difratogramas obtidos nos grupos 1 e 2, mostraram espectros semelhantes entre si, tanto nos corpos pré-sinterizados como nos corpos infiltrados e podem ser observados na Figura 4.23. Isso confirma as características de composição desejadas nos objetivos do trabalho, que é, para o grupo 2, a reprodução do material do grupo 1.

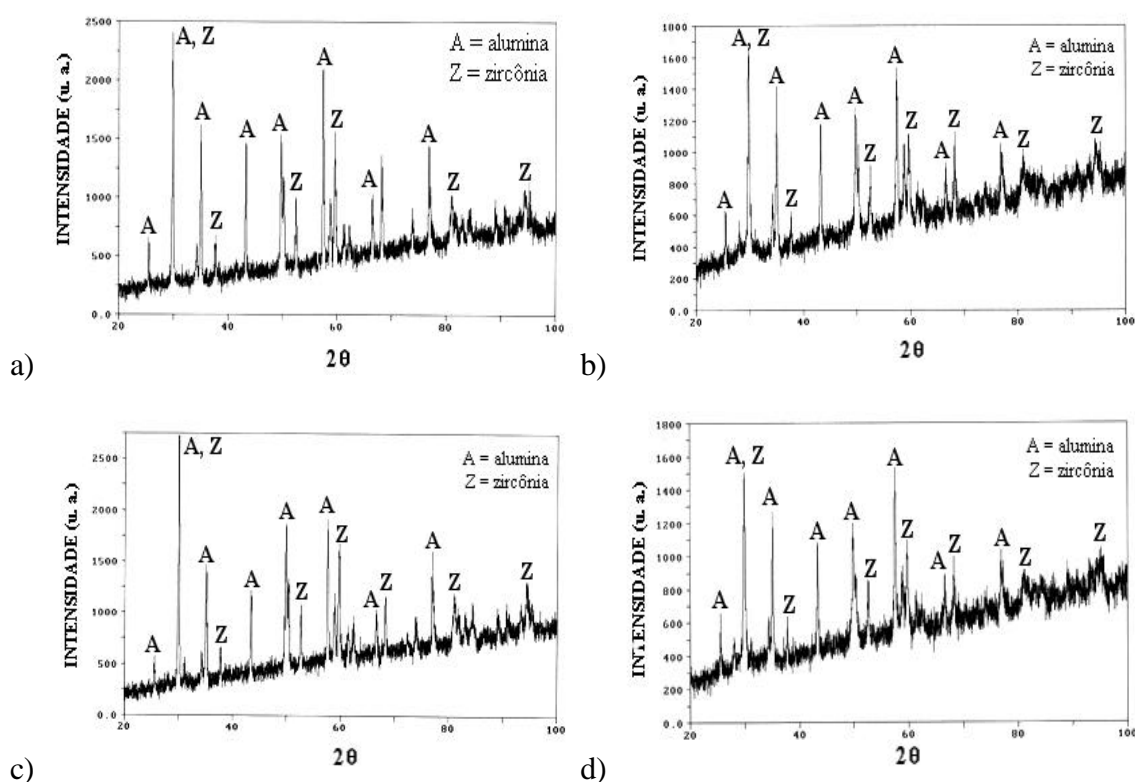


FIGURA 4.21 - Difratogramas de difração de raios X das cerâmicas dos grupos 1 e 2 sinterizadas por infiltração: a) grupo 1 antes da infiltração de vidro; b) grupo 1 após infiltração; c) grupo 2 antes da infiltração de vidro; d) grupo 2 após infiltração.

Já os difratogramas dos Grupos 3 e 4 realizados nos corpos de prova sinterizados, apresentaram características semelhantes aos obtidos nos Grupos 1 e 2, resultado esperado em função da natureza dos pós, indicando uma semelhança nos espectros das fases cristalinas presentes em todos os grupos (Figura 4.24).

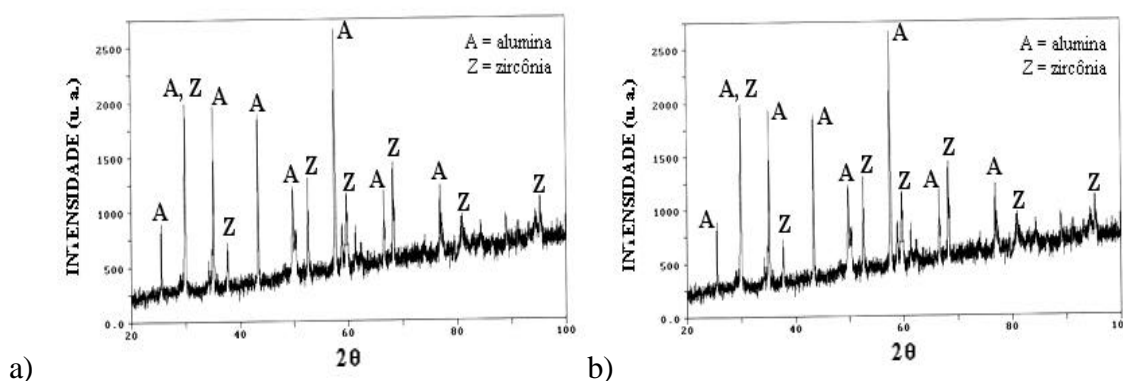
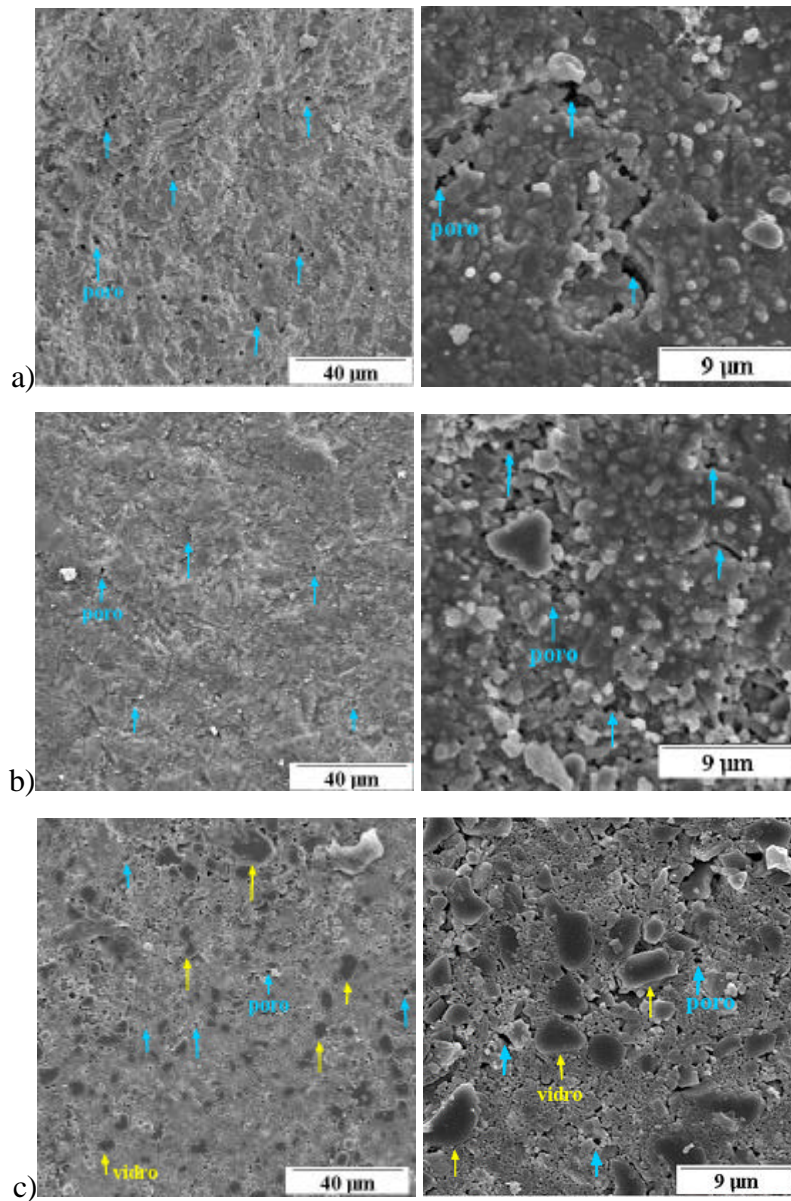


FIGURA 4.22 - Difratogramas de raios X das cerâmicas de alumina-zircônia-vidro sinterizadas via fase vítrea: a) grupo 3; b) grupo 4.

### 4.2.3 Microestruturas das Cerâmicas com Infiltração de Fase Vítrea e das Cerâmicas Sinterizadas

As microestruturas de todas as cerâmicas com infiltração de fase vítrea e das cerâmicas sinterizadas apresentaram uma porosidade indesejada para uso em aplicações estruturais (Figura 4.23), embora essa porosidade possa ser aceita, dependendo de onde elas serão aplicadas e dos requisitos para seu adequado desempenho<sup>[72]</sup>. Vários fatores podem ter causado esta porosidade. Os poros maiores podem ser resultantes de falhas de empacotamento durante a etapa de conformação, que não foram preenchidos pela fase vítrea. O pó de vidro, agente formador de fase líquida, possui partículas muito grandes que resultou em uma distribuição heterogênea no interior dos corpos cerâmicos, dificultando o preenchimento de todos os poros. Em trabalho futuro deverá ser investigado de forma mais sistemática as causas desta porosidade nestes compósitos cerâmicos de alumina-zircônia obtidas por infiltração de fase líquida e por sinterização via fase líquida. Dentre todas as amostras, as cerâmicas obtidas por infiltração de fase líquida no corpo poroso, obtidas a partir das misturas de pós feitas no LAS/INPE (grupo

2) foram as que apresentaram a menor porosidade. Por outro lado, as cerâmicas obtidas por sinterização via fase líquida apresentaram os piores resultados. Neste caso, a cerâmica sinterizada em uma temperatura maior apresentou a maior quantidade de poros grandes.



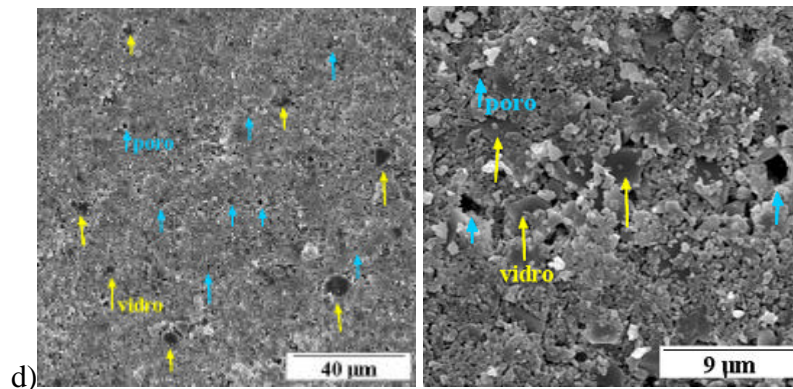


FIGURA 4.23 - Micrografias obtidas em MEV para as superfícies das cerâmicas estudadas: a) grupo 1, b) grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.

Nas superfícies de fratura de todos os grupos estudados pode-se perceber a relação entre fase vítrea e partículas cerâmicas, como é mostrada na Figura 4.24. Nas cerâmicas obtidas por infiltração, a fase vítrea recobre as partículas, penetrando nos poros formados durante a pré-sinterização. Já no grupo 3, houve um recobrimento parcial das partículas, deixando incompleto o processo de densificação do corpo cerâmico. O grupo 4 foi o que apresentou a maior quantidade de poros, sem praticamente nenhuma presença da fase vítrea recobrindo a cerâmica sinterizada. Isso ocorreu pela relação tempo-temperatura (50 minutos, 2h:30) insuficiente para promover a densificação da matriz de alumina-zircônia pelo vidro. Este tipo de microestrutura é indicativo de materiais com baixa resistência mecânica, limitando sua aplicação a requisitos de desempenho menores.

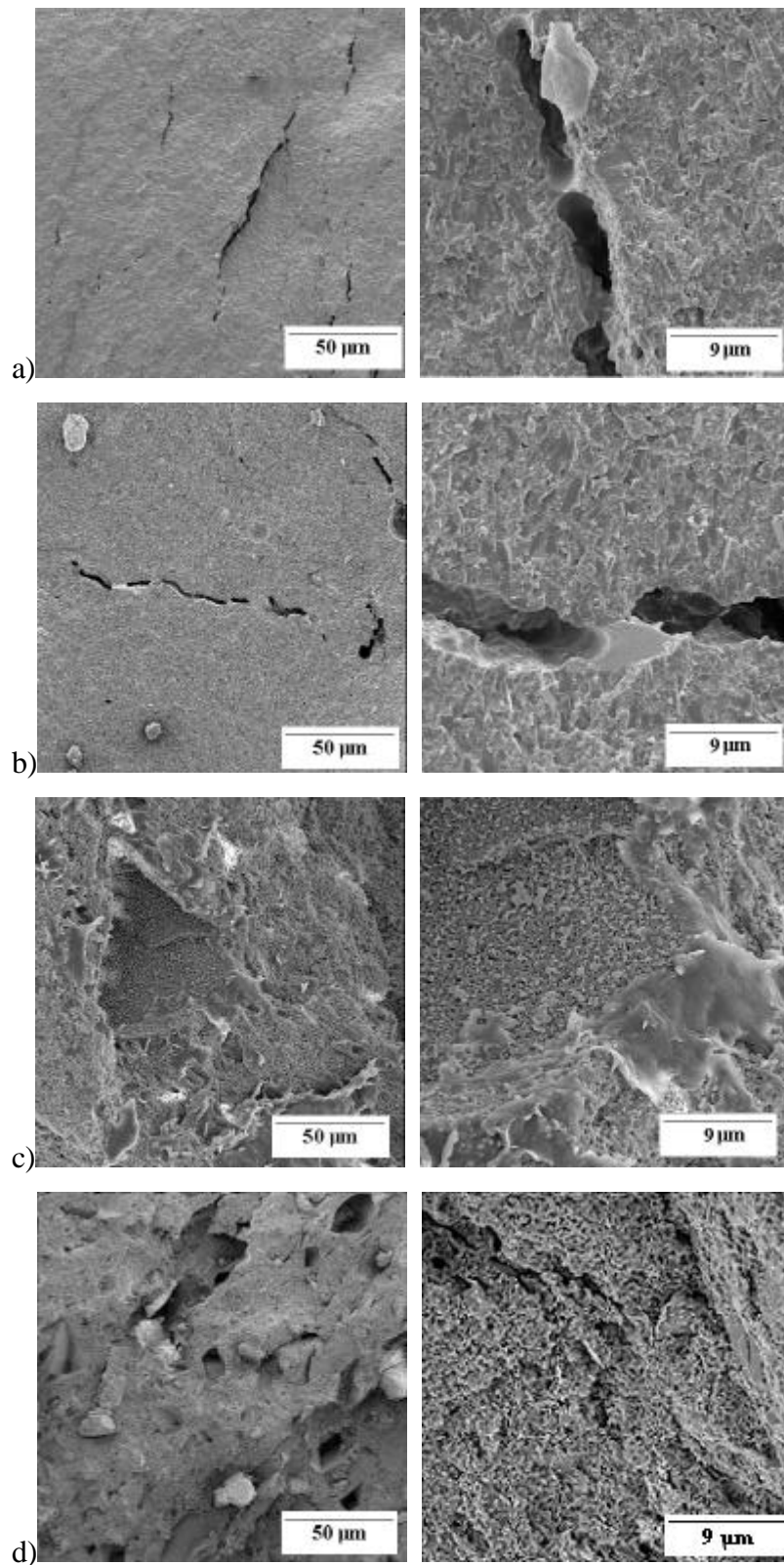


FIGURA 4.24 - Micrografias obtidas em MEV para as superfícies de fratura: a) grupo 1, b) grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.

### 4.3 Determinação dos Valores de Propriedades Mecânicas

#### 4.3.1 Resistência à Flexão

Os ensaios de resistência à flexão em 4 pontos foram realizados em todas as cerâmicas dos grupos estudados neste trabalho.

As amostras do grupo 1 apresentaram o maior valor individual nos ensaios (462,8 MPa) , com média de  $275,87 \pm 141,26$  MPa conforme Tabela 4.6. Apresentaram também a maior variabilidade nos resultados como mostrado no gráfico da Figura 4.25. Estes valores são coerentes aos encontrados na literatura para este tipo de material<sup>[88]</sup>.

TABELA 4.6 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 1.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
TENSÃO DE FRATURA (MPa)	408,75	462,80	294,00	180,28	186,44	192,90	228,97	252,87

As amostras que apresentaram a maior média foram as do grupo 2 ( $338,03 \pm 136,33$  MPa), como pode ser visto na Tabela 4.7, sendo que este grupo apresentou um menor espalhamento nos resultados, quando comparado com os do grupo 1 (controle) e apresentado na Figura 4.25.

TABELA 4.7 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 2.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7	8
TENSÃO DE FRATURA (MPa)	456,16	339,71	216,66	396,83	381,92	426,4	183,49	303,14

Para os grupos 3 e 4, os valores foram muito baixos, com médias de  $63,50 \pm 4,82$  e  $59,03 \pm 11,13$  MPa respectivamente, como pode ser visto nas Tabelas 4.8 e 4.9. Em comparação com os valores obtidos nos grupos 1 e 2, esses dados limitam a sua aplicação como cerâmica estrutural, embora os valores de dispersão de resultados tenham sido menores, com visto na Figura 4.25.

TABELA 4.8 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 3.

AMOSTRA	1	2	3	4	5	6	7
TENSÃO DE FRATURA (MPa)	64,88	67,89	63,66	59,42	63,25	58,24	67,22

TABELA 4.9 - Valores de tensão de ruptura das cerâmicas do grupo 4.

AMOSTRA	1	2	3	4	5
TENSÃO DE FRATURA (MPa)	54,64	55,24	51,27	73,54	60,46



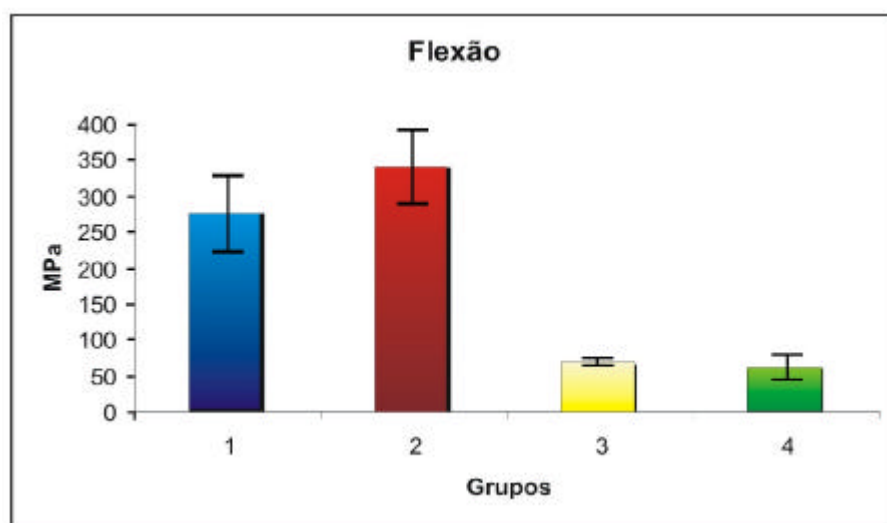


FIGURA 4.25 - Gráfico com os valores de tensão de ruptura por flexão em 4 pontos para as cerâmicas estudadas.

Os materiais dos grupos das cerâmicas porosas com infiltração de fase vítrea apresentaram valores altos de dispersões na tensão de ruptura, que podem ser relacionados às microestruturas dos materiais, que apresentaram poros de vários tamanhos. Os poros são considerados defeitos nas cerâmicas estruturais e atuam como regiões concentradoras de tensão, como mencionado no Capítulo 2. Quando o material é submetido a uma tensão externa, este campo de tensões é amplificado, iniciando trincas na sua microestrutura, precipitando a fratura do material e conseqüentemente diminuindo seu valor de resistência mecânica. Na infiltração, o vidro tende a preencher os poros, ocupando o espaço vazio resultante da pré-sinterização. Além de minimizar o efeito da concentração de tensões, esta fase vítrea confere uma resistência maior ao “esqueleto” poroso e este material passa a ser um compósito cerâmico, onde as duas fases presentes (sólida cristalina e vítrea) contribuem para os valores dos parâmetros de propriedades mecânicas do sistema.

Nas cerâmicas sinterizadas dos grupos 3 e 4, que foram produzidas pela mistura dos pós (alumina, zircônia Ce-TZP e vidro) e sinterizadas via fase líquida, os valores baixos de tensão de ruptura estão relacionados principalmente à não ocorrência da sinterização via fase vítrea em regiões da amostra, devido a não homogeneidade de

distribuição das partículas de vidro no material. Esta pouca homogeneidade está relacionada ao fato das partículas de vidro serem muito maiores do que as partículas de alumina e zircônia. Nas demais regiões da amostra, no entanto, devido à falta de fase líquida, ocorreu um início de sinterização via estado sólido entre as partículas pequenas da alumina e/ou da zircônia.

Devido a esta sinterização heterogênea, aparentemente a porcentagem de vidro (10 %), adicionada a mistura foi alta. As porcentagens de fase vítrea estão na ordem de 3 % em peso, conforme a literatura específica<sup>[8-10]</sup>. A escolha dessa porcentagem tem relação com a quantidade de vidro, em peso, utilizada no processo de infiltração para produção das amostras do grupo de controle, a partir de materiais comerciais. Ao manter a mesma porcentagem, a comparação entre os resultados obtidos para todos os grupos teria uma melhor representatividade (ou seja, cerâmicas cristalinas de alumina-zircônia com 10 % em peso de fase vítrea), sem a incorporação de mais uma variável, no caso a quantidade de vidro.

#### **4.3.2 Microdureza Vickers**

Este ensaio foi realizado nas cerâmicas dos grupos 1 e 2 apenas. As demais cerâmicas provenientes dos outros grupos resultaram em corpos de prova porosos e muito frágeis, cujas superfícies não permitiram a identificação e conseqüente medição das marcas do penetrador Vickers. Desta forma não foi possível quantificar a dureza destes materiais nesta escala, prejudicando as análises comparativas entre os todos os grupos.

Os valores de microdureza Vickers são apresentados na Tabela 4.10. Os valores obtidos representam a média de 5 medições feitas em cada amostra. O valor mais alto de microdureza foi obtido nas amostras do grupo 2, que também teve o valor médio maior ( $12.06 \pm 0,34$  GPa), como pode ser observado no gráfico da Figura 4.26.

TABELA 4.10 - Valores de microdureza Vickers ( $H_V$ ).

GRUPO 1 $H_V$ (GPa)	GRUPO 2 $H_V$ (GPa)
10,51	12,28
10,84	11,51
11,19	12,11
11,08	12,14
-	12,28

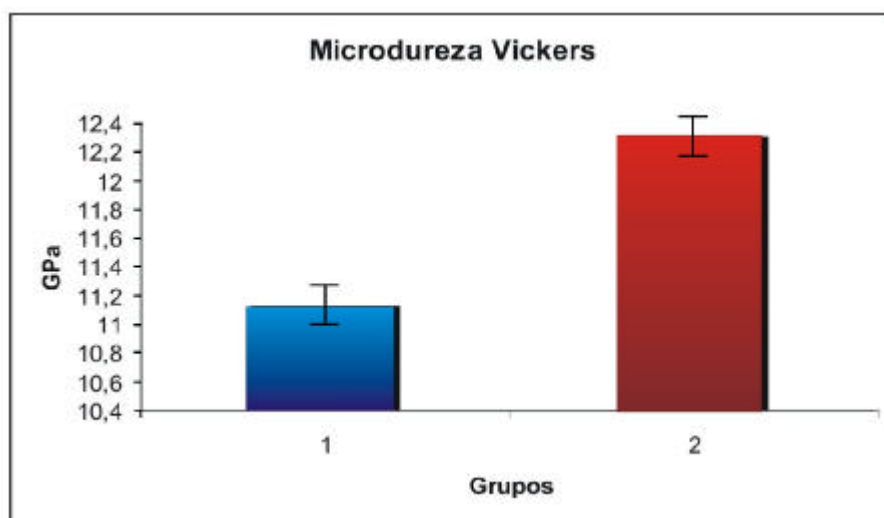


FIGURA 4.26 - Gráfico com os valores de microdureza Vickers das cerâmicas dos grupos 1 e 2.

A utilização do método Vickers tem sido reportada para determinar a microdureza superficial de materiais cerâmicos<sup>[89-91]</sup> e oferece vantagens como: i) impressões que não inutilizam a peça; ii) grande precisão de medida; iii) deformação nula do penetrador; iv) existência de apenas uma escala de dureza<sup>[89]</sup>.

Os valores obtidos nesse estudo estão diretamente relacionados com a quantidade de poros e de microtrincas presentes nas cerâmicas estudadas.

### 4.3.3 Tenacidade à Fratura

Os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foram obtidos pelo cálculo do comprimento da trinca. Os resultados são mostrados na Tabela 4.10 e na Figura 4.27. O valor máximo de  $K_{IC}$  de 2,62 MPa.m<sup>1/2</sup>, foi obtido na cerâmica do grupo 2. Os valores médios de tenacidade à fratura foram de  $2,20 \pm 0,28$  MPa.m<sup>1/2</sup> para as cerâmica do grupo 1 e de  $2,42 \pm 0,29$  MPa.m<sup>1/2</sup> para o grupo 2. As cerâmicas tanto do grupo 1 como do grupo 2 apresentaram praticamente a mesma ordem de grandeza, porém a média do grupo 2 foi ligeiramente maior.

TABELA 4.11 - Valores de tenacidade à fratura das cerâmicas ( $K_{IC}$ ).

GRUPO 1 $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )	GRUPO 2 $K_{IC}$ (MPa.m <sup>1/2</sup> )
2,45	2,62
2,34	2,59
2,19	2,52
2,13	2,30
1,89	2,05

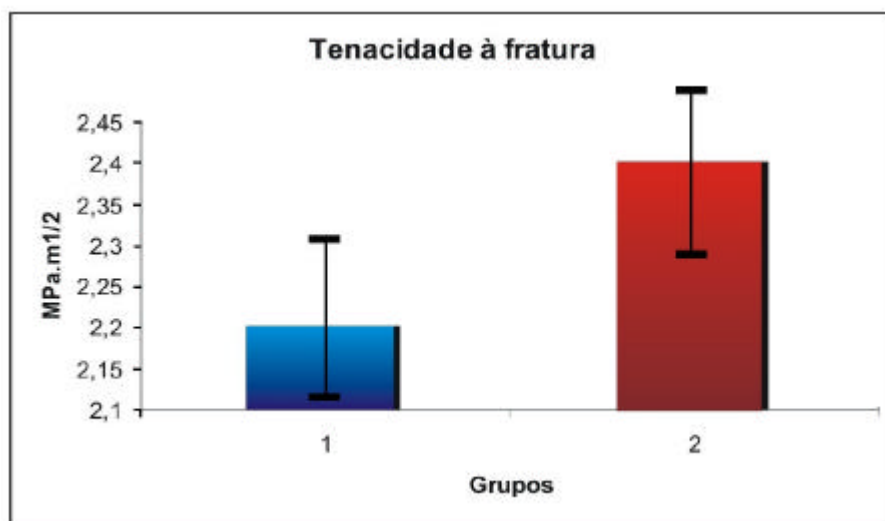


FIGURA 4.27 - Gráfico com os valores de tenacidade a fratura para as cerâmicas dos grupos 1 e 2.

A obtenção da tenacidade à fratura por indentação Vickers em materiais cerâmicos é tida como um método simples e de fácil realização<sup>[92-94]</sup>. Esse método consiste em realizar uma indentação de dureza Vickers na superfície de um material cerâmico com carga suficiente para gerar trincas radiais a partir dos vértices da indentação. Medindo-se o tamanho da trinca de indentação (definido como a distância entre o centro da indentação e a extremidade da trinca radial), é possível obter uma medida aproximada da tenacidade à fratura, utilizando uma das várias equações que correlacionam a tenacidade à fratura, tamanho da trinca, módulo de elasticidade e a dureza Vickers do material<sup>[59]</sup>.

A medição do comprimento da trinca normalmente é feita assumindo-se que a mesma é reta, porém alguns autores<sup>[58,59]</sup> relatam que a medida seja feita somando-se vários segmentos menores da trinca.

Os valores de  $K_{IC}$  medidos por meio da indentação Vickers são considerados menos precisos do que aqueles obtidos nos testes macroscópicos<sup>[95]</sup>. O maior problema dos testes de fratura por indentação é seu alto coeficiente de variação que pode atingir valores entre 30 e 40%<sup>[59]</sup>, relacionado à heterogeneidade da microestrutura das

cerâmicas e às dificuldades em se fazer a medida correta do comprimento da trinca. Para facilitar essa medição pode-se acrescentar uma camada de 20 nm de ouro na superfície polida do corpo de prova antes de se realizar a indentação. Não foram percebidas dificuldades para medir as trincas nos corpos de prova, em concordância com outros trabalhos<sup>[58,59]</sup> que verificaram que o recobrimento não altera o valor medido de  $K_{IC}$ , dureza e relação  $c/a$ .

Outro problema que leva à variabilidade dos dados é o crescimento subcrítico da trinca, que pode ocorrer devido à umidade do ambiente<sup>[95]</sup>. Assim, este trabalho seguiu a recomendação de que as medidas sejam feitas imediatamente após o término da indentação. Esse crescimento subsequente da trinca pode ser retardado quando a indentação é feita em óleo<sup>[81]</sup>, em vez de ar ambiente, embora já tenha sido reportado que esse crescimento subcrítico das trincas também ocorra em óleo<sup>[96]</sup>.

#### **4.4 Análise da Fratura**

Com o objetivo de se estudar o comportamento mecânico dos materiais utilizados neste trabalho, foram feitas imagens das falhas ocorridas, buscando identificar um padrão de fratura para estas cerâmicas.

Com o auxílio de imagens dos corpos após a sua ruptura em flexão, verificou-se a localização da região onde ocorreu o padrão de fratura. Para todas as amostras, a fratura ocorreu na região de solitação entre apoios superiores. Houve uma relação direta entre valores de resistência e localização do padrão de fratura (Figura 4.28). Os resultados mais altos foram obtidos nos materiais com linhas de fratura mais centrais, sendo o inverso verdadeiro, quanto mais afastada a linha de fratura do centro (e conseqüentemente mais próxima dos apoios), menor a tensão de ruptura. Estes dados foram coerentes com a literatura<sup>[94]</sup>.

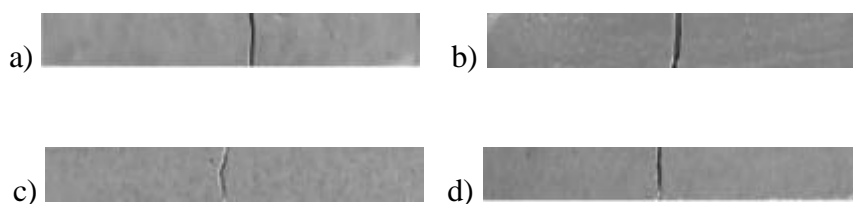


FIGURA 4.28 - Linha de fratura dos corpos de prova que obtiveram os maiores valores de resistência de cada grupo: a) grupo 1, b) grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.

Os materiais frágeis são mais sensíveis a concentração de esforços, como foi ressaltado no capítulo de revisão bibliográfica. Desta forma, cuidados especiais são tomados para minimizar este efeito e não alterar os resultados dos ensaios. Para tanto, todas as dimensões do corpo de prova e do sistema de ensaio guardam uma relação entre si para evitar a introduções destas tensões que são conhecidas como tensões parasitas que podem influenciar nos valores obtidos<sup>[7]</sup>.

As superfícies de fratura foram observadas em lupa, para uma melhor correlação microestrutura-resistência.

Nas cerâmicas sinterizadas via infiltração de fase vítrea, as microestruturas apresentaram macroporosos oriundos da confecção destes materiais que podem ser considerados como defeitos iniciadores da fratura<sup>[85,88,95]</sup>. O vidro de infiltração não conseguiu preencher essas porosidades, que ficaram contidas nas microestruturas como pode ser visto na Figura 4.29.

Já nas cerâmicas dos grupos 3 e 4, como não houve uma adequada densificação dos materiais, nota-se uma maior quantidade de macrodefeitos, que pode explicar os baixos valores da resistência a flexão, encontrada para estas cerâmicas.

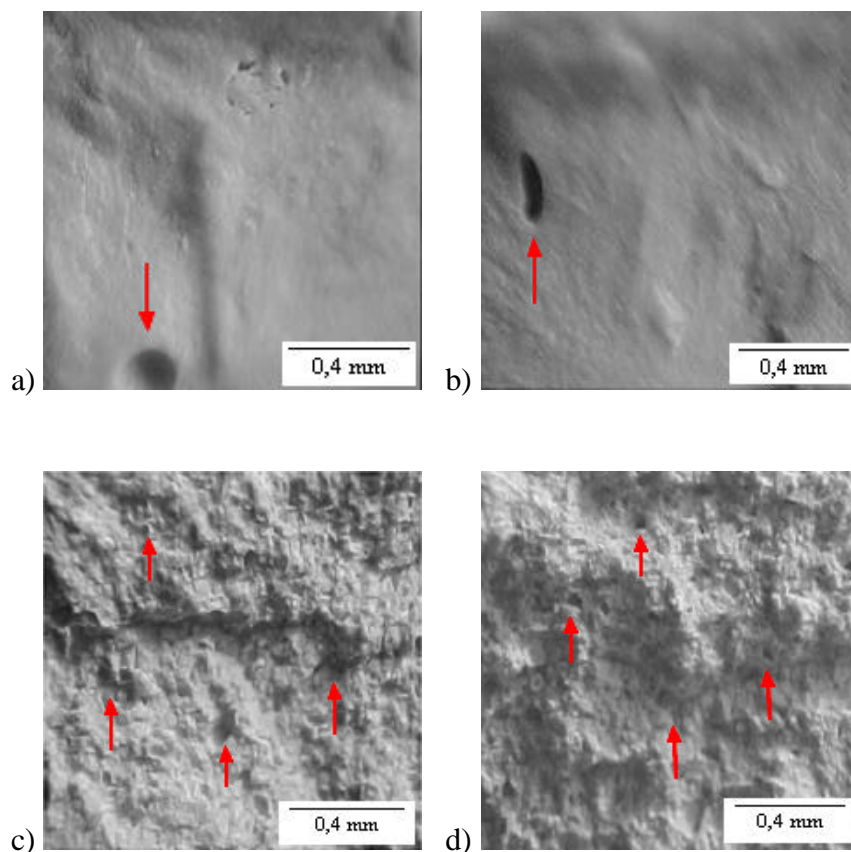


FIGURA 4.29 - Imagens feitas por lupa das superfícies de fratura dos grupos estudados:  
a) grupo 1, b) grupo 2, c) grupo 3 e d) grupo 4.

#### 4.5 Análise Estatística

Em todos os resultados obtidos neste trabalho foram feitas avaliações estatísticas dos valores, utilizando a técnica de análise de variância e teste “t” de Student com intervalo de confiança de 95%.

Pela análise dos resultados, não houve diferença estatisticamente significativa nos ensaios de flexão entre os grupos sinterizados por infiltração, porém, quando estes foram comparados aos outros grupos, a diferença estatística foi revelada e esta mostrada na Tabela 4.12.



TABELA 4.12 - Valores estatísticos dos ensaios de flexão

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mínimo	Máximo	Variação	N
G1	275,8763	106,68808	37,71993	180,28	462,8	282,52	8
G2	338,0388	97,81991	34,58456	183,49	456,16	272,67	8
G3	63,50857	3,63814	1,37509	58,24	67,89	9,65	7
G4	59,03	8,7527	3,91432	51,27	73,54	22,27	5

A microdureza Vickers foi realizada somente entre os Grupos 1 e 2, devido à fragilidade apresentada pelos demais grupos.

Os valores indicaram diferença estatisticamente significativa para estes materiais, com superioridade para o grupo 2 (Tabela 4.13).

TABELA 4.13 - Valores estatísticos para os ensaios de microdureza Vickers

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mínimo	Máximo	Variação	N
G1	1112,775	30,5002	15,2501	1072,7	1141,5	68,8	4
G2	1230,92	32,75625	14,64904	1174,2	1253,2	79	5

Na análise estatística, os valores de tenacidade à fratura se mostraram estatisticamente iguais (Tabela 4.14). Como esses valores foram obtidos através da técnica de penetração Vickers, só foram comparados os materiais sinterizados por infiltração de fase vítrea. Os resultados entre os dois grupos avaliados mostrou uma capacidade semelhante desses materiais suportarem a propagação de uma trinca, com ligeira superioridade observada nos materiais do grupo 2.

TABELA 4.14 - Valores estatísticos para os resultados da tenacidade à fratura.

	Média	Desvio Padrão	Erro Padrão	Mínimo	Máximo	Variação	N
G1	2,2	0,21401	0,09571	1,89	2,45	0,56	5
G2	2,416	0,23985	0,10727	2,05	2,62	0,57	5



## CAPÍTULO 5

### CONCLUSÕES

Este trabalho teve caráter investigativo e trata-se do primeiro estudo de obtenção de compósitos cerâmicos de alumina-zircônia Ce-TZP com a presença de fase vítrea por integrantes do Grupo de Pesquisas SUCERA do LAS/INPE. Embora este tipo de cerâmica já exista no mercado, não existem referências específicas na literatura, relacionadas à sua obtenção, caracterização e propriedades mecânicas.

Neste estudo foram desenvolvidos e caracterizados compósitos cerâmicos de  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$  obtidos através de duas técnicas de densificação via fase líquida (proveniente do vidro de  $\text{SiO}_2\text{-B}_2\text{O}_3\text{-La}_2\text{O}_3$ ). Uma obtida por infiltração da fase vítrea em cerâmicas de alumina-zircônia porosas (pré-sinterizadas) e outra por sinterização via fase líquida de corpos cerâmicos obtidos a partir da mistura dos pós de alumina, zircônia e vidro. Nas cerâmicas obtidas neste estudo foram investigadas características da microestrutura e avaliados parâmetros da resistência mecânica (tensão de ruptura, dureza superficial Vickers e tenacidade à fratura), comparando-os com cerâmicas comerciais.

Em relação ao desenvolvimento dos materiais, a obtenção de cerâmicas por infiltração de fase vítrea com matérias-primas nacionais se mostrou adequada e satisfatória, com resultados superiores aos encontrados nas cerâmicas produzidas com matérias-primas comerciais. Este compósito cerâmico de alumina-zircônia Ce-TZP com infiltração de vidro de silicato de lantânio apresentou os valores médios de tensão de ruptura (por flexão em 4 pontos) de 338,03 MPa, microdureza superficial Vickers de 12,06 GPa e tenacidade à fratura (por indentação Vickers) de  $2,41 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ . Estes valores obtidos, utilizando alumina e zircônia brasileiras, são superiores aos encontrados no mesmo tipo de cerâmica obtida com materiais comerciais importados, indicando a sua viabilidade de uso pela indústria nacional.

No entanto, as cerâmicas sinterizadas via fase líquida de corpos cerâmicos obtidos a partir da mistura dos pós de alumina, zircônia (brasileiras) e vidro (importado) apresentaram valores muito baixos dos parâmetros de propriedades mecânicas. Estes resultados estão relacionados à heterogeneidade de distribuição de fase vítrea no corpo cerâmico, resultando em regiões sinterizadas via fase vítrea e as demais com início de sinterização via fase sólida.

Os resultados obtidos neste estudo, principalmente nas cerâmicas submetidas à sinterização via líquida, permitiram a identificação de uma série de fatores que deverão ser estudados para que se possa obter cerâmicas com melhores propriedades mecânicas que viabilizem a sua aplicação como cerâmica estrutural.

#### **SUGESTÕES DE ASSUNTOS PARA OUTRAS INVESTIGAÇÕES:**

- Estudo do comportamento de densificação por sinterização de compósitos cerâmicos de alumina-zircônia Ce-TZP obtidos a partir da mistura dos pós de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2$  com o vidro de lantânio, em função da distribuição de tamanhos de partículas e quantidade de vidro, do tempo e da temperatura de sinterização.
- Desenvolvimento de um vidro, utilizando matérias primas brasileiras, para uso como agente formador de fase vítrea neste compósito cerâmico, com o objetivo de diminuir o custo deste material e melhorar as propriedades mecânicas.
- Estudo da influência do teor de zircônia no comportamento mecânico de compósitos cerâmicos de alumina-zircônia Ce-TZP obtidos sinterização via fase vítrea.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] GLEITER, H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure. **Journal Materials Processing Technology**, v.48, n.1, p.1-29, 2000.
- [2] BRISCOE, B. J.; OZKAN, N. Compaction behaviour of aggregated alumina powders. **Powder Technology**, v.90, n.1, p.195-203, 1997.
- [3] NONO, M. C. A. **Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> (Ce-TZP)**. 140p. Tese (Doutorado em Engenharia Aeronáutica e Mecânica) – Instituto Tecnológico de Aeronáutica, São José dos Campos. 1990.
- [4] LANGE, F. F. Fracture mechanics of ceramics. **Materials & Design**, v.5, n.4, p.199-200, 1984.
- [5] KRELL, A. Improved hardness and hierarchic influences on wear in submicron sintered alumina. **Material Science Engineering**, v.209, n.4, p.156-163, 1996.
- [6] MINEIRO, S. L. **Processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com mistura de óxidos de ítrio e de terras raras**. 88p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Faculdade de Engenharia Química de Lorena, Lorena. 2000.
- [7] PIORINO, F.N. **Sobre as variáveis que afetam a avaliação do módulo de ruptura em ensaios de flexão**. 153p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Universidade Federal de São Carlos, São Carlos. 1990.
- [8] HUANG, X. W.; YU, J. C.; LI, Q.; HUANG, X. D.; LI, X. Q.; LIU, X. L. Microstructure and mechanical properties of 3Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites fabricated by liquid phase sintering. **Journal of Materials Science**, v.40, n.3, p.1693-1697, 2005.

- [9] HUANG, X. W.; WANG, S. W.; HUANG, X. X. Microstructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering. **Ceramics International**, v.29, n.7, p.765-769, 2003.
- [10] QIN, H.; HUANG, X. Microstructure and bending strength of 3Y-TZP/12Ce-TZP ceramics fabricated by liquid-phase sintering at low temperature. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.11, p. 2281-2283, 2000.
- [11] REED, S. J. **Principles of ceramics processing**. New York: John Wiley & Sons – 2ª edição, 1995. 656p.
- [12] FREITAS, D.; NONO, M. C. A. ; NONO, M. C. A. ; KURANAGA, C. MACHADO, A. J. A. S. . Síntese de pós de zircônia cúbica policristalina. **Cerâmica**, v. 45, n. 291, p. 29-33, 1999 .
- [13] FREITAS, D.; NONO, M. C. A. ; NONO, M. C. A. ; KURANAGA, C. ; MACHADO, A. J. A. S. ; MINEIRO, S. L. . Study of the stabilization of the ZrO<sub>2</sub> cubic phase as a function of the yttrium and of rare earth oxides content. **Key Engineering Materials**, v.189, n.1, p. 198-202, 2001.
- [14] FREITAS, D. ; NONO, M. C. A. ; NONO, M. C. A. ; MACHADO, A. J. A. S. ; KURANAGA, C. . Study of ZrO<sub>2</sub> cubic phase stabilization as function of the yttrium and of the rare earth oxides mixture content at low temperature. **Key Engineering Materials**, v. 189, n.1, p. 181-185, 2001.
- [15] MINEIRO, S. L.; NONO, M. C. A. ; KURANAGA, C. . Compaction properties of yttria and rare earth oxide doped zirconia by coprecipitation method. **Key Engineering Materials**, v. 189, n.1, p. 54-59, 2001.

- [16] FREITAS, D.; NONO, M. C. A.; NONO, M. C. A. . Microstructure quantitative analysis of cubic polycrystalline zirconia stabilized with yttrium and rare earth oxides mixtures. **Acta Microscópica**, v. 11, n. Supl A, p. 133-134, 2002.
- [17] FREITAS, D.; NONO, M. C. A. ; NONO, M. C. A. . Cubic Polycrystalline Zirconia Stabilized with Yttrium and Rare Earth Oxide Mixture: Processing, Phase and Microstructure Characterization. **Materials Science Forum**, v. 416, n.1, p. 525-530, 2003.
- [18] MINEIRO, S. L.; NONO, M. C. A.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; MATTOS, M. L.B. Sintering Behavior of Tetragonal Zirconia Ceramic Stabilized with Yttria and Rare Earth Oxide (YRE) Mixtures. **Materials Science Forum**, v. 416, n.1, p. 609-614, 2003.
- [19] NONO, M. C. A. ; VIEIRA, R. A. Nucleation Study of CVD Diamond Film on Ti Film-304 SS Substrate System by Microwave Plasma Source. **Acta Microscópica**, v. 12, n. 1, p. 165-168, 2003.
- [20] MINEIRO, S. L.; NONO, M. C. A.; KURANAGA, C.; VIEIRA, R. A. Utilização do método Pechini para a obtenção de pós de zircônia dopada com ítria. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS - CBECIMAT 2004, 16º, 2004, Porto Alegre. **Anais...** Porto Alegre: Ed. UFRGS, 2004. p.81-85.
- [21] ALMEIDA, D.S.; SILVA, C.R.M.; NONO, M.C.A.; CAIRO, C.A.A. “EB-PVD TBCs of Zirconia Co-doped with Yttria and Niobia, a Microstructural Investigation”. **Journal of Surface and Coating Technology**, 2005. (In press) Disponível online em [http://www. sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com).

- [22] ALMEIDA, D.S.; SILVA, C.R.M.; NONO, M.C.A.; CAIRO, C.A.A. Electron beam-physical vapour deposition of zirconia co-doped with yttria and niobia. **Materials Science Forum**, v. 498-499, n.1, p.453-458, 2005.
- [23] NONO, M.C.A. Tetragonal-to-monoclinic Transformation Influence on the Mechanical Properties of CeO<sub>2</sub> - ZrO<sub>2</sub> Ceramics. **Materials Science Forum**, v.498-499, n.1, p.506-511, 2005.
- [24] NONO, M.C.A. **Nanostructured ceria-zirconia ceramics for structural applications**. Portugal, 2005. Palestra realizada no Center for Mechanical Technology and Automation, University of Aveiro, em 9 de set. 2005.
- [25] NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticle aggregates and agglomerates. In: Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 5°, 2005, Costa do Sauípe. **Anais...** São Paulo: Metallum, 2005. p. 191. 1 CD-ROM.
- [26] MINEIRO, S. L.; NONO, M C. A.; KURANAGA, C. Sintering properties of ZrO<sub>2</sub>-3 mol % Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> obtained by mixture of nano and microcrystalline powders. In: Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology - PTECH, 5°, 2005, Costa do Sauípe. **Anais...** São Paulo: Metallum, 2005. p. 145. 1 CD-ROM.
- [27] FONSECA, S. T. **Processamento, caracterização e estudo das propriedades Mecânicas de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas**. Orientadores: Maria do Carmo de Andrade Nono (TECAMB) e Carlos Alberto Alves Cairo (AMR/IAE/CTA e TECAMB). Programa de Pós-graduação em Engenharia e Tecnologia Espaciais - CMS/ETE/INPE, início em 2004. Bolsa CNPq.



- [28] MINEIRO, S. L. **Desenvolvimento e estudo das propriedades mecânicas de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas**. São José dos Campos, 2003. Palestra realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em 25 mar. 2003.
- [29] OLIVEIRA, A. C. C. **Desenvolvimento de compósito cerâmico nanoestruturado de  $Y_2O_3$ - $ZrO_2$ - $Al_2O_3$  com tamanho e quantidade de poros controladas para aplicação em sistemas de refrigeração de satélites**. São José dos Campos, 2005. Palestra realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em 06 set. 2005.
- [30] SILVA, J. V. C. **Desenvolvimento de cerâmicas de  $Nb_2O_5$ - $ZrO_2$  parcialmente e totalmente nanoestruturadas para aplicações estruturais**. São José dos Campos, 2006. Palestra realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em 11 abr. 2006.
- [31] NONO, M.C.A. **Desenvolvimento de cerâmicas avançadas**. (Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 2005). Comunicação pessoal
- [32] NONO, M.C.A. Mechanical behavior of nanostructured ceria-zirconia ceramics. **Journal of Materials Science**, 2005. No prelo.
- [33] KOLDAYEVA, Y. **Estudo em fluência de compósitos cerâmicos Ce-TZP - alumina visando detectar o comportamento superplástico**. São José dos Campos, 2006. Palestra realizada no Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais (INPE), em jun. 2006.
- [34] SCHWARTZ, H. Application for ceramic materials and processes, **Structural Ceramics**, v.14, n.8, p.8.1-8.85, 1992.

- [35] HANNINK, R. H. J.; KELLY, P. M.; MUDDLE, B. C. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **Journal of the American Ceramic Society**, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
- [36] MARSHALL, D. B; RITTER, J. E. Reability of advanced structural ceramics and ceramic matrix composites – a review. **American Ceramic Society Bulletin**, v.66, n.13, p. 309-312, 1987.
- [37] EVANS, A. G. Engineering property requirements for high performance ceramics. **Material Science Engineering**, v.71, n.1, p. 2-3, 1995.
- [38] SCHWARTZ, M. **Handbook of structural ceramics**. New York: McGraw-Hill, 1992. 169p.
- [39] GROOT-ZEVERT, W. F. M.; WIIUBST. A. J. A.; THEUNISSEN, G. S. A. M.; BURGGRAAF, A. J. Powder preparation and compaction behavior of fine-grained Y-TZP. **Journal of Materals Science**, v.25, n.1, p.3449-3455,1990
- [40] RHODES, W. H. Agglomerate and particle size effects on sintering Ytria-Stabilized Zirconia. **Journal of the American Ceramic Society**, v.64, n.3, p. 19-22, 1981
- [41] CASTRO, R. H. R. **Estudo da influência de aditivos na transformação de fase gama-alfa da alumina**. 109p. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) – Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, São Paulo. 2005.
- [42] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H. J.; PASCOES, R. T. Ceramic steel? **Nature**, v.258, n.1, p. 703-704, 1975.

- [43] GUPTA, T. K.; BECHTOLD, J. H.; KUZNICKI, R. C.; CADOFF, L. H.; ROSSING, B. R. Stabilization of tetragonal in polycrystalline zircônia. **Journal of Materials Science**, v. 12, n.1, p. 2421-2426, 1997.
- [44] CLAUSSEN, N.; RÜHLE, M.; HEUER, A. N. Advances in Ceramic. **American Ceramic Society**, v.33, n.4, p. 325-351, 1984
- [45] STEVENS, R. Zirconia: Second phase particle transformation toughening of ceramics. **British Ceramics.**, n. 80, n.4, p.81-85, 1981
- [46] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**. 2 ed. Twickenham: Magnesium Elektron, 1986. (Magnesium Elektron Publication, n.113)
- [46] MAMOTT.G.T. Dinamic studies of zirconia crystallization. **Journal of Material Science**, v.26, n.5, p.4054-61, 1991.
- [47] NORMAN, C.J.; JONES, S.L. **Questions on the Formation & Transformation of Zirconium Oxide**. São Paulo, 2001. Palestra realizada na Universidade de São Paulo (USP), em 14 jun. 2001.
- [48] SUBBARAO, E. C. Grain size of effects in advanced ceramics. **Colloids and Surfaces: A Physicochemical and Engineering Aspects**, v.133, n.3, p.3-11, 1998.
- [49] JANSEN, S. R., WINNUBST, Y. J. H. E.; VERWEIJ, H.; VAN DER VARST, P.G.; WITH, G D. Effects of grain size and ceria addition on ageing behaviour and tribological properties of Y-TZP ceramics.. **Journal of the European Ceramic Society**, v. 18, n.4, p.557-563, 1998.
- [50] HIRANO, M.; WATANABE, S.; KATO,E.; MIZUTANI, Y.; KAWAI, M.; NAKAMURA, Y. Fabrication, eletrical condutivity and mechanical properties

- of Sc<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-doped tetragonal zirconia ceramics. **Solid State Ionics**, v.111, n.1, p.161-169, 1998.
- [51] XIA, B.; DUAN, L.; XIE, Y. ZrO<sub>2</sub> Nanopwders prepared by low-temperature vapor-phase hydrolysis. **Journal of Material Science**, v.83, n.5, p.1077-1080, 2000.
- [52] LIU, D. M. Adsorption rheology, packing, and sintering of nanosize ceramic powders. **Ceramics International**, v.25, n.3, p107-113, 1999.
- [53] OLIVEIRA, A.P.A.A.; TOREM, M. L. Produção de pós de zircônia por precipitação. **Metalurgia & Materiais**, v.11, n.5, p.702-708, 1995.
- [54] NORMAN, C. J.; JONES, S. L.; LEIGH, B. M. The preparation of zirconia powders. **Trans. Brit. Ceram. Soc.**, v. 85, n.1, p.173-74, 1986.
- [55] SUBHASH, G.; NEMAT-NASSER, S. Uniaxial stress behaviour of Y-TZP. **Journal of Materials Science**, v.28, p. 5949-5952,1993.
- [56] TSENG, W. J.; LIU, D.; HSU, C. Influence of stearic acid on suspension structure and green microstructure of injection-molded zirconia ceramics. **Ceramics International**, v.25, n.1, p. 191-195, 1999.
- [57] GOMES, U. U. **Tecnologia dos pós: fundamentos e aplicações**. Natal: UFRN – Editora Universitária, 1993. 86p.
- [58] BRAGA, R. R. **Influência do tempo e do sistema adesivo sobre a resistência da união entre porcelana feldspática e dentina bovina**. 203p. Tese (Doutorado em Odontologia) – Universidade de São Paulo, São Paulo. 1999.

- [59] CESAR, P. F. **Tenacidade à fratura e microestrutura de porcelanas odontológicas**. Tese (Doutorado em Odontologia), 191p. Universidade de São Paulo, São Paulo. 2002.
- [60] CUTLER, R. A.; REYNOLDS, J. R.; JONES, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal, and cubic zirconia. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 75, n.8, p. 2173-83, 1992.
- [61] VAN DE GRAAF, M. A. C. G.; TERMAAT, J. H. H.; BURGGRAAF, A. J. Microstructure and sintering kinetics of highly reactive  $ZrO_2$ -  $Y_2O_3$  ceramics. **Journal of Materials Science**, v. 20, n. 4, p.1407-1418, 1985.
- [62] KINGERY, W. D.; BOWEN, H. K.; UHLMANN, D. R, **Introduction to ceramics**. New York: John Wiley, 1976. 1032p.
- [63] RAHAMAN, M. N. **Ceramic processing and sintering**. New York: Marcel Dekker, 1995. 770p.
- [64] GERMANN, R. M. **Sintering theory and practice**. New York: John Wiley and Sons, 1996. 550p.
- [65] RING, T. A. **Fundamentals of ceramic powder processing and synthesis**. New York: Academic Press, 1996. 204p.
- [66] CHIANG, Y-M; BIRNIE III, D.; KINGERY, W. D. **Physical ceramics - principles for ceramic science and engineering**. New York: John Wiley and Sons, 1997. 193p.
- [67] ANUSAVICE, K, J. **Materiais dentários**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan, 2005. 412p.

- [68] GERMANN, R.M. **Liquid phase sintering**. New York: Plenum Press, 1985. 91p.
- [69] SCHMIDSEDER, J. **Odontologia estética**. São Paulo: ArtMed, 2000. 298p.
- [70] ANDERSON, O. A new all-ceramic crow. **Acta Scandinava**, v.53, n.1, p.53-63, 1993.
- [71] CALLISTER, W. D. **Ciência e engenharia de materiais: uma introdução**. Rio de Janeiro: LTC, 2002. 589p.
- [72] FREIMAN, S. W. **Science of withewares**. Ohio: Westerville, 1996. 309p.
- [73] BARSOUM, M. W. **Fundamental of ceramics**. Singapore: McGraw Hill, 1997. 358p.
- [74] KVAM, K.; HERO, H.; OILO, G. Fracture toughness measurements of some dental core ceramics: a methodologic study. **Scandinavian Journal of Dental Research**, v.99, n.6, p. 527-532, 1991.
- [75] GREEN, D. J. **An introduction to the mechanical properties of ceramics**. Cambridge: University Press, 1998. 156p.
- [76] AZA, A. H.; CHEVALIER, J.; FANTOZZI, G. Slow-crack-growth behavior of zirconia-toughened alumina ceramics processed by different methods. **Journal of the American Ceramic Society**, v.86, n.1, p. 115-120, 2003.
- [77] PCSWin 1.0. Los Angeles, CA: International Center For Diffraction Data Software. 2003. 1 CD-ROM.

- [78] VARELA, J. A.; WHITTEMORE, O. J. Uso de porosimetria de mercúrio para caracterização física durante a sinterização de compactos cerâmicos. **Cerâmica**, v.28, n.1, p.152, 1982.
- [79] WITTEMORE, O. .J. Mercury porosimetry of ceramics. **Powder technology**, v.29, n.4, p.167-175, 1981.
- [80] Manual da Cerâmica sem Metal VITA: Aspectos laboratoriais, Vita Zahnfabrik, 2004.
- [81] ANTON, R.; SUBHASH, G. Dynamic Vickers indentation of brittle materials. **Wear**, v.239, n.3, p.27-35, 2000.
- [82] CHANTIKUL, P.; ANTIS, G. R.; LAWN, B. R.; MARSHALL, D. B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: strength method. **Journal of the American Ceramics Society**, v. 64, n.9, p.539-543, 1981.
- [83] GOGOTSI, G. A. Mechanical behaviour of yttria-ferric oxide doped zirconia at different temperatures. **Ceramics International**, v.24, n.3, p.589-595, 1998.
- [84] PIORINO NETO, F.; FURLAM , J. J. P.; CUNHA, P. A.; MELLO, F. C. L.; CAIRO, C. A. A. Estudo comparativo para ensaios de tenacidade à fratura em cerâmicos de alto desempenho. **Cerâmica**, v.36, n.1, p.245, 1990.
- [85] EVANS, A. G.; CHARLES, E. A. Fracture toughness determinations by indentation. **Journal of the American Ceramics Society**, v.59, n.5, p.371-372, 1976.

- [86] LA CROIX, S. P. **Prensagem uniaxial de cerâmica dental**. 90p. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro. 1998.
- [87] DENTRY, I. Recent advances in ceramics for dentistry. **International Journal of Prosthodontics**, v.287, n.3, p. 134-143, 2004.
- [88] GUAZZATO, M.; ALBAKRY, M.; RINGER, S. P.; SWAIN, M. V. Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II: zirconia-based dental ceramics. **Dental Materials**, v.19, n.2, p.603-611, 2003.
- [89] SOUZA, S. A.; **Ensaio mecânicos de materiais metálicos**. São Paulo: Edgard Blucher, 1982. 286p.
- [90] NOSE, T.; FUJI, T. Evaluation of fracture toughness for ceramic materials by a single-edge-precracked-beam method. **Journal of the American Ceramic Society**, v.77, n.2, p. 606-608, 1988.
- [91] AMIM, K. E. **Ceramics and Glasses**. New York: ASM International, 1991. 361p.
- [92] SCHERRER, S. S.; DENTRY, I. L.; WISKOTT, H. W. A. Comparison of three fracture toughness testing using a dental glass and a dental ceramic. **Dental Materials**, v.14, n.1, p.246-255, 1998.
- [93] MORENA, R.; LOCKWOOD, P. E.; FAIRHURST, C. W. Fracture toughness of commercial dental porcelains. **Dental Materials**, v.2, n.2, p.58-62, 1986.



- [94] ROSENSTIEL, S. F.; PORTER, S. Apparent fracture toughness of metal ceramics restorations with different manipulative variables. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.61, n.2, p.185-191, 1989.
- [95] ROSENSTIEL, S. F.; PORTER, S. Apparent fracture toughness of all-ceramics crown systems. **Journal of Prosthetic Dentistry**, v.62, n.5, p.529-532, 1989.
- [96] ANUSAVICE, K. J.; LEE, R.; Effect of firing temperature and water exposure on crack propagation in unglazed porcelain. **Journal of Dental Research**, v.68, n.6, p. 1074-1081, 1989.



## APÊNDICE A

### TRABALHOS PUBLICADOS E APRESENTADOS EM CONGRESSOS

BECK, H.; NONO, M. C. A.; PIORINO, F. N. Microstructure and mechanical properties of Ce-ZTA ceramics sintering by liquid phase. Trabalho aceito para apresentação no **11º International Ceramics Congress (CIMTEC)**, Itália, 2006.

BECK, H.; NONO, M. C. A.; PIORINO, F. N. Microstructure of Ce-ZTA ceramics sintering by liquid phase. Aceito para publicação no **Materials Science Forum** (2005).

BECK, H.; NONO, M. C. A.; PIORINO, F. N. Microstructure of Ce-ZTA ceramics sintering by liquid phase. Apresentado no **Fifth International Latin-American Conference on Powder Technology (PTECH)**, Costa do Sauípe, Bahia, 2005.

NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L., BECK, H. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . **Apresentado sob convite no 21º Congresso Internacional de Odontologia de São Paulo (CIOSP)**, São Paulo, 2004.

NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L., BECK, H. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . **Brazilian Oral Research**, v33, n12, p. 116, 2003.

NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L., BECK, H. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . **Apresentado na 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica (SBPpO)**, Águas de Lindóia, 2003 (*Vencedor da categoria Pesquisa em Materiais*).



## APÊNDICE B

### PRÊMIO RECEBIDO

#### **Melhor trabalho na categoria Pesquisa em Materiais**

NONO, M. C. A.; MINEIRO, S. L., BECK, H. Cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina no sistema  $\text{CeO}_2\text{-ZrO}_2$ . **Apresentado na 16ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Pesquisa Odontológica (SBPpO)**, Águas de Lindóia, 2003 .