AUTARQUIA ASSOCIADA À UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DE CERÂMICAS Y-TZP/ Al_2O_3
SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO**

Jefeson Matsui Matsui

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

**São Paulo
2017**

INSTITUTO DE PESQUISAS ENERGÉTICAS E NUCLEARES
Autarquia associada à Universidade de São Paulo

**ESTUDO DE DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DE CERÂMICAS Y-TZP/ Al_2O_3
SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO**

Jeferson Matsuji Matsui

**Dissertação apresentada como parte dos
requisitos para obtenção do Grau de
Mestre em Ciências na Área
de Tecnologia Nuclear - Materiais**

**Orientadora:
Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar**

Versão Corrigida
Versão Original disponível no IPEN

São Paulo
2017

À minha mãe Aparecida Matsui, pelo apoio, pelo incentivo e pela paciência.

À família e amigos pela condição de despertar os momentos mais alegres por toda essa caminhada.

AGRADECIMENTOS

À Profa. Dra. Dolores Ribeiro Ricci Lazar pela confiança e pela paciência na orientação demonstrados durante todo o processo desse trabalho.

À Dra. Anelyse Arata por toda amizade, generosidade, competência, trabalho e dedicação durante a realização dessa dissertação, com muita correria, problemas e refinações, mas com muito incentivo de doces, salgados, sorvetes e hambúrguer.

Ao Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares (IPEN), que proporcionou toda a infraestrutura para a realização desse projeto.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida.

Aos Dr. Walter Kenji Yoshito e Dr. Valter Ussui, pela a amizade, contribuição acadêmica e a importante ajuda nas realizações das atividades experimentais.

Aos amigos do laboratório de insumos, Me. Guilherme L. Cordeiro, André V. P. dos Santos, Sandra Cunha, Amon S. L. Ribeiro, Rodiney R. de Souza, Me. Fernando S. Silva, Daniel R. Leme, Ma. Elaine F. de Camargo e Vinicius R. de Moraes, que proporcionaram grandes conhecimentos e ensinamentos durante todo o tempo do mestrado.

Aos técnicos de laboratórios e pesquisadores do CCTM, Dr. Glauson A. Ferreira, Celso V. de Moraes, Dra. Larissa Otubo, Dra. Flávia R. O. Silva, Nildemar A. Messias, Dr. Nelson L. Batista, Dr. Renê de Oliveira, Gleicy L. X. Ribeiro, Dra. Marilene M. Serna, Dra. Ana Helena A. Bressiani, Me. Rafael H. L. Garcia, Dr. Hidetoshi Takiishi, Me. Edson P. Soares, pelas realizações das análises e pela a ajuda na elaboração desse projeto.

Aos membros titulares e suplentes da banca examinadora, disciplina de tópicos especiais e defesa de dissertação, Dr. Rubens Nisie Tango, Dra. Ana Lúcia Godoy, Dr. Luis Antonio Genova, Dr. Paulo Francisco Cesar, Dr. Nelson Batista de Lima, Dr. Valter Ussui, Dr. Eliana Navarro dos Santos Muccillo, por terem dedicado parte do seu tempo para avaliação dessa dissertação.

À minha “querida” Mariana Lima, que conheci durante o mestrado, a sua ajuda e apoio incondicional para mim foram de valor inestimável, me ensinou a ver a vida com outros olhos, e quero poder contar com a sua amizade e companhia por muitos anos para que eu possa enxergar um mundo melhor.

Aos grandes amigos do mestrado, Rafael G. T. Fim, Ma. Melissa R. M da Silva, Monique C. L. Santos, Ma. Mariana S. de Araújo, Ma. Caroline F. Gugliotti, Felipe E. O. Bartalo, Ma. Talita G. Fujimoto, Gleicy L. X. Ribeiro, Ma. Aline F. S. Bugarin, Jorge C. S. Filho, Aline N. Santos, Rafael L. Denaldi, Tatiana M. Moreira, Me. Ranulfo B. P. Miranda e Diego S. Manarão pela a grande amizade durante a

realização desse projeto, pela companhia para almoçar no “bandejão”, ajuda e boas conversas.

Aos grandes amigos da graduação, Eric A. Tanaka, Yasmin S. Kawashima, Alexandre Oka, Me. Almir B. de Oliveira, Rodolfo D. A. Pinto e Roberto O. Barros, pelo grande incentivo na área acadêmica e das boas conversas filosóficas.

Aos grandes amigos do técnico, Diogo L. Oliveira, Rafael A. Corradi, que proporcionaram bons ensinamentos de desenho e amizade.

Aos meus primos Paula. E. Matsui e William S. Matsui, por me acompanhar no estádio e nas alegrias de torcer e conseguir ver o melhor time do mundo ser campeão.

Aos INERAs, Akio, Bi, Bajou, Chi, Diogo, Deki “Dougras”, Kiki, Ambrósio, Hideo, Hiromi, Mayumita, Ji, Titio, Luddi, Lyuji, Mako, Cecé, Mari, Mayu, Pedrão, Rafa, Tete, Toshi, Vavá, Yaya, que proporcionaram as maiores alegrias, conversas, e companhia em festas, praias e sítios.

E a todos que direta ou indiretamente fizeram parte dessa formação, o meu muito obrigado.

“Como na natureza, tudo é fluxo e maré, tudo é movimento das ondas. Por isso, parece que em todos os ramos da indústria, correntes alternadas e movimentos de ondas elétricas, tudo terá oscilações. ”

Nikola Tesla (1856-1943)

ESTUDO DE DEGRADAÇÃO A BAIXA TEMPERATURA DE CERÂMICAS Y-TZP/ Al_2O_3 SINTETIZADAS POR COPRECIPITAÇÃO

JEFERSON MATSUJI MATSUI

RESUMO

A zircônia tetragonal estabilizada por ítria (Y-TZP) têm sido utilizada na área odontológica para próteses livres de metais devido à estética associada ao alto desempenho mecânico. Porém, a presença de ambiente úmido pode causar a transformação acelerada da fase tetragonal para monoclinica e consequente falha catastrófica deste material, processo este conhecido como degradação a baixa temperatura ou envelhecimento. A cinética desta transformação é função da composição química da cerâmica e sua microestrutura. Tendo em vista que métodos químicos permitem a síntese de pós cerâmicos à base de zircônia de dimensões nanométricas, cuja microestrutura da cerâmica sinterizada é constituída por grãos submicrométricos quimicamente homogêneos, e que a presença de alumina é indicada para evitar a degradação de fases da zircônia, o objetivo deste estudo foi verificar a degradação a baixa temperatura e ambiente úmido de cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria (Y-TZP) e do compósito Y-TZP/ Al_2O_3 , proveniente de pós sintetizados pela rota de coprecipitação. A concentração de alumina na Y-TZP foi estudada na faixa de 0,05 a 20% em massa. A eficiência do processo desenvolvido foi verificada pela avaliação das características físicas dos pós obtidos (granulometria, área de superfície específica, estado de aglomeração e estrutura cristalina). As amostras cerâmicas foram prensadas, sinterizadas e avaliadas quanto à densidade aparente e microestrutura. Após a caracterização inicial das cerâmicas a degradação das amostras foi estudada *in vitro* em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C. As amostras (n=4) foram submetidas à análise de difração de raios X de acordo com o tempo de envelhecimento, acompanhando a curva cinética de transformação de fase. A porcentagem de cada fase cristalina foi determinada pelo Método de Rietveld. A relação entre o tempo de envelhecimento e a concentração de fase monoclinica foi determinada pela equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK). Após envelhecimento a 150°C por 70 horas, todas as amostras contendo alumina apresentaram menor concentração de fase monoclinica, comparativamente à cerâmica Y-TZP, que apresentou 66,5% dessa fase. Menores porcentagens de fase monoclinica após o envelhecimento hidrotérmico foram obtidas com a adição de 10 e 20% em massa de alumina na matriz de zircônia, sendo esses valores 59,1 e 52,9%, respectivamente. Deve-se considerar, no entanto, que a diminuição da degradação total é consequência da menor porcentagem de zircônia na matriz em função da adição de alumina. Neste contexto, o efeito benéfico da adição de alumina ocorre apenas no início do envelhecimento.

Palavras-chave: coprecipitação, compósito zircônia-alumina, degradação a baixa temperatura.

LOW TEMPERATURE DEGRADATION STUDY OF Y-TZP/ Al_2O_3 CERAMICS SYNTHESIZED BY COPRECIPITATION

JEFERSON MATSUJI MATSUI

ABSTRACT

The yttria tetragonal zirconia polycrystal (Y-TZP) is used in dentistry for metal free prosthesis due to esthetics associated with a high mechanical performance. However, the presence of humid environment can cause an accelerated tetragonal to monoclinic (t-m) phase transformation and consequent catastrophic failure of this material. This process is known as low temperature degradation (LTD) or aging. The kinetics of phase transformation is a function of the chemical composition of the ceramic and its microstructure. Considering that chemical methods allow the synthesis of nanometric zirconium-based ceramic powders, which microstructure of the sintered ceramic consists of submicrometric chemically homogeneous grains, and that the presence of alumina is indicated to delay the tetragonal phase degradation, the aim of this study was to verify the degradation at low temperature in humid environment of 3mol% yttria stabilized zirconia ceramics (Y-TZP) and the Y-TZP/ Al_2O_3 composite prepared from coprecipitated powders. The addition of alumina at Y-TZP was studied in the range of 0.05 to 20wt%. The efficiency of the developed process was verified by the evaluation of the physical characteristics of the obtained powders (granulometry, specific surface area, agglomeration state and crystalline structure). The ceramic samples were pressed, sintered and submitted to apparent density and microstructure evaluation. After the initial characterization of the ceramics, the *in vitro* degradation of the samples was studied in a hydrothermal pressurized reactor at 150°C. The samples (n = 4) were submitted to X-ray diffraction analysis according to the aging time, followed by the determination of the kinetic curve of phase transformation. The Rietveld Method was employed to determine the percentage of each crystalline phase. The relationship between the aging time and the percentage of monoclinic phase was determined by the Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow equation (JMAK). After 70 hours aging at 150°C, all the alumina-containing samples presented a lower concentration of monoclinic phase, compared to the Y-TZP ceramics, which monoclinic phase concentration was 66.5%. The lower percentages of monoclinic phase after hydrothermal aging were obtained with the addition of 10%wt and 20 wt% alumina in the zirconia matrix (59.1% and 52.9%, respectively). This behavior is due to the lower concentration of zirconia in the composite containing alumina. In this point of view beneficial effect due to alumina addition occurs in the early stage of aging.

Key-words: coprecipitation, zirconia-alumina composite, low temperature degradation

SUMÁRIO

	Páginas
1. INTRODUÇÃO	1
2. OBJETIVOS	4
3. REVISÃO DA LITERATURA	5
3.1. Considerações gerais sobre cerâmicas de zircônia	5
3.2. Transformações de fases da zircônia (ZrO ₂)	6
3.3. Estabilização da zircônia	7
3.4. Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação induzida por tensão	9
3.5. Zircônia como um biomaterial	12
3.6. Degradação a baixa temperatura ou envelhecimento	13
3.7. Técnicas experimentais para quantificação da degradação da zircônia	16
3.8. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria com adição de alumina	19
3.9. Síntese de pós e processamento do compósito zircônia – alumina	32
4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	36
4.1. Matérias-primas	36
4.2. Síntese dos pós	38
4.3. Caracterização dos pós	39
4.4. Processamento cerâmico	40
4.5. Caracterização das cerâmicas sinterizadas	40
4.6. Estudos de envelhecimento hidrotérmico	43
5. RESULTADOS E DISCUSSÕES	45
5.1. Caracterização dos pós cerâmicos contendo 20% em massa de alumina na matriz de Y-TZP	45

5.2. Caracterização das amostras cerâmicas contendo 20% em massa de alumina em matriz de Y-TZP (20ATZ)	46
5.3. Caracterização dos pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria com e sem adição de alumina	51
5.4. Caracterização das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria com e sem adição de alumina.....	53
5.5. Estudo do envelhecimento hidrotérmico das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria com e sem adição de alumina	64
6. CONCLUSÕES	83
7. TRABALHOS PUBLICADOS.....	84
7.1. Trabalhos publicados em anais de evento (Completo)	84
7.2. Trabalhos publicados em anais de evento (Resumo)	84
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	85

LISTA DE TABELAS

TABELA 1: Propriedades de cerâmicas à base de zircônia e alumina ^{3,79,80}	21
TABELA 2: Valores de dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia com adição de alumina como segunda fase e aditivo.....	22
TABELA 3: Composição das cerâmicas estudadas.	39
TABELA 4: Resultados de tamanho de grão das amostras Y-TZP e ATZ.	55
TABELA 5: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina antes do ensaio de envelhecimento, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.	71
TABELA 6: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 5 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.....	71
TABELA 7: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 25 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.....	72
TABELA 8: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 70 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.....	72
TABELA 9: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina antes do ensaio de envelhecimento, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.	73
TABELA 10: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 5 horas de envelhecimento a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld. ..	74
TABELA 11: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 25 horas de envelhecimento à 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld. ..	75

TABELA 12: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 70 horas de envelhecimento à 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld. ..76

LISTA DE FIGURAS

FIGURA 1: Formas polimórficas da zircônia ³³ : (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica, sendo representados em vermelho e em azul os íons Zr^{4+} e O^{2-} , respectivamente.....	6
FIGURA 2: Diagrama de fase do sistema zircônia - ítria ³⁴	9
FIGURA 3: Transformação induzida por tensão iniciada quando uma trinca começa a se propagar na estrutura cerâmica ³⁵	10
FIGURA 4: Esquema do artigo de Chevalier et al. (2006) ⁴⁹ demonstrando o processo de envelhecimento da Y-TZP em seção transversal.	15
FIGURA 5: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção de cerâmica Y-TZP / Al_2O_3	37
FIGURA 6: Análise TG/DTA relativo ao precipitado seco 20ATZ.....	45
FIGURA 7: Difractogramas de raios X dos pós de 20ATZ, calcinados em diferentes condições de temperatura e tempo.....	46
FIGURA 8: Densidade das cerâmicas de 20ATZ, sinterizadas por uma e três horas, em função da temperatura de calcinação e sinterização.	47
FIGURA 9: Difractogramas de raios X dos compactos cerâmicos 20ATZ, provenientes dos pós calcinados em diferentes temperaturas e sinterizados a 1500°C por uma hora.....	48
FIGURA 10: Difractogramas de raios X dos compactos cerâmicos 20ATZ, provenientes dos pós calcinados em diferentes temperaturas e sinterizados a 1620°C por uma hora.....	48
FIGURA 11: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura realizada após o teste de dureza Vickers, das amostras cerâmicas 20ATZ provenientes de pós calcinados nas seguintes temperaturas e tempos: A) 600°C (1h); B) 800°C (1h); C) 800°C (3h); D) 1000°C (1h). Todas as amostras foram sinterizadas a 1620°C por uma hora.....	49

FIGURA 12: Valores de dureza dos compactos cerâmicos 20 ATZ, sinterizados a 1620°C por uma hora em função das condições de calcinação dos pós.	50
FIGURA 13: Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos 20ATZ sinterizados a 1620°C por uma hora em função das condições de calcinação dos pós.	51
FIGURA 14: Difratogramas de raios X dos pós contendo de 0 a 20% em massa de alumina na matriz de Y-TZP.....	52
FIGURA 15: Área superficial específica dos pós contendo 0 a 20% de alumina na matriz de Y-TZP.....	52
FIGURA 16: Micrografias obtidas após ataque térmico: (A) Y-TZP, sinterizada por 1530°C por duas horas (MEV); (B) Y-TZP, sinterizada por 1620°C por uma hora (MEV-FEG).	53
Figura 17: Micrografias, obtidas por MEV-FEG, após ataque térmico dos grupos: (A) 0,05ATZ, (B) 1ATZ, (C) 5ATZ, (D) 10ATZ) e (E) 20ATZ, sinterizados a 1620°C por uma hora.....	54
FIGURA 18: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra Y-TZP sinterizada a 1530°C por 2 horas.....	56
FIGURA 19: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra Y-TZP sinterizada a 1620°C por 1 hora.....	56
FIGURA 20: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 0,05ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	57
FIGURA 21: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 1ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	57
FIGURA 22: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 5ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	58
FIGURA 23: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 5ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	58
FIGURA 24: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 10ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	59
FIGURA 25: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 10ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	59

FIGURA 26: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 20ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	60
FIGURA 27: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 20ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).	60
FIGURA 28: Densidade aparente dos compactos Y-TZP e da série ATZ, sinterizados a 1530°C por duas horas e 1620°C por uma hora. Cálculo realizado a partir da densidade teórica determinada pela regra das misturas.....	61
FIGURA 29: Dureza dos compactos cerâmicos Y-TZP e dos grupos ATZ.	62
FIGURA 30: Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos sinterizados, em função da concentração de alumina, em matriz de Y-TZP.	63
FIGURA 31: Difractogramas das amostras cerâmicas Y-TZP envelhecidas por 2, 4, 15, 25, 35 horas em reator pressurizado a 150°C.....	65
FIGURA 32: Difractogramas das amostras cerâmicas 0,05ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.	66
FIGURA 33: Difractogramas das amostras cerâmicas 1ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.	66
FIGURA 34: Difractogramas das amostras cerâmicas 5ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.	67
FIGURA 35: Difractogramas das amostras cerâmicas 10ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.	67
FIGURA 36: Difractogramas das amostras cerâmicas 20ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.	68
FIGURA 37: Difractogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da cerâmica do grupo 20ATZ controle.....	69
FIGURA 38: Difractogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da cerâmica do grupo 20ATZ submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C por 70 horas.	70
FIGURA 39: Fração de fase monoclinica transformada do grupo Y-TZP quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	77

FIGURA 40: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 0,05ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	78
FIGURA 41: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 1ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	79
FIGURA 42: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 5ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	79
FIGURA 43: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 10ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	80
FIGURA 44: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 20ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	80
FIGURA 45: Frações de fase monoclinica transformada do grupo Y-TZP e dos grupos de ATZ, quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.....	81

1. INTRODUÇÃO

Cerâmicas à base de zircônia possibilitam uma grande variedade de aplicações tecnológicas devido à excelente combinação de suas propriedades químicas, elétricas, térmicas e ópticas. A vasta gama de aplicações pode ser alcançada pela adição de óxidos como 3 mol% de ítria que permite a estabilização da fase tetragonal da zircônia em temperatura ambiente, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal→monoclínica ($t \rightarrow m$)¹⁻³.

O interesse pelas cerâmicas de zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria (Y-TZP), em aplicações biomédicas, iniciou-se em meados da década de 1980 para fabricação de implantes de quadril. Os valores elevados de tenacidade à fratura e o baixo módulo elástico das cerâmicas de zircônia, comparativamente às cerâmicas de alumina, foram a motivação para o desenvolvimento e produção industrial dessa biocerâmica. As propriedades mecânicas elevadas são consequência da transformação de fase tetragonal para monoclínica ($t \rightarrow m$), que é induzida pela carga aplicada. No início da trinca, grãos de fase tetragonal se transformam para fase monoclínica promovendo o aumento de aproximadamente 4% do seu volume. A expansão volumétrica do grão gera uma pressão ao redor da trinca, dificultando a sua passagem⁴⁻⁹.

A partir de 2001, no entanto, a comunidade médica deixou de indicar o uso deste material, devido a falhas *in vivo* em um lote de implantes ortopédicos. Inicialmente, as falhas foram justificadas como sendo consequência da degradação em ambiente úmido durante processos de esterilização ou uso em meio corpóreo. Posteriormente, apesar da comprovação de que os problemas foram ocasionados pela alteração das condições de processamento, sem testes prévios de sua eficiência, a confiança da comunidade médica não foi restabelecida. A área odontológica, no entanto, começou a demonstrar interesse pelas cerâmicas de zircônia, apesar da possibilidade de ocorrência de degradação em meio úmido ainda ser uma preocupação. Além das notáveis propriedades mecânicas e biocompatibilidade, o potencial estético da cor branca da zircônia foi um fator

relevante para que essa biocerâmica se tornasse uma candidata para substituição das restaurações metalo-cerâmicas, as quais, muitas vezes, apresentam um halo acinzentado na região da margem cervical do dente^{4,9-11}.

A degradação a baixa temperatura (*Low Temperature Degradation* - LTD) ou envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP, quando em contato com água ou saliva em temperatura corpórea, consiste na transformação de fase $t \rightarrow m$ acelerada. Como consequência há o destacamento de grãos na superfície associado à rugosidade superficial acompanhado de microtrincas¹², podendo diminuir as propriedades mecânicas da Y-TZP levando à eventual falha catastrófica^{1,5,13}, fatores esses que podem diminuir o tempo de vida útil das cerâmicas à base de zircônia.

Com a possibilidade de uso da Y-TZP na odontologia, como implantes, coroas e infraestruturas dentárias, houve uma retomada das pesquisas relativas aos mecanismos e cinética de degradação e formas de evitá-la. A co-dopagem com outros óxidos estabilizantes da fase tetragonal, presença de aditivos e de segunda fase, assim como o controle da microestrutura da cerâmica (densidade, tamanho de grão e concentração das fases cristalinas) são parâmetros fundamentais para controle da degradação. De uma maneira geral, a degradação a baixa temperatura é acelerada por maiores tamanhos de grão, baixa densificação e concentração elevada de fase cúbica⁸.

Um grande número de óxidos co-dopantes da Y-TZP já foram avaliados para evitar a degradação a baixa temperatura, tais como os óxido de antimônio e de bismuto, céria, nióbia e sílica. Os dois primeiros não apresentam boa biocompatibilidade, apesar dos benefícios às propriedades mecânicas. A céria e a nióbia mostraram-se eficientes, enquanto que a influência da sílica apresentou controvérsia⁸.

A solubilidade da alumina na zircônia é muito reduzida (inferior a 1% em massa)¹⁴, de forma que a adição de alumina à Y-TZP, visando a redução da degradação à baixa temperatura, tem sido abordada de duas formas: como aditivo (entre 0,15 a 3% em massa)^{6,15-17} ou como segunda fase em concentrações entre 3 e 20% em massa^{18,19}. Diferenças de composição refletem nos mecanismos de prevenção envolvidos. Em baixos teores, os íons Al^{3+} provocam a formação de

vacâncias de oxigênio as quais apresentam um efeito positivo para que a fase tetragonal seja mantida¹⁵. Quando presente como segunda fase, a alumina atua como uma barreira física à transformação de fase tetragonal para monoclínica²⁰. Esse efeito é observado em maior intensidade quando a zircônia é usada para reforço da matriz de alumina. Quanto às propriedades do compósito, ocorrerá uma combinação dos dois componentes. A alumina apresenta alta resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade, elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica à compressão. Essas características, combinadas com as propriedades da zircônia mencionadas anteriormente, ajudam a aumentar a dureza e melhorar a resistência mecânica fazendo com que a trinca e fissuras tenham crescimento lento^{6,13}.

Assim como para a cerâmica Y-TZP, a microestrutura das cerâmicas Y-TZP/ Al_2O_3 tem grande influência no comportamento quanto à degradação a baixa temperatura²¹. As etapas de síntese são de extrema importância para obtenção de pós cerâmicos nanométricos^{22,23}.

As características dos pós podem influenciar no tamanho de grão da cerâmica sinterizada afetando, conseqüentemente, o envelhecimento da Y-TZP²⁴. A técnica química de coprecipitação de hidróxidos tem como vantagem o baixo custo e a obtenção de pós nanométricos quimicamente homogêneos^{25,26}. O estudo de cada etapa de síntese é fundamental para a otimização do processamento e obtenção de cerâmicas compatíveis para a utilização na odontologia. Dentre estas etapas, a calcinação dos produtos de síntese é importante para a definição da microestrutura. Especificamente no caso do compósito Y-TZP/ Al_2O_3 , os processos de cristalização dos óxidos de alumínio e de zircônio ocorrem em etapas distintas^{25,27,28}.

As técnicas e métodos de determinação e quantificação das fases cristalinas da zircônia e seus compósitos também são discutidas na literatura^{8,29}. O tratamento dos dados obtidos por difração de raios X pelo refinamento de Rietveld tem sido considerado bastante adequado para esta finalidade pois pode-se analisar todo o espectro, diminuindo os efeitos de orientação preferencial e extinção, além de incluir a fase cúbica na análise^{5,29}.

2. OBJETIVOS

O presente trabalho tem como objetivo geral o estudo da influência da adição de alumina na faixa de 0,05 a 20% em massa, em cerâmicas estabilizadas com 3 mol% de ítria, na densificação, microestrutura, propriedades de dureza e tenacidade à fratura e degradação hidrotérmica a baixa.

Os objetivos específicos do trabalho incluem:

- a) Analisar o efeito da temperatura e tempo de calcinação e de sinterização do compósito 3Y-TZP reforçado com 20% em massa de Al_2O_3 , sintetizado por coprecipitação de hidróxidos e definir as condições de elevada densificação;
- b) Cálculo da curva de transformação de fase tetragonal→monoclínica das amostras obtidas de Y-TZP e Y-TZP/ Al_2O_3 , frente ao envelhecimento hidrotérmico pressurizado quantificando-se as fases por refinamento de Rietveld dos dados obtidos por difração de raios X.

3. REVISÃO DA LITERATURA

3.1. Considerações gerais sobre cerâmicas de zircônia

O zircônio é um metal cinza prateado, que pode ocorrer na tonalidade azul escura, sendo encontrado na forma sólida em seu estado físico. O zircônio é um elemento químico que faz parte da família IVB na tabela periódica (símbolo Zr). Na crosta terrestre, o zircônio está associado normalmente ao háfnio (Hf), com proporção em massa de 50 para 1. Por apresentarem propriedades químicas muito semelhantes, o háfnio deve ser separado do zircônio somente para aplicações nucleares, em decorrência dos valores distintos de seção de choque de absorção de nêutrons³⁰.

Entre os principais compostos de interesse do zircônio está o dióxido de zircônio (ZrO_2) ou zircônia. As cerâmicas à base de zircônia possibilitam uma grande variedade de aplicações tecnológicas devido à excelente combinação de suas propriedades químicas, elétricas, térmicas e ópticas. Tradicionalmente empregadas como refratários, pigmentos e abrasivos na indústria cerâmica convencional, esses materiais também têm sido utilizados como cerâmica estrutural, biomateriais e eletrólitos sólidos em sensores de oxigênio e em células a combustível de alta temperatura^{3,31}.

Para esta vasta gama de aplicações, a zircônia pura não é indicada, pois não apresenta propriedades mecânicas e elétricas de interesse, uma vez que a fase monoclinica sofre transformações polimórficas ao ser submetida a ciclos térmicos. A maioria das aplicações das cerâmicas à base de zircônia é alcançada pela adição de óxidos que permitem estabilizar as fases tetragonal e cúbica da zircônia, evitando a expansão volumétrica que acompanha a transformação martensítica tetragonal→monoclinica^{3,31-33}.

3.2. Transformações de fases da zircônia (ZrO_2)

A zircônia apresenta três formas polimórficas: monoclinica, tetragonal e cúbica. Sob pressão atmosférica, a estrutura cristalina monoclinica é a fase mais estável em temperatura ambiente até cerca de 1170°C , a partir da qual ocorre a transformação para estrutura cristalina tetragonal que permanece até a temperatura de aproximadamente 2370°C , onde ocorre a transformação para a estrutura cristalina cúbica que se mantém até o ponto de fusão de aproximadamente 2680°C (FIG. 1)^{34–36}.

FIGURA 1: Formas polimórficas da zircônia³³: (a) cúbica, (b) tetragonal e (c) monoclinica, sendo representados em vermelho e em azul os íons Zr^{4+} O^{2-} , respectivamente.

As transformações de fases da zircônia pura são reversíveis, desta forma no resfriamento, a fase tetragonal modifica-se para fase monoclinica por transformação martensítica, isto é, a transformação ocorre sem difusão. Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica de 3 a 5%, suficiente para provocar fratura do material sinterizado. Por esses motivos, a produção de componentes de zircônia pura não é possível^{3,32,33}.

3.3. Estabilização da zircônia

Para produção de cerâmicas à base zircônia, mantendo-se à temperatura ambiente as fases estáveis de alta temperatura (tetragonal e cúbica), é necessário a adição de um dopante. Desta forma é possível estabilizar, na forma metaestável, os grãos das fases tetragonal e cúbica à temperatura ambiente, evitando que ocorra a transformação tetragonal para monoclinica ($t \rightarrow m$) de maneira espontânea^{31,33,37}.

Os principais íons estabilizantes são íons de: cálcio (Ca^{2+}), cério (Ce^{4+}), ítrio (Y^{3+}), magnésio (Mg^{2+}), entre outros. Dependendo da quantidade de estabilizantes, pode ocorrer estabilização parcial ou total da zircônia nas fases tetragonal ou cúbica^{3,31,37}.

No caso da zircônia parcialmente estabilizada (*PSZ – Partially Stabilized Zirconia*), que é uma solução sólida de zircônia com teor de estabilizante inferior ao necessário para a estabilização total da zircônia cúbica, existem grãos de zircônia metaestável tetragonal dispersos na matriz de zircônia cúbica que, sob tensão, podem sofrer transformação para a fase monoclinica. Neste caso, o teor de estabilizante varia de 2 a 5%mol para o óxido de ítrio (Y_2O_3), 3 a 4,5%mol para óxido de cálcio (CaO), 8 a 10%mol para óxido de magnésio (MgO) e 12 a 15%mol para óxido de cério (CeO_2). É utilizada como refratários, pois apresenta boa resistência ao choque térmico e boa resistência química^{3,31,37–40}.

A zircônia totalmente estabilizada na fase cúbica (*CSZ – Cubic Stabilized Zirconia*) é alcançada com adição de quantidade suficientes de estabilizantes para obter a fase cúbica. Como por exemplo 8%mol de Y_2O_3 , 16%mol de MgO , 16%mol de CaO . O resfriamento rápido proporciona a conservação da fase cúbica, já que a transformação cúbica em tetragonal ($c \rightarrow t$) ocorre por difusão. São aplicadas em eletrólitos sólidos em células a combustível e sensores de oxigênio, devido à alta condutividade iônica^{41,42}.

A zircônia tetragonal policristalina (*TZP – Tetragonal Zirconia Polycrystals*), geralmente é produzida pela adição do Y_2O_3 , em baixa concentração, por volta de 2 a 3%mol, na zircônia (ZrO_2). As cerâmicas obtidas são constituídas por grãos de tamanho inferior a $0,5\mu\text{m}$ e até 98% de fase tetragonal metaestável. Por possuir

elevada resistência mecânica à temperatura ambiente, resistência ao desgaste e coeficiente de dilatação térmica próximo ao do ferro e ligas à base de ferro é, portanto, um material adequado para aplicações em situações de alta solicitação mecânica e condições extremas de desgaste, tais como componente estruturais de equipamentos, meios de moagem e biocêramicas^{21,34,43}.

No diagrama de fases zircônia – ítria (FIG. 2) observa-se o declínio da temperatura na transformação da fase tetragonal para monoclinica ($t \rightarrow m$) com o aumento da concentração de óxido de ítrio, isso é um fator para auxiliar a estabilização da fase tetragonal ou fase cúbica. A incorporação de 3mol% de ítria, de forma quimicamente homogênea, estabiliza a fase tetragonal, evitando a transformação espontânea para a forma monoclinica com o resfriamento e consequente degradação das propriedades mecânicas. Para teor inferior a 2mol%, ocorre a queda de tenacidade à fratura devido à transformação espontânea $t \rightarrow m$ ^{3,34,44,45}.

A termodinâmica da transformação $t \rightarrow m$ foi estudada por Lange (1982)⁴⁶, tendo sido demonstrado que existe um tamanho crítico de grão acima do qual é verificada esta mudança de estrutura. Esta previsão foi confirmada experimentalmente por este pesquisador⁴⁷ tendo sido verificado que o tamanho crítico de grão aumenta de 0,1 para 1 μ m com o incremento de teor de ítria na zircônia de 1,5 para 3mol%. A retenção de 90% de fase tetragonal, à temperatura ambiente, só é possível quando a concentração de ítria for superior a 3mol%, condição esta em que iniciasse a formação de fase cúbica.

FIGURA 2: Diagrama de fase do sistema zircônia - ítria³⁴.

3.4. Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação induzida por tensão

O mecanismo de aumento de tenacidade por transformação induzida por tensão, observado em cerâmicas de zircônia estabilizada na fase tetragonal, foi reportado pela primeira vez em 1975 por Garvie, Hannink e Pascoe⁴⁸ em cerâmicas de zircônia parcialmente estabilizada com cálcio. O artigo, intitulado “*Ceramic Steel?*”, procurou enfatizar os aspectos em comum entre as cerâmicas de zircônia e as ligas de ferro, dentre os quais o coeficiente de expansão térmica, o módulo elástico e a ocorrência de diferentes formas alotrópicas/polimórficas. Também é relevante o fato de que a transformação de fase $t \rightarrow m$ da zircônia é de natureza martensítica, assim como a que ocorre nos aços, ou seja, sem difusão com movimento dos átomos por cisalhamento. Com o controle adequado da

microestrutura pode-se promover a melhora da resistência mecânica e tenacificação³³.

Conforme representado na FIG. 3, a transformação $t \rightarrow m$ inicia-se a partir de uma trinca que começa a propagar na estrutura cerâmica. Os cristais próximos à ponta da trinca se transformam de tetragonais metaestáveis para a sua forma monoclinica estável, com expansão volumétrica 3 a 4%, que induz a tensão de compressão que irá dificultar o crescimento e propagação da trinca^{34,35,37,49}.

A concentração de tensões na ponta da trinca é geralmente caracterizada pelos fatores de intensidade de tensões K_I , K_{II} e K_{III} , onde os índices referem-se à direção da aplicação da carga em relação à posição da trinca. Se a carga é perpendicular à trinca, como é típico nos ensaios de tração e flexão, o deslocamento é classificado como método I e representado por K_I . O carregamento cisalhante em diferentes direções corresponde aos métodos II e III, sendo representado por K_{II} e K_{III} , respectivamente⁵⁰.

FIGURA 3: Transformação induzida por tensão iniciada quando uma trinca começa a se propagar na estrutura cerâmica³⁵.

A propagação do defeito, em forma de trinca, ocorre quando o fator de intensidade de tensões, na ponta da trinca, alcança o valor crítico K_{IC} , acarretando a fratura do material. Portanto, K_{IC} mede a tenacidade à fratura do material, sendo

que quanto maior o valor deste parâmetro, mais difícil será a propagação da trinca⁵⁰. O método de indentação tem sido um dos mais empregados para avaliação da tenacidade à fratura de materiais frágeis por ser considerado simples e econômico. Esta técnica baseia-se no teste de dureza padrão e requer uma pequena área de uma amostra plana e polida. Dentre os testes utilizados para esta finalidade, a indentação Vickers tem se destacado, devido a facilidade de obtenção de trincas bem definidas nas superfícies das amostras^{51,52}. A determinação de K_{IC} pode ser realizada empregando-se um grande número de equações revisadas por Ponton e Rawlings^{51,52}. Um estudo recente de aplicação da técnica de indentação Vickers para estudo de cerâmicas Y-TZP com aplicação na odontologia foi realizado por Ćorić et al.⁵³. Esses pesquisadores discutiram a influência da carga aplicada no tipo de trinca formada e consequente tipo de equação a ser utilizada.

Dentro da faixa de concentração de ítria na zircônia, em que se atinge elevada fração de fase tetragonal da zircônia, existe um compromisso entre o valor máximo de tenacidade à fratura e porcentagem de ítria adicionada. Este fato ocorre pois, como já mencionado, se o teor de ítria for inferior a 2mol% pode ocorrer a transformação espontânea para a fase monoclinica e se for superior a 3mol% inicia-se a formação da fase cúbica, situações estas que contribuem para diminuição da tenacidade⁵⁴. Por este motivo a concentração de ítria em pós comerciais de Y-TZP deve ser mantida na faixa de 2 a 3mol% de ítria⁵⁴.

A estabilidade da fase tetragonal das cerâmicas Y-TZP, além de ser controlada pela concentração de ítria, é função também da densificação e tamanho de grão, parâmetros estes dependentes das condições de processamento. No caso de amostras com densidade relativa superior a 98%, Singh et al.⁵⁵ obtiveram valores de tenacidade à fratura (K_{IC}) correspondente a $5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ para amostras com tamanho de grão entre 0,5 e $0,8\mu\text{m}$ e $10,2\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ no caso de tamanho de grão de $0,98\mu\text{m}$, fato este explicado pela maior estabilidade da fase tetragonal em grãos de menor tamanho, evitando o mecanismo de reforço por transformação. Cottom e Mayo⁵⁶, também observaram esse comportamento. Para grãos na faixa de 55 a 400nm os valores de tenacidade à fratura variaram de 2,5 a $4,5\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, diferenciando-se das amostras com tamanho de grão de $1,4\mu\text{m}$, cuja tenacidade à fratura atingida foi de $8,4\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$.

3.5. Zircônia como um biomaterial

Os primeiros relatos sobre aplicações biomédicas experimental de zircônia, em testes *in vivo*, foram publicados em 1969 por Helmer e Driskell. Os autores implantaram fragmentos de Y-TZP em fêmur de macaco e observaram pequena formação óssea na superfície dos fragmentos sem presença de reações teciduais adversas^{35,57}.

As primeiras publicações da Y-TZP na área médica iniciaram-se por volta dos anos 80, com a aplicação de próteses de cabeça de fêmur para artroplastia total do quadril, sendo utilizada para resolver o problema de fragilidade da alumina utilizada até então. O uso da biocerâmica Y-TZP estava sendo considerado promissor, até que em 2001, falhas precoces *in vivo* em próteses de fêmur foram relatadas. A princípio, essas falhas foram associadas ao processo de degradação dessas cerâmicas em fluidos corpóreos, gerando um impacto negativo para utilização da Y-TZP na área biomédica. Entretanto, foi comprovado posteriormente que a degradação foi consequência da ocorrência de problemas de processamento em um lote específico^{35,58}. Questionou-se também a possibilidade de presença de urânio e tório nas cerâmicas de zircônia, remanescentes dos minérios de partida, como zirconita e badeleíta, problema este descartado pelo uso de pós de partida de elevada pureza^{35,39,58,59}.

O primeiro estudo sobre o uso de zircônia em odontologia foi realizado na década de 1970 visando a avaliação da biocompatibilidade da superfície de implantes metálicos revestidos com zircônia. Os exames histológicos revelaram fibrointegração destes implantes. Na década de 1990, com o avanço tecnológico relativos à tenacificação da zircônia, a comunidade científica começou a estudar processos de fabricação de implantes de zircônia, avaliando-se também a sua biocompatibilidade. No início dos anos 2000 a cerâmica zircônia foi introduzida na odontologia protética para fabricação de coroas e infraestruturas dentárias. O primeiro material fabricado foi um compósito de zircônia estabilizada com céria em

matriz de alumina com infiltração de fase vítrea, denominado comercialmente *In Ceram Zirconia (Vita Zanhfabrick)*. O processamento era realizado por colagem de suspensões (*slip casting*). O interesse por esse material surgiu com a finalidade de aumentar a resistência à fratura do sistema à base de alumina. Nesta ocasião, já eram consideradas as vantagens dos sistemas cerâmicos à base de alumina e dissilicato de lítio, comparativamente aos metais, devido ao melhor aspecto estético decorrente da proximidade à coloração dos dentes, assim como pela excelente biocompatibilidade. Atualmente, com o auxílio da técnica CAD-CAM (*Computer - Aided – Design – Computer - Aided – Machining*) viabilizou-se o uso da cerâmica Y-TZP na odontologia uma vez que é possível a usinagem dos blocos cerâmicos com alta precisão. O processamento mais utilizado consiste na fabricação de blocos por prensagem e pré-sinterização, os quais são usinados em dimensões cerca de 20 a 30% superiores à peça final com o uso da tecnologia CAD-CAM. Posteriormente, as peças são sinterizadas em temperaturas de cerca de 1500°C para completa densificação, atingindo as dimensões desejadas^{10,11}.

Apesar de todo desenvolvimento tecnológico já realizado, alguns aspectos ainda devem ser estudados para consolidação do uso da zircônia na odontologia, tais como o envelhecimento em meio aquoso, a melhora da adesão à cerâmica de cobertura, evitando também o processo de delaminação, e estudos clínicos a longo prazo^{29,59–63}.

3.6. Degradação a baixa temperatura ou envelhecimento

Desde a verificação por Kobayashi et al. (1980)⁶⁴ da limitação do uso das cerâmicas Y-TZP em temperaturas em torno de 250°C, em tempo prolongado, devido à transformação de fase tetragonal para monoclinica, causando microtrincas e decréscimo das propriedades mecânicas, muitos estudos tem sido conduzidos para compreensão dos mecanismos envolvidos. Este fenômeno, conhecido como envelhecimento ou degradação em baixa temperatura (LTD - *low temperature degradation*), é acelerado em ambiente úmido. Vários estudos da literatura

demonstram que a velocidade de transformação de fase tetragonal-monoclínica a 37°C é baixa. Por esse motivo, os estudos de degradação são geralmente conduzidos por envelhecimento acelerado sob atmosfera úmida em autoclave. Chevallier et al (1999)²¹ verificaram, por meio de cálculos de energia de ativação do processo de transformação de fase t→m por envelhecimento, que a submissão de Y-TZP em autoclave a 134°C por 1h sob pressão de 2 bar corresponde à exposição de 3 a 4 anos *in vivo* a 37°C. Porém, ressalta que esse comportamento é fortemente dependente da microestrutura da cerâmica, o que tornam relevantes as condições de processamento.

Chevalier et al (2007)⁸ descreveram, em artigo de revisão, os modelos mais aceitos recentemente, os quais são baseados em análises teóricas e comprovações experimentais em escala atômica e macroscópica. Resultados experimentais demonstram que a molécula de água penetra na rede da zircônia exposta à umidade. Mais especificamente, íons oxigênio ficam alocados nas vacâncias e o hidrogênio em posições intersticiais adjacentes. Na Y-TZP, a presença do íon dopante trivalente de ítrio faz com que a velocidade de difusão da água seja maior que nas cerâmicas de zircônia dopadas com íons cério. A penetração da água provoca contração da rede cristalina e formação de tensões de tração na superfície dos grãos e consequente transformação martensítica por cisalhamento entre os planos tetragonal (101) para o plano monoclínico (-111). A transformação inicia-se em grãos mais instáveis, ou seja, com menor teor de ítria, maior tamanho de grãos ou submetidos a maiores tensões internas ou externas. À medida que a transformação prossegue, a velocidade de transformação aumenta devido à maior facilidade de penetração da água (FIG. 4).

FIGURA 4: Esquema do artigo de Chevalier et al. (2006)⁴⁹ demonstrando o processo de envelhecimento da Y-TZP em seção transversal.

Como já mencionado, a transformação não controlada na superfície é acompanhada pelo decréscimo do desempenho mecânico. Além disso, quando cerâmicas são submetidas ao carregamento mecânico abaixo do nível crítico em ambiente úmido, como o ambiente bucal, defeitos destes materiais podem apresentar crescimento lento e estável. Esse fenômeno é chamado de crescimento subcrítico da trinca que leva à degradação em longo prazo. Como consequência da corrosão, a falha pode atingir tamanho crítico (sob a aplicação de determinada tensão) que resulta em aceleração do processo de fratura¹⁰.

A densidade, o tamanho de grão, assim como a homogeneidade de distribuição de fases e o estado de tensão residual na superfície das cerâmicas de zircônia são fatores fundamentais para controle da degradação em ambiente úmido. Dentre estes parâmetros, no entanto, a densidade pode ser considerada o mais importante, principalmente se existir porosidade aberta que facilita a entrada de água. No que se refere ao tamanho de grão, tem sido constatado que menores tamanhos reduzem a velocidade de degradação da cerâmica em ambiente úmido, mas por outro lado, em tamanho muito reduzido podem diminuir a tenacidade à fratura. Quanto à concentração de fases, a 3Y-TZP pode conter até 15% de fase

cúbica, cujos grãos são de maior tamanho e contém maior teor de ítria. Os grãos adjacentes, de fase tetragonal, conseqüentemente apresentam concentração de ítria inferior a 3mol%, agindo como sítios preferenciais de degradação. Assim sendo, as condições de sinterização devem ser otimizadas para aumentar a densificação, evitar o crescimento dos grãos e a formação de fase cúbica. Etapas de usinagem e polimento da superfície da cerâmica também devem ser rigorosamente controladas para evitar tensões residuais na superfície exposta à degradação. Recomenda-se polimento lento, evitando a formação de riscos. Essas são tentativas para diminuir a degradação da Y-TZP, mas não é possível evitá-la⁸.

3.7. Técnicas experimentais para quantificação da degradação da zircônia

Tendo em vista as mudanças de fase que ocorrem durante a degradação da zircônia em baixa temperatura, a técnica de difração de raios X é a mais utilizada para quantificação das fases tetragonal e monoclinica. A equação mais empregada para esta finalidade foi proposta por Garvie e Nicholson⁶⁵ e modificada por Toraya⁶⁶.

$$X_m = \frac{I_{m(-111)} + I_{m(111)}}{I_{m(111)} + I_{m(-111)} + I_{t(101)}} \quad (\text{Eq. 3.7.1})$$

Onde:

$X_m =$	Fração de fase monoclinica
$I_{m(-111)} \approx 31,2^\circ$	Intensidade do pico da fase monoclinica da zircônia
$I_{m(111)} \approx 30^\circ$	Intensidade do pico da fase monoclinica da zircônia
$I_{t(101)} \approx 28^\circ$	Intensidade do pico da fase tetragonal da zircônia

Deve-se considerar, no entanto, que a técnica de difração de raios X apresenta limitações quanto à profundidade de detecção do feixe (alguns microns) não sendo adequada quando a transformação é muito superficial ou propaga-se para o interior da cerâmica. Por sua vez, a equação de Garvie e Nicholson não prevê que a transformação ocorre em planos preferenciais, podendo ocorrer

superestimação da concentração de fase monoclinica. O emprego do refinamento de Rietveld, por considerar todos os picos de difração para o cálculo da concentração de fases, pode contornar essa dificuldade. Também é possível incluir a fase cúbica presente na microestrutura, corrigir parâmetros como deslocamento dos difratogramas em função da posição da amostra no equipamento, alargamento do pico, sobreposição de picos, orientação preferencial, altura de pico, além de detectar mudanças no parâmetro de rede de cada fase ^{8,29,59}.

Estudos cinéticos de degradação da zircônia demonstram que a transformação de fases segue comportamento sigmoidal descrito pela lei de Mehl-Avrami-Johnson (MAJ), quando a saturação corresponde a 100% de fase monoclinica (Eq. 3.7.2). A constante b dada pela lei de Arrhenius (Eq. 3.7.3)^{8,29,59}.

$$X_m = 1 - \exp(-(bt)^n) \quad (\text{Eq. 3.7.2})$$

$$b = b_0 \exp\left(\frac{-E_a}{RT}\right) \quad (\text{Eq. 3.7.3})$$

Onde:

X_m é a fração de transformação da fase tetragonal em monoclinica na superfície
 t = tempo;

n = constante função do tamanho do grão^{59,67} com variação entre 0,3 a 4;

b = constante de velocidade;

b_0 = fator pré-exponencial;

R = constante dos gases;

E_a = energia de ativação da transformação de fases;

T = temperatura absoluta (K).

Para valores inferiores a 100% de saturação a equação de Avrami modificada por Kolmogorow (Johnson-Mehl-Avrami-Kolmogorow – JMAK) pode ser utilizada⁵:

$$V_m = V_{m0} + (V_{mf} - V_{m0})(1 - \exp(-bt)^n) \quad (\text{Eq. 3.7.4})$$

Onde:

V_{m0} = Quantidade de fase monoclinica inicial

V_{mf} = Saturação da fase monoclinica

b = Parâmetro dependente da taxa de nucleação e velocidade de crescimento nos núcleos monoclinicos⁶⁷

n = Exponente de Avrami- tipo de crescimento espacial do grão

Embora muitos estudos apresentados na literatura sugiram que a cinética de envelhecimento da Y-TZP em ambiente úmido apresente comportamento sigmoidal de transformação da fase monoclinica em função do tempo, seguindo o modelo de MAJ, trabalhos mais recentes indicam que cinética de transformação de fase segue modelo linear, onde a camada da fase transformada cresce de maneira continua^{8,29,59}.

Deville et al (2005)¹² utilizaram diferentes técnicas para caracterização da transformação de fases de cerâmicas de zircônia, dentre estas a difração de raios X (DRX), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e de força atômica (MFA) e interferometria óptica (IO). Verificaram eficiência da observação da seção transversal por MEV em diferentes etapas do envelhecimento. Tanto MFA como IO demonstraram ser técnicas adequadas para análise da superfície nos primeiros estágios da degradação. No caso da difração de raios X ressaltou que a limitação de penetração do feixe na amostra, pode indicar uma aparente saturação da concentração de fase transformada. Todavia, consideram que esta técnica não destrutiva deve ser a primeira a ser utilizada para a caracterização das amostras.

Chevalier et al. (2011)⁶⁸ ao observar, por MEV, a seção transversal de amostras Y-TZP revestidas com uma camada porosa de zircônia, submetidas a envelhecimento hidrotérmico, verificou o crescimento linear da camada transformada. Por sua vez, a análise por DRX para a quantificação da porcentagem de fase monoclinica transformada (calculada pela equação de Garvie e Nicholson modificada por Toraya), indicou comportamento sigmoidal de transformação de

fase. Este resultado era uma indicação da limitação da profundidade da camada analisada por difração de raios X, estimada em 12 μ m, enquanto a camada transformada observada por MEV atingiu valores de até 30 μ m.

Keuper et al. (2013)⁶⁹, utilizando os métodos de análises de feixe de íon focalizado (FIB/MEV), MEV e μ -Raman, discutiram a influência da penetração do feixe de raios X nos resultados de porcentagem de fase transformada. Foram analisadas amostras cortadas na secção transversal de Y-TZP envelhecidas a 134°C, tendo sido verificado que, apesar da estabilização da porcentagem de fase monoclinica observada pela análise de DRX, a frente de transformação de fase continua a crescer acima do limite de penetração do DRX. Resultados similares foram observados por Zhang et al. (2015)⁷⁰ ao estudar o comportamento de envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP com o uso das técnicas de DRX e μ -Raman.

Arata (2016)²⁹, em sua tese de doutorado, demonstrou que há uma relação de linearidade entre o envelhecimento hidrotérmico e a profundidade de transformação de fase da Y-TZP. O aumento da camada transformada em relação ao tempo e temperatura de envelhecimento hidrotérmico foi observado pelas técnicas de MEV e tomografia de coerência óptica (OCT - *Optical Coherence Tomography*). Foi confirmado que a limitada profundidade de penetração de DRX pode induzir erroneamente o entendimento de que a transformação de fase t $\rightarrow$ m após o envelhecimento hidrotérmico é um processo sigmoidal. Foi confirmado também que a técnica de OCT apresentou resultados confiáveis quanto à profundidade da camada transformada, sendo um método rápido, preciso e não destrutivo, fato este que a indica para estudos de cinética de transformação de fase induzida pelo envelhecimento hidrotérmico.

3.8. Zircônia tetragonal estabilizada por ítria com adição de alumina

Compósitos à base de alumina e zircônia têm sido desenvolvidos não apenas com o intuito de elevar a tenacidade à fratura em matriz de alumina, mas também para minimizar o envelhecimento “*in vivo*” da zircônia^{71,72}. Duas classes de

compósitos zircônia-alumina são consideradas: (a) matriz de alumina com adição de zircônia na forma pura ou estabilizada na fase tetragonal (ZTA – *zirconia toughened alumina*) e (b) matriz de zircônia tetragonal com adição de alumina (ADZ – *alumina dispersed in zirconia*). A adição de alumina em concentração de até 0,05% em massa na Y-TZP também se tem mostrado eficaz para melhorar a resistência à degradação em ambiente úmido^{6,15,17,73}. Deve-se considerar, no entanto, que a degradação depende da característica microestrutural do material e da concentração de zircônia no sistema^{33,74,75}.

A maior estabilidade da fase tetragonal dos compósitos de zircônia-alumina pode ser atribuída ao maior módulo elástico da alumina, duas vezes superior ao da Y-TZP. A introdução de alumina aumenta a rigidez da matriz de forma a impedir a expansão de volume dos grãos de estrutura tetragonal, mantendo-os no estado metaestável. Pode-se dizer, neste caso, que a alumina atua como um “estabilizador mecânico”, sendo portanto mais pronunciado na cerâmica ZTA²⁰. Segundo Pecharromán et al⁷⁵, a degradação é observada quando a concentração de zircônia é superior a 16% em volume. Assim, é importante ressaltar que a cerâmica ATZ apresenta certo grau de degradação, embora menor comparativamente à cerâmica à Y-TZP. Por outro lado, os valores de tenacidade à fratura da cerâmica ATZ são superiores aos da ZTA²⁰.

Cerâmicas de zircônia reforçadas por alumina são geralmente constituídas de 80% massa de 3mol% Y-TZP e 20% massa de Al₂O₃. Esses materiais se beneficiam da dureza e resistência ao desgaste da alumina e a tenacidade à fratura com relação à flexão biaxial da zircônia (1160MPa)^{71,76 77,78}.

Para fins comparativos, são apresentadas na TAB. 1 algumas propriedades dessas cerâmicas de alumina, Y-TZP, ZTA e ATZ^{3,79,80}. Deve-se considerar, no entanto, que as condições de processamento dessas cerâmicas são distintas, podendo influenciar a definição dessas propriedades.

A incorporação de alumina à cerâmica Y-TZP como aditivo, ou seja, sem formação de segunda fase, tem se mostrado uma alternativa promissora para evitar a degradação da cerâmica em ambiente úmido. Os diversos trabalhos reportados na literatura^{6,15–19,73,76,81–83} justificam esta eficiência com base no fato de que a transformação t→m inicia-se nos contornos de grão e que a criação de vacâncias

de oxigênio nesta região tem efeito positivo na estabilização da fase tetragonal, Neste caso, os íons Al^{3+} , segregados para os contornos de grão, podem produzir vacâncias de oxigênio nos contornos de grão devido à menor valência em relação ao Zr^{4+} . A importância da contribuição das vacâncias de oxigênio para inibir a degradação em ambiente úmido é baseada no mecanismo proposto por Guo (1998)⁸⁴, o qual indica que a degradação ocorre nas seguintes etapas: (1) adsorção química da água na superfície da zircônia, (2) reação da água com a vacâncias de oxigênio formando íons hidroxilas, (3) penetração dos íons hidroxilas no grão por difusão através do contorno de grão, (4) aniquilação das vacâncias de oxigênio pelos íons hidroxilas e (5) redução da concentração das vacâncias de oxigênio até concentração crítica necessária para ocorrência da transformação da fase tetragonal para monoclinica. Se a transformação for suficiente para formação de trincas, abre-se uma frente para penetração da água.

TABELA 1: Propriedades de cerâmicas à base de zircônia e alumina^{3,79,80}.

Material	Al_2O_3	Y-TZP	ZTA	ATZ
Densidade (g.cm^{-3})	3,98	6,05	4,15	5,44
Dureza Hv (GPa)	23	12	18	15
Tenacidade à fratura K_{IC} ($\text{MPa.m}^{1/2}$)	5	7	5,2	7,9
Módulo de Young (GPa)	400	150	370	253

Y-TZP (*yttria – tetragonal zirconia polycrystals*): zircônia estabilizada com ítria na estrutura tetragonal;

ZTA (*zirconia toughened alumina*): alumina reforçada com zircônia (15% em massa);

ATZ (*alumina toughened zirconia*): alumina (20% em massa) dispersa em matriz de zircônia estabilizada

Na TAB. 2 são apresentados resultados de dureza e tenacidade à fratura divulgados na literatura de cerâmicas de zircônia com adição de alumina como aditivo e constituinte de segunda fase^{6,18,19,80,85,86}. Verifica-se discrepância dos valores obtidos por diferentes autores para uma mesma composição devido provavelmente às diferenças de processamento das cerâmicas. Após envelhecimento hidrotérmico, observa-se redução dos valores de dureza e tenacidade à fratura para o compósito ATZ e melhora dessas propriedades no caso

em que a alumina é usada como aditivo. Neste último caso, Wu et al (2013)⁸⁵ justificam que no estágio inicial do envelhecimento os mecanismos de reforço por transformação promovem a melhora dessas propriedades e em tempos maiores de envelhecimento ocorrem falhas na superfície da cerâmica que aceleram a degradação.

TABELA 2: Valores de dureza e tenacidade à fratura de cerâmicas de zircônia com adição de alumina como segunda fase e aditivo.

Composição 3Y-TZP/Al ₂ O ₃ (% em massa)	Amostra	Dureza (GPa)	Tenacidade à fratura (MPa.m ^{1/2})	Autor
80/20	ATZ	15	7,9	He (1997) ⁸⁰
80/20	ATZ	14,8	7,4	Kirsten (2010) ⁸⁶
80/20	ATZ	15	4,8	Sequeira (2017) ¹⁸
85/15		14,5	5,0	
90/10		14	4,9	
80/20	ATZ	21	4,2	Aragón (2017) ¹⁹
80/20	ATZ / EH	12	3,7	
100/0	3Y-0Al	13,04	4,1	Zhang (2015) ⁶
99,75/0,25	3Y-0,25Al	13,15	4,0	
100/0	TZ000	11,50	4,2	Wu (2013) ⁸⁷
99,5/0,5	TZ050	11,40	4,2	
99/1	TZ100	11,25	4,4	
95/5	TZ500	11,75	4,9	
100/0	TZ000/EH	10,50	2,6	
99,5/0,5	TZ050/EH	11,75	5,1	
99/1	TZ100/EH	11,80	6,0	
95/5	TZ500/EH	12,15	6,2	

EH= após envelhecimento hidrotérmico

Matsui et al. (2010)⁸² estudaram a transformação de fases e cinética dos crescimentos de grãos da Y-TZP dopadas com pequenas quantidades de alumina. Pós de 3Y-TZP foram misturados com 0,25% em massa de alumina e prensados uniaxialmente (70MPa). A sinterização das amostras foi realizada na faixa de temperatura entre 1300 a 1500°C com patamar de 0 a 50 horas. Para comparação foram preparadas amostras de 3Y-TZP sem adição de alumina, nas mesmas condições relatadas anteriormente. As amostras sinterizadas a 1300°C sem

patamar, atingiram densificação de 91,5% DT. Por sua vez, a amostra sinterizada a 1300°C por 50h atingiu a densidade de 99,4% DT. Com o aumento da temperatura de sinterização observou-se aumento da velocidade de densificação. As medidas de tamanho médio de grãos, obtidas a partir de imagens de MEV, indicaram que a taxa de crescimento do grão aumenta pela dopagem de alumina. A análise por MET de amostras sinterizadas a 1300°C por 50h mostrou segregação dos íons de ítrio e alumínio para os contornos de grãos. Esse comportamento provoca a formação de 11-15% de fase cúbica nesta cerâmica, valores estes quantificados pelo refinamento de Rietveld dos difratogramas de raios X.

Kawai et al. (2011)⁸⁸ estudaram a transformação de fase da cerâmica de zircônia por degradação hidrotérmica de cerâmicas Y-TZP e ATZ. Os pós das duas cerâmicas foram prensados em um molde cilíndrico de 10mm de diâmetro e sinterizados a 1350, 1400 e 1450°C por duas horas. As cerâmicas foram polidas em papel de esmeril (#2000), 1µm de suspensão de alumina e suspensão de sílica coloidal e submetidas à limpeza por ultrassom. As peças cerâmicas polidas foram colocadas em uma autoclave em água destilada, solução de Hanks e solução de ácido láctico a 140°C com pressão de 2atm durante 3, 7 e 14 dias. As superfícies das cerâmicas envelhecidas foram analisadas por DRX, para a avaliação das fases cristalinas. A microestrutura foi observada por MEV-FEG. Os autores utilizaram diferentes soluções tais como solução salina de Ringer, ácido láctico e água destilada. O tipo de solução não influenciou nos valores de porcentagem de fase transformada e observaram que ATZ demonstrou um menor grau de transformação de fase para monoclinica em comparação ao Y-TZP. O teor de fase monoclinica da ATZ com temperaturas de sinterização mais alta, também foi inferior à as amostras de Y-TZP, e o crescimento de grão foi levemente inibido comparando com a Y-TZP.

Wu et al. (2013)⁸⁷ estudaram o envelhecimento de 3Y-TZP contendo adições de Al₂O₃, sinterizada em várias temperaturas. Os pós foram preparados pelo método de coprecipitação utilizando-se como materiais de partida o oxiclreto de zircônio, nitrato de ítrio hexahidratado e nitrato de alumínio nonahidratado. A concentração de alumina foi de 0, 0,5, 2,5 e 5,0% em massa. Nessas misturas foram adicionados, gota a gota, o hidróxido de amônio até atingir pH 9,5. Filtraram-se os géis precipitados e lavaram-se repetidamente com água destilada e etanol. Após secagem a 100°C por 24h, a vácuo, e calcinação a 600°C durante 2 horas

foram obtidos pós nanométricos os quais foram caracterizados por espectroscopia e fluorescência de raios X, para a determinação da composição química, e adsorção gasosa (BET) para a medida de área superficial específica. Os pós calcinados foram conformados em prensa uniaxial com pressão de 20MPa, seguido de prensagem isostática a frio a 200MPa. Os compactos a verde foram sinterizados na faixa de temperatura de 1400 a 1600°C durante 2 horas com taxa de aquecimento de 3°C/min. Após a sinterização as cerâmicas foram polidas em pasta de diamante de 0,5mm e tratados termicamente a 1300 a 1400°C por 30 minutos para eliminar a tensão residual causada pelo polimento. As cerâmicas foram inseridas em uma autoclave de vapor d'água a 140°C com pressão de 0,36MPa variando-se o tempo até 48 horas. O tamanho médio de grão foi medido pelo método de intercepção linear a partir das micrografias obtidas por MEV. A composição das fases da zircônia foi determinada por DRX, sendo a quantidade de fase monoclinica calculada pelo método de Garvie e Nicholson. A dureza Vickers e a tenacidade à fratura foram medidas pela técnica de indentação com carga de 196N. Os autores observaram que a presença de Al_2O_3 promove um pequeno aumento do tamanho dos grãos de zircônia durante a densificação. Os valores de dureza Vickers e de resistência à fratura foram elevados no começo do envelhecimento, diminuindo em maior tempo de envelhecimento até a ocorrência de grandes falhas. Durante o envelhecimento, a adição de alumina atrasou a transformação de fase $t \rightarrow m$ e a redução do desempenho mecânico. A temperatura de sinterização também teve influência na resistência ao envelhecimento da 3Y-TZP, a qual diminui rapidamente com o aumento de temperatura de sinterização, principalmente para as amostras isentas de alumina.

Nogiwa-Valdez et al. (2013)¹⁵ avaliaram a desaceleração do envelhecimento de 3Y-TZP dopados com alumina 0,1% e 0,5% em massa e lantânia (0,1% em massa). A seleção da baixa concentração de aditivos foi baseada no fato de que a transformação $t \rightarrow m$ inicia-se nos contornos de grão e que a criação de vacâncias de oxigênio nesta região tem um efeito positivo na estabilização da fase tetragonal⁸⁴. Pós comerciais de 3Y-TZP, alumina e lantânia, foram misturados em moinho a 300rpm por 3 horas, sendo as adições de alumina fixadas em 0,1 e 0,5% em massa e na co-dopagem de alumina e lantânia fixadas em 0,1% em massa de cada óxido. As misturas foram secas e conformadas por prensagem uniaxial

(20MPa) e isostática (200MPa). O corpo a verde foi sinterizado a 1450°C por 3h com taxa de aquecimento de 2°C/min. Para caracterização das cerâmicas, foram medidas as densidades pelo método de Archimedes em água, cujos valores foram superiores a 99,5% em relação à teórica. Para revelar grãos e observar por MEV, as amostras foram tratadas termicamente por 10 minutos a 1400°C. As medidas de microdureza Vickers foram realizadas com carga de 10kg formando trincas do tipo Palmqvist. Os valores de dureza obtidos foram na faixa entre 12,4 a 12,8GPa e de tenacidade à fratura entre 5,58 a 5,70MPa·m^{1/2}. Para o teste de envelhecimento as amostras foram limpas em ultrassom com álcool isopropanol e inseridas em cápsula revestida de teflon contendo água destilada e aquecida a 3°C/min até 180°C dentro de um forno, gerando condições hidrotérmicas para envelhecimento acelerado. As superfícies das amostras envelhecidas foram caracterizadas por microscopia ótica e de força atômica e difração de raios X. A quantificação da fase monoclinica identificada no espectro de difração foi calculada pela equação proposta por Garvie e Nicholson modificado por Toraya. Os autores observaram uma desaceleração significativa na degradação hidrotérmica na cerâmica, sem modificar a densidade, o tamanho de grão ou a tenacidade a fratura. A adição de dopantes reduziu a nucleação da fase monoclinica na superfície e, conseqüentemente, o microfissuramento causado pela transformação.

Zhang et al. (2014)⁸⁹ estudaram meios de minimizar a degradação à baixa temperatura da 3Y-TZP modificando a forma de incorporar o óxido de ítrio, adicionando alumina e alterando a temperatura de sinterização, sem comprometimento das propriedades mecânicas. Em um primeiro procedimento de preparação dos pós, a zircônia monoclinica foi recoberta com nitrato de ítrio, em meio de etanol, e submetida à secagem, calcinação e moagem. Os pós resultantes também foram recobertos com 0,25% em massa de alumina em um procedimento similar. Após conformação por prensagem uniaxial e isostática, as cerâmicas foram sinterizadas por 2 ou 4 horas na faixa de temperatura entre 1350-1550°C. As cerâmicas foram caracterizadas por medidas de densidade (princípio de Archimedes), difração de raios X, microscopia eletrônica de varredura e transmissão, testes de dureza Vickers (carga de 9,8N) e testes de envelhecimento hidrotérmico (134°C, 0,2MPa por 40 horas). A tenacidade à fratura das amostras foi calculada pela equação de Antis e a fração de fase monoclinica pela fórmula de

Toraya⁹⁰. Os autores observaram que a redução da temperatura de sinterização para 1300°C diminui a susceptibilidade da 3Y-TZP à degradação, porém, teve impacto negativo na resistência mecânica do material. A técnica de coprecipitação da 3Y-TZP foi comparada com a mistura dos pós de ítria, alumina (0,25 massa%) e zircônia em etanol. As pastilhas obtidas pela técnica de mistura dos pós apresentaram maiores valores de tenacidade e resistência à degradação, quando comparadas a amostras de alumina e 3Y-TZP coprecipitadas. A resistência à degradação foi atribuída à segregação de Al^{3+} no contorno de grão e heterogeneidade da distribuição da ítria. A presença de alumina diminui a velocidade de transformação de fase $t \rightarrow m$, comparada à 3Y-TZP. O aumento da temperatura de sinterização contribui para a degradação hidrotérmica pois influencia diretamente no tamanho de grão e quantidade de fase cúbica da zircônia diminuindo a concentração de ítria nos grãos tetragonais.

Samodurova et al.(2015)⁷³ estudaram os efeitos do envelhecimento das biocerâmicas 3Y-TZP dopadas com alumina e sílica. Três pós comerciais de 3Y-TZP foram utilizados, sendo um 3Y-TZP puro, um 3Y-TZP com 0,05% em massa de alumina e um 3Y-TZP com 0,25% em massa de alumina, valores de área de superfície específica de 16, 12 e $7\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$, respectivamente. Todos os pós foram prensados à pressão de 150MPa e submetidos à prensagem isostática a frio com pressão de 200MPa por 1 minuto. Os discos foram pré-sinterizados a 900°C por 2 horas, para simular uma peça biocerâmica comercial. As amostras foram separadas aleatoriamente em dois grupos, sendo um grupo, sem tratamento, utilizado para controle, e o segundo grupo infiltrado com sol de sílica pelo método de sol-gel. As amostras dos dois grupos foram sinterizadas a 1450°C por 4 horas, com taxa de aquecimento de 5°C/min. A densidade foi avaliada geometricamente e pelo método de Arquimedes, tendo sido verificado que todas as amostras atingiram densidade superior a 99% em relação à densidade teórica. As avaliações dos tamanhos de grãos foram realizadas a partir de imagens obtidas por MEV. As amostras sem infiltração de sílica apresentaram tamanho de grão entre 0,31 a 0,35 μm , e as amostras com infiltração de sílica de 0,29 a 0,4 μm . Os testes de indentação Vickers foram realizados para avaliação da dureza e tenacidade à fratura. A carga utilizada para teste de dureza Vickers foi de 10kg. Os resultados de dureza mantiveram-se entre 13,9 a 15,2GPa sendo o maior valor obtido para a

amostra 3Y-ZTP com 0,05% em massa de alumina e menor para a cerâmica 3Y-TZP infiltrada com sílica. As trincas foram identificadas como sendo do tipo Palmqvist e os valores de tenacidade à fratura, calculados pela equação de Nihara, foram de 4,6 a 4,9MPa·m^{1/2}, sendo o maior valor correspondente à cerâmica 3Y-TZP com 0,25% em massa de alumina. O teste de envelhecimento foi realizado em uma autoclave a 134°C durante 4 a 48 horas, em vapor d'água. A quantificação da fase monoclinica, decorrente do envelhecimento, foi determinada pelo método de Garvie e Nicholson a partir dos dados de DRX. A análise dos resultados indicou que, mesmo com a dopagem com alumina e com sílica, o tamanho de grão não foi um fator que influencia na resistência ao envelhecimento. A presença de alumina na 3Y-TZP, aumentou a coesão do contorno de grão e favoreceu a fratura transgranular, reduzindo a transformação t→m. A sílica concentrou-se nos pontos triplos dos contornos de grão, provocando o arredondamento do grão de zircônia sem afetar o modo da fratura. A co-dopagem 3Y-TZP com alumina e sílica também não influenciou negativamente a densificação, tamanho de grão ou propriedades mecânicas, mas reduziu de forma substancial o envelhecimento. Esse fato pode estar correlacionado à influência da alumina na alteração do equilíbrio da fase vítrea contendo sílica.

Zhang et al. (2015)⁶ avaliaram a influência da adição de alumina (0,25, 2 e 5% em massa) na degradação a baixa temperatura de restaurações dentárias de 2Y-TZP e 3Y-TZP. Os pós de zircônia monoclinica e nitratos de ítrio e alumínio foram misturados em meio de etanol por 24h, submetidos à secagem e calcinação a 800°C por 30 minutos, e moagem em meio de etanol por 48h para quebra dos aglomerados. Após secagem, as cerâmicas foram submetidas à prensagem isostática a frio (300MPa) e sinterização em temperaturas de 1450 e 1550°C por 2 horas. A densidade das cerâmicas, após sinterização, foi medida de acordo com o princípio de Archimedes em etanol. Para observação da microestrutura por MEV e medidas das propriedades mecânicas, as cerâmicas foram cortadas com 3mm de espessura e polidas com disco de diamante. A medida de dureza Vickers foi realizada com a carga de 9,8N com tempo de 10 segundos, tendo sido realizadas 10 indentações. As cerâmicas apresentaram boa densificação (>97%), tamanho de grão entre 211 a 313nm e maior valor de dureza para amostra de zircônia com 3mol% de ítria com adição de 5% em massa de alumina (1403kg/mm²). O maior

valor de tenacidade à fratura, calculada de acordo com a equação de Anstis, foi observado para a amostra de zircônia com 2mol% de ítria e adição de 2% em massa de alumina ($8,8\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$). Os ensaios de envelhecimento foram realizados com amostras polidas, dentro de uma autoclave à 134°C com pressão de $0,2\text{MPa}$ até 40 horas. Com tempos predefinidos as amostras eram retiradas e medidas a transformação na superfície. A identificação de fases foi obtida por análise de DRX sendo a fração volumétrica da fase monoclinica calculada pela fórmula de Toraya. A curva de transformação de fases em função do tempo de envelhecimento foi ajustada pelo modelo de Mehl–Avrami–Johnson (MAJ). Após 40 horas de tratamento hidrotérmico, a profundidade da transformação foi investigada por MEV em amostras submetidas a corte transversal e polimento. Os resultados demonstraram que a adição de 0,25% em massa de alumina previne, com maior eficiência, o envelhecimento das cerâmicas de Y-TZP, embora em todas as concentrações de alumina avaliadas, foi possível observar esse efeito. Em menores concentrações de alumina, confirmou-se que o íon Al^{3+} é segregado para o contorno de grão, sem formação de fase vítrea. Considerando-se que a transformação da fase $t \rightarrow m$ inicia-se no contorno de grão, a degradação é inibida. Para concentração de alumina superior a 0,25% em massa, parte deste óxido constitui uma segunda fase devido à baixa solubilidade da alumina na matriz de zircônia. Caso sejam geradas tensões residuais na cerâmica, devido diferenças de coeficientes de expansão térmica e módulo de elasticidade da zircônia e alumina, a transformação $t \rightarrow m$ pode ocorrer. Nesta última situação a resistência à degradação do compósito zircônia-alumina ainda é maior em relação à cerâmica Y-TZP, uma vez que a fração volumétrica de zircônia na região de medida é menor, devido à presença da alumina.

Matsui et al. (2016)¹⁷ avaliaram o envelhecimento 3Y-TZP com adição de pequenas quantidades de alumina. Pós de 3Y-TZP foram dopados com 0, 0,12, 0,54, e 1,1mol% de alumina foram moídos em um moinho vibratório por 8 horas. Os pós secos foram conformados por prensagem uniaxial e isostática na forma de discos em pressões de 50 e 200 MPa, respectivamente. A sinterização dos corpos a verde foi realizada a 1500°C com taxa de aquecimento de $100^\circ\text{C}/\text{hora}$ durante 2 horas. A densidade das cerâmicas, medida pelo princípio de Archimedes, atingiu valores de 99,4 a 99,8% em relação à densidade teórica. Para o teste de

envelhecimento, utilizou-se uma autoclave em vapor d'água, mantida à temperatura de 140°C e pressão de 0,4MPa. As frações das fases monoclinica, tetragonal, cúbica e a fase da alumina das amostras foram determinadas pelo método de Rietveld a partir dos dados obtidos por DRX. Os resultados dos testes de envelhecimento indicaram que a adição de até 0,12mol% de alumina inibe a degradação, a qual aumenta em concentrações maiores de alumina. A microestrutura das amostras foi analisada por MEV, após polimento com pasta de diamante de até 1µm e depois ataque térmico a 1450°C por 1 hora. Os tamanhos de grãos dos compósitos variaram entre 0,52 a 0,56µm. Por microscopia eletrônica de transmissão de alta resolução foi possível observar a segregação dos íons de alumínio nos contornos e grão, confirmando que inibição da transformação de fase $t \rightarrow m$ é devido à diminuição da energia livre do contorno de grão. O pequeno aumento de fase monoclinica para maiores teores de alumina foi atribuído à menor concentração de ítria da fase tetragonal.

Zhang et al. (2016) ¹⁶ avaliaram as propriedades mecânicas, óticas e a degradação a baixa temperatura das composições de 3Y-TZP, com adições de alumina e lantânia. Foram estudadas cinco composições de zircônia, sendo três pós de zircônia comerciais (TZ-3YE, Zpex® e Zpex®Smile -Tosoh, Japan) e dois pós de zircônia sintetizados em laboratório. Os compósitos fabricados com os pós comerciais, tem como componentes: zircônia estabilizada com 3mol% de ítria com adição de 0,05% e 0,25% em massa de alumina e zircônia estabilizada com 5mol% de ítria com adição de 0,05% em massa de alumina. As composições dos pós de zircônia produzidos em laboratório foram: zircônia estabilizada com 3mol% de ítria com adição 0,1 e 0,25% em massa de alumina e adição de 0,2mol% de lantânia. As composições sintetizadas no laboratório foram preparadas por mistura de óxidos em etanol por 24 horas, seguida de moagem em moinho de esferas durante 3 horas com rotação de 5000rpm. Após esses processos a mistura foi seca e peneirada em malha de 250µm de abertura. A análise de DRX das composições mostrou que as amostras estabilizadas com 3mol% de ítria apresentaram picos de fase monoclinica e tetragonal, enquanto na amostra de zircônia estabilizada com 5mol% de ítria foi observada fase cúbica. Todas as composições foram compactadas em prensa isostática a frio com pressão de 250MPa e os corpos a verdes sinterizados a 1500°C por duas horas. As densidades das cerâmicas foram medidas pelo princípio

de Archimedes. As cerâmicas foram caracterizadas por DRX e MEV. Para caracterização das propriedades mecânicas foram realizados ensaios de flexão de 4 pontos, de acordo com a ISO 13356 e ISO 6872, a dureza da cerâmica foi medida por impressão Vickers com carga de 10kg durante 10 segundos, a medida de tenacidade a fratura foi conduzida pelo método de fratura por flexão de barras entalhadas em “V” (*SEVNB - Single Edge V-Notched Beam*). Para as medidas das propriedades óticas, as amostras foram cortadas com espessura de 0,5mm e polidas em pasta de diamantes de 1µm. A rugosidade foi medida em um perfilômetro de superfície e a translucidez foi medida com um espectrofotômetro. Os envelhecimentos das cerâmicas foram realizados em autoclave com vapor d’água a 134°C e a pressão de 0,2MPa. Os autores concluíram que teores abaixo de 0,25% em massa de alumina evitam a formação de partículas de alumina aumentando a translucidez das cerâmicas de 3Y-TZP, mas que a estabilidade ao envelhecimento é prejudicada. O aumento no teor de ítria (5% mol) induziu à formação de zircônia cúbica, que originou cerâmicas mais translúcidas e mais resistentes ao envelhecimento, mas de inferior resistência mecânica. A adição de lantânia (0,2mol%) melhora a translucidez da cerâmica.

Aragón-Duarte et al.(2017)¹⁹ estudaram as propriedades nanomecânicas das cerâmicas biomédicas de zircônia-ítria, submetidas ao envelhecimento. Foram avaliadas quatro séries de amostras: 3Y-TZP, 8Y-CSZ, ATZ com 20% em massa de alumina, ZTA com 20% em massa de 3Y-TZP. As amostras ATZ e ZTA foram preparadas por mistura de óxidos em misturador/moinho por 5 minutos. Os pós dos compósitos ATZ e ZTA foram compactados em uma prensa uniaxial a frio com pressão de 50MPa em um molde de 16mm de diâmetro. Os corpos a verde foram sinterizados a 1400°C por duas horas, com taxa de aquecimento de 10°C/min. Os pós de 3Y-TZP e 8Y-CSZ foram conformados por prensagem uniaxial (2MPa) e isostática a frio (30MPa por 8 minutos) e sinterizados a 1400°C por 1 hora com taxa de aquecimento de 5°C/min. Após o processo de sinterização os compósitos compactados foram lixados e polidos em lixa de diamante. As amostras polidas foram inseridas em uma autoclave de vapor, para o envelhecimento a 134°C sob pressão de 2 bar, em solução de saliva artificial. As amostras foram avaliadas por DRX e as fases quantificadas pela fórmula de Toraya, indicando que a transformação $t \rightarrow m$, após o envelhecimento foi de 7, 11 e 18%, nas amostras ZTA,

ATZ e 3Y-TZP respectivamente. Avaliando a amostra 8Y-CSZ por DRX e MET, observaram que as propriedades estruturais não foram afetadas. Os valores de microdureza das amostras ZTA, ATZ, 3Y-TZP antes do envelhecimento foram 35, 21 e 25GPa respectivamente e depois do envelhecimento 30, 12 e 18GPa respectivamente. A tenacidade à fratura das amostras foram de 3,5, 4,2 e 5,1MPa^{1/2} antes do envelhecimento e 3,1, 3,7 e 4,1MPa^{1/2} após envelhecimento. O módulo de elasticidade antes do envelhecimento foi 360, 335 e 354GPa e após o envelhecimento 298, 235 e 260GPa. A amostra 8Y-CSZ não apresentou variações nas propriedades nanomecânicas indicando comportamento isotrópico.

Sequeira et al. (2017)¹⁸ avaliaram compósitos zircônia-alumina para implantes ortopédicos. Prepararam três amostras diferentes de ATZ, utilizando pó de zircônia parcialmente estabilizada com 3% mol de ítria variando-se a concentração de alumina em 10, 15 e 20% em massa e três amostras diferentes de ZTA, utilizando pó de alumina e variando o teor do pó de zircônia estabilizada com 2% mol de ítria em 10, 15 e 20% em massa. Os pós dos compósitos foram produzidos por mistura de suspensões e secagem por pulverização (*spray drying*). As observações da forma dos pós foram realizadas por MEV e as fases cristalográficas identificadas por DRX. Após obter os pós dos compósitos, realizou-se a conformação por prensa uniaxial a frio (70MPa) em matrizes com 2cm de diâmetro, seguida de prensagem isostática a frio com alta pressão de 450MPa durante 15 minutos. As amostras foram sinterizadas em forno de laboratório a 1400°C por 3 horas. Foram medidas as densidades das amostras pelo método geométrico e de Archimedes. Todas as amostras atingiram densidade superior a 97,5% em relação a densidade teórica. Foram realizados ensaios para medir a resistência mecânica das amostras. Os valores de dureza Vickers foram: 18GPa para as amostras ZTA e 14GPa a 15GPa para amostras de ATZ. As medidas de tenacidade à fratura foram realizadas por ensaio de flexão de 3 pontos, sendo obtidos os maiores valores para as amostras de ATZ (5MPa·m^{1/2}). A resistência à flexão da amostra ATZ foi de 1394MPa. As amostras foram envelhecidas em autoclave sob vapor d'água a 134°C e pressão de com 0,2MPa por 5, 12, 24, 48 e 96 horas. Por análise de DRX verificou-se que as amostras de ZTA não apresentaram sinais de degradação após 96h no teste de envelhecimento, já as amostras de ATZ apresentaram maior concentração de fase monoclinica, mas a

observação por MEV da secção transversal da amostra indicou a degradação de fase não atingiu o volume da amostra. Testes de citocompatibilidade com cultura de células foram realizados, concluindo-se que os compósitos permitiram a adesão, proliferação e atividade funcional das células.

3.9. Síntese de pós e processamento do compósito zircônia – alumina

Atualmente, já é consenso que para que as propriedades e os níveis de confiabilidades dos materiais sejam atingidos é necessário controlar a microestrutura, a qual depende das condições de processo adotadas. No caso das cerâmicas, uma das etapas fundamentais é a síntese dos pós de partida. Diferentes técnicas podem ser utilizadas para esta finalidade, tais como mistura de óxidos, precipitação ou hidrólise e métodos térmicos¹⁰.

Os métodos químicos, embora de custo mais elevado que os métodos mecânicos, promovem um controle mais rígido das características dos pós. De uma maneira geral, pós com tamanho de partícula reduzido (inferior a 1µm) e forma esférica permitem que seja atingida densificação elevada e controle da microestrutura. Pós com dimensões nanométricas também já estão sendo produzidos com o uso das técnicas como coprecipitação, sol-gel e síntese hidrotérmica assistida por micro-ondas. O interesse pelo uso de pós nanométricos, os quais apresentam elevada área superficial, é motivado pela possibilidade de redução da temperatura de sinterização e aumento da tenacidade à fratura devido redução do tamanho da trinca¹⁰.

A técnica de coprecipitação tem se mostrado bastante eficiente para a obtenção de pós multifásicos, tais como zircônia estabilizada 3Y-TZP e o compósito zircônia/alumina, pois garante elevada homogeneidade química no gel resultante, uma vez que os reagentes de partida são misturados em escala atômica^{25,26,91}. Além disso, são características da técnica a simplicidade operacional, baixo custo e boa definição da estequiometria. Para evitar a formação de aglomerados fortes, consequência de forças capilares, pontes de hidrogênio ou cargas eletrostáticas

entre as partículas, devem ser realizadas lavagens com solventes orgânicos (por exemplo etanol, butanol e acetona) e tratamento por destilação azeotrópica com butanol. Este solvente forma uma mistura azeotrópica com a água a 92,25°C e apresenta ponto de ebulição de 117,5°C, possibilitando remoção da água adsorvida na superfície das partículas^{3,92}. A etapa de calcinação promove a eliminação dos resíduos orgânicos e a cristalização dos óxidos. No compósito zircônia-alumina observa-se, em baixas temperaturas de calcinação, a formação de fases metaestáveis de alumina, denominadas alumina de transição, que inibem a cristalização da zircônia^{25,27,28,91}.

Na ausência de segunda fase, a cristalização da fase tetragonal da 3Y-TZP ocorre a partir de 450°C, quando obtida a partir de hidróxidos coprecipitados³. Por sua vez, a alumina pura cristaliza-se em suas formas metaestáveis a partir de 600°C. As diferentes formas cristalográficas da alumina são designadas por letras gregas (α , θ , δ , κ , γ , η , χ), sendo a fase α a mais estável, obtida a partir das fases metaestáveis por nucleação e crescimento das partículas, após calcinação dos pós em temperaturas da ordem de 1200°C. As equações a seguir representam as diferentes rotas que possibilitam a obtenção da alumina alfa⁹³:

Garcia et al. (2006, 2007)^{25,28,91} verificaram que, no caso dos compósitos 3Y-TZP/Al₂O₃ e CSZ/Al₂O₃ preparados por coprecipitação de hidróxidos, contendo 20% em massa de alumina, a formação das estruturas cristalinas é mutuamente

inibida. A cristalização da zircônia inicia-se em temperaturas superiores a 600°C, não sendo possível observar as reflexões de alumina cristalina nas amostras calcinadas em temperaturas inferiores a 1200°C. Quando os pós são calcinados nessa temperatura, verificou-se a presença da alumina- θ . A cristalização da fase α da alumina foi observada a 1400°C. Cabe ressaltar que os pós calcinados em temperaturas superiores a 1200°C não possuem características adequadas para uma boa densificação. As cerâmicas 3Y-TZP/ Al_2O_3 provenientes de pós calcinados a 800°C, quando sinterizadas a 1620°C por 1 hora, são constituídas por 21% em massa de alumina α , em matriz de zircônia de estrutura tetragonal, contendo ainda 20% de fase cúbica e 7,5% de fase monoclinica. Duas hipóteses foram consideradas para a presença de fase cúbica: (a) heterogeneidades na dispersão da ítria durante a etapa de síntese ou tratamento térmico e (b) formação de fases polimórficas metaestáveis, em consequência da incorporação de Al^{3+} na estrutura cristalina da zircônia. Por sua vez, a presença da fase monoclinica também pode ser decorrente de heterogeneidades microestruturais ou tensões provocadas por diferenças nos coeficientes de expansão térmica das fases envolvidas. No caso das cerâmicas CSZ/ Al_2O_3 as concentrações mássicas das fases identificadas foram alumina α (20,2%) e zircônia cúbica (79,8%). Em ambas condições a densificação foi superior a 95% em relação à densidade teórica. Verificou-se adicionalmente a possibilidade de sinterização a 1500°C para compósitos contendo teor de alumina inferior a 3% em massa de alumina.

Ye et al. (2008)⁹⁴ avaliaram a influência do teor de 3Y-TZP em diversas características do compósito zircônia/alumina tais como densidade relativa, fases cristalinas e microdureza Vickers. Os pós contendo 20 a 95mol% de zircônia foram sintetizados por coprecipitação e calcinados a 1000°C por duas horas, prensados uniaxialmente e sinterizados a 1450°C por 15 minutos. Para concentração de zircônia na faixa de 5 a 50mol%, os resultados de difração de raios X dos pós calcinados indicaram a formação da fase tetragonal da zircônia e de alumina θ . Em concentração de zircônia superior a 50 mol% a fase θ da alumina não é detectada. A fase α da alumina só é obtida após calcinação a 1300°C. Os resultados de tamanho de partícula, determinados pela equação de Scherrer, indicam que o aumento do teor de zircônia na matriz inibe o crescimento das partículas de alumina, cuja dimensão é nanométrica. O crescimento dos grãos de ambas as fases que

constituem a cerâmica apresenta comportamento análogo. A densificação das cerâmicas é superior a 95% DT e microdureza da ordem de 16 a 19,8GPa.

Recentemente, Zhou et al. (2016)⁹⁵ investigaram a preparação do compósito de zircônia-alumina (12mol% Al³⁺) a partir de pós preparados por coprecipitação. Inicialmente preparou-se uma solução de bicarbonato de zircônio pela mistura de solução aquosa de oxicloreto de zircônio e bicarbonato de amônio, cujo pH foi ajustado com etanodiamina e ácido nítrico. A formação do precipitado ocorreu pela adição de solução aquosa de nitrato de alumínio ao complexo de zircônio. Após etapas de lavagens com água e etanol e secagem, realizou-se a calcinação na faixa de temperatura entre 700 e 1200°C por 2 horas. Os resultados de análise térmica indicaram três intervalos de temperatura em que ocorre significativa perda de massa. O primeiro localizado em torno de 100°C correspondente à evaporação da água fisicamente adsorvida. O segundo entre 200 e 450°C relacionado à perda de grupos hidroxilas e dióxido de carbono. Essas duas perdas totalizam 39,5% de perda de massa. A terceira região, de menor perda de massa, ocorre na faixa entre 1050°C e 1250°C, corresponde à decomposição térmica do carbonato residual. Os resultados de difração de raios X indicaram que os primeiros picos referentes à cristalização da fase tetragonal da zircônia são observados após calcinação a 700°C por 10 horas e 800°C por 2 horas. Na faixa de temperatura estudada não foram observados picos referentes às fases da alumina, confirmando que a presença da zircônia inibe a cristalização da alumina.

4. PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O procedimento experimental, adotado para síntese, processamento e caracterização de cerâmicas de zircônia estabilizadas com 3mol% de ítria com adição de 0 a 20% em massa de alumina, é apresentado no fluxograma da FIG. 5 e detalhado nos itens a seguir.

4.1. Matérias-primas

As principais matérias-primas empregadas foram:

- a) Solução de oxicloreto de zircônio, obtido pela dissolução do hidróxido de zircônio com pureza ZrO_2 , produzido no IPEN;
- b) Cloreto de ítrio (99.9% de pureza em massa) de procedência Aldrich, EUA;
- c) Cloreto de alumínio (99,9% de pureza em massa), grau PA, de procedência Synth;
- d) Os demais reagentes: hidróxido de amônio, de procedência Synth, e etanol e butanol, de procedência Alphatec, foram de grau analítico.

FIGURA 5: Fluxograma esquemático do procedimento experimental para obtenção de cerâmica Y-TZP / Al₂O₃.

4.2. Síntese dos pós

A síntese dos pós cerâmicos à base de zircônia – alumina foi realizada pela rota de coprecipitação de hidróxidos em meio amoniacal ^{26,96}.

No procedimento de síntese partiu-se de uma solução contendo o equivalente a $35 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ da mistura dos óxidos de interesse. A coprecipitação dos hidróxidos mistos foi realizada pela adição da mistura de cloretos dos metais (zircônio, ítrio e alumínio) nas proporções desejadas, na solução de hidróxido de amônio de concentração 7 molar, sob agitação e injeção de ar comprimido, para promover condição mais adequada de supersaturação e precipitação rápida. Para assegurar boa homogeneização a solução foi mantida em agitação por 15 minutos após a precipitação.

O precipitado, branco e gelatinoso, separado por filtração, foi lavado e repulpado com água deionizada repetida vezes, até a eliminação de íons cloreto, comprovada por meio de testes do sobrenadante com AgNO_3 . A presença de água no precipitado, durante a secagem, favorece a formação de aglomerados fortes. Tratamento com solventes orgânicos pode evitar a formação desses aglomerados. Sendo assim, o precipitado foi lavado e repulpado com etanol, para remover o excesso de água, e em seguida lavado e repulpado com n-butanol, e mantido em repouso durante 24 horas.

O precipitado em n-butanol, foi submetido à destilação azeotrópica, para eliminação da água remanescente. O n-butanol forma um azeótropo com a água, possibilitando a evaporação total da água em $92,5^\circ\text{C}$, antes que seja eliminado o n-butanol remanescente a 118°C . Por fim o precipitado foi seco em estufa a 80°C por 24 horas e desagregado em almofariz de ágata.

As composições sintetizadas foram variadas de 0 a 20% em massa de alumina em matriz de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria. As codificações dessas amostras estão descritas na TAB. 3.

TABELA 3: Composição das cerâmicas estudadas.

Código da amostra	Composição (% em massa)	
	Alumina	Y-TZP
Y-TZP	0	100
0,05ATZ	0,05	99,95
1ATZ	1	99
5ATZ	5	95
10ATZ	10	90
20ATZ	20	80

*ATZ = Alumina toughened zircônia (zircônia reforçada com alumina)

Para a definição das condições de síntese dos pós, a amostra composta de 20% em massa de alumina (20ATZ) em matriz de zircônia-ítria foi calcinada nas seguintes condições de temperatura e tempo: 600, 800, 1000 e 1200°C por uma e três horas. Após a calcinação, os pós foram submetidos à moagem em meio alcoólico (etanol) em moinho de alta energia, utilizando meios de moagem de zircônia, durante 4 horas. Em seguida foi realizada uma nova secagem em estufa a 80°C por 24 horas sendo o pó desagregado em almofariz de ágata.

4.3. Caracterização dos pós

Os hidróxidos coprecipitados, obtidos após a secagem, foram caracterizados por análise termogravimétrica (TG) e análise térmica diferencial (DTA) (Setaram Instrumentation, Labsys, França) para observação da perda de massa volátil e temperatura de cristalização dos óxidos.

A caracterização dos pós calcinados foi realizada por difração de raios X (Rigaku, Multiflex, Japão), para identificação das fases cristalinas. Os dados foram coletados na faixa de 2θ entre 20 e 70° com varredura de 2 graus por minuto, com

radiação Cu-K α , $\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$, 40kV e 20 mA. Os números de referência das fichas cristalográficas das fases monoclinica, tetragonal, cúbica e α -alumina foram extraídos dos Inorganic Crystal Structure Database – ICSD, sendo as fichas 037-1484, 078-1808, 089-6688 e 071-1684, respectivamente.

4.4. Processamento cerâmico

Foi realizada a prensagem uniaxial dos pós cerâmicos em matriz cilíndrica com diâmetro interno de 10 e 18mm, com pressão de aproximadamente 50MPa. Os compactos com diâmetros de 10mm foram utilizados no teste de impressão Vickers, enquanto os compactos cerâmicos com diâmetro de 18mm, foram utilizados para as demais caracterizações.

Com o propósito de determinar as condições adequadas de sinterização das cerâmicas provenientes dos pós de 20ATZ, que foram calcinados em diferentes condições, foram avaliadas as seguintes condições de sinterização: 1400°C por uma hora, 1500°C por uma e três horas e 1620°C por uma e três horas. As sinterizações foram realizadas em forno tipo caixa (Lindberg/BlueM), adotando-se as taxas de aquecimento de 10°C/min até 800°C e 5°C/min até a temperatura final.

Usou-se o tempo e a temperatura de calcinação e sinterização na nomenclatura das amostras ATZ, por exemplo: 20ATZ 800/1 – 1620/1, que representa a amostra de 20ATZ calcinada a 800°C e sinterizada a 1620°C, ambos por uma hora.

A amostra Y-TZP foi sinterizada a 1530°C por 2 horas, condições esta recomendada pelos fabricantes da área de odontologia²⁹ e 1620°C, seguindo o procedimento adotado para a série contendo alumina.

4.5. Caracterização das cerâmicas sinterizadas

As seguintes técnicas foram empregadas para caracterização das cerâmicas sinterizadas:

Densidade aparente pelo princípio de Archimedes para cálculo da densidade das cerâmicas sinterizadas, utilizando a equação 4.5.1.

$$\rho_{amostra} = \frac{M_s \times \rho_{\text{água}}}{M_u - M_i} \quad (\text{Eq. 4.5.1})$$

Sendo:

ρ = densidade ($g \cdot cm^{-3}$);

M_s, M_u e M_i = massa da amostra seca, úmida e imersa respectivamente (g).

Para determinar a densidade teórica dos compósitos de zircônia-alumina, utilizou-se a regra das misturas, equação 4.5.2.

$$\rho_{compósito} = (\rho_a \cdot X_a) + (\rho_b \cdot X_b) \quad (\text{Eq. 4.5.2})$$

Sendo:

$\rho_{compósito}$ = densidade teórica do compósito ($g \cdot cm^{-3}$);

ρ_a = densidade teórica do óxido A;

X_a = fração volumétrica do óxido A

ρ_b = densidade teórica do óxido B;

X_b = fração volumétrica do óxido B = $(1 - X_a)$.

Microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG, JSM 6701S, *Jeol, EUA*) foi utilizada para observação da microestrutura dos compósitos cerâmicos polidos. Inicialmente os compósitos cerâmicos foram cortados longitudinalmente e polidos com suspensão de diamante, de granulometria de 18, 15, 9, 6, 3, 1 μm . Para a revelação dos contornos de grãos, foram realizados ataques térmicos em forno mufla com aquecimento por micro-ondas (FMIC 1600, Fortelab, Brasil), empregando-se taxas de aquecimento de 25°C/min até 1000°C, 15°C/min até 1300°C e 5°C/min até 1350°C, fixando o patamar em 30 minutos e resfriamento rápido à temperatura ambiente.

O tamanho médio dos grãos foi calculado pela análise das micrografias, utilizando-se o programa *Image J. 1.45S* (*National Institute of Health, EUA*). As

medidas foram realizadas considerando-se o diâmetro de Feret, o qual considera a distância média entre pares de retas paralelas tangentes ao contorno projetado da partícula²⁹. Foram contabilizados entre 280 e 2500 grãos para amostras de diferentes composições.

Difração de raios X (X'pert Powder, PANalytical, Holanda) foi utilizada para determinação da porcentagem de transformação de fase da zircônia (t→m) induzida pelo envelhecimento hidrotérmico pressurizado *in vitro*. As condições de análise foram: Cu-K α , $\lambda=1,54060$ Å. 45kV e 40mA, 20 a 80°, passo angular de 0,02° e tempo de integração de 10 segundos.

A quantificação da fração da zircônia monoclinica das amostras foi realizada pelo método Rietveld, baseado no ajuste matemático dos mínimos quadrados de um padrão de difração calculado, a partir da introdução de dados cristalográficos, comparando com os dados obtidos. Para realizar esse cálculo foi utilizado o programa General Structure Analysis System (GSAS, Inglaterra).

Impressão Vickers (Buehler, Macro vickers, 5112, EUA) foi utilizada para avaliar as propriedades mecânicas das amostras cerâmicas sinterizadas, que inclui a determinação da dureza e tenacidade à fratura.

As amostras cerâmicas foram cortadas no eixo longitudinal com disco diamantado, embutidas em baquelite e polidas com suspensão de polimento de granulometria 15, 9, 6, 3, 1 μm . Após o polimento foi realizado o teste de dureza e tenacidade à fratura por impressão Vickers. A força aplicada pelo indentador foi determinada por teste nas amostras, na faixa de 9,8 a 196N, a carga utilizada para teste foi de 98N. As medidas dos tamanhos das trincas foram realizadas no próprio equipamento. Para obter as imagens das impressões e das trincas (Palmqvist ou radial-mediana), a área indentada foi submetida à polimento brando e observadas no microscópio eletrônico de varredura de elétrons retroespalhados (*Tabletop TM3000, Hitachi, Japão*).

A dureza do material foi calculada de acordo com a equação 4.5.3:

$$H_v = \frac{\alpha \cdot P}{d^2} \quad (\text{Eq. 4.5.3})$$

Sendo:

H_v = dureza Vickers (GPa)

P = Força aplicada (N)

d = comprimento da diagonal da impressão (m)

α = 1,8544 (penetrador de diamante piramidal – ângulo de inclinação 136°)

Após identificação do tipo de trinca, que se diferenciam pela profundidade na amostra, a tenacidade à fratura (K_{IC}) foi calculada pela equação 4.5.4, no caso da formação de trinca Palmqvist (mais superficial), e pela equação 4.5.5, no caso da trinca radial-mediana⁵¹,

$$K_{IC} = 0,0319 \frac{P}{al^{1/2}} \quad (\text{Eq. 4.5.4})$$

$$K_{IC} = 0,0824 \frac{P}{c^{3/2}} \quad (\text{Eq. 4.5.5})$$

Sendo:

K_{IC} = tenacidade à fratura ($\text{MPa} \cdot \text{m}^{1/2}$);

P = força aplicada (N);

a = comprimento da semidiagonal de impressão (m);

l = comprimento da trinca (m)

$c = a + l$ (m)

4.6. Estudos de envelhecimento hidrotérmico

O ensaio de envelhecimento hidrotérmico tem sido utilizado para avaliar *in vitro* a transformação $t \rightarrow m$ das cerâmicas Y-TZP, pois nessas condições a degradação de fases prevista para ocorrer *in vivo* é acelerada⁵. O experimento foi realizado em reator hidrotérmico pressurizado (*Parr Instrument*, modelo 4566 *MiniReactor*, *Illinois*, *EUA*) na temperatura de 150°C.

As cerâmicas sinterizadas foram colocadas dentro de recipiente de teflon com água deionizada, posteriormente encaixado em um reator hidrotérmico pressurizado à temperatura constante de 150°C. Quatro amostras foram retiradas de formas progressivas nos tempos de 5, 25 e 70 horas. O grupo denominado controle não foi submetido ao tratamento envelhecedor no reator hidrotérmico pressurizado.

A cinética de cristalização isotérmica da Y-TZP aquecida em 5, 25 e 70 horas à 150°C foi acompanhada pela determinação de quantidade de fase monoclinica formada em função do tempo de envelhecimento à temperatura constante.

Devido ao fato da transformação de fase da Y-TZP ser termicamente ativada, teste no reator hidrotérmico pressurizado pode ser realizado para predizer o comportamento frente ao envelhecimento na temperatura ambiente a longo prazo.

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização dos pós cerâmicos contendo 20% em massa de alumina na matriz de Y-TZP

Os resultados das análises TG/DTA do precipitado seco do grupo 20ATZ (FIG. 6) revelam perda de massa de aproximadamente 10% na temperatura de 150°C, provavelmente relacionada à evaporação da água e do solvente residual. Entre as temperaturas de 150 a 600°C, houve perda gradual de massa devido à degradação dos precursores hidróxidos.

FIGURA 6: Análise TG/DTA relativo ao precipitado seco 20ATZ.

Os difratogramas dos pós calcinados a 800, 1000, 1200°C durante 1 e 3 horas (FIG. 7) apresentam picos das fases tetragonal/cúbica do óxido de zircônio. Conforme Ye et al. (2008)⁹⁴, a fase α -alumina só é obtida após calcinação a 1300°C.

Devido ao alargamento dos picos, a quantificação de cada uma das fases é dificultada. O pó calcinado a 1200°C durante 1 hora apresentou maior cristalização, comparado às demais amostras do grupo. O pó calcinado à 600°C durante 1 hora apresenta-se amorfo (FIG.7).

FIGURA 7: Difratomogramas de raios X dos pós de 20ATZ, calcinados em diferentes condições de temperatura e tempo.

5.2. Caracterização das amostras cerâmicas contendo 20% em massa de alumina em matriz de Y-TZP (20ATZ)

As medidas de densidade aparente indicaram melhor densificação para as amostras que foram calcinadas em temperaturas inferiores a 1200°C, devido à elevada área superficial, que propicia forças motrizes de sinterização (FIG. 8).

A temperatura de sinterização influenciou os valores de densidade aparente, sendo que a melhor densificação foi obtida para amostras sinterizadas a 1620°C por 1 e 3 horas. A amostra calcinada em 800°C por 1 hora e sinterizada a 1620°C por 1 hora atingiu maior valor de densificação (99,22% em relação à densidade teórica). Considerou-se o valor de densidade teórica da zircônia estabilizada na fase tetragonal com adição de 20% em massa de alumina como sendo 5,5g/cm³, calculado pela regra das misturas.

FIGURA 8: Densidade das cerâmicas de 20ATZ, sinterizadas por uma e três horas, em função da temperatura de calcinação e sinterização.

Os difratogramas das amostras calcinadas a 600, 800, 1000 e 1200°C e sinterizadas em 1500 e 1620°C por uma hora apresentaram a presença de picos de fases tetragonal/cúbica. De acordo com trabalho anterior a cerâmica Y-TZP é constituída por 80% de fase tetragonal e 20% de fase cúbica^{29,59}. Em ambas temperaturas de sinterização foi possível observar picos de pequena intensidade referentes à formação da fase α -alumina em 26°, 44° e 53° (2 θ) (FIG. 9 e 10).

FIGURA 9: Difrátogramas de raios X dos compactos cerâmicos 20ATZ, provenientes dos pós calcinados em diferentes temperaturas e sinterizados a 1500°C por uma hora.

FIGURA 10: Difrátogramas de raios X dos compactos cerâmicos 20ATZ, provenientes dos pós calcinados em diferentes temperaturas e sinterizados a 1620°C por uma hora.

As amostras cerâmicas confeccionadas a partir dos pós calcinados a 600°C por uma hora, 800°C por uma e três horas e 1000°C por uma hora e sinterizadas à 1620°C por uma hora, foram submetidas ao teste de dureza Vickers. As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (elétrons retroespalhados) das amostras cerâmicas 20ATZ, após o teste de dureza Vickers, permitiram avaliar o tipo de trinca que ocorreu no material (FIG 11 A, B, C e D). Foram observadas trincas de maior profundidade (tipo radial-mediana), as quais não se distanciaram da impressão Vickers após o polimento brando para todas as amostras do grupo 20ATZ, possibilitando a utilização da equação proposta por EVANS (Eq. 4.5.5).

FIGURA 11: Micrografias, obtidas por microscopia eletrônica de varredura realizada após o teste de dureza Vickers, das amostras cerâmicas 20ATZ provenientes de pós calcinados nas seguintes temperaturas e tempos: A) 600°C (1h); B) 800°C (1h); C) 800°C (3h); D) 1000°C (1h). Todas as amostras foram sinterizadas a 1620°C por uma hora.

As amostras calcinadas a 800°C e 1000°C, ambas por uma hora, e sinterizadas a 1620°C por uma hora, apresentaram maiores valores de dureza, provavelmente relacionados à melhor densificação dessas amostras (99% em relação à teórica)⁹⁷ e possivelmente pela restrição do crescimento de grãos da zircônia durante a sinterização (FIG. 12)⁹¹.

FIGURA 12: Valores de dureza dos compactos cerâmicos 20 ATZ, sinterizados a 1620°C por uma hora em função das condições de calcinação dos pós.

Em relação à tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos (FIG. 13), a calcinação em diferentes temperaturas e tempo influenciou o valor desta propriedade. Para os pós calcinados deste grupo a presença de alumina, além de ter inibido a cristalização da zircônia⁹¹, pode ter restringido o crescimento de grão, diminuindo a sua tenacidade em relação à Y-TZP⁹⁸. Avaliação da microestrutura destas amostras deve ser realizada para confirmar este comportamento dos resultados de dureza e tenacidade à fratura. Os valores são compatíveis com os obtidos por Sequeira et. al. (2017)¹⁸. A partir destes resultados adotou-se para as demais etapas do trabalho a condição de calcinação de 800°C por 1 hora.

FIGURA 13: Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos 20ATZ sinterizados a 1620°C por uma hora em função das condições de calcinação dos pós.

5.3. Caracterização dos pós de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria com e sem adição de alumina

Adotando a condição de calcinação de 800°C por uma hora, os difratogramas de raios X mostram que a elevação de concentração da alumina diminui a cristalinidade da zircônia (FIG. 14). Observando os picos na região de 30, 50 e 60° (2θ) da amostra Y-TZP, comparativamente com a amostra de 20ATZ, notam-se picos definidos e o alargamento dos mesmos.

FIGURA 14: Difrátogramas de raios X dos pós contendo de 0 a 20% em massa de alumina na matriz de Y-TZP.

Os resultados de área superficial específica dos pós indicam um grande impacto do aumento da concentração de alumina na elevação desta característica (FIG. 15), como consequência da inibição do processo de cristalização da zircônia em maiores concentrações de alumina no composto.

FIGURA 15: Área superficial específica dos pós contendo 0 a 20% de alumina na matriz de Y-TZP.

5.4. Caracterização das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3mol% de ítria com e sem adição de alumina

As amostras Y-TZP e Y-TZP/alumina foram cortadas no eixo transversal, polidas e submetidas ao ataque térmico, em microondas, a 1350°C durante 30 minutos. Na FIG. 16 são apresentadas as micrografias do grupo Y-TZP sinterizado a 1530°C e 1620°C. Ressalta-se que a escala da barra de aumento da FIG. 16A, referente à Y-TZP sinterizada a 1530°C por duas horas (condição recomendada pelo fabricante), é distinta à da FIG. 16B (Y-TZP- 1620°C/1h).

FIGURA 16: Micrografias obtidas após ataque térmico: (A) Y-TZP, sinterizada por 1530°C por duas horas (MEV); (B) Y-TZP, sinterizada por 1620°C por uma hora (MEV-FEG).

Na FIG. 17 são comparados os grupos Y-TZP/alumina após o tratamento térmico, pela observação da microestrutura das cerâmicas por microscopia eletrônica de varredura com emissão de campo (MEV-FEG). As composições contendo 0,05% e 1% em massa de alumina (FIG.17A e 17B) apresentam microestruturas semelhantes à Y-TZP (FIG.16). Entretanto, com a adição de 5%, 10% e 20% em massa de alumina, foi verificada a presença de segunda fase, proveniente dos grãos de alumina (grãos escuros), intergranulares, com tamanhos diversos (FIG.17C, 17D e 17E, respectivamente).

Figura 17: Micrografias, obtidas por MEV-FEG, após ataque térmico dos grupos: (A) 0,05ATZ, (B) 1ATZ, (C) 5ATZ, (D) 10ATZ) e (E) 20ATZ, sinterizados a 1620°C por uma hora.

Na TAB. 4 são apresentados os valores de tamanho médio de grão para cada composição estudada, calculados pelo diâmetro de Feret. De maneira geral, foi observado tamanho de 823-960nm para os grãos de Y-TZP para amostras sinterizadas a 1620°C. A presença de alumina, independente da concentração, não

propiciou o aumento do tamanho dos grãos de Y-TZP. A partir de 5% em massa de alumina foram observados grãos de alumina de ~966-973nm, tamanho este próximo ao dos grãos de Y-TZP. Nogiwa-Valdez et al (2013)¹⁵ observaram tamanho de grãos de ~300nm para amostras de Y-TZP contendo 0,1% e 0,5% em massa de alumina. As diferenças encontradas quanto ao tamanho de grão podem ser devido ao método de obtenção do pó cerâmico (mistura de pós tendo como base o pó de Y-TZP da marca Tosoh -Japão). Além disso, a diferença de tempo e temperatura de sinterização pode ter influenciado o tamanho de grão observado pelos autores (1450°C durante 3 horas). No caso deste trabalho, o aumento do tamanho de grão com o aumento da temperatura de sinterização foi observado para cerâmica Y-TZP (TAB. 4)

TABELA 4: Resultados de tamanho de grão das amostras Y-TZP e ATZ.

Cerâmica	Média de tamanho de grão (nm)		Número de grãos contados	
	(dp) ***		(n)	
	ZrO ₂	Al ₂ O ₃	ZrO ₂	Al ₂ O ₃
Y-TZP*	823 (±318)	0	434	0
Y-TZP**	569 (±349)	0	630	0
0,05 ATZ	872 (±363)	0	366	0
1 ATZ	960 (±361)	0	280	0
5 ATZ	967 (±465)	966 (±407)	991	223
10 ATZ	636 (±257)	717 (±275)	2201	308
20 ATZ	862 (±336)	973 (±315)	310	84

* Y-TZP sinterizada a 1620°C por 1 hora

** Y-TZP sinterizada a 1530°C por 2 horas

***dp – desvio padrão

ATZ sinterizada a 1620°C por 1 hora

Na FIG.18 e FIG. 19 são representados os histogramas do grupo Y-TZP referente ao tamanho de grão aferido pelo diâmetro de Feret. Para efeito de comparação com os grupos contendo alumina, as cerâmicas Y-TZP foram

sinterizadas a 1620°C, condições estas também utilizadas para a sinterização de todos os grupos contendo alumina.

FIGURA 18: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra Y-TZP sinterizada a 1530°C por 2 horas.

FIGURA 19: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra Y-TZP sinterizada a 1620°C por 1 hora.

Nas FIG.20 e 21 são apresentados os histogramas dos grupos Y-TZP/alumina com 0,05% e 1% em massa de alumina, respectivamente. São

observados tamanhos semelhantes dos grãos de Y-TZP, independentemente da concentração de alumina. Porém, não foram observados grãos de alumina.

FIGURA 20: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 0,05ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

FIGURA 21: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 1ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

Na FIG.22 observa-se o histograma de tamanho de grãos de zircônia da Y-TZP contendo 5% em massa de alumina. A partir de 5% foram observados grãos de alumina. Os tamanhos de grãos foram medidos e estão apresentados no

histograma da FIG. 23. O tamanho do diâmetro médio medido pelo método de Feret (TAB. 4) demonstra que os valores para zircônia e alumina são semelhantes ~966nm, indicando homogeneidade microestrutural das amostras.

FIGURA 22: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 5ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

FIGURA 23: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 5ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

Na FIG. 24 observa-se o histograma do tamanho de grãos de zircônia da Y-TZP contendo 10% em massa de alumina. Os tamanhos de grãos de alumina estão apresentados no histograma da FIG. 25. Nesta composição observou-se que o tamanho médio de grãos de zircônia (~636nm) apresenta valor menor em relação aos grãos de alumina (~717nm) (TAB. 4).

FIGURA 24: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 10ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

FIGURA 25: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 10ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

O grupo Y-TZP contendo 20% em massa de alumina apresentou grãos de zircônia e alumina. Os histogramas referentes aos tamanhos de grãos estão apresentados na FIG. 26 e 27, respectivamente.

FIGURA 26: Distribuição de tamanho de grãos de zircônia na amostra 20ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

FIGURA 27: Distribuição de tamanho de grãos de alumina na amostra 20ATZ (sinterização: 1620°C por 1 hora).

A mesma característica observada no grupo 10ATZ foi observada no grupo 20ATZ, onde o tamanho médio dos grãos de zircônia (~862nm) é menor que o dos

grãos de alumina (~973nm) (TAB. 4). Este fato evidência que o aumento da concentração de alumina no compósito ATZ restringe o crescimento dos grãos de zircônia.

Na FIG. 28 são apresentados os valores de densidade obtidos pelo método de Archimedes, em relação à densidade teórica das cerâmicas à base de zircônia. A partir do estudo de calcinação e sinterização da 20ATZ, apresentado anteriormente, foi selecionada a temperatura de calcinação em 800°C por uma 1h (condições que possibilitaram a obtenção de cerâmicas com maiores valores de tenacidade à fratura e dureza, semelhante ao grupo calcinado a 1000°C por uma hora) e sinterização em 1620°C por 1 hora (maior valor de densidade observado para a 20ATZ). Para efeito de comparação das condições de sinterização utilizadas na odontologia para Y-TZP, os grupos 0,05ATZ, 1ATZ, 5ATZ, 10ATZ e 20ATZ foram também sinterizados a 1530°C por duas horas. Nestas condições de sinterização foi observado o aumento da densidade para os grupos 1ATZ e 10ATZ (valor de densidade média maior que 95%), comparado aos grupos sinterizados a 1620°C durante 1 hora. O grupo 20ATZ apresentou decréscimo nos valores de densidade aparente pois, provavelmente, a temperatura de sinterização em 1530°C não foi suficiente para formação completa de α -alumina, diminuindo a sua densidade.

FIGURA 28: Densidade aparente dos compactos Y-TZP e da série ATZ, sinterizados a 1530°C por duas horas e 1620°C por uma hora. Cálculo realizado a partir da densidade teórica determinada pela regra das misturas.

Na FIG. 29 é apresentado o comportamento relativo aos resultados de dureza das cerâmicas Y-TZP e ATZ sinterizadas a 1530°C por 2 horas e 1620°C por uma hora. Para as cerâmicas sinterizadas a 1620°C, somente os grupos 5ATZ (12,36GPa) e 20ATZ (13,6GPa) apresentaram maiores valores de dureza, comparados à Y-TZP (11,8GPa). Para as cerâmicas 0,05ATZ, 1ATZ, 5ATZ, 10ATZ e 20ATZ, sinterizadas a 1530°C por duas horas, os grupos 0,05ATZ (12,85GPa), 1ATZ (11,98GPa) e 10ATZ (12,63GPa) atingiram maior dureza comparada à Y-TZP (11,93GPa).

FIGURA 29: Dureza dos compactos cerâmicos Y-TZP e dos grupos ATZ.

As cerâmicas com baixo teor de alumina em matriz de zircônia apresentaram valores de dureza próximos aos valores encontrados na literatura para a Y-TZP (11 a 12GPa)²⁶. O reforço da Y-TZP com maiores concentrações de alumina pode ter aumentado a dureza da ATZ como consequência dos maiores valores de dureza da alumina apresentados na literatura (20 a 23GPa)^{71,99}. Neste presente estudo foi possível observar a influência da temperatura e tempo de sinterização nos valores de dureza do compósito. A literatura indica que maiores valores de dureza são observados para cerâmicas sinterizadas em temperaturas menores devido ao menor crescimento de grãos, desde que a densidade seja elevada^{100,101}. Observando-se as FIG. 28 e 29, nota-se que este comportamento foi

notado para as cerâmicas 0,05ATZ, 1ATZ e 10ATZ. As amostras 5ATZ e 20ATZ não seguiram essa tendência devido a problemas de densificação.

Em relação à tenacidade a fratura das cerâmicas, as composições com alumina, sinterizadas à 1530°C (2h) e 1620°C (1h), apresentaram menor valor de tenacidade à fratura que a Y-TZP (FIG. 30), resultados estes previstos na literatura^{71,77,78}. As trincas foram identificadas como do tipo Palmqvist para Y-TZP e radial-mediana na presença de alumina. Cabe mencionar que esta classificação é função da profundidade da trinca gerada no ensaio, sendo Palmqvist a mais superficial. Comparando-se as amostras ATZ obtidas, contendo 0,05 a 20% em massa de alumina, nota-se que os valores de tenacidade à fratura situam-se na faixa de 3 a 4MPa·m^{1/2}, resultados esses compatíveis aos verificados por outros autores mencionados na TAB. 2^{6,19,102}.

FIGURA 30: Tenacidade à fratura dos compactos cerâmicos sinterizados, em função da concentração de alumina, em matriz de Y-TZP.

No que se refere à influência das condições de sinterização observou-se essa tendência de aumento de tenacidade com o aumento de temperatura (amostras 0,05ATZ, 1ATZ e 10ATZ), como previsto por Kern et al (2015)¹⁰⁰. Para amostra as amostras Y-TZP e 5ATZ, a influência da temperatura não é significativa

para influenciar esta propriedade. Por sua vez, para a amostra 20ATZ o valor de tenacidade à fratura é maior quando a amostra é sinterizada à 1530°C por 2 horas. Neste último caso, a maior concentração dos grãos de alumina e o seu maior crescimento com a temperatura podem ter evitado a transformação $t \rightarrow m$ dos grãos de zircônia, reduzindo os valores de tenacidade. Entretanto, notou-se que esta redução não é tão significativa pois a amostra sinterizada à 1620°C por 1 hora apresentou maior densificação.

Zhang et al.(2015)⁶ avaliaram a dureza e tenacidade à fratura de amostras cerâmicas preparadas por mistura de pó comercial de ZrO_2 , Y_2O_3 e Al_2O_3 , variando a concentração de ítria (2; 2,5; 3mol%) e de alumina (0, 0,25; 2; 5% em massa). A sinterização foi realizada a 1450 a 1550°C por duas horas. A tenacidade à fratura foi calculada pela equação de Anstis. Observou-se que a tenacidade à fratura foi independentemente da quantidade de alumina, sendo em torno de $4,1 MPa \cdot m^{1/2}$ para as amostras de 3Y-TZP e $8,6 MPa \cdot m^{1/2}$ para as amostras 2Y-TZP. As amostras contendo 5% em massa de alumina na matriz de 3Y-TZP e 2Y-TZP atingiram valores de aproximadamente 4,2 e $7,4 MPa \cdot m^{1/2}$, respectivamente. A tenacidade à fratura da amostra Y-TZP, preparadas a partir do pó comercial, foi equivalente a amostra Y-TZP sinterizada pelo processo de coprecipitação no presente estudo. Porém, a amostra 5ATZ, apresentou um valor mais baixo em relação à amostra de mesma composição preparada por Zhang et al. Vale-se ressaltar, no entanto, que este autor não observou alteração considerável de microestrutura em função do teor de alumina.

5.5. Estudo do envelhecimento hidrotérmico das cerâmicas de zircônia estabilizada com 3 mol% de ítria com e sem adição de alumina

Tendo em vista que as amostras da série ATZ, sinterizadas a 1620°C por uma hora, apresentaram valores mais elevados de tenacidade à fratura, comparativamente às amostras sinterizadas a 1530°C por 2 horas, adotou-se esta condição de sinterização para realização dos estudos de envelhecimento hidrotérmico. Como já mencionado, no caso de cerâmica 20ATZ, os valores de tenacidade obtidos à 1620°C são inferiores, mas por outro lado nesta condição foi

atingida maior densificação. Outro aspecto considerado refere-se ao fato de que maiores temperaturas de sinterização garantem a formação completa de fase alfa da alumina^{27,28}. As cerâmicas Y-TZP foram sinterizadas a 1530°C por 2 horas.

De acordo com Chevalier et al.(2007)⁸, a Y-TZP quando submetida ao envelhecimento hidrotérmico, apresenta a formação de fase monoclinica principalmente em 28°(2θ) e 31,2°(2θ), referentes aos planos ($\bar{1}11$)m e (111)m, respectivamente. O aumento do pico (111)m ocorre devido à depleção da fase tetragonal no plano (101)t em 30° (2θ). O aumento deste pico ocorre devido orientação preferencial deste plano em relação aos demais planos monoclinicos e é um processo dependente do tempo de envelhecimento hidrotérmico pressurizado. Neste presente estudo foi possível observar o aumento da reflexão relativa ao plano (111)m e a depleção do pico (101)t com o aumento do tempo de envelhecimento (FIG. 31).

FIGURA 31: Difratomogramas das amostras cerâmicas Y-TZP envelhecidas por 2, 4, 15, 25, 35 horas em reator pressurizado a 150°C.

Nas FIG. 32 a 36 são observados os difratogramas das cerâmicas de zircônia com adição de alumina submetidas a envelhecimento hidrotérmico variando-se o tempo entre 5 e 70 horas. As amostras controle referem-se às cerâmicas não envelhecidas.

FIGURA 32: Difratomogramas das amostras cerâmicas 0,05ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.

FIGURA 33: Difratomogramas das amostras cerâmicas 1ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.

FIGURA 34: Difratomogramas das amostras cerâmicas 5ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.

FIGURA 35: Difratomogramas das amostras cerâmicas 10ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.

FIGURA 36: Difratomogramas das amostras cerâmicas 20ATZ envelhecidas por 5, 25, 70 horas em reator pressurizado a 150°C.

Após 5 horas de envelhecimento hidrotérmico (EH) já se observa, em todos os difratogramas, a presença de fase monoclínica, evidenciada principalmente pelo plano $(\bar{1}11)_m$ em 28° (2θ). Para este mesmo tempo de envelhecimento, a proporcionalidade dos planos $(111)_m$ e $(101)_t$ da amostra 0,05ATZ demonstra uma maior depleção da fase tetragonal e cúbica, em relação às demais, ou seja, a composição 0,05ATZ é mais susceptíveis à degradação à baixa temperatura (FIG. 32), comportamento este semelhante à cerâmica Y-TZP (FIG. 31). Com o aumento da concentração de alumina para 1 a 5% em massa na matriz de zircônia observa-se que as reflexões $(\bar{1}11)_m$ e $(101)_t$ apresentam intensidades próximas. Finalmente, em maiores concentrações de alumina (10 e 20% em massa) nota-se menor acentuação dos picos referentes à fase monoclínica, associado com menor depleção do pico relativo à fase tetragonal em 30° (2θ).

Em tempo de EH superiores a 25 horas as amostras 0,05ATZ, 1ATZ, 5ATZ, 10ATZ e 20ATZ apresentaram comportamentos semelhantes quanto à relação de intensidade entre os planos $(111)_m$ e $(101)_t$, indicando que a adição de alumina não afeta a relação de intensidades das reflexões $t \rightarrow m$, mantendo a proporção entre as mesmas.

A maioria dos trabalhos disponíveis na literatura utiliza a fórmula de Garvie e Nicholson para o cálculo da porcentagem de fase monoclinica^{12,103,104}. Porém, os planos utilizados para o cálculo da porcentagem de fase monoclinica são os que apresentam orientação preferencial, aumentando os valores de porcentagem de fase monoclinica em até 20%⁵. Para evitar a superestimação, o cálculo das concentrações mássicas das fases de α -alumina e das fases da zircônia, antes e depois de 70 horas de envelhecimento, foi realizado por meio do refinamento de Rietveld⁵. Os difratogramas foram refinados levando-se em conta a orientação preferencial do pico (111)m, visando o melhor ajuste do perfil calculado comparado ao perfil observado. O cálculo de porcentagem de fase foi realizado após o ajuste do perfil observado em comparação ao perfil calculado excluindo a orientação preferencial do pico (111)m, para evitar a superestimação da porcentagem de fase monoclinica⁵. Além disso, leva-se em conta todos os picos de fase monoclinica, tetragonal, cúbica e α -alumina de 20-80° em 2θ .

Para ilustrar o refinamento são apresentados nas FIG. 37 e 38, os difratogramas da amostra 20ATZ controle e após 70 horas de envelhecimento hidrotérmico, respectivamente, levando-se em consideração a direção preferencial.

FIGURA 37: Difratogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da cerâmica do grupo 20ATZ controle.

FIGURA 38: Difrátogramas de raios X, observados experimentalmente e calculados pelo refinamento de Rietveld, da cerâmica do grupo 20ATZ submetida ao envelhecimento hidrotérmico a 150°C por 70 horas.

Os cálculos de porcentagem de fase apresentados nas TAB. 5, 6, 7 e 8 referentes aos grupos controle, EH de 5 horas, EH de 25 horas e EH de 70 horas, respectivamente, consideram a porcentagem de alumina para o cálculo de cada fase, onde o parâmetro χ^2 representa a incerteza do ajuste matemático do método.

Os resultados da TAB. 5 indicam que a fase tetragonal da zircônia é predominante nos grupos controles (sem envelhecimento hidrotérmico), seguida da fase cúbica. O teor da fase α -alumina aumenta na sequência das amostras 1ATZ para 20ATZ, como esperado. Para o grupo 0,05ATZ não foi detectada a presença de α -alumina, devido ao baixo teor deste óxido na amostra. A fase monoclinica da zircônia é detectada em menor proporção, provavelmente devido a tensões originadas durante etapas de processamento.

TABELA 5: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina antes do ensaio de envelhecimento, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica				χ^2
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica	α -Alumina	
Y-TZP	0,46	81,53	17,99	-	2,09
0,05 ATZ	0,76 $\pm$ 0,17	76,51 $\pm$ 0,83	22,74 $\pm$ 0,91	-	2,66
1 ATZ	1,57 $\pm$ 0,46	68,18 $\pm$ 2,29	28,15 $\pm$ 2,89	2,10 $\pm$ 1	2,63
5 ATZ	1,17 $\pm$ 0,23	67,44 $\pm$ 1,29	25,47 $\pm$ 1,35	5,96 $\pm$ 0,18	2,55
10 ATZ	1,85 $\pm$ 0,42	62,51 $\pm$ 2,31	25,47 $\pm$ 1,96	10,29 $\pm$ 0,24	2,26
20 ATZ	1,22 $\pm$ 0,16	63,66 $\pm$ 0,15	15,67 $\pm$ 0,27	19,42 $\pm$ 0,25	2,09

TABELA 6: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 5 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica				χ^2
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica	α -Alumina	
Y-TZP	54,45 $\pm$ 0,68	30,21 $\pm$ 0,80	15,33 $\pm$ 0,11	-	3,81
Y-TZP	54,14 $\pm$ 0,62	18,3 $\pm$ 0,71	27,55 $\pm$ 1,33	-	21,62
0,05 ATZ	51,51 $\pm$ 1,85	28,83 $\pm$ 13,56	19,66 $\pm$ 11,71	-	12,65
0,05 ATZ*	52,90 $\pm$ 1,17	31,60 $\pm$ 12,74	15,49 $\pm$ 12,56	-	67,22
1 ATZ	50,77 $\pm$ 4,25	20,92 $\pm$ 1,97	28,31 $\pm$ 2,30	-	9,71
1 ATZ*	47,69 $\pm$ 0,65	23,05 $\pm$ 0,89	29,22 $\pm$ 0,48	-	54,59
5 ATZ	48,16 $\pm$ 2,67	23,38 $\pm$ 3,89	20,76 $\pm$ 2,98	7,69 $\pm$ 0,62	5,36
5 ATZ*	49,26 $\pm$ 0,62	25,53 $\pm$ 2,95	20,58 $\pm$ 2,92	4,63 $\pm$ 0,51	39,85
10 ATZ	28,37 $\pm$ 4,06	30,48 $\pm$ 1,56	25,60 $\pm$ 1,51	15,06 $\pm$ 0,77	5,03
10 ATZ*	35,32 $\pm$ 0,07	29,50 $\pm$ 1,19	22,17 $\pm$ 1,10	13,01 $\pm$ 0,17	34,83
20 ATZ	24,11 $\pm$ 0,74	32,79 $\pm$ 0,83	16,68 $\pm$ 0,69	26,43 $\pm$ 0,48	6,92
20 ATZ*	22,73 $\pm$ 0,73	34,28 $\pm$ 1,27	16,97 $\pm$ 0,55	26,01 $\pm$ 0,30	20,29

*cálculo realizado sem orientação preferencial

TABELA 7: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 25 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica				χ^2
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica	α -Alumina	
Y-TZP	80,20 $\pm$ 0,19	12,39 $\pm$ 8,31	7,40 $\pm$ 8,50	-	4,33
Y-TZP	69,67 $\pm$ 0,39	21,54 $\pm$ 11,24	8,79 $\pm$ 10,85	-	27,51
0,05 ATZ	69,68 $\pm$ 0,75	12,30 $\pm$ 7,97	18,00 $\pm$ 8,09	-	3,82
0,05 ATZ*	65,92 $\pm$ 1,95	13,16 $\pm$ 3,96	20,91 $\pm$ 4,18	-	54,31
1 ATZ	65,04 $\pm$ 1,29	12,22 $\pm$ 2,31	22,73 $\pm$ 2,69	-	3,59
1 ATZ*	64,35 $\pm$ 0,26	14,67 $\pm$ 2,51	20,97 $\pm$ 2,53	-	54,33
5 ATZ	60,26 $\pm$ 0,99	18,90 $\pm$ 4,24	14,21 $\pm$ 3,03	6,63 $\pm$ 0,63	6,48
5 ATZ*	61,87 $\pm$ 2,27	20,57 $\pm$ 4,03	14,02 $\pm$ 2,84	3,54 $\pm$ 0,42	43,18
10 ATZ	53,19 $\pm$ 1,16	18,39 $\pm$ 2,20	14,23 $\pm$ 2,65	14,20 $\pm$ 0,06	3,39
10 ATZ*	55,03 $\pm$ 1,47	22,03 $\pm$ 2,89	12,01 $\pm$ 1,91	10,94 $\pm$ 0,43	38,43
20 ATZ	50,37 $\pm$ 1,18	9,42 $\pm$ 4,08	16,07 $\pm$ 4,43	24,13 $\pm$ 0,82	3,87
20 ATZ*	49,63 $\pm$ 0,34	11,84 $\pm$ 3,86	16,43 $\pm$ 3,72	22,10 $\pm$ 0,30	36,85

*cálculo realizado sem orientação preferencial

TABELA 8: Concentração mássica das fases presentes nos compósitos zircônia-alumina após 70 horas de EH a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica				χ^2
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica	α -Alumina	
Y-TZP	81,48 $\pm$ 0,54	10,25 $\pm$ 6,58	8,27 $\pm$ 6,07	-	3,59
Y-TZP	66,50 $\pm$ 1,20	27,05 $\pm$ 1,38	7,90 $\pm$ 1,61	-	34,59
0,05 ATZ	69,75 $\pm$ 2,04	6,26 $\pm$ 3,86	23,98 $\pm$ 5,90	-	2,75
0,05 ATZ*	68,67 $\pm$ 0,03	12,92 $\pm$ 9,15	18,55 $\pm$ 8,96	-	24,30
1 ATZ	68,21 $\pm$ 0,80	13,25 $\pm$ 2,39	18,53 $\pm$ 3,13	-	3,63
1 ATZ*	65,28 $\pm$ 0,16	15,89 $\pm$ 2,96	18,82 $\pm$ 2,99	-	44,73
5 ATZ	68,07 $\pm$ 3,42	14,24 $\pm$ 2,54	11,31 $\pm$ 0,13	6,37 $\pm$ 0,74	5,79
5 ATZ*	59,07 $\pm$ 0,73	22,99 $\pm$ 1,18	12,04 $\pm$ 0,78	5,90 $\pm$ 1,22	76,00
10 ATZ	58,87 $\pm$ 1,20	11,93 $\pm$ 3,07	15,90 $\pm$ 2,44	13,30 $\pm$ 1,00	4,80
10 ATZ*	59,14 $\pm$ 0,76	14,28 $\pm$ 4,61	15,98 $\pm$ 4,68	10,60 $\pm$ 0,77	69,27
20 ATZ	54,01 $\pm$ 0,39	10,09 $\pm$ 1,32	12,51 $\pm$ 1,37	23,39 $\pm$ 0,27	5,43
20 ATZ*	52,91 $\pm$ 0,43	12,28 $\pm$ 1,59	12,02 $\pm$ 1,80	22,80 $\pm$ 0,17	36,85

*cálculo realizado sem orientação preferencial

Para a comparação somente do aumento de fase monoclinica foi realizado o cálculo da porcentagem de fases tetragonal, monoclinica e cúbica excluindo-se a porcentagem de fase de α -alumina (TAB. 9 a 12). Pequenas quantidades de fase monoclinica foram observadas somente nos grupos controle contendo alumina (TAB. 9).

TABELA 9: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina antes do ensaio de envelhecimento, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica		
	Monoclinica	Tetragonal	Cúbica
Y-TZP	0	87,38 $\pm$ 0,37	12,26 $\pm$ 0,22
0,05 ATZ	0,76 $\pm$ 0,15	76,51 $\pm$ 0,83	22,74 $\pm$ 0,91
1 ATZ	1,60 $\pm$ 0,46	69,68 $\pm$ 3,06	28,73 $\pm$ 2,89
5 AZT	1,25 $\pm$ 0,24	71,69 $\pm$ 1,55	27,07 $\pm$ 1,36
10 ATZ	2,06 $\pm$ 0,46	69,59 $\pm$ 2,52	28,35 $\pm$ 2,21
20 ATZ	1,51 $\pm$ 0,20	79,03 $\pm$ 0,35	19,45 $\pm$ 0,29

*cálculo realizado sem orientação preferencial

Na TAB. 10 são apresentados os valores de porcentagem de fase dos grupos após o envelhecimento hidrotérmico a 150°C durante 5 horas. Observa-se o decréscimo da porcentagem de fase monoclinica de aproximadamente 23,41% entre o grupo Y-TZP e o grupo 20ATZ. Em 5 horas de EH é possível verificar que o aumento da porcentagem de alumina diminui a transformação de fase monoclinica. Porém, a adição de 0,05% de alumina apresentou valores semelhantes de fase monoclinica comparativamente ao grupo Y-TZP. Este comportamento foi oposto ao apresentado por Samodurova et al. (2015)⁷³, que observaram valores menores de transformação de fase monoclinica comparada ao grupo Y-TZP. Conforme relatos dos autores, a presença de alumina favorece a fratura transgranular reduzindo a transformação de fase t→m.

TABELA 10: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 5 horas de envelhecimento a 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica		
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Y-TZP	54,45 ± 0,68	30,21 ± 0,80	15,33 ± 0,11
Y-TZP*	54,14 ± 0,62	18,30 ± 0,71	27,55 ± 1,33
0,05 ATZ	51,51 ± 1,85	28,83 ± 13,56	19,66 ± 11,71
0,05 ATZ*	52,90 ± 1,17	31,60 ± 12,74	15,49 ± 12,56
1 ATZ	50,77 ± 4,25	20,92 ± 1,97	28,31 ± 2,30
1 AZT*	47,69 ± 0,65	23,05 ± 0,89	29,22 ± 0,48
5 AZT	52,18 ± 3,19	25,33 ± 4,17	22,49 ± 3,27
5 ATZ*	51,66 ± 0,82	26,78 ± 3,15	21,57 ± 2,98
10 ATZ	33,53 ± 4,29	36,13 ± 2,40	30,34 ± 2,19
10 ATZ*	40,60 ± 0,04	33,91 ± 1,33	25,48 ± 1,30
20 ATZ	32,77 ± 0,84	44,56 ± 0,98	22,67 ± 1,08
20 ATZ*	30,73 ± 0,99	46,33 ± 1,63	22,94 ± 0,81

*cálculo realizado sem orientação preferencial

Após 25 horas de EH (TAB. 11) a quantidade de fase monoclínica se mantém constante independentemente da quantidade de alumina na matriz de zircônia.

TABELA 11: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 25 horas de envelhecimento à 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica		
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Y-TZP	80,20 ± 0,19	12,39 ± 8,31	7,40 ± 8,50
Y-TZP*	69,67 ± 0,39	21,54 ± 11,24	8,79 ± 10,85
0,05 ATZ	69,68 ± 0,75	12,30 ± 7,97	18,00 ± 8,09
0,05 ATZ*	65,92 ± 1,95	13,16 ± 3,96	20,91 ± 4,18
1 ATZ	65,04 ± 1,29	12,22 ± 2,31	22,73 ± 2,69
1 AZT*	64,35 ± 0,26	14,67 ± 2,51	20,97 ± 2,53
5 AZT	64,54 ± 1,45	20,22 ± 4,42	15,24 ± 3,30
5 ATZ*	64,15 ± 2,52	21,32 ± 4,16	14,54 ± 2,94
10 ATZ	61,99 ± 1,39	21,43 ± 2,57	16,58 ± 3,08
10 ATZ*	61,78 ± 1,37	24,75 ± 3,34	13,47 ± 2,07
20 ATZ	66,39 ± 0,90	12,36 ± 5,31	21,25 ± 6,14
20 ATZ*	63,71 ± 0,51	15,19 ± 4,94	21,10 ± 4,80

*cálculo realizado sem orientação preferencial

Em 70 horas de EH é possível observar porcentagens correspondentes à aproximadamente 66% de fase monoclínica para todas as composições estudadas (TAB. 12).

TABELA 12: Concentração mássica das fases de zircônia presentes nos compósitos zircônia-alumina após 70 horas de envelhecimento à 150°C, determinadas a partir de refinamento dos difratogramas pelo método Rietveld.

Amostra	% Mássica		
	Monoclínica	Tetragonal	Cúbica
Y-TZP	81,48 ± 0,54	10,25 ± 6,58	8,27 ± 6,07
Y-TZP*	66,50 ± 1,20	27,05 ± 3,56	7,90 ± 1,61
0,05 ATZ	69,75 ± 2,04	6,26 ± 3,86	23,98 ± 5,90
0,05 ATZ*	68,67 ± 0,03	12,92 ± 9,15	18,55 ± 8,96
1 ATZ	68,21 ± 0,80	13,25 ± 2,39	18,53 ± 3,13
1 AZT*	65,28 ± 0,16	15,89 ± 2,96	18,82 ± 2,99
5 AZT	72,68 ± 3,07	15,24 ± 2,83	12,08 ± 0,24
5 ATZ*	62,80 ± 1,60	24,42 ± 0,94	12,78 ± 0,66
10 ATZ	67,90 ± 0,90	13,75 ± 3,50	18,35 ± 2,89
10 ATZ*	66,15 ± 0,47	15,93 ± 5,07	17,92 ± 5,42
20 ATZ	70,50 ± 0,27	13,17 ± 1,73	16,33 ± 1,79
20 ATZ*	68,53 ± 0,42	15,91 ± 2,05	15,57 ± 2,34

*cálculo realizado sem orientação preferencial

Pelos dados obtidos de porcentagem de fase monoclínica das TAB. 9 a 12 foi realizado o ajuste da função pela equação de Avrami modificada por Kolmogorow utilizada para saturações de fase monoclínica menores que 100% (JMAK)¹⁰⁵. Na FIG. 39 é apresentado o ajuste obtido para o grupo Y-TZP envelhecido de 0 a 70 horas. A porcentagem máxima de fase monoclínica observada foi de 68%, e a sua estabilização ocorreu entre 10 a 20 horas de envelhecimento hidrotérmico a 150°C. A constante “n” referente ao tipo de crescimento do grão foi de 1,76.

FIGURA 39: Fração de fase monoclinica transformada do grupo Y-TZP quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

O grupo 0,05ATZ (FIG. 40) apresentou porcentagens máximas de fase monoclinica de 69%, semelhante ao encontrado para o grupo Y-TZP. A estabilização da porcentagem de fase monoclinica ocorreu entre 10-20 horas e o “n” encontrado foi de 0,46. Os comportamentos de transformação de fase t→m observados para a Y-TZP (FIG. 39) e 0,05ATZ (FIG. 40) são semelhantes. Entretanto, Samoduruva et al. (2015)⁷³ observaram que para a mesma composição estudada neste presente estudo (0,05ATZ) a presença de alumina aumentou a coesão do contorno de grão diminuindo a transformação de fase t→m comparada a Y-TZP.

FIGURA 40: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 0,05ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

As curvas de Avrami dos grupos 1ATZ, 5ATZ, 10ATZ e 20ATZ são apresentadas nas FIG. 41, 42, 43 e 44. O comportamento da saturação de transformação de fase monoclinica foi semelhante para todos os grupos, entre 63~68%, independente da porcentagem de fase de alumina (FIG. 40-45). A constante “n” encontrada para essas composições foi de 0,73, 1,49, 0,63 e 0,92. Conforme Nogiwa-Valdez et al (2013)¹⁵, menores valores de “n” estão relacionados com a prevalência do processo de nucleação dos grãos em relação ao processo de crescimento. Valores próximos de 4 são predominantemente de crescimento, onde, novas nucleações são raramente observadas. Os autores observaram um menor valor de “n” (1,64) para a amostra de Y-TZP, sugerindo um processo de nucleação e um valor maior de “n” de ~3,2 as amostras contendo alumina e lantânia, indicando um processo de crescimento. Neste presente estudo os valores encontrados de “n” foram semelhantes entre o grupo Y-TZP e os grupos contendo alumina sugerindo um processo de nucleação.

FIGURA 41: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 1ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

FIGURA 42: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 5ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

FIGURA 43: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 10ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

FIGURA 44: Fração de fase monoclinica transformada do grupo 20ATZ quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

A comparação do comportamento inicial de transformação de fase entre todos grupos de 0 a 5 horas de envelhecimento hidrotérmico, demonstrou que a alumina tem um papel importante na desaceleração da velocidade de transformação de fase monoclinica. Pela FIG. 45 é possível observar que a amostra contendo 20% em massa de alumina submetida a 5 horas de envelhecimento hidrotérmico a 150°C apresenta o menor valor de fase monoclinica (~30%). O grupo com 10% em massa de alumina apresenta aproximadamente 40% de fase monoclinica. Ainda em 5 horas de envelhecimento, as porcentagens de fase monoclinica aumentam com a diminuição da quantidade de alumina. A Y-TZP sem alumina apresentou ~55% de fase monoclinica nesta mesma condição de envelhecimento.

FIGURA 45: Frações de fase monoclinica transformada do grupo Y-TZP e dos grupos de ATZ, quantificada pelo método de Rietveld, em função do tempo de envelhecimento em reator hidrotérmico pressurizado a 150°C.

O mesmo comportamento foi observado por Nogiwa-Valdez et al (2013)¹⁵, cujos estudos mostraram que o aumento da porcentagem de fase monoclinica ocorreu de maneira mais acentuada nas primeiras etapas de envelhecimento hidrotérmico para as amostras contendo 0,1 a 0,3% em massa de alumina. Após a saturação da porcentagem de fase monoclinica, em função do tempo de

envelhecimento, todas as composições apresentaram a mesma porcentagem de fase monoclinica final. Os autores concluíram que a adição de dopantes que possuem um baixo estado de oxidação e que segregam para o contorno de grão levam a uma diferença no comportamento de transformação de fase t-m, reduzindo a susceptibilidade da Y-TZP a degradação a baixa temperatura, sem reduzir a tenacidade à fratura do material. O mesmo resultado foi observado por Fabri et al (2014)¹³ em que o compósito zirconia-alumina contendo 40% de Y-TZP e 60% de alumina demonstraram uma cinética de transformação de fase mais lenta, comparada com a 3Y-TZP comercial odontológica. Zhang et al. (2016)¹⁶ concluíram que teores abaixo de 0,25% de alumina em massa apresentam maior tendência a transformação de fase t→m. O acréscimo de 5% em massa de alumina induziu à formação de fase cúbica, originando cerâmicas translúcidas e mais resistentes ao EH. Entretanto, Zhang et al. (2015)⁶ observaram que a adição de 0,25% em massa de alumina preveniu, com maior eficiência, o EH da Y-TZP quando comparada com porcentagens de 2 e 5 % de alumina em massa, apesar de todas as composições contendo alumina apresentarem decréscimo no EH, comparada à Y-TZP. Neste presente estudo não se observou o aumento de fase cúbica em função da concentração de alumina. Em baixas concentrações de alumina a inibição do EH foi justificada pela segregação dos íons Al^{3+} para o contorno de grão onde se inicia a transformação t→m.

Os resultados apresentados na FIG. 45 são importantes para o entendimento do comportamento da alumina em relação ao EH. Fica evidente que a alumina presente nos grupos 5, 10 e 20ATZ representa uma barreira física contra o envelhecimento. Apesar da porcentagem final de fase monoclinica ser semelhante para todas as composições, o comportamento inicial de EH é retardado pela adição de alumina. Portanto, os resultados observados em 5 horas de EH a 150°C são fundamentais para o entendimento do papel da alumina neste processo. É importante observar que neste experimento o envelhecimento hidrotérmico da Y-TZP foi acelerado pelo fator temperatura. Provavelmente a 37°C, temperatura *in vivo*, a fase inicial de transformação de fase será mais lenta e a adição de alumina irá dificultar a transformação de fase *in vivo*.

6. CONCLUSÕES

A rota de síntese dos pós por coprecipitação mostrou-se eficiente na obtenção de pós nanométricos de zircônia contendo 0,05 a 20% em massa de alumina, sendo possível obter compósitos cerâmicos com boa densificação (acima de 98% da densidade teórica), quando calcinados a 800°C por 1 hora. No caso da composição 20ATZ as cerâmicas sinterizadas a 1620°C por 1 hora apresentaram maiores valores de densidade comparadas aos grupos sinterizados a 1400°C e 1500°C. Essa condição de sinterização também permitiu atingir maiores valores de tenacidade à fratura dos materiais, com exceção da cerâmica 20ATZ.

A adição de alumina (0,05 a 20% em massa) à matriz cerâmica de zircônia diminui a fração de fase monoclinica na cerâmica submetida a envelhecimento hidrotérmico em todas as condições avaliadas neste estudo, ou seja, temperatura de 150°C, tempos de 5 a 70 horas. Entretanto ao serem consideradas somente as fases da zircônia na quantificação verificou-se que a presença de 1 a 20% em massa de alumina influencia somente o estágio inicial da transformação $t \rightarrow m$, sendo que quanto maior a porcentagem de fase de alumina menor será a transformação de fase $t \rightarrow m$ após o envelhecimento inicial. Para todas as composições estudadas a estabilização da transformação de fase $t \rightarrow m$ ocorreu em aproximadamente 66~68% de fase monoclinica. Portanto, a adição de alumina em concentrações de 1 a 20% em massa em cerâmicas à base de zircônia representa uma barreira física contra o envelhecimento hidrotérmico.

7. TRABALHOS PUBLICADOS

7.1. Trabalhos publicados em anais de evento (Completo)

1. MATSUI J. M.; ARATA A.; USSUI V.; YOSHITO W. K.; LAZAR D. R. R., Síntese de pós de Y-TZP por coprecipitação e tratamento solvotérmico. 21º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais - CBECIMAT, 2014, Cuiabá, P.1-8
2. MATSUI J.M.; ARATA A.; USSUI V.; YOSHITO W. K.; CUNHA S.M.; LAZAR D. R. R., Avaliação da microestrutura de cerâmicas Y-TZP preparadas a partir de pós contendo íons cloreto e sulfato. In: 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Sergipe. Barra dos Coqueiros. Anais do 59º Congresso Brasileiro de Cerâmica, 2015. P.1-10

7.2. Trabalhos publicados em anais de evento (Resumo)

1. MATSUI J. M.; ARATA A.; USSUI V.; YOSHITO W. K.; LIMA N. B.; LAZAR D. R. R., Compósito cerâmico 3Y-TZP/20Al₂O₃ para uso odontológico: Síntese por coprecipitação e sinterabilidade. 60º Congresso Brasileiro de Cerâmica. São Paulo. Águas de Lindóia., 2016.
2. MATSUI J. M.; ARATA A.; USSUI V.; YOSHITO W. K.; LIMA N. B.; LAZAR D. R. R., Avaliação da degradação de compósitos de alumina em matriz de zircônia preparados a partir de pós sinterizados por coprecipitação. 61º Congresso Brasileiro de Cerâmica. Rio Grande do Sul, Gramado, 2017.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Scott, H. G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. *J. Mater. Sci.* v.10, n.9, p.1527–1535, 1975.
2. Denry, I. & Kelly, J. R. State of the art of zirconia for dental applications. *Dent. Mater.* v.24, n.3, p.299–307, 2008.
3. Lazar, D. R. R. ***Avaliação da influência de elementos de terras raras pesadas na microestrutura e nas propriedades mecânicas e elétricas de cerâmicas de zircônia - ítria***. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo, 2002.
4. Bachhav, V. C. & Aras, M. A. Zirconia-based fixed partial dentures: a clinical review. *Quintessence Int.* v.42, n.2, p.173–182, 2011.
5. Arata, A., Campos, T. M. B., Machado, J. P. B., Lazar, D. R. R., Ussui, V., Lima, N. B. & Tango, R. N. Quantitative phase analysis from X-ray diffraction in Y-TZP dental ceramics: a critical evaluation. *J. Dent.* v.42, n.11, p.1487–94, 2014.
6. Zhang, F., Vanmeensel, K., Inokoshi, M., Batuk, M., Hadermann, J., Van Meerbeek, B., Naert, I. & Vleugels, J. Critical influence of alumina content on the low temperature degradation of 2-3mol% yttria-stabilized TZP for dental restorations. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.35, n.2, p.741–750, 2015.
7. Lughi, V. & Sergo, V. Low temperature degradation -aging- of zirconia: A critical review of the relevant aspects in dentistry. *Dent. Mater.* v.26, n.8, p.807–820, 2010.
8. Chevalier, J., Gremillard, L. & Deville, S. Low-temperature degradation of zirconia and implications for biomedical implants. *Annu. Rev. Mater. Res* v.37, p.1–32, 2007.
9. Nakonieczny, D. S., Ziębowicz, A., Paszenda, Z. K. & Krawczyk, C. Trends and perspectives in modification of zirconium oxide for a dental prosthetic applications – A review. *Biocybern. Biomed. Eng.* p.1–17, 2017. doi:10.1016/j.bbe.2016.10.005

10. Ângela, C., Volpato, M., Gustavo, L., Garbelotto, D. A., Fredel, M. C., Bondioli, F. & Emilia, R. ***Advances in Ceramics - Electric and Magnetic Ceramics, Bioceramics, Ceramics and Environment***. *Advances in Ceramics InTech*, 2011.
11. Andreiuolo, R., Gonçalves, S. A. & Dias, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. ***Rev. Bras. Odontol.*** v.68, n.1, p.49–53, 2011.
12. Deville, S., Gremillard, L., Chevalier, J. & Fantozzi, G. A critical comparison of methods for the determination of the aging sensitivity in biomedical grade yttria-stabilized zirconia. ***J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*** v.72, n.2, p.239–245, 2005.
13. Fabbri, P., Piconi, C., Burresi, E., Magnani, G., Mazzanti, F. & Mingazzini, C. Lifetime estimation of a zirconia-alumina composite for biomedical applications. ***Dent. Mater.*** v.30, n.2, p.138–42, 2014.
14. Lakiza, S. M. & Lopato, L. M. Stable and Metastable Phase Relations in the System Alumina–Zirconia–Yttria. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.80, n.4, p.893–902, 1997.
15. Nogiwa-Valdez, A. A., Rainforth, W. M., Zeng, P. & Ross, I. M. Deceleration of hydrothermal degradation of 3Y-TZP by alumina and lanthana co-doping. ***Acta Biomater.*** v.9, n.4, p.6226–6235, 2013.
16. Zhang, F., Inokoshi, M., Batuk, M., Hadermann, J., Naert, I., Van Meerbeek, B. & Vleugels, J. Strength, toughness and aging stability of highly-translucent Y-TZP ceramics for dental restorations. ***Dent. Mater.*** v.32, n.12, p.1–11, 2016.
17. Matsui, K., Nakamura, K., Kumamoto, A., Yoshida, H. & Ikuhara, Y. Low-temperature degradation in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with small amounts of alumina: Effect of grain-boundary energy. ***J. Eur. Ceram. Soc.*** v.36, n.1, p.155–162, 2016.
18. Sequeira, S., Fernandes, M. H., Neves, N. & Almeida, M. M. Development and characterization of zirconia–alumina composites for orthopedic implants. ***Ceram. Int.*** v.43, n.1, p.693–703, 2017.
19. Aragón-Duarte, M. C., Nevarez-Rascón, A., Esparza-Ponce, H. E., Nevarez-

- Rascón, M. M., Talamantes, R. P., Ornelas, C., Mendez-Nonell, J., González-Hernández, J., Yacamán, M. J. & Hurtado-Macías, A. Nanomechanical properties of zirconia- yttria and alumina zirconia- yttria biomedical ceramics, subjected to low temperature aging. **Ceram. Int.** v.43, n.5, p.3931–3939, 2017.
20. Gutknecht, D., Chevalier, J., Garnier, V. & Fantozzi, G. Key role of processing to avoid low temperature ageing in alumina zirconia composites for orthopaedic application. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.27, n.2–3, p.1547–1552, 2007.
 21. Chevalier, J., Cales, B. & Drouin, J. M. Low-Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.82, n.8, p.2150–2154, 1999.
 22. Meyers, M. a., Mishra, a. & Benson, D. J. Mechanical properties of nanocrystalline materials. **Prog. Mater. Sci.** v.51, n.4, p.427–556, 2006.
 23. Shao, Z., Zhou, W. & Zhu, Z. Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. **Prog. Mater. Sci.** v.57, n.4, p.804–874, 2012.
 24. Lucas, T. J., Lawson, N. C., Janowski, G. M. & Burgess, J. O. Effect of grain size on the monoclinic transformation, hardness, roughness, and modulus of aged partially stabilized zirconia. **Dent. Mater.** v.31, n.12, p.1487–1492, 2015.
 25. Garcia, R. H. L., Ussui, V., de Lima, N. B. & Lazar, D. R. R. 3YTZP-Al₂O₃ Powders Synthesized by the Coprecipitation Route. **Mater. Sci. Forum** v.530–531, n.3, p.677–682, 2006.
 26. Lazar, D. R. R., Bottino, M. C., Ozcan, M., Valandro, L. F., Amaral, R., Ussui, V. & Bressiani, A. H. a. Y-TZP ceramic processing from coprecipitated powders: a comparative study with three commercial dental ceramics. **Dent. Mater.** v.24, n.12, p.1676–85, 2008.
 27. Garcia, R. H. L., Ussui, V., de Lima, N. B., Muccillo, E. N. S. & Lazar, D. R. R. Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure. **J. Alloys Compd.** v.486, n.1–2, p.747–753, 2009.
 28. Garcia, R. H. L., Ussui, V., Lima, N. B., Bressiani, A. H. A. & Lazar, D. R. R. Síntese por co-precipitação e caracterização microestrutural do compósito cerâmico 3Y- TZP / Al₂O₃. **An. do 50º Congr. Bras. Cerâmica, 22-25 maio,**

Blumenau, SC. 2006.

29. Arata, A. **Degradação a baixa temperatura da Y-TZP odontológica: análise microestrutural e avaliação das propriedades mecânica.** in *Tese de doutorado. IPEN-USP. São Paulo* 2016.
30. Silva, M. B. F. da. **Zircônio. Balanço mineral Brasileiro 2001** p.1–19, 2001.
31. Birrer, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico.** Universidad Nacional de La Plata, 2009.
32. Wang, J. & Stevens, R. Zirconia-toughened alumina (ZTA) ceramics. **J. Mater. Sci.** v.24, n.10, p.3421–3440, 1989.
33. Hannink, R. H. J., Kelly, P. M. & Muddle, B. C. Transformation Toughening in Zirconia-Containing Ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.** v.83, n.3, p.461–487, 2000.
34. Nettleship, I. & Stevens, R. Tetragonal zirconia polycrystal (TZP)—A review. **Int. J. High Technol. Ceram.** v.3, n.1, p.1–32, 1987.
35. Piconi, C. & Maccauro, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials** v.20, n.1, p.1–25, 1999.
36. Kurapova, O. Y. & Konakov, V. G. Phase evolution in zirconia based systems. **Rev. Adv. Mater. Sci.** v.36, n.2, p.177–190, 2014.
37. Kelly, J. R. & Denry, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: an overview. **Dent. Mater.** v.24, n.3, p.289–98, 2008.
38. Borik, M. A., Bublik, V. T., Kulebyakin, A. V., Lomonova, E. E., Milovich, F. O., Myzina, V. A., Osiko, V. V. & Tabachkova, N. Y. Phase composition, structure and mechanical properties of PSZ (partially stabilized zirconia) crystals as a function of stabilizing impurity content. **J. Alloys Compd.** v.586, n.SUPPL. 1, p.S231–S235, 2014.
39. Christel, P., Meunier, a, Dorlot, J. M., Crolet, J. M., Witvoet, J., Sedel, L. & Boutin, P. Biomechanical compatibility and design of ceramic implants for orthopedic surgery. **Ann. N. Y. Acad. Sci.** v.523, p.234–256, 1988.

40. Porter, D. L. & Heuer, A. H. Mechanisms of Toughening Partially Stabilized Zirconia (PSZ). **J. Am. Ceram. Soc.** v.60, n.3–4, p.183–184, 1977.
41. Stapper, G., Bernasconi, M., Nicoloso, N. & Parrinello, M. Ab initio study of structural and electronic properties of yttria-stabilized cubic zirconia. **Phys. Rev. B** v.59, n.2, p.797–810, 1999.
42. Chevalier, J., Deville, S., Münch, E., Jullian, R. & Lair, F. Critical effect of cubic phase on aging in 3 mol% yttria-stabilized zirconia ceramics for hip replacement prosthesis. **Biomaterials** v.25, n.24, p.5539–5545, 2004.
43. Hallmann, L., Ulmer, P., Reusser, E., Louvel, M. & Hämmerle, C. H. F. Effect of dopants and sintering temperature on microstructure and low temperature degradation of dental Y-TZP-zirconia. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.32, n.16, p.4091–4104, 2012.
44. Tadokoro, S. K. & Muccillo, E. N. S. Zircônia tetragonal policristalina. Parte I: síntese e caracterização. **Cerâmica** v.46, n.300, p.230–237, 2000.
45. Muccillo, E. N. S., Buissa Neto, R. C., Tadokoro, S. K. & Muccillo, R. Preparação, sinterização e espectroscopia de impedância da zircônia parcialmente estabilizada com cálcia. **Cerâmica** v.52, n.323, p.207–214, 2006.
46. Lange, F. F. Transformation toughening. **J. Mater. Sci.** v.17, n.1, p.255–263, 1982.
47. Lange, F. F. Transformation toughening. **J. Mater. Sci.** v.17, n.1, p.240–246, 1982.
48. Garvie, R. C., Hannink, R. H. & Pascoe, R. T. Ceramic steel? **Nature** v.258, n.5537, p.703–704, 1975.
49. Chevalier, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials** v.27, n.4, p.535–543, 2006.
50. Richerson, D. W. **Modern Ceramic Engineering**. Marcel Dekker, 1982.
51. Ponton, C. B. & Rawlings, R. D. Vickers indentation fracture toughness test Part 1 Review of literature and formulation of standardised indentation

- toughness equations. **Mater. Sci. Technol.** v.5, n.9, p.865–872, 1989.
52. Ponton, C. B. & Rawlings, R. D. Vickers indentation fracture toughness test Part 2 Application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. **Mater. Sci. Technol.** v.5, n.10, p.961–976, 1989.
 53. Ćorić, D., Majić Renjo, M., Ćurković, L. & Žmak, I. Indentation fracture toughness of Y-TZP dental ceramics. **B. Abstr. Proc. USB 16th Int. Conf. New Trends Fatigue Fract.** v.64, p.14–19, 2016.
 54. Lee, W. E. & Rainforth, M. **Ceramic microstructure - property control by processing**. Chapman & Hall, 1994.
 55. Singh, R., Gill, C., Lawson, S. & Dransfield, G. P. Sintering, microstructure and mechanical properties of commercial Y-TZPs. **J. Mater. Sci.** v.31, n.22, p.6055–6062, 1996.
 56. Cottom, B. A. & Mayo, M. J. Fracture toughness of nanocrystalline ZrO₂-3mol% y₂o₃ determined by vickers indentation. **Scr. Mater.** v.34, n.5, p.809–814, 1996.
 57. Maccauro, G., Iommetti, P., Raffaelli, L. & Manicone, P. Alumina and Zirconia Ceramic for Orthopaedic and Dental Devices. **Biomater. Appl. Nanomedicine** p.299–308, 2011. doi:10.5772/23917
 58. Chevalier, J. & Gremillard, L. Ceramics for medical applications: A picture for the next 20 years. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.29, n.7, p.1245–1255, 2009.
 59. Arata, A. **Efeito do envelhecimento in vitro na transformação de fase cristalina da T-TZP: análise topográfica, mecânica e cristalográfica**. Universidade Estadual Paulista, UNESP, São José dos Campos, SP, 2012.
 60. Hisbergues, M., Vendeville, S. & Vendeville, P. Zirconia: Established facts and perspectives for a biomaterial in dental implantology. **J. Biomed. Mater. Res. B. Appl. Biomater.** v.88, n.2, p.519–29, 2009.
 61. Kvam, K. & Karlsson, S. Solubility and strength of zirconia-based dental materials after artificial aging. **J. Prosthet. Dent.** v.110, n.4, p.281–287, 2013.
 62. Nakamura, K., Kanno, T., Milleding, P. & Ortengren, U. Zirconia as a dental

- implant abutment material: a systematic review. *Int. J. Prosthodont.* v.23, n.4, p.299–309, 2010.
63. Tanimoto, Y. Dental materials used for metal-free restorations: Recent advances and future challenges. *J. Prosthodont. Res.* v.59, n.4, p.213–215, 2015.
 64. Kobayashi, K., Kuwajima, H. & Masaki, T. Phase change and mechanical properties of ZrO₂-Y₂O₃ solid electrolyte after ageing. *Solid State Ionics* v.3–4, n.C, p.489–493, 1981.
 65. Garvie, R. C. & Nicholson, P. S. Phase Analysis in Zirconia Systems. *J. Am. Ceram. Soc.* v.55, n.6, p.303–305, 1972.
 66. Toraya, H., Yoshimura, M. & Somiya, S. Calibration Curve for Quantitative Analysis of the Monoclinic-Tetragonal ZrO₂ System by X-Ray Diffraction. *J. Am. Ceram. Soc.* v.67, n.June, p.C119–C121, 1984.
 67. Gremillard, L., Chevalier, J., Epicier, T., Deville, S. & Fantozzi, G. Modeling the aging kinetics of zirconia ceramics. *J. Eur. Ceram. Soc.* v.24, n.13, p.3483–3489, 2004.
 68. Chevalier, J., Loh, J., Gremillard, L., Meille, S. & Adolfson, E. Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. *Acta Biomater.* v.7, n.7, p.2986–2993, 2011.
 69. Keuper, M., Eder, K., Berthold, C. & Nickel, K. G. Direct evidence for continuous linear kinetics in the low-temperature degradation of Y-TZP. *Acta Biomater.* v.9, n.1, p.4826–4835, 2013.
 70. Zhang, F., Inokoshi, M., Vanmeensel, K., Van Meerbeek, B., Naert, I. & Vleugels, J. Lifetime estimation of zirconia ceramics by linear ageing kinetics. *Acta Mater.* v.92, p.290–298, 2014.
 71. Tsubakino, H., Nozato, R. & Hamamoto, M. Effect of Alumina Addition on the Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in Zirconia-3 mol% Ytria. *J. Am. Ceram. Soc.* v.74, n.2, p.440–443, 1991.
 72. Tsubakino, H. Isothermal Tetragonal-to-Monoclinic Phase Transformation in

- a Zirconia–Yttria System. **Mater. Trans.** v.46, n.7, p.1443–1451, 2005.
73. Samodurova, A., Kocjan, A., Swain, M. V. & Kosmac, T. The combined effect of alumina and silica co-doping on the ageing resistance of 3Y-TZP bioceramics. **Acta Biomater.** v.11, n.1, p.477–487, 2015.
 74. Chevalier, J., Taddei, P., Gremillard, L., Deville, S., Fantozzi, G., Bartolomé, J. F., Pecharroman, C., Moya, J. S., Diaz, L. a, Torrecillas, R. & Affatato, S. Reliability assessment in advanced nanocomposite materials for orthopaedic applications. **J. Mech. Behav. Biomed. Mater.** v.4, n.3, p.303–14, 2011.
 75. Pecharromán, C., Bartolomé, J. F., Requena, J., Moya, J. S., Deville, S., Chevalier, J., Fantozzi, G. & Torrecillas, R. Percolative Mechanism of Aging in Zirconia-Containing Ceramics for Medical Applications. **Adv. Mater.** v.15, n.6, p.507–511, 2003.
 76. Schneider, J., Begand, S., Kriegel, R., Kaps, C., Glien, W. & Oberbach, T. Low-temperature aging behavior of alumina-toughened zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.** v.91, n.11, p.3613–3618, 2008.
 77. Begand, S., Oberbach, T. & Glien, W. Investigations of the Mechanical Properties of an Alumina Toughened Zirconia Ceramic for an Application in Joint Prostheses. **Key Eng. Mater.** v.284–286, n.May, p.1019–1022, 2005.
 78. Begand, S., Oberbach, T. & Glien, W. Tribological Behaviour of an Alumina Toughened Zirconia Ceramic for an Application in Joint Prostheses. **Key Eng. Mater.** v.309–311, n.1, p.1261–1264, 2006.
 79. Deville, S., Chevalier, J., Fantozzi, G., Bartolomé, J. F., Requena, J., Moya, J. S., Torrecillas, R. & Díaz, L. A. Low-temperature ageing of zirconia-toughened alumina ceramics and its implication in biomedical implants. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.23, n.15, p.2975–2982, 2003.
 80. He, Y. J., Winnubst, A. J. A., Schipper, D. J., Burggraaf, A. J. & Verweij, H. Effects of a second phase on the tribological properties of Al₂O₃ and ZrO₂ ceramics. **Wear** v.210, n.1–2, p.178–187, 1997.
 81. Deville, S., Chevalier, J., Dauvergne, C., Fantozzi, G., Bartolomé, J. F., Moya, J. S. & Torrecillas, R. Microstructural Investigation of the Aging Behavior of

- (3Y-TZP)-Al₂O₃ Composites. **J. Am. Ceram. Soc.** v.88, n.5, p.1273–1280, 2005.
82. Matsui, K., Yoshida, H. & Ikuhara, Y. Phase-transformation and grain-growth kinetics in yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystal doped with a small amount of alumina. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.30, n.7, p.1679–1690, 2010.
 83. Kohorst, P., Borchers, L., Stempel, J., Stiesch, M., Hassel, T., Bach, F.-W. & Hübsch, C. Low-temperature degradation of different zirconia ceramics for dental applications. **Acta Biomater.** v.8, n.3, p.1213–20, 2012.
 84. Guo, X. Low Temperature Degradation Mechanism of Tetragonal Zirconia Ceramics in Water: Role of Oxygen Vacancies. **Solid State Ionics** v.112, n.1–2, p.113–116, 1998.
 85. Wu, Z., Li, N. & Wen, Y. Effect of a small amount of Al₂O₃ addition on the hydrothermal degradation of 3Y-TZP. **J. Mater. Sci.** v.48, n.3, p.1256–1261, 2013.
 86. Kirsten, A., Begand, S., Oberbach, T., Telle, R. & Fischer, H. Subcritical crack growth behavior of dispersion oxide ceramics. **J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.** v.95, n.1, p.202–206, 2010.
 87. Wu, Z. K., Li, N., Jian, C., Zhao, W. Q. & Yan, J. Z. Low temperature degradation of Al₂O₃-doped 3Y-TZP sintered at various temperatures. **Ceram. Int.** v.39, n.6, p.7199–7204, 2013.
 88. Kawai, Y., Uo, M., Wang, Y., Kono, S., Ohnuki, S. & Watari, F. Phase transformation of zirconia ceramics by hydrothermal degradation. **Dent. Mater. J.** v.30, n.3, p.286–292, 2011.
 89. Zhang, F., Vanmeensel, K., Inokoshi, M., Batuk, M., Hadermann, J., Van Meerbeek, B., Naert, I. & Vleugels, J. 3Y-TZP ceramics with improved hydrothermal degradation resistance and fracture toughness. **J. Eur. Ceram. Soc.** v.34, n.10, p.2453–2463, 2014.
 90. Inokoshi, M., Zhang, F., De Munck, J., Minakuchi, S., Naert, I., Vleugels, J., Van Meerbeek, B. & Vanmeensel, K. Influence of sintering conditions on low-temperature degradation of dental zirconia. **Dent. Mater.** v.30, n.6, p.669–678,

2014.

91. Garcia, R. H. L. ***Síntese e processamento de compósitos de zircônia-alumina para aplicação como eletrólito em células a combustível de óxido sólido***. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - São Paulo, 2007.
92. Johnson Jr, D. W. Nonconventional powder preparation techniques. ***Am. Ceram. Soc. Bull.*** v.60, p.221–224, 1981.
93. Levin, I. & Brandon, D. Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.81, n.8, p.1995–2012, 2005.
94. Ye, Y., Li, J., Zhou, H. & Chen, J. Microstructure and mechanical properties of yttria-stabilized ZrO₂/Al₂O₃ nanocomposite ceramics. ***Ceram. Int.*** v.34, n.8, p.1797–1803, 2008.
95. Zhou, M., Xu, L., Xi, X., Li, P., Dai, W., Zhu, W., Shui, A. & Zeng, L. Investigation on the preparation and properties of monodispersed Al₂O₃-ZrO₂ nanopowder via Co-precipitation method. ***J. Alloys Compd.*** v.678, p.337–342, 2016.
96. Arakaki, A. R., Yoshito, W. K., Ussui, V. & Lazar, D. R. R. Hydrothermal Treatment of Coprecipitated YSZ Powders. ***Mater. Sci. Forum*** v.660–661, p.983–988, 2010.
97. Naga, S. M., Abdelbary, E. M., Awaad, M., El-Shaer, Y. I. & Abd-Elwahab, H. S. Effect of the preparation route on the mechanical properties of Yttria-Ceria doped Tetragonal Zirconia/Alumina composites. ***Ceram. Int.*** v.39, n.2, p.1835–1840, 2013.
98. Benavente, R., Salvador, M. D., Penaranda-Foix, F. L., Pallone, E. & Borrell, A. Mechanical properties and microstructural evolution of alumina-zirconia nanocomposites by microwave sintering. ***Ceram. Int.*** v.40, n.7 PART B, p.11291–11297, 2014.
99. Nevarez-Rascon, a., Aguilar-Elguezabal, a., Orrantia, E. & Bocanegra-Bernal, M. H. On the wide range of mechanical properties of ZTA and ATZ based dental ceramic composites by varying the Al₂O₃ and ZrO₂ content. ***Int.***

- J. Refract. Met. Hard Mater.*** v.27, n.6, p.962–970, 2009.
100. Kern, F., Palmero, P., Marro, F. G. & Mestra, A. Processing of alumina-zirconia composites by surface modification route with enhanced hardness and wear resistance. ***Ceram. Int.*** v.41, n.1, p.889–898, 2015.
 101. Calambás Pulgarin, H. L. & Albano, M. P. Sintering, microstructure and hardness of different alumina-zirconia composites. ***Ceram. Int.*** v.40, n.4, p.5289–5298, 2014.
 102. Zhao, Y., Jiang, L., Liao, Y., Wang, C., Lu, J., Zhang, J. & Li, W. Low temperature degradation of alumina-toughened zirconia in artificial saliva. ***J. Wuhan Univ. Technol. Mater. Sci. Ed.*** v.28, n.4, p.844–848, 2013.
 103. Chevalier, J., Cales, B. & Drouin, J. Low Temperature Aging of Y-TZP Ceramics. ***J. Am. Ceram. Soc.*** v.82, n.8, p.2150–2154, 1999.
 104. Borchers, L., Stiesch, M., Bach, F., Buhl, J., Hübsch, C., Kellner, T., Kohorst, P. & Jendras, M. Influence of hydrothermal and mechanical conditions on the strength of zirconia. ***Acta Biomater.*** v.6, n.12, p.4547–52, 2010.
 105. Weinberg, M. C., Birnie, D. P. & Shneidman, V. A. Crystallization kinetics and the JMAK equation. ***J. Non. Cryst. Solids*** v.219, p.89–99, 1997.