

**UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE**  
**PÓLO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA**  
**ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**INGRID FERREIRA COUTINHO**

**SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**



**Volta Redonda, RJ**  
**2020**

**INGRID FERREIRA COUTINHO**

**SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica.

Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais

Orientador

Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Volta Redonda, RJ

2020

Ficha catalográfica automática - SDC/BEM  
Gerada com informações fornecidas pelo autor

C871s Coutinho, Ingrid Ferreira Coutinho  
SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS (Ce,Y)-TZP/Al2O3 : SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES  
MECÂNICAS DE COMPÓSITOS CERÂMICOS (Ce,Y)-TZP/Al2O3 / Ingrid  
Ferreira Coutinho Coutinho ; Claudinei dos Santos Santos,  
orientador ; Não possui Não possui, coorientador. Volta  
Redonda, 2020.  
81 f. : il.

Dissertação (mestrado)-Universidade Federal Fluminense,  
Volta Redonda, 2020.

DOI: <http://dx.doi.org/10.22409/PPGEM.2020.m.15436295711>

1. Sinterização e Processamento de Compósito cerâmico.  
2. Estudo para desenvolvimento de implantes dentários  
cerâmicos. 3. Produção intelectual. I. Santos, Claudinei  
dos Santos, orientador. II. Não possui, Não possui,  
coorientador. III. Universidade Federal Fluminense. Escola de  
Engenharia Industrial e Metalúrgica de Volta Redonda. IV.  
Título.

CDD -

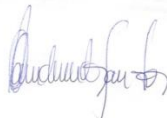
Bibliotecário responsável: Sandra Lopes Coelho - CRB7/3389

INGRID FERREIRA COUTINHO

**SINTERIZAÇÃO E PROPRIEDADES MECÂNICAS DE COMPÓSITOS  
CERÂMICOS (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>**

Aprovada em 26 novembro de 2020.

BANCA EXAMINADORA



---

Prof. Dr. Claudinei dos Santos (orientador)  
Universidade do Estado do Rio de Janeiro - UERJ/FAT



---

Prof. Dr.ª. José Adilson de Castro- UFF/EEIMVR



---

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago- UNIFOA

Volta Redonda, RJ

2020

Dedico este trabalho a minha filha Isis que é minha força motriz.

## AGRADECIMENTOS

Agradecer a Deus pela oportunidade e as bênçãos de conhecer tantas pessoas incríveis pelo caminho.

Ao meu marido Glauco Barbosa, por ser meu maior incentivador e me apoiar nessa caminhada. Sem o seu apoio emocional, financeiro e principalmente em casa, tudo teria sido bem mais difícil. Não há palavras o suficiente para lhe agradecer.

A minha falecida tia Ilce Coutinho, que desde pequena plantou a sementinha do saber em mim.

A minha família por sempre me apoiar e incentivar, em especial à minha mãe, meu alicerce e inspiração diária. Às minhas enteadas, por colaborarem comigo no momento mais delicado da minha vida e ao meu pai, que sempre depositou suas “fichas” em mim.

Nesta caminhada eu jamais poderia imaginar encontrar um orientador tão humano e amigo, que me encorajou a acreditar mais em mim, mesmo não tendo ciência disso. Fez com que eu me apaixonasse pela docência, me incentiva e ensina a cada conversa.

Aos novos amigos e colaboradores Manuel, Nicolas, Manara, Leonardo, Paula, Genisete e Laís. Obrigada por toda ajuda! Desejo a vocês, seres de tanta luz, muito sucesso e que estejam sempre presentes na minha vida.

As instituições de fomento CNPq pelo suporte e financiamento (projeto 311119/2017-4), FAPERJ (concessão E-26/ 202.997/2017).

Ao Dr. José Eduardo Amarante e a CBPF (Brazilian Center for Physical Research) pela análise no MEV/EDS no laboratório de Nanoestruturas (LabNano, CBPF-RJ).

Ao Dr. Júlio César Spadotto pelo suporte na microscopia eletrônica de transmissão e ao Dr Carlos Nelson Elias pelas medidas de rugosidade 3D.

Meu muito obrigada a todos!

“Nem sempre é fácil, mas sempre é possível”

Flávio Augusto

## RESUMO

O objetivo deste trabalho foi o desenvolvimento e caracterização de um compósito cerâmico à base de (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com potencial para uso como implantes dentários. Amostras cerâmicas de (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foram compactadas uniaxialmente, sinterizadas a 1500°C - 2h e caracterizadas por densidade relativa, difração de raios - X e microestrutura. Em seguida, os materiais foram divididos em dois grupos: 1) amostras com superfícies originais (como sinterizadas); 2) amostras com superfícies polidas. As amostras foram caracterizadas por difração de raios X e o grupo de amostras polidas foi caracterizado por seu módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura. Ambos os grupos de superfícies foram submetidos a ensaios de flexão biaxial. Estatística de Weibull foi utilizada para interpretação dos resultados. De forma comparativa, amostras de zircônia 3Y-TZP foram sinterizadas e caracterizadas. Todas as amostras apresentaram densificação completa. Amostras de 3Y-TZP degradadas por 10h apresentam 16,4% da fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica enquanto os compósitos apresentaram 100% de fase tetragonal, após degradação. Ambos os materiais apresentam grãos equiaxiais de ZrO<sub>2</sub> com tamanho médio de  $0,48 \pm 0,17 \mu\text{m}$  e  $0,75 \pm 0,22 \mu\text{m}$  para as cerâmicas monolíticas e compósitos respectivamente. Nos compósitos é observada a presença de grãos de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bem distribuídos na matriz de ZrO<sub>2</sub>, em duas morfologias distintas: grãos equiaxiais e plaquetas. Os compósitos (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram valores médios de módulo de elasticidade, dureza Vickers e tenacidade à fratura de  $228,3 \pm 6,5 \text{ GPa}$ ,  $1427 \pm 46 \text{ HV}$  e  $11,3 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , respectivamente. Uma inversa relação entre aumento da rugosidade superficial e redução da resistência a flexão foi observada para ambos materiais: Amostras 3Y-TZP apresentaram resistência média de  $860,7 \pm 81 \text{ MPa}$  (como sinterizadas) e  $965,4 \pm 93 \text{ MPa}$  (superfícies polidas), enquanto os compósitos (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam resistência a flexão média de  $810,6 \pm 147 \text{ MPa}$  (como sinterizadas) e  $952,6 \pm 88 \text{ MPa}$  (superfícies polidas). Os compósitos (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentaram alta resistência a degradação em saliva e propriedades adequadas para o uso como implantes dentários. Os valores de resistência a flexão (>950 MPa) e módulo de Weibull ( $m > 10$ ) similares as cerâmicas 3Y-TZP convencionais. Destaque é dado aos altos valores de  $K_{IC}$ , resultantes da associação de diferentes mecanismos de tenacificação que atuam simultaneamente no material.

**Palavras-chave:** Materiais dentários, compósitos cerâmicos, (Ce,Y)TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, degradação hidrotérmica, propriedades mecânicas, simulação numérica.



## ABSTRACT

The objective of this work was the development and characterization of a ceramic composite based on (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> for use as ceramic dental implants. Ceramic samples of (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> were uniaxially pressed, sintered at 1500 °C - 2h and characterized by relative density, X-ray diffraction, microstructure. Then, the materials were divided into two groups: 1) samples with original surfaces (as sintered); 2) samples with polished surfaces. The samples were characterized by X-ray diffraction and the group of polished samples was characterized by its modulus of elasticity, Vickers hardness and fracture toughness. Both groups of surfaces were subjected to biaxial flexural tests. Weibull statistics was used to interpret the results. Comparatively, 3Y-TZP samples were sintered and characterized. All samples showed full densification. Samples of 3Y-TZP degraded by 10h show 16.4% of the monoclinic ZrO<sub>2</sub> phase while the composites showed of 100% of tetragonal phase, after degradation. Both materials present equiaxial grains of ZrO<sub>2</sub> with an average size of  $0.48 \pm 0.17 \mu\text{m}$  and  $0.75 \pm 0.22 \mu\text{m}$  for monolithic ceramics and composites respectively. In the composites, the presence of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> grains is well distributed in the ZrO<sub>2</sub> matrix, in two distinct morphologies: equiaxial grains and platelets. (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites showed mean values of modulus of elasticity, Vickers hardness and fracture toughness of  $228.3 \pm 6.5 \text{ GPa}$ ,  $1427 \pm 46 \text{ HV}$  and  $11.3 \pm 0.4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , respectively. An inverse relationship between increased surface roughness and reduced flexural strength was observed for both materials: Samples 3Y-TZP showed an average strength of  $860.7 \pm 81 \text{ MPa}$  (as sintered) and  $965.4 \pm 93 \text{ MPa}$  (polished surfaces), while (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites have an average flexural strength of  $810.6 \pm 147 \text{ MPa}$  (as sintered) and  $952.6 \pm 88 \text{ MPa}$  (polished surfaces) .Composites (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> showed high resistance to degradation in saliva and properties suitable for use as dental implants. Flexural strength values ( $> 950 \text{ MPa}$ ) and Weibull modulus ( $m > 10$ ) similar to conventional 3Y-TZP ceramics. Highlight is given to the high  $K_{IC}$  values, resulting from the association of different toughening mechanisms that act simultaneously on the material.

**Keywords:** Dental materials, ceramic composites, (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, hydrothermal degradation, mechanical properties, numerical simulation.

## SUMÁRIO

<b>1 INTRODUÇÃO .....</b>	<b>16</b>
<b>2 OBJETIVO .....</b>	<b>20</b>
<b>2.1 Objetivo geral.....</b>	<b>20</b>
<b>2.2 Objetivos específicos.....</b>	<b>20</b>
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA .....</b>	<b>21</b>
<b>3.1 Cerâmicas Dentárias .....</b>	<b>21</b>
<b>3.2 Zircônia Tetragonal Policristalina na odontologia.....</b>	<b>22</b>
<b>3.3 Alumina (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).....</b>	<b>24</b>
<b>3.4 Zircônia Tenacificada com Alumina - “ATZ” .....</b>	<b>24</b>
<b>3.5 Compósito Ce-TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.....</b>	<b>25</b>
<b>4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>29</b>
<b>4.1 Materiais.....</b>	<b>29</b>
<b>4.2 Processamento.....</b>	<b>30</b>
4.2.1 Compactação .....	30
4.2.2 Dilatometria .....	30
4.2.3 Sinterização .....	31
<b>4.3 Caracterizações.....</b>	<b>31</b>
4.3.1 Determinação da densidade Aparente .....	31
<b>4.4 Difração de Raios-X (DRX) .....</b>	<b>32</b>
<b>4.5 Preparação Ceramográfica.....</b>	<b>33</b>
4.5.1 Rugosidade Superficial.....	33
<b>4.6 Análise Microestrutural .....</b>	<b>33</b>
<b>4.7 Propriedades Mecânicas .....</b>	<b>34</b>
4.7.1 Dureza Vickers .....	34
4.7.2 Tenacidade a Fratura pelo método de indentação .....	35
4.7.3 Módulo Elástico, de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson .....	35

4.7.4 Resistência a Flexão Biaxial.....	36
4.7.5 Estatística de Weibull.....	37
<b>4.8 Simulação em Elementos Finitos dos ensaios de flexão biaxial.....</b>	<b>37</b>
<b>4.9 Modelagem Elementos Finitos (FEM).....</b>	<b>39</b>
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES.....</b>	<b>41</b>
<b>5.1 Caracterização das matérias primas''.....</b>	<b>41</b>
<b>5.2 Caracterização das amostras sinterizadas.....</b>	<b>43</b>
<b>5.3 Propriedades mecânicas.....</b>	<b>51</b>
<b>5.4 Propriedades mecânicas.....</b>	<b>58</b>
<b>5.5 Simulação por elementos finitos.....</b>	<b>60</b>
<b>6 CONCLUSÕES.....</b>	<b>63</b>
<b>7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>64</b>
<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>65</b>
<b>ANEXO.....</b>	<b>74</b>

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Detalhamento experimental adotada neste projeto. ....	29
Figura 2 – Representação esquemática do suporte de três pontos utilizado.....	37
Figura 3 – Modelo reduzido de elementos finitos do ensaio de flexão biaxial do tipo pino-3 esferas: detalhamento do mapeamento das malhas de elementos finitos. ....	38
Figura 4 – Morfologia de MEV dos pós (Ce-Y)TZP-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	41
Figura 5 – Microscopia eletrônica de transmissão do pó (Ce-Y)TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	43
Figura 6 – Retração linear (dL/L <sub>0</sub> ) x temperatura (° C) do compósito 3Y-TZP e (Ce-Y)TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	44
Figura 7 – Difractogramas de raios X das amostras cerâmicas sinterizadas a 1475 °C - 2h, antes e a após degradação hidrotérmica por 2h, 5h e 10h: a) 3Y-TZP; b) (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	46
Figura 8 – a) Micrografia por MEV 3Y-TZP, b) (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , c) distribuição de tamanhos de grão nas amostras sinterizadas.....	49
Figura 9 – (a) Mapeamento de EDS do compósito (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> com destaque para plaqueta de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , (b) detalhes da distribuição de grãos em função das plaquetas de Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ..	51
Figura 10 – Diagramas de Weibull das cerâmicas 3Y-TZP e (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> degradadas em duas condições superficiais distintas. ....	52
Figura 11 – Perfil 3D das superfícies das amostras sinterizadas: a) 3Y-TZP – como sinterizadas; b) 3Y-TZP - polidas; c) (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> como sinterizadas; d) (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> polidas.....	53
Figura 12 – Superfície de fratura da cerâmica 3Y-TZP submetida ao teste 3B-P.....	56
Figura 13 – Superfície fraturada do compósito (Ce,Y)TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> . ....	57
Figura 14 – Diagrama de Weibull (Ce, Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) compósito ceramico.....	58
Figura 15 – a) Teste de modelo sólido 3D do teste de resistência à flexão biaxial (Pistão em três bolas, P-3B), b) exemplo de amostra fraturada após este teste, amostras em 3 partes, 4 partes e 5 partes respectivamente. ....	59
Figura 16 – Previsões de tensões principal e von Mises na superfície inferior dos discos previstos pela modelagem por elementos finitos do teste de resistência a flexão biaxial do (Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : a) circunferencial máxima principal, b)circunferencial Mises, c) circunferencial S11, d) circunferencial S22. ....	61
Figura 17 – Distribuição de iso-valores de tensões normais no fundo do disco: (a) direção radial e (b) direção circunferencial, de P2 respetivamente.....	62

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades típicas da zircônia estabilizada com ítria, Y-TZP.....	23
Tabela 2 – Síntese da literatura sobre compósito experimental Ce-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> .....	26
Tabela 3 – Especificações dos pós comerciais utilizados nesse trabalho.....	29
Tabela 4 – Refinamento Rietveld das diferentes cerâmicas, como sinterizadas e antes da degradação hidrotérmica (10 h), baseadas nas fichas catalográficas [72], [73] e [74].....	47
Tabela 5 – Propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas (1500°C - 2h)*. ....	51
Tabela 6 – Resultados das simulações numéricas, bem como resultados experimentais e diferenças observadas. ....	60

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Alumina
GPa	gigapascal
MPa	megapascal
Ra	rugosidade
Rz	valor máximo de distância entre pico e vale
3Y-TZP	zircônia estabilizada com 3% mol de Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
ZrO <sub>2</sub>	dióxido de zircônio
ZrO <sub>3</sub> – Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	zircônia
Ti	titânio
LTD	degradação de baixa temperatura
CPs	corpos de prova
CAD	desenho assistido pelo computador
CAM	manufatura assistida pelo computador
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	íttria ou óxido de ítrio
ATZ	zircônia tenacificada com alumina
Fm	fração volumétrica
Xm	fração de fase monoclinica presente
Im	intensidade do plano
HV	dureza vickers
MPa	mega pascal
GPa	giga pascal
TZP	zircônia tetragonal policristalina
Pf	probabilidade de falha acumulada
°C	graus celcius
ASTM	<i>American Society for Testing and Materials</i>
ABNT	Associação Brasileira de Normas Técnicas
Kg	quilograma
m <sup>3</sup>	metro cúbico
KN	quilo newton
Mm	milímetro
Min	minuto
Mg	miligrama

%	porcentagem
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MET	Microscopio Eletrônico de Transmissão
Mm	Micrômetro
mm	milímetros
s	segundos
%	porcentagem
O	oxigênio
Al	alumínio
Ce	cério
Si	silício
Mg	magnésio
Ti	titânio
ISO	<i>International Organization for Standardization</i>

## 1 INTRODUÇÃO

Os implantes dentários possuem grande interesse tecnológico visando a recuperação das funções mastigatórias e estéticas [1]. A partir dos trabalhos pioneiros de Brånemark, há cerca de 50 anos [2], dezenas de milhões de implantes de titânio foram produzidos em escala mundial. É notório que os implantes de titânio possuem grande aceitação e confiabilidade no mundo todo, devido às características mecânicas deste metal. Está bem estabelecido que as investigações clínicas ao longo prazo (mais de 20 anos de acompanhamento) relatam taxas de sobrevivência muito favoráveis, colocando o titânio e suas ligas biomédicas como “padrão-ouro” [3]. No entanto, em vários casos, o aspecto escuro típico dos implantes de titânio pode ser identificado através da mucosa periimplatativa, causando desvantagens estéticas ao paciente [4].

Com a popularização e evolução das tecnologias de fabricação de cerâmicas dentárias nos últimos 15 anos, em escala mundial, os sistemas “*metal-free*” ganharam importante espaço dentro a comunidade científica internacional, e nesse contexto, a zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP), vem se firmando como o material mais inovador e tem papel principal nesse mercado em plena expansão [5-11].

Os implantes fabricados com materiais cerâmicos contendo matrizes de Y-TZP, vem ganhando popularidade na última década e podem ter sucesso clínico e industrial se provarem serem resistentes e estáveis quimicamente a longo prazo, permitindo boa integração no maxilar, no que tange a osseointegração [12-14], sendo tido com a principal alternativa não metálica ao uso do titânio [15]. Dentre as vantagens dessas cerâmicas, as principais são sua boa resistência mecânica e confiabilidade [16], excelente compatibilidade tecidual tendo demonstrado osseointegração comparável à do titânio [17]. Uma vantagem adicional da zircônia é a formação reduzida de placa bacteriana [18], além da coloração branca que se assemelha melhor ao dente em termos de cor e, portanto, proporciona boa estética mesmo com uma gengiva fina ou com recessões de tecido mole.

Atualmente, existem cerca de 20 empresas que produzem implantes dentários de zircônia, situadas na América do Norte, Europa, China e Japão, sendo que cada fabricante desenvolve seu próprio processo de fabricação, seu projeto de implante e suas próprias características de superfície para promover a osseointegração. Geralmente, aceita-se que as superfícies rugosas melhoram a osseointegração e favorecem a ancoragem mecânica com osso. Assim, os fabricantes exploram estratégias para processar o implante, obtendo superfícies ásperas ou porosas, utilizando diferentes alternativas, como usinagem, corrosão por ácido,



jateamento, moldagem ou revestimento com uma camada porosa [19-21]. Embora a zircônia tenha boas propriedades mecânicas iniciais (alta resistência à flexão e tenacidade à fratura), ela possui sensibilidade significativa aos defeitos superficiais. Os tratamentos de superfície mencionados podem gerar microtrincas ou defeitos que podem ser prejudiciais para as propriedades mecânicas desses implantes. Além disso, o projeto de design dos parafusos permite a ancoragem mecânica do implante dentário no osso, mas é desafiador para o material de cerâmica devido à concentração de tensão nas bordas afiadas [22].

A zircônia estabilizada é um material complexo porque é metaestável à temperatura ambiente. Por um lado, suas excelentes propriedades mecânicas se devem à transformação de fase dos grãos tetragonais metaestáveis para a fase monoclínica, sob tensão (por exemplo, na proximidade de uma trinca). O desenvolvimento desta zona de transformação é acompanhado por um aumento da resistência à propagação da trinca, que é conhecido como mecanismo de endurecimento de transformação de fase [23]. Por outro lado, esta metaestabilidade leva a uma possível transformação de grãos em contato com a água (ou fluidos corporais) com o decorrer do tempo. Este fenômeno é frequentemente referido como a degradação de baixa temperatura (LTD) ou o envelhecimento [24,25,26]. O envelhecimento é uma transformação tetragonal progressiva de grãos tetragonais para sua fase monoclínica na superfície, desencadeada pela presença de água, o que muitas vezes resulta em aumento da rugosidade superficial e microtrincas, assim, potencialmente diminui as propriedades físico-químicas e mecânicas das partes cerâmicas, em longo prazo.

A experiência de zircônia no campo de ortopedia deu algumas indicações importantes sobre como o envelhecimento pode ocorrer em ambiente oral, sobre o impacto potencial da transformação e as condições pelas quais pode ser desencadeada. A transformação ( $t \rightarrow m$ ) prossegue da superfície em contato com a água para a maior parte do material. A cinética pela qual a transformação ocorre é altamente dependente das condições do processo e da microestrutura da zircônia [24]. As modificações de superfície, por exemplo, podem ter um efeito positivo na aposição óssea e no crescimento ósseo, assim como facilitar a penetração de água no volume da prótese ou do implante e/ou levar a uma modificação da estabilidade da fase tetragonal sob atmosfera úmida. Exceto em alguns trabalhos recentes, [25], o risco de redução no tempo de vida, associado à modificação superficial de implantes é pouco discutido. Por outro lado, os recentes desenvolvimentos de pós de zircônia com alta resistência a degradação e com características nanoparticuladas, permitiu potencializar a fabricação de implantes cerâmicos, devido ao aumento do controle microestrutural, de redução dos níveis de defeitos

microscópicos, da estabilidade do elemento ítrio em solução sólida e reduções consideráveis da degradação hidrotérmica desses materiais, foram obtidos.

Um dos maiores desafios do uso das cerâmicas 3Y-TZP como implantes dentários, está relacionada ao fato desse material apresentar instabilidade mecânica em ambientes aquosos. Devido à presença de vacâncias em sua rede cristalina, os grãos tetragonais são suscetíveis à penetração de oxigênio em ambientes úmidos e como resultado, instabilidade da fase tetragonal. Esse processo se dá pela formação de hidretos de ítria Y-OH, que ocorrem na superfície, diminuindo o teor global de  $Y_2O_3$  dos grãos superficiais, alterando o balanço de energias internas do grão degradado, até que o mesmo apresente energia necessária para que a transformação  $t \rightarrow m$  ocorra, ou espontaneamente, ou sobre atuação de estímulos mecânicos

Durante as últimas décadas, vários óxidos estabilizadores foram estudados, visando obter a estabilização total da fase tetragonal da zircônia a temperatura ambiente. Dentre eles destaca-se a calcia (CaO), magnesia (MgO), ou céria ( $CeO_2$ ) [27-29]. De particular interesse, a zircônia policristalina tetragonal estabilizada com  $CeO_2$  (Ce-TZP) tem se mostrado uma alternativa interessante às cerâmicas Y-TZP, pois possuem uma tenacidade muito alta, da ordem de 9 - 14  $MPa \cdot m^{1/2}$  [30-33] e uma razoável resistência a flexão (500 - 700 MPa) que, por outro lado, preserva os seus valores originais, mesmo após degradação hidrotérmica por longos tempos de exposição. Esse comportamento ocorre pois, no caso do Ce-TZP, a presença de íons  $Ce^{4+}$  maiores, que formam um solução sólida de zircônia, evita a formação de vacâncias na rede cristalina, possibilitando maior estabilidade do sistema tetragonal aumentando consideravelmente a resistência ao envelhecimento hidrotérmico de Ce-TZP em comparação as cerâmicas 3Y-TZP. No entanto, como contraponto, sua menor resistência a flexão (entre 500 e 700 MPa) são notadamente inferiores ao 3Y-TZP (900 - 1200 MPa), inviabilizando uma série de potenciais aplicações estruturais desse material, tal como implantes dentários.

Uma estratégia utilizada para melhorar o desempenho mecânico das cerâmicas Ce-TZP monolíticas preservando a sua resistência a degradação hidrotérmica, seria a criação de compósitos cerâmicos, contendo uma segunda-fase que atue como reforço, apresentando como pré-requisito, compatibilidade térmica e resposta biológica compatível ou melhor que da matriz de zircônia, permitindo a ativação de diferentes mecanismos de tenacificação, aumentando o nível de energia para a propagação de trincas e conseqüentemente aumentando a resistência a fratura do material. Com os recentes avanços no processamento de cerâmica em nanoescala, nanocompósitos Ce-TZP/ $Al_2O_3$ , vem sendo desenvolvidos e estudados nos últimos anos [34,35]. Tem sido demonstrado que a associação de uma matriz de zircônia com grãos em escala nanométrica ou submicrométrica, associada a grãos de alumina,  $Al_2O_3$ , submicrométricos

melhoram a resistência a flexão de duas a três vezes o seu valor original. Os autores associam esses ganhos ao aumento das zonas de transformação em torno de um caminho da trinca associados a grandes tensões compressivas criadas no material durante a aplicação de tensão [36,37]. Apesar de alguns desses trabalhos citarem a presença de grãos alongados micrométricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  com características altamente anisotrópicas na matriz de zircônia, a sua contribuição na tenacificação do material não é explorada. Além disso, matrizes de zircônia contendo Ce e Y conjuntamente como estabilizadores da fase tetragonal não são usualmente investigadas.

## 2 OBJETIVO

### 2.1 Objetivo geral

O objetivo central deste projeto é o estudo das propriedades mecânicas do compósito cerâmico Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  com potencial para uso em implantes dentários cerâmicos. Para que o objetivo seja alcançado, foi necessário estudar o processamento, caracterização física e mecânica, analisadas pelo método probabilístico de Weibull para validação dos resultados encontrados no ensaio de Flexão Biaxial e por fim a realização de uma simulação de elementos finitos utilizando ABAQU/Standard com as composições cerâmicas estudadas.

### 2.2 Objetivos específicos

- Revisão bibliográfica sobre cerâmicas dentárias, zircônia tetragonal policristalina na odontologia, alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ); zircônia tenacificada com alumina- “ATZ”, compósito (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ ;
- Determinação da densidade relativa do compósito,
- Avaliar a degradação hidrotérmica do compósito simulando o ambiente bucal,
- Avaliar a microdureza pelo método de Vickers,
- Determinar os valores de tenacidade à fratura pelo método da indentação,
- Avaliar a resistência à fratura por flexão de corpos-de-prova do compósito cerâmico
- Comparar o módulo de Weibull e a resistência característica de corpos-de-prova dos compósitos estudados,
- Analisar a microestrutura dos compósitos estudados,
- Simular com auxílio do método de elementos finitos a aplicação de esforços mecânicos numa infraestrutura de zircônia, com o objetivo de indicar as áreas de tensões críticas para análise comparativa dos resultados laboratoriais e os resultados simulados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Na busca de um material restaurador estético ideal, muitos sistemas cerâmicos vem sendo propostos. Em grande maioria, a pesquisa ligada a odontologia hoje, é dirigida para próteses livres de metal (metal free) a fim de melhorar o resultado estético das restaurações [38]. A aparência natural dos tecidos moles em contato com prótese parcial fixa e mesmo com o implante, é influenciada por dois fatores: a espessura da mucosa e a tipologia de material restaurador. Na odontologia, os sistemas *metal-free* consistem de materiais cerâmicos utilizados basicamente com dois componentes: cerâmica de infraestrutura (usualmente zircônia) e cerâmica de recobrimento (usualmente porcelanas).

O uso das próteses cerâmicas em tratamentos restauradores tornou-se popular e muitas dessas restaurações podem ser fabricadas por métodos laboratoriais tradicionais e usinagem CAD/CAM. Os métodos tradicionais artesanais de fabricação de próteses cerâmicas têm sido descritos como demorados, sensíveis à técnica e imprevisíveis devido às muitas variáveis. Assim a técnica CAD/CAM consolidou-se como uma boa alternativa tanto para dentistas como para laboratórios. Os blocos fabricados industrialmente são mais homogêneos com falhas mínimas e as restaurações CAD/CAM foram adotadas por se compararem favoravelmente com outras opções restauradoras [39-41].

#### 3.1 Cerâmicas Dentárias

As restaurações dentárias devem preencher três requisitos principais: resistência, adaptação e estética. As cerâmicas se apresentam como excelente alternativa de tratamento restaurador da estrutura dental, devido à sua biocompatibilidade, resistência à compressão, condutibilidade térmica semelhante aos tecidos dentais, radiopacidade, integridade marginal, estabilidade de cor e, principalmente, excelente potencial para simular a aparência dos dentes [31,42,43].

Referente as suas propriedades mecânicas as cerâmicas são frágeis e com alto risco de sofrerem fraturas catastróficas, ficando evidente quando comparadas aos metais, sendo por sua vez 10 vezes menos tenazes que os metais. Fator este minimizado por meio da adição de outros materiais. Quanto a resistência ao desgaste, as cerâmicas odontológicas possuem essa característica muito superior uma vez que comparadas com polímeros ou metais.

Ainda em relação as suas propriedades, agora as ópticas, as cerâmicas são capazes de reproduzir os fenômenos ópticos que ocorrem nos dentes, fator este vinculado ao conteúdo cristalino, ou seja, quanto maior o conteúdo cristalino, menor a translucidez do material. Este

grau de translucidez pode ser controlado de acordo com o percentual de alumina existente no material ou diante da adição de óxidos metálicos opacificadores comumente utilizados nas vitro-cerâmicas, aumentando por sua vez seu grau de opacidade ou fluorescência do material. [31].

### **3.2 Zircônia Tetragonal Policristalina na odontologia**

Nos últimos 20 anos, as próteses dentárias fixas totalmente cerâmica baseada em zircônia ( $ZrO_2$ ) tornaram-se muito populares entre dentistas e pacientes, principalmente devido às suas excelentes propriedades estéticas [44,45]. As coroas e pontes de cerâmica, são cada vez mais usadas como próteses dentárias fixas. A cor opaca branca das restaurações permite aos dentes artificiais uma agradável aparência natural e o material exibe boa biocompatibilidade. Essas vantagens estão associadas a excelentes propriedades mecânicas: os núcleos de zircônia proporcionam rigidez, que evita a fratura por flexão das camadas de porcelana externa em forma de dente frágil e, em geral, essas próteses dentárias fixas substituem muito bem, semelhantes aos dentes saudáveis no processo de mastigação. A tabela 1 apresenta às principais propriedades das cerâmicas Y-TZP.

Tabela 1 – Propriedades típicas da zircônia estabilizada com ítria, Y-TZP.

<b>Propriedades</b>	<b>Valores</b>
Composição química	3%
Temperatura de sinterização para densificação (°C)	1400-1600°C dependendo do tamanho das partículas e grau de compactação
Dureza Vickers (HV)	1200-1300 HV
Tenacidade à fratura (MPa. m <sup>1/2</sup> )	5~8 MPa.m <sup>1/2</sup>
Resistência à Flexão 4-P (MPa)	800~1200 MPa
Módulo de Elasticidade (GPa)	190 GPa
Degradação hidrotérmica (134°C- 2h)	Baixa (após 5h) 5N 15% ZrO <sub>2</sub> neoclínica
Coloração	Branca

Fonte: A autora

Na literatura é conhecido o potencial da zircônia por aumentar a resistência e a tenacidade de compósitos cerâmicos pelo emprego da transformação de partículas tetragonais metaestáveis atraída pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca [46-47]. A variação de volume e deformação cisalhante criada na transformação martensítica foram distinguidas devido ao seu comportamento de oposição a abertura de uma trinca, e por aumentar a resistência do cerâmico a propagação da trinca. É conhecido que a transformação de fase tetragonal para monoclínica propicia melhoras quanto a tenacidade, a partir de alguns métodos de tenacificação como: aumento de tenacidade induzido por tensão, microtrincamento e tensões superficiais compressivas.

As reconstruções à base de zircônia com 3% mol Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>(3Y-TZP) têm uma vantagem adicional: sua alta resistência à fratura e resistência à propagação de trincas tornam esses materiais mais tolerantes aos danos do que outros materiais cerâmicos. Quando se utiliza 3Y-TZP, quase todos os cristais se transformam em fase tetragonal durante a sinterização, e após o resfriamento permanecem neste estado. Assim, o aditivo de ítria impede a transformação espontânea na fase monoclínica termodinamicamente estável, porém, os cristais podem sofrer uma transformação de fase por aplicação externa de tensão. O endurecimento ocorre porque a transformação da fase tetragonal para a fase monoclínica (transformação t→m) é acompanhada por um aumento de 3- 5% no volume, o que leva ao desenvolvimento de campos de tensão compressiva local. Conseqüentemente, perto da formação de pontas de trinca, as tensões tendem a fechar e proteger a trinca das cargas externas e isso impede efetivamente a continuidade de propagação de trincas [44-45].

Este mecanismo é chamado de endurecimento por transformação e impede efetivamente a propagação da trinca, resultando uma alteração nas propriedades mecânicas. A zircônia com

3% de ítria, tem sido utilizada na odontologia como material para próteses ortodônticas [48], postes endodônticos [49], coroas [50] e mais recentemente, Implantes [51].

### 3.3 Alumina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ )

Dentro das cerâmicas avançadas, a alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é a mais utilizada por fornecer excelente comportamento em termos de resistências de execução, à corrosão e a alta dureza a um bom custo/benefício. Propicia uma boa combinação de propriedades mecânicas e biológicas, o que favorece a sua utilização em uma vasta gama de aplicações. Além disto, a alumina pode ser produzida em diferentes percentuais de pureza e formar outros compósitos cerâmicos, desenvolvendo suas propriedades.

A alumina densa  $\alpha$ -  $\text{Al}_2\text{O}_3$  foi a primeira cerâmica considerada inerte a ser utilizada e difundida devido a sua biocompatibilidade e elevada resistência mecânica, este material vem sendo muito estudado e utilizado até os dias de hoje por apresentar estas características em implantes dentários e próteses ortopédicas substitutos de ossos ou parte deles que são submetidos a elevados esforços durante sua atividade funcional [52-53].

### 3.4 Zircônia Tenacificada com Alumina - “ATZ”

A alumina,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  é uma das cerâmicas avançadas mais utilizada no mercado, principalmente no meio odontológico devido a suas ótimas propriedades mecânicas, coloração e bioinércia. Entretanto a alumina possui baixa tenacidade à fratura e baixa resistência à flexão, limitando seu uso a aplicações onde baixa ou média resistência são exigidas. Dessa forma pesquisas vem sendo direcionadas ao uso da alumina reforçada com cerâmicas tenazes, tais como Y-TZP[ref,ref]. Estudos recentes observam que ao acrescentar pequenos percentuais de zircônia à matriz de alumina houve uma melhora significativa na tenacidade à fratura e a resistência à flexão, fatores que auxiliam para este avanço é a inibição do crescimento de grãos durante o processo de sinterização, favorecendo o aperfeiçoamento das propriedades mecânicas do compósito.[54-55].

ATZ (“Alumina toughened zircônia” ou zircônia tenacificada por alumina), resume-se em uma matriz de zircônia estabilizada, reforçada com partículas de alumina. Atualmente, alguns autores trabalharam no estudo da degradação hidrotérmica da zircônia, utilizando compósitos ATZ e têm demonstrado grande importância na redução desse fenômeno quando



ensaiados em autoclaves simulando a ação dos fluídos por um determinado período, observaram que houve significativa redução da degradação hidrotérmica da zircônia com a dopagem por alumina e lântania, pois houve a redução das transformações de fases da zircônia tetragonal, indicando também que ao adicionar dopantes de baixa valência de cátions segregou o contorno de grão e trouxe bons resultados. Por ser um material bifásico (ATZ), espera-se a obtenção de valores maiores quanto a tenacidade a fratura quando equiparado aos materiais cerâmicos monofásicos, entretanto, é esperado maiores valores para matrizes ZTA (Alumina tenacificada por zircônia). Por outro lado a matriz de zircônia estabilizada, (ATZ) reforçada com alumina possui problemas em relação a estabilidade hidrotérmica, esse tipo de problema ocorre devido a necessidade da adição de ítria para a estabilização da zircônia.

### 3.5 Compósito Ce-TZP- $\text{Al}_2\text{O}_3$

Os compósitos Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  são cerâmicos que apresentam como matriz, a zircônia estabilizada com ceria,  $\text{CeO}_2$ , e que permitem ao material base, no caso, a zircônia, possuir comparativamente ao Y-TZP, maiores valores de tenacidade à fratura  $K_{Ic}$  [56,57,58]. Estudos anteriores [59] demonstraram que a presença de 10-12%  $\text{CeO}_2$  estabilizam completamente a fase tetragonal  $\text{ZrO}_2$ , porém a zona de blindagem na ponta da trinca no momento da sua propagação, possui intensidade superior a zona de blindagem observada nas zircônias tetragonais estabilizadas com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ .

Isso faz com que a sua tenacidade a fratura seja superior (8 a 16  $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ) a tenacidade do Y-TZP (5 a 8  $\text{MPa}$ ). Por outro lado, Ce-TZP apresenta resistência à flexão muito inferior, da ordem de 500  $\text{MPa}$ , quando comparado às cerâmicas Y-TZP, que apresentam resistência flexão entre 800 e 1400  $\text{MPa}$ . Nesse contexto, várias tentativas de adicionar reforços de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  à matriz de Ce-TZP, vem sendo discutidas nas últimas décadas, tendo sido possível obter-se melhorias significativas de resistência à flexão em relação ao material monolítico. A Tabela 2 apresenta em resumo cronológico a síntese do levantamento bibliográfico, nos últimos anos:

Tabela 2 – Síntese da literatura sobre composto experimental Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Referência (Ano)	Composição	Processamento	Experimental	Principais Resultados
TSUKUMAetal(1985)[58]	Ce-TZP(8,6mol/~15,8%)	Sinterizou o pó + Prensagem uniaxial (40 MPa) e depois isostática (300 MPa)+ Sinterização entre 1400°C-1600°C-2h	DRX, Flexão em 3 pontos, HV, tenacidade por indentação e por Chevron Notched Beam Technique (CNB). MEV-Ce(12%)-TZP, TMG (0,5 µm-1400°C), TMG(1,0 µm-1500°C), TMG (2,5µm-1600°C). TMG não variou com o teor de céria entre 7 e 16% mol.	K <sub>IC</sub> reduz de 17 MPa.m <sup>1/2</sup> para 6MPa.m <sup>1/2</sup> com aumento de CeO <sub>2</sub> , de 8% para 16%. HV diminuiu em função da monoclinica martensítica aumentar, 1100 HV para 1000KV. Flexão aumenta de 500 MPa, de 8% mol para 12 % mol de CeO <sub>2</sub> e depois cai de novo até 16 x para TMG de 1,0µm.
CUTLERetal(1991)[57]	Ce-TZP contendo 12% mol CeO <sub>2</sub> + adições de 0, 15, 30 e 60% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (1,2 ou 4%)SrZrO <sub>3</sub>	Uniaxial (35 MPa) e depois isostática(200 MPa) + Sinterização a 1500°C- 2h ou 1600°C- 2h.	Arquimeds, - DRX, MEV; - HV, K <sub>IC</sub> ; - Flexão em 4 pontos; - Modulo de Elasticidade.	Adições de SrZrO <sub>3</sub> reduzem a sinterabilidade. Em 1550°C alcança 99% D.T. -Há formação de plaquetas de Aluminato de estrôncio, nos compostos Ce-TZP/15% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -2XSrZrO <sub>3</sub> a reação sugerida é: Hexaluminato de estrôncio Hexagonal (SrO <sub>6</sub> Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ). Sr <sub>9</sub> ZrO <sub>3</sub> + 6Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> → SrAl <sub>12</sub> O <sub>19</sub> +ZrO <sub>2</sub> TMG desse aluminato e Φ 0,5 µm e 5~10 µm comprimento e largura. - K <sub>IC</sub> aumentou de 8,3 MPa.m <sup>1/2</sup> para 14 MPa.m <sup>1/2</sup> na composição Ce-TZP( 15%Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) contendo de 1 a 4% SrO, porém % monoclinico

				<p>aumentou com o aumento do estrôncio. - Adição de SrO direto no 6-TZP aumenta TMG e reduz <math>K_{IC}</math>. - Adição simultânea de <math>Al_2O_3</math> e Sr, reduz o TMG do <math>ZrO_2</math> e aumenta <math>K_{IC}</math>.</p>
TSAIetal((1992)[56]	<p>Ce-TZP (12% mol <math>CeO_2</math>)+10% wt <math>Al_2O_3</math> + 1,5% wt MgO</p>	<p>Prensagem uniaxial (35 MPa) e depois isostática (210 MPa)+ Sinterização (1500°C- 2h, 1550°C- 2h ou 1600°C-2h).</p>	<p>MEV, DRX; - Densidade aparente; - Flexão em 4 pontos.</p>	<p>Formação de plaquetas de Aluminatos ( Ce Mn <math>Al_{11} O_{19}</math>) lexogonal. Comportamento a formação das plaquetas leva a <math>\sigma_f=650</math> MPa, <math>K_{IC}= 10,3</math> MPa.m<sup>1/2</sup>, aumento da zona de blindagem. ( Ce-TZP puro → <math>\sigma_f=273</math> MPa, <math>K_{IC}= 6,5</math>), ( Ce-TZP/<math>Al_2O_3</math> → <math>\sigma_f=632</math> MPa, <math>K_{IC}=6,0</math>)</p>
NAW Aetal(1998)[60]	<p>12 Ce-TZP/<math>Al_2O_3</math> + 0 ~ 1,0% wt <math>TiO_2</math> sendo a alumina 30% vol <math>Al_2O_3</math> de TMP de 0,2 <math>\mu m</math> e <math>TiO_2</math> nanometrico.</p>	<p>Uniaxial (10 MPa) e depois isostática 150 MPa+ Sinterização à 1400/ 1550°C- 2h.</p>	<p>Arquimeds, DRX, MEV, MET; - HV, <math>K_{IC}</math> por indentação, <math>K_{IC}</math> por SEVNB, - Flexão em 3 pontos.</p>	<p>Composição contendo 30% mol de <math>Al_2O_3</math>, + 0,05% mol de <math>TiO_2</math>, sinterizada a 1550°C, apresentou <math>\sigma_f= 950</math> MPa, <math>K_{IC}= 18,3</math> MPa.m<sup>1/2</sup> ( indentação) e 9,8MPa.m<sup>1/2</sup> ( método SEVNB), MET mostra que nanoparticulas de <math>Al_2O_3</math> com tamanho entre 10 e 100nm, encontram-se inseridos dentre dos grãos de <math>ZrO_2</math> tetragonais, particulas da ordem de 300nm estão nas juntas triplas e plaquetas alongadas <math>\varnothing 0,3</math> e comprimento de 5 a 12<math>\mu m</math>, cuja formulação é de um hexaluminato do tipo ( <math>Ce^{+3} Mg^{+2} Al_{11}O_{19}</math>).</p>

<p>FRANCK KERN (2014) [61]</p>	<p>12 Ce-TZP+ 30% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> + hexaaluminato de estrôncio ou lantânio.</p>	<p>Sinterização a 1500°C-1600°C por 2 horas.</p>	<p>HV, K<sub>IC</sub>, DRX, Flexão em 4 pontos, MEV crescimento subcrítico de trinca.</p>	<p>Dureza entre 1100 e 1200 HV, flexão entre 650 e 850MPa, Tenacidade à fratura de 8,5 ~ 11,5MPa.m<sup>1/2</sup>, alta concentração de fase monoclinica na superfície da fratura (30% a 80%) em função do aumento da temperatura de sinterização; MEV-grãos alongados de alumina em forma de plaquetas contribuem com 300MPa na resistência flexão dos materiais.</p>
<p>KERN &amp; GADOW (2014)[62]</p>	<p>Zircônia reforçada com 30% de Alumina (Ce,Y)TZP, formação de hexaaluminato de cério (CA6) e estrôncio (SAE) durante sinterização.</p>	<p>Compactação e prensagem à quente por 1400°C à 1500°C - 50MPa.</p>	<p>HV, K<sub>IC</sub>, Flexão em 3 pontos e 4 pontos. MEV e DRX degradação hidrotérmica.</p>	<p>HV (Dureza) Superior a 1800 HV, tenacidade entre 6 e 9,5 MPa.m<sup>1/2</sup>, flexão entre 600 e 1200MPa, com aumento dos hexaluminatos. K<sub>IC</sub> entre 6 e 7 após degradação até por 100h em autoclave. - Módulo de Weibull entre 3 e 4 para flexão 4 pontos e entre 7,5 e 11 para flexão com 3 pontos.</p>

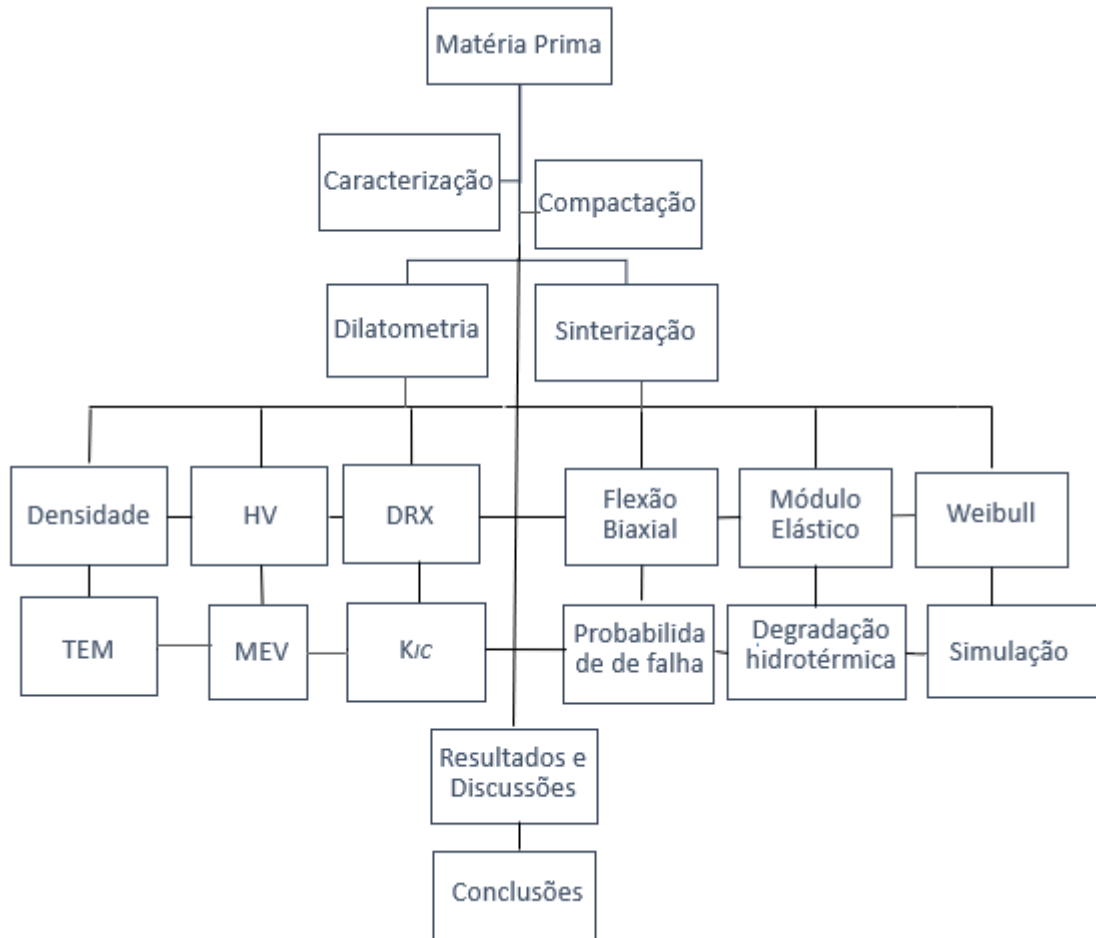
Fonte: A autora.

## 4 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

O conjunto de atividades realizados neste trabalho é apresentado no Figura 1:

### 4.1 Materiais

Figura 1 – Detalhamento experimental adotada neste projeto.



Fonte: A autora.

Neste trabalho, foi utilizado um tipo de pó cerâmico comercial produzido pela empresa Saint Gobain:(UprYZe - Intense G) contendo zircônia estabilizada com céria e apresentando cerca de 25% de  $Al_2O_3$  comparativamente pó de Y-TZP (Tosoh) foi utilizado. A análise química apresentada pelos fabricantes é apresentada na Tabela 3.

Tabela 3 – Especificações dos pós comerciais utilizados nesse trabalho.

Designação	(Ce,Y)TZP/ $Al_2O_3$	Y-TZP
------------	----------------------	-------

Nome comercial	<b>UprYZe-Intense G</b> (Saint Gobain - France)	<b>ZPex (TOSOH)</b>
<b>Características principais</b>		
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	5,4	6,05
Perda de Ignição (LOI)	3%	3%
Área específica da superfície (m <sup>2</sup> /g)	9	12
ligante (%)	3	3
<b>Composição química (% em peso)</b>		
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> +CeO <sub>2</sub>	10.5 ± 0.7 % (%mol)	--
Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	5.2 % (3%mol)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	25 ± 1 %	0,05%
SiO <sub>2</sub>	< 200 ppm	< 200 ppm
Na <sub>2</sub> O	< 200 ppm	< 200 ppm
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	<100 ppm	<100 ppm
ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub>	Balanço (perto de 64,5 %)	ZrO <sub>2</sub> -HfO <sub>2</sub> Balanço (perto de 94,8 %)
ZrO <sub>2</sub> contendo monoclinica (% peso)	100% - ZrO <sub>2</sub> (Ce-SS)	53.8%
<b>Tamanho de partícula e área de superfície</b>		
Tamanho da partícula do pó (µm)	02 µm	
Tamanho da partícula do grão (µm) D50	60	

## 4.2 Processamento

### 4.2.1 Compactação

O método utilizado no presente estudo foi conformação por prensagem uniaxial (UERJ-FAT- Resende), os pós de zircônia e do compósito ((Ce-Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) foram dosados e em seguida depositados na matriz de aço temperado, para então ser feita a compactação. Obtendo compósitos com dimensões finais aproximadas de diâmetro de 13mm x 1,3 mm de altura, a matriz de compactação possui diâmetro de 15mm, os compósitos foram prensados uniaxialmente, a 70MPa, por 30s utilizando uma prensa hidráulica como mostra a figura presente no anexo desta dissertação.

### 4.2.2 Dilatometria

Foram realizados ensaios dilatométricos em condições de aquecimento similares às sugeridas pelos fabricantes do pó comercial. Neste ensaio foi utilizado o Dilatômetro Netzsch

Dil 402C (UFF- Volta Redonda), obtendo curvas de retração linear e velocidade de retração em função da temperatura e utilizando taxa de aquecimento de 1°C/min até atingir a temperatura de 1475°C, temperatura máxima atingida pelo dilatômetro. Para determinação dos coeficientes de expansão térmica foi confeccionado amostras de 4x4x12mm<sup>3</sup>, com medidas dilatométricas baseadas em padrão de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

#### 4.2.3 Sinterização

Simultaneamente ao ensaio dilatométrico, um grupo de amostras compactadas foram sinterizadas em forno MAITEC 1650 (UERJ-FAT- Resende), empregando taxa de aquecimento pré-estabelecido pelos testes dilatométricos de (1°C/min) até atingir a temperatura final próxima a 1500°C com patamar de 120min, foi utilizado esse patamar para observar se nesse tempo o material iria atingir densificação completa; e resfriamento controlado (5°C/min) para não ocorrer choque térmico.

### 4.3 Caracterizações

#### 4.3.1 Determinação da densidade Aparente

Após a sinterização, todas as amostras foram analisadas quanto à densidade aparente, por meio do método de Arquimedes, utilizando balança de precisão (0,001g) Discovery Ohaus (UERJ-FAT- Resende), e em seguida pesadas em uma balança analítica de precisão (10<sup>-5</sup> g), ambos calibrados antes das pesagens.

A densidade relativa será determinada pela razão entre a densidade de massa específica aparente dos corpos de prova sinterizados e a densidade teórica dos compósitos Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como é apresentado na equação 1:

$$\rho_{\text{Rel}} = \left( \frac{\rho_{\text{SINT}}}{\rho_{\text{T}}} \right) \times 100 \quad ((1))$$

O cálculo da massa específica das amostras foi determinado pelo princípio de Arquimedes, mergulhando o corpo-de-prova por um fio de nylon, foi usada água destilada a 20°C como canal. Foram realizadas 5 medições por amostra utilizando balança de precisão (10<sup>-5</sup> g), e onde valores foram aplicados na Equação 2

$$\rho_{\text{SINT}} = \frac{W_1 \times \rho_{\text{H}_2\text{O}}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad ((2))$$

onde:  $\rho_{\text{SINT}}$  = Massa específica das amostras sinterizadas ( $\text{g/cm}^3$ );  $W_1$  = massa da amostra seca (g);  $\rho_{\text{H}_2\text{O}}$  = massa específica da água a  $20^\circ\text{C}$  ( $\text{g/cm}^3$ );  $W_2$  = massa da amostra imersa (g);  $W_f$  = massa do fio imerso (g).

O cálculo da massa específica da água foi determinado através da aplicação da equação 3, como função da temperatura absoluta.

$$\rho_{\text{H}_2\text{O}} = 1,0017 - 0,0002315T \quad ((3))$$

As amostras ainda foram caracterizadas em relação a sua retração linear e volumétrica através das medidas dos corpos-de-prova antes e após o processo de sinterização.

#### 4.3.2 Testes de degradação hidrotérmica

As amostras sinterizadas, utilizadas nos ensaios de flexão biaxial foram submetidos à preparação ceramográfica utilizando lixas diamantadas e posteriormente pasta de polimento diamantada de 3 e 1  $\mu\text{m}$ . Após polimento, as amostras foram imersas em ultrassom com água destilada por 5 minutos. Os testes de degradação hidrotérmica foram realizados em autoclave modelo Cristofoli- Vitale Classe 12 (UFF- Volta Redonda): As amostras foram degradadas por ciclo térmico sob pressão de 2 bar a  $134^\circ\text{C} \pm 1^\circ\text{C}$  durante 15 min acumulativo, utilizando saliva artificial cuja composição química foi: (carboximetilcelulose-0,6%, sorbitol 1,7%, cloreto de potássio- 0,06%, metilparaben- 0,1%, cloreto de sódio- 0,08%, cloreto de cálcio- 0,05% e água purificada- 97,41%). As amostras foram extraídas da autoclave em tempos diferentes (0-10h) e suas superfícies foram analisadas por difração de raios-X. Em seguida, as amostras foram devolvidas à autoclave e os testes prosseguiram até o tempo final de 10h.

#### 4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Análises de Difração de Raios-X foram realizadas utilizando difratômetro SHIMADZU XRD-6100 (USP-EEL), aplicando-se radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre  $10^\circ$  e  $80^\circ$ , com passo de  $0,05^\circ$  e velocidade de 5s/ponto de contagem.

A análise quantitativa das fases tetragonal (t) e monoclinica (m) é muito importante para o estudo da transformação de fases característica das cerâmicas, considerando a sua relação com a tenacidade à fratura dos materiais. Para a determinação da quantidade de fase “t→m” transformada serão utilizadas as intensidades de reflexão obtidas nos difratogramas de raios-X.



A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F<sub>m</sub>) será calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ( $\bar{1}11$ )<sub>m</sub> e (111)<sub>m</sub> e, ainda, do pico tetragonal (101)<sub>t</sub>, pelo uso da seguinte expressão [37]:

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

para a qual:

$$X_m = \frac{(\bar{1}11)_m + (111)_m}{(\bar{1}11)_m + (111)_m + (101)_t} \quad (5)$$

Onde: X<sub>m</sub> = fração de fase monoclinica presente; I<sub>m</sub> (111)= intensidade do plano monoclinico (111); I<sub>m</sub> ( $\bar{1}11$ )= intensidade do plano monoclinico ( $\bar{1}11$ ); I<sub>t</sub> (101)= intensidade do plano tetragonal (101).

#### 4.5 Preparação Ceramográfica

Parte das amostras sinterizadas foram lixadas e polidas na politriz automática (UNIFOA-Volta Redonda) com suspensão de diamante: A direção de lixamento será modificada em 90° na mudança de lixa. Imediatamente, após lixamento, foi realizado polimento com utilização de suspensões de diamante, sucessivamente na sequência de 15, 9, 6, 3 e 1 μm; novamente modificando a posição das amostras em 90° a cada troca de pano de polimento e suspensão.

##### 4.5.1 Rugosidade Superficial

Após o processo de ceramografia os diferentes lotes produzidos contendo um mínimo de 10 CPs, foram submetidos ao ensaio de rugosidade superficial utilizando equipamento Zygo New View 7100 (IME- Rio de Janeiro). Foram utilizados neste trabalho as Rugosidades R<sub>a</sub> e R<sub>z</sub>, além dos picos e vales médios das medidas realizadas. O ensaio foi conduzido de acordo com as recomendações da norma ABNT ISO 4288:2008 [64], que descreve as regras e procedimentos para avaliação de rugosidade, e da norma ABNT ISO 4287:2002 [65], que descreve os termos, definições e parâmetros da rugosidade.

#### 4.6 Análise Microestrutural

Nanopartículas de (Ce,Y)-TZP powder foram dispersas em água destilada em ultrassom para homogeneidade, por 1 minuto. Uma gota da solução foi colocada manualmente sobre a

grade contendo um filme de carbono, utilizando-se uma micropipeta com ponteira plástica descartável, deixando a amostra repousar por 3 minutos. O excesso de água foi retirado com papel filtro e deixada secar em temperatura ambiente. Os pós de partida foram analisados por meio de microscopia eletrônica de transmissão (TEM) realizada em um microscópio JEOL 2100F (CBPF- Rio de Janeiro) operado a 200kV equipado com um espectrômetro de energia dispersiva (XEDS) (Bruker X-Max65T) em modo convencional e no modo STEM com spotsize de 0.7 nm. As superfícies foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura, JEOL 7100FT, com detector EDS acoplado, Oxford X-Max 80 mm<sup>2</sup>. Para a avaliação microestrutural foram analisadas superfícies polidas e de fratura. As superfícies polidas foram atacadas termicamente a 1420 ° C-15 min, e uma fina camada de ouro foi depositada, utilizando o metalizador K550X (CBPF-Rio de Janeiro), com corrente de 30mA por 2 minutos.

Após o polimento as amostras foram submetidas a ataque térmico com a finalidade de revelação dos contornos de grão. Para tanto os corpos de prova foram aquecidos a uma taxa de 20°C/min até uma temperatura 1420 °C com patamar de 15 min, e taxa de resfriamento dependente da inércia do forno (<10°C/min) (UERJ-FAT-Resende). Deposição de ouro foi realizada utilizando uma metalizadora EMITECH K550X (UFF-Volta Redonda).

Foram realizadas observações microestruturais nas amostras sinterizadas, utilizando microscopia eletrônica de varredura, MEV, utilizando microscópio eletrônico de varredura HITACHI TM300 (UFF- Volta Redonda). O tamanho médio de grão foi determinado pelo método do diâmetro de Feret médio através da análise automática de imagem utilizando o *software Image-pro Plus 6.0 (Media Cybernetics Inc.)*

## **4.7 Propriedades Mecânicas**

### *4.7.1 Dureza Vickers*

A aferição dos valores de dureza, foram realizados por meio do método de indentação Vickers, será feita conforme as determinações da ASTM C1327-15 [66].

Para este ensaio foi utilizado um microdurômetro (UERJ-FAT-Resende) com carga de indentação de 1000gF, aplicada durante 30 segundos. As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões foi de no mínimo cinco vezes a medida da semi-diagonal de indentação mais o tamanho da trinca (5c) ou de quatro vezes a diagonal da indentação (4d).

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras, seguiu a norma ASTM C 1327-15 (2015), a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

Apenas as diagonais de impressão relevantes dentro dos padrões da norma foram medidas utilizando o microscópio óptico, e analisador de imagens, com uma ampliação de 100x. Posteriormente a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material (GPa), de acordo com a equação 6:

$$HV = 0,0018544 \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (6)$$

Onde: HV = Dureza Vickers (GPa); P = carga aplicada (N); d = média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

#### 4.7.2 Tenacidade a Fratura pelo método de indentação

A tenacidade à fratura foi calculada com base nas trincas propagadas nos vértices das indentações, geradas no ensaio de microdureza Vickers. A formulação matemática utilizada neste trabalho, para a obtenção dos valores de tenacidade a fratura, segue a norma ASTM C1421-10 [67] para materiais cerâmicos, equação (7) abaixo:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H_v} \right)^{1/2} \cdot \frac{L}{C^{3/2}} \quad (7)$$

Onde:  $K_{IC}$  = Tenacidade a fratura [ $\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ ]; E = Modulo de elasticidade [GPa], HV = Dureza Vickers [GPa]; L = Carga de indentação [MN]; C = Comprimento médio da trinca [m].

#### 4.7.3 Módulo Elástico, de Cisalhamento e Coeficiente de Poisson

O módulo de Young foi medido pelo IET (Impulse Excitation Technique) em um aparelho Sonelastic® (UERJ-FAT-Resende). As amostras utilizadas nas medições foram polidas (12 mm de diâmetro x 1,3 mm de espessura). O impulsor consiste em uma esfera de aço de 5,5 mm de diâmetro, colocada a uma haste de polímero flexível. As amostras foram atingidas elasticamente em um ponto anti-nodal. A vibração é gravada usando um microfone, as medidas foram repetidas até que cada amostra em leituras consecutivas (com variação do menor que 2

Hz) fosse obtida. O cálculo do módulo de Young foi realizado usando o padrão ASTM E1876-15 [68], com base na teoria de vibrações livres de corpos elásticos.

#### 4.7.4 Resistência a Flexão Biaxial

Neste ensaio, grupos de 15 CPs foram sinterizados por composição de diâmetro de 13mm x 1,15mm espessura, com superfícies como recebidas e superfícies polidas, foram submetidos a ensaio de flexão biaxial, utilizando um aparato composto por um pistão que possui uma base com três semiesferas de aço temperado com elevada dureza, disposto de forma circular e paralelos com angulação de 120° entre si, sobre as quais as amostras foram apoiadas. O aparato será então acoplado a uma máquina de ensaio universal EMIC DL10000 (UERJ-FAT-Resende) e submetido a uma taxa de carregamento de 0,5 mm/min.

Com os resultados obtidos no ensaio de flexão, valores de força máxima suportada até a ruptura, e com a ajuda das formulações matemáticas propostas pela norma ISO 6872-15 [69]. Através das Equações 4-6, será possível definir o modulo de ruptura para todas as condições estudadas.

$$\sigma_F = \frac{-0,2387P(X - Y)}{b^2} \quad (8)$$

$$X = (1 + \nu) \ln\left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 + \left[\frac{(1 - \nu)}{2}\right] \left(\frac{r_2}{r_3}\right)^2 \quad (9)$$

$$Y = (1 + \nu) \left[1 + \ln\left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2\right] + (1 - \nu) \left(\frac{r_1}{r_3}\right)^2 \quad (10)$$

Onde:  $\sigma_F$  = Modulo de ruptura, em MPa; P = Força máxima suportada pelo espécime, em N;  $\nu$  = Coeficiente de Poisson;  $r_1$  = Raio do circulo composto pelas esferas do suporte, em mm;  $r_2$  = Raio do área carregada, em mm;  $r_3$  = Raio do espécime, em mm; b = Espessura do espécime na região de origem da fratura.

A Figura 2 ilustra os raios ( $r_1$  e  $r_2$ ) identificados, a imagem mostra esquematicamente o suporte utilizado no ensaio de flexão biaxial, as esferas estão dispostas em uma distância de 120° entre si, com o suporte do objeto utilizado no procedimento experimental.

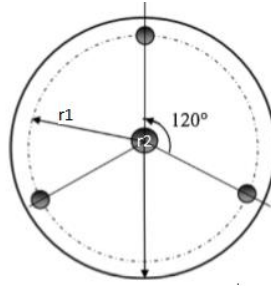


Figura 2 – Representação esquemática do suporte de três pontos utilizado  
Fonte:(Paula Silva, 2020)

#### 4.7.5 Estatística de Weibull

Os resultados fornecidos através do ensaio de flexão biaxial, retrata uma distribuição assimétrica característica dos materiais cerâmicos, por este motivo os resultados foram estatisticamente processados. Para realizar o cálculo estatístico utilizamos valores de tensão de ruptura, obtidos a partir do ensaio de flexão biaxial. Os valores foram tratados com a ajuda do método de estatística de Weibull, de acordo com as seguintes modelagens matemáticas definidas em (11) e (12).

$$p_f = \frac{i-0,5}{N} \quad (11)$$

Onde:  $P_f$  = Probabilidade de falha acumulada,  $i$  = Posição do espécime, em relação à ordenação decrescente dos resultados,  $N$  = Número de espécimes analisados.

$$p_f = 1 - \exp \left[ - \left( \frac{\sigma}{\sigma_0} \right)^m \right] \quad (12)$$

Onde:  $P_f$  = Probabilidade de falha acumulada,  $\sigma$  = Resistência a flexão, MPa;  $\sigma_0$  = Tensão característica, MPa;  $m$  = Modulo de Weibull.

#### 4.8 Simulação em Elementos Finitos dos ensaios de flexão biaxial

Foram realizadas simulações numéricas para o ensaio de flexão biaxial, as quais foram realizadas utilizando o programa comercial de elementos finitos ABAQU/Standard (método implícito) versão 6.9. Com base nas medidas que o ensaio de flexão biaxial fornece e corpo de prova, um disco de diâmetro médio de 12,57 mm com espessura média igual a 1,30 mm, foi

desenvolvido um modelo de elementos finitos reduzido, levando em consideração a simetria de 1/3, isto é, um setor de 120 graus do disco. Com isso, foi possível o aprimoramento da malha de elementos finitos nas regiões de relevância e simultaneamente reduzir o custo do computacional (tempo de CPU).

No presente trabalho, foi considerado a simetria de 1/3 para modelar os apoios do disco em duas esferas isoladas a uma distância de 120°. O modelo concluído é apresentado na Figura 3, nessa imagem estão indicadas as partes que formam o conjunto do ensaio de flexão. Através dos elementos 3D sólidos lineares de integração reduzida, C3D8R de acordo com a terminologia do ABAQUS, foi possível a discretização dos discos e das esferas. A fim de simplificar a análise por elementos finitos, o pino foi alterado por um carregamento de pressão uniforme na região de contato com o disco.

O ensaio ferramental efetua as medidas de todas as dimensões do disco e esferas, de acordo com o desenho na Figura 3. A Figura 3 apresenta o eixo O (origem) até O1 como o eixo saindo de 0° e O-O2 o vetor de 120°, tendo um vetor intermediário O-O3 a 60° e de O-O4 no centro e na direção da espessura do disco.

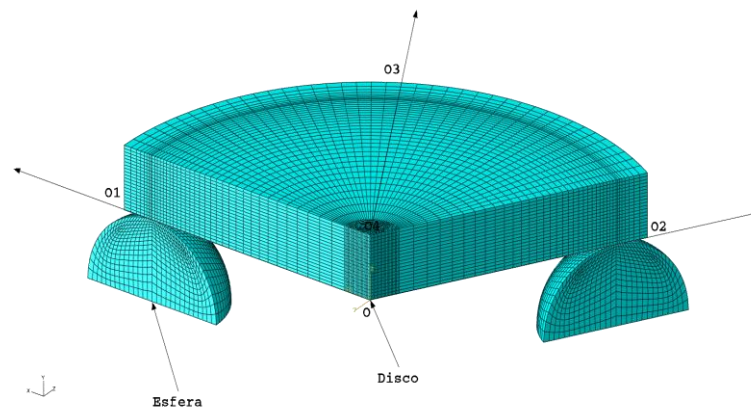


Figura 3 – Modelo reduzido de elementos finitos do ensaio de flexão biaxial do tipo pino-3 esferas: detalhamento do mapeamento das malhas de elementos finitos.

Fonte: Paula Silva, 2020.

Foi observado um comportamento elástico linear e isotrópico retratado pela lei de Hooke. O cálculo do módulo de elasticidade foi determinado baseado nos ensaios de frequência ressonância e o coeficiente de Poisson foi adotado igual à 0,25.

A superfície inferior do disco entra em contato com as esferas gerando um atrito descrito como atrito de Coulomb, tendo uma opção de contato elemento-elemento do programa ABAQUS. Aderiu-se o valor de 0,30 para o coeficiente de atrito de Coulomb. Para realizar a simulação do material é necessário trocar o pino por uma pressão uniforme, que é aplicada na região do disco, nessa área é submetida à força por contato, devido a isso é preciso calcular o

valor dessa pressão. Portanto, calcula a pressão máxima em Mpa (N/mm<sup>2</sup>), considerando o valor médio experimental da força máxima do pino, seguidamente, calcula-se a área do pino com os valores do seu diâmetro, dessa forma é obtido o cálculo da pressão máxima. Como a equação a seguir:

$$P_{max} = \frac{F_{max}}{A_p} \quad (13)$$

$$A_p = \frac{\pi \cdot d_p^2}{4} \quad (14)$$

Com:  $p_{max}$  = pressão máxima (em MPa);  $F_{max}$  = força máxima (em N);  $A_p$  = área (em mm<sup>2</sup>);  $d_p$  = diâmetro do pino (em mm).

#### 4.9 Modelagem Elementos Finitos (FEM)

Ambos, os espécimes (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e as esferas da esfera de suporte são considerados como isotrópicos elásticos lineares definidos pela lei de elasticidade generalizada de Hooke. Para as esferas da bola, o módulo de Young E e o coeficiente de Poisson, foram definidos como 207 GPa e 0,29, respectivamente. Para o corpo de prova de cerâmica, o módulo de Young foi determinado pela técnica de excitação por impulso, conforme descrito na seção anterior, enquanto o coeficiente de Poisson adotado foi de 0,27.

O contato entre a superfície inferior do disco e as esferas da esfera de suporte foi descrito por um método de discretização superfície a superfície assumindo uma condição sem atrito para o comportamento tangencial e um método de penalidade como um método de aplicação de restrição para o comportamento normal. A partir de simulações de elementos finitos do teste P-3B, Huang e Hsueh [71] verificaram que o efeito de atrito é desprezível quando o disco é suportado por três bolas. O valor crítico do coeficiente de atrito de Coulomb obtido no estudo numérico do teste P-3B realizado neste trabalho é 0,15, o que, por sua vez, evitará o contato friccional entre o disco e as esferas de apoio. Tendo em mente a baixa rugosidade média das superfícies do disco avaliadas neste trabalho (0,06 μm) e que um filme plástico fino foi colocado entre o disco e o pistão achatado, simulações preliminares foram realizadas com a geometria de teste de espécime de disco P-3B\_Med usando uma condição de contato sem atrito ( $\mu = 0$ ) e uma

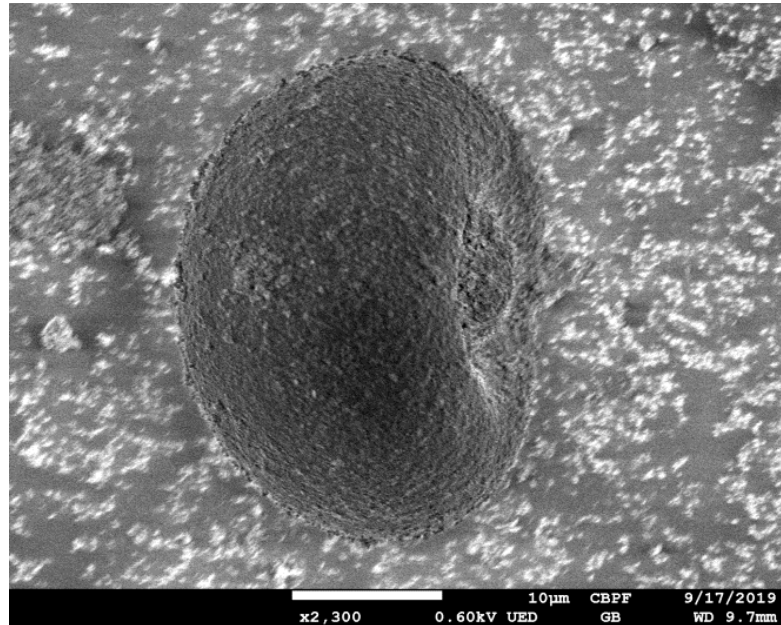
condição crítica de não escorregamento ( $\mu = 0,15$ ). As previsões das distribuições de tensões do disco foram insensíveis às duas condições de atrito e, portanto, um contato sem atrito foi assumido em todas as simulações de flexão biaxial do P-3B.



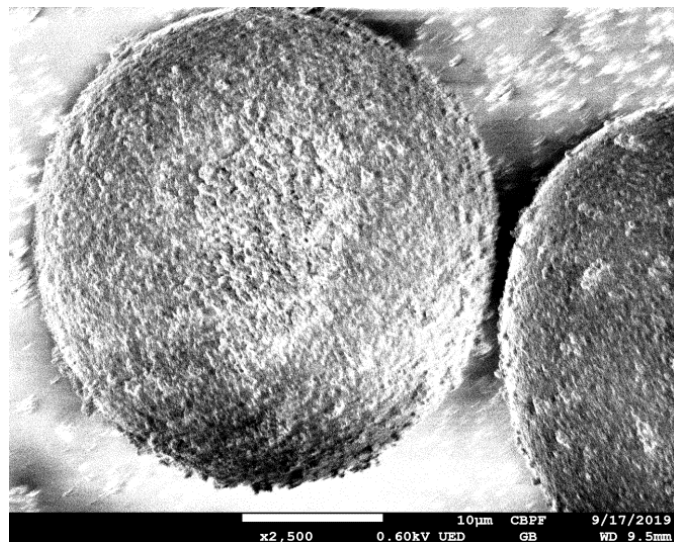
## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Caracterização das matérias primas

A figura 4 apresenta microscopia eletrônica de varredura dos pós utilizados nesse trabalho.



(a)



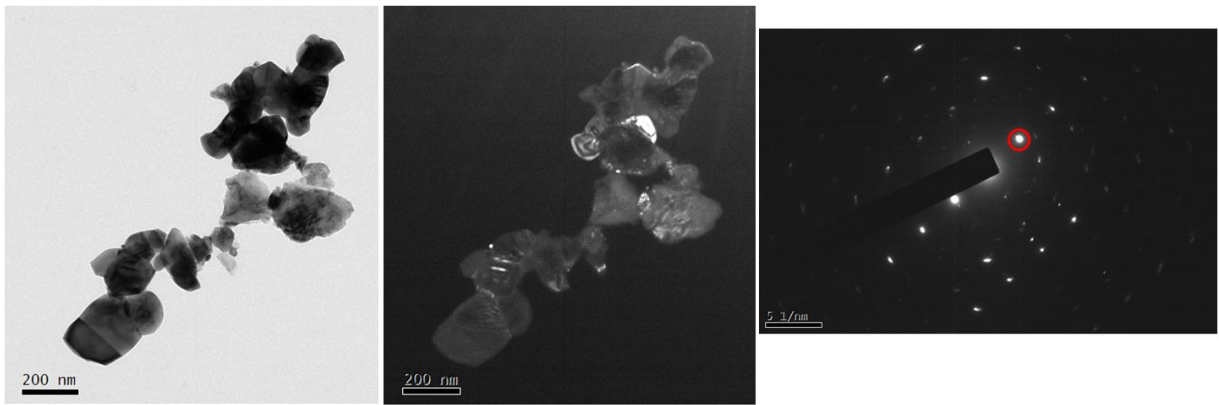
(b)

Figura 4 – Morfologia de MEV dos pós (Ce-Y)TZP-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

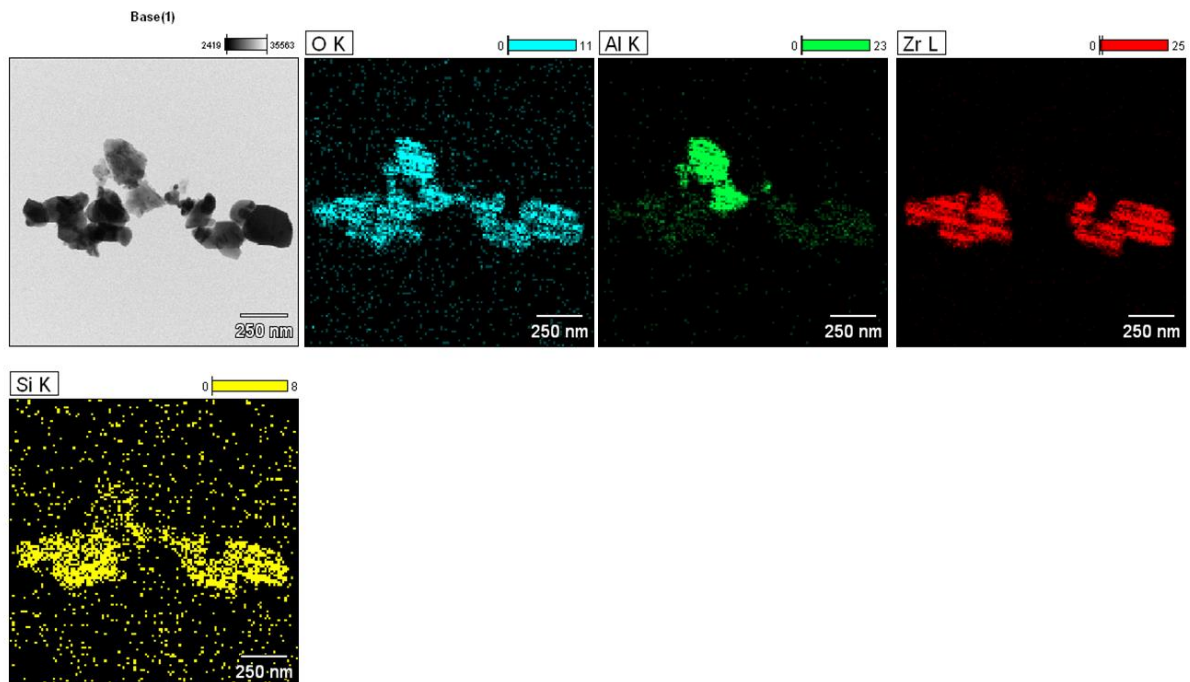
Fonte: A autora.

A morfologia apresenta figura 4, pelas partículas do pó (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , apresentam formatos esféricos ou parcialmente esféricos com tamanhos superiores a  $10\ \mu\text{m}$ . Essas características são função da presença de ligantes poliméricos utilizados na fabricação dos pós e tem o objetivo de facilitar o processo de compactação do material. Uma análise mais detalhada, pode ser observada na figura 5, pode identificar a individualidade por partículas e sua subsequente análise química por EDS.

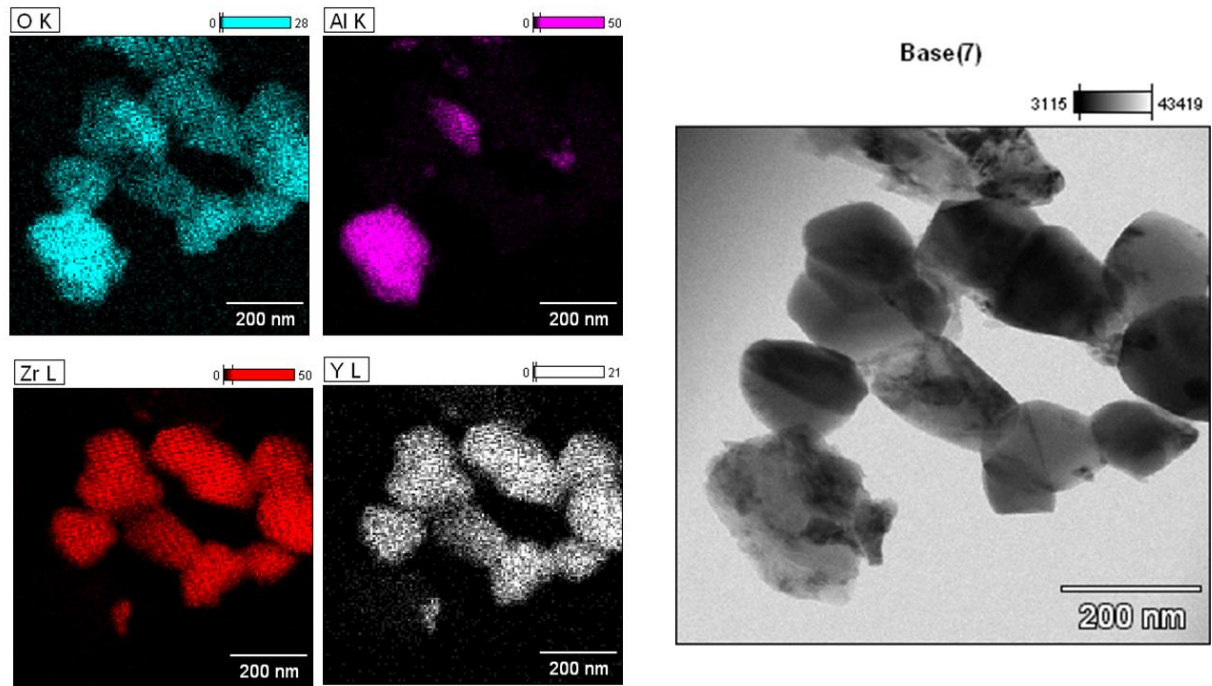
O pó utilizado e composto de partículas nanométricas envolvidos por ligante orgânico. Dessa forma, são observados aglomerados esferoidizados de ordem de  $10\ \mu\text{m}$ . A Figura 4 apresenta resultados da análise de microscopia electronica de transmissão e respectiva análise química realizada por EDS.



(a)



(b)



(c)

Figura 5 – Microscopia eletrônica de transmissão do pó (Ce-Y)TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A autora.

A microscopia eletrônica de transmissão permite identificar que as partículas apresentam tamanhos nanométricos entre 100 e 200 nm. Outra informação importante é extraída das análises químicas por EDS. Nota-se que algumas partículas esféricas são formadas por Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, enquanto outras são compostas de ZrO<sub>2</sub> com YO<sub>3</sub> e CeO<sub>2</sub> em solução sólida. Essas características são importantes para identificar a presença dos componentes químicos informados pelo fabricante. Além disso verificou-se que as partículas de alumina presentes na matéria-prima, possuem morfologia esférica, ao contrário das amostras sinterizadas, que, como será visto, em formato de plaquetas.

## 5.2 Caracterização das amostras sinterizadas

Os resultados dos testes de dilatométrica, são apresentados na Figura 6. Observa-se que o início da retração, correspondente ao estágio de eliminação de poros, se dá na faixa de 960 °C e 1050 °C para o 3Y-TZP e (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente. Este estágio de

sinterização, é caracterizado por formação de crescimento de pescoço, com conseqüente aumento das taxas de retração ( $dL/dt$ ) devido às características das partículas (tamanho médio e distribuição do tamanho das partículas) dos pós cerâmicos de ambos. Nesta fase, os pescoços entre as partículas são alongados, os poros tornam-se esféricos e os canais são fechados. A porosidade aberta deve praticamente desaparecer. Para temperaturas mais altas, o transporte significativo de massa a granel ocorre através do fluxo de plástico, difusão de contorno de grão e difusão de volume no processo de sinterização de estado sólido [54]. A porosidade residual é eliminada no estágio final de sinterização, que ocorre a partir de 1350°C (para 3Y-TZP) e 1450 °C (para Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>). Esses resultados estão coerentes com as características dos pós de partida, que indicam pós mais finos (escala nanométrica) para o grupo 3Y-TZP.

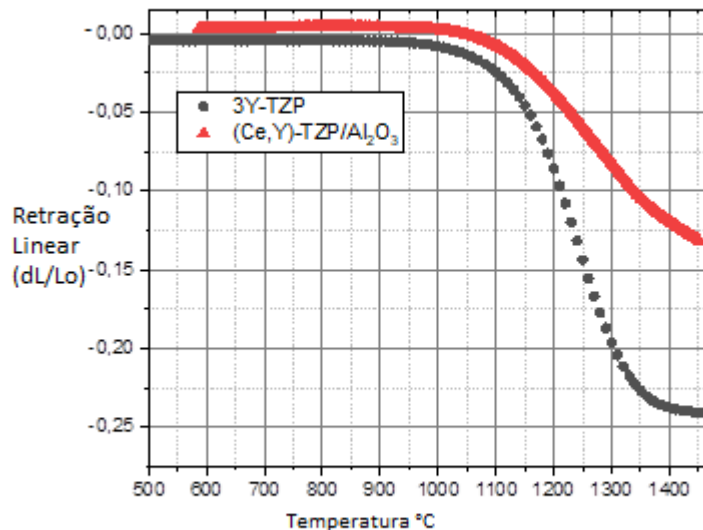


Figura 6 – Retração linear ( $dL/L_0$ ) x temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ ) do compósito 3Y-TZP e (Ce,Y) TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A autora.

Verifica-se ainda que na temperatura de 1475°C, a cerâmica 3Y-TZP já alcança alta densificação, com o nível de retração tendendo a estabilização. Por outro lado, a 1475 °C, os compósitos ainda exigem maiores temperaturas e/ou tempos prolongados para alcançar a densificação completa. Além disso, os coeficientes de expansão térmica (CET) medidos foram  $\alpha_{(200-800\text{ K})} = 10,6 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  a  $\alpha_{(200-800\text{ K})} = 10,2 \times 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$  para 3Y-TZP e (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> respectivamente.

A densidade relativa medida nos grupos de amostras sinterizadas (discos) apresentam valores da ordem de  $99,8 \pm 0,1\%$  (3Y-TZP) e  $98,5 \pm 0,2\%$  para (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Como

observado, as partículas nanométricas do pó 3Y-TZP possuem maior reatividade e com isso, os mecanismos de difusão e consequente densificação ocorrem antecipadamente, ao se comparar com o compósito (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ . De qualquer forma, os níveis de densificação obtidos para ambos materiais são considerados satisfatórios para aplicações estruturais.

A Figura 7 apresenta os difratogramas de raios-X das amostras sinterizadas, submetidas a diferentes tempos de degradação hidrotérmica. Os difratogramas apresentados correspondem às amostras com superfície polida, que possuem perfil similar as superfícies originais sem polimento. A Tabela 4 apresenta resultados de refinamento de Rietveld para os diferentes materiais analisados.

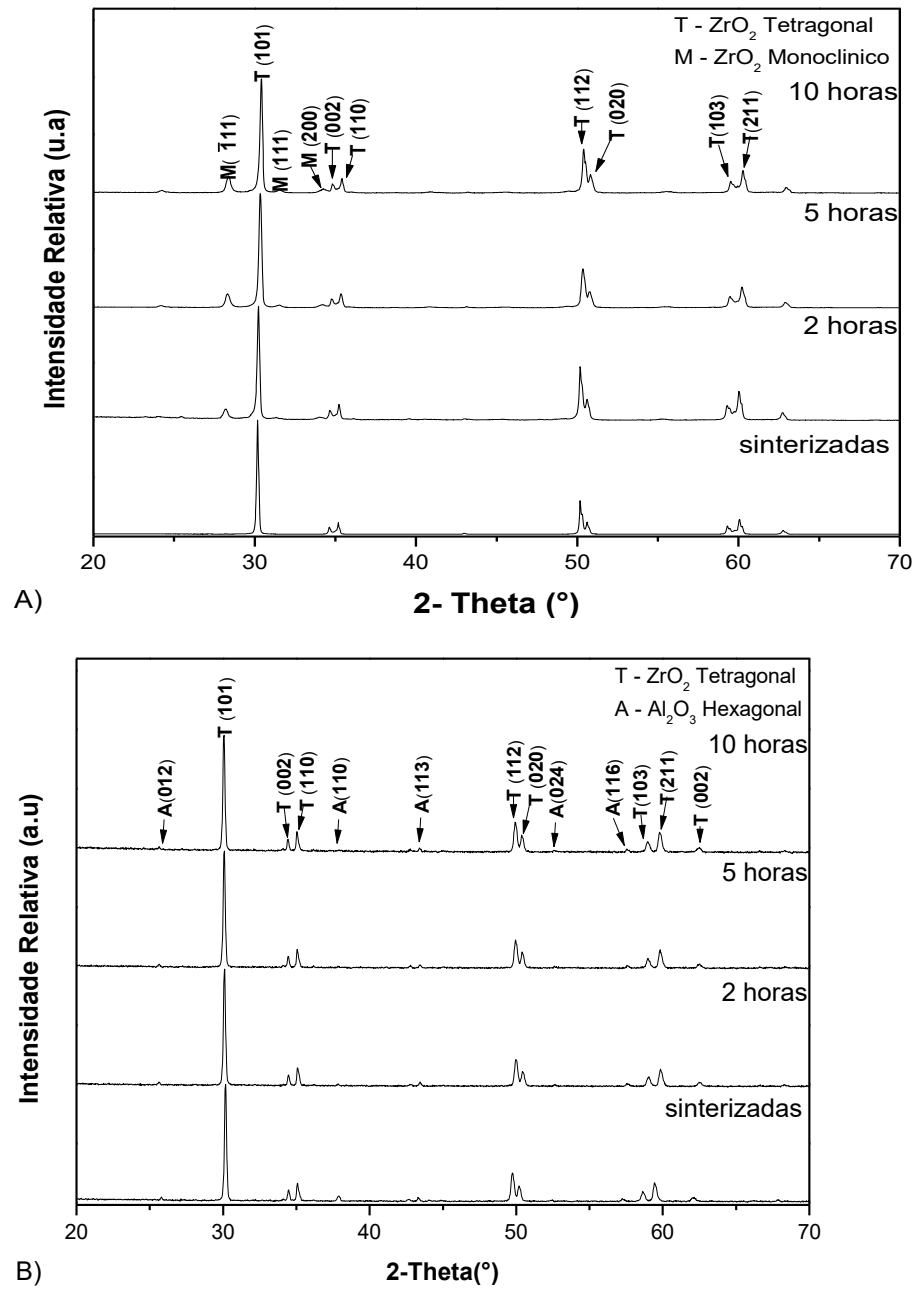


Figura 7 – Difratoformas de raios X das amostras cerâmicas sinterizadas a 1475 °C - 2h, antes e a após degradação hidrotérmica por 2h, 5h e 10h: a) 3Y-TZP; b) (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A autora.

Tabela 4 – Refinamento Rietveld das diferentes cerâmicas, como sinterizadas e antes da degradação hidrotérmica (10 h), baseadas nas fichas catalográficas [72], [73] e [74].

Parâmetros de rede	3Y-TZP (como sinterizado)	3Y-TZP (10 horas)	(Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (como sinterizado)	(Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (10 horas)
<b>ZrO<sub>2</sub>–Tetragonal (T-ZrO<sub>2</sub>)</b> <b>Grupo espacial P42/nmc</b>	a = 3.604(5) Å c = 5.178(5) Å V = 67.30 Å <sup>3</sup>	a = 3.602(7) Å c = 5.174(8) Å V = 67.16 Å <sup>3</sup>	a = 3.622(8) Å c = 5.213(3) Å V = 68.42 Å <sup>3</sup>	a = 3.620(8) Å c = 5.211(3) Å V = 68.32 Å <sup>3</sup>
<b>Tetragonality (c/a√2)</b>	1,015(8)	1,015(6)	1,017(7)	1,017(8)
<b>ZrO<sub>2</sub>–Monoclinica (M-ZrO<sub>2</sub>)</b> <b>Grupo espacial P121 / c1</b>	-	a = 5.160 (4) Å b = 5.234(1) Å c = 5.324(9) Å V = 98.84 Å <sup>3</sup>	-	-
<b>Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>–Hexagonal (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> <b>Grupo espacial R-3c</b>	-	-	a = 4.755(3) Å c = 12.998(9) Å V = 254.56 Å <sup>3</sup>	a = 4.756(8) Å c = 12.997(6) Å V = 254.70 Å <sup>3</sup>
<b>Compósito Cristalino</b>	100% ZrO <sub>2</sub> -T	83,6% ZrO <sub>2</sub> -T 16,4% ZrO <sub>2</sub> -M	75,6% ZrO <sub>2</sub> -T 24,4% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -A	

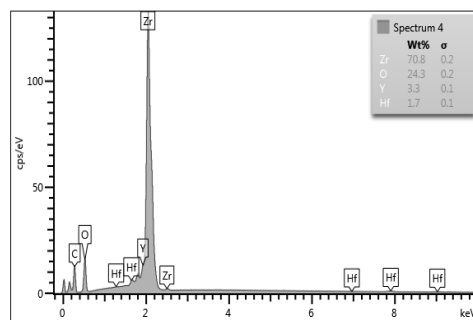
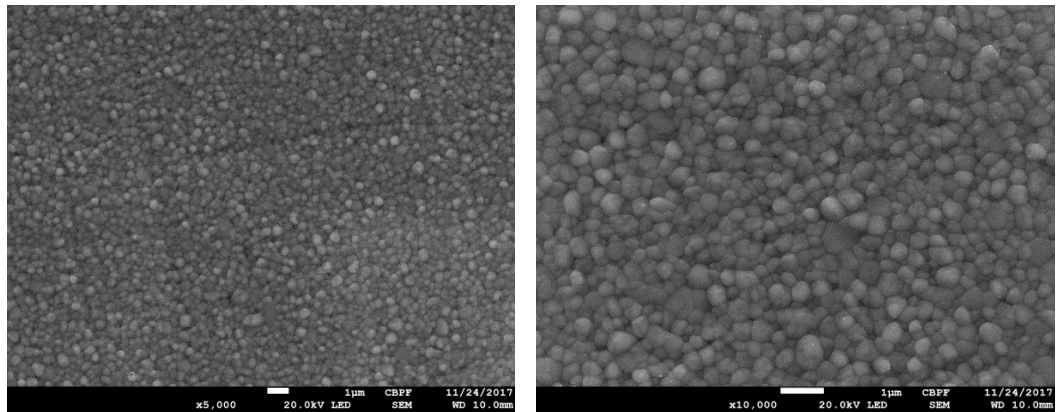
Fonte: A autora

Os resultados apresentados na Tabela 4 indicam que as amostras 3Y-TZP sinterizadas possuem 100% de fase tetragonal,  $t\text{-ZrO}_2$ , não sendo observado o aparecimento de fase monoclinica,  $m\text{-ZrO}_2$ . Durante os testes de degradação, observa-se um crescente aumento da fase monoclinica em função do tempo de exposição em autoclave, que corresponde a transformação  $t \rightarrow m$  devido a degradação hidrotérmica [24-27], que corresponde a 9,85 % de fase monoclinica após 2h de degradação, 12,24% (5h) e 16,4%, após 10h de degradação. Lange *et. al.* [42] propuseram que a transformação  $t \rightarrow m$  que ocorre na zircônia tetragonal estabilizada com  $\text{Y}_2\text{O}_3$  em meio aquoso, se dá pela remoção de íons de ítria da superfície por um processo de lixiviação local na célula unitária tetragonal presente nos grãos superficiais, proporcionando uma desestabilização localizada da estrutura tetragonal e levando à nucleação da estrutura monoclinica, no momento que a energia livre para transformação é atingida no grão. Segundo os autores, o núcleo monoclinico cresce devido à depleção de ítria até atingir um determinado tamanho crítico, e a partir deste momento será autocatalítico, e a transformação completa do grão ocorre sem a necessidade de difusão de ítria.

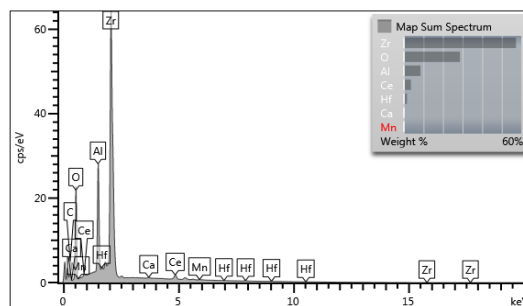
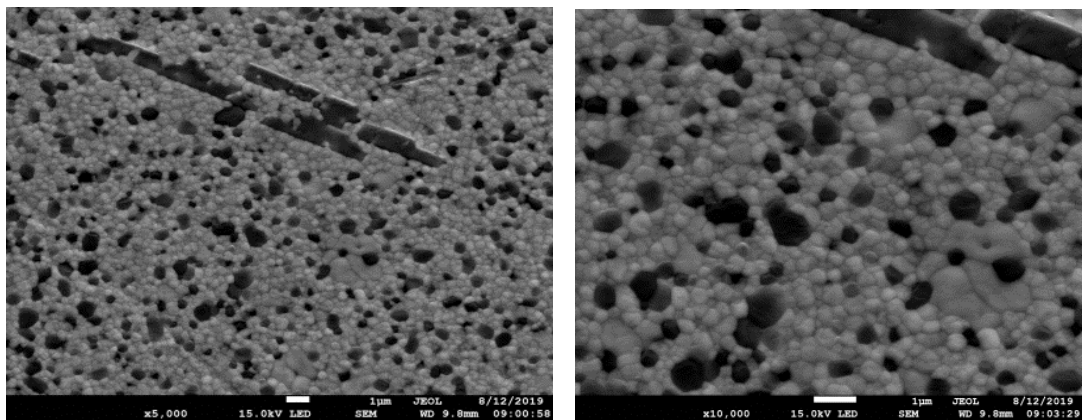
Por outro lado, as amostras do compósito (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresentam, além da fase  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  utilizada como reforço no material, a fase  $t\text{-ZrO}_2$  após sinterização, e em todos intervalos de tempo utilizados nos testes de degradação. A resistência a degradação desse compósito é verificada pelos resultados de difração de Raios X, que confirmam que não houve transformação  $t \rightarrow m$  em nenhuma das condições de exposição a autoclave estudada. Esses resultados estão coerentes com trabalhos anteriores [75] e são atribuídos a incorporação de íons de  $\text{Ce}^{4+}$  na estrutura da zircônia, que apresenta configuração estrutural mais compacta, com menos vacâncias, dificultando a troca iônica entre o soluto e os íons  $\text{OH}^-$ , o que desestabilizaria a estrutura e promoveria a transformação  $t \rightarrow m$  precoce. Assim, grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal estabilizado com  $\text{CeO}_2$ , são notadamente mais estáveis que  $\text{ZrO}_2$  estabilizado com  $\text{Y}_2\text{O}_3$ . O refinamento de Rietveld realizado nas amostras sinterizadas indica que a fase  $\text{ZrO}_2$  tetragonal dos compósitos (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  apresenta uma leve expansão dos parâmetros de rede (" $a$ " = 3.62 Å, " $c$ " = 5.21 Å), em relação ao 3Y-TZP (" $a$ " = 3.60 Å, " $c$ " = 5.17 Å), porém mantendo-se a proporção entre os parâmetros " $a$ " e " $c$ ". Com isso, a tetragonalidade (relação  $c/a\sqrt{2}$ ) da estrutura tetragonal não é significativamente alterada, mantendo-se em  $c/a\sqrt{2} = 1,015$  para 3Y-TZP monolítico e  $c/a\sqrt{2} = 1,017$  para o compósito (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

A Figura 8 apresenta microscopia eletrônica de varredura para amostras sinterizadas e análise química por EDS.





(a)



(b)

Figura 8 – a) Micrografia por MEV 3Y-TZP, b) (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , c) distribuição de tamanhos de grão nas amostras sinterizadas.

Fonte: A autora.

Observa-se na figura 8 que as amostras 3Y-TZP apresenta grãos equiaxiais de  $t\text{-ZrO}_2$  de distribuição monomodal estreita de tamanho médio de  $0,48 \pm 0,17 \mu\text{m}$ . As micrografias revelam que os grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal presentes nesse material estão, em sua maioria, concentrados no intervalo de tamanhos de grão que possibilitam uma maior capacidade de tenacificação: Basu [29] em sua revisão da literatura sobre mecanismos de tenacificação do Y-TZP afirma, baseado em várias pesquisas anteriores, que grãos com tamanho médio no intervalo entre 0,1 e 1,0  $\mu\text{m}$ , possibilitam melhores resultados de tenacidade a fratura desse material.

O compósito (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  possui microestrutura complexa, consistindo de grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal com tamanho médio de  $0,75 \pm 0,22 \mu\text{m}$ , contendo grãos de alumina  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , bem distribuídos ao seu redor. Os grãos de alumina, presentes nesse compósito, apresentam duas morfologias bastante distintas: Parte dos grãos presentes na microestrutura são equiaxiais, apresentam-se homoganeamente dispersos em meio a matriz de zirconia tetragonal, ao longo de todas as seções micrográficas analisadas e possuem um tamanho médio de  $0,59 \pm 0,30 \mu\text{m}$ , sendo que cerca de 75 % dos grãos possuem tamanho médio no intervalo 0,3 a 0,7  $\mu\text{m}$  e 25 % tem tamanhos médios entre 0,7 e 1,2  $\mu\text{m}$ . Uma outra parte dos cristais de alumina observados, tem aspecto alongado, e dispersos aleatoriamente matriz de zircônia. Esses grãos em forma de plaquetas possuem tamanhos superiores a 10  $\mu\text{m}$  e razão de aspecto que variam de 6:1 a 10:1.

Uma análise de microsonda de EDS realizada na interface entre os grãos de  $\text{ZrO}_2$  e a seção de uma plaqueta, é apresentada na Figura 9(a), e reforça que se tratam de plaquetas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Numa análise micrográfica utilizando menores ampliações, Figura 8(b) é possível identificar que na periferia das plaquetas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  presentes nos materiais sinterizados, existem algumas camadas de grãos de zirconia cuja vizinhança não possui homogeneidade de dispersões de grãos esféricos de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , o que nos leva a crer que as plaquetas são desenvolvidas *in-situ* por sinterização reativa, utilizando como fonte inicial, as partículas de alumina presentes na matéria-prima além de outras fontes presentes no pós-de-partida e não detectadas nesse trabalho, além de  $m\text{-ZrO}_2(\text{Ce-ss})$ . Com isso, na periferia das plaquetas de alumina, existe uma grande concentração de grãos de  $\text{ZrO}_2$  tetragonal apenas. A formação de plaquetas de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  obtidas *in-situ* durante a sinterização no estado sólido de compósitos Ce-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  ocorre quando partículas de alumina foram misturadas com pequenas concentrações de dopantes óxidos tais como SrO, MnO,  $\text{TiO}_2$  e  $\text{CeO}_2$  por exemplo, e foi observada em diferentes trabalhos anteriores [56-59], sendo classificados de hexaluminatos (de diferentes metais), porém os mecanismos pelos quais essa reação acontece ainda não estão totalmente estabelecidos e necessitam de investigações mais aprofundadas. O não conhecimento exato da composição

química inicial desse pó cerâmico dificulta o entendimento das reações associadas a formação dessa fase.

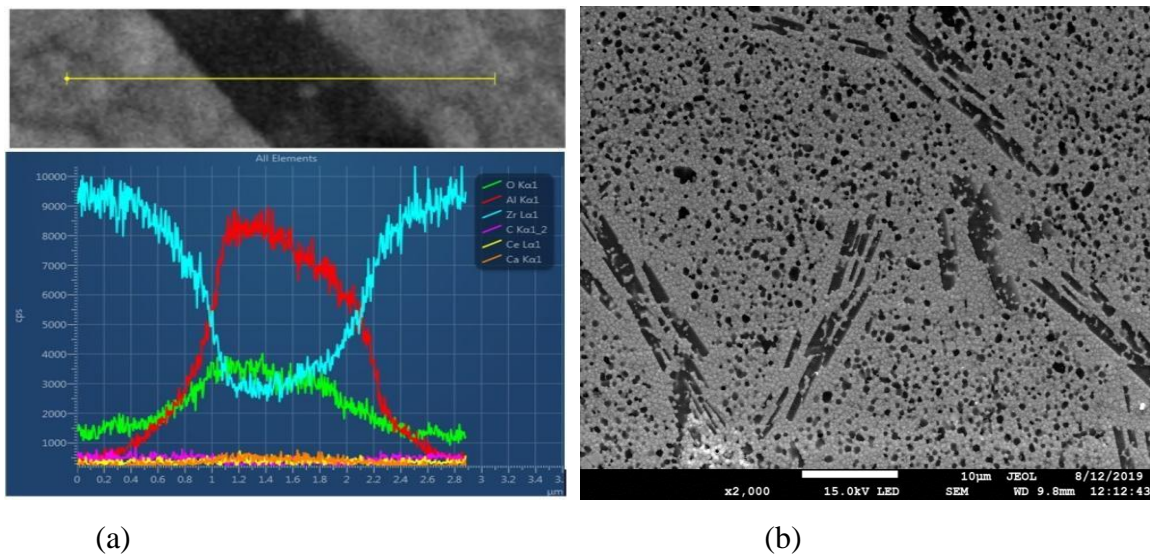


Figura 9 – (a) Mapeamento de EDS do composto (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> com destaque para plaqueta de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) detalhes da distribuição de grãos em função das plaquetas de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A autora.

### 5.3 Propriedades mecânicas

A Tabela 5 apresenta os resultados das propriedades mecânica dos materiais cerâmicos após degradação hidrotérmica por 10h em saliva.

Tabela 5 – Propriedades mecânicas das cerâmicas sinterizadas (1500°C - 2h)\*.

Material	Modulo de elasticidade** (GPa)	Dureza Vickers** (HV)	Tenacidade à Fratura** (MPa.m <sup>1/2</sup> )	Resistência a flexão (MPa)	Resistência a flexão - polido** (MPa)
(Ce,Y)-TZP/Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	228,3 ± 6,5	1427 ± 46	11.3 ± 0,4	810,6 ± 147	952,6 ± 88
3Y-TZP	195,3 ± 4,2	1325 ± 27	7.2 ± 0,5	860,7 ± 81	965,4 ± 93

\* amostras submetidas a degradação hidrotérmica por 10h (134°C-2bar)

\*\* Superfícies polidas

Fonte: A autora.

Os materiais apresentaram módulo de elasticidade média da ordem de 195 GPa e 228 GPa, para as cerâmicas 3Y-TZP e (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente. Além disso, a dureza Vickers meda foi de 1325 ± 27 HV (3Y-TZP) e 1427 ± 46 HV ((Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) demonstrando que a adição de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> leva a um considerável aumento da Dureza e do módulo

de elasticidade. Utilizando os valores de módulo de Elasticidade e dureza Vickers, os valores de tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) foram calculados. As medidas de fissura, realizadas nas indentações, apresentaram em todos os materiais, valores de "c / a" abaixo de 2,5, caracterizando os sistemas de fissuras Palmqvist. Os resultados do presente trabalho mostram que a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ) calculada para 3Y-TZP foi de  $7,2 \pm 0,5 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , enquanto os compósitos (Ce, Y)-TZP /  $\text{Al}_2\text{O}_3$  resultaram de  $K_{IC}$  médios de  $11,3 \pm 0,4 \text{ MPa.m}^{1/2}$ , 57% maiores em relação às cerâmicas 3Y-TZP. Os resultados de resistência a flexão biaxial foram separados em função do grau de acabamento superficial dos grupos de amostras estudadas. Nas amostras 3Y-TZP a resistência a fratura média foi de  $860,7 \pm 81 \text{ MPa}$  e  $965,4 \pm 93 \text{ MPa}$ , para superfícies sem preparação metalográfica (como sinterizadas) e superfícies polidas, respectivamente, indicando um aumento de 12%. Nos compósitos (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  os valores médios foram de  $810,6 \pm 147 \text{ MPa}$  (como sinterizadas) e  $952,6 \pm 88 \text{ MPa}$  (polidas), representando um aumento da ordem de 17%. Os resultados da estatística de Weibull aplicados aos valores de resistência a flexão biaxial, são apresentados na Figura 10. Nota-se que as amostras 3Y-TZP apresentam módulo de Weibull de  $m = 4,6$  (como superfícies sinterizadas) e  $m = 10,8$  (polidas), enquanto os compósitos (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  altos valores de módulo de Weibull em ambos os grupos,  $m = 10,9$  (sinterizadas) ou  $10,4$  (polidas).

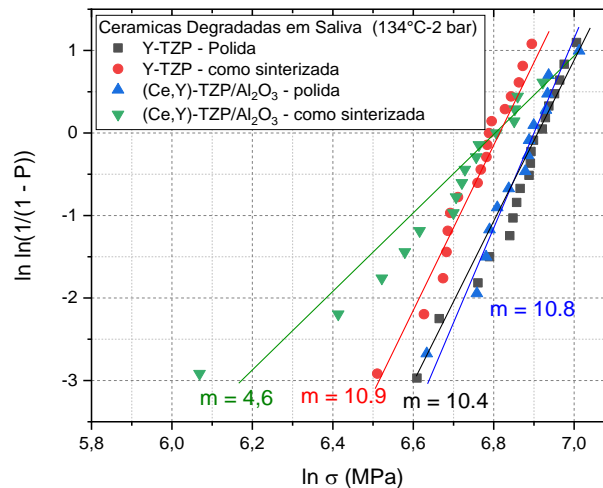


Figura 10 – Diagramas de Weibull das cerâmicas 3Y-TZP e (Ce,Y)-TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$  degradadas em duas condições superficiais distintas.

Fonte: A autora.

A Figura 11 apresenta perfis 3D representativas das superfícies típicas utilizadas nos ensaios de flexão biaxial. Observa-se uma significativa diferença dos valores de rugosidade entre as superfícies originais (como sinterizadas) e as superfícies polidas. Nas cerâmicas 3Y-

TZP os valores médios de rugosidade observados foram de  $R_a = 0,632 \mu\text{m}$  ( $PV = 7,108 \mu\text{m}$  e  $Rz = 0,432 \mu\text{m}$ ) em superfícies originais e  $R_a = 0,033 \mu\text{m}$  ( $PV = 3,208 \mu\text{m}$  /  $Rz = 1,741 \mu\text{m}$ ), para superfícies polidas. Enquanto nos compósitos os valores médios observados foram de  $R_a = 0,217 \mu\text{m}$  ( $PV = 1,445 \mu\text{m}$  /  $Rz = 0,773 \mu\text{m}$ ) para superfícies como sinterizadas, e após polimento os valores sofrem sensível redução, com valores médios de  $R_a = 0,035 \mu\text{m}$  / ( $PV = 0,266 \mu\text{m}$  /  $Rz = 0,224 \mu\text{m}$ ). Considerando que o polimento reduz todos parâmetros de rugosidade e que os grupos de amostras polidas apresentam aumento da resistência a flexão biaxial entre 12% e 17% superiores aos grupos de amostras apresentando superfícies originais, como recebidas, destaca-se que a rugosidade é uma propriedade importante para garantir a alta confiabilidade, resistência mecânica dos compósitos e a osseointegração.

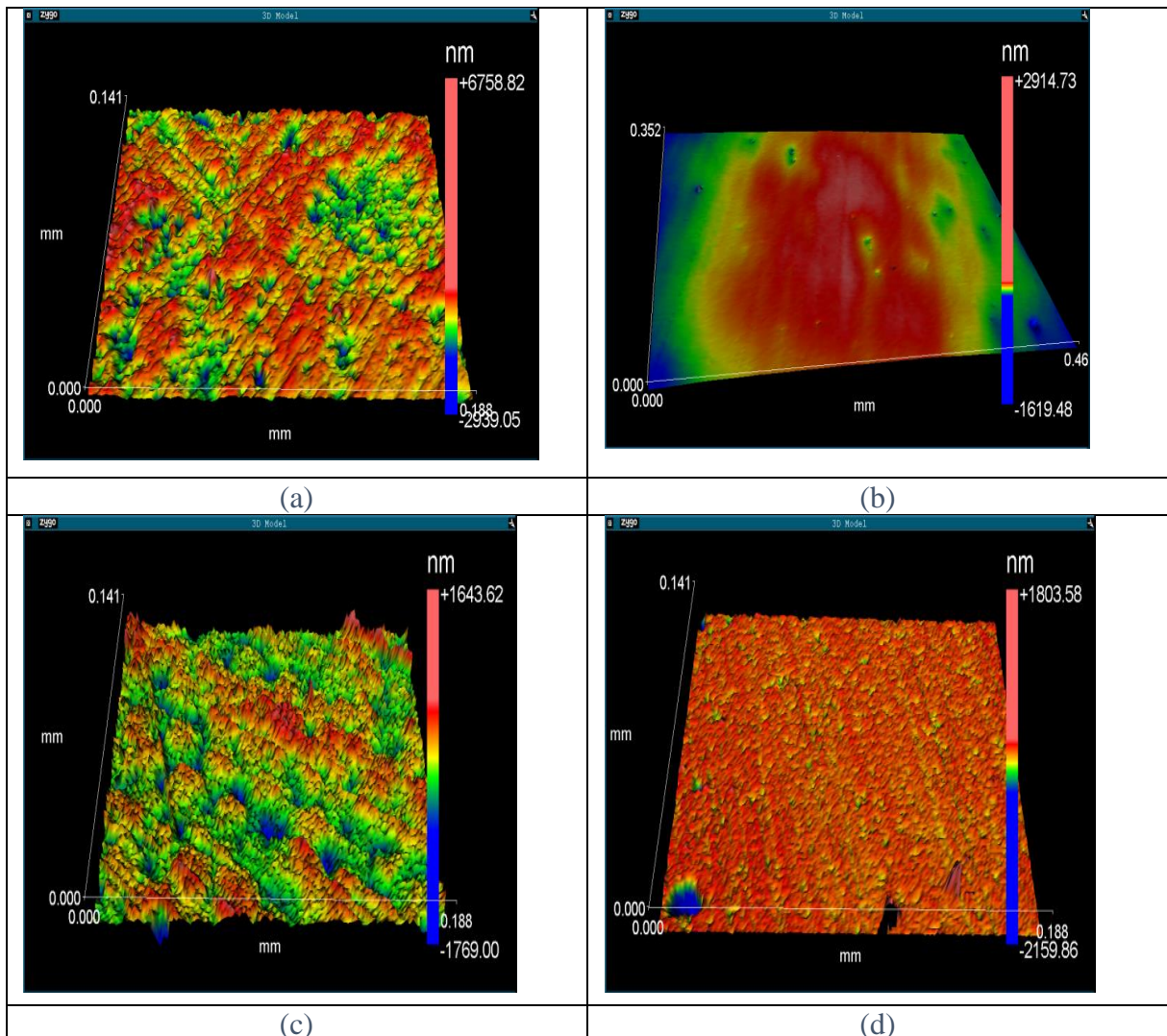


Figura 11 – Perfil 3D das superfícies das amostras sinterizadas: a) 3Y-TZP – como sinterizadas; b) 3Y-TZP - polidas; c) (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> como sinterizadas; d) (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> polidas.

Fonte: A autora.

Ambos os materiais cerâmicos apresentaram densidades relativas superiores a 98,5%, indicando alta densificação, o que pode ser consequência, entre outros parâmetros de processamento convencionais, à alta reatividade dos pós nanométrica utilizados nesse estudo. Os mecanismos de tenacificação de cerâmicas 3Y-TZP são atribuídos a transformação de fases  $t \rightarrow m$  que ocorre nesse material, podendo ser simplificada como a superposição dos dois mecanismos de tenacificação: tenacificação por transformação de fases ( $\Delta K_{IC}^t$ ) e tenacificação por microtrincamento ( $\Delta K_{IC}^m$ ), e suas respectivas contribuições na composição da tenacidade à fratura total da 3Y-TZP [29]:

$$\Delta K_{IC} = \Delta K_{IC}^t + \Delta K_{IC}^m \quad (7)$$

Durante a propagação de uma trinca e seu crescimento, devido a transformação  $t \rightarrow m$ , expansões volumétricas de 3 a 5 % ocorrem nos grãos monocínicos recém-transformados, o que leva a um campo de tensões e consequente região de blindagem, que atua como bloqueio do crescimento das trincas, aumentando a importância desse componente de tenacificação ( $\Delta K_{IC}^t$ ) do material. O microtrincamento resultante da transformação  $t \rightarrow m$  que ocorre nos contornos dos grãos monocínicos existentes na região de blindagem, promovem uma ramificação da trinca inicial, dissipando energias de fratura, e atuam como mecanismo secundário de tenacificação ( $\Delta K_{IC}^m$ ). Em trabalho anterior [29] identificam a partir de modelos matemáticos, que esse mecanismo pode ser responsável por até 30% da tenacidade total das cerâmicas 3Y-TZP.

A exposição das cerâmicas 3Y-TZP à degradação em autoclave por 10h, levou a uma parcela de transformação  $t \rightarrow m$  de caráter superficial, que possibilita a formação de microtrincas nos contornos de 16,4 % de grãos monocínicos superficiais, fazendo que as fases  $t\text{-ZrO}_2$  e  $m\text{-ZrO}_2$  coexistam na superfície. No caso de microtrincas superficiais geradas pela degradação hidrotérmica ou ainda polimento das amostras 3Y-TZP, estas fases atuam como geradoras de tensões compressivas que exigem maiores cargas para sua ruptura inicial e subsequente propagação, a partir da superfície de tração do material, durante o ensaio de flexão.

No caso dos compósitos (Ce-Y)TZP/ $\text{Al}_2\text{O}_3$ , os mecanismos de tenacificação observados são, por vezes, denominados mecanismos de tenacificação acoplados [29]. Esse conceito se baseia na associação de contribuições independentes de diferentes mecanismos de tenacificação, que globalmente, melhoram consistentemente a tenacidade à fratura final dessa cerâmica. Os resultados apresentados na Tabela 3 mostram altos valores de  $K_{IC} = 11.3 \pm 0,4$  MPa.m<sup>1/2</sup>. Os principais fatores que melhoram sensivelmente a tenacidade à fratura desses compósitos, em relação as cerâmicas monolíticas 3Y-TZP, são:

- A adição de altos teores de CeO<sub>2</sub> na composição química do Ce-TZP em relação ao 3Y-TZP, geram diferença na tensão de cisalhamento bem como variações na energia necessária para a transformação  $t \rightarrow m$  conforme descrito por Rose[75]. Além disso, zircônia tetragonal dopada com CeO<sub>2</sub> apresenta aumento da região de blindagem responsável pela maior tenacificação por transformação  $t \rightarrow m$ , em relação as cerâmicas 3Y-TZP. Além disso os aspectos microestruturais desse material, com tamanho médio dos grãos de ZrO<sub>2</sub> da matriz na ordem de 0,5µm estão situados em uma faixa de microestrutura com grãos de alta transformabilidade, configurado pela sua alta tetragonalidade, ver Tabela 4.

De forma secundária, mais não menos importante, o microtrincamento e seus benefícios, nas cerâmicas Ce-TZP atuam de forma similar a 3Y-TZP porém a zona de blindagem nesse material é maior.

- Contribuição da tensão residual: A fase tetragonal encontrada em ambos materiais, possui características anisotrópicas existindo assim uma tensão residual associada a esse comportamento. Quanto aos compósitos (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, essa contribuição é mais pronunciada e associada ao alto teor de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> na composição (25%):

A tensão residual gerada pela incompatibilidade térmica entre a matriz de ZrO<sub>2</sub> (coeficiente de expansão térmica - CET = 10,6 x 10<sup>-6</sup> / ° C) e a fase secundária Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (CET = 8,5 x 10<sup>-6</sup> / ° C) pode ser calculada usando abordagens matemáticas, equação (15) e (16) [76].

$$\sigma_b = E_b \cdot (\alpha - \alpha_b) \cdot \Delta T \quad (15)$$

$$\sigma_m = E_m \cdot (\alpha - \alpha_m) \cdot \Delta T \quad (16)$$

Onde,  $\sigma_b$  e  $\sigma_m$  são as tensões residuais nos grãos Y-TZP e no Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, respectivamente.  $E_b$  e  $E_m$  indicam os módulos de Young de Y-TZP (195 GPa) e Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (380 GPa), respectivamente, enquanto  $\alpha$ ,  $\alpha_m$  e  $\alpha_b$  indicam os coeficientes de expansão térmica do compósito, a matriz ZrO<sub>2</sub> (10.6 x 10<sup>-6</sup>/°C) e a fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (8.5 x 10<sup>-6</sup>/°C), respectivamente. O coeficiente médio de expansão térmica para cada composição das diferentes camadas pode ser obtido pela Equação (10):

$$\alpha = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (17)$$

Onde  $\alpha$  é o coeficiente de expansão térmica das camadas compostas;  $\alpha_b$ ,  $C_b$ ,  $E_b$  são o coeficiente de expansão térmica, a porcentagem (fração) e módulo de Young da fase Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,

respectivamente e  $\alpha_m$ ,  $C_m$ ,  $E_m$  são o coeficiente de expansão térmica, a porcentagem (fração) e módulo de Young do  $ZrO_2$  fase da matriz, respectivamente. A partir do cálculo acima, verifica-se que quando  $\alpha_m > \alpha_b$  e  $\sigma_b < 0$ , o contorno do grão vizinho estará em compressão e a matriz estará em tensão em média. [76]. Os cálculos teóricos indicam tensões compressivas de 71.2 MPa nos grãos de  $Al_2O_3$  e 231 MPa de tensão na matriz de  $ZrO_2$ .

Com isso, as tensões necessárias para propagação de trincas nos compósitos (Ce,Y)-TZP/ $Al_2O_3$  necessitam de incrementos para vencer as tensões geradas entre as diferentes fases, o que explicaria o equilíbrio de valores de resistência a flexão entre o material monolítico (3Y-TZP) e o compósito (Ce-Y)TZP/ $Al_2O_3$ .

Além dos mecanismos de tenacificação apresentados anteriormente, nos compósitos (Ce-Y)TZP/ $Al_2O_3$ ) a contribuição da deflexão de trinca ponteamento, pull-out não devem ser desprezadas, devido a presença de plaquetas de  $Al_2O_3$  de alta razão de aspecto e tamanho. As Figura 12 e 13 apresentam micrografias das superfícies de fratura de ambos materiais cerâmicos estudados. É possível observar que as cerâmicas 3Y-TZP, Figura 11, apresentam superfícies de fratura típicas, com início de propagação bem definido, perfil regular de fratura intergranular, caracterizado pela topografia consistindo de grãos equiaxiais de  $ZrO_2$  monoclinicos na superfície fraturada.

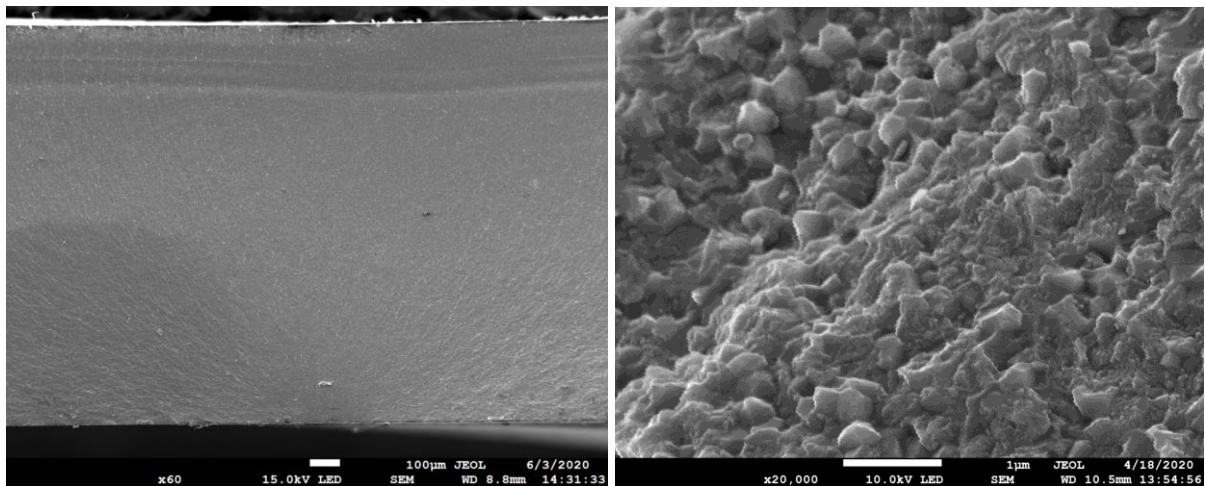


Figura 12 – Superfície de fratura da cerâmica 3Y-TZP submetida ao teste 3B-P.

Fonte: A autora.

Por outro lado, nos compósitos (Ce,Y)-TZP/ $Al_2O_3$ , Figura 13, a superfície de fratura apresenta-se padrão de fratura ligeiramente irregular, com fraturas intergranular que circunda os grãos de  $ZrO_2$ , porém, é possível observar a presença de grãos equiaxiais e em formato de plaquetas de  $Al_2O_3$  que proporcionar a deflexão das trincas, bem como o efeito de pull-out, o



que exige energia suplementar para a propagação das trincas e respectiva fratura do material. Desta forma, o compósito apresenta o acoplamento de vários mecanismos de tenacificação simultâneos que possibilitam que sua resistência à flexão seja compatível com as cerâmicas tradicionais 3Y-TZP, além de possuir tenacidade à fratura de  $11,3 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ , da ordem de 57% superior as cerâmicas 3Y-TZP.

Os resultados apresentados na Tabela 6, e Figura 10, indicam ainda que ambos os materiais sofrem perda de resistência à flexão quando as superfícies submetidas a esforços trativos durante os ensaios 3B-P apresentam maior rugosidade que superfícies padronizadas polidas. Esse é um parâmetro muito importante a ser observado em aplicações desses materiais como implantes dentários, pois as características superficiais dos parafusos de implante, em especial, as espirais, por vezes é alterada propositalmente visando melhorar propriedades biológicas como osseointegração [2,5,7,11]. Nesse ponto, análises estatísticas, Figura 10, apontam para uma manutenção dos módulos de Weibull para os dois grupos ensaiados e que apresentam variações significativas de rugosidade, indicando que esse compósito tendo a natureza mecânica associada a diferentes mecanismos de tenacificação atuando simultaneamente, é menos suscetível à perda de confiabilidade em função das mudanças superficiais além de apresentar alta resistência a degradação hidrotérmica em saliva que as cerâmicas 3Y-TZP.

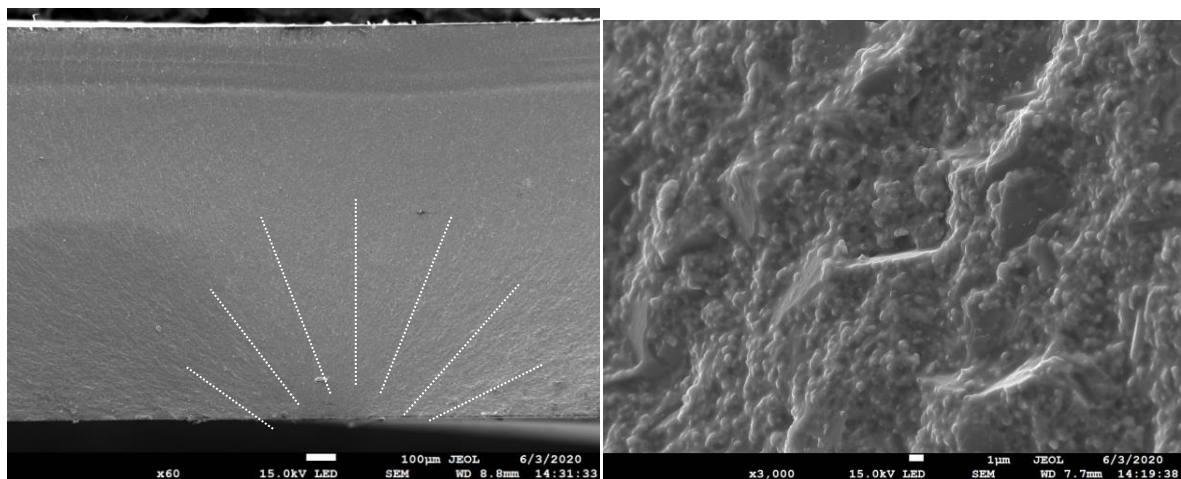


Figura 13 – Superfície fraturada do compósito (Ce,Y)TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Fonte: A autora

## 5.4 Propriedades mecânicas

A resistência à flexão média da cerâmica (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 952 MPa e a análise estatística de resistência de Weibull é mostrada na Figura 14, com destaque para a característica da fratura das amostras.

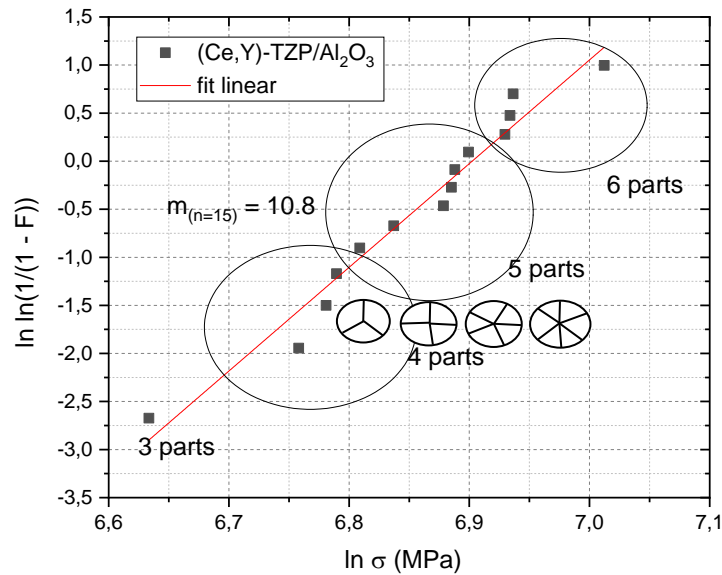
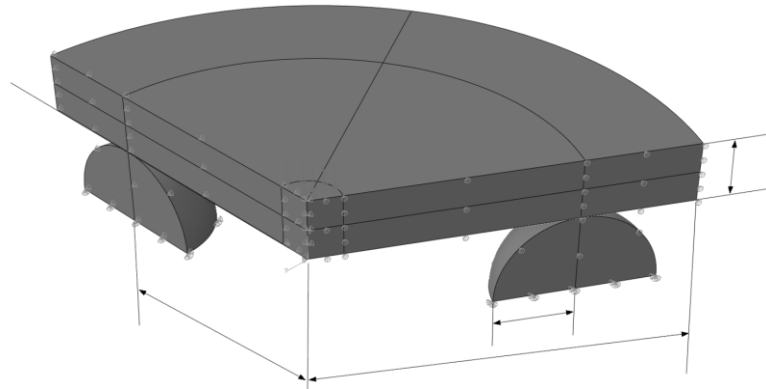


Figura 14 – Diagrama de Weibull (Ce, Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) compósito cerâmico.  
Fonte: A autora.

O módulo de Weibull  $m$  da cerâmica (Ce, Y) -TZP / Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> foi de 10,8, indicando alta reprodutibilidade da resistência à flexão e alta confiabilidade do material. Os valores de resistência nominal à flexão das amostras testadas ( $n = 15$ ) variaram entre 760,09 MPa (mínimo) e 1110,17 MPa (máximo). Uma análise visual das amostras em forma de disco após o teste 3B-P indicou que os discos sinterizados apresentaram perfis de fratura diferentes, ou seja, o número em quantas partes as amostras fraturaram, consistente com o aumento na resistência nominal medida. O teste 3B-P concentra maiores tensões de tração na região central das amostras, conforme mostrado na Figura 15.

Materiais frágeis com distribuição homogênea de tensões de tração durante o ensaio de flexão biaxial geralmente apresentam fraturas simétricas e, portanto, a fratura se inicia no centro dos discos e os corpos-de-prova são divididos em três partes.



(a)



(b)

Figura 15 – a) Teste de modelo sólido 3D do teste de resistência à flexão biaxial (Pistão em três bolas, P-3B), b) exemplo de amostra fraturada após este teste, amostras em 3 partes, 4 partes e 5 partes respectivamente.

Fonte: A autora

Porém, no presente estudo, apenas 1 espécime fraturou em três partes iguais. Como o material resiste a maiores tensões de fratura, três grupos de amostras foram identificados, dependendo do número de peças fraturadas. Foi observado que o número de partes fraturadas aumenta com o aumento da resistência à flexão. Amostras com resistência à flexão entre 800 MPa e 900 MPa fraturadas em 4 partes, entre 900 MPa e 1000 MPa falharam em 5 partes e amostras de maior resistência falharam em 6 partes.

Este comportamento indica que a resistência do compósito cerâmico pode ter sido influenciada por diversos mecanismos que aumentam a tenacidade à fratura, atuando simultaneamente durante o carregamento das amostras nos ensaios P-3B e é denominado mecanismos de tenacificação acoplados. Porém essa análise de fratura deve ser mais intensamente estudada em trabalhos posteriores, para comprovação desta teoria.

### 5.5 Simulação por elementos finitos

Os resultados das simulações por MEF realizados em diferentes amostras são apresentados na tabela 6 e exemplificados na figura 17. A simulação tem por objetivo comparar os resultados experimentais de P-3B com os resultados simulados. Ao observar a tabela 6 constata-se que os valores experimentais são maiores do que os simulados, este fato se dá pois na simulação o material é considerado elástico linear, e também porque os parâmetros de entrada (coeficiente de poisson, módulo elástico, espessura da amostra e diâmetro) da simulação não preveem que aconteça os mecanismos de tenacificação dos compósitos.

Tabela 6 – Resultados das simulações numéricas, bem como resultados experimentais e diferenças observadas.

Modelo	Tensão Circunferencial	Tensão radial	Tensão média	Resultados experimentais de P-3B	Diferença
	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(MPa)	(%)
1 Min	561,3	600,9	581,1	760,09	23,55
2 Max	838,3	895,7	867	1110,17	21,90
3	640,2	685,1	662,65	860,98	23,04
4	655,9	701,8	678,85	880,88	22,93
5	773,4	826,8	800,1	1029,19	22,25
6 med	729,8	780,4	755,1	974,45	22,51
7	770,6	823,8	797,2	1022,16	22,01

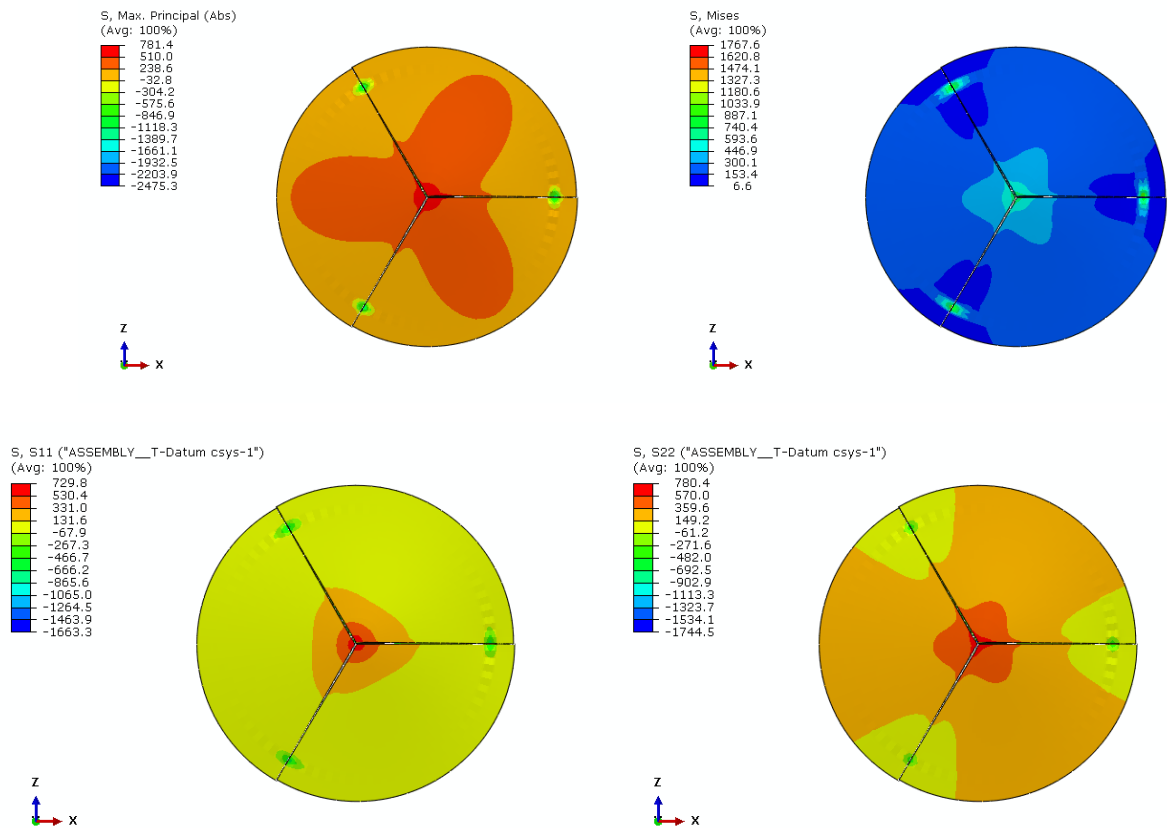


Figura 16 – Previsões de tensões principal e von Mises na superfície inferior dos discos previstos pela modelagem por elementos finitos do teste de resistência a flexão biaxial do (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: a) circunferencial máxima principal, b) circunferencial Mises, c) circunferencial S11, d) circunferencial S22.

Fonte: A autora.

O modelo de elementos finitos proposto para descrever o ensaio de flexão biaxial do Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> é previsto na Figura 18. Tais previsões numéricas são ilustradas na região de profundidade do disco no formato de distribuição de iso-valores de tensão nas direções radial (tensão S11), circunferencial (tensão S22), tensões principais (máxima e intermediária) e tensão equivalente de von Mises. De forma a facilitar o entendimento estas distribuições de tensão no disco, sugere-se a representação da distribuição de tensões nas regiões de profundidade do disco por toda extensão dos eixos de simetria (orientações angulares 0° e 120°), no sentido a 60° no tocante ao sentido de referência de simetria do disco (0°) e através do eixo de simetria axial na direção da altura do disco. Os valores simulados de tensão foram todos apresentados em MPa.

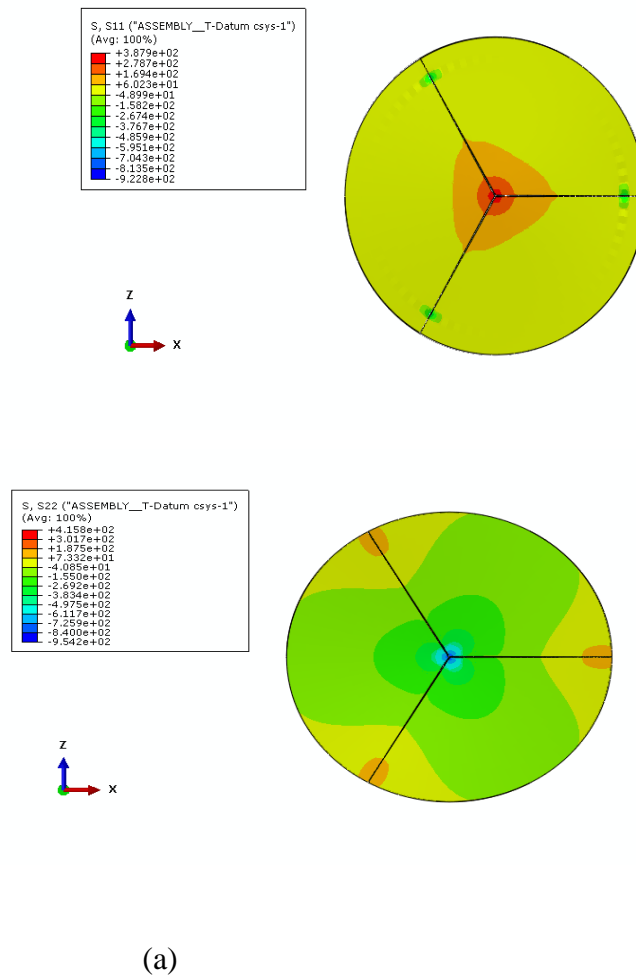


Figura 17 – Distribuição de iso-valores de tensões normais no fundo do disco: (a) direção radial e (b) direção circunferencial, de P2 respetivamente

Fonte: A autora

Na Figura 18 pode-se observar distribuições de tensões principais máxima e intermediária no fundo do disco. Baseada na distribuição da tensão principal máxima é possível concluir que a própria se coincide na área central do fundo do disco com o próprio fundo do disco do desenho obtido da tensão circunferencial, ilustrada na Figura 18 (b), ao passo que a tensão intermediária principal possui distribuição na região central perto da tensão radial, mostrada na Figura 18(a).

## 6 CONCLUSÕES

Nesse estudo foi possível verificar que os compósitos (Ce,Y)-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> apresentam propriedades mecânicas adequadas para a sua utilização como implantes dentários, e os objetivos previstos para esse estudo foram alcançados. Após sinterização o material apresentou alta densificação, além de uma microestrutura refinada formada de grãos submicrométricos de ZrO<sub>2</sub> tetragonal estabilizados majoritariamente com Ce, contendo de forma bem dispersa, grãos equiaxial de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, além de plaquetas de alumina sintetizadas *in situ*.

Testes em autoclave utilizando saliva artificial revelaram que o material apresenta resistência a degradação hidrotérmica. Comprovando que matriz ZrO<sub>2</sub> estabilizada com CeO<sub>2</sub> e muito mais resistente a degradação que 3Y-TZP.

A análise comparativa com cerâmicas monolíticas 3Y-TZP indica que o material apresenta resistência a flexão e módulo de weibull compatíveis com as cerâmicas monolíticas, porém sua tenacidade à fratura é sensivelmente superior (cerca de 50%) em relação a 3Y-TZP. Essa alta tenacidade à fratura se deve a sua microestrutura e composição química, que permitem ao material apresentar simultaneamente vários mecanismos de tenacificação atuando durante a aplicação de esforços mecânicos.

Os resultados dos ensaios de flexão biaxial indicaram que o material é sensível a ação de diferentes mecanismos de tenacificação distintos, o que é indicado pelo perfil heterogêneo de fratura resultante do ensaio 3B-P (flexão biaxial).

Outro indicativo desse comportamento ocorre como resultado das simulações numéricas realizadas que apresentou variações de resistência à flexão teórica em relação aos resultados reais, da ordem de 20 a 22%.

## 7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Como sugestões para futuros trabalhos pode-se sugerir:

- Criação de corpos de prova pré- sinterizados para usinagem CAD/CAM;
- Criação de geometria de implantes para ensaios mecânicos;
- Testes biológicos visando estudar a biocompatibilidade do material;
- Investigar efeito de diferentes rugosidades no crescimento celular bem como na resistência à flexão.



**REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

- [1] ANUSAVICE, K. J. **Phillips Materiais Dentários**. 12. ed. Rio de Janeiro: Elsevier, 2013.
- [2] BRANEMARK, P.-I. Osseointegration and its experimental background. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, [S. l.], v. 50, n. 3, p. 399–410, 1983. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0022-3913\(83\)80101-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(83)80101-2)
- [3] KAROUSSIS, I. K. *et al.* Long-term implant prognosis in patients with and without a history of chronic periodontitis: a 10-year prospective cohort study of the ITIR Dental Implant System. **Clinical Oral Implants Research**, [S. l.], v. 14, n. 3, p. 329–339, 2003. DOI: <https://doi.org/10.1034/j.1600-0501.000.00934.x>
- [4] DUNN, D. B. The use of a zirconia custom implant-supported fixed partial denture prosthesis to treat implant failure in the anterior maxilla: A clinical report. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, [S. l.], v. 100, n. 6, p. 415–421, 2008. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0022-3913\(08\)00149-2](https://doi.org/10.1016/s0022-3913(08)00149-2)
- [5] SIVARAMAN, K. *et al.* Is zirconia a viable alternative to titanium for oral implant? A critical review. **Journal of Prosthodontic Research**, [S. l.], v. 62, n. 2, p. 121–133, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2017.07.003>
- [6] ZHU, J.; YANG, D.; FAI, M. Investigation of a new design for zirconia dental implants. **Journal of Medical Colleges of PLA**, [S. l.], v. 22, n. 5, p. 303–311, 2007. DOI: [https://doi.org/10.1016/s1000-1948\(07\)60062-8](https://doi.org/10.1016/s1000-1948(07)60062-8)
- [7] LI, R. W. K.; CHOW, T. W.; MATINLINNA, J. P. Ceramic dental biomaterials and CAD/CAM technology: State of the art. **Journal of Prosthodontic Research**, [S. l.], v. 58, n. 4, p. 208–216, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jpor.2014.07.003>
- [8] OSMAN, R. B. *et al.* 3D-printing zirconia implants; a dream or a reality? An in-vitro study evaluating the dimensional accuracy, surface topography and mechanical properties of printed zirconia implant and discs. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, [S. l.], v. 75, p. 521–528, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2017.08.018>
- [9] AL-MERAIKHI, H. *et al.* In vitro fit of CAD-CAM complete arch screw-retained titanium and zirconia implant prostheses fabricated on 4 implants. **The Journal of Prosthetic Dentistry**, [S. l.], v. 119, n. 3, p. 409–416, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.prosdent.2017.04.023>

- [10] KAMMERMEIER, A. *et al.* In vitro performance of one- and two-piece zirconia implant systems for anterior application. **Journal of Dentistry**, [S. l.], v. 53, p. 94–101, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2016.08.004>
- [11] FLAMANT, Q. *et al.* Selective etching of injection molded zirconia-toughened alumina: Towards osseointegrated and antibacterial ceramic implants. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 46, p. 308–322, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.09.017>
- [12] CARAVACA, C. *et al.* Direct silanization of zirconia for increased biointegration. **Acta Biomaterialia**, [S. l.], v. 46, p. 323–335, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2016.09.034>
- [13] SOON, G. *et al.* Review of zirconia-based bioceramic: Surface modification and cellular response. **Ceramics International**, [S. l.], v. 42, n. 11, p. 12543–12555, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.05.077>
- [14] KOHAL, R. J. *et al.* Evaluation of alumina toughened zirconia implants with a sintered, moderately rough surface: An experiment in the rat. **Dental Materials**, [S. l.], v. 32, n. 1, p. 65–72, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2015.10.008>
- [15] OLIVA, J.; OLIVA, X.; OLIVA, J. P. Five-year success rate of 831 consecutively placed Zirconia dental implants in humans: a comparison of three different rough surfaces. **The International Journal of Oral & Maxillofacial Implants**, [S. l.], v. 25, n. 2, p. 336–344, 2009. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/20369093/>. Acesso em: 12 nov. 2020.
- [16] MANICONE, P. F.; ROSSI IOMMETTI, P.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, [S. l.], v. 35, n. 11, p. 819–826, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
- [17] GAHLERT, M. *et al.* Biomechanical and histomorphometric comparison between zirconia implants with varying surface textures and a titanium implant in the maxilla of miniature pigs. **Clinical Oral Implants Research**, [S. l.], v. 18, n. 5, p. 662–668, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2007.01401.x>
- [18] SCARANO, A. *et al.* Bacterial Adhesion on Commercially Pure Titanium and Zirconium Oxide Disks: An In Vivo Human Study. **Journal of Periodontology**, [S. l.], v. 75, n. 2, p. 292–296, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1902/jop.2004.75.2.292>

- [19] SENNERBY, L. *et al.* Bone Tissue Responses to Surface-Modified Zirconia Implants: A Histomorphometric and Removal Torque Study in the Rabbit. **Clinical Implant Dentistry and Related Research**, [*S. l.*], v. 7, n. s1, p. s13–s20, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2005.tb00070.x>
- [20] DEPPRICH, R. *et al.* Osseointegration of zirconia implants compared with titanium: an in vivo study. **Head & Face Medicine**, [*S. l.*], v. 4, n. 1, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1186/1746-160x-4-30>
- [21] YAMASHITA, D. *et al.* Effect of surface roughness on initial responses of osteoblast-like cells on two types of zirconia. **Dental Materials Journal**, [*S. l.*], v. 28, n. 4, p. 461–470, 2009. DOI: <https://doi.org/10.4012/dmj.28.461>
- [22] ULLMAN, D. G. **The mechanical design process**. New York: McGraw-Hill, 1992. v. 2.
- [23] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, [*S. l.*], v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975. DOI: <https://doi.org/10.1038/258703a0>
- [24] CHEVALIER, J. *et al.* Low-temperature degradation in zirconia with a porous surface. **Acta Biomaterialia**, [*S. l.*], v. 7, n. 7, p. 2986–2993, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2011.03.006>
- [25] SANON, C. *et al.* Low temperature degradation and reliability of one-piece ceramic oral implants with a porous surface. **Dental Materials**, [*S. l.*], v. 29, n. 4, p. 389–397, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2013.01.007>
- [26] YOSHIMURA, M. *et al.* Role of H<sub>2</sub>O on the degradation process of Y-TZP. **Journal of Materials Science Letters**, [*S. l.*], v. 6, n. 4, p. 465–467, 1987. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01756800>
- [27] SWAB, J. J. Low temperature degradation of Y-TZP materials. **Journal of Materials Science**, [*S. l.*], v. 26, n. 24, p. 6706–6714, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00553696>
- [28] CHEVALIER, J.; GREMILLARD, L.; DEVILLE, S. Low-Temperature Degradation of Zirconia and Implications for Biomedical Implants. **Annual Review of Materials Research**, [*S. l.*], v. 37, n. 1, p. 1–32, 2007. DOI: <https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.37.052506.084250>

- [29] BASU, B. Toughening of yttria-stabilised tetragonal zirconia ceramics. **International Materials Reviews**, [S. l.], v. 50, n. 4, p. 239–256, 2005. DOI: <https://doi.org/10.1179/174328005x41113>
- [30] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP). **Journal of Materials Science**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 1178–1184, 1985. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01026311>. Acesso em: 12 nov. 2020.
- [31] CHEVALIER, J. What future for zirconia as a biomaterial? **Biomaterials**, [S. l.], v. 27, n. 4, p. 535–543, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2005.07.034>
- [32] TSUKUMA, K. Mechanical properties and thermal stability of CeO<sub>2</sub> containing tetragonal zirconia polycrystals. **American Ceramic Society Bulletin**, [S. l.], v. 65, n. 10, p. 1386–1389, 1986.
- [33] PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999 a. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00010-6)
- [34] YANG, G. *et al.* Investigation on strengthening and toughening mechanisms of Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. **Metallurgical and Materials Transactions A**, [S. l.], v. 37, n. 6, p. 1969–1975, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1007/s11661-006-0139-2>
- [35] NAWA, M. *et al.* Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania. **Ceramics International**, [S. l.], v. 24, n. 7, p. 497–506, 1998. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(97\)00048-5](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(97)00048-5)
- [36] ROSE, L. R. F.; SWAIN, M. V. Transformation zone shape in ceria partially-stabilized zirconia. **Acta Metallurgica**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 955–962, 1988. DOI: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90150-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90150-2)
- [37] YU, C.-S.; SHETTY, D. K. Transformation Zone Shape, Size, and Crack-Growth-Resistance [R-Curve] Behavior of Ceria-Partially-Stabilized Zirconia Polycrystals. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 72, n. 6, p. 921–928, 1989. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06245.x>
- [38] PICONI, C.; MACCAURO, G. Zirconia as a ceramic biomaterial. **Biomaterials**, [S. l.], v. 20, n. 1, p. 1–25, 1999 b. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(98\)00010-6](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(98)00010-6)
- [39] SAWADA, T. *et al.* Influence of a surface conditioner to pre-sintered zirconia on the biaxial flexural strength and phase transformation. **Dental Materials**, [S. l.], v. 34, n. 3, p. 486–493, 2018. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2017.12.004>

- [40] PEREIRA, G. K. R. *et al.* Mechanical behavior of a Y-TZP ceramic for monolithic restorations: effect of grinding and low-temperature aging. **Materials Science and Engineering: C**, [*S. l.*], v. 63, p. 70–77, 2016. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.02.049>
- [41] GUAZZATO, M. *et al.* Strength, fracture toughness and microstructure of a selection of all-ceramic materials. Part II. Zirconia-based dental ceramics. **Dental Materials**, [*S. l.*], v. 20, n. 5, p. 449–456, 2004. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2003.05.002>
- [42] LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 2 - Contribution to fracture toughness. **Journal of Materials Science**, [*S. l.*], v. 17, n. 1, p. 235–239, 1982. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf00809058>
- [43] MANICONE, P. F.; ROSSI IOMMETTI, P.; RAFFAELLI, L. An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications. **Journal of Dentistry**, [*S. l.*], v. 35, n. 11, p. 819–826, 2007 b. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jdent.2007.07.008>
- [44] STEVENS, R. **Zirconia and zirconia ceramics**: An introduction to zirconia. Twickenham, England: Magnesium Elektron, 1986.
- [45] DE AZA, A. H. *et al.* Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, [*S. l.*], v. 23, n. 3, p. 937–945, 2002. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0142-9612\(01\)00206-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00206-x)
- [46] DENRY, I.; KELLY, J. State of the art of zirconia for dental applications. **Dental Materials**, [*S. l.*], v. 24, n. 3, p. 299–307, 2008. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2007.05.007>
- [47] GARVIE, R. C.; HANNINK, R. H.; PASCOE, R. T. Ceramic steel? **Nature**, [*S. l.*], v. 258, n. 5537, p. 703–704, 1975 b. DOI: <https://doi.org/10.1038/258703a0>
- [48] SPRINGATE, S. D.; WINCHESTER, L. J. An Evaluation of Zirconium Oxide Brackets: A Preliminary Laboratory and Clinical Report. **British Journal of Orthodontics**, [*S. l.*], v. 18, n. 3, p. 203–209, 1991. DOI: <https://doi.org/10.1179/bjo.18.3.203>
- [49] MEYENBERG, K. H.; LÜTHY, H.; SCHÄRER, P. Zirconia Posts: A New All-Ceramic Concept for Nonvital Abutment Teeth. **Journal of Esthetic and Restorative Dentistry**, [*S. l.*], v. 7, n. 2, p. 73–80, 1995. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1708-8240.1995.tb00565.x>

- [50] LUTHARDT, R. G.; SANDKUHL, O.; REITZ, B. Zirconia-TZP and alumina--advanced technologies for the manufacturing of single crowns. **The European Journal of Prosthodontics and Restorative Dentistry**, [S. l.], v. 7, n. 4, p. 113–119, 1999. Disponível em: <https://europepmc.org/article/med/11314423>. Acesso em: 12 nov. 2020.
- [51] KOHAL, R.-J.; KLAUS, G.; STRUB, J. R. Zirconia-implant-supported all-ceramic crowns withstand long-term load: a pilot investigation. **Clinical Oral Implants Research**, [S. l.], v. 17, n. 5, p. 565–571, 2006. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2006.01252.x>
- [52] HAMOUDA, I. M. Current perspectives of nanoparticles in medical and dental biomaterials. **Journal of Biomedical Research**, [S. l.], v. 26, n. 3, 2012. DOI: <https://doi.org/10.7555/jbr.26.20120027>
- [53] WEBSTER, T. J. Nanophase ceramics: The future orthopedic and dental implant material. **Advances in Chemical Engineering**, [S. l.], v. 27, p. 125–166, 2001. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0065-2377\(01\)27005-7](https://doi.org/10.1016/s0065-2377(01)27005-7)
- [54] MORAES, M. C. C. de S. e B. **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos AluminaZircônia para Prótese Dentária**. 2004. Proposta de Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [55] URIBE, J. *et al.* Degradation of alumina and zirconia toughened alumina (ZTA) hip prostheses tested under microseparation conditions in a shock device. **Tribology International**, [S. l.], v. 63, p. 151–157, 2013. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2012.10.002>
- [56] TSAI, J.-F. *et al.* Transformation Plasticity and Toughening in CeO<sub>2</sub>-Partially-Stabilized Zirconia-Alumina (Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) Composites Doped with MnO. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 75, n. 5, p. 1229–1238, 1992. DOI: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1992.tb05562.x>
- [57] CUTLER, R. A. *et al.* ChemInform Abstract: High-Toughness Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Ceramics with Improved Hardness and Strength. **ChemInform**, [S. l.], v. 22, n. 16, p. no-no, 2010. DOI: <https://doi.org/10.1002/chin.199116007>
- [58] TSUKUMA, K.; SHIMADA, M. Strength, fracture toughness and Vickers hardness of CeO<sub>2</sub>-stabilized tetragonal ZrO<sub>2</sub> polycrystals (Ce-TZP). **Journal of Materials**

- Science**, [S. l.], v. 20, n. 4, p. 1178–1184, 1985 b. DOI: <https://doi.org/10.1007/bf01026311>
- [59] UENO, A. *et al.* Statistical fatigue strength evaluation and inelastic deformation generated during static and cyclic loading in Ce-TZP/alumina nanocomposite: Part 1—in air environment. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 37, n. 2, p. 679–687, 2017. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.04.038>
- [60] NAWA, M. *et al.* Tough and strong Ce-TZP/Alumina nanocomposites doped with titania. **Ceramics International**, [S. l.], v. 24, n. 7, p. 497–506, 1998 c. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0272-8842\(97\)00048-5](https://doi.org/10.1016/s0272-8842(97)00048-5)
- [61] NAWA, M. *et al.* The effect of TiO<sub>2</sub> addition on strengthening and toughening in intragranular type of 12Ce-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposites. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 18, n. 3, p. 209–219, 1998 a. DOI: [https://doi.org/10.1016/s0955-2219\(97\)00116-7](https://doi.org/10.1016/s0955-2219(97)00116-7). Acesso em: 12 nov. 2020.
- [62] KERN, F. A comparison of microstructure and mechanical properties of 12Ce-TZP reinforced with alumina and in situ formed strontium- or lanthanum hexaaluminate precipitates. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 34, n. 2, p. 413–423, 2014. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2013.08.037>
- [63] KERN, F.; GADOW, R. *In Situ* Platelet Reinforcement of Alumina and Zirconia Matrix Nanocomposites – One Concept, Different Reinforcement Mechanisms. **Advances in Science and Technology**, [S. l.], v. 87, p. 118–125, 2014. DOI: <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/ast.87.118>
- [64] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 4288:2008**: Especificações geométricas de produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2008.
- [65] ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **ABNT NBR ISO 4287:2002**: Especificações geométricas do produto (GPS) - Rugosidade: Método do perfil - Regras e procedimentos para avaliação de rugosidade. Rio de Janeiro: ABNT, 2002.
- [66] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1327 - 15**: Standard Test Method for Vickers Indentation Hardness of Advanced Ceramics. [S. l.]: ASTM, 2015 a. p. 1–10.

- [67] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM C1421 - 10**: Standard Test Methods for Determination of Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Ambient Temperature. [S. l.]: ASTM, 2010. p. 1–33.
- [68] AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E1876 - 15**: Standard Test Method for Dynamic Young's Modulus, Shear Modulus, and Poisson's Ratio by Impulse Excitation of Vibration. [S. l.]: ASTM, 2015 b. p. 1–17.
- [69] INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 6872:2008**: Dentistry — Dental Materials. 3. ed. [S. l.]: ISO, 2008.
- [70] SILVA, P. C. *et al.* Experimental analysis and finite element modeling of the piston-on-three balls testing of Y-TZP ceramic. **Cerâmica**, [S. l.], v. 66, n. 377, p. 30–42, 2020. DOI: <https://doi.org/10.1590/0366-69132020663772784>
- [71] HUANG, C. W.; HSUEH, C. H. Piston-on-three-ball versus piston-on-ring in evaluating the biaxial strength of dental ceramics. **Dental Materials**, [S. l.], v. 27, n. 6, p. e117–e123, 2011. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dental.2011.02.011>
- [72] LAMAS, D. G. *et al.* Crystal structure of pure ZrO<sub>2</sub> nanopowders. **Scripta Materialia**, [S. l.], v. 55, n. 6, p. 553–556, 2006. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.05.035>
- [73] LUTTEROTTI, L.; SCARDI, P. Simultaneous structure and size–strain refinement by the Rietveld method. **Journal of Applied Crystallography**, [S. l.], v. 23, n. 4, p. 246–252, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1107/s0021889890002382>
- [74] VAREZ, A. *et al.* Structural characterization of Ce<sub>1-x</sub>Zr<sub>x</sub>O<sub>2</sub> (0 ≤ x ≤ 1) samples prepared at 1650°C by solid state reaction. **Journal of the European Ceramic Society**, [S. l.], v. 27, n. 13–15, p. 3677–3682, 2007. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2007.02.014>
- [75] YASHIMA, M. *et al.* Structural changes of ZrO<sub>2</sub>-CeO<sub>2</sub> solid solutions around the monoclinic-tetragonal phase boundary. **Physical Review B**, [S. l.], v. 51, n. 13, p. 8018–8025, 1995. Disponível em: <https://doi.org/10.1103/physrevb.51.8018>. Acesso em: 13 nov. 2020.
- [76] ROSE, L. R. F.; SWAIN, M. V. Transformation zone shape in ceria partially-stabilized zirconia. **Acta Metallurgica**, [S. l.], v. 36, n. 4, p. 955–962, 1988 b. Disponível em: [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(88\)90150-2](https://doi.org/10.1016/0001-6160(88)90150-2)



- [77] TAYA, M. *et al.* Toughening of a Particulate-Reinforced Ceramic-Matrix Composite by Thermal Residual Stress. **Journal of the American Ceramic Society**, [S. l.], v. 73, n. 5, p. 1382–1391, 1990. Disponível em: <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1990.tb05209.x>

## ANEXO

## 1 - ESTRUTURA LABORATORIAL

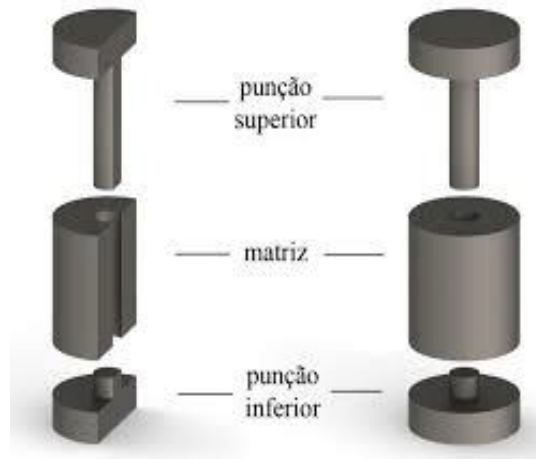


Figura 1- Ilustração da matriz cilíndrica utilizada para a compactação das amostras.

Fonte: Revista Metallum CBECiMAT, 2016.



Figura 2- Corpo de amostra verde.

Fonte: A autora.



Figura 3- Difratorômetro de Raio-X Panalytical.

Fonte: Catalágo Medical Expo.



Figura 4 - Metalizadora para microscópia MEV/TEM, Quorum Technologies Ltd / Polaron / Emitech.

Fonte: Imagem retirada do catálogo NEI.



Figura 5- Microdurômetro digital 200HVS- 5, marca Microtest.

Fonte: Imagem retirada do catálogo Importénica.

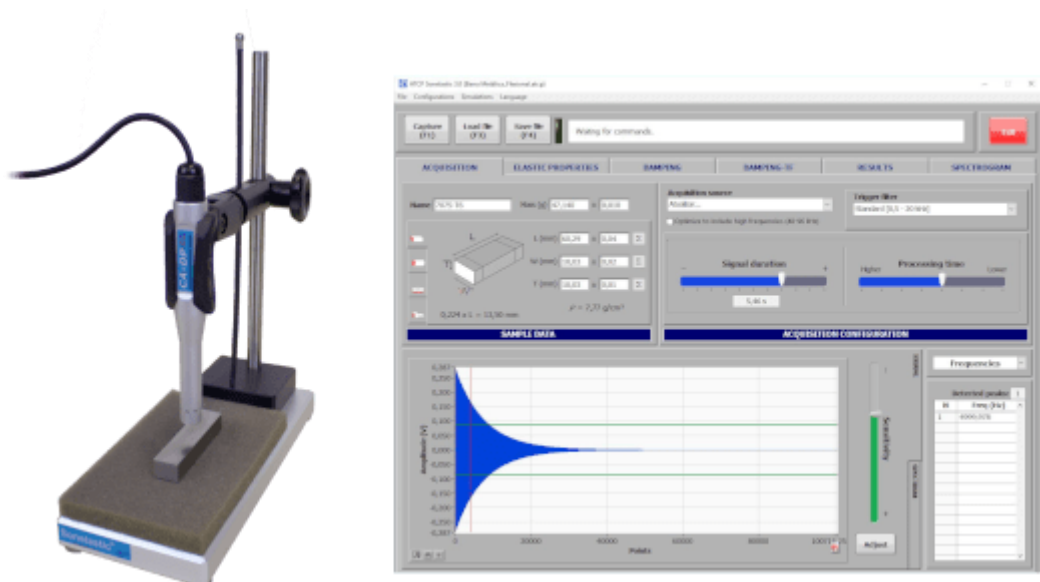


Figura 6 - Aparelho sonelastic e software utilizado para medir o módulo elástico das amostras, técnica por impulso.

Fonte: Imagem retirada do site ATCP Physical engineering.



Figura 7 – Máquina CCI MP-L faz medições quantitativas de formas 3D e superfícies de rugosidade.

Fonte: Retirada do site creaform3d



Figura 8: Prensa hidráulica, UERJ-FAT Resende

Fonte: A autora



Figura 9: Dilatômetro multiuso da Universidade Federal Fluminense.

Fonte: A autora



Figura 10: Forno MAITEC, UERJ-FAT Resende.

Fonte: A autora



Figura 11: Balança de precisão Discovery Ohaus, na UERJ-FAT Resende.

Fonte: A autora



Figura 12: Máquina de Flexão Biaxial, UERJ-FAT Resende

Fonte: Imagem coletada a partir do site Soluções Industriais.



Figura 13: Microscópio Eletrônico de Varredura- MEV.

Fonte:(CBPF)



Figura 14- Microscópio Eletrônico de Transmissão- MET.

Fonte:(CBPF)