



**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA**  
**CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA**  
**PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO**  
**PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**FERNANDO DA SILVA SANTOS**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
ESPINÉLIO-ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA”**

**VOLTA REDONDA**

**2016**

**FUNDAÇÃO OSWALDO ARANHA  
CENTRO UNIVERSITÁRIO DE VOLTA REDONDA  
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO  
PROGRAMA DE MESTRADO PROFISSIONAL EM MATERIAIS**

**“DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO  
ESPINÉLIO-ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA”**

Dissertação apresentada ao Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA, como requisito obrigatório para obtenção do Título de Mestre em Materiais, sob a orientação do Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago, na Área de Concentração de Processamentos e Caracterização de Materiais Reciclados, Compósitos, Nanomateriais e Biomateriais na Linha de Pesquisa de Materiais Cerâmicos.

Aluno: Fernando da Silva Santos

Orientador: Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

Coorientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

**VOLTA REDONDA**

**2016**

### FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S237d Santos, Fernando da Silva.  
Desenvolvimento e caracterização do compósito Espinélio-Zircônia para aplicação odontológica. / Fernando da Silva Santos - Volta Redonda: UniFOA, 2016.

69 p. : Il

Orientador(a): Roberto de Oliveira Magnago

Dissertação (Mestrado) - UniFOA / Mestrado Profissional em Materiais, 2016

1. Materiais - dissertação. 2. Compósito  $MgAl_2O_4-ZrO_2$  3. Processamento. 4. Propriedades mecânicas. I. Magnago, Roberto de Oliveira. II. Centro Universitário de Volta Redonda.III. Título.

CDD - 620.1

## FOLHA DE APROVAÇÃO

**Aluno: Fernando da Silva Santos**

### DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DO COMPÓSITO ESPINÉLIO ZIRCÔNIA PARA APLICAÇÃO ODONTOLÓGICA

Orientador:

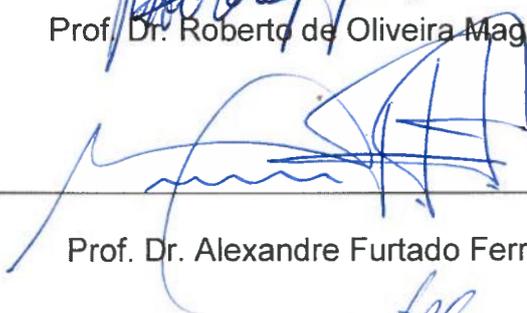
Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago

Banca Examinadora



---

Prof. Dr. Roberto de Oliveira Magnago



---

Prof. Dr. Alexandre Furtado Ferreira



---

Prof. Dr. Luiz de Araújo Bicalho

## **AGRADECIMENTOS**

Agradeço a Deus por ter me dado forças nos momentos mais difíceis e guiado o meu caminho, para que eu pudesse concluir este trabalho.

Agradeço a minha esposa Cátia e filho Gabriel pelo apoio e compreensão.

E ao meu Orientador Professor Dr. Roberto de Oliveira Magnago e amigo Professor Dr. Claudinei dos Santos, pelos ensinamentos e dedicação dispensados no auxílio à concretização desse trabalho.

Muito obrigado!

## RESUMO

O espinélio,  $MgAl_2O_4$ , é um material cerâmico de excelente translucidez quando sinterizado em alta densificação, porém sua baixa sinterabilidade e dificuldade de tenacificação limitam seu uso como material de interesse para aplicações dentárias. O uso da zircônia estabilizada,  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , como agente tenacificante do espinélio é estudada neste trabalho. Teores de zircônia entre 10 e 50% foram misturados ao Espinélio e amostras foram compactadas uniaxial e isostaticamente. As amostras foram sinterizadas na temperatura de  $1575^{\circ}C$ , em patamares de 120 minutos e foram caracterizadas por difração de raios X, MEV, densidade relativa, microdureza e tenacidade a fratura. As amostras com melhor desempenho mecânico foram aquelas 50% em peso de zircônia, prensadas a 400MPa e sinterizadas a  $1575^{\circ}C$ , com densidade relativa de 90%, dureza de 486HV e  $K_{IC}$  de  $2,42MPa.m^{1/2}$ .

Palavras-Chave: Compósito  $MgAl_2O_4-ZrO_2$ , processamento, propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

Spinel,  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ , is a ceramic material of excellent light-transmission when sintered at high density but its sinterability lower limit toughness and difficulty of their use as materials of interest for dental applications. In this work, the use of  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  as toughness-agent of spinel is studied. Zirconia contents between 10 and 50% were mixed with spinel and samples were uniaxially and isostatically compacted. The samples were sintered at  $1575^\circ\text{C}$ -120 minutes and were characterized by X-ray diffraction, SEM, relative density, hardness and fracture toughness. The samples with best mechanical performance were 50wt.-%-zirconia sintered at  $1575^\circ\text{C}$ , with a relative density of 90%, hardness and  $K_{\text{IC}}$  of 486HV and  $2,42\text{MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$  respectively.

Key-words:  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ - $\text{ZrO}_2$  ceramic composites, processing, mechanical properties.

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	16
<b>2</b>	<b>OBJETIVO E JUSTIFICATIVA</b> .....	19
<b>3</b>	<b>REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	20
	<b>3.1 Cerâmicas Odontológicas</b> .....	20
	<b>3.2 Espinélio - <math>MgAl_2O_4</math></b> .....	21
	<b>3.3 Zircônia - <math>ZrO_2</math></b> .....	23
	3.3.1 Mecanismo de tenacificação associado à transformação tetragonal - monoclinica.....	26
	<b>3.4 Compósito Espinélio-Zircônia</b> .....	27
	<b>3.5 Processamento de Materiais Cerâmicos</b> .....	29
	3.5.1 Processamento do Espinélio - $MgAl_2O_4$ .....	29
	3.5.2 Processamento da Zircônia - $ZrO_2$ .....	30
<b>4</b>	<b>PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS</b> .....	31
	<b>4.1 Materiais</b> .....	31
	<b>4.2 Métodos</b> .....	32
	4.2.1 Calcinação.....	32
	4.2.2 Caracterização das Matérias Primas.....	33
	4.2.3 Mistura em Diferentes Teores $ZrO_2(Y_2O_3)$ .....	33
	4.2.4 Moagem / Homogeneização.....	33
	4.2.5 Secagem.....	34
	4.2.6 Peneiramento.....	34
	4.2.7 Compactação.....	34
	4.2.8 Sinterização.....	34
	4.2.9 Caracterização das Amostras Sinterizadas.....	35
	<b>4.3 Determinação da Densidade Relativa</b> .....	35
	<b>4.4 Propriedades Mecânicas das Amostras Sinterizadas</b> .....	35
	4.4.1 Dureza de Vickers.....	36
	4.4.2 Tenacidade à Fratura - $K_{IC}$ .....	37
	<b>4.5 Análise Microestrutural - MEV</b> .....	38
	<b>4.6 Análise Cristalográfica - DRX</b> .....	38
<b>5</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	39

<b>5.1</b>	<b>Caracterização das Matérias-Primas.....</b>	<b>39</b>
<b>5.2</b>	<b>Caracterização dos Compactos.....</b>	<b>49</b>
<b>5.3</b>	<b>Caracterização dos Sinterizados.....</b>	<b>50</b>
	5.3.1 Densidade Relativa.....	50
	5.3.2 Análise Cristalográfica - DRX.....	52
	5.3.3 Análise Microestrutural - MEV.....	55
	5.3.4 Propriedades Mecânicas.....	61
<b>6</b>	<b>CONCLUSÕES.....</b>	<b>62</b>
<b>7</b>	<b>SUGESTÕES TRABALHOS FUTUROS.....</b>	<b>63</b>
<b>8</b>	<b>REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....</b>	<b>64</b>

## LISTA DE TABELA

Tabela 1 -	Propriedades do Espinélio.....	23
Tabela 2 -	Propriedades típicas de cerâmicas de $ZrO_2$ estabilizadas com $Y_2O_3$	24
Tabela 3 -	Especificações dos pós de espinélio e zircônia.....	31
Tabela 4 -	Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas.....	61

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Espinélio em sua forma natural.....	21
Figura 2 - Diagrama de fases Espinélio estequiométrico $MgO-Al_2O_3$ .....	22
Figura 3 - Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica.....	25
Figura 4 - Ilustração do mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão.....	26
Figura 5 - Fluxograma de atividades relacionadas ao trabalho de dissertação..	32
Figura 6 - Desenho esquemático da Indentação Vickers.....	36
Figura 7 - Difratoograma de raios X das matérias-primas (a) $ZrO_2(Y_2O_3)$ , onde T- $ZrO_2$ Tetragonal, M - $ZrO_2$ Monoclínica; (b) Espinélio, $MgAl_2O_4$ ..	39
Figura 8 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos sistemas de partículas de: (a) $MgAl_2O_4$ . (b) $ZrO_2(Y_2O_3)$ . (c) $ZrO_2(Y_2O_3)$ após calcinação a $700^\circ C-120min$ .....	41
Figura 9 - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 90% em peso de $MgAl_2O_4:10\% ZrO_2(Y_2O_3)$ após moagem/homogeneização.....	43
Figura 10 - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 80% em peso de $MgAl_2O_4:20\% ZrO_2(Y_2O_3)$ após moagem/homogeneização.....	44
Figura 11 - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 70% em peso de $MgAl_2O_4:30\% ZrO_2(Y_2O_3)$ após moagem/homogeneização.....	45
Figura 12 - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 60% em peso de $MgAl_2O_4:40\% ZrO_2(Y_2O_3)$ após moagem/homogeneização.....	46
Figura 13 - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 50% em peso de $MgAl_2O_4:50\% ZrO_2(Y_2O_3)$ após moagem/homogeneização.....	47
Figura 14 - Densidade a verde em função da pressão de compactação e do teor de $ZrO_2(Y_2O_3)$ .....	49

Figura 15 - Densidade relativa em função do teor de zircônia adicionada: (a) Comparação densidade relativa das amostras prensadas uniaxialmente. (b) Comparação densidade relativa das amostras isostáticas x uniaxial.....	50
Figura 16 - Difratomogramas representativos das amostras sinterizadas a 1575°C, compactadas a 350MPa.....	52
Figura 17 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 90:10- após sinterização a 1575°C-120min.....	56
Figura 18 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 80:20- após sinterização a 1575°C-120min.....	57
Figura 19 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 70:30- após sinterização a 1575°C-120min.....	58
Figura 20 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 60:40- após sinterização a 1575°C-120min.....	59
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos MgAl <sub>2</sub> O <sub>4</sub> :ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) 50:50- após sinterização a 1575°C-120min.....	60

## LISTA DE EQUAÇÕES

Equação 1 - Cálculo da dureza Vickers.....	37
Equação 2 - Cálculo de tenacidade à fratura.....	38
Equação 3 - Cálculo de fração volumétrica.....	38
Equação 4 - Cálculo de fração volumétrica.....	39

## LISTA DE SIGLAS

A - Metal bivalente

a - Semi-diagonal da impressão Vickers

Al - Alumínio

Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> - Alumina

ASTM - *American Society for Testing and Materials* (Sociedade Americana de Ensaio dos Materiais)

B - Metal trivalente

CAD/CAM - *Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing* (Desenho Assistido por Computador / Fabricação Assistida por Computador)

CaO - Óxido de cálcio

CeO<sub>2</sub> - Óxido de cério

CFC - Cúbica de Face Centrada

cm - Centímetro

cm<sup>3</sup> - Centímetro cúbico

CuK $\alpha$  - Radiação emitida por tubo catódico de cobre

c-ZrO<sub>2</sub> - Zircônia Cúbica

d - Média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm)

DRX - Difração de Raios X

E - Módulo de elasticidade do material

F<sub>M</sub> - Fração volumétrica da fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica

g - Grama

GPa - Giga Pascal

H - Dureza do material

HV - Dureza Vickers

IAE - AMR - Instituto Aeroespacial - Departamento de Materiais

IPS - *Pressure Injected System* (Injetado Sob Pressão)

ISO - *International Organization for Standardization* (Organização Internacional para Padronização)

JCPDS - *Joint Committee on Powder Diffraction Standards* (Comitê Misto de Padrões de Difração em Pó)

KCl - Cloreto de potássio

Kg - Quilograma  
Kgf - Quilograma força  
 $K_{IC}$  - Tenacidade à fratura do material  
l - Comprimento da trinca  
 $La_2O_3$  - Óxido de lantânio  
LiCl - Cloreto de lítio  
 $Li_2O \cdot 2SiO_2$  - Dissilicato de lítio  
 $Li_3PO_4$  - Ortofosfato de lítio  
M - Metro  
MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura  
 $MgAl_2O_4$  - Espinélio - Aluminato de Magnésio  
MgO - Óxido de Magnésio  
min - Minuto  
ml - Mililitro  
mm - Milímetro  
mol - Molar  
MPa - Mega Pascal  
m -  $ZrO_2$ - Zircônia Monoclínica  
N - Newton  
NaCl - Cloreto de sódio  
nm - Nanômetro  
P - Carga aplicada  
PDF - *Portable Document Format* (Formato Documento Portátil)  
rpm - Rotações por minuto  
T - Temperatura  
TOSOH - Empresa japonesa  
t- $ZrO_2$  - Zircônia Tetragonal  
UniFOA - Centro Universitário de Volta Redonda  
UERJ - Universidade Estadual Rio de Janeiro  
USD - Dólar Americano  
WC - Carbetto de tungstênio  
Y-TZP - Zircônia Tetragonal Policristalina estabilizada com Ítria  
 $Y_2O_3$  - Óxido de Ítria ou Ítria  
 $ZrO_2$  - Zircônia

## LISTA DE SÍMBOLOS

°C - Graus Celsius

% - Percentual

® - Marca registrada

$\rho$  - Densidade

$\sigma$  - Tensão (Flexão e Compressão)

$\alpha$  - Coeficiente expansão térmica

$\kappa$  - Condutividade térmica

$\Delta T$  - Variação de temperatura

$\mu$  - Mícron

$\mu\text{m}$  - Micrometro

° - Grau

$2\theta$  - Ângulo de difração de raios x

## 1 INTRODUÇÃO

As cerâmicas odontológicas são reconhecidamente os melhores materiais para restaurações das características funcionais e estéticas da estrutura dentária perdida [1]. Com os novos avanços tecnológicos, desenvolvimentos dos materiais, aperfeiçoamento dos profissionais e as técnicas reabilitadoras melhorando cada vez mais, novas opções de tratamento estão surgindo, atendendo as expectativas e exigências dos pacientes. Com isto, o objetivo do tratamento reabilitador passou a ser, além da restauração da função, obter uma estética com garantia duradoura.

Para melhorar as propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos, foram criados mecanismos para modificar as microestruturas e conseqüentemente aumentar a sua tenacidade [2]. Os materiais cerâmicos eram empregados exclusivamente na indústria aeroespacial e tiveram que ser modificados para atender as exigências de biocompatibilidade no emprego das reabilitações orais.

Entre os exemplos dos novos tratamentos, destacam-se os implantes, ou seja, a conexão direta estrutural e funcional entre o osso vivo e a superfície, chamados de ósseo integráveis, que aumentaram as possibilidades das reabilitações parciais e totais. Outro método, surgiu com as pesquisas de novos materiais e processos de fabricação das próteses para aplicação na odontologia, chamado de CAD/CAM (*Computer Aided Design / Computer Aided Manufacturing*), que em português significa Desenho Assistido por Computador e Fabricação Assistida por Computador, que já havia sendo utilizado na engenharia à muito tempo. Dentre os materiais cerâmicos, a zircônia é que tem demonstrado maior interesse na aplicação odontológica, devido as suas excelentes propriedades mecânicas, tais como: dureza e resistência à tenacidade, além de possuir excelente biocompatibilidade com órgãos humanos [3,4].

Nos dias atuais, os profissionais do ramo odontológico têm procurado restringir o emprego das subestruturas metálicas das restaurações, para obter uma estética excelente. Estes sistemas chamados “metal livre” têm sido possíveis devido ao melhoramento das propriedades mecânicas, que garantem menor fragilidade das próteses de materiais cerâmicos. Para a confecção das próteses “sem metal” são

usados materiais cerâmicos a base de  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (alumina), de  $\text{ZrO}_2$  (zircônia) ou a combinação de ambos [3,4]. A alumina apresenta elevada dureza, estabilidade química, inércia biológica e resistência ao atrito e ao desgaste, mas tem baixa tenacidade. A tenacidade à fratura, medida pela energia necessária para ocorrer a propagação da trinca no material, é uma propriedade essencial que os cerâmicos devem apresentar para aplicações em próteses. Com o uso da zircônia é possível controlar a dureza, aumentar a tenacidade à fratura em relação à  $\text{Al}_2\text{O}_3$  e melhorar o desempenho das próteses [5].

A zircônia pura à temperatura ambiente tem estrutura cristalina monoclinica e acima de  $1170^\circ\text{C}$ , a estrutura é a tetragonal, em equilíbrio. Mesmo com elevada dureza, biocompatibilidade e estabilidade química, a zircônia pura monoclinica é frágil e inadequada para a fabricação de componentes protéticos.

Esta deficiência é contornada com a adição de estabilizantes da fase tetragonal a temperatura ambiente, entre eles  $\text{CaO}$  (óxido de cálcio),  $\text{MgO}$  (óxido de magnésio) e  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (óxido de ítria). A fase tetragonal, por não ser estável à temperatura ambiente, transforma-se na fase monoclinica quando submetida à tensão, durante o carregamento. A transformação de fase é acompanhada de uma expansão volumétrica de 3% a 5% [6,7], a qual gera um campo de tensão compressivo na trinca, formando uma espécie de barreira dificultando a propagação e crescimento da trinca existente na prótese [8,9]. Apresenta estética favorável quando polida, mas a zircônia após a sinterização apresenta elevada dureza, dificultando a preparação, desgaste e acabamento da prótese [10].

As cerâmicas de espinélio apresentam excelentes propriedades que justificam a sua aplicação industrial, sendo utilizados como material refratário, em cadinhos de fornos. Suas propriedades são: alto ponto de fusão ( $2135^\circ\text{C}$ ), grande estabilidade em baixas e altas temperaturas, baixa condutividade térmica, alta resistência aos ácidos [11].

Seu uso na odontologia se deu início à quase 200 anos, aplicado apenas na estética natural de algumas porcelanas, somente a partir do século XIII, que foram confeccionados próteses totais de cerâmicas. O Dr. Charles Land foi o precursor a produzir uma das primeiras próteses unitárias cerâmicas na odontologia

utilizando uma porcelana feldspática de alta temperatura de fusão, que resultou numa prótese estética, porém muito frágil, pois a baixa resistência à tração 20MPa a 40MPa (Mega Pascal) tornava este material muito frágil, sinalizando assim que deveria existir uma subestrutura que desse suporte ao casquete estético [12,13].

O anseio por restaurações totalmente cerâmicas que tivessem sucesso mecânico, além de estético, em conjunto com toda a tecnologia adquirida nas décadas finais do século passado fez com que um número grande de cerâmicas dentárias fossem criadas, assim como diversas formas de sistemas.

Na década de 1980, surgiram os blocos cerâmicos pré-fabricados e sua combinação com o sistema CAD-CAM, que propiciaram novas possibilidades para o uso da cerâmica na odontologia [13,14]. Dentre os tipos de blocos utilizados, incluem-se os do sistema In-Ceram<sup>®</sup>, introduzido no ano de 1987 por Sadoun, consistindo de um material cerâmico à base de  $Al_2O_3$  que, após ser sinterizado, é infiltrado por vidro, melhorando suas propriedades mecânicas. Tal sistema é disponível em três formas: Alumina, Espinélio e Alunina-Zircônia [15].

Nos anos 90, houve a inovação do mercado de cerâmicas odontológicas com um vidro ceramizado prensado denominado IPS-Empress<sup>®</sup> (Sistema de Injeção sob Pressão), que é uma cerâmica vítrea moldável pela injeção sob pressão a quente, com reforço de cristais de leucita nucleados por meio de cristalização superficial. Sendo assim, a referida vitrocerâmica possui excelente resistência à flexão e indica seu uso em dentes posteriores. O material restaurador é composto por pastilhas de cerâmica vítrea parcialmente pré-ceramizadas pelo fabricante e processadas em laboratório [16].

Apareceu nessa mesma época, a IPS-Empress<sup>®</sup> 2 que é uma cerâmica vítrea contendo o  $Li_2O-2SiO_2$  (dissilicato de lítio) como fase cristalina principal e uma segunda fase cristalina composta por  $Li_3PO_4$  (ortofosfato de lítio) [17, 18,19].

Depois de IPS-Empress<sup>®</sup> 2, outras cerâmicas mais resistentes mecanicamente foram desenvolvidas, citando-se a Procera<sup>®</sup> All Ceram (Nobelpharma), que é uma cerâmica aluminizada para núcleo sinterizado, prensada e usinada; a In-Ceram<sup>®</sup> Alumina, cerâmica infiltrada por vidro; a In-Ceram<sup>®</sup> Zircônia, uma cerâmica de alumina-zircônia parcialmente sinterizada e infiltrada por vidro; a

Lava<sup>®</sup>, bloco de zircônia para núcleo confeccionado pelo sistema CAD-CAM; e a Cercon<sup>®</sup>, uma cerâmica de zircônia pré-sinterizada, usinada em um tamanho maior no estado pré-sinterizado, baseado na digitalização de um padrão de cera. Os sistemas Cerec<sup>®</sup>, Cerec<sup>®</sup> 2 e Cerec<sup>®</sup> 3 são análogos ao de Cercon<sup>®</sup> [19].

O principal motivo que nos levou a desenvolver este novo produto foi o fato de que grande parte da população não tem condições financeiras de utilizar os novos tratamentos, devido aos custos elevados dos materiais e equipamentos empregados. Com o novo produto, vamos atender as necessidades, quanto às propriedades mecânicas, biocompatibilidade e estética e com relação custo/benefício, proporcionando a utilização das diferentes classes sociais.

## **2 OBJETIVO E JUSTIFICATIVA**

O presente trabalho visa desenvolver um compósito à base de Espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) e Zircônia estabilizada com Ítria ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ) e investigar suas propriedades físicas e mecânicas para futuras aplicações na área odontológica.

Devido as excelentes propriedades físicas, como alta translucidez, tornou o espinélio uma cerâmica com excelente desempenho na aplicação odontológica, onde a qualidade estética é bastante solicitada. O Espinélio tem baixa resistência mecânica, pois é muito frágil. Faz-se necessário a aplicação da zircônia estabilizada com ítria, a fim de melhorar a resistência mecânica e tenacidade.

Além de melhorar as propriedades mecânicas do compósito, a Zircônia custa 200 USD/kg (dólar americano/quilograma) e Espinélio 100 USD/kg, daí o interesse em desenvolver o compósito com proporções menores de zircônia, a fim de reduzir seu custo final do tratamento ao paciente, sem perder as características e propriedades necessárias do produto.

Esse trabalho se baseia na possibilidade de oferecer um produto com propriedades promissoras para utilização na odontologia, com um baixo custo.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

#### 3.1 Cerâmicas odontológicas

São materiais cerâmicos capazes de reproduzir as características dos dentes naturais como: as propriedades ópticas (translucidez), boa biocompatibilidade, estabilidade química e física, mantendo a cor e a textura por períodos prolongados, e resistência à abrasão, quando comparados aos metais e compósitos utilizados em restaurações odontológicas [20,21]. Um ponto importante, que requer atenção, é a baixa tenacidade à fratura em relação aos metais e dureza elevada, podem provocar desgaste do esmalte do dente quando sua superfície encontra-se rugosa ou quando o paciente apresenta algum problema, como por exemplo, o bruxismo [22].

Sistemas de implantes dentários cerâmicos possuem diversas vantagens em relação aos implantes em próteses metálicos, destacando a sua estética; biocompatibilidade; elevada dureza; alta estabilidade química.

Em consequência, espera-se que as próteses dentárias possuam resistência mecânica, dureza, tenacidade à fratura e resistência à compressão, bem como resistência à fadiga, para suportar os esforços originários do processo de mastigação [23,24].

As cerâmicas odontológicas podem ser classificadas de acordo com o tipo de material e prótese a ser confeccionada, técnicas de processamento adotadas, ou pelo material de infraestrutura utilizado, no caso da classificação por tipo de material, destacam-se as seguintes categorias: porcelana convencional contendo leucita, porcelana enriquecida com leucita, porcelana de ultrabaixo ponto de fusão que pode conter leucita, cerâmicas vítreas, cerâmicas especiais para infra-estruturas de próteses fixas (aluminizada, alumina infiltrada por vidro, magnésio, espinélio, zircônia tetragonal estabilizada, zircônia-alumina infiltrada por vidro), e cerâmicas CAD/CAM [25]. Existem três classes principais de cerâmicas odontológicas: cerâmicas predominantemente vítreas, cerâmicas vítreas reforçadas com partículas e cerâmicas policristalinas; e que estas podem ser consideradas como compósitos.

Geralmente, cerâmicas que apresentam melhor aspecto estético são predominantemente vítreas e cerâmicas de elevada resistência mecânica são predominantemente cristalinas [26]. A classe de cerâmica que foi utilizado no compósito de Espinélio-Zircônia é a policristalina.

### 3.2 Espinélio ou Aluminato de Magnésio - $MgAl_2O_4$

O espinélio  $MgAl_2O_4$  possui importantes propriedades, tais como: alto ponto de fusão, a baixo coeficiente de expansão térmica e excelente resistência ao ácido e alcalino, mas a sua resistência mecânica é inferior, limitando a sua aplicação à temperatura ambiente.

O espinélio é um óxido encontrado na natureza com calcário e dolomita, pode ser chamado de aluminato de magnésio e pertence a uma classe de minerais que possuem estrutura cristalina do grupo do espinélio, a Figura 1 ilustra sua forma natural. O termo “espinélio” refere-se ao  $MgAl_2O_4$  (aluminato de magnésio), que é o único composto no sistema binário  $MgO-Al_2O_3$

**Figura 1** - Espinélio em sua forma natural [27].

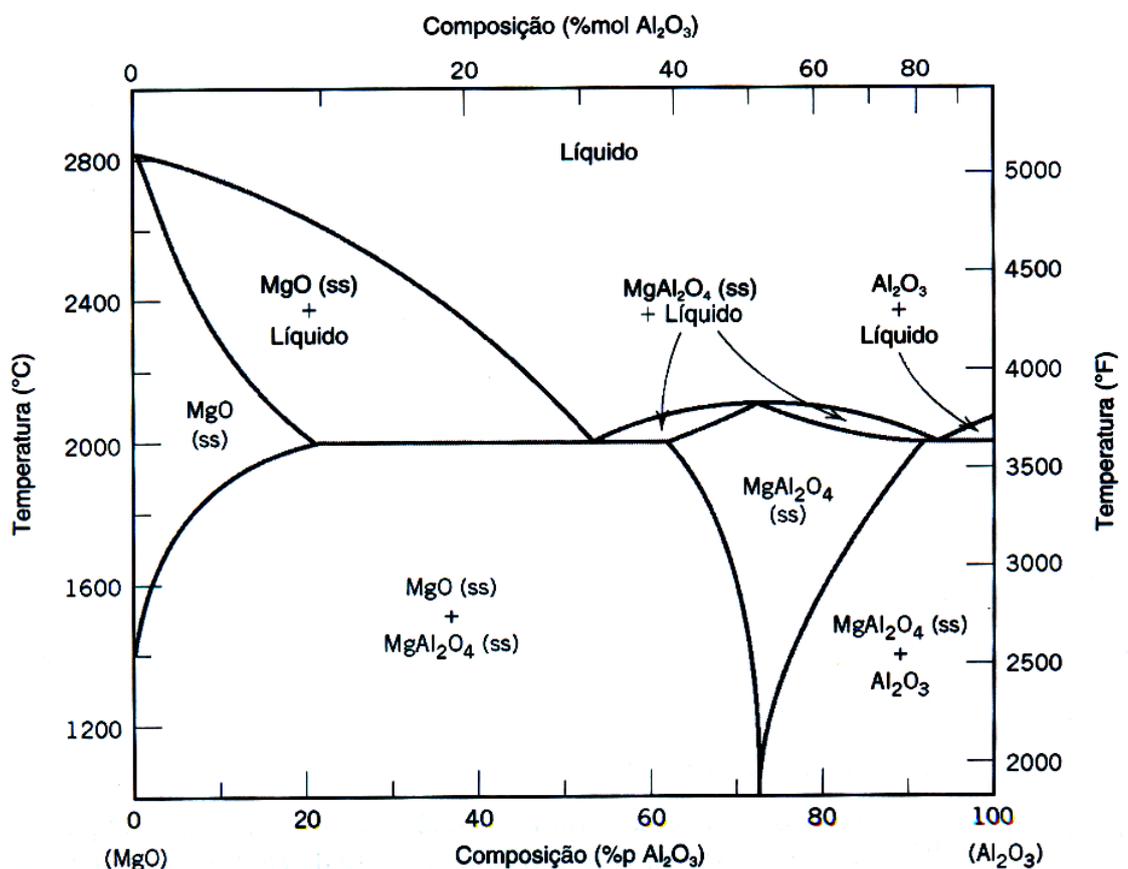


Devido as excelentes propriedades translúcidas, tornou o espinélio uma cerâmica com excelente desempenho na aplicação odontológica, onde a qualidade estética é bastante solicitada [27].

Atualmente, são encontrados bons resultados com a utilização dos Sistemas In Ceram<sup>®</sup>, juntamente com os pós de Alumina e de Zircônia, tornando o uso do Espinélio viável como material de infra-estrutura ou subestrutura.

A Figura 2 apresenta o diagrama de fase de sistema MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> do espinélio estequiométrico, que é encontrado na composição igual a 71,67% (em peso) de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 28,33% (em peso) de MgO. O espinélio estequiométrico apesar de encontrado na fase estável em temperaturas inferiores a 1000°C, também é encontrado o espinélio em solução sólida, em altas temperaturas, acima de 1400°C, onde é possível seu enriquecimento em alumina e magnésia [28].

**Figura 2** - Diagrama de fases do Espinélio Estequiométrico MgO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [28].



O ponto de fusão do Espinélio estequiométrico é de 2135°C, apresentando temperaturas mínimas e máximas de sinterização (1275°C e 1922°C).

Na faixa de temperatura de sinterização existe uma solução sólida mais rica em  $\text{Al}_2\text{O}_3$  do que o espinélio estequiométrico e a temperatura acima de 1500°C existe também uma solução sólida mais rica em MgO do que espinélio estequiométrico [29].

A Tabela 1 demonstra as principais propriedades do espinélio, sendo as de maiores relevância para este trabalho, são as propriedades de dureza e tenacidade, demonstrando que o espinélio possui elevada dureza e baixa tenacidade.

**Tabela 1** - Propriedades do Espinélio [30,31].

<b>Massa Específica (<math>\rho</math>)</b>	3,58g/cm <sup>3</sup>	<b>Resistência à Flexão (<math>\sigma</math>)</b>	200~250MPa
<b>Condutividade Térmica (<math>\kappa</math>)</b>	5,0W.m/K	<b>Dureza (HV)</b>	15GPa
<b>Coefficiente de Expansão Térmica (<math>\alpha</math>)</b>	10,2x10 <sup>-6</sup> /°C	<b>Tenacidade (<math>K_{Ic}</math>)</b>	1,72MPa.m <sup>1/2</sup>
<b>Módulo de Elasticidade (E)</b>	277GPa	<b>Módulo de Weibull</b>	19,5m

### 3.3 Zircônia - $\text{ZrO}_2$

A zircônia tetragonal ( $t\text{-ZrO}_2$ ) é um material cerâmico extremamente divulgado e muito utilizado na atualidade, em função de suas propriedades mecânicas e físicas. A cerâmica de zircônia é utilizada nas indústrias química, nuclear, aeroespacial e em empresas ligadas à área da medicina. Seu emprego deve-se principalmente a sua alta tenacidade e resistência mecânica, baixa relação peso/resistência mecânica e boa resistência à corrosão em diversos meios agressivos. Aliado a tudo isso, trata-se de um material bioinerte, ou seja, não possui reação biológica adversa ao organismo.

Para obter-se uma cerâmica com essas propriedades é necessária uma microestrutura com características químicas (composição e homogeneidade) e físicas (tamanho e forma de grãos e poros) adequadas, além de adição de óxidos,

tais como MgO, La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (óxido de Lantânio), CaO, CeO<sub>2</sub> (óxido de Cério) e Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, sendo esses óxidos estabilizantes na matriz de ZrO<sub>2</sub>, proporcionando uma retenção das fases cúbicas e/ou tetragonal, na temperatura ambiente.

As cerâmicas de zircônia estabilizadas com Ítria, também chamadas de Y-TZP (Zircônia Policristalina Tetragonal Estabilizada Ítria), são muito utilizadas como biomateriais, pois, apresenta boa biocompatibilidade. A Tabela 2 apresenta algumas das principais propriedades da ZrO<sub>2</sub> estabilizada com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.

Destacam se as propriedades de dureza e tenacidade, indicando que a zircônia possui dureza inferior e alta tenacidade, quando comparada com o espinélio.

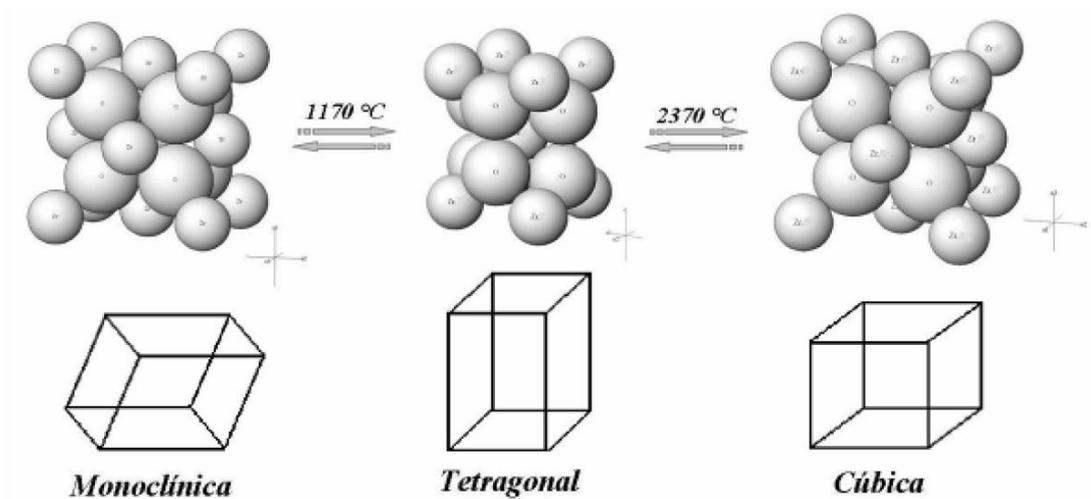
**Tabela 2** - Propriedades típicas de cerâmicas de ZrO<sub>2</sub> estabilizadas com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [32].

<b>Massa Específica (<math>\rho</math>)</b>	6,0~6,1 g/cm <sup>3</sup>	<b>Resistência à Flexão (<math>\sigma</math>)</b>	800~1000MPa
<b>Condutividade Térmica (<math>\kappa</math>)</b>	2,0~2,2 W.m/K	<b>Dureza (HV)</b>	13GPa
<b>Coefficiente de Expansão Térmica (<math>\alpha</math>)</b>	10,1~11x10 <sup>-6</sup> /°C	<b>Tenacidade (<math>K_{Ic}</math>)</b>	9~10MPa.m <sup>1/2</sup>
<b>Resistência ao Choque Térmico (<math>\Delta T</math>)</b>	350°C	<b>Coefficiente de Poisson (<math>\mu</math>)</b>	0,23
<b>Módulo de Elasticidade (E)</b>	200~210GPa	<b>Módulo de Weibull</b>	12m
<b>Resistência à Compressão (<math>\sigma</math>)</b>	2000~2500MPa		

A retenção da fase tetragonal metaestável, e sua consequente transformação para a fase monoclinica, são consideradas fundamentais para o aumento da tenacidade à fratura da cerâmica de zircônia, tornando-as um grande potencial para aplicações como cerâmicas estruturais. A transformação tetragonal-monoclinica [33] durante o resfriamento da zircônia pura apresenta um grande interesse tecnológico devido à sua natureza semelhante à transformação martensítica, relacionada em algumas evidências: a quantidade de fase transformada varia de acordo com a mudança de temperatura; a fase tetragonal de alta temperatura não pode ser estabilizada na temperatura ambiente através de abaixamento rápido de temperatura; a mudança ocorre com uma velocidade próxima à velocidade de propagação do som nos sólidos, em temperaturas próximas a 1170°C, conforme a Figura 3.

Essa transformação é acompanhada por uma expansão volumétrica [34], que varia entre 3% e 5%, provocando tensões internas na microestrutura do material, formando microtrincas ao redor da partícula transformada, tornando o corpo cerâmico muito frágil, prejudicando as propriedades mecânicas da zircônia pura. Por outro lado, nas cerâmicas estabilizadas, as tensões internas que se originam, absorvem energias de tensões externas aplicadas e melhoram as propriedades mecânicas, principalmente a tenacidade à fratura.

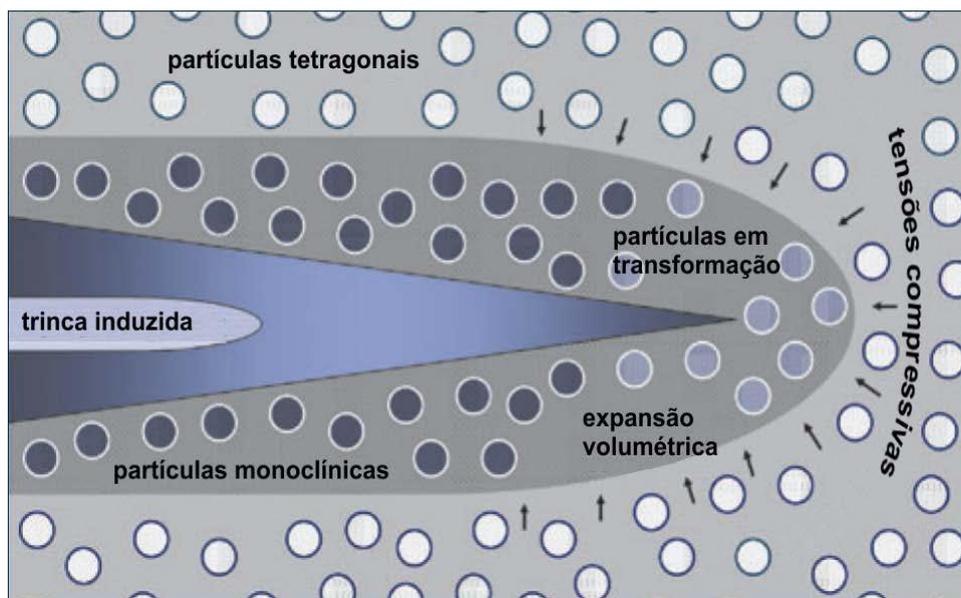
**Figura 3** - Formas polimórficas da zircônia sob pressão atmosférica [33].



### 3.3.1 Mecanismo de tenacificação associado à transformação tetragonal - monoclínica da Zircônia

O fenômeno de transformação de fase induzida por tensão ocorre quando uma trinca se propaga sob tensão, e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca, mostrado na Figura 4, no qual resulta a transformação martensítica (fase tetragonal-monoclínica) conforme Figura 3, criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia adicional para a propagação da trinca no material. Este fenômeno tem como consequência um aumento na tenacidade da zircônia [35].

**Figura 4** - Ilustração do mecanismo de tenacificação por transformação induzida por tensão [36].



### 3.4 Compósito Espinélio-Zircônia

Um método bem conhecido para melhorar as propriedades mecânicas de cerâmica é adição de partículas micrométricas de zircônia ( $ZrO_2$ ). No entanto, a maioria dos estudos têm sido direcionados com compósitos de alumina com zircônia ( $Al_2O_3-ZrO_2$ ), e poucos com compósitos de espinélio com zircônia ( $MgAl_2O_4-ZrO_2$ ).

Vários métodos de reforço foram realizados, incluindo microfissuras, devido à transformação durante o resfriamento a partir da temperatura de sinterização de partículas de zircônia tetragonal (t- $ZrO_2$ ) para partículas zircônia monoclinica (m- $ZrO_2$ ) de transformação induzida de tensões.

Claussen e Rühle [37], preparou 25% em peso dos pós de zircônia ( $ZrO_2$ ) compostas por mistura de alumina ( $Al_2O_3$ ) e óxido de magnésio (MgO) com o acetato de zircônio em pó, que se decompõe para formar zircônia ( $ZrO_2$ ) durante um tratamento térmico. A forma tetragonal metastável (t- $ZrO_2$ ) e o monoclinico forma (m- $ZrO_2$ ) de  $ZrO_2$  foram identificados após a prensagem a quente (60% t- $ZrO_2$ ) ou convencional sinterização (20% t- $ZrO_2$ ).

Fujita et al. [38], preparou pó de espinélio, com 24% em peso de zircônia-espinélio composto por mistura do pó e alcóxidos de rotas. As amostras densas (em relação densidade  $\leq 95\%$ ) foram preparadas por sinterização convencional ou prensagem a quente. A matriz de espinélio com tamanho de grão próximo de  $2\mu m$  sinterizado e o tamanho médio das partículas de zircônia ( $ZrO_2$ ) era de  $0,5\mu m$ . Para o prensado a quente (mistura) de materiais, o tamanho dos grãos da matriz de espinélio foi de aproximadamente 4 a  $5\mu m$  e em muito menor ( $1,2\mu m$ ) no composto.

A proporção de zircônia tetragonal (t- $ZrO_2$ ) na composição preparada, os materiais densos foram superiores a 95%, mas era muito mais baixa nas amostras polidas (80%).

Oudjedi et al. [39], preparou pós de materiais densos de espinélio com zircônia ( $MgAl_2O_4-ZrO_2$ ) compósitos (em relação densidade  $\geq 98\%$ ) por sinterização convencional de pós compostos sintetizados pelo método de sol-gel. Eles relataram

que favorece a sinterabilidade da zircônia ( $ZrO_2$ ), e que os materiais densos exibem uma microestrutura muito fina, sem exagero de crescimento de grãos de espinélio.

As partículas de zircônia ( $ZrO_2$ ) apresentaram tamanhos de 0,05-0,2 $\mu m$  e as partículas de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) apresentam tamanhos de 0,5-1 $\mu m$ . As partículas de zircônia ( $ZrO_2$ ) foram finamente misturadas, e eles foram encontrados inteiramente como zircônia tetragonal (t- $ZrO_2$ ), até um conteúdo total de zircônia ( $ZrO_2$ ) igual a 20% em peso.

Suzuki et al. [40], preparou pó composto de ítrio-estabilizado de zircônia ( $ZrO_2$ ) e espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) por um bico duplo de pirólise de pulverização ultrassônica. As partículas foram, sob a forma de esferas, agulhas e algum dos quais eram ocas. O diâmetro médio da esférica de espinélio e zircônia ( $MgAl_2O_4$  e  $ZrO_2$ ) partículas foi de 0,47 $\mu m$  e 0,60 $\mu m$ , respectivamente, mas a distribuição de tamanhos foi relativamente grande.

Os pós foram moídos e compactados isostaticamente a frio antes da sinterização em ar (1700°C por 10 horas). Concluiu-se que o pó contendo 6,64% em mol de ítrio-estabilizado em zircônia ( $ZrO_2$ ), tem uma excelente sinterabilidade, porque a densidade relativa é igual a 97,6%, enquanto o composto com um teor de zircônia ( $ZrO_2$ ) superior (24,49% molar), apresentou baixa sinterabilidade.

Após a sinterização, as partículas de zircônia e espinélio ( $ZrO_2$  e  $MgAl_2O_4$ ) os grãos crescem até tamanhos de cerca de 3 $\mu m$  e 20 $\mu m$ , respectivamente, e, por conseguinte, algumas partículas de zircônia ( $ZrO_2$ ) são aprisionadas nos grãos de espinélio.

Hyun e Song [41], preparou 20% em peso de zircônia ( $ZrO_2$ )-espinélio o composto de pó, pela emulsão à quente, com rota de querosene. O material sinterizado (densidade relativa de 97,8%) consistiu de uma matriz de espinélio (tamanho do grão = 1,5-2 $\mu m$ ), contendo de 1-2 $\mu m$  de cúbico de zircônia (c- $ZrO_2$ ), formando aglomerados constituídos por grãos primários muito menores.

### 3.5 Processamento de Materiais Cerâmicos

#### 3.5.1 Processamento do Espinélio - $MgAl_2O_4$

De maneira convencional, o pó de espinélio  $MgAl_2O_4$  é produzido pelo processo de reação no estado sólido usando óxido de magnésio (MgO) e óxido de alumínio ( $Al_2O_3$ ) como materiais de partida. Neste processo, a mistura é calcinada a altas temperaturas como 1400-1600°C e o óxido de alumínio também pode ser calcinado antes da mistura, para alterar a reatividade da alumina. Tenta-se produzir o espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) a temperaturas menores, pois a fase espinélio é formada em temperaturas de 700°C. Com a utilização do método de co-precipitação via rota envolvendo a desidratação de uma solução de complexos de íons metálicos trietanolamina, foi possível sinterizar o espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) em temperaturas na ordem de 625°C. Como a reação de formação do espinélio a partir dos seus óxidos constituintes, magnésio e alumínio, aparece uma expansão volumétrica de cerca de 5%, na maioria das técnicas de sua utilização é necessário um processo intermediário de calcinação, a temperatura de 1600°C, para realizar a maior parte da reação de formação de espinélio, seguida do processamento de britagem e moagem [42,43,44].

Van Zyl et al. [45] desenvolveu e patenteou um método de produção do composto espinélico de aluminato de magnésio com a fórmula  $Mg(1+x)Al(2+y)O_4$ , na qual  $0 \leq x \leq 0,2$  e  $0 \leq y \leq 0,35$ .

Para esta a produção os particulados de alumínio metálico e óxido de magnésio foram misturados, aquecidos numa temperatura entre 800°C a 1150°C, num ambiente oxidante, causando a oxidação de parte do alumínio. Com o aumento da temperatura para 1350°C, ocorreu uma reação mútua do óxido de alumínio com o óxido de magnésio.

Zhang et al [46], sinterizou pó de espinélio ( $MgAl_2O_4$ ) pelo aquecimento de composição equimolar de óxido de magnésio (MgO) e alumina ( $Al_2O_3$ ) em cloreto de lítio, cloreto de potássio e cloreto de sódio (LiCl, KCl e NaCl). A temperatura de processamento pode ser reduzida a partir de 1300°C (solicitada pelo método

cerâmico convencional de mistura de pós) até 1100°C em cloreto de lítio (LiCl), ou até 1150°C em cloreto de potássio (KCl) ou cloreto de sódio (NaCl).

### **3.5.2 Processamento da Zircônia - ZrO<sub>2</sub>**

A escolha do método de processamento do pó de zircônia a ser selecionado é de suma importância para as propriedades mecânicas da cerâmica, já que, dependendo do método e dos tratamentos térmicos utilizados, as características de morfologia, homogeneidade e tamanho das partículas são alteradas.

O pó de zircônia pode ser obtido pelo o método da co-precipitação de sais, sendo o mais utilizado, pois é um método de baixo custo usado para produção em massa quando comparado com os outros métodos [47]. Este método gera partículas com uma distribuição de tamanho não tão homogêneo [48]. Existem outros métodos de processamento sendo estudados, pois devido a fatores adversos nos métodos atuais que não são ideais, tais como, a necessidade de tratamento térmico em alta temperatura, pouca dispersão, distribuição de grãos não-uniformes, baixa área de superfície e etc [49]. A otimização dos métodos de síntese e de processamento possuem um papel importante nas propriedades mecânicas e físicas da zircônia com ítria.

## 4 PROCEDIMENTOS EXPERIMENTAIS

### 4.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, foram utilizados pós de espinélio,  $MgAl_2O_4$ , (Saint Gobain<sup>®</sup> localizada em Vinhedos-SP) e dióxido de zircônio estabilizado com ítria,  $ZrO_2-Y_2O_3$  (TOSOH<sup>®</sup> do Japão).

O processamento e caracterização dos materiais foram realizados nos laboratórios do UniFoa (Volta Redonda - RJ), UERJ (Resende - RJ) e IAE-AMR (Instituto Aeroespacial - Divisão de Materiais) (São José dos Campos - SP). A Tabela 3 apresenta as principais características das matérias primas utilizadas neste trabalho, sendo que, as mais importantes são os tamanhos de partículas e tamanhos de cristalinos, em ambos os materiais.

**Tabela 3** - Especificações dos pós de espinélio e zircônia.

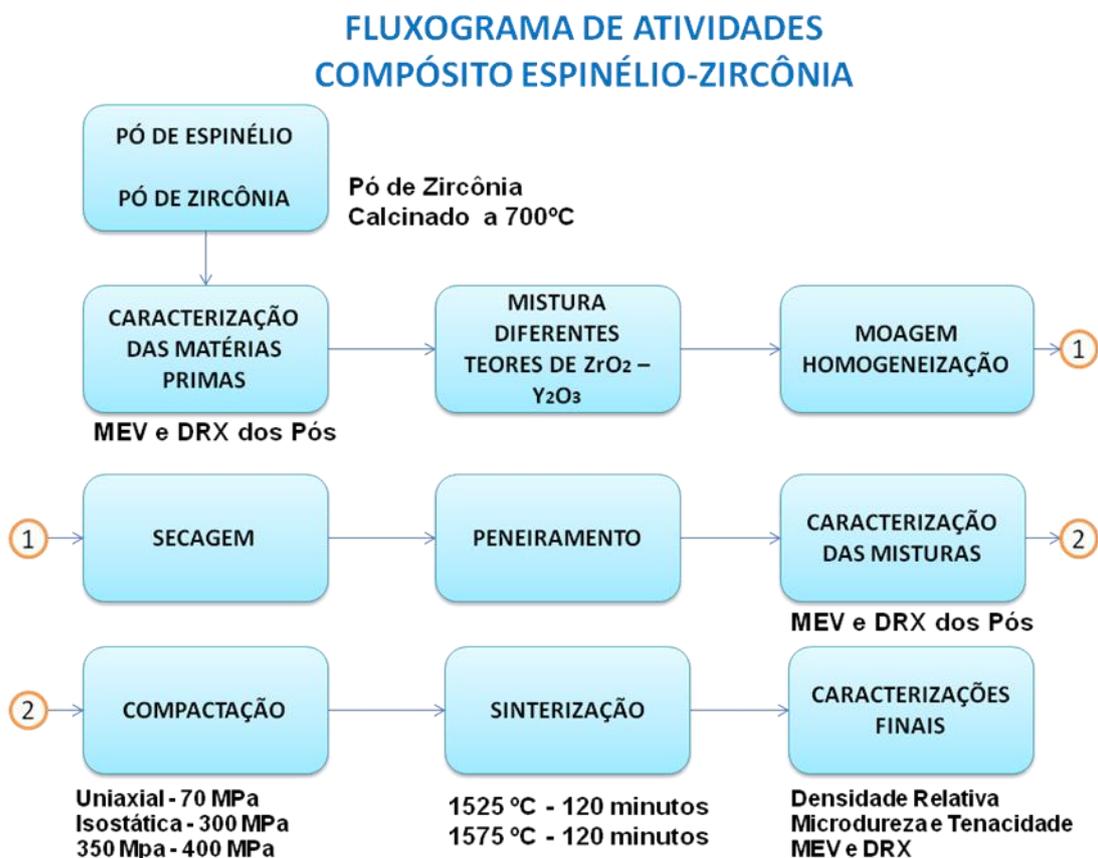
ESPINÉLIO ( $MgAl_2O_4$ )		ZIRCÔNIA ( $ZrO_2-Y_2O_3$ )	
Fabricante: Saint Gobain <sup>®</sup>		Fabricante: TOSOH <sup>®</sup>	
Tamanho de partículas	1,50 $\mu$ m	Tamanho de partículas	0,60 $\mu$ m
Tamanho de cristalito	190nm	Tamanho de cristalito	90nm
Densidade	3,56g/cm <sup>3</sup>	Densidade	6,05g/cm <sup>3</sup>
Composição de 99,9% em peso de $MgAl_2O_4$		Composição de 5,85% em peso de $Y_2O_3$	

**Fonte:** dados dos fornecedores, 2016.

## 4.2 Métodos

A Figura 5 apresenta um fluxograma de atividades relacionadas ao trabalho de dissertação.

**Figura 5** - Fluxograma de atividades realizadas neste trabalho.



Fonte: do autor, 2016.

### 4.2.1 Calcinação

O pó de zircônia foi calcinado em forno MAITEC<sup>®</sup> F1650, em temperatura de 700°C, por 4h, para eliminação do ligante orgânico, presente na matéria-prima e posteriormente desaglomerado e peneirado em peneira de 32µm.

#### 4.2.2 Caracterização das Matérias Primas

As fases presentes, nas matérias primas das amostras, foram identificadas por difração de raios X, utilizando difratômetro modelo XRD-6100 da marca SHIMADZU<sup>®</sup>, com radiação “Cu-K $\alpha$ ”, varredura entre 10° e 80°, aplicando-se passo angular de 0,05° e três segundos de varredura por ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDS (Comitê Misto de Padrões de Difração em Pó) [50]. A morfologia das partículas das matérias primas foi analisada usando a microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando microscópio eletrônico de marca e modelo HITACHI<sup>®</sup> TM-3000.

#### 4.2.3 Mistura em diferentes teores de zircônia estabilizada em ítria - ZrO<sub>2</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Pós de alta pureza de espinélio foram misturados com micropartículas de zircônia utilizando moagem a úmido, com teores de zircônia estabilizada em ítria - ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) de 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em peso.

#### 4.2.4 Moagem / Homogeneização

Os pós de espinélio foram misturados com 10%, 20%, 30%, 40% e 50% em peso de zircônia estabilizada em ítria ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) e posteriormente moídos em moinho/misturador, modelo FRITSCH<sup>®</sup> Pulverisette P-5 utilizando álcool isopropílico e seguindo os seguintes parâmetros de processo:

- Vasos de carbetto de tungstênio de 225ml;
- Esferas de carbetto de tungstênio com 10mm de diâmetro;
- Velocidade de rotação de 250rpm;
- Relação de massas de esferas para massa de pó de 6:1;
- Tempo 60 minutos.

Jarros e esferas de moagem de WC (carbetto de tungstênio), foram utilizados devido à alta dureza e resistência ao desgaste desses materiais. Essas

propriedades reduzem a possibilidade de contaminação dos pós aqui estudados, a qual poderia alterar as propriedades pretendidas os produtos finais.

#### **4.2.5 Secagem**

As suspensões, após a moagem, foram secas por 48 horas em estufa a 120°C.

#### **4.2.6 Peneiramento**

Os pós depois de secos foram peneirados na peneira de aço inox, com malha de 64µm.

#### **4.2.7 Compactação**

Os pós das diferentes composições (espinélio com teores de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  de 10%, 20%, 30%, 40% ou 50% em peso) foram compactados em matriz de aço temperado de diâmetro de 15mm, em prensa uniaxial sob pressão de 70MPa por 30 segundos. Em seguida, parte dos compactos experimentaram subsequentemente, prensagem isostática sob 300MPa, 350MPa e 400MPa de pressão. Nesta etapa, realizada no IAE-AMR localizado em São José dos Campos-SP, as amostras foram encapsuladas em invólucro de borracha, sendo seguido de aplicação de vácuo e imersão em óleo mineral, por 1 minuto.

#### **4.2.8 Sinterização**

As amostras foram sinterizadas no forno MAITEC<sup>®</sup> F1650, sem controle atmosférico, com taxa de aquecimento e resfriamento de 5°C/min, atingindo temperatura final de 1525°C-120min (para compactados uniaxialmente) e 1575°C-

120min em todas as condições de compactação uniaxial e isostáticas descritas no item anterior.

#### **4.2.9 Caracterização das Amostras Sinterizadas**

As amostras sinterizadas foram caracterizadas através da determinação da densidade relativa, análise dos ensaios mecânicos (microdureza e tenacidade à fratura), análise microestrutural através de microscopia eletrônica de varredura (MEV) e análise cristalográfica por difração de raios X (DRX).

#### **4.3 Determinação da Densidade Relativa**

A massa específica dos corpos a verde (compactado) foi determinada pelo método geométrico e pela pesagem das amostras. As amostras foram medidas com micrômetro, precisão de 0,001mm, e posteriormente pesadas em balança analítica de precisão  $10^{-5}$ g. Para maior grau de precisão, foram realizadas cinco medições de cada amostra para obter-se um valor médio confiável.

#### **4.4 Propriedades Mecânicas das Amostras Sinterizadas**

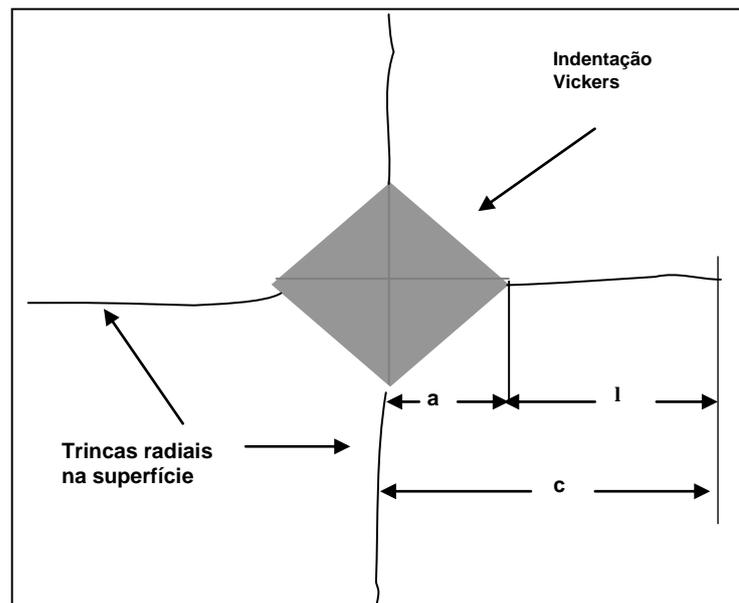
As amostras foram embutidas em resina a quente e posteriormente lixadas, a fim de preservar o alinhamento das mesmas. Dureza e tenacidade à fratura foram avaliadas, utilizando método de indentação Vickers, baseando-se nas normas ASTM-C-1327-99 [51] e ASTM-C-1421-99 [52]. Os resultados foram correlacionados com a densificação, quantidade de fase tetragonal e microestrutura.

#### 4.4.1 Dureza Vickers

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras seguiu a norma ASTM-C-1327-99 [51], a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas.

Por razões estatísticas, foram realizadas 10 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 1Kgf , aplicada durante 30 segundos, utilizando microdurômetro TIME<sup>®</sup>-China. A Figura 6 apresenta de forma esquemática uma Indentação Vickers.

**Figura 6** - Desenho esquemático da Indentação de Vickers.



**Fonte:** adaptado pelo autor, 2016.

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões seja de quatro vezes a diagonal da indentação (4d). Somente as diagonais de impressão consideradas aceitáveis dentro dos padrões da norma foram medidas utilizando o microscópio ótico, e analisador de imagens, com aumento de 100X.

Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da Dureza Vickers do material (GPa).

$$HV = 0,0018544 \cdot \left( \frac{P}{d^2} \right) \quad (1)$$

Onde:

HV = Dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N);

d = média aritmética do comprimento das duas diagonais (mm).

#### 4.4.2 Tenacidade à Fratura - $K_{IC}$

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de tenacidade à fratura das amostras seguiu a norma ASTM-C-1421-99 [52], a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da tenacidade à fratura de cerâmicas avançadas em temperatura ambiente.

Cada impressão Vickers apresentou dois pares de trincas radiais, (Figura 6) o que gerou um total de 60 pares de trincas. Nos cálculos, foram utilizadas para cada amostra pelo menos 30 pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Os valores de tenacidade à fratura foram calculados com base na equação proposta por Antis *et al.* [53]:

$$K_{IC} = 0,016 \left( \frac{E}{H} \right)^{1/2} \frac{P}{c^{3/2}} \quad (2)$$

Onde:

$K_{IC}$  = tenacidade à fratura do material (MPa.m<sup>1/2</sup>);

P = carga aplicada (N);

E = módulo de elasticidade do material, calculado pela regra das misturas (GPa);

H = dureza do material (GPa);

a = semi-diagonal da impressão Vickers (m);

l = comprimento da trinca(m);

c = l + a (m).

#### 4.5 Análise Microestrutural - MEV

A análise microestrutural nos corpos-de-prova foi realizada utilizando microscópio eletrônico de varredura, utilizando MEV HITACHI® TM-3000.

#### 4.6 Análise Cristalográfica - DRX

A quantificação de fração volumétrica da fase ZrO<sub>2</sub> monoclinica  $F_M$  foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos  $(\bar{1}11)_M$  e  $(111)_M$  e ainda, do pico de ZrO<sub>2</sub> tetragonal  $(101)_T$ .

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1+0,311X_M} \quad (3)$$

Para o qual:

$$X_M = \frac{(\bar{1}11)_M + (111)_M}{(\bar{1}11)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (4)$$

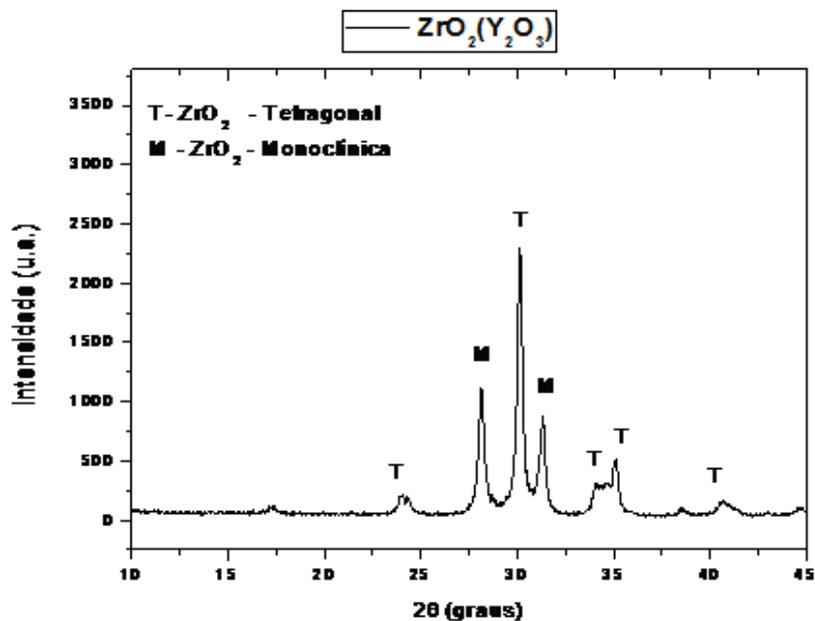
onde:  $(\bar{1}11)_M$   $2\theta = 28,0^\circ$ ;  $(111)_M$   $2\theta = 31,2^\circ$ ;  $(101)_M$   $2\theta = 30,0^\circ$ , representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos  $(\bar{1}11)_M$  e  $(111)_M$ , no plano tetragonal  $(101)_T$ .

## 5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1. Caracterização das Matérias-Primas

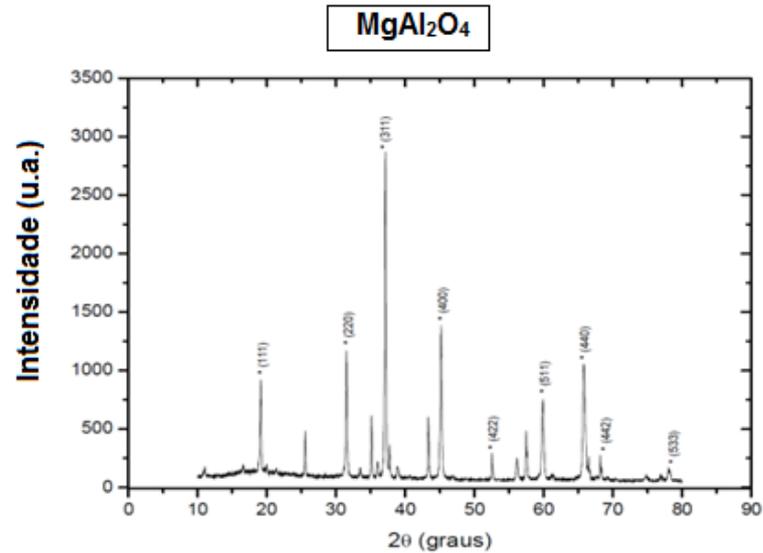
A Figura 7 apresenta os resultados das análises de difração de raios X das diferentes matérias-primas investigadas neste trabalho.

**Figura 7** - Difratoograma de raios X das matérias-primas: **(a)**  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , onde T -  $ZrO_2$  Tetragonal, M -  $ZrO_2$  Monoclínica; **(b)** - Espinélio,  $MgAl_2O_4$ .



(a)

Fonte: do autor, 2016.



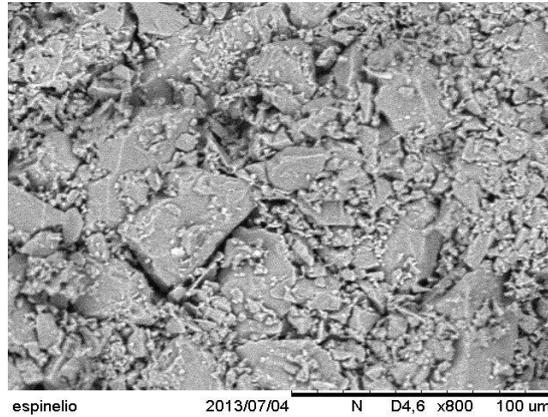
(b)

Fonte: do autor, 2016.

Observa-se do difratograma apresentado na Figura 7(a), que nos pós cerâmicos de zircônia calcinados utilizados como matéria prima, estão presentes as fases zircônia ( $ZrO_2$ ) tetragonal majoritária, e monoclinica (badeleita) em menor quantidade. Nota-se ainda que, dentro do limite de detecção do difratômetro de raios X, não há contaminação dos materiais de partida, por outros materiais cristalinos. Os cálculos de fração volumétrica de fase monoclinica realizados indicam a presença de cerca de 15% de fase monoclinica. Na Figura 7(b), o pó de espinélio apresenta alta cristalinidade com picos exclusivamente de  $MgAl_2O_4$ , microficha PDF#21-1154.

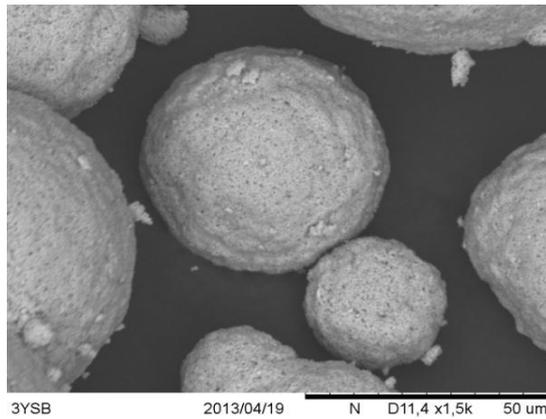
A Figura 8 apresenta micrografias obtidas por MEV, representativas da morfologia dos pós de Espinélio, pós de zircônia antes da calcinação, e zircônia após calcinação, respectivamente.

**Figura 8** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos sistemas de partículas de: **(a)**  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ . **(b)**  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$ . **(c)**  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após calcinação a  $700^\circ\text{C}$ -120min.



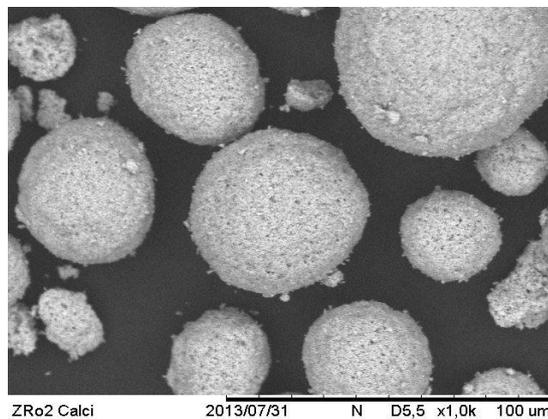
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

**Fonte:** do autor, 2016.



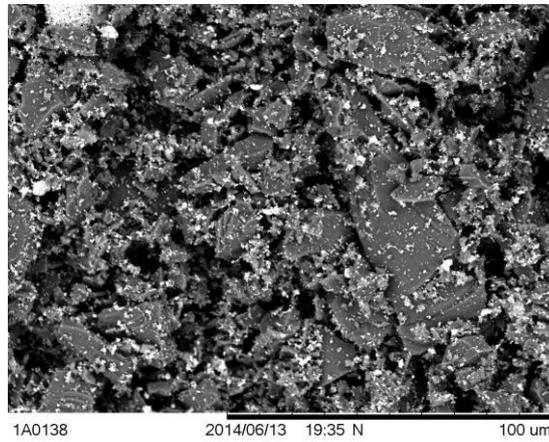
**(c)**

**Fonte:** do autor, 2016.

A Figura 8(a) apresenta um sistema de partículas irregulares com partículas de diferentes formatos e tamanhos. A Figura 8(b) apresenta a morfologia típicas dos pós como recebidos do fabricante, indicando a presença de aglomerados esféricos de tamanhos variados, típicos de processo de atomização dos pós com presença de ligante. Após a calcinação destes pós atomizados com ligante, verifica-se, que na Figura 8(c), a estrutura esférica se manteve, porém trata-se de uma estrutura porosa e de fácil fragmentação. Assim entende-se que, na calcinação, os ligantes foram eliminados por evaporação, e com isso os aglomerados se tornaram frágeis. É possível verificar ainda, que nas ampliações maiores, como 20.000X por exemplo, as partículas individuais possuem tamanhos muito pequenos, próximos a escalas nanométricas, porém a identificação de tamanhos médios pela técnica de microscopia não são conclusivas.

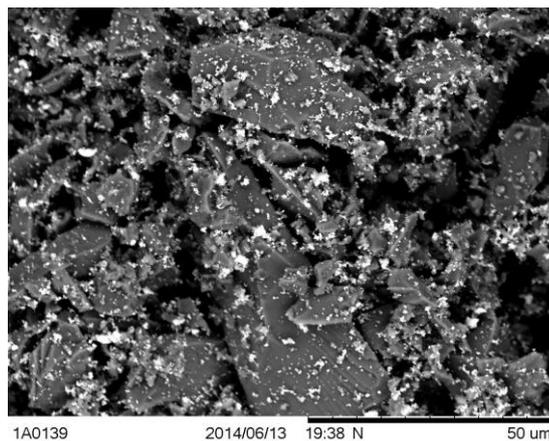
As Figuras 9, 10, 11, 12 e 13 apresentam as micrografias representativas das misturas dos pós que foram desenvolvidos neste trabalho.

**Figura 9** - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 90% em peso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :10%  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após moagem/homogeneização. **(a)** Ampliação de 1000x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 4000x.



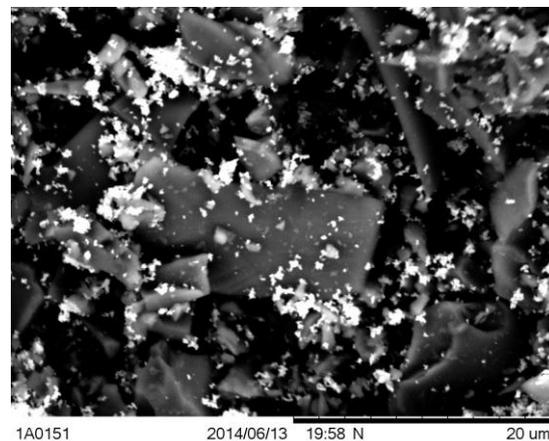
**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



**(b)**

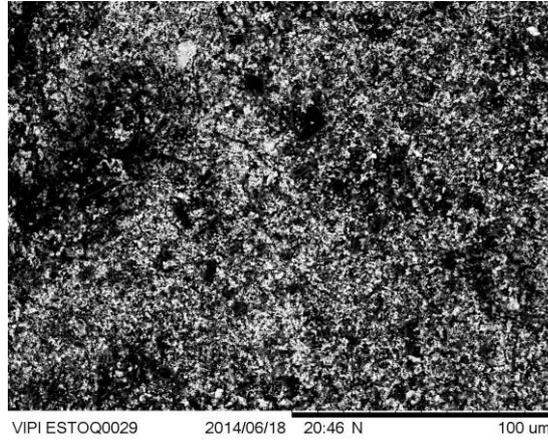
Fonte: do autor, 2016.



**(c)**

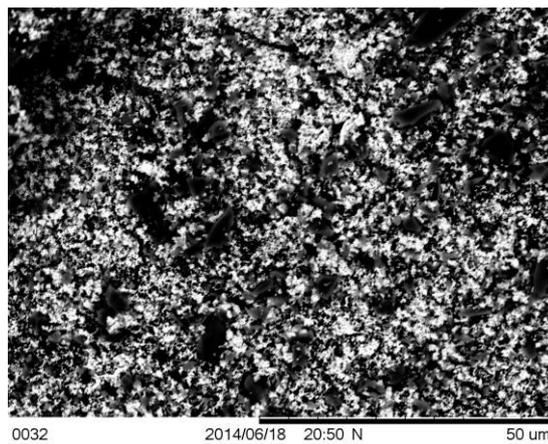
Fonte: do autor, 2016.

**Figura 10** - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 80% em peso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :20%  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após moagem/homogeneização.  
**(a)** Ampliação de 800x. **(b)** Ampliação de 1800x. **(c)** Ampliação de 2000x.



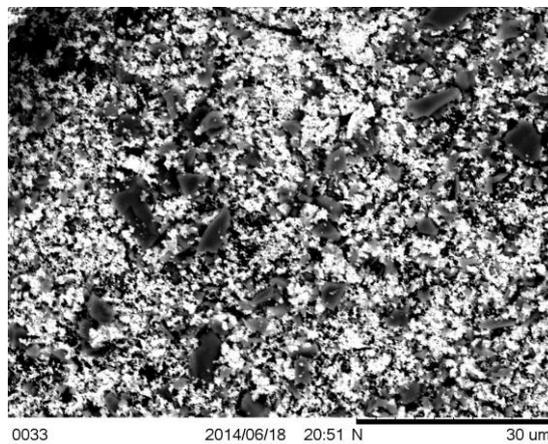
**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



**(b)**

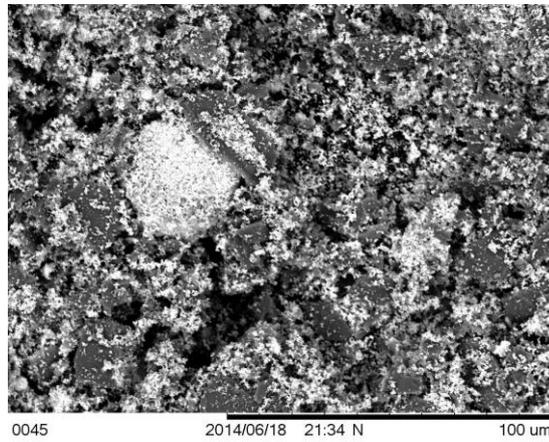
Fonte: do autor, 2016.



**(c)**

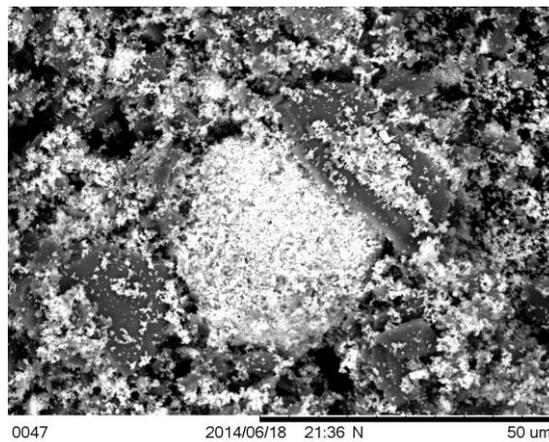
Fonte: do autor, 2016.

**Figura 11** - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 70% em peso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :30%  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após moagem/homogeneização. **(a)** Ampliação de 1000x. **(b)** Ampliação de 1800x. **(c)** Ampliação de 3000x.



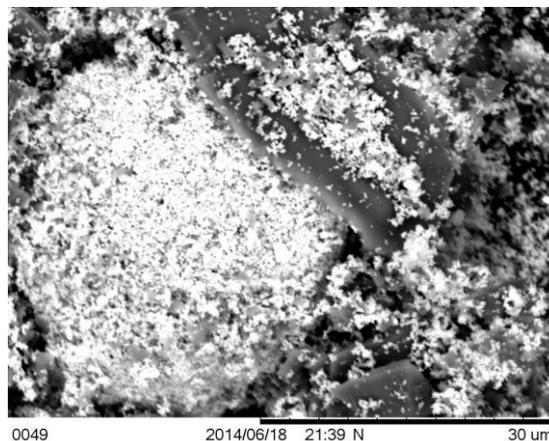
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

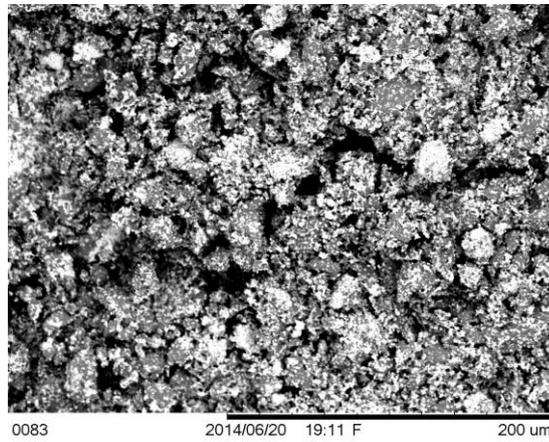
**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

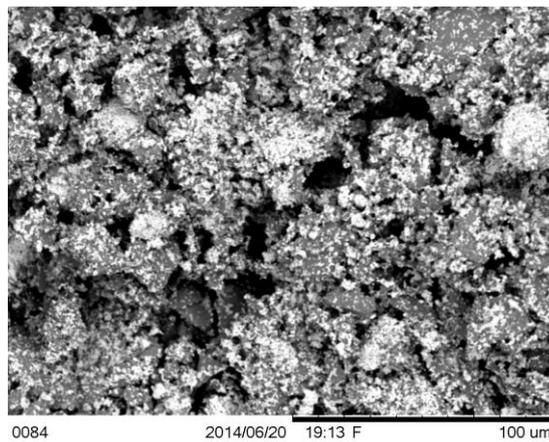
**Fonte:** do autor, 2016.

**Figura 12** - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 60% em peso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :40%  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após moagem/homogeneização. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 800x. **(c)** Ampliação de 1500x.



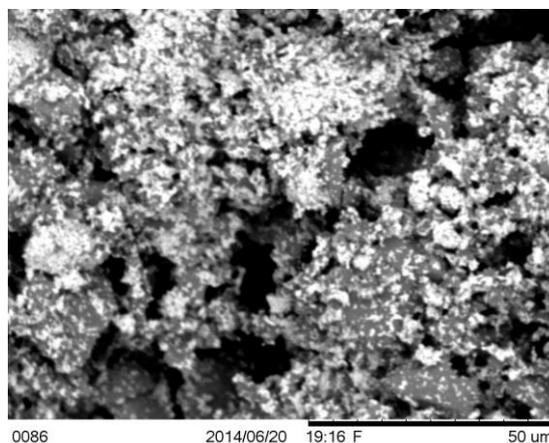
**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



**(b)**

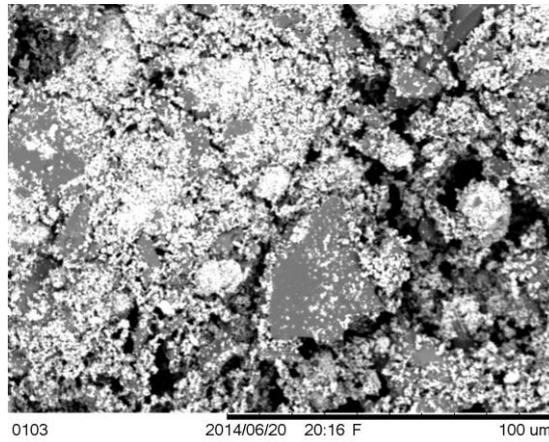
Fonte: do autor, 2016.



**(c)**

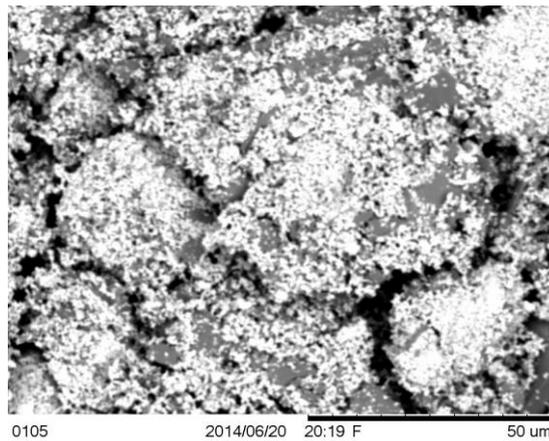
Fonte: do autor, 2016.

**Figura 13** - Microscopia eletrônica de varredura representativa do sistema de partículas composto de 50% em peso de  $\text{MgAl}_2\text{O}_4$ :50%  $\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  após moagem/homogeneização. **(a)** Ampliação de 1000x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 2000x.



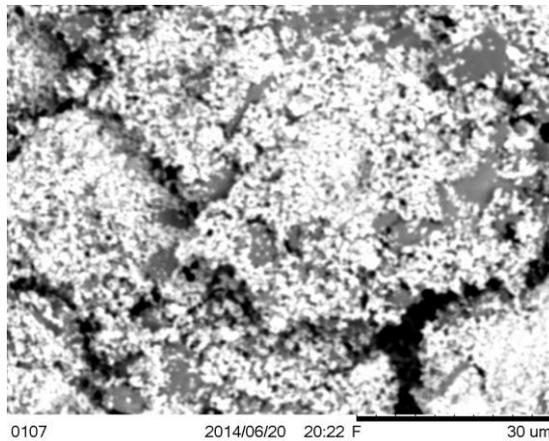
**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



**(b)**

Fonte: do autor, 2016.



**(c)**

Fonte: do autor, 2016.

As análises das figuras 9, 10, 11, 12 e 13, indicam que os pós de zircônia,  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , partículas branca nas micrografias, dispersos na matriz de espinélio,  $MgAl_2O_4$ , estão bem distribuídos sem formação de regiões saturadas de zircônia.

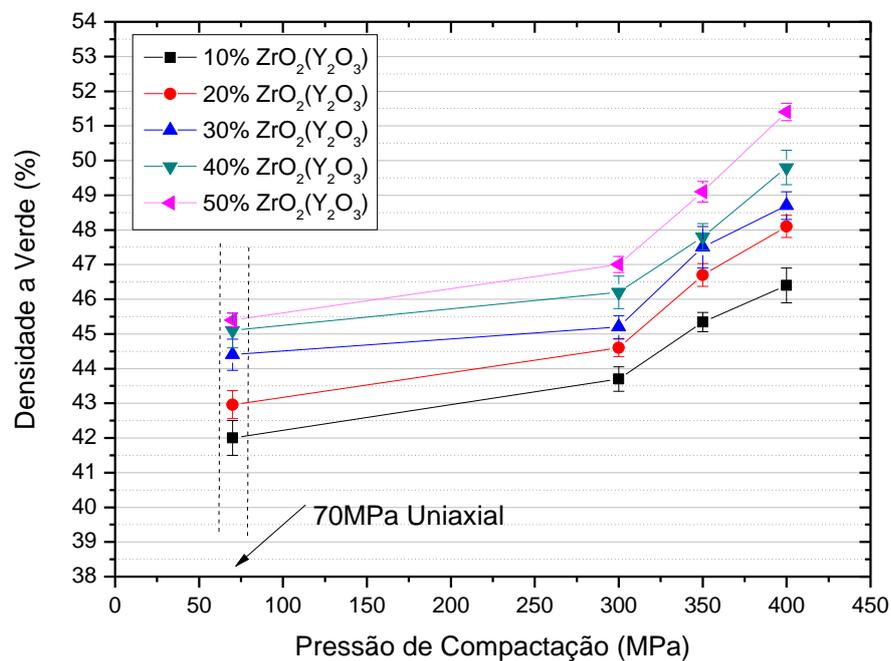
Isto indica que a homogeneização foi eficiente. As proporções de partículas de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  presentes nessas micrografias também estão coerentes com as proporções apresentadas nas misturas originais.

Em relação ao fenômeno de moagem pelo qual as misturas foram submetidas, uma análise microestrutural superficial em qualquer micrografia ou proporção analisada, indica que as partículas de espinélio não sofreram redução significativa e nem alterações morfológicas consideráveis, em relação as partículas originais, a Figura 8(a) indicando que o tempo de moagem utilizado de 60 minutos e ou as velocidades utilizadas, não foram suficientes para fragmentação do pó de espinélio, notadamente de alta dureza, superior a 15GPa [30,31].

## 5.2. Caracterização dos Compactos

A densidade a verde dos compactos, medida pelo método geométrico, é apresentada na Figura 14.

**Figura 14** - Densidade a verde em função da pressão de compactação e do teor de  $ZrO_2(Y_2O_3)$ .



**Fonte:** do autor, 2016.

Os resultados apresentados na Figura 14 indicam que o aumento da adição de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  na mistura de pós, aumenta a compactabilidade do pó, independentemente do tipo de técnica de prensagem adotada na consolidação das partículas. Analisando isoladamente a compactação uniaxial a 70MPa, verifica-se que a variação de dopagem de 10% a 50% de  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , produz compactos com 42% e 45% de densidade a verde, respectivamente. O efeito possivelmente se deve as características morfológicas das partículas de  $ZrO_2$  utilizadas nas misturas e apresentadas nas Figuras 8(e),(f). Devido ao seu tamanho reduzido frente ao pó da matriz de espinélio, após o processo de moagem as partículas submicrométricas de  $ZrO_2$  são misturadas homogeneamente e durante a compactação se alojam nos

interstícios das partículas de espinélio, produzindo corpos mais compactos, eliminados poros e por consequência aumentando a densidade a verde.

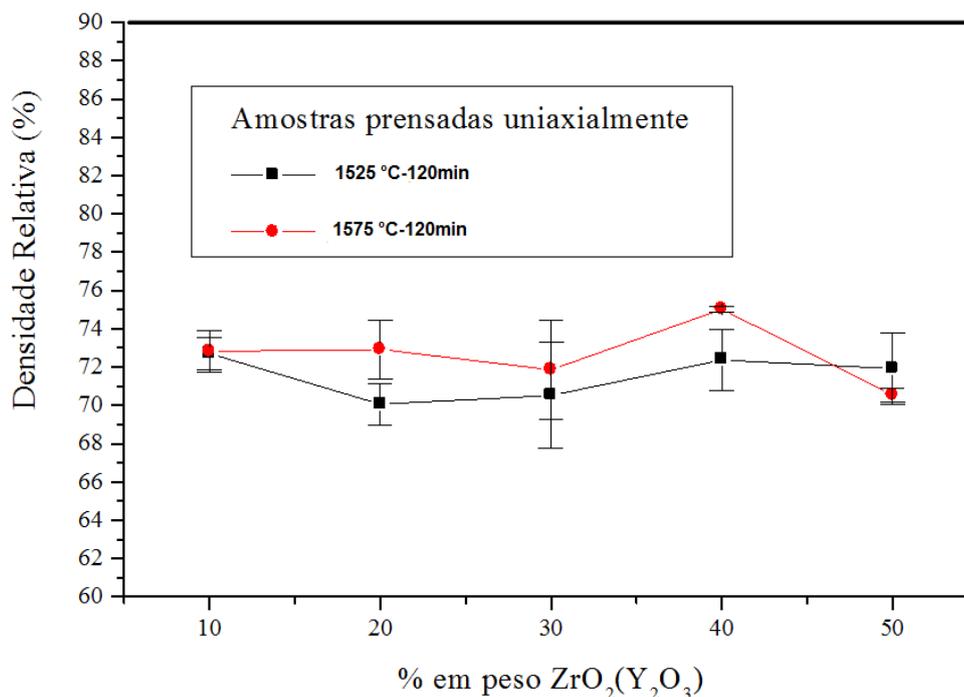
O uso de pressões maiores aplicadas isostaticamente indica que o uso de maiores pressões contribui diretamente com o aumento da densidade a verde. Na pressão de compactação de 400MPa, as amostras com 50% de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  amostras chegam a alcançar valores superiores a 51% de densidade no material compactado.

### 5.3. Caracterização dos Sinterizados

#### 5.3.1 Densidade Relativa

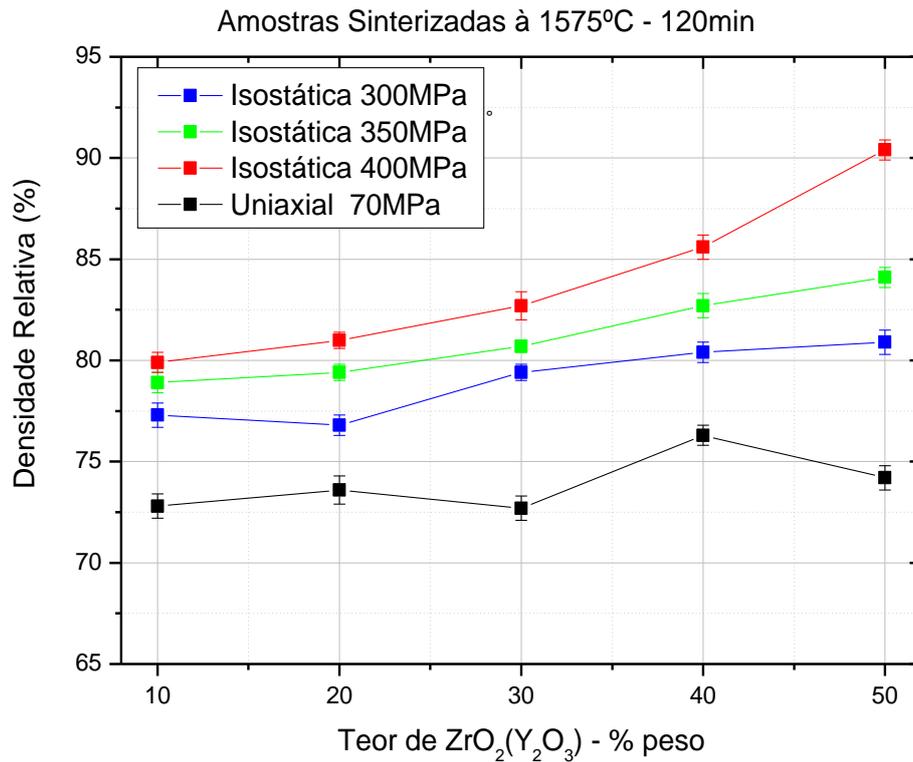
A Figura 15 apresenta os resultados de densidade relativa dos compósitos após sinterização.

**Figura 15** - Densidade relativa em função do teor de zircônia adicionada: **(a)** Comparação densidade relativa das amostras prensadas uniaxialmente. **(b)** Comparação densidade relativa das amostras isostáticas x uniaxial.



**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



(b)

Fonte: do autor, 2016.

As amostras prensadas uniaxialmente a 70MPa foram sinterizadas a 1525°C-120min e 1575°C-120min, Figura 15(a). Os resultados indicam que a densidade relativa flutua entre 70 e 75%, independente do teor de zircônia adicionado à matriz de espinélio e da temperatura final de sinterização. Assim, pode-se demonstrar que a 70MPa, e sob efeito de pressão uniaxial, a presença de maiores teores de  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , o material não é suficiente para melhorar a densificação, quando se submete o material a 1525°C-120min, indicando baixa sinterabilidade nesta temperatura.

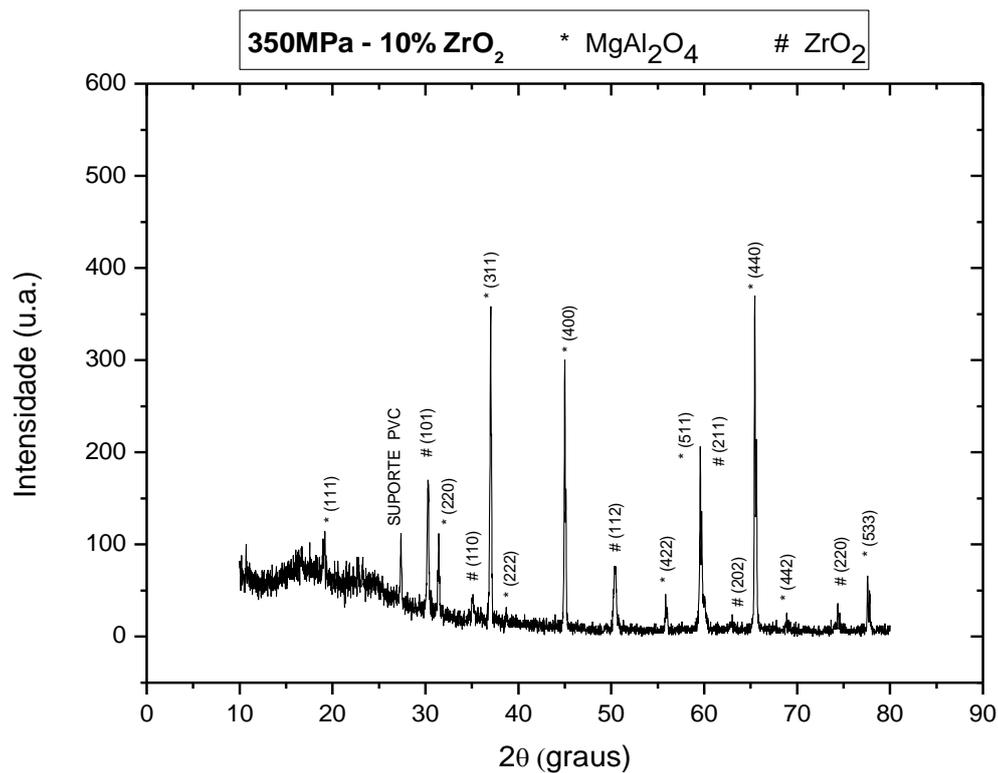
Ao analisar os resultados dos materiais submetidos a prensagem isostática em diferentes pressões (300MPa, 350MPa ou 400MPa), Figura 15(b) e sinterizados exclusivamente a 1575°C, verificam-se ganhos expressivos de densidade relativa para amostras compactadas isostaticamente e com maiores teores de zircônia. Nas maiores pressões isostáticas experimentadas pelos compósitos, 400MPa, e maiores teores de zircônia, 50%, as amostras sinterizadas alcançaram densidades superiores a 90% da densidade teórica, demonstrando e

eficiência da dopagem de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  no espinélio, das pressões isostáticas, aliado a temperatura de  $1575^\circ C-120min$ , na densificação do compósito.

### 5.3.2 Análise Cristalográfica - DRX

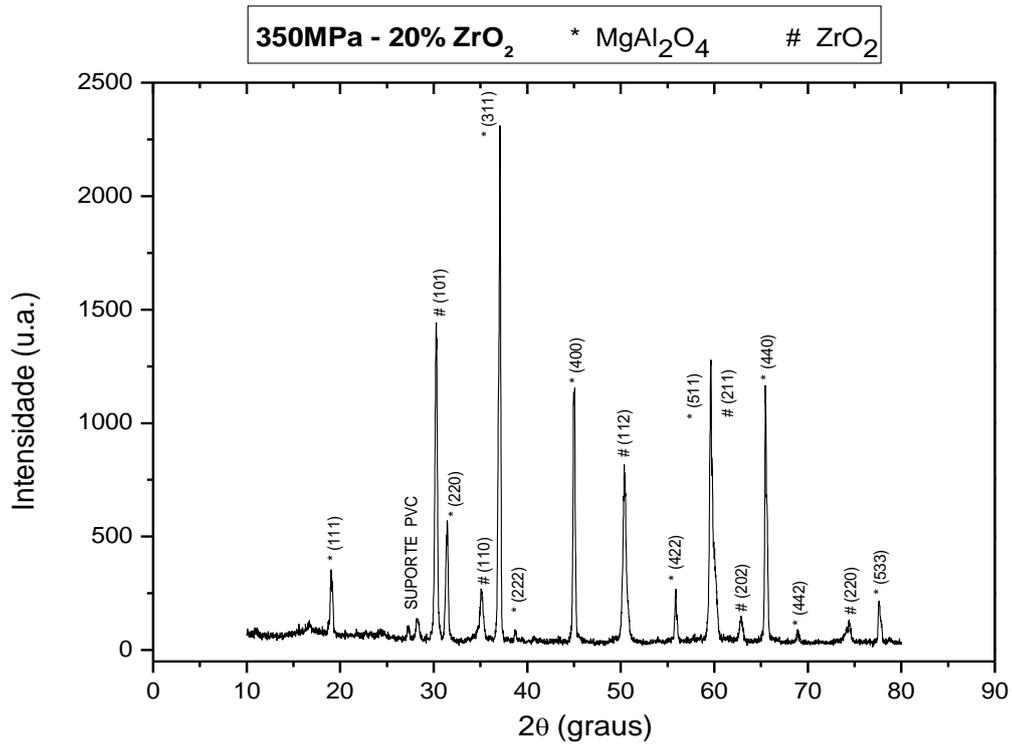
A Figura 16 apresenta resultados de difração de raios X representativos do compósito espinélio-zircônia, prensados isostaticamente a 350MPa, e sinterizado a  $1575^\circ C-120$  minutos.

**Figura 16** - Difractogramas representativos das amostras sinterizadas a  $1575^\circ C$ , compactadas a 350MPa. **(a)** 90% em peso de  $MgAl_2O_4:10\%$   $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; **(b)** 80% em peso de  $MgAl_2O_4:20\%$   $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; **(c)** 70% em peso de  $MgAl_2O_4:30\%$   $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; **(d)** 60% em peso de  $MgAl_2O_4:40\%$   $ZrO_2(Y_2O_3)$ ; **(e)** 50% em peso de  $MgAl_2O_4:50\%$   $ZrO_2(Y_2O_3)$ .



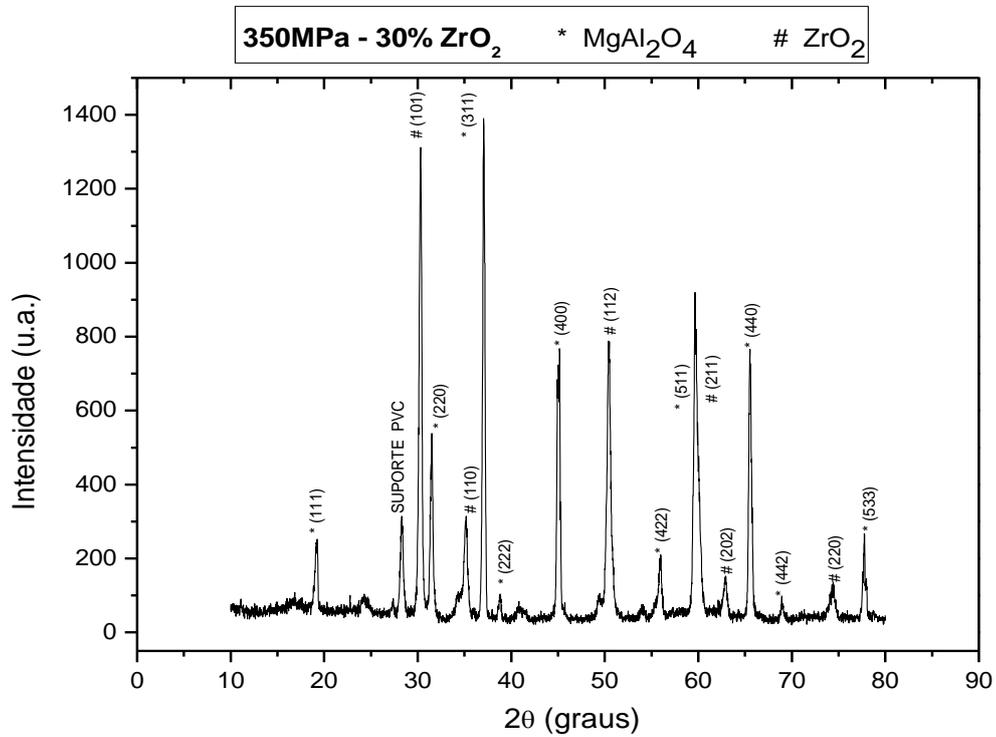
**(a)**

Fonte: do autor, 2016.



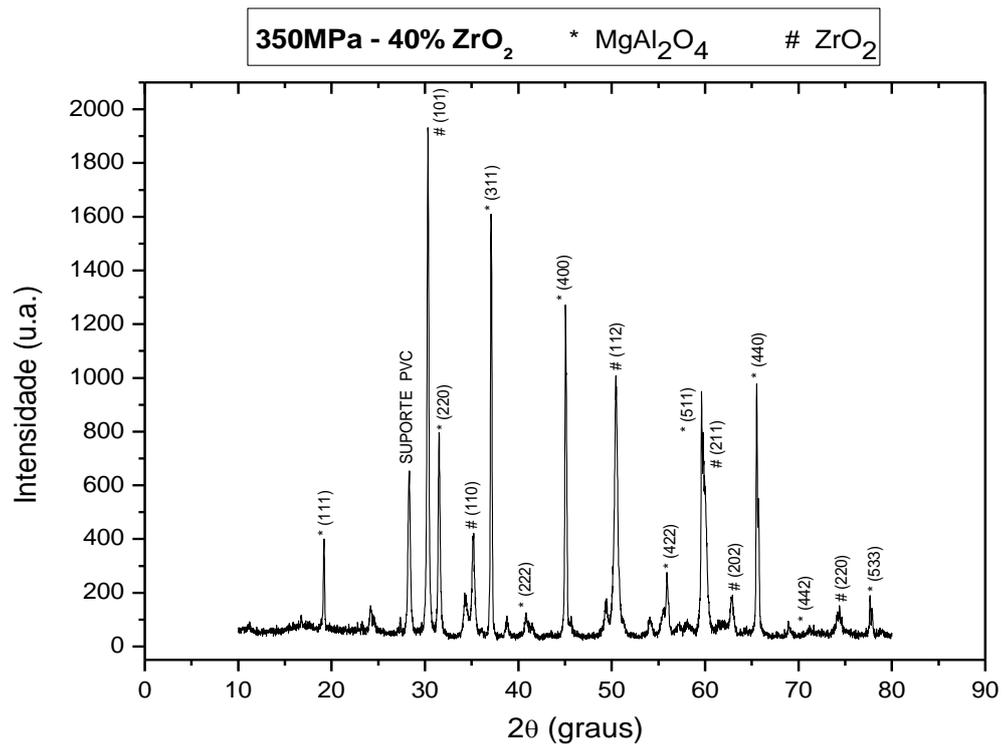
(b)

Fonte: do autor, 2016.



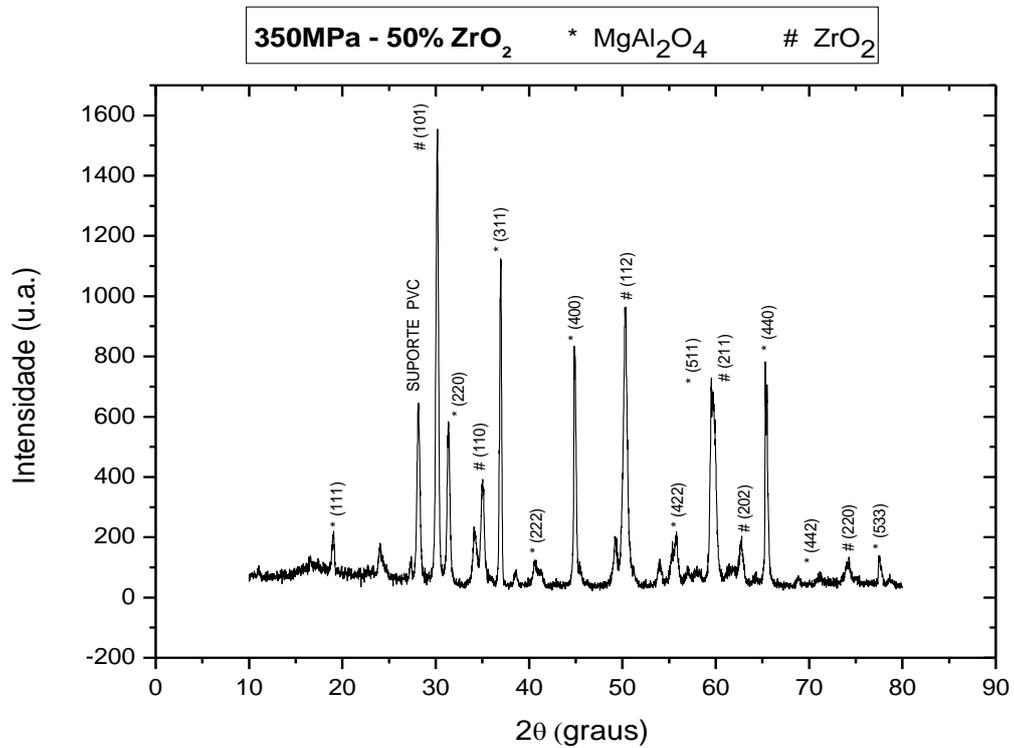
(c)

Fonte: do autor, 2016.



(d)

Fonte: do autor, 2016.



(e)

Fonte: do autor, 2016.

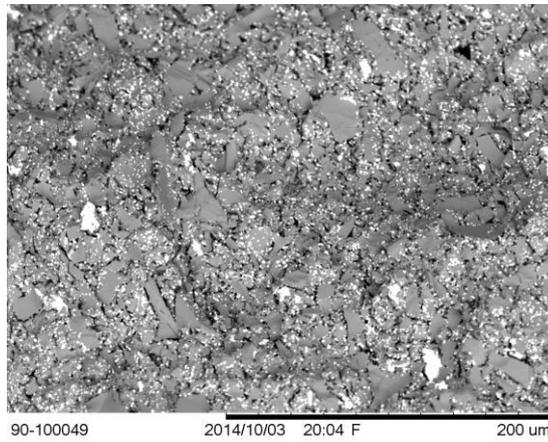
Analisando a Figura 16, verifica-se uma estabilidade das fases  $MgAl_2O_4$  e  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , presentes nos pós de partida, indicando que as fases possuem estabilidade e permanecem inertes nas condições de sinterização utilizadas neste trabalho. Em respeito a fase  $ZrO_2(Y_2O_3)$ , o difratograma apresentado na Figura 7(a) indicava a presença de  $ZrO_2$  tetragonal e monoclinica. Após a sinterização, a fase monoclinica não é mais observada, independente da composição analisada, indicando total estabilização da fase tetragonal após sinterização.

Os resultados da análise de fases realizadas em outras pressões de compactação ou temperatura de sinterização foram semelhantes em termos das fases presentes.

### **5.3.3 Análise Microestrutural - MEV**

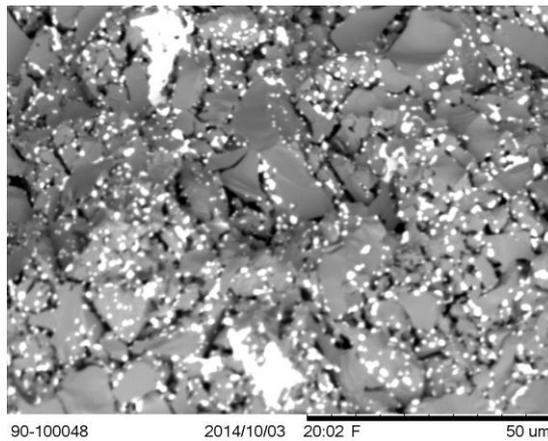
As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 apresentam resultados da análise microestrutural realizada nos compósitos espinélio-zircônia, prensados isostaticamente a 400MPa e sinterizados a 1575°C-120 minutos.

**Figura 17** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  90:10- após sinterização a  $1575^\circ\text{C}$ -120min. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 3000x.



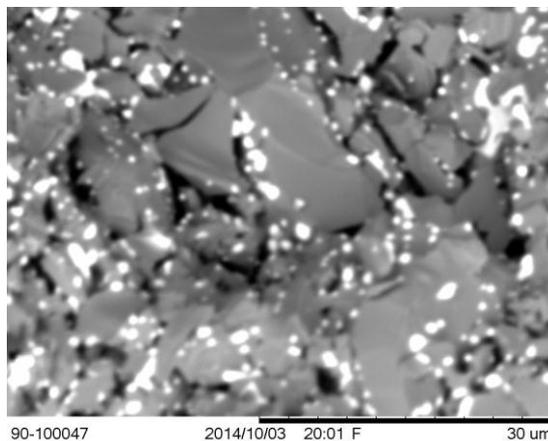
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

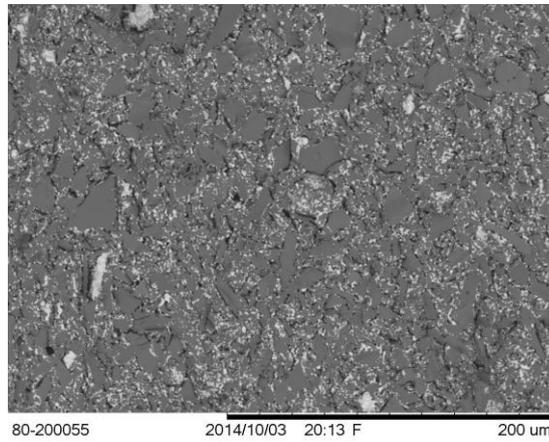
**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

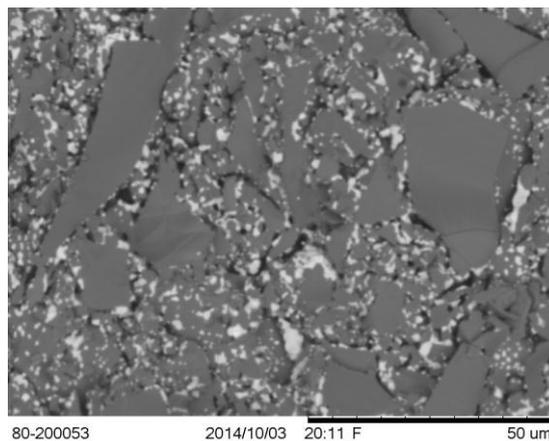
**Fonte:** do autor, 2016.

**Figura 18** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  80:20- após sinterização a  $1575^\circ\text{C}$ -120min. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 3000x.



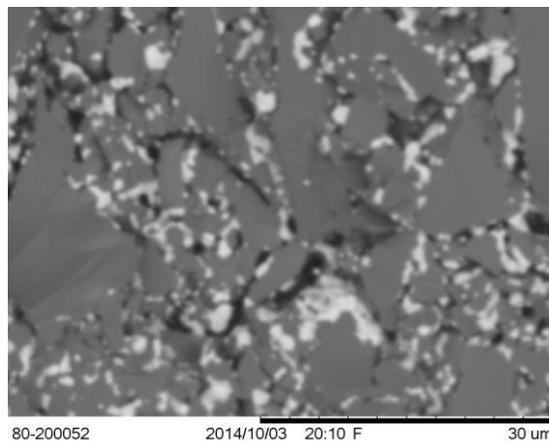
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

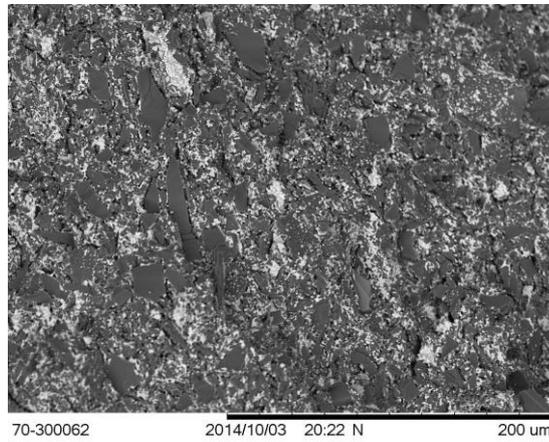
**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

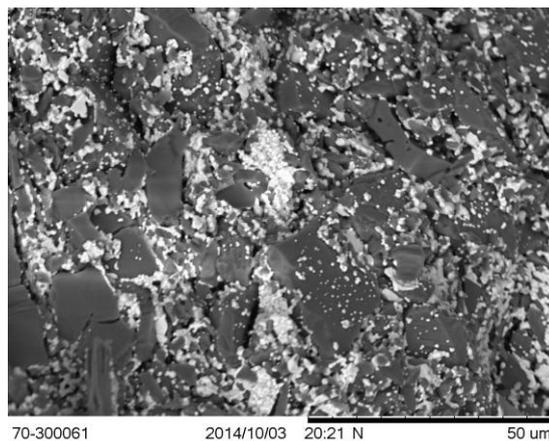
**Fonte:** do autor, 2016.

**Figura 19** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  70:30- após sinterização a  $1575^\circ\text{C}$ -120min. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 3000x.



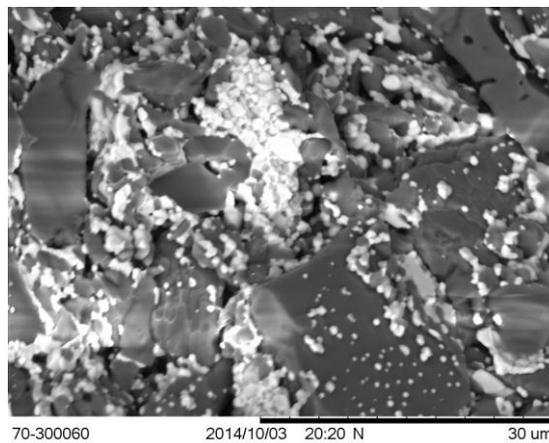
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

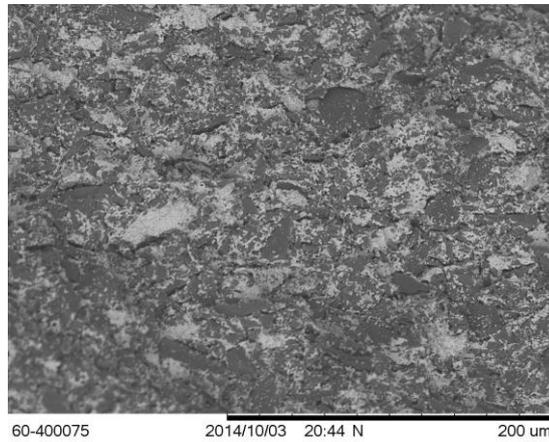
**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

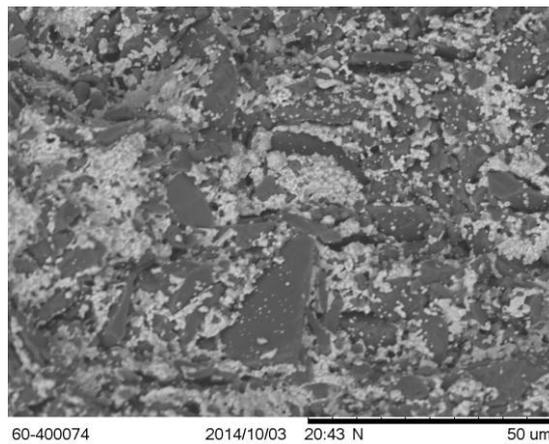
**Fonte:** do autor, 2016.

**Figura 20** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  60:40- após sinterização a  $1575^\circ\text{C}$ -120min. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 3000x.



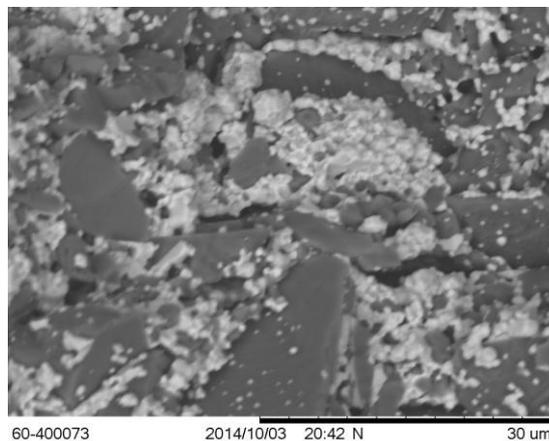
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

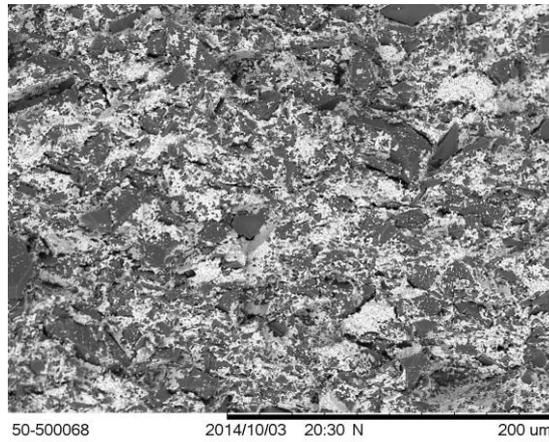
**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

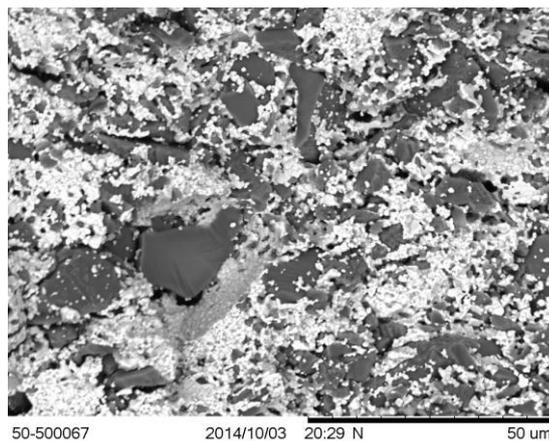
**Fonte:** do autor, 2016.

**Figura 21** - Microscopia eletrônica de varredura representativa dos compósitos  $\text{MgAl}_2\text{O}_4:\text{ZrO}_2(\text{Y}_2\text{O}_3)$  50:50- após sinterização a  $1575^\circ\text{C}$ -120min. **(a)** Ampliação de 500x. **(b)** Ampliação de 1500x. **(c)** Ampliação de 3000x.



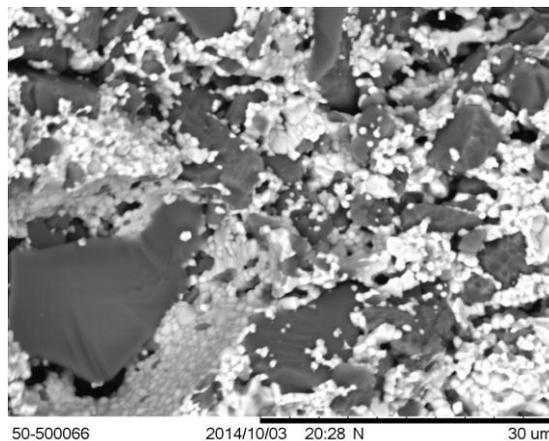
**(a)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(b)**

**Fonte:** do autor, 2016.



**(c)**

**Fonte:** do autor, 2016.

Pelas Figuras 17, 18, 19, 20 e 21, nota-se a presença de grãos de  $ZrO_2$  Tetragonal esféricos de tamanhos próximos a  $1\mu m$  enquanto os grãos da matriz de espinélio variam em tamanho e forma, criando uma microestrutura duplex com características bem distintas. A homogeneidade da zircônia entre os grãos de espinélio é desejada para que possa fornecer ao material os efeitos da tenacificação por transformação de fases quando do crescimento de trincas, como será posteriormente discutido.

### 5.3.4 Propriedades Mecânicas

A Tabela 4 apresenta resultados de dureza e tenacidade a fratura realizadas em amostras sinterizadas a  $1575^\circ C$ .

**Tabela 4** - Propriedades mecânicas das amostras sinterizadas.

Propriedades Mecânicas	Condição de compactação (sinterizada a $1575^\circ C$ )	Teor de Zircônia (% peso)				
		10	20	30	40	50
Dureza Vickers (HV)	Uniaxial 70 MPa	$301\pm 7$	$297\pm 6$	$252\pm 7$	$278\pm 4$	$201\pm 7$
	Isostática 300 MPa	$381\pm 6$	$307\pm 6$	$313\pm 5$	$261\pm 7$	$317\pm 5$
	Isostática 350 MPa	$300\pm 6$	$372\pm 6$	$275\pm 6$	$375\pm 5$	$378\pm 7$
	Isostática 400 MPa	$378\pm 7$	$353\pm 5$	$357\pm 5$	$398\pm 7$	$486\pm 5$
Tenacidade à Fratura ( $MPa.m^{1/2}$ )	Isostática 400 MPa	$1,37\pm 0,4$	$1,61\pm 0,3$	$1,75\pm 0,2$	$2,0\pm 0,2$	$2,42\pm 0,2$

**Fonte:** do autor, 2016.

Os resultados apresentados indicam que em todas as condições de fabricação, a dureza está variando entre 300MPa e 400MPa. De fato, a fase zircônia possui dureza inferior ao espinélio, porém o aumento deste teor de zircônia que poderia acarretar em perdas consideráveis de dureza, está sendo compensado pelo aumento da densidade relativa do material. O alto índice de porosidade apresentado nas amostras prensadas uniaxialmente e isostaticamente (300MPa e 350MPa) inviabilizaram a medição da tenacidade a fratura destes materiais. Porém, as amostras prensadas a 400MPa e sinterizadas a  $1575^\circ C$  apresentaram resultado de tenacidade que variam entre  $1,37 MPa.m^{1/2}$  e  $2,42MPa.m^{1/2}$ , reflexo do aumento da densificação e de teor de zircônia adicionada ao compósito, que leva a melhoria da tenacidade pela atuação de agentes tenacificantes por transformação de fases.

## 6 CONCLUSÕES

Com o desenvolvimento e caracterização do compósito Espinélio reforçado com Zircônia estabilizada com Ítria, proporcionou a criação de um novo produto para aplicação odontológica, no qual gerou uma patente.

Os compósitos de espinélio-zircônia com teores de zircônia entre 10 e 50%, sinterizados a 1575°C, alcançaram densidade relativa superior a 90%. Esses materiais apresentaram como fases cristalinas  $MgAl_2O_4$  - cúbica e  $ZrO_2$  - tetragonal.

Com as amostras prensadas a 400MPa e sinterizadas a 1575°C, os valores de dureza e tenacidade a fratura variaram entre 353 - 486 HV e 1,37 - 2,42  $MPa.m^{1/2}$ , respectivamente.

As amostras com melhor desempenho mecânico foram aquelas 50% em peso de zircônia, prensadas a 400MPa e sinterizadas a 1575°C, com densidade relativa de 90%, dureza de 486HV e  $K_{IC}$  de 2,42  $MPa.m^{1/2}$ .

## **7 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS**

Realização da análise das misturas de pós de espinélio-zircônica com diferentes tamanhos de partículas e temperaturas de sinterização mais elevadas.

Comparação de outros materiais compósitos em relação à dureza e tenacidade.

Realização de um estudo de viabilidade econômica deste novo produto para lançamento no mercado.

## 8 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MARTINS, L. M. **Comportamento Biomecânico das Cerâmicas Odontológicas**. Cerâmica, São Paulo, v. 56, n. 338, p. 148-155, Abr./Junho 2010.
- [2] KINA, S. **Cerâmicas dentárias**. R. Denta.l Press. Estét., v. 2, n. 2, p. 112-128, 2005.
- [3] L.L. Hench, J. Wilson, **An Introduction to Bioceramic**. Singapura: World Scientific, (1), 1993,1-23. (Advanced Series in Ceramics,1).
- [4] ANUSAVICE, K.J., Phillips' **Science of Dental Materials**, 11th Edition, 832p, 2003, Elsevier, UK.
- [5] M.C.C.S.B. de Moraes, C.N. Elias, J. Duailibi Filho, L.G. de Oliveira, **Mechanical Properties of Alumina-Zirconia Composites for Ceramic Abutments** Materials Research, Vol. 7, No. 4, 643-649, 2004.
- [6] C. Santos, R.C. Souza, A.F. Habibe, L.D. Maeda, M.J.R. Barboza, C.N. Elias, **Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive**. Materials Science and Engineering A 478 (2008) 257–263.
- [7] R.C. Souza, C. dos Santos, M.S.J.R. Barboza, C.A.R.P. Baptista; K.Strecker, C.N.Elias, **Performance of 3Y-TZP Bioceramics under Cyclic Fatigue Loading**. Materials Research, Vol. 11, No. 1, 1-00, 2008.
- [8] R. Stevens, **Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics**. Trans Brit Ceram Vol. 80 (1981) p.81-85.
- [9] GUPTA, T.K., BECHTOLD, J.H., KUZNICK, R.C., CADOFF, L.H., ROSSING, B.R., **Stabilization of tetragonal phase in polycrystalline zircônia**. J Mater Science, 12, 2421-2426, 1977.

- [10] R.C. SOUZA, C. dos Santos, M.S.J.R. Barboza, C.A.R.P. Baptista; K.Streckerb, C.N.Eliasc, **Performance of 3Y-TZP Bioceramics under Cyclic Fatigue Loading**. Materials Research, Vol. 11, No. 1, 1-00, 2008.
- [11] GANESH, S., BHATTACHARJEE, S., SAHA, B, P., JOHNSON, R., MAHAJAN, Y, R., **“A new sintering aid for magnesium aluminate spinel”**, Ceramics International, v.27, pp.773-779, 2001.
- [12] ANUSAVICE, K, J., **“Cerâmicas Odontológicas”**, In **Materiais Dentários**, 11<sup>a</sup>. edição, capítulo 21, Rio de Janeiro, RJ, Editora Elsevier., 2005.
- [13] CONCEIÇÃO, E,N. et al. **Restaurações Estéticas**, 1<sup>a</sup> ed. Porto Alegre, Ed. Artmed, 2005.
- [14] LUTHARD, R. G. et al. **“CAD/CAM- machining effects on Y-TZP zirconia”**, Dental Materials, v.20 pp. 655-662 - 2004.
- [15] SUNDH, A. et al. **“Fracture resistance of all ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering”**, Dental Materials, v. 22, pp. 778 - 784 - 2006.
- [16] ROCHA,S.S., ANDRADE,G.S., SEGALLA,J.C.M., **“Sistema In Ceram de infraestruturas totalmente cerâmicas”**, Revista da Faculdade de Odontologia de Lins, v.16(1), pp. 7-12, 2004.
- [17] DE MIRANDA, C.C. **“Sistema In-Ceram Alumina”**, Revista Brasileira de Prótese Clínica e Laboratorial, v.1, n.2, pp. 163-173, 1999.
- [18] BOTTINO, M.A. **Estética em Reabilitação Oral Metal Free**. 1<sup>a</sup> ed. São Paulo, Ed. Arte Médica, 2002.
- [19] CRAIG, R.G., POWERS, J.M. **Materiais Dentários Restauradores**. 11<sup>a</sup> ed. São Paulo, Editora Santos, 2004.

[20] CRAIG RG, Powers JM. **Ceramic metal systems**. In: Craig RG. Restorative dental materials. Sant Loouis: Mosby, 1993. p.491-501.

[21] ANUSAVICE, K. J. Phillips **materiais dentários**. Rio de Janeiro: Guanabara Koogan. 1998.

[22] DE SOUZA, C.F. **Resistência à Fratura de Subestruturas para Próteses Parciais Fixas Posteriores de Zircônia Densa sob Testes de Fadiga Cíclica**. 2007. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, COOPE, Rio de Janeiro.

[23] MANICONE, P.F., IOMMETTI, P.R., RAFAELLI, L., 2007, “**An overview of zirconia ceramics: Basic properties and clinical applications**”, Journal of Dentistry, v.35, pp. 819-826.

[24] OKESON, J.P. **Fundamentos de oclusão e desordens temporomandibulares**. Artes Médicas, 2ª Edição, 1992.

[25] CRAIG RG, Powers JM. **Ceramic metal systems**. In: Craig RG. Restorative dental materials. Sant Loouis: Mosby, 1993. p.491-501.

[26] KELLY, J.R. **Dental ceramics: current thinking and trends**. Dent Clin N Am, v.48, p.513-530, 2004.

[27] KINGERY, W. D. **Structure of crystals**. In: **Introduction to Ceramics**. 2.ed. Nova Iorque: John Wiley & Sons, 1960. p. 81-139.

[28] CALLISTER, W. D. **Aplicações e processamento das cerâmicas**. In: **Ciência e Engenharia de Materiais: uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: LTC Editora, 2000. p 291-307.

[29] MURPHY, S. T.; Uberuaga, B. P.; Ball, J. B.; Cleave, A. R.; Sickafus, K. E.; Smith, R.; Grimes, R. W. **Cation diffusion in magnesium aluminate spinel**. **Solid State Ionics**, v. 180, p. 1-8, 2009.

- [30] PATEL, P. J.; GILDE, G. A.; DEHMER, P. G., MCCAULEY, J. W. **Transparent armor**. Weapon and Materials Research Directorate, Army Research Laboratory. The AMPTIAC Newsletter, 2000.
- [31] STRASSBURGER, E. **Ballistic testing of transparent armor ceramics**. Journal of the European Ceramic Society, v. 29, p. 267-273, 2009.
- [32] MORAES, M. C. S. B., **Microestrutura e Propriedades Mecânicas de Compósitos Alumina-Zircônia para Próteses Dentárias**. 258p. Tese (Doutorado), Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2004.
- [33] BIRRER, N. M. R. **Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico**. 2009.
- [34] STEVENS R. **An introduction to zirconia: zirconia and zirconia ceramics**. 2nd ed. New York: Twickenham Magnesium Electrum; 1986.
- [35] EVANS, A.G., HEUER, A.H., **Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields**. J Americ Ceram Soc, 63 [5-6] p. 241-248, 1980.
- [36] VAGKOPOULOUS, T. et al. **Zirconia in Dentistry: Part 1. Discovering the Nature of a Upcoming Bioceramic**. The European Journal of Esthetic Dentistry, v. 4, n. 2, 2009.
- [37] N. Claussen, M. Rühle, **in: Advanced Ceramics**, Vol. 3: Science and Technology of Zirconia, American Ceramics Society, Westerville, OH, 1981, p. 137.
- [38] M. Fujita, H. Yoshimatsu, A. Osaka, Y. Miura, J **Ceram Soc Jpn Int Ed** 103 (1994) 81.
- [39] Z. Oudjedi, R. Guinebretiere, A. Dager, S. Marchant, B. Soulestin, in: A. Bellosi (Ed.), **Fourth Euro Ceramics**, Grupo Editoriale Faenza Editrice S.p.A., 1995, p. 53.

[40] T. Suzuki, K. Itatani, M. Aizawa, F.S. Howell, A. Kishioka, *J Eur Ceram Soc* **16** (1996) 1171.

[41] S.H. Hyun, W.S. Song, *J Mater Sci* **31** (1996) 2457.

[42] ANUSAVICE, K, J., “**Cerâmicas Odontológicas**”, In **Materiais Dentários**, 11<sup>a</sup> . edição, capítulo 21, Rio de Janeiro, RJ, Editora Elsevier., 2005.

[43] RYSKHEWITCH, E., In: **Oxide Ceramics**, **Academic Press**, New York, 1960, pp.257-274.

[44] LEE, S, J., KRIVEN, W, M., “**Shrinkage-Free Alumina - Glass Dental composites via Aluminium Oxidation**”, *J. Am. Ceram. Soc.*, n80, v.8, pp.2141-2147, 1997.

[45] ZHANG S., JAYASEELAN D.d., BHATTANCHARYA, LEE W.E., “**Molten Salt Synthesis of Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinell Powder**”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89(5),pp.1724-1726, 2006.

[46] VAN ZYL A. (inventor), **Method of Making Spinell Compounds**, United States Patent Number 5,525,562, Date of Patent June 11, 1996, Programme 3 Patent Holdings, Luxembourg (Assignee).

[47] ZHANG S., JAYASEELAN D.d., BHATTANCHARYA, LEE W.E., “**Molten Salt Synthesis of Magnesium Aluminate (MgAl<sub>2</sub>O<sub>4</sub>) Spinell Powder**”, *Journal of the American Ceramic Society*, 89(5),pp.1724-1726, 2006.

[48] GANESH I., Olhero, S, M., Rebelo, A.H., Ferreira, J.M.F., “**Formation and Densification Behavior of Magnesium Aluminate Spinel: The Influence of Processing Parameters**”, *Journal of the American Ceramic Society*, 91 (6) 1905-1911, 2008.

[49] RAMAMOORTHY, R., VISWANATH, R.N., RAMASAMY, S., 1995, **"Synthesis and study of nanostructured yttria stabilized zirconia"**, Nanostructured Materials v. 6, pp. 337-340.

[50] JCPDS - **International Centre for Diffraction Data** 2000, Advances in X-ray Analysis.

[51] ASTM: C-1327-99, **"Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics"**, pp. 1-8, 1999.

[52] ASTM: C-1421-99, **"Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature"**, pp. 1-32, 1999.

[53] ANSTIS, G. R., CHANTIKUL, P., LAWN, B. R., and MARSHALL, D. B., **"A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I. Direct Crack Measurements,"** J. Amer. Ceram. Soc. 64 [9], 533-538 (1981).