

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

**DISSERTAÇÃO DE MESTRADO**

**RAFAEL BERNARDINO DA SILVA JÚNIOR**

**PROTÓTIPOS DE BLOCOS CERÂMICOS PRÉ-SINTERIZADOS A  
BASE DE ZIRCÔNIA OBTIDOS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA A  
FRIO**

Orientador: Prof. Dr. Claudinei dos Santos

**VOLTA REDONDA  
Agosto de 2015**

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

**PROTÓTIPOS DE BLOCOS CERÂMICOS PRÉ-SINTERIZADOS A  
BASE DE ZIRCÔNIA OBTIDOS POR PRENSAGEM ISOSTÁTICA A  
FRIO**

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado Profissional em Engenharia dos Materiais do Centro Universitário de Volta Redonda - UniFOA como requisito para obtenção do título de Mestre em Materiais na Área de Concentração: Processamento e Caracterização de Materiais Reciclados, Compósitos Nanomateriais e Biomateriais; linha de pesquisa de Materiais Cerâmicos sob a orientação do professor Claudinei dos Santos.

Aluno: Rafael Bernardino da Silva Júnior

Orientador: Claudinei dos Santos

**VOLTA REDONDA  
Agosto de 2015**

## FICHA CATALOGRÁFICA

Bibliotecária: Alice Tacão Wagner - CRB 7/RJ 4316

S586p Silva Júnior, Rafael Bernardino da.

Protótipos de blocos cerâmicos pré-sinterizados a base de zircônia obtidos por prensagem isostática a frio. / Rafael Bernardino da Silva Júnior - Volta Redonda: UniFOA, 2015.

82 p. : Il

Orientador(a): Claudinei dos Santos

Dissertação (Mestrado) – UniFOA / Mestrado Profissional em materiais, 2015.

1. Materiais - dissertação. 2. Prensagem isostática. 3. Usinagem CAD/CAM. 4. Sinterização. 5. Propriedades mecânicas. I. Santos, Claudinei dos. II. Centro Universitário de Volta Redonda. III. Título.

CDD – 620.1

## FOLHA DE APROVAÇÃO

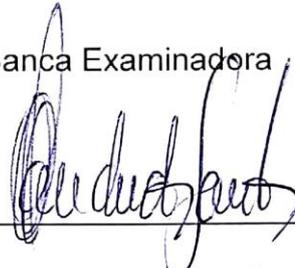
Aluno: Rafael Bernardino da Silva Júnior

### PROTÓTIPOS DE BLOCOS CERÂMICOS A BASE DE ZIRCÔNIA OBTIDOS POR Prensagem Isostática a Frio

Orientador:

Prof. Dr. Claudinei dos Santos

Banca Examinadora



---

Prof. Dr. Claudinei dos Santos



---

Profa. Dra. Adriana de Souza Forster Araújo



---

Profa. Dra. Ésoly Madeleine Bento dos Santos

Esta dissertação é dedicada em primeiro lugar ao DEUS SUPREMO, ao meu SENHOR E REI JESUS, pois sem ELE eu nada seria. Aos meus familiares por todo apoio, por todo carinho recebido e por toda dedicação a mim dispensada. A todos aqueles que colaboraram comigo direta ou indiretamente, pois, sempre pude extrair o melhor de cada um. Aos professores deste Curso de Mestrado e ao meu orientador prof. Dr. Claudinei dos Santos por toda atenção e amizade.

## AGRADECIMENTOS

Em primeiro lugar quero agradecer ao **DEUS TODO PODEROSO** a quem sirvo, o **SENHOR JESUS**, pois d'ELE partiu toda força necessária para que eu pudesse chegar até aqui. ELE me amparou, me segurou pelas mãos e me ajudou a superar e a vencer cada um dos obstáculos que encontrei pela frente durante toda minha caminhada, sejam estes em minha vida profissional, pessoal ou acadêmica. Toda glória recebida por mim devolvo ao **SENHOR JESUS** que por Sua graça me tornou alvo em potencial de bênçãos e por Sua misericórdia me tornou indigno de todo o mal merecido. Obrigado **SENHOR** por me dar o privilégio da alegria constante. A Ti toda honra, glória, louvor e majestade porque só o **SENHOR** é digno. Tu és a única razão da minha existência.

Agradeço aos meus familiares por todo apoio despendido e principalmente pelo orgulho que sentem de mim. Tal orgulho só me deu forças e motivação para seguir em frente. Como é bom ter uma família... Como é bom saber que sempre estarão de braços abertos a me esperar... DEUS seja louvado!

O meu MUITO OBRIGADO a todos que me estenderam as mãos para me ajudar e em especial ao meu amigo que também foi meu professor durante a graduação, o professor Dr. José Vitor Cândido de Souza, por me ajudar com grande parte do experimental deste trabalho, realizando as prensagens isostáticas necessárias para o desenvolvimento deste estudo.

Ao meu professor orientador Dr. Claudinei dos Santos por todo incentivo acadêmico, paciência, ajuda e amizade. Você manda muito Claudinei! Você é fera no que faz e tive sorte porque você me escolheu.

Agradeço aos não tão amigos – pessoas que torcem pelo meu insucesso – já que ao verem meu crescimento espero que possam aprender que também são capazes de alcançar tudo o quanto almejarem, pois se eu consegui vencer, com toda certeza também conseguirão.

E é claro que meus agradecimentos não poderiam faltar ao Presidente desta Instituição de Ensino, ao Sr. Dauro Peixoto Aragão. Homem de visão e criador de oportunidades, homem que um dia me enxergou em uma pequena banca de jornais e me ergueu e me fez a pessoa de sucesso que hoje sou.

Em 1 Coríntios 15:57 está escrito: ***“Mas graças a DEUS que nos dá vitória por meio do nosso SENHOR JESUS CRISTO”***. Por isso sou mais do que vencedor e você também pode ser vencedor. Basta ter o **SENHOR JESUS** em sua vida. AMÉM!

## RESUMO

O produto proposto neste trabalho é um bloco cerâmico pré-sinterizado constituído de zircônia estabilizada por ítria ( $ZrO_2 - 3\%molY_2O_3$ ) para uso na fabricação de próteses dentárias por meio de fresagem CAD/CAM. Pós de Zircônia foram compactados uniaxialmente em matriz de aço única de pistões, sob pressão de 70MPa. Os compactos foram caracterizados por densidade relativa à verde e em seguida, parte das amostras experimentaram compactação isostática, sob pressões de 200MPa ou 300MPa. Os materiais foram sinterizados a 1450°C, 1525°C ou 1575°C com patamar de 120 minutos e em seguida, foram caracterizados por Difração de Raios-X, Densidade Relativa e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Os resultados indicaram que as amostras compactadas uniaxialmente apresentaram densidade relativa de 47%, ao passo que as amostras prensadas isostaticamente alcançaram densidades de 52% e 54%, quando compactadas a 200MPa e 300MPa respectivamente. As amostras sinterizadas apresentaram fase cristalina de  $ZrO_2$  Tetragonal independentes das condições de fabricação. O tamanho médio de grão varia de  $0,25\mu m$  a  $0,9\mu m$ , com valores crescentes proporcionais a temperatura de sinterização utilizada. Os gradientes de densidades relativas após sinterização mensurados em cada uma das regiões da amostra ( $40x15x15mm^3$ ) mostraram variações de densidade relativa que giram entre 95,7% até 99,6%. Ao utilizar a Prensagem Isostática observou-se a completa homogeneização do gradiente de densidade, além de possibilitar um aumento de densidade a níveis superiores a 99,5%, indicando melhorias no grau de retração das amostras sinterizadas.

Palavras-chave:  $(\text{ZrO}_2\text{Y}_2\text{O}_3)$ , prensagem isostática a frio, usinagem CAD/CAM, sinterização, propriedades mecânicas.

## ABSTRACT

The product proposed in this paper is a pre-sintered ceramic block comprised of yttria stabilized zirconia ( $ZrO_2 - 3\%molY_2O_3$ ) for use in the manufacture of dental prostheses by means of milling CAD/CAM. Zirconia powders were uniaxially compacted in a single action matrix pistons under 70MPa pressure. The compacts were characterized by a relative density to green and then part of the samples experienced isostatic compression at pressures of 200MPa or 300MPa. The materials were sintered at 1450°C, 1500° C or 1575°C with 120 minutes level and then were characterized by X-ray diffraction, Relative Density and Scanning Electron Microscopy (SEM). The results indicated that the samples had uniaxially relative density of 47%, whereas the isostatically pressed samples reached densities of 52% and 54% when compacted at 200MPa and 300MPa respectively. The sintered samples showed  $ZrO_2$  tetragonal crystal phase regardless of manufacturing conditions. The average grain size ranges from 0,9 $\mu m$  0,25 $\mu m$  with increasing values proportional to the sintering temperature used. The gradient of the relative density measured after sintering in each of the regions of the sample (40x15x15 mm<sup>3</sup>) showed relative density variations revolve around 95.7% to 99.6%. By using isostatic pressing observed a complete homogenization of the density gradient, besides enabling an increase of density levels higher than 99.5% indicating improvement in the degree of shrinkage of the sintered samples.

Keywords: ( $ZrO_2Y_2O_3$ ), cold isostatic pressing, CAD/CAM machining, sintering, mechanical properties.

## SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA.....	16
1.1	OBJETIVOS .....	17
2	REVISÃO BIBLIOGRAFICA.....	18
2.1	Estrutura Cristalina da Zircônia $ZrO_2$ .....	18
2.1.1	Zircônia Estabilizada.....	19
2.1.2	Mecanismos de Ampliação da Tenacidade à Fratura da Zircônia .....	21
2.2	Processamento dos Materiais Cerâmicos .....	23
2.2.1	Características do Pó Cerâmico .....	23
2.2.1.1	Tamanho de Partículas .....	23
2.2.1.2	Distribuição de Tamanho.....	25
2.2.1.3	Forma da Partícula.....	27
2.2.1.4	Aglomerados e Agregados .....	27
2.2.1.5	Pureza Química.....	28
2.2.2	Compactação dos Pós.....	30
2.2.2.1	Prensagem Uniaxial .....	34
2.2.2.2	Prensagem Isostática .....	35
2.2.3	Sinterização .....	37
2.2.4	Zircônia como Biomaterial .....	40
2.2.5	Zircônia na Odontologia.....	43
2.2.5.1	Zircônia Comercial .....	44
2.2.5.2	Tecnologia CAD/CAM .....	45
3	PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL .....	47
3.1	Materiais.....	48
3.1.1	Caracterização das Matérias-primas .....	49
3.2	Processamento .....	50

3.2.1	Compactação Uniaxial.....	50
3.2.2	Compactação Isostática .....	50
3.2.3	Sinterização.....	51
3.3	Caracterizações .....	52
3.3.1	Caracterização dos Compactos.....	52
3.3.1.1	Densidade a Verde (Método Geométrico).....	52
3.3.2	Caracterização dos corpos sinterizados .....	52
3.3.2.1	Densidade Relativa .....	52
3.3.2.2	Mapeamento da Densidade Relativa por Região .....	53
3.3.2.3	Difração de Raios-X .....	54
3.3.2.4	Análise Microestrutural.....	55
3.3.2.5	Usinagem CAD/CAM de Amostras para Avaliação de Homogeneidade de Retração.....	56
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	57
4.1	Caracterização das matérias-primas.....	57
4.2	Caracterização dos Compactos .....	58
4.2.1	Densidade a Verde .....	58
4.2.2	Gradiente de Densidade a Verde .....	60
4.3	Caracterização dos Sinterizados.....	63
4.3.1	Densidade relativa .....	63
4.3.2	Difração de Raios-X.....	64
4.3.3	Microestrutura.....	66
4.3.4	Gradiente de Densidade Relativa após Sinterização.....	71
4.3.5	Comparação de Retração após Sinterização .....	73
5	CONCLUSÕES .....	76
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	77
7	REFERÊNCIAS.....	78

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Multiformas da Zircônia submetida à pressão atmosférica .....	18
Figura 2 - Tenacificação por transformação induzida por tensão e microtrincas.....	22
Figura 3 - Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas.....	28
Figura 4 - Compactação Uniaxial .....	36
Figura 5 - Compactação isostática .....	36
Figura 6- Estágio do mecanismo de sinterização.....	39
Figura 7 - Fluxograma de atividades adotadas neste trabalho.....	47
Figura 8 - Layout da configuração (a) das amostras (a) (40x15x15mm) e (b) $\varnothing$ 98mmx22mm de <b>ZrO<sub>2</sub>(Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)</b> prensadas uniaxialmente e isostaticamente, após sinterização. ....	54
Figura 9 - (a) Modelo criado em CAD das regiões usinadas CP's para avaliação da retração. (b) e (c) - Bloco cilíndrico usinado (CP's de $\varnothing$ 98mmx22 mm) .....	56
Figura 10 - DRX da matéria-prima (ZrO <sub>2</sub> Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) como recebida. ....	57
Figura 11 - Micrografia obtida por MEV de partículas de pó de <b>ZrO<sub>2</sub>Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b> estudado neste trabalho.....	58
Figura 12 - Densidade a verde dos compactos de zircônia (ZrO <sub>2</sub> -Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ).....	59
Figura 13 - Gradiente de densidade a verde das amostras compactadas .....	60
Figura 14 - Densidade relativa em função do processo de compactação e da temperatura de sinterização utilizada.....	63
Figura 15 - Difratogramas de raios-X de amostras sinterizadas em diferentes condições de processamento.....	65
Figura 16 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 70MPa - Uniaxial.....	66
Figura 17 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 200MPa - Isostática .....	67
Figura 18 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 300MPa – Isostática.....	68
Figura 19 - Representação das etapas e rotinas necessárias para determinação do tamanho de grão. ....	69

Figura 20 - Resultados do tamanho médio de grão de <b>ZrO<sub>2</sub></b> sinterizadas em diferentes temperaturas. ....	70
Figura 21 - Densidade aparente de amostras sinterizadas a 1525°C, em: (a) amostra prensada uniaxialmente; e (b) amostra prensada isostaticamente (300MPa).....	71
Figura 22 - Lay out das amostras confeccionadas por região visando a variação da retração.....	74

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades de três marcas comerciais de Y-TZP e requisitos das normas ISO 13356 e ASTM F1873 .....	21
Tabela 2 - Especificações do pó de Zircônia utilizado neste trabalho .....	48
Tabela 3 - Densidade relativa por região da amostra (1525°C - 2h) .....	72
Tabela 4 - Variações de retração máximas nos blocos de ZrO <sub>2</sub> (Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) de 40x15x15mm, sinterizados a 1575°C.....	73
Tabela 5 - Retração de amostras cilíndricas sinterizadas a 1575°C .....	74

## LISTA DE EQUAÇÕES

(1).....	24
(2).....	49
(3).....	49
(4).....	50
(5).....	52
(6).....	52
(7).....	53
(8).....	53
(9).....	61
(10).....	62

## 1 INTRODUÇÃO E JUSTIFICATIVA

Nos anos 70, materiais cerâmicos começaram a ser utilizados como biomateriais, e desde então o uso de materiais à base de Zircônia Tetragonal, devido às suas características estéticas e, suas excelentes propriedades mecânicas passaram a difundir-se, principalmente no que tangencia a odontologia. Está comprovado que adições de Zircônia Tetragonal podem ainda contribuir na melhora à tenacidade à fratura de diferentes materiais cerâmicos. Tal afirmação baseia-se na transformação de fase tetragonal-monoclínica que é acompanhada de uma expansão volumétrica da ordem de 3-5% <sup>[1]</sup>. A partir daí, geram-se tensões ao redor dos grãos da matriz cerâmica, dificultando assim a propagação de trincas, conferindo tenacidade ao material. Quando essa cerâmica é utilizada para componentes de próteses sobre implantes osseointegráveis, ocorrem dois fatores importantes que são: o aumento da vida útil desse material; e maior confiabilidade <sup>[2]</sup>.

A Zircônia teve o seu campo de aplicações, entre os materiais dentários, abrangido com força maior na última década por reunir biocompatibilidade, estética e excelentes propriedades mecânicas. Na área odontológica, a forma mais nobre de aplicação da Zircônia está ligada à confecção de infraestrutura para próteses sobre implantes e próteses dentárias <sup>[3]</sup>. Neste tipo de aplicação, a precisão dimensional é um dos maiores desafios, e está diretamente ligada ao processo de fabricação dos cerâmicos, usualmente realizados pela compactação dos pós cerâmicos. Dentre os diferentes tipos de compactação da Zircônia, o processo que produz maior homogeneidade é a prensagem isostática <sup>[30]</sup>.

Esta dissertação dispõe-se a desenvolver protótipos de blocos cerâmicos pré-sinterizados à base de zircônia obtidos por prensagem isostática a frio comparando suas propriedades com blocos obtidos por prensagem uniaxial a frio convencional.

Além disso, esta dissertação está apoiada em 6 (seis) pilares que são: 1) Introdução; 2) Revisão Bibliográfica; 3) Procedimentos Experimentais; 4) Análise e Apresentação dos Resultados; 5) Conclusões; e 6) Referências Bibliográficas; para que a partir da leitura do texto, seja possível compreender por completo o tema abordado neste estudo.

## **1.1 OBJETIVOS**

O objetivo deste estudo é desenvolver blocos cerâmicos compactados por prensagem isostática, obter suas propriedades e compará-las às propriedades dos blocos tradicionais obtidos por prensagem uniaxial, e ao mesmo tempo buscar a melhor condição de prensagem dos mesmos, a fim de melhorar a qualidade deste produto, para fins de utilização como prótese dentária.

Este estudo dispõe-se a analisar os benefícios do uso de prensagem isostática a frio nas propriedades finais do produto sinterizado que convencionalmente é conformado por prensagem uniaxial a frio.

## 2 REVISÃO BIBLIOGRAFICA

### 2.1 Estrutura Cristalina da Zircônia $ZrO_2$

Zircônia ou dióxido de zircônio não dopado ( $ZrO_2$ ) possui multiformas em condições de equilíbrios que são: monoclinica, tetragonal e cúbica. Quando submetida à pressão atmosférica, a fase constituída pela estrutura cristalina monoclinica é estável da temperatura ambiente até aproximadamente de 1170°C.

Dado o aquecimento superior a 1170°C, a fase cristalina monoclinica transforma-se em estrutura cristalina tetragonal. Tal fase permanece estável até uma temperatura aproximada de 2370°C, sofrendo nova transformação tornando-se estrutura cristalina cúbica, mantendo esta forma até o ponto de fusão, que gira em torno de 2680°C, conforme Figura 1. De acordo com a literatura é possível afirmar a existência de uma quarta fase estrutural que compõe a Zircônia que é a fase de estrutura cristalina ortorrômbica estável às altas temperaturas [4 - 9].

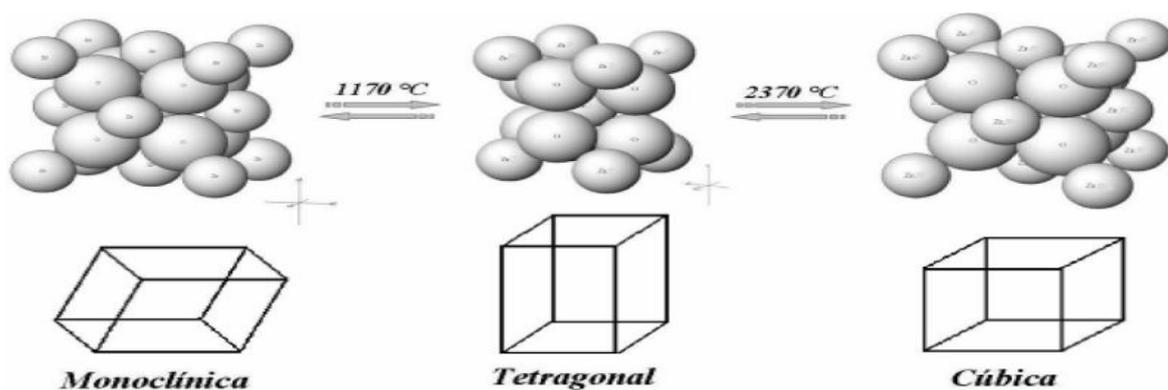


Figura 1 - Multiformas da Zircônia submetida à pressão atmosférica [5]

A 1170°C a transformação de fase monoclinica para tetragonal é uma transformação martensítica reversível, acompanhada de um aumento volumétrico de aproximadamente 5% durante o resfriamento.

A transformação da fase tetragonal para a fase cúbica que ocorre à cerca de 2370°C também é uma transformação martensítica acompanhada de uma expansão volumétrica de cerca de 2,5% [4 - 8, 10].

### 2.1.1 Zircônia Estabilizada

À baixa temperatura, é possível manter a Zircônia nas fases tetragonal ou cúbica de forma metaestável, adicionando-se elementos estabilizantes, como por exemplo,  $CeO$ ,  $Y_2O_3$  entre outros. O nível de concentração desses elementos estabilizadores é capaz de influenciar no comportamento do material original [4 - 5, 7, 10, 11].

A obtenção da Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ) só é possível através da adição de óxidos de Cério, Cálcio, Magnésio ou Ítrio em proporções insuficientes para estabilizar 100% da fase cúbica ou tetragonal. A partir daí obtêm-se cerca de 37% de fase precipitada tetragonal intragranular, coerente, de forma lenticular nanométrica, dispersa em uma matriz cúbica, que sob tensão pode sofrer transformação para fase monoclinica. Estas são concentrações que giram em torno de 12 – 15%mol de  $Ce_2O_3$ , 3 – 4,5%mol de  $CaO$ , 8 – 10%mol de  $MgO$  e 2 – 5%mol de  $Y_2O_3$ . Ao adicionar uma quantidade superior de dopante, ou seja, injeção em grande quantidade de substância capaz de estimular a estabilização de fase pode-se obter uma fase cúbica totalmente estabilizada (TSZ – Zircônia Totalmente Estabilizada)

impedindo assim a transformação para a fase monoclínica quando esta está sob tensão [4 - 5, 7 - 8, 10 - 11].

Outra modalidade são as cerâmicas reforçadas por zircônia, nas quais a Zircônia é adicionada em uma fase dispersa a outras matrizes, como  $Al_2O_3$  (ZTA – Alumina Reforçada por Zircônia). Desta forma, a metaestabilidade da fase tetragonal relaciona-se não ao uso de dopantes, mas sim com o tamanho do grão após sinterização, sua morfologia e localização intra ou intergranular [4, 7, 10].

Com a adição de Ítria ( $Y_2O_3$ ) em pequena concentração, em torno de 2-5%mol, ao dióxido de zircônio ( $ZrO_2$ ) é possível obter até 98% da fase tetragonal metaestável, desde que o tamanho de grão seja inferior a  $0,5\mu m$  [10 - 11].

A partir de sua estabilização por Ítria ( $Y - TZP$ ), a Zircônia Tetragonal Policristalina apresenta excelentes propriedades físicas, mecânicas e térmicas, como por exemplo, alta resistência mecânica, tenacidade à fratura, alta dureza e alta resistência ao desgaste, comportamento não magnético, baixa condutividade térmica, sendo também um ótimo isolante elétrico e seu uso está direcionado a diversas aplicações biomédicas. Além disso, resiste à corrosão em ambientes ácido e alcalino, apresenta Módulo de Young próximo ao aço inoxidável e coeficiente de expansão térmica comparável ao do ferro. As excelentes propriedades mecânicas da Zircônia relacionam-se com o alto teor da fase tetragonal (Tabela 1) [10 - 11].

Tabela 1 - Propriedades de três marcas comerciais de Y-TZP e requisitos das normas ISO 13356 <sup>[12]</sup> e ASTM F1873 <sup>[13][11, 14 - 16]</sup>

Propriedade	Unidade	Valor				
		ProtMat <sup>®</sup> ZrHP	Vita in Ceram <sup>®</sup> YZ	Ivoclar e.max <sup>®</sup> ZirCAD	ASTM F1873	ISO 13356
Densidade após sinterização	$\frac{g}{cm^3}$	6,05	6,05	6,045 – 6,065	≥ 6.00	≥ 6.00
Módulo de elasticidade	<i>GPa</i>	205	210	<i>Nl</i>	≥ 200	–
Resistência flexural	<i>MPa</i>	≅ 920	> 900 <i>ISO 6872</i>	900 ± 50 ( <i>biaxial</i> )	> 800	≥ 800
Tenacidade à fratura	$MPa \cdot m^{\frac{1}{2}}$	9,5 ± 0,25	5,9	5,5 ± 0,22	–	–
Tamanho médio do grão	<i>nm</i>	400 – 500	≅ 500	520 ± 5	≤ 600	≤ 600
Temperatura de sinterização	<sup>o</sup> C	1530	1530	1530	–	–
Coefficiente de expansão térmica	$10^{-6} K^{-1}$	10,5 ± 0,2	10,5	10,8 ± 0,25	–	–
Dureza Vickers	<i>HV</i>	1320 ± 70	1200	1330	> 1200	–
Solubilidade química	$\frac{\mu g}{cm^2}$	<i>Nl</i>	< 20	1	–	–

As especificações, características e a metodologia aplicável a testes de materiais cerâmicos biocompatíveis e bioestáveis à base de Zircônia Tetragonal Policristalina estabilizada por Ítria utilizados em implantes cirúrgicos podem ser encontradas na Norma ISO 13356 <sup>[12]</sup> - ASTM 1873 <sup>[13][11]</sup>.

### 2.1.2 Mecanismos de Ampliação da Tenacidade à Fratura da Zircônia

Os materiais cerâmicos à base de Zircônia contendo fase tetragonal metaestável devem sua alta resistência a seus distintos dispositivos de ampliação da tenacidade à fratura <sup>[4 e 8]</sup>.

Quando a Zircônia Tetragonal Metaestável está sob determinado estado de tensão, similar ao que ocorre nas proximidades de uma trinca que se propaga, pode-se gerar transformação martensítica induzida pela tensão para a fase monoclinica termodinamicamente estável [1, 4, 17 - 19].

Dada à transformação de fase, esta é sempre acompanhada por uma ampliação volumétrica de ordem de 4,5%, criam-se tensões compressivas nas regiões próximas à extremidade da trinca e também em sua parte anterior tendendo a fechá-la, dificultando a propagação da mesma. Assim, toda a energia associada à propagação da trinca dissipa-se por entre as transformações martensíticas, as quais geram tensões compressivas causadas por sua ampliação volumétrica, em um dispositivo conhecido como Tenacificação por transformação induzida por tensão e microtrinca (Fig. 2) [1, 4, 7 - 8, 10 - 11].

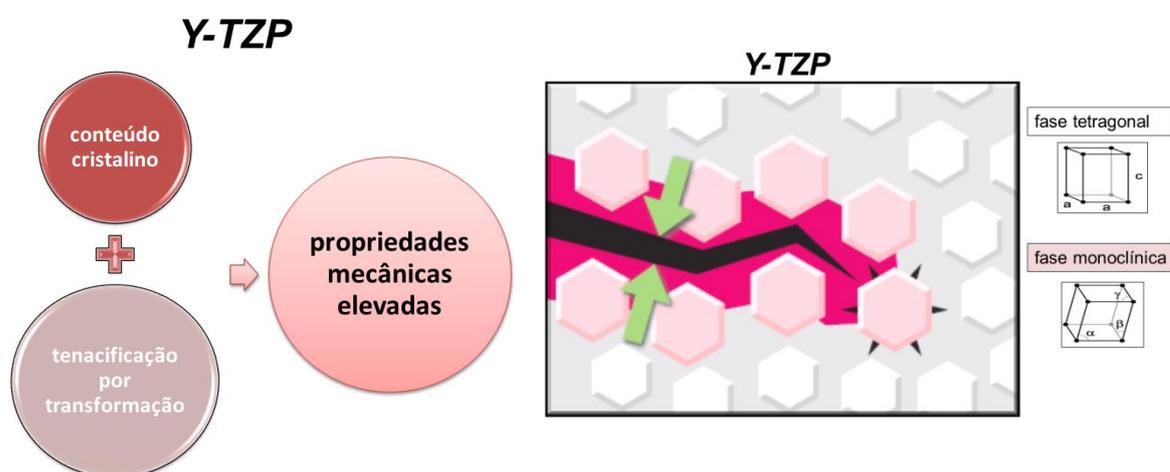


Figura 2 - Tenacificação por transformação induzida por tensão e microtrincas

A ampliação volumétrica da transformação martensítica produz campos de tensões capazes de transpor o limite de elasticidade do material, ocasionando microtrincas nos contornos dos grãos da fase monoclinica recém-transformada.

As microtrincas acabam por desempenhar um papel importante atuando como um dispositivo reforçador, já que é capaz de defletir a propagação da trinca, impossibilitando seu avanço, absorvendo parte de sua energia e intensificando ainda mais a tenacidade, sendo este dispositivo dependente do tamanho crítico do grão da Zircônia (Fig. 2) [4, 8, 20 - 21].

Há também outro dispositivo para a ocorrência do aumento da resistência mecânica relacionando-se à existência de tensões compressivas na superfície da Zircônia, por causa da transformação espontânea de fase tetragonal-monoclínica por não haver restrição próxima à superfície livre, podendo este aumento de resistência ser induzido por tratamentos mecânicos [4, 20, 8 e 21].

## **2.2 Processamento dos Materiais Cerâmicos**

Este tópico descreve em síntese todos os procedimentos adotados na obtenção de cerâmicas constituídas à base de Zircônia e as etapas de processamento de materiais cerâmicos, propondo sua conformação, densificação e melhorias alcançadas nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

### **2.2.1 Características do Pó Cerâmico**

#### **2.2.1.1 Tamanho de Partículas**

As partículas de um pó cerâmico podem ser monocristais, policristais monofásicos ou policristais multifásicos vítreos. Também diz-se que em relação

ao tamanho das partículas existe uma igualdade de opiniões nas quais partículas menores conduzem a uma taxa de densificação mais rápida [22].

A base teórica de tal argumento deve-se à lei de escalas de Hering, que diz existir leis simples que governam o tempo requerido para produzir, por sinterização, a uma certa temperatura, variações geometricamente similares em dois ou mais sistemas de partículas sólidas, idênticas, salvo para uma diferença em suas dimensões. Como por exemplo, se um tempo  $t_1$  é requerido para sinterizar um lote de partículas esféricas com raio  $l'$  a dada temperatura, desta forma, o tempo  $t_2$  requerido para sinterizar outro lote geometricamente parecido, com partículas de raio  $r_2$ , é dado por [23]:

$$t_2 = \left(\frac{r_2}{r_1}\right)^n \times t_1 \quad (1)$$

na qual o valor de  $n$  depende exclusivamente do dispositivo de transporte de massa para sinterização. A Equação (1) faz com que seja visto que, quando o tamanho de grão da superfície decresce de  $1,0$  a  $0,01nm$ , o tempo de sinterização decresce de um fator de  $10^6$  a  $10^8$ .

Assim, a energia superficial livre das partículas é inversamente proporcional ao tamanho, ou seja, partículas menores possuem alta energia superficial e, logo, alta reatividade. A ativação do processo de sinterização é ocasionada pelo excesso de energia superficial. Daí, pós finamente particulados podem ser sinterizados de forma fácil em baixas temperaturas.

O principal problema enfrentado ao se utilizar tecnologia de partículas muito finas é que estas se aglomeram espontaneamente devido às forças atrativas de *Van der Waals* [23]. Quando esses aglomerados são utilizados como blocos de fabricação de um compacto a verde, enormes variações nas distribuições dos tamanhos dos poros introduzem-se no compacto. Daí, a

principal vantagem de se fazer uso de partículas finas é então perdida, uma vez que essas heterogeneidades são introduzidas no compacto, em uma escala muito superior que as partículas primárias, controlando assim a evolução final da microestrutura durante o processo de sinterização, resultando em um compacto verde possuidor de variações locais de densidade. E, em consequência da alta porosidade e da baixa densidade, esse compacto irá requerer maior tempo e maior temperatura de sinterização, ocasionando ainda um crescimento exagerado de grãos.

Nesse caso a retração pode ser exagerada, uma vez que a quantidade de retração observada no compacto no decorrer do processo de sinterização é proporcional ao volume de poros a serem eliminados. Como a velocidade de sinterização de um compacto é proporcional às variações locais de densidade, retração e densificação diferenciadas são produzidas, o que por sua vez gera tensões internas provocando deformações, as quais contribuem enormemente para a propagação de trincas na peça cerâmica. Todavia o tamanho ideal das partículas primárias de um pó seja ainda objeto de discussão, de forma experimental é possível verificar que o tamanho ideal está na faixa de  $0,1 a 1,0nm$  <sup>[23]</sup>.

#### **2.2.1.2 Distribuição de Tamanho**

O efeito da distribuição do tamanho da partícula sobre a densidade final pode ser estudado, averiguando o balanço de forças existentes entre o arraste do poro e a direção da força para o crescimento do grão em compactos com diferentes distribuições do tamanho de grão. Assim, é compreensível esperar que

a distribuição do tamanho da partícula em seu estágio final de sinterização seja similar à distribuição do pó inicial <sup>[24]</sup>.

Estudos mostram que uma estreita distribuição de tamanho de grão é imperativa para a obtenção de alta densidade no processo de sinterização. Mostram ainda que uma força de arraste excessivamente pequena de soluto é requerida no intuito de evitar a separação do poro. Assim, se a força de arraste estiver abaixo desse valor mínimo, haverá a separação do poro depois do compacto ser sinterizado a uma densidade crítica <sup>[24]</sup>.

Em compactos com estreita distribuição de tamanho de grão essa densidade crítica é de 99,3%, e de apenas 90,6% em compactos cuja distribuição do tamanho de grão não seja uniforme <sup>[24]</sup>.

Courtney <sup>[25]</sup> constatou o efeito da distribuição do tamanho de partículas ocasionado sobre a microestrutura resultante e pode verificar que quando duas partículas de tamanhos diferentes são colocadas a uma curta distância, a partícula maior cresce à custa das partículas menores.

A principal dificuldade em se analisar e estudar a influência da distribuição de tamanho de partículas sobre a sinterização origina-se do fato de que outras características da microestrutura, como por exemplo, presenças de aglomerados e agregados possam exercer influência dominante sobre o comportamento do processo de sinterização e evolução da microestrutura, disfarçando a influência real da distribuição <sup>[25]</sup>.

### 2.2.1.3 Forma da Partícula

As características ideais e desejáveis para a constituição de um pó cerâmico é que este seja formado por partículas primárias esféricas. No entanto, em termos práticos, é impossível alcançar partículas totalmente esféricas, requerendo que este pó seja formado por partículas em sua forma mais regular possível, com grãos equiaxiais, ou seja, sem orientações preferenciais. Estas partículas são capazes de oferecer ao pó boas propriedades de fluências e de manuseio, o que permite boa compactação resultando na produção de compactos verdes densos e uniformes <sup>[22]</sup>.

Outrossim, partículas com formas regulares possuem altos números de pontos de contato entre si, culminando em um menor volume de poros favorecendo a velocidade do processo de sinterização. Além disso, partículas de formas regulares têm maior número de pontos de contato entre si, resultando em menor volume de poros e favorecendo a velocidade de sinterização <sup>[22]</sup>.

### 2.2.1.4 Aglomerados e Agregados

Os aglomerados, dependendo de sua formação durante o processo, podem ser *hard* ou *soft*. A parte *soft* dos aglomerados constitui-se de uma massa de partículas primárias ligadas por forças atrativas de Van der Waals e/ou outras forças de superfície; já os agregados da chamada parte *hard*, constituem-se de um agrupamento grosseiro de partículas com fortes ligações iônico-covalentes e/ou reagidas.

As forças de ligação nos aglomerados são menos intensas podendo estes ser destruídos no processo de conformação. Já nos agregados, as forças de superfície entre as partículas possuem mais intensidade, sendo estes mais difíceis de serem processados. Desta forma, a força da superfície por unidade peso é inversamente proporcional ao tamanho da partícula.

Problemas de aglomeração e agregação possuem maior incidência em pós cujas partículas primárias são muito finas. Vale ressaltar que os aglomerados e agregados formam-se durante os vários estágios do processamento do pó [24].

A Figura 3 apresenta típica terminologia de um sistema de partículas.

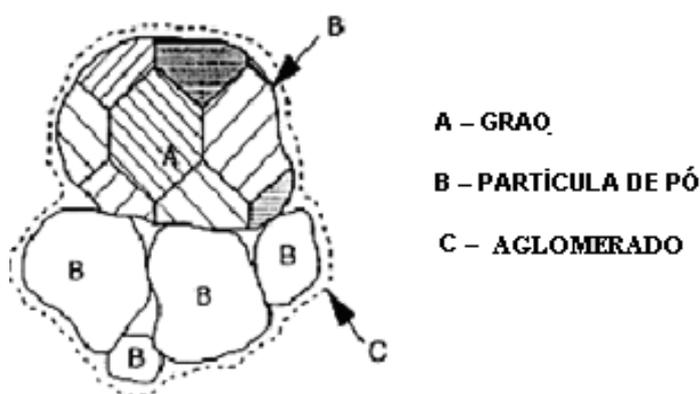


Figura 3 - Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas [26]

#### 2.2.1.5 Pureza Química

A pureza de um pó cerâmico é, provavelmente, o fator mais importante no que tangencia cerâmicas avançadas.

Dada à existência de impurezas ou contaminantes, oriundos do processo de obtenção, estes podem prejudicar o produto final, principalmente sob o ponto de vista da sinterização. Observa-se que a sinterização de pós impuros não é

homogênea, podendo ocasionar outras fases com densidades geralmente menores que a da matriz.

Por consequência, as fases de maior densidade não de sofrer menor retração do que as regiões menos densas, favorecendo assim o aparecimento de tensões e a propagação de defeitos na cerâmica.

Impurezas, quando em excesso, geralmente afetam o comportamento da densificação e as propriedades finais da peça cerâmica. Há três tipos de impurezas mais comuns, que são <sup>[27]</sup>:

- a) impurezas catiônicas: frequentemente limitam a solubilidade sólida na fase principal e formam outras fases durante o processamento. Essas fases geralmente são deletérias as propriedades como resistência, transmitância óptica, resistência química, comportamento elétrico, resistência à trinca em alta temperatura e condutividade térmica. Como exemplo pode-se citar a limitada solubilidade de  $Ca^{2+}$  em  $Al_2O_3$  onde o excesso de  $Ca^{2+}$  em 20 ppm precipita-se nos contornos de grão, afetando as resistências mecânicas e química ao  $Na$  ou  $Cs$  em lâmpadas de descarga de alta pressão;
- b) impurezas aniônicas, no passado recebiam menor atenção do que as catiônicas. O oxigênio é a principal impureza em  $Si_2$  ou  $Si_2ON$ , na superfície da partícula, podendo este reagir com agentes de sinterização, tais como  $Al_2O_3$  e  $Y_2O_3$ , para formar fases vítreas e com baixo ponto de fusão ou fases cristalinas que

afetam a resistência à alta temperatura e à oxidação. Devido à calcinação incompleta, ânions e compostos orgânicos permanecem no interior do pó e se esses compostos permaneceram no pó durante o processo de sinterização, provavelmente ocasionarão problemas, como por exemplo, retenção de poros e incapacidade de se atingir a densidade teórica e;

- c) impurezas na forma de partículas que podem ser orgânicas ou inorgânicas - fibras -, sendo estas indesejadas, pois costumeiramente introduzem defeitos na peça cerâmica, como por exemplo, diminuição da resistência mecânica em cerâmicas estruturais.

### **2.2.2 Compactação dos Pós**

No processamento de materiais cerâmicos, a compactação é realizada como propósito de conferir ao pó o formato desejado, estabelecer as dimensões finais reduzindo os efeitos das altas temperaturas do processo de sinterização, obter a porosidade esperada e atribuir resistência mecânica ao pó compactado [28].

Das técnicas de compactação, as mais utilizadas são aquelas realizadas através da aplicação de forças sobre o pó, que são: prensagem uniaxial, prensagem isostática, forjamento, extrusão, laminação, compactação dinâmica e moldagem por injeção [28].

Quanto às técnicas que não se baseiam na aplicação de esforços, podem-se citar: colagem, gravimetria e vibratório <sup>[28]</sup>.

Todavia a prensagem isostática que oferece maior uniformidade na compactação, ou seja, oferece melhor distribuição da densidade do compacto, não é a mais empregada, mas é empregada com muita frequência. A prensagem em matrizes uniaxiais, por sua simplicidade é a mais empregada. No entanto, podem-se conseguir ótimas distribuições de densidade por meio do processo de compactação ao utilizar matrizes uniaxiais com dupla ação dos pistões e, no caso de matrizes cilíndricas, experimentos revelam que para razões entre altura e diâmetros menores ou iguais a 1,5 é possível obter distribuições muito satisfatórias <sup>[28]</sup>.

Em compactados cerâmicos, o processo de compactação por prensagem é empregado com muita frequência. As demais técnicas supracitadas são empregadas em aplicações mais específicas, valendo-se somente para conhecimento bibliográfico neste estudo, exceto a prensagem realizada em matrizes de aço onde há aplicações de esforço uniaxial. O maior fator de perdas de energia origina-se do atrito entre as partículas e/ou entre partículas e as paredes da matriz utilizada no processo de compactação e ejeção e para reduzir este efeito, utiliza-se lubrificação no pó ou nas paredes da matriz <sup>[28]</sup>.

Estágios do processo de compactação <sup>[28]</sup>:

- 1º Estágio: Início da compactação - ocorrência de escorregamento e rearranjo das partículas sem haver deformações plásticas ou fraturas.

- 2º Estágio: Iniciam-se deformações locais e fraturas das partículas nos pontos de contato.
- 3º Estágio: Ocorrência de deformações elásticas no compacto oriundas de pressões elevadas no processo de compactação.
- 4º Estágio: Ejeção do compacto da Matriz - Estágio em que as dimensões do compactado podem aumentar em torno de 5%.

Por meio de alguns procedimentos é possível reduzir as variações na distribuição de densidade no compacto, como <sup>[28]</sup>:

1. Lubrificação para reduzir os atritos;
2. Aplicação de altas cargas de compactação;
3. Utilização de melhores razões  $\frac{L}{D}$ ;
4. Uso de matrizes com dupla ação dos pistões e;
5. Uso de pré-compactação.

O amarramento mecânico entre as irregularidades das partículas, que aumenta significativamente com o aumento das deformações plásticas é o que confere resistência mecânica ao compacto. O amarramento entre as partículas é tanto maior quanto maior for a área específica das partículas, ou seja, quanto menores as partículas e quanto mais irregulares forem, maior será a resistência mecânica do compacto. Assim, o meio de aumentar a resistência dos compactos é obter partículas com maiores rugosidades e menores tamanhos, culminando em menores densidades aparentes.

Pressões elevadas no processo de compactação, redução da superfície de oxidação, contaminação e minimização de aditivos e lubrificantes, por sua vez

são possíveis métodos de ampliação da resistência mecânica dos compactos. Partículas em alto grau de esferoidização resultam em compactos com menores resistências, tendo em vista sua superfície regular e com menor área específica [28].

Algumas regras precisam ser obedecidas no ato de projetar peças a serem compactadas, que são [28]:

1ª Regra: A forma geométrica da peça deve ser tal a permitir sua retirada da matriz. Isso impede a compactação de rebaixos ou orifícios no sentido transversal à direção de compactação, o mesmo se aplica à conicidade reversa. Para peças cujas formas geométricas são muito complexas, deve-se apelar para o processo de colagem de barbotinas;

2ª Regra: A forma geométrica da peça não deve ausentar-se da exigência do pó a necessidade de escoar em paredes finas, cantos vivos ou similares, pois em casos como este o escoamento do pó é dificultado. Devem ser evitadas variações grosseiras na espessura da peça para que não haja empenamento durante o processo de sinterização;

3ª Regra: A forma geométrica da peça deve permitir a confecção de matrizes resistentes. Peças com contornos semitoroidais, semiesféricos ou cônicos, estas por sua vez, devem conter um “degrau” para haver o aumento da resistência do ferramental. Os chanfros devem ser menores que  $45^\circ$ . Punções ou êmbolos muito finos possuem maior tendência a quebrar-se. Choques entre as paredes móveis também devem ser evitados.

4ª Regra: A razão entre o comprimento e o diâmetro da peça deve ser superior a 2,5 na maioria dos casos. Contudo, essa razão pode chegar até 4, sem comprometimento da peça, quando esta é mais espessa.

5ª Regra: A peça deve ser projetada de maneira a considerar a uniformidade da densidade do corpo verde, para que se evitem defeitos durante o processo de sinterização. Em alguns casos, recomenda-se usinagem posterior a este processo.

Dos processos de compactação citados anteriormente estarão em evidência neste estudo os processo de compactação uniaxial e isostática.

### **2.2.2.1 Prensagem Uniaxial**

Das técnicas de compactação existentes, direcionadas a fabricação de peças cerâmicas, essa é a mais comum e mais econômica, pois permite baixa produtividade e pequenas tolerâncias dimensionais <sup>[3]</sup>.

Esta técnica consiste na introdução de um pó no interior de um molde, molde este geralmente metálico, seguido da adição de carga compressiva através de um pistão. Esta adição de carga também pode ser realizada por dupla ação dos pistões <sup>[3]</sup>.

Cuidados básicos são necessários a fim de evitar problemas durante o processo de sinterização, que são <sup>[3]</sup>:

1. Distribuição homogênea do pó no ato do preenchimento do molde,
2. Aplicação adequada da pressão e,
3. Remoção do compactado sem danificar ou gerar prejuízo à peça.

Vantagens relacionadas ao controle dimensional são proporcionadas por esta técnica de compactação, já que as paredes da matriz são fixas. Na busca de resultados com maior grau de confiabilidade de massa específica à verde, podem-se adicionar lubrificantes aos pós, reduzindo os efeitos do atrito entre as partículas e entre partículas e paredes da matriz <sup>[3]</sup>.

### **2.2.2.2 Prensagem Isostática**

As prensas, no processo de compactação isostática, são compostas de uma câmara com óleo ou outro transmissor de carga e sua matriz constituída de material flexível. Daí, a matriz é cheia do pó e introduzida na câmara onde é prensada isostaticamente <sup>[28]</sup>.

A confecção de peças com formas geométricas complexas e maior razão de aspecto (“comprimento/largura”) são as principais vantagens proporcionadas por esta técnica de compactação. Além disso, proporciona a uniformidade de distribuição de pressão, que de forma evidente, reduz a possibilidade da propagação de trincas no compacto, além de evitar que gradientes de densidades diferentes se formem nos corpos cerâmicos.

As Figuras 4 e 5 mostram esquematicamente os dois tipos de compactação descritos.

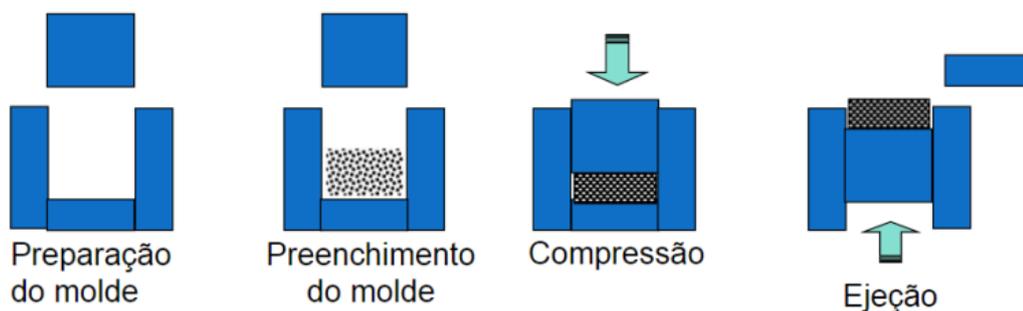


Figura 4 - Compactação Uniaxial

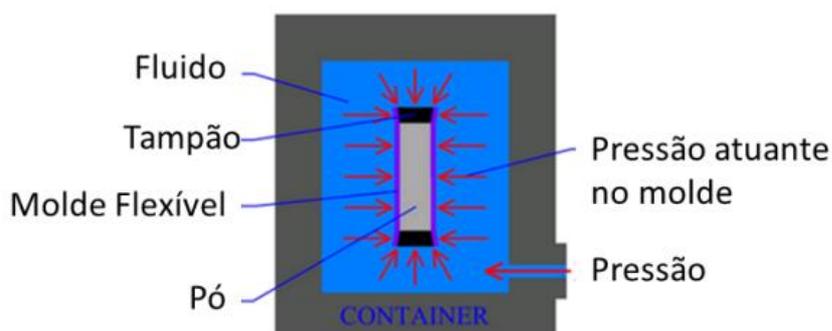


Figura 5 - Compactação isostática

A variação nos gradientes de densidade no corpo conformado e ainda não sinterizado é um dos maiores problemas ligados ao processo de compactação. Este gradiente de compactação origina sérios problemas durante o processo de sinterização culminando na geração de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras regiões com maior presença de poros <sup>[26, 29 - 30]</sup>. Se comparadas, a técnica de compactação isostática produz melhores resultados de massa específica à verde que a técnica de compactação uniaxial e isso faz com que corpos possuidores de massas específicas à verde mais elevadas e com menores gradientes de densidade sejam obtidos, o que reflete diretamente na qualidade do produto gerado <sup>[30]</sup>.

### 2.2.3 Sinterização

A metalurgia do pó define sinterização como o processo pelo qual agregados de pós-compactados ou não, são transformados em corpos sólidos por meio de dispositivos de transporte atômico difusionais a temperaturas abaixo do ponto de fusão do constituinte principal. Nesse processo ocorre a diminuição de energia livre do sistema através da diminuição da superfície específica do material. Daí, a formação dos contornos de grãos e crescimento de pescoço entre partículas, o que leva o sistema a tornar-se denso e conseqüentemente levando-o também à sua contração volumétrica <sup>[28]</sup>.

Inúmeros experimentos científicos não possuem uma teoria universal aceita, capaz de explicar o dispositivo de sinterização, pois este dispositivo está intrinsecamente ligado às características físicas e às condições de processamento do material. Contudo, de posse do conhecimento atual é possível discriminar seis estágios distintos para o processo de sinterização, porém, isso não significa que os mesmos ocorram necessariamente da forma em que estão listados <sup>[28]</sup>:

- Difusão inicial das partículas;
- Crescimento de pescoços e diminuição da área superficial;
- Arredondamento dos poros;
- Fechamento dos canais que interligam os poros;
- Contração dos poros e densificação e;
- Coalescimento e crescimento dos poros.

Inicialmente as ligações desenvolvem-se principalmente por meio de difusão atômica entre os grãos adjacentes, local onde se forma a região do pescoço, sem nenhuma variação dimensional, porém com elevado grau de coesão. As superfícies de ligação aumentam em função do aumento da temperatura. Desta forma, é possível observar o crescimento do pescoço, no entanto, não é possível observar nenhum tipo de deformação ocasionada na peça. Logo após, inicia-se a etapa de fechamento dos poros intercomunicantes e de forma simultânea o arredondamento dos poros, o que provoca deformações oriundas da contração ou expansão da peça. Este estágio tem importância ímpar na fabricação de materiais autolubrificantes e filtros, cujas estruturas dependam de porosidade aberta e controlada <sup>[28]</sup>.

A contração dos poros, acompanhada da diminuição do volume da peça e aumento de suas propriedades mecânicas, ocorre com o aumento da temperatura; sendo este estágio praticamente fator determinante das propriedades do sinterizado. E, finalmente, no último estágio ocorrerão o coalescimento e crescimento dos grãos remanescentes. Este estágio consiste na contração e eliminação dos poros pequenos e isolados e também nos crescimentos dos poros de maior porte, o que contribui para a diminuição da energia livre do sistema. É importantíssimo ressaltar que nos estágios intermediário e final da sinterização, ocorre o crescimento dos grãos. A Figura 6 ilustra os estágios supracitados <sup>[28]</sup>.

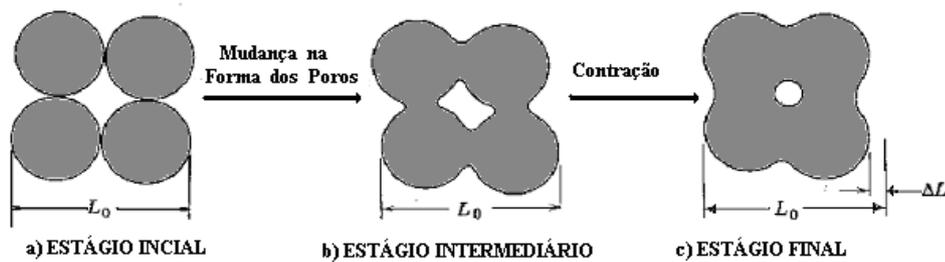


Figura 6- Estágio do mecanismo de sinterização <sup>[31]</sup>

Em síntese o processo de sinterização é relativamente simples, no entanto, exige um controle rigoroso das variáveis que podem afetar a formação da liga. Dentre essas variáveis a mais importante é a temperatura, pois o grau de ligação das partículas aumenta de forma considerável com pequenas elevações na temperatura de sinterização <sup>[28]</sup>.

A segunda variável mais importante é o tempo de sinterização, pois, quanto mais longo, maior será o grau de ligação devido à elevada quantidade de material difundido. A atmosfera do forno é outra variável importante, cuja função básica consiste em proteger o material da ação do oxigênio. Além disso, tem por função elevar a taxa de transferência de calor alterando, portanto, as taxas de aquecimento e resfriamento, uniformizando a temperatura nas diferentes regiões do forno podendo atuar também como agente controlador das reações químicas do processo <sup>[28]</sup>.

O tamanho das partículas dos pós utilizados no compactado influenciam diretamente na quantidade de transporte do material, ou seja, quanto menor o tamanho da partícula, maior será sua área superficial, portanto maior será a área de contato entre as partículas havendo diminuição da distância de difusão sobre a qual os átomos devem movimentar-se durante a transformação. A natureza do

pó e a porosidade do compactado influenciam na taxa de difusão. Desta forma, quanto menor a quantidade de poros, maior será o grau de ligação, porque haverá maior contato físico entre as partículas e maior área para que a difusão ocorra [28].

#### **2.2.4 Zircônia como Biomaterial**

Biomateriais são utilizados em dispositivos médicos, especialmente naqueles que são temporária ou permanentemente implantados no corpo humano. A Conferência do Instituto Nacional de Consenso em Saúde, no ano de 1985, definiu biomaterial como sendo “Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” [32].

Biomateriais classificam-se em: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais que na verdade são biopolímeros, sendo estes manufaturados ou processados de forma a adequarem-se à utilização em dispositivos médicos cujo contato é estabelecido intimamente com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos. Na Ortopedia e na Odontologia, biomateriais desempenham a função de componentes estruturais, como por exemplo, próteses de juntas e implantes de raízes de dentes, e também desempenham função reparadora, no ato de reparar defeitos ósseos, como por exemplo, parafusos e pinos inseridos em ossos [32].

Biomateriais devem desobrigar-se da produção de qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja, biomateriais devem ser não tóxicos, não carcinogênico, não antigênico e não mutagênico, e em aplicações sanguíneas biomateriais devem ser não trombogênicos. Complicações originadas dos dispositivos implantados são em função de sua aplicação, ou seja, infecções ou biodegradação afetarão dispositivo cuja aplicação é de longa duração, como próteses permanentes e válvulas cardíacas <sup>[32]</sup>.

Em 1987 o termo biomaterial foi redefinido por Williams <sup>[33]</sup> como sendo a habilidade de um material desempenhar uma resposta tecidual apropriada em uma aplicação específica.

Deve-se levar em conta, no ato de seleção do biomaterial, as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material que são <sup>[34]</sup>:

- Módulo (elasticidade, torção ou flexão): valores elevados dos módulos de torção e flexão são interessantes para materiais empregados em cateteres, pois sofrem torque, cujos percursos dentro dos vasos sanguíneos são tortuosos.
- Fadiga: são dispositivos capazes de suportar esforços cíclicos aos quais são submetidos sem permitir que trincas se propaguem e que em sua maioria são feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Geralmente direcionam-se a implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.
- Rugosidade: em implantes de juntas ortopédicas utilizam-se materiais com acabamentos espelhados, onde o baixo nível de atrito é desejado.

Já em uma integração tecido-implante, como em implantes endo-ósseos, deseja-se alto nível de rugosidade.

- Taxa de permeação: lentes de contato requerem alto grau de permeação de gases, onde geralmente a permeação decresce em função da cristalinidade do material.
- Absorção de água: quando ligeiramente umedecidos, alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência à tração, fadiga fluência, módulo de elasticidade ou flexão. Materiais hidrófilos tendem a degradar-se do interior para a superfície, já os materiais hidrofóbicos tendem a ter em primeiro lugar sua superfície degradada, pois a degradação de ambos os materiais são afetadas pela absorção de água.
- Bioestabilidade: refere-se à propriedade intrínseca de alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas, onde camadas bioativas podem formar-se a partir de moléculas capazes de prevenir o coágulo ou iniciar a degradação enzimática de um trombo. A degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais, como na diálise, é ocasionada por uma superfície negativamente carregada.
- Esterilização: o estado energético da superfície de um implante pode ser modificado pelo método utilizado no ato de esterilização, alterando assim a resposta celular, como no caso dos materiais poliméricos, cujas propriedades podem ser negativamente modificadas quando esterilizados por irradiação com raios gama.

### 2.2.5 Zircônia na Odontologia

Por ser um material cerâmico aceito com muita facilidade pelos tecidos humanos, isto é, biocompatível, por sua vez pode ser utilizado para a fabricação de articulações artificiais. Além disso, é empregado também em trocadores de calor, tubos de vácuo, filamentos de lâmpadas, em fins militares, na condição de agente incendiário, e na confecção de joias, como dióxido de zircônio, em forma de gema <sup>[36]</sup>.

Na Odontologia, a Zircônia tem sido utilizada para a fabricação de pinos intrarradiculares, infraestrutura de próteses parciais fixas (PPF) e de coroas unitárias, implantes dentários e pilares protéticos, *brackets* ortodônticos e PPFs adesivas <sup>[36]</sup>.

Entre as várias indicações da Zircônia, as próteses fixas têm estado em evidência, ocupando lugar de destaque nos procedimentos restauradores, sejam estes sobre o dente ou sobre implante, ou até mesmo em casos de infraestruturas para prótese do tipo protocolo, que é uma prótese fixa instalada sobre pinos de implantes de todos os dentes. Todavia, para se garantir a longevidade do tratamento restaurador que a prótese de Zircônia proporciona, são necessários cuidados, pois a espessura é um fator importantíssimo e que não pode ser negligenciado, dado que a fratura do conector é o principal tipo de falha descrita por diversos estudos clínicos <sup>[36]</sup>.

### 2.2.5.1 Zircônia Comercial

Apresenta-se comercialmente em forma de blocos, onde as restaurações dentárias à base de Zircônia são fabricadas por meio da subtração, utilizando-se do método de fresagem dos mesmos. Blocos são disponibilizados em tamanhos e formatos variados no mercado, sendo estes selecionados de acordo com a extensão da restauração a ser confeccionada. De acordo com o processo de sinterização, os blocos à base de Zircônia podem ser classificados em <sup>[36]</sup>:

- Zircônia totalmente sinterizada: requer maior tempo para o processo de fresagem (2 a 4 horas por unidade), mesmo não sendo necessária a submissão da Zircônia a um novo ciclo de queima durante horas. No entanto, o desgaste da Zircônia feito por pontas diamantadas, origina lascamentos e/ou trincas na área superficial da cerâmica, comprometendo a resistência e longevidade da restauração, razão pela qual, diversos autores recomendam o uso, de forma mais favorável, da Zircônia parcialmente sinterizada.
- Zircônia parcialmente sinterizada: esta proporciona ao técnico dentário uma manipulação prática, rápida e fácil, uma vez que sua dureza ainda é pequena neste momento. Após o preparo, o material cerâmico, é submetido ao processo de queima - sinterização - em forno específico durante um período que gira em torno de 6 a 8 horas. Em resposta à queima, o material por sua vez, passa por um processo de retração volumétrica. Para que esta retração seja controlada, o fabricante do bloco informa a quantidade retrativa em

percentuais para aquele lote de blocos, podendo assim o processo de fresagem ser calibrado para que a peça seja fresada em um tamanho de maior proporção e posteriormente adequar-se ao modelo. Alguns blocos podem conter um código de barras, indicador de seu nível de retração.

Grande parte dos sistemas fresadores utilizam-se da Zircônia parcialmente sinterizada, dada sua fácil e prática manipulação. Além disso, os lascamentos e/ou trincas gerados neste processo de fresagem, são eliminados após o processo de sinterização, ao contrário da Zircônia totalmente sinterizada <sup>[36]</sup>.

#### **2.2.5.2 Tecnologia CAD/CAM**

CAD/CAM, do inglês, *Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing* sem a menor dúvida trouxe diversos avanços à Odontologia, onde se destacam vantagens que são: rapidez nos procedimentos se comparado às técnicas tradicionais, já que esta tecnologia dispensa a confecção de moldes refratários e fundição de metal, durabilidade, pequeno índice de fraturas ocasionadas pela alta qualidade dos blocos cerâmicos, os quais são fabricados industrialmente, o que garante alta homogeneidade de seus componentes e pouquíssimas porosidades em seu interior, além disso, esteticamente falando as restaurações apresentam-se em sua forma mais natural possível <sup>[36]</sup>.

Em dias atuais existem dois tipos de tecnologia CAD/CAM, as quais se classificam em sistemas abertos ou fechados, cuja escolha está diretamente

relacionada ao ato de ceder arquivos que contenham os dados e informações realizados pelo escaneamento <sup>[36]</sup>.

### 3 PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

Este tópico descreve todos os procedimentos adotados nas etapas de processamento e caracterização microestrutural dos materiais utilizados nesta dissertação. A Figura 7 apresenta um fluxograma que mostra todo o desenvolvimento deste projeto.

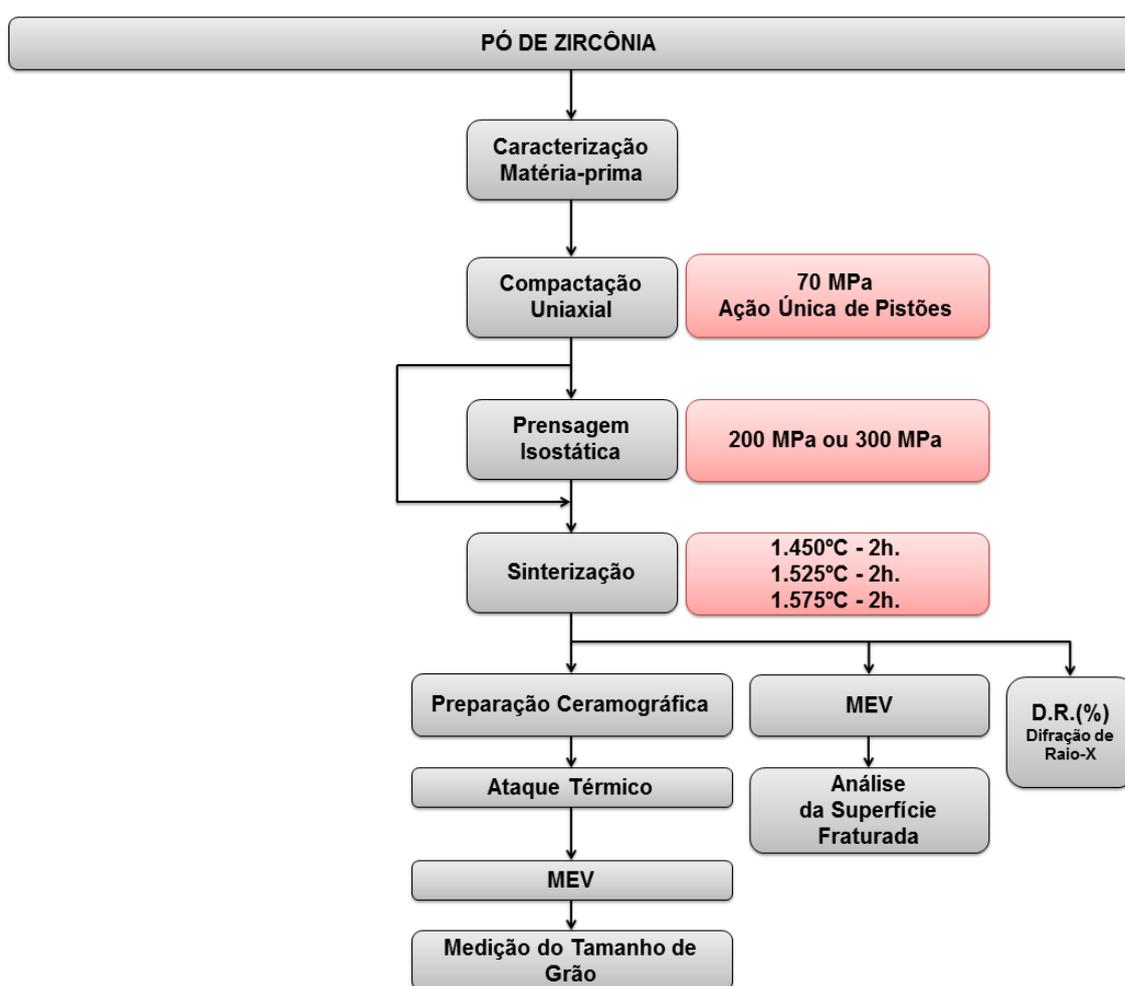


Figura 7 - Fluxograma de atividades adotadas neste trabalho.

### 3.1 Materiais

Foi utilizado pó de Zircônia estabilizada com Ítria, tipo TZ3YB, da empresa TOSOH-CORP. Japão, cujas especificações físicas e químicas apresentam-se na Tabela 2.

Tabela 2 - Especificações do pó de Zircônia utilizado neste trabalho

Óxido	Quantidade (% peso)
$ZrO_2$	94,82
$Y_2O_3$	5,16
$SiO_2$	0,003
$Fe_2O_3$	0,004
$Na_2O$	0,004
$Al_2O_3$	< 0,005
$\sum$ (% peso)	100%
Densidade $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$	6,05
(%) ligante	3,5%
Tamanho médio partículas	0,8 $\mu$ m

### 3.1.1 Caracterização das Matérias-primas

O pó de zircônia foi depositado como recebido sobre uma fita de carbono para que fossem realizadas imagens em MEV modelo Hitachi TM3000. Foram analisados os aspectos morfológicos do material.

O pó de zircônia foi submetido ainda, a difração de raios-X. As fases presentes nos pós de partida e nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  com varredura entre 20 $^{\circ}$  e 80 $^{\circ}$ , com passo angular de 0,05 $^{\circ}$  e velocidade de 3s/ponto de contagem. O equipamento utilizado foi um difratômetro SHIMADZU XRD6100. Os picos foram identificados, a partir de comparação com fichas do arquivo *Joint Committee of Powder Diffraction Standards - JCPDS*.

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica ( $F_M$ ) foi calculada a partir das intensidades integradas dos picos monoclinicos ( $-111)_M$  e  $(111)_M$  e do pico tetragonal  $(101)_T$  conforme as equações (2) e (3):

$$F_m = \frac{1,311 * X_m}{1 + 0,311 * X_m} \quad (2)$$

em que,

$$X_m = \frac{(-111)_M + (111)_M}{(-111)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (3)$$

em que:  $(-111)_M, 2\theta=28^{\circ}$ ;  $(111)_M, 2\theta=31,2^{\circ}$ ;  $(101)_T, 2\theta=30^{\circ}$ , representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos  $(-111)_M$  e  $(111)_M$  e no plano tetragonal  $(101)_T$ . Para integração dos picos de difração, foi utilizado o software ORIGIN-PRO 8.

## 3.2 Processamento

### 3.2.1 Compactação Uniaxial

Os pós de cerâmica foram compactados em prensa hidráulica automatizada de capacidade para 200ton. As amostras foram prensadas uniaxialmente, sob pressão para 70MPa gerando corpos-de-prova de dimensões de  $40 \times 15 \times 15 \text{mm}^3$  e 98mm de diâmetro. O processo de compactação uniaxial foi realizado em matriz de aço temperado, com ação única de pistões e paredes interiores polidas. Para minimizar o efeito do atrito nas paredes da matriz, as mesmas foram lubrificadas com lubrificante/anticorrosivo WD-40.

A pressão de compactação foi determinada a partir da correlação clássica de Pascal, que correlaciona à força aplicada (P) sobre uma determinada área (A); equação (4).

$$P = \frac{F}{A} \quad (4)$$

### 3.2.2 Compactação Isostática

Parte das amostras compactadas foi submetida à prensagem isostática a frio em pressões de 200MPa ou 300MPa. As amostras foram encapsuladas em molde de borracha e subsequentemente embaladas a vácuo. Os compactos foram prensados imergindo as amostras em prensa isostática com câmara de óleo mineral, por 1 minuto no CTA - Centro Técnico Aeroespacial, em S. J. Campos - SP.

### 3.2.3 Sinterização

Os corpos-de-prova (divididos em lotes de amostras contendo 03 amostras uniaxiais (70MPa) e 06 amostras isostáticas (200MPa ou 300MPa) foram sinterizados em forno MAITEC F1650, seguindo diferentes ciclos de sinterização detalhados a seguir:

1 - Primeiro lote: Da temperatura ambiente até a temperatura de 1450° foi aplicada uma taxa de aquecimento de 5°C/min, com patamar de 120 min. (2h) e em posterior, para o resfriamento até a temperatura ambiente, foi aplicada uma taxa de 10°C/min.

2 - O segundo lote atingiu temperatura final de 1525°C. Partindo da temperatura ambiente até 1525°C foi aplicada uma taxa de aquecimento de 5°C/min., com patamar de 120min (2h) e posterior resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 10°C/min.

3 - O terceiro lote atingiu temperatura máxima de 1575°C. Partindo da temperatura ambiente até 1575°C foi aplicada uma taxa de aquecimento de 5°C/min., com patamar de 120min (2h), e posterior resfriamento até a temperatura ambiente numa taxa de 10°C/min.

Todas as taxas de aquecimento e resfriamento foram escolhidas após estudos preliminares de dilatométrica, para que fosse assegurada à suave, eficiente e eficaz eliminação dos poros presentes no material estudado.

### 3.3 Caracterizações

#### 3.3.1 Caracterização dos Compactos

##### 3.3.1.1 Densidade a Verde (Método Geométrico)

As massas específicas dos corpos a verde foram determinadas pelo método geométrico e pela pesagem das amostras.

As amostras foram medidas com micrômetro com precisão de  $0,001mm$  (MITUTOYO) e posteriormente, pesadas em balança analítica de precisão ( $10^{-5}g$ ). Para um maior grau de precisão, foram realizadas em triplicata para obter um valor médio. A partir destes dados foi utilizada a Equação (5) para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho_v = \frac{massa_{amostra}}{volume} \rightarrow \left[ \frac{g}{cm^3} \right] \quad (5)$$

#### 3.3.2 Caracterização dos corpos sinterizados

##### 3.3.2.1 Densidade Relativa

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi realizado utilizando-se o princípio de Arquimedes. Este método consiste em imergir o corpo-de-prova por meio de um fio de náilon em água destilada a  $20^{\circ}C$ . Foram realizadas medições em duplicata em todas as amostras sinterizadas, utilizando balança de precisão ( $10^{-5}g$ ), e cujos valores foram aplicados na Equação (6) [37].

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (6)$$

onde;

$\rho_{SINT}$  = massa específica das amostras sinterizadas  $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

$W_1$  = massa da amostra seca

$\rho_{H_2O}$  = massa específica da água a 20°C  $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$

$W_2$  = massa da amostra imersa (g)

$W_f$  = massa do fio imerso (g)

A determinação  $\rho_{H_2O}$  em  $\left(\frac{g}{cm^3}\right)$  foi obtida através da Equação (7), como função da temperatura absoluta <sup>[38]</sup>.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315T \quad (7)$$

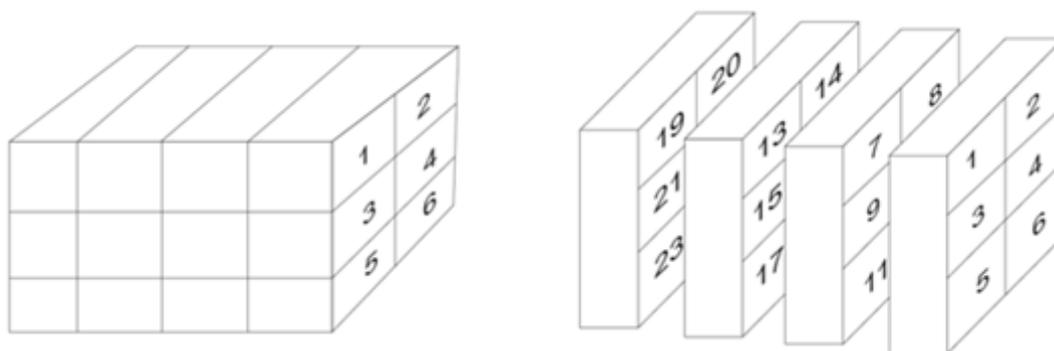
A densidade relativa ( $\rho_{Rel}$  em %) foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada ( $\rho_{SINT}$ ) e a massa específica teórica do material ( $\rho_T$ ), de acordo com a Equação (8).

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{SINT}}{\rho_T}\right) \times 100 \quad (8)$$

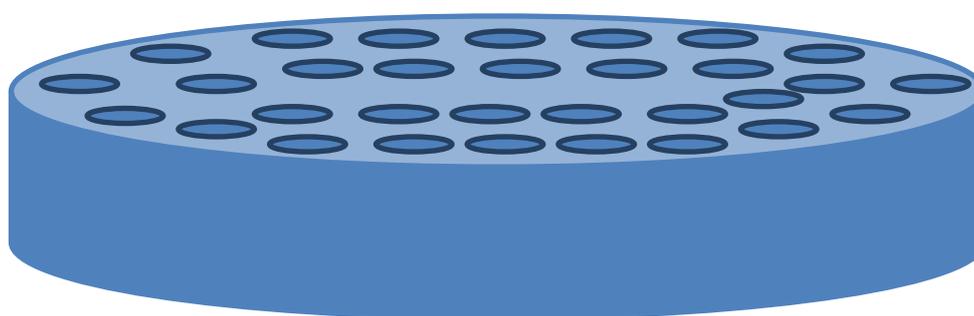
### 3.3.2.2. Mapeamento da Densidade Relativa por Região

Nesta etapa, os blocos de zircônia com dimensões aproximadas de  $40 \times 15 \times 15 mm^3$  e  $98 mm(\varnothing) \times 22 mm(altura)$  foram cortados em diversas partes, conforme Fig. 8, para verificação de densidade relativa individualizada por regiões

da amostra. Todas as medições foram realizadas utilizando micrômetro digital MITUTOYO.



(a)



(b)

Figura 8 - Layout da configuração (a) das amostras (a) (40x15x15mm) e (b)  $\varnothing$  98mmx22mm de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  prensadas uniaxialmente e isostaticamente, após sinterização.

### 3.3.2.3. Difração de Raios-X

As fases que constituem a superfície sinterizada das amostras foram identificadas por meio do Difratorômetro de Raios-X modelo XRD-6000-SHIMADZU, o qual emite radiação " $Cu - K\alpha$ ". A varredura  $2\theta$  ocorreu entre  $20^\circ$  e  $80^\circ$ , passo

angular de  $0,05^\circ$  e contagem de  $3 \text{ seg/ponto}$ . Os picos foram identificados, por meio de comparação com fichas do arquivo JCPDS <sup>[39]</sup>.

Outros cuidados que foram tomados durante as medições foi a utilização da mesma fenda na emissão dos raios-X, padronização da posição da amostra no suporte, mesmo passo angular para todas as medidas, e mesmo tempo de contagem. Desta forma, garantiu-se maior confiabilidade aos resultados obtidos.

#### **3.3.2.4. Análise Microestrutural**

Observações dos materiais sinterizados foram realizadas utilizando-se a Microscopia de Varredura Eletrônica - MEV, HITACHI TM3000. Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas, com discos de desbaste diamantados e pastas de polimento de partículas de diamante variadas entre  $15\mu\text{m}$  e  $1\mu\text{m}$ .

Para revelação dos contornos de grão, as superfícies polidas sofreram ataque térmico, à  $1400^\circ\text{C}$ , por 20 min., utilizando taxa de aquecimento e resfriamento de  $25^\circ\text{C}/\text{min.}$ , no intuito de minimizar os efeitos da temperatura no tamanho de grão e promover a limpeza dos contornos, permitindo assim, a revelação microestrutural do material analisado.

As imagens foram analisadas utilizando programa IMAGEJ<sup>®</sup> com rotina específica para determinação de tamanho médio de grãos utilizando diâmetro de Feret.

### 3.3.2.5. Usinagem CAD/CAM de Amostras para Avaliação de Homogeneidade de Retração

Os blocos cilíndricos de  $\varnothing 98\text{mm} \times 22\text{mm}$  foram usinados no equipamento de VIPI MAXX S1<sup>®</sup> a partir de um projeto de design de corpos de prova cilíndricos, utilizando o software DWOS, para determinação da retração em diferentes regiões das amostras, conforme representação da Fig. 9.

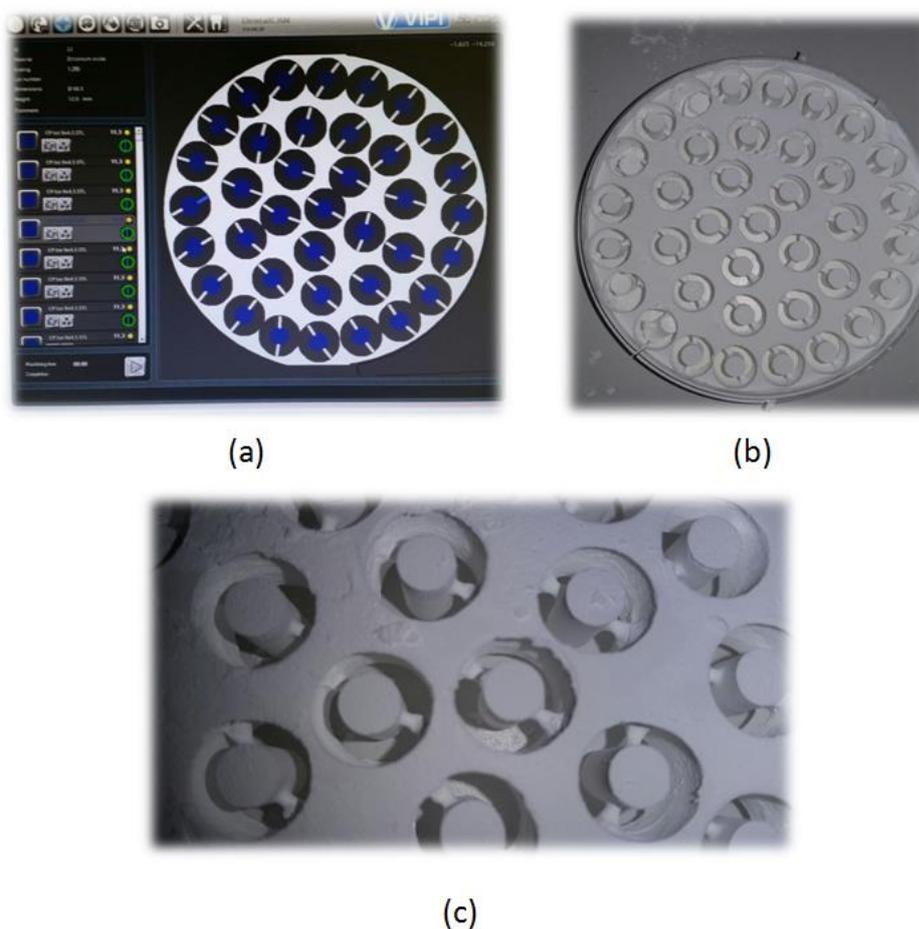


Figura 9 - (a) Modelo criado em CAD das regiões usinadas CP's para avaliação da retração. (b) e (c) - Bloco cilíndrico usinado (CP's de  $\varnothing 98\text{mm} \times 22\text{mm}$ )

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 4.1 Caracterização das matérias-primas

A Figura 10 mostra os resultados da análise de Difração de Raios-X - DRX do pó de zircônia utilizado neste trabalho.

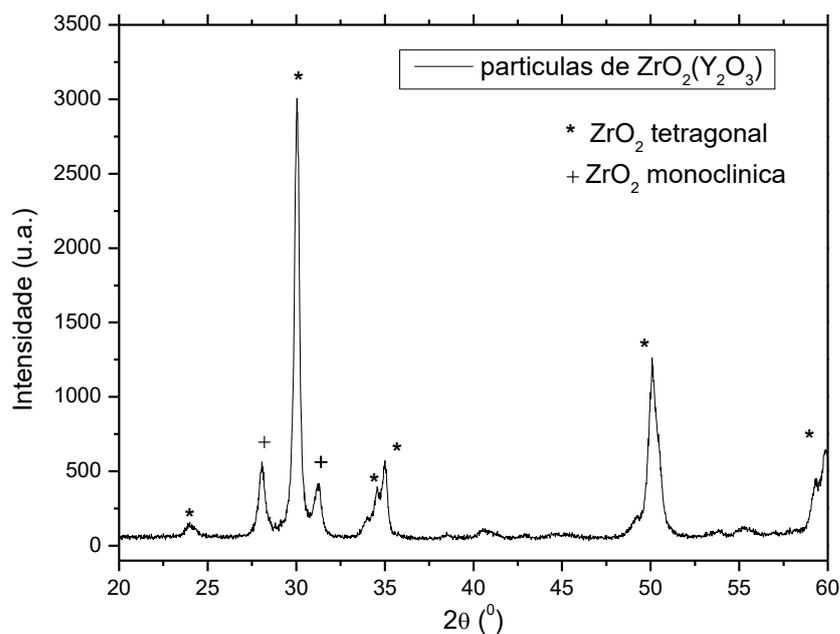


Figura 10 - DRX da matéria-prima (ZrO<sub>2</sub> Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) como recebida.

Observa-se a partir de padrões de DRX apresentados na Figura 10, que o pó cerâmico utilizado como matéria-prima tem duas fases cristalinas presentes que são: 1 - (ZrO<sub>2</sub>) tetragonal predominante e; 2 - monoclinica (ZrO<sub>2</sub>) em menor quantidade. Nota-se também que, dentro do limite de detecção do difratômetro de Raios-X, não existe contaminação de materiais de partida ou outros materiais cristalinos. O pó de Zircônia apresenta cerca de 15% de fase monoclinica. A presença desta fase deve-se, provavelmente, a fabricação de percurso, por meio de atomização, e a adição de agentes ligantes durante a síntese do pó, que inibe a completa estabilização da fase tetragonal.

A Figura 11 mostra micrografias representativas da morfologia das partículas, ou no caso de aglomerados, como recebido pelo fabricante.

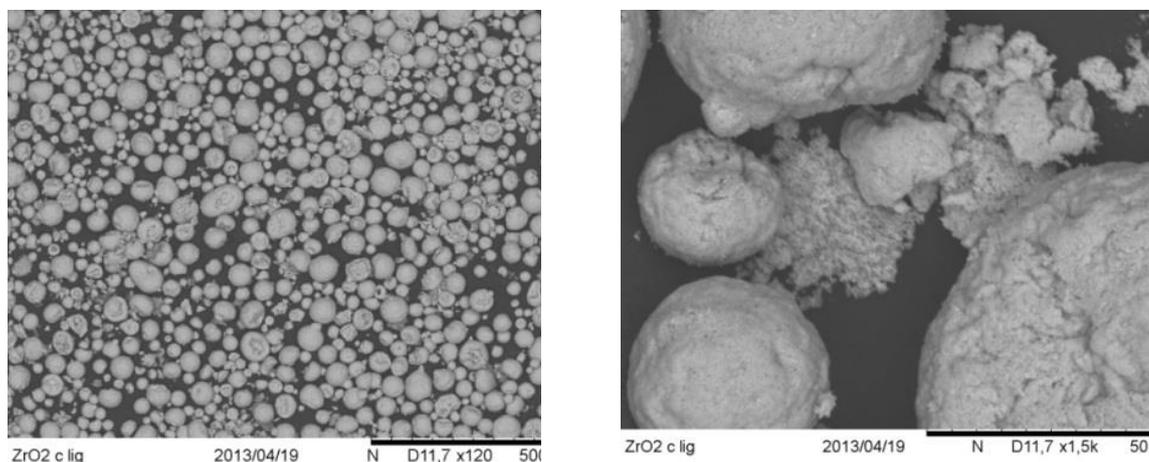


Figura 11 - Micrografia obtida por MEV de partículas de pó de  $ZrO_2Y_2O_3$  estudado neste trabalho.

O pó de zircônia encontra-se disposto em formato semiesférico, com tamanhos de aglomerados variados. A disposição das partículas e a presença de ligantes inviabilizam a identificação com exatidão, do tamanho médio das partículas individuais, a partir das micrografias; mas permitem inferir que há possibilidade de que tenham boa compatibilidade, pois a presença dos ligantes tem função de permitir a maior e mais homogênea compactação, por reduzir os efeitos de atrito entre as partículas e entre as partículas e a parede da matriz.

## 4.2 Caracterização dos Compactos

### 4.2.1 Densidade a Verde

Os compactos prensados uniaxialmente e isostaticamente tiveram as suas densidades a verde estabelecida, e os resultados são apresentados na Figura 12.

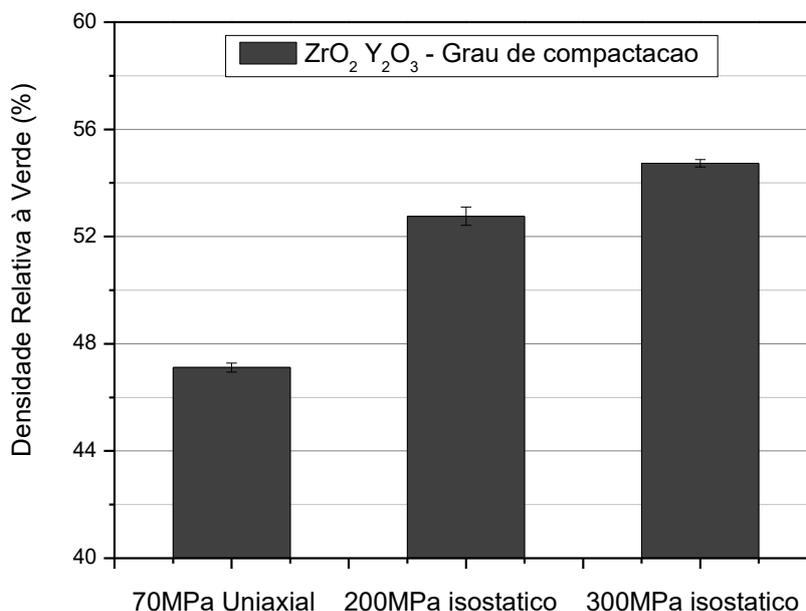


Figura 12 - Densidade a verde dos compactos de zircônia ( $ZrO_2-Y_2O_3$ ).

Os resultados pontuais observados na Figura 12 foram de  $47,11 \pm 0,17$ ,  $52,76 \pm 0,34$  e  $54,73 \pm 0,37$ , para o lote de amostras prensadas uniaxialmente, e isostaticamente ( $200MPa$  e  $300MPa$ ), respectivamente. Nota-se um aumento da densidade relativa em função do aumento da pressão de compactação, atingindo níveis consideráveis de densidade a verde em amostras prensadas isostaticamente. De fato, o aumento da pressão de  $70MPa$  para  $200MPa$ , gera aumento de densidade a verde de 12%. Aumentando consideravelmente a pressão de compactação,  $70 - 300MPa$ , o aumento da densidade a verde e de 16%. Valores de densidade a verde próximos de 56% da densidade teórica foram obtidos, bem próximos do seu limite de compactabilidade, que em teoria é de 63%<sup>[30]</sup>, porem a presença de ligante na composição dificulta a determinação exata do quão “compressível” ainda é este material.

#### 4.2.2 Gradiente de Densidade a Verde

A Figura 13 mostra sistemas de representação dos resultados de densidade a verde das amostras de 40x15x15mm por regiões superior, intermediária e inferior, conforme estabelecido na Figura 8.

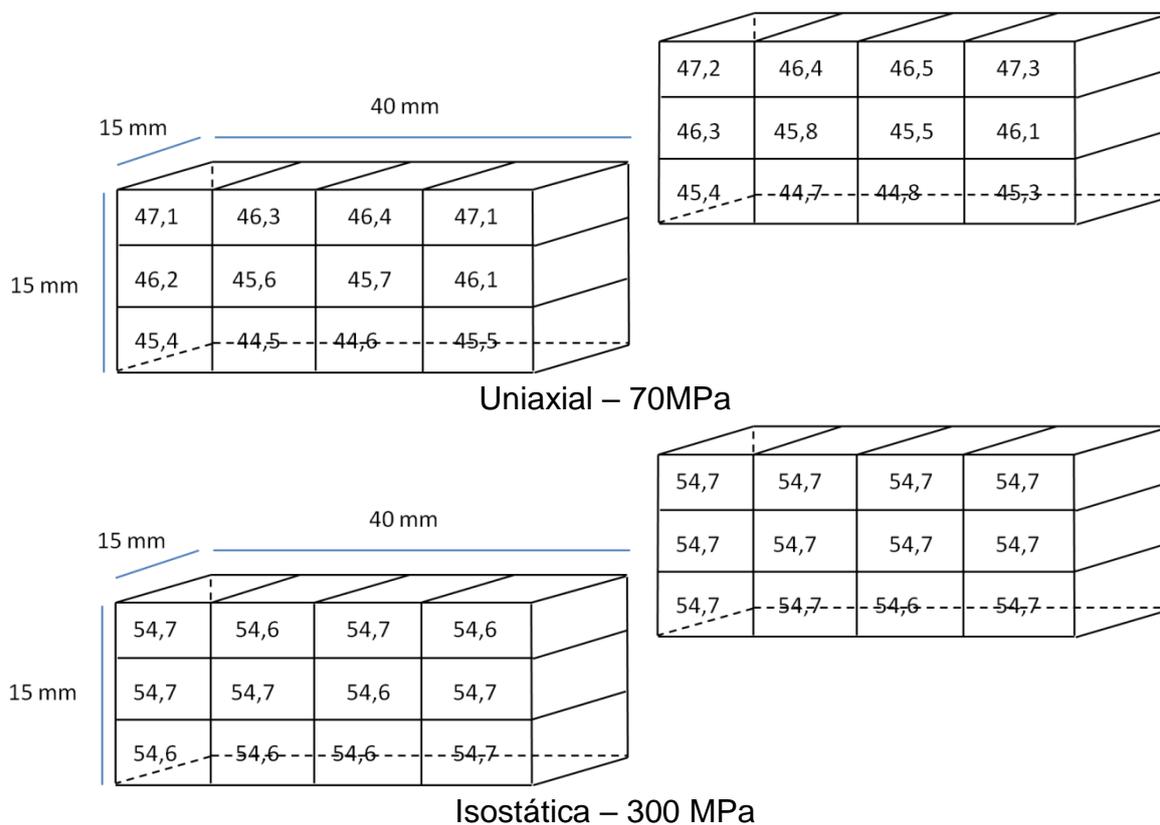


Figura 13 - Gradiente de densidade a verde das amostras compactadas

Analisando a Figura 13 é possível observar que para as amostras prensadas uniaxialmente existem consideráveis variações nos corpos compactados. Da região superior próxima a parede da matriz para a região inferior central dos blocos existe uma variação máxima da ordem de 47,2% para 44,5% o que representa uma variação de densidade a verde da ordem de 3%. Essas variações irão ocasionar

variações consideráveis de retração e de densidade após sinterização, como será visto posteriormente.

A compactação a frio de partículas cerâmicas envolve vários parâmetros complexos, tais como, rearranjos e fragmentação das partículas, geometria da matriz, grau de polimento da matriz, uso ou não de lubrificação durante o processo, aplicação de ligantes no sistema particulado, folgas de projeto do conjunto da matriz (camisa e punções), tornando uma análise mecânica detalhada, extremamente complexa. Trabalhos anteriores, dependiam de expressões empíricas ou semi-teóricas para relacionar pressão efetiva de compactação e densidade a verde em função de parâmetros de processo. Um destes parâmetros é o gradiente de densidade a verde que pode ser calculado utilizando a Equação 9.

$$\rho = \rho_0 + k \cdot p^{\frac{1}{3}} \quad (9)$$

Onde  $\rho$  é a densidade relativa,  $\rho_0$  é uma densidade relativa inicial,  $p$  é uma pressão aplicada e  $K$  é uma constante que reflete variações nas propriedades do material tais como a dureza e plasticidade.  $K$  é uma constante de material. (Pós-macios e dúcteis têm valores de  $k$  mais altos do que os pós duros e quebradiços como é o caso da zirconia). Se considerarmos a densidade a verde na extremidade e na superfície da matriz de 47,2% como sendo  $\rho_0$  e o  $\rho = 44,5$ , obtemos o valor de  $k = -0.66$ . Com esse parâmetro podemos prever a variação de densidade a verde neste tipo de matriz para diferentes pressões aplicadas.

O valor da pressão (tensão) média de compactação está condicionado à relação da pressão teórica aplicada,  $P$ . A relação  $H/D$  (chamada de relação de altura/diâmetro), é o atrito do material com a parede da matriz,  $\mu$  e a pressão radial exercida dentro da matriz é representada por  $z$ , conforme expresso na Equação 10.

$$\sigma = P \left[ 1 - \mu z \left( \frac{H}{D} \right) \right] \quad (10)$$

A presente análise assume que o pó utilizado é colocado num recipiente onde é comprimido axialmente e simultaneamente a partir de uma extremidade apenas. Devido à complexidade geométrica desta matriz de seção retangular, uma aproximação teórica considerando a equação acima pode acarretar em resultados não conclusivos já que a distribuição de pressão não é uniforme como em sessões circulares.

Porém, nota-se que nos cantos próximos a parte móvel da matriz, onde a pressão se acumula, as densidades a verde são as mais elevadas. A pressão nas bordas diminui com a profundidade a partir da superfície para o fundo do compacto.

A variação na distribuição da pressão prevista através do compacto, ao longo da superfície superior da distribuição de pressão prevista através do compacto. Os cantos perto da parte móvel da matriz, onde a pressão acumula-se mais alto e mais distante da região a partir da parte móvel da matriz, onde a pressão é mais baixa.

### 4.3 Caracterização dos Sinterizados

#### 4.3.1 Densidade relativa

A Figura 14 apresenta os resultados de densidade relativa dos produtos sinterizados.

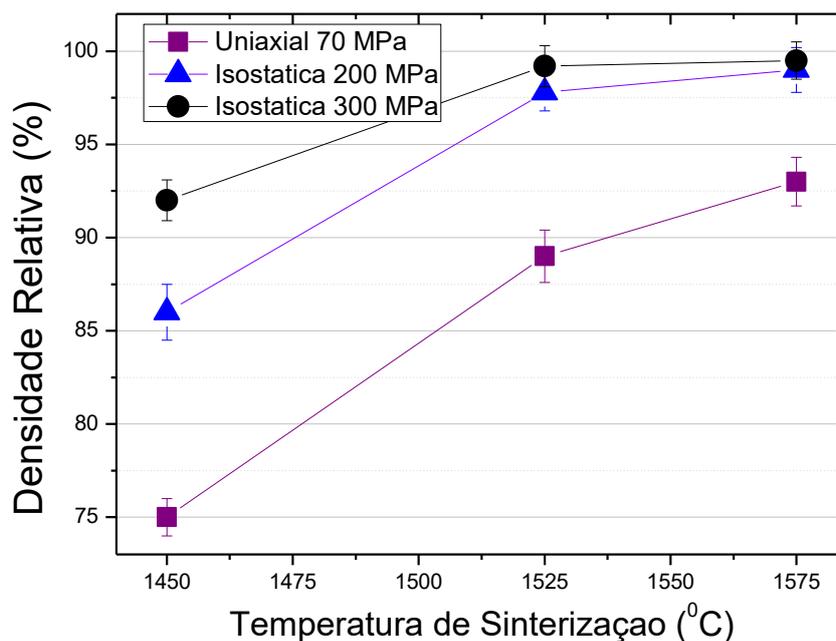


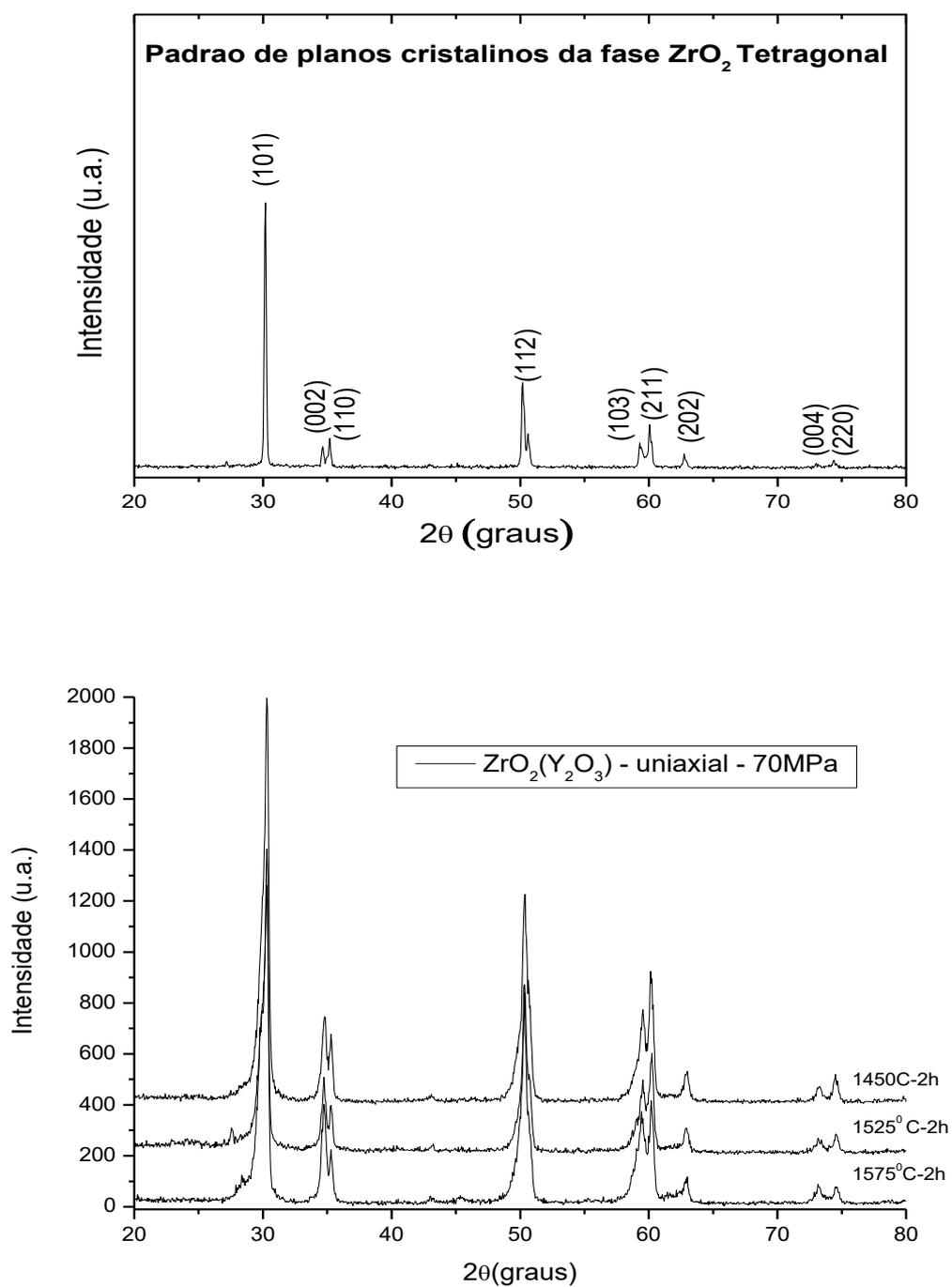
Figura 14 - Densidade relativa em função do processo de compactação e da temperatura de sinterização utilizada.

Os resultados revelam um aumento gradativo da densificação em relação à temperatura utilizada. O aumento da temperatura final aumenta a ativação dos mecanismos de sinterização e com isso promove-se a densificação do material.

A 1450°C, as amostras compactadas uniaxialmente atingem 75% de densidade teórica, enquanto amostras compactadas isostaticamente apresentam densidade de 86% e 92%. As diferenças se reduzem em função do aumento da temperatura de sinterização, porém são observadas variações entre amostras compactadas uniaxialmente e isostaticamente, mesmo nas maiores temperaturas de sinterização (1525°C e 1575°C).

### 4.3.2 Difração de Raios-X

A Figura 14 apresenta difratogramas de amostras sinterizadas em diferentes temperaturas.



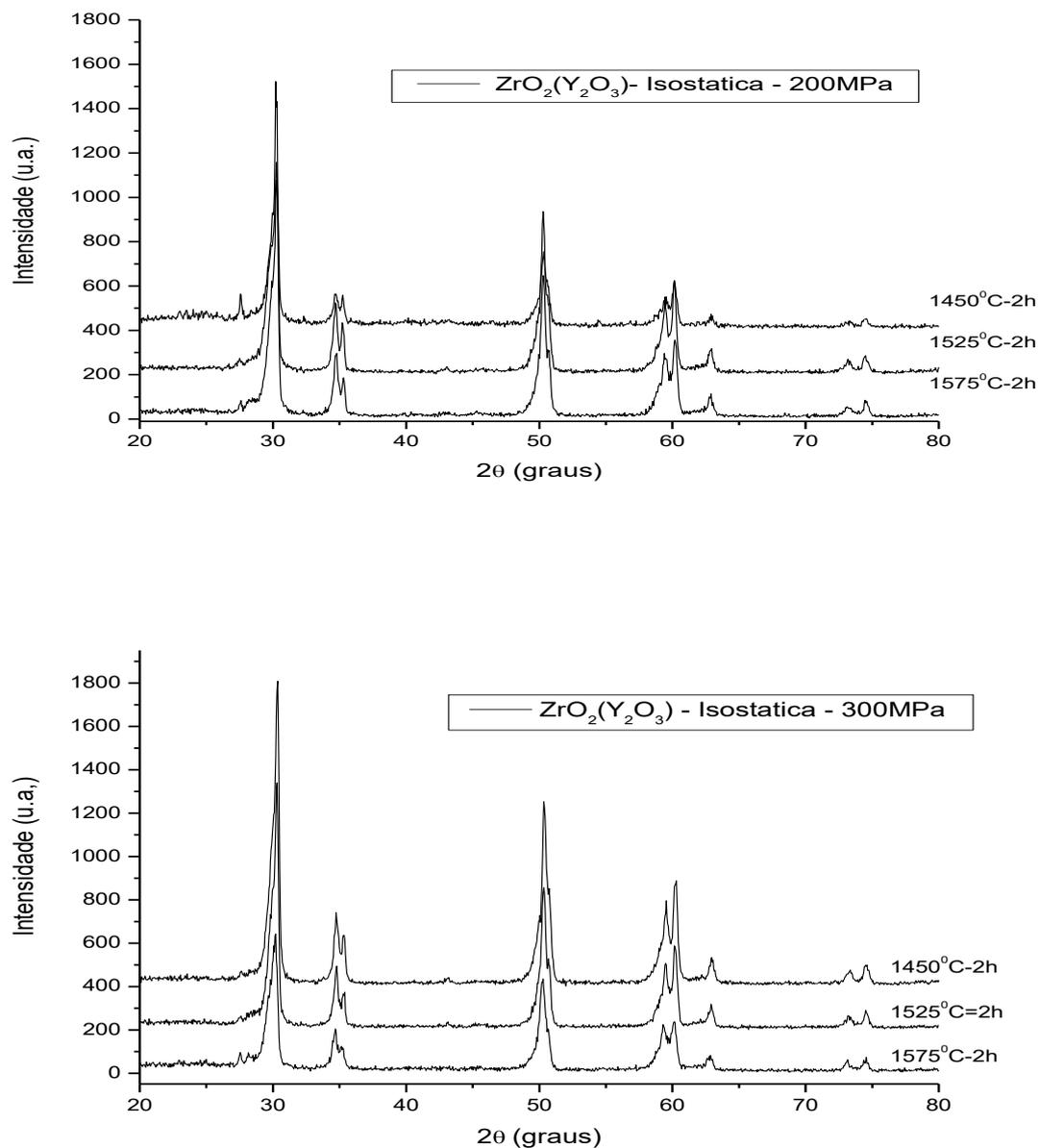


Figura 15 - Difratoformas de raios-X de amostras sinterizadas em diferentes condições de processamento.

A análise dos difratogramas apresentados na Figura 15 indica a presença de picos cristalinos exclusivamente da fase  $Zr_2O_2$  tetragonal. Não é possível observar diferenças significativas entre os difratogramas, para diferentes condições de processamento (pressão e temperatura de sinterização).

O percentual de fase monoclinica presente no pó de partida, Fig. 10, foi convertido em fase tetragonal nas três temperaturas de sinterização utilizadas e um alto grau de cristalinidade é observado nas amostras após sinterização.

#### 4.3.3 Microestrutura

As Figuras 16, 17 e 18 apresentam micrografias de amostras uniaxiais e isostáticas sinterizadas em diferentes temperaturas, e compactados em técnicas de prensagem distintas.

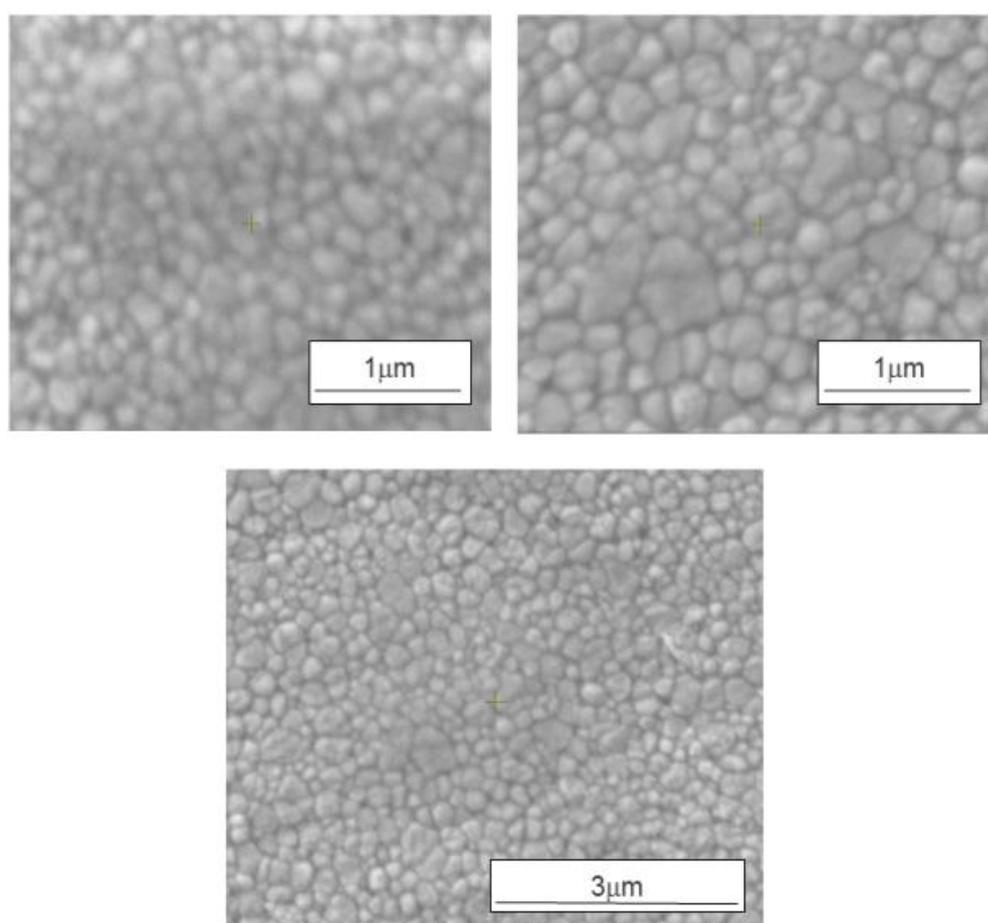


Figura 16 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 70MPa - Uniaxial

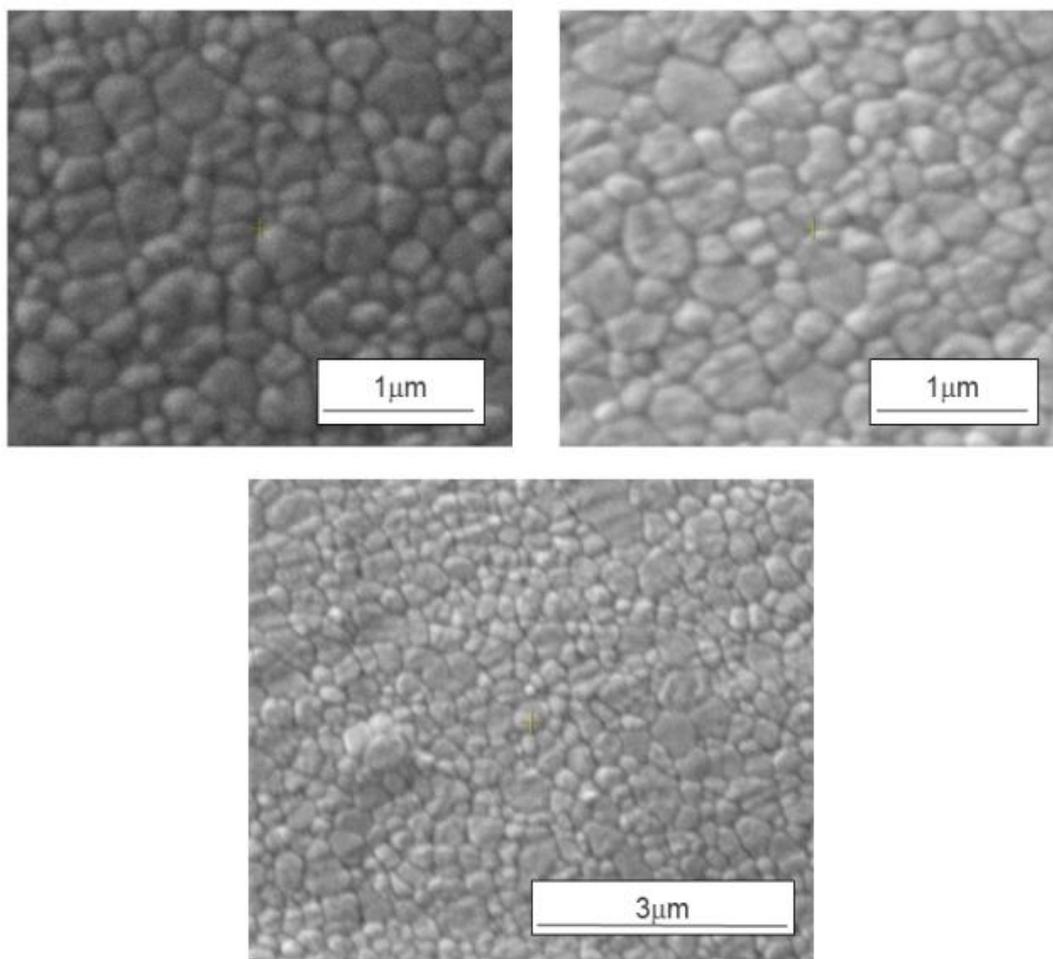


Figura 17 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 200MPa - Isostática

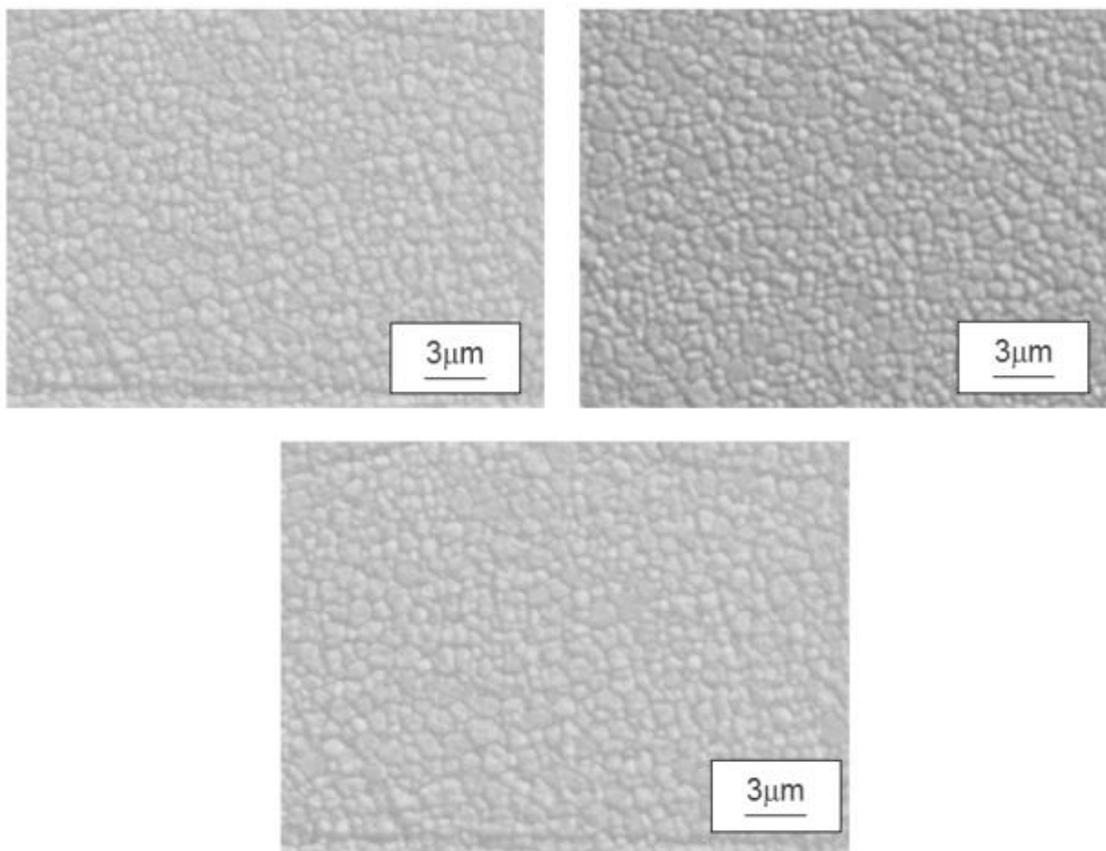


Figura 18 - Micrografias de amostras sinterizadas a 1450°C, 1525°C e 1575°C, respectivamente: 300MPa – Isostática

Baseado nas análises de tamanho de grão, o tamanho médio dos mesmos foi determinado para cada condição de sinterização aplicada neste trabalho. A Figura 19 mostra um exemplo de rotina de análise de imagem utilizada para a determinação do tamanho médio de grão. Na figura 18, são apresentados os resultados de análise de imagens referentes às Zircônias compactadas uniaxial e isostaticamente.

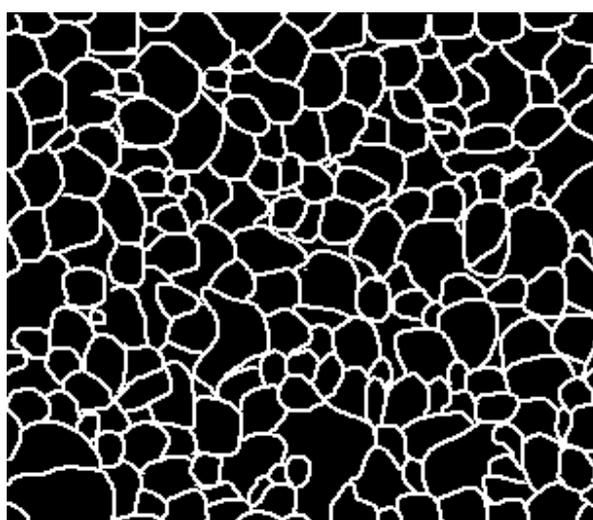
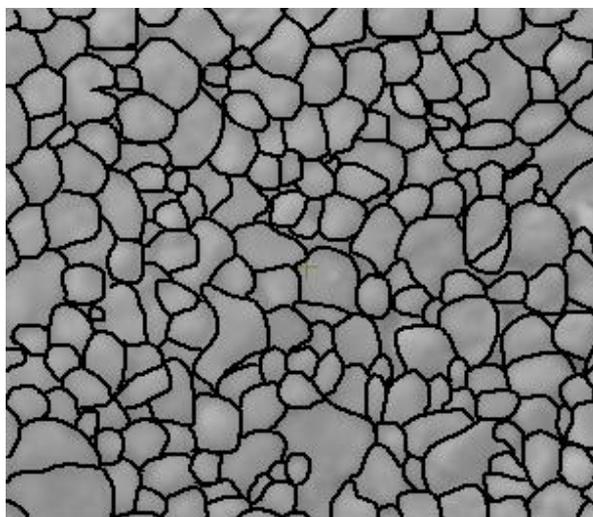
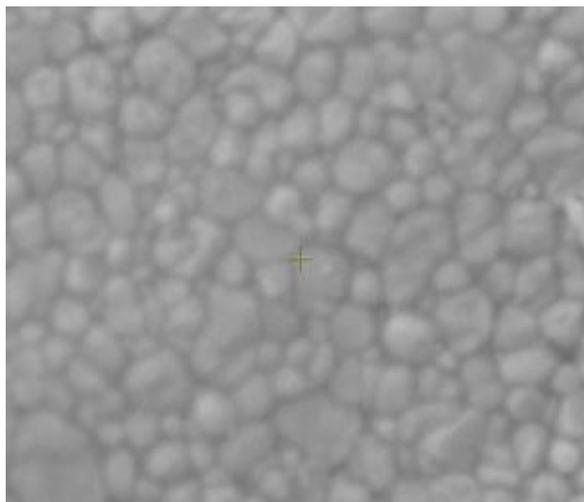


Figura 19 - Representação das etapas e rotinas necessárias para determinação do tamanho de grão.

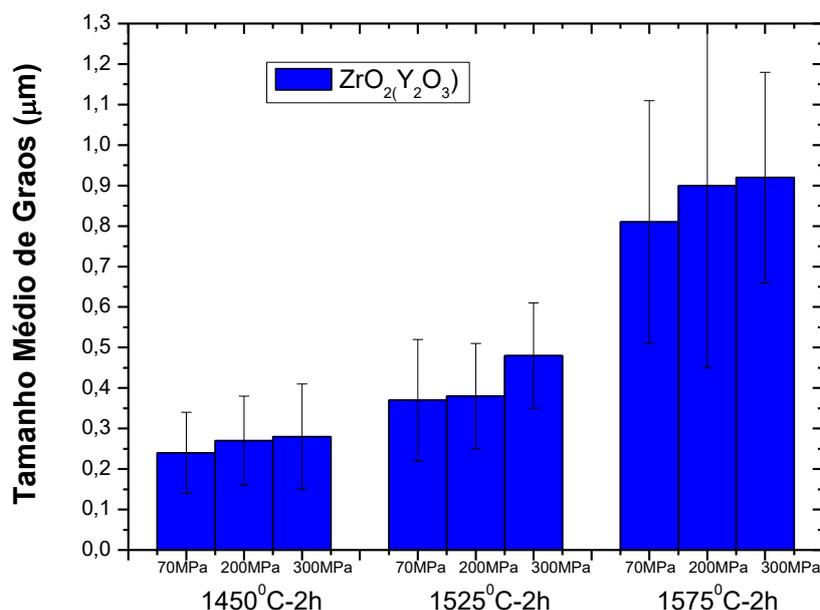


Figura 20 - Resultados do tamanho médio de grão de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  sinterizadas em diferentes temperaturas.

Observa-se nas Figuras 16 a 18, que a 1450°C o tamanho médio dos grãos está na ordem de 0,24 – 0,27µm. Não há crescimento significativo do tamanho de grão em relação às diferentes pressões de compactação utilizadas. Pode ser observado à temperatura de 1525°C um crescimento significativo dos grãos, atingindo tamanhos médios de 0,35 a 0,4µm, correspondendo a aumentos superiores a 30% em relação a cerâmicas sinterizadas a 1450°C. Comportamento similar é observado a 1575°C, com um grande aumento do tamanho médio dos grãos.

De fato, o acréscimo da temperatura final de sinterização, aumenta as taxas de difusão dos materiais cerâmicos sinterizados, contribuindo inicialmente com a densificação do material, conforme já apresentado na Figura 13. Com a redução da porosidade do material, os mecanismos de crescimento de grão prevalecem, e com isso, é possível notar considerável crescimento de grão para maiores temperaturas.

#### 4.3.4 Gradiente de Densidade Relativa após Sinterização

A Figura 19 apresenta uma ilustração indicando a densidade aparente em cada região das amostras ( $40 \times 15 \times 15 \text{ mm}^3$ ) sinterizadas a  $1525^\circ\text{C}$ . Na Tabela 3, uma comparação entre os resultados de densidade relativa por região da amostra.

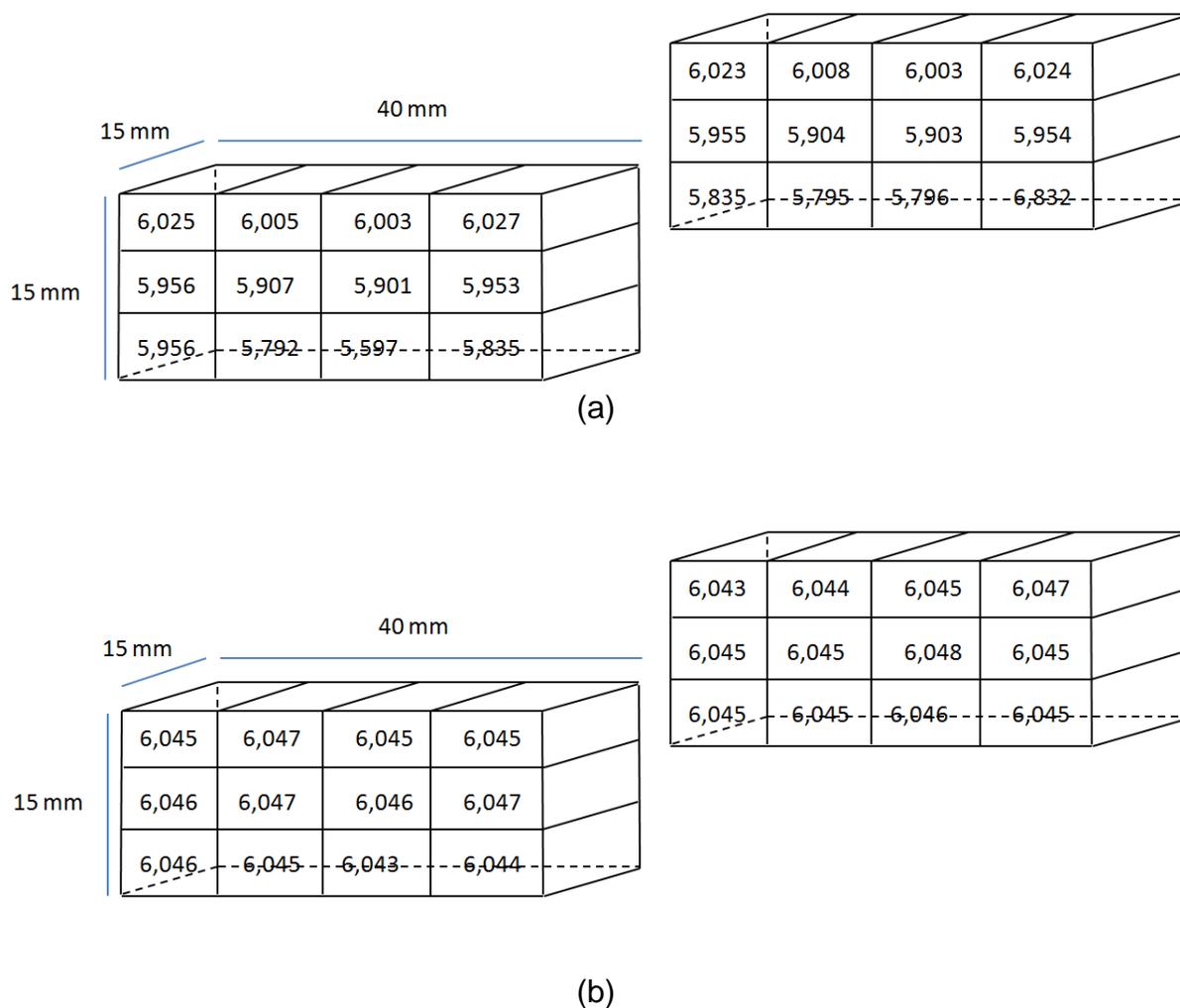


Figura 21 - Densidade aparente de amostras sinterizadas a  $1525^\circ\text{C}$ , em: (a) amostra prensada uniaxialmente; e (b) amostra prensada isostaticamente (300MPa)

Tabela 3 - Densidade relativa por região da amostra (1525°C - 2h)

	Amostras uniaxiais (70MPa)				Amostras isostáticas (300MPa)			
		CP 01 a 12				CP 01 a 12		
Densidade Relativa (%)	99,59	99,26	99,22	99,62	99,92	99,95	99,92	99,92
	98,45	97,67	97,54	98,62	99,93	99,95	99,93	99,95
	97,07	95,74	95,82	96,45	99,93	99,92	99,88	99,90
	CP 13 a 24				CP 13 a 24			
	99,55	99,31	99,22	99,57	99,88	99,90	99,92	99,95
	99,25	97,59	97,57	98,41	99,92	99,92	99,97	99,92
	96,45	95,79	95,80	96,40	99,92	99,92	99,93	99,92

A amostra prensada uniaxialmente possui variações de densidade relativa que podem variar de 95,7% até 99,6%. A utilização de prensagem isostática permite a homogeneização da densidade, indicando completa densificação, além de um aumento da densidade relativa a níveis superiores a 99,5%.

Os estudos relacionados à retração dos materiais revelam que a amostra prensada uniaxialmente podem produzir variações de uma prótese dentária. Considerando os compactos de 40x15x15mm<sup>3</sup>, a Tabela 4 apresenta exemplos de confecção de próteses unitárias e fixas de 3 elementos.

Tabela 4 - Variações de retração máximas nos blocos de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  de  $40 \times 15 \times 15 \text{mm}$ , sinterizados a  $1575^\circ\text{C}$ .

Condição de compactação	Usinagem de uma prótese de um elemento   $l_0 = 15 \text{mm}$	Usinagem de uma prótese de três elementos   $l_0 = 40 \text{mm}$
Uniaxial (70 MPa)	$11,895 \text{mm} - 12 \text{mm}$ $\Delta_l = 0,105 \text{mm} (105 \mu\text{m})$	$31,72 \text{mm} - 32,00 \text{mm}$ $\Delta_l = 0,28 \text{mm} (280 \mu\text{m})$
Isostática (300 MPa)	$11,995 \text{mm} - 12,005 \text{mm}$ $\Delta_l = 0,01 \text{mm} (10 \mu\text{m})$	$31,988 \text{mm} - 32,024 \text{mm}$ $\Delta_l = 0,036 \text{mm} (36 \mu\text{m})$

A utilização de blocos fabricados pelo processo de prensagem uniaxial de até  $0,105 \text{mm}$  ( $105 \mu\text{m}$ ) na fabricação de próteses unitárias e de até  $0,28 \text{mm}$  ( $280 \mu\text{m}$ ) na fabricação de próteses fixas de 3 elementos, utilizando todo o comprimento útil do bloco de  $40 \times 15 \times 15 \text{mm}^3$ .

Estas variações são reduzidas consideravelmente quando se utiliza prensagem isostática, chegando a variações uniaxiais de  $10 \mu\text{m}$  para a confecção de próteses unitárias e de  $36 \mu\text{m}$  para a confecção de próteses fixas de 3 elementos.

#### 4.3.5 Comparação de Retração após Sinterização

A Figura 20 apresenta estudo de variações de retração em bloco cilíndrico ( $\emptyset 98 \text{mm} \times 22 \text{mm}$ ) sinterizado a  $1575^\circ\text{C}$ , de forma comparativa entre  $Zr_2O_2(Y_2O_3)$  uniaxial e isostática.

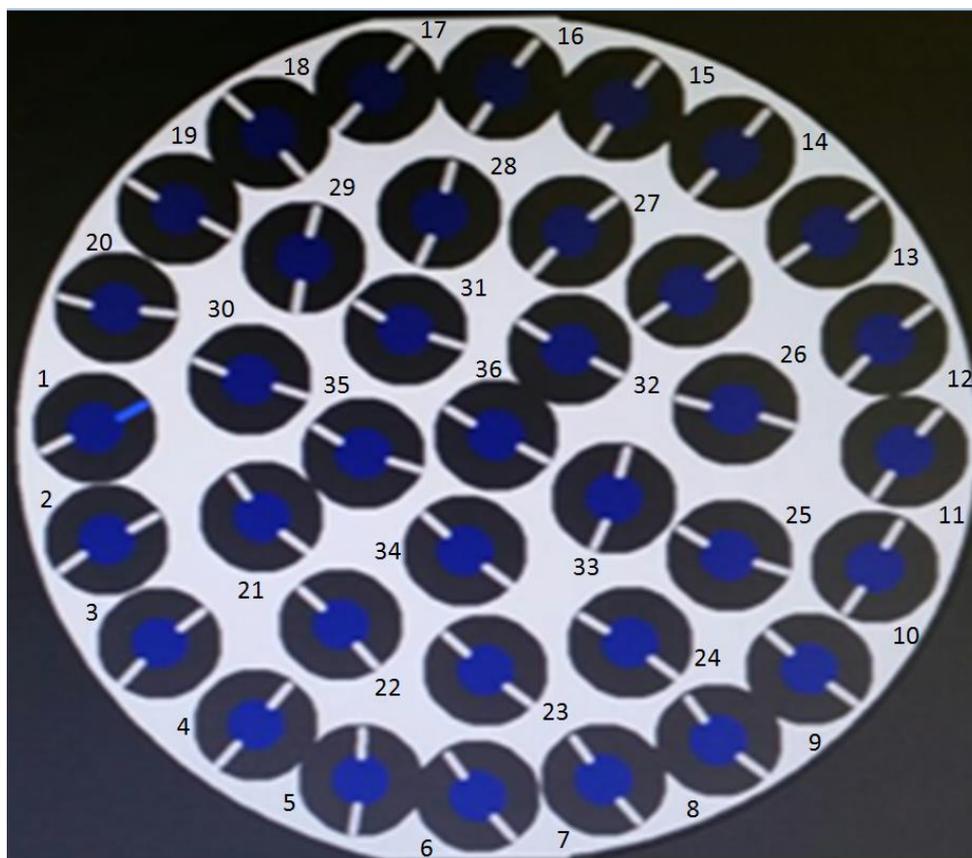


Figura 22 - Lay out das amostras confeccionadas por região visando a variação da retração

Tabela 5 - Retração de amostras cilíndricas sinterizadas a 1575°C

Amostras (referência à Fig. 20)	Uniaxial	Isostática
1 – 20	$20,47 \pm 0,12$	$18,42 \pm 0,08$
21 – 30	$20,93 \pm 0,19$	$18,43 \pm 0,02$
31 – 35	$21,62 \pm 0,19$	$18,44 \pm 0,02$
36	22,13	18,47
Varição máxima	$20,209 \pm 22,13 = 1,921$	$18,316 \pm 18,490 = 0,174$

Os resultados acima citados revelam que as amostras prensadas uniaxialmente apresentam, em função da região da qual os corpos de prova foram confeccionados, uma variação da ordem de 20,20% a 22,13% em sua retração. Os materiais prensados isostaticamente por outro lado, apresenta pequena variação de retração independente da localização do corpo de prova dentro da amostra utilizada, o que infere em maior homogeneidade no tocante a sua retração final.

Observando pontualmente os valores é possível notar que as amostras prensadas uniaxialmente sofrem maior retração total com valores próximos a 21% em média, ao passo que as amostras isostáticas tem retração menor da ordem de 18,4%. Essas diferenças entre os processos refletem as diferenças encontradas da densidade a verde de cada um dos produtos, apresentado na Fig. 12.

Do ponto de vista da confecção de próteses dentárias extensas, com mais de 8 elementos conjugados, pode levar a tensões residuais causadas pelo gradiente de densidade apresentado pelo material prensado uniaxialmente, que por sua vez, pode culminar em problemas de adaptação destes casos clínicos na boca dos pacientes, caso a estratégia de usinagem e cuidados experimentais não sejam considerados.

É importante notar que estes corpos de prova foram usinados considerando toda a espessura útil do bloco de zircônia (22mm). Portanto, pode ainda haver diferenças de densidade se forem consideradas as regiões superior ou inferior de forma independente, o que pode agravar os problemas de adaptação. Neste contexto os blocos prensados isostaticamente praticamente não possuem variações consideráveis, e por sua pressão ter sido aplicada de forma isostática não há problemas na confecção de próteses dentárias em qualquer que seja a região do bloco.

## 5 CONCLUSÕES

Os corpos de prova prensados uniaxialmente apresentaram densidade relativa à verde da ordem de 47% da densidade teórica. Já as amostras compactadas isostaticamente apresentaram densidade a verde de 52,7 e 54,7% de densidade relativa para pressões de compactação de 200 e 300MPa, respectivamente. Este aumento da densidade a verde foi da ordem de 12%.

As medidas de gradiente de densidade indicaram que as amostras prensadas uniaxialmente sofreram variação entre 45,4 e 47,2% ao passo que essa variação foi eliminada nas amostras que foram prensadas isostaticamente.

As amostras sinterizadas apresentaram fase cristalina integralmente tetragonal independente da pressão, do tipo de compactação e da temperatura utilizada. O aumento da temperatura de sinterização fez com que os materiais cerâmicos atingissem a 1575°C, densidades relativas próximas a 95% para as amostras compactadas uniaxialmente e 99% para as amostras isostáticas.

A microestrutura resultante da sinterização indicou que em temperaturas de 1450°C o tamanho médio de grão é próximo a  $0,3\mu m$ . A 1575°C, onde a densificação dos materiais sofre maior acréscimo, o tamanho médio de grão ficou ao redor de  $0,8\mu m$ .

Os blocos cilíndricos com uma relação  $H/D$  de 0,23 apresentaram retração após sinterização variando entre 20,2 e 22,13, na ordem de 1,9%, para materiais prensados uniaxialmente, com ação única de pistões. Este tipo de variação não é perceptível em blocos prensados isostaticamente, os quais apresentaram variação de retração máxima de 0,17%.

## 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

Com os resultados obtidos através da realização desta dissertação, bem como o conhecimento adquirido no durante o desenvolvimento deste estudo, pode-se sugerir os seguintes trabalhos.

- Realizar estudo para outras variáveis ainda não avaliadas neste estudo como estudar viabilidade financeira dos blocos de zircônia; pois este é um novo projeto que poderá vir a ser disponibilizado no mercado nacional.

- Estudar a biocompatibilidade do material, já que focamos os estudos somente em desenvolver um bloco cerâmico a base de zircônia que possa ser usinado e ser adaptado à boca do cliente. Desta forma, a estudar a biocompatibilidade desse material é de extrema importância.

## 7 REFERÊNCIAS

1. STEVENS, R. *An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics*. [S.L.], 2nd ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986.
2. ZHU P.; LIN Z.; CHEN G.; KIYOHICO I. *The predictions and applications of fatigue lifetime*. *International Journal of Fatigue*, 26, p. 1109-1114, 2004.
3. SIMBA, B. G. 2011. *Dissertação de Mestrado: Recuperação da fase tetragonal em cerâmicas dentárias à base de  $ZrO_2(Y_2O_3)$  submetidas à transformação martensítica precoce*.
4. ZOLOTAR, M. S. *Degradação da Microestrutura e da Tenacidade à Fratura da Zircônia Tetragonal Policristalina com Adições de Ítria em Meio Aquoso Fisiológico*. 1995. *Dissertação de Mestrado Departamento de Engenharia de Materiais, Universidade Estadual de Campinas, Campinas - SP*.
5. BIRRER, N. M. R. *Materiales cerámicos del sistema Mullita Zirconia Zircón; propiedades mecánicas, de fractura y comportamiento frente al choque térmico*. 2009. *Tese de Doutorado Departamento de Química, Universidad Nacional de La Plata, La Plata*.
6. UMERI, A. *Study of Zirconia's ageing for applications in dentistry* 2010. *Tese de Doutorado, Università degli Studi di Trieste*.
7. WANG, X. *Phase transformation in TZP-ZrO<sub>2</sub> under local stress and numerical simulation*. 2010. *Tese de Doutorado 7 Mathematisch-Naturwissenschaftliche Fakultät, Tübingen*.

8. ANDREIUOLO, R.; GONÇALVES, S. A.; DIAS, K. R. H. C. A zircônia na Odontologia Restauradora. *Rev. bras. odontol.*, v. 68, n. 1, p. 49-53, 2011.
9. SANTOS, H. E. S. 2012. *Dissertação de Mestrado: Propriedades Mecânicas da Zircônia Tetragonal Policristalina Estabilizada por Ítria submetida à Degradação Hidrotérmica. Dissertação de Mestrado, IME – Instituto Militar de Engenharia, 2012.*
10. KELLY, R.; DENRY, I. Stabilized zirconia as a structural ceramic: An overview. *DENTAL MATERIALS*, v. 24, p. 289-298, 2008.
11. 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. Disponível em: <http://befaith.com.tw/UserFiles/File/JOURNAL/2010%2004/52.pdf> >.
12. ISO 13356. Disponível em: <file:///C:/Users/rafael.junior/Downloads/ISO%2013356-2008.pdf>. Acesso em: 10/10/2014.
13. ASTM F1873. Disponível em: <http://www.standardsdownload.com.au/astm-c-28/astm-f187398-standard-specification-for-highpurity-dense-ytt-p-22241.html>. Acesso em: 10/10/2014.
14. BÜHLER-ZEMP, P.; VÖLKEL, T. *IPS e.max ZirCAD Scientific Documentation*. AG, I. V. Liechtenstein 2005.
15. SANTOS, C. D.; ELIAS, C. N. Comparação das propriedades e biocompatibilidade de blocos de zircônia nacionais e importados para uso em prótese dentárias. *Rev. Bras. Implant*, v. 13, n. 3, p. 13-16, 2007.

16. KG, V. Z. H. R. G. C. *VITA In-Ceram YZ Working Instructions*. KG, V. Z. H. R. G. C. Germany 2012.
17. FRANCISCO, M. G. *Propriedades Mecânicas de Cerâmicas de Zircônia Tetragonal Policristalina Contendo Ítrio (Y-TZP) Após Aplicação de Cerâmica*. 2009. 89, Tese de Doutorado Departamento de Odontologia, Universidade de Taubaté, Taubaté - SP.
18. MUKAEDA, L. E. *Effect of ph and Fluoride on Behavior of Dental ZrO<sub>2</sub> Ceramics in Artificial Saliva*. *Materials Science Forum*, v. 660-661, p. 879-884, 2010.
19. SILVA, N. R. F. A. et al. *Performance of Zirconia for Dental Healthcare*. *Materials*, v. 3, n. 2, p. 863-896, 2010. ISSN 1996-1944.
20. MORAES, M. C. C. D. S. E. B. D. *Microestrutura e propriedades mecânicas de Compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias*. 2004. Tese de Doutorado Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro.
21. PALMEIRA, A. A. *Estudo da sinterização de pós nanocristalinos de ZrO<sub>2</sub> tetragonal estabilizado com Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>*. 2012. Tese de Doutorado Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena – SP.
22. BOSCHI, A. O. *Tese de Doutorado, University of Leeds, England, 1986*.
23. AKSA Y, A. *Microstructure control through colloidal consolidation*, *Advances in Ceramics*, Mangels, J. A., Ed., v. 9, pp. 94-104, 1984.
24. Y AN, M. F. *Sintering of ceramics and metals*, *Advances in Powder Technology*, Chim, G. Y., Ed., pp. 99-133, 1981.
25. COURTNEY, T. H. *Microstructural evolution during liquid phase sintering*, *Metal Trans.*, v. 8A, n. 5, pp. 679-689, 1977.

26. THÜMMLER, F.; OBERACKER, R. *An Introduction to Powder Metallurgy*. [S.L.], The Institute of Materials, 1993. 332p.
27. RHODES, W. H., NATANSOHN, S. *Powders for advanced structural ceramics*, *Ceramic Bulletin*, v. 68, n.10, pp.1804-1815, 1989.
28. CREMONEZI, Alcides et al., 2009. *A METALURGIA DO PÓ: alternativa econômica com menor impacto ambiental*.
29. GERMAN, M.R. *Powder Metallurgy Science*. 2nd. Ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
30. OBERACKER, R.; THUMMLER, F. *An Introduction to Powder Metallurgy*. [S.L.]: The Institute of Materials, 1993. 332p.
31. REED, J. S. *Principles of Ceramics Processing*. New York: John Wiley, 1995. 658p.
32. ORÉFICE, R. L.; PEREIRA, M. M.; MANSUR, S. *Biomateriais – Fundamentos e Aplicações*. (s.L.): Ed Cultura Médica, 2005. 538 p.
33. WILLIAMS, D. F. *Medical and dental materials*. New York: VHC Weinheim, 1992.
34. MUSTER, D. et. al., *High-Tech Biomaterials*, Amsterdam: Elsevier Science, 1992
35. MESQUITA, A.M.M., ASSUNCAO E SOUZA, R.O., MIYASHITA, E. *Implantodontia Clínica Baseada em Evidencia Científica*. Cap. 2 *Zirconia em prótese sobre implante*, p.57-80, 2010. (NÃO ENCONTREI NO TEXTO)

36. *HABIBE, Carolina Hartung, 2011. Dissertação de Mestrado: Avaliação de Propriedades de uma Cerâmica dentária Nacional à Base de Zircônia Estabilizada com ítria ( $ZrO_2Y_2O_3$ ).*
37. *Standard Test Methods for Apparent Porosity, Water Absorption, Apparent Specific Gravity, and Bulk Density of Burned Refractory Brick and Shapes by Boiling Water, ASTM Designation: C20-87, Annual Book ASTM Standards, vol. 15.01, p. 5-7, Aug. 1987.*
38. *FRAY, D. J. The Use of Solid Electrolytes as Sensors for Applications in Molten Metals. Solid State Ionics, 86-88, p. 1045-1054, 1996.*
39. *JCPDS - Joint Committee on Powder Diffraction Standard. Inorganic Materials, Pensilvania: International Centre for Diffraction Data Swarthmore, 1979.*