

# PROPRIEDADES MECÂNICAS DE CERÂMICAS À BASE DE $ZrO_2$ ESTABILIZADO COM $Y_2O_3$ SINTERIZADAS POR FASE LÍQUIDA <sup>1</sup>

Alexandre Fernandes Habibe <sup>2</sup>  
Renato Chaves Souza <sup>3</sup>  
Loriane David Maeda <sup>4</sup>  
Luiz de Araujo Bicalho <sup>2</sup>  
Miguel Justino Ribeiro Barboza <sup>5</sup>  
Claudinei dos Santos <sup>5</sup>

## Resumo

O objetivo desse trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas de cerâmicas à base de  $ZrO_2$  sinterizadas por fase líquida utilizando biovidro como aditivo de sinterização. Pós de  $ZrO_2$  estabilizado com  $Y_2O_3$  foram misturados com 3, 5, 10, 20 ou 30% em peso de um biovidro do sistema  $3CaO.P_2O_5-MgO-SiO_2$ . Essas misturas de pós foram compactadas, e sinterizadas a 1200 ou 1300°C, por 120 minutos. Após resfriamento, corpos-de-prova foram retificados, lixados e polidos, sendo então submetidos a avaliação da dureza Vickers, tenacidade à fratura e resistência à fratura por ensaio de flexão em 4 pontos. Amostras com menores teores de aditivo e sinterizadas a 1300°C, apresentaram valores médios de dureza de 1170HV, tenacidade à fratura de 6,3MPa<sup>1/2</sup> com resistência à flexão de 453MPa. Comparativamente, amostras de  $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$  sinterizadas de forma similar apresentaram dureza de 875HV,  $K_{IC}$  de 4,1MPa.m<sup>1/2</sup> e resistência à flexão de 127MPa, indicando que a presença de fase líquida possibilita reduzir a porosidade do material promovendo aumento das propriedades mecânicas dos materiais cerâmicos a base de  $ZrO_2$ .

**Palavras-chave:** Biomateriais; Caracterizações; Citotoxicidade

## MECHANICAL PROPERTIES OF CERAMICS BASED ON $ZrO_2$ - $Y_2O_3$ SINTERED BY LIQUID PHASE

### Abstract

The objective of this work was the evaluation of the mechanical properties of  $ZrO_2$  ceramics sintered by liquid phase using bioglass as additive.  $Y_2O_3$ -stabilized- $ZrO_2$  ceramic powder was mixed at 3, 5, 10, 20 or 30wt.% of bioglass of  $3CaO.P_2O_5-MgO-SiO_2$  system. These powder mixtures were compacted and sintered at 1200 or 1300°C, for 120min. After cooling, samples were grinded, polished and evaluated by Vickers hardness, fracture toughness and four-point bending strength. Samples sintered at 1300°C with low bioglass content shows hardness of 1170HV, fracture toughness of 6.3MPa<sup>1/2</sup> with bending strength of 453MPa. Comparatively, samples of  $ZrO_2(3\%Y_2O_3)$  sintered in the similar conditions, shows hardness of 875HV,  $K_{IC}$  of 4.1 MPa.m<sup>1/2</sup> and bending strength of 127MPa, indicating that the presence of liquid phase contributed with the decreasing of porosity, increasing the mechanical properties of the ceramic materials based on  $ZrO_2$ .

**Key-words:** Biomaterials; Characterizations; Citotoxicity.

<sup>1</sup> Contribuição técnica ao 62º Congresso Anual da ABM – Internacional, 23 a 27 de julho de 2007, Vitória – ES, Brasil.

<sup>2</sup> Aluno de pós-graduação em Engenharia de Materiais da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo - EEL-USP

<sup>3</sup> Pesquisador da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo - EEL-USP

<sup>4</sup> Aluna de Iniciação Científica da Escola de Engenharia de Lorena – Universidade de São Paulo - EEL-USP

<sup>5</sup> Professor da Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo - EEL-USP

## 1 INTRODUÇÃO

Uma grande evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam ótimas vantagens, principalmente relacionadas à estética, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética e utilizando para isso, cerâmicas com maior tenacidade à fratura, minimizando a sua fragilidade.

A utilização de cerâmicas a base de zircônia ( $ZrO_2$ ) de alta densidade relativa vem sendo proposta, em função desses materiais apresentarem excelente biocompatibilidade, alta dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à flexão e alta tenacidade à fratura.<sup>(1)</sup> A zircônia pura não pode ser utilizada na fabricação de peças sem a adição de estabilizantes. A zircônia estabilizada com ítria (Y-TZP) se tornou uma alternativa popular à alumina como cerâmica estrutural, sendo também inerte em meio fisiológico, com maior resistência à flexão, tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade.<sup>(2)</sup> A elevada tenacidade a fratura desse material é possível pois ele possui transformação induzida por tensão da fase tetragonal para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%).<sup>(3-4)</sup> A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Uma técnica muito utilizada para obtenção de cerâmicas dentais é baseada na infiltração de vidros em matrizes porosas. Contudo, devido aos diversos estágios de sinterização e infiltração associados à fabricação desses materiais, o produto final acaba sendo de elevado custo. A Tabela 1 mostra propriedades mecânicas de algumas cerâmicas dentárias comerciais.<sup>(5)</sup>

**Tabela 1** – Algumas propriedades de cerâmicas utilizadas como materiais dentários.<sup>(5)</sup>

<b>Material</b>	<b>Dureza Vickers (GPa)</b>	<b>Tenacidade a Fratura (MPam<sup>1/2</sup>)</b>
Porcelana aluminizada	4.3	2.0-2.9
Vidros ceramizados reforçados com leucita	6.5	1.0-2.0
Vidros ceramizados reforçados com $LiSiO_2$	6.7	3.4
Spinélio com vidro infiltrado - InCeram	10	2.7
Alumina com vidro infiltrado - InCeram	13	4.4-4.8
Alumina-zircônia com vidro infiltrado-InCeram	11	6.8
Alumina sinterizada	16	3.8-4.5

Biovidros são materiais bioativos. Bioatividade é definida como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais.<sup>(5-7)</sup> Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: uma delas corresponde aos vidros bioativos e vitro-cerâmicas, e outras são as cerâmicas de fosfato de cálcio e seus compósitos e, por fim, são as cerâmicas com fases inertes. A utilização de vidros como aditivos de sinterização foi estudada por Amaral e Huang,<sup>(8-9)</sup> para sinterização de  $Si_3N_4$  e  $ZrO_2$  respectivamente. A sua utilização reduz a temperatura final de sinterização, sem afetar significativamente as propriedades desses materiais.

O estudo proposto visa obtenção de um novo material com propriedades significativas para uso como implante e com redução do custo final do produto, e com avanços em relação à adesão entre a peça cerâmica e o revestimento estético e odontológico (coroas dentárias).

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

As matérias-primas utilizadas nesse trabalho foram: Zircônia ( $ZrO_2$ ) tetragonal estabilizada com 3%mol de  $Y_2O_3$  (TZ3YSB-TOSOH - Japão);  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$  e  $CaCO_3$  de alta pureza (99,99%), SYNTH;  $SiO_2$  de alta pureza (99,99%), FLUKA;  $MgO$  de alta pureza (99,99%), VETEC.

### 2.1 Preparação do Biovidro

Foi preparada uma composição de biovidro composta de 52,75% de  $3CaOP_2O_5$ , 30% de  $SiO_2$ , 17,25% de  $MgO$ . Essa composição foi estudada por Oliveira<sup>(10-11)</sup> e apresenta elevada bioatividade. Os pós de  $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$ ,  $CaCO_3$ ,  $SiO_2$  e  $MgO$  foram misturados em moinhos rotativo por 1h. Após a mistura, os pós foram fundidos a  $1450^\circ C$  por 2h, e o fundido resfriado rapidamente em água. O vidro foi fragmentado, moído e peneirado em peneira de  $32\mu m$ .

### 2.2 Processamento

Foram preparadas composições de  $ZrO_2$  contendo 3, 5, 10, 20 e 30% em peso de biovidro: Pós de zircônia e biovidro foram misturados em moinho de atrito em meio a álcool isopropílico e agitadas, a 1000rpm por 2h. Após a moagem, foi efetuada a secagem, utilizando absorção a vácuo do líquido em excesso, e em seguida, estufa a  $100^\circ C$ , por 24h. Os pós foram em seguida, desaglomerados, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 425, 125, 63 e  $32\mu m$ . Corpos à verde cilíndricos com  $\varnothing 20mm$  foram confeccionados por prensagem uniaxial a frio sob pressão de 100MPa, por 30s. Em seguida, as amostras foram sinterizadas em temperaturas de 1200 e  $1300^\circ C$ , por 120min, com taxas de aquecimento e resfriamento de  $10^\circ C/min$  e  $8^\circ C/min$ , respectivamente.

### 2.3 Caracterizações

As fases presentes foram identificadas por difração de raios X. 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 (1) e (2):

$$F_M = \frac{1.311 \cdot X_M}{1 + 0.311 \cdot X_M} \quad (1)$$

$$X_M = \frac{(-111)_M + (111)_M}{(-111)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (2)$$

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  $(101)_T$ . A massa específica das amostras sinterizadas foi determinada utilizando o princípio de Arquimedes. A densidade relativa foi então calculada pela relação entre a massa específica medida ( $\rho_{Sint}$ ) e a massa específica teórica de cada composição. Microscopia eletrônica de varredura (LEO 1450VP) foi utilizada para caracterização microestrutural.

## 2.4 Propriedades Mecânicas

Dureza e tenacidade à fratura, foram determinadas utilizando-se o método de indentação Vickers, usando-se uma carga de 2kgf aplicada por 30s. A tenacidade à fratura foi calculada através da equação proposta por Evans<sup>(12)</sup> para trincas do tipo Palmqvist. Para realização de testes de flexão, amostras com dimensões de 4x3x45mm foram lixadas, polidas e testadas por flexão em 4 pontos, com espaçamento entre roletes de 40 e 20mm e taxa de carregamento de 0.5mm/s.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 3.1 Caracterização

A Figura 1 apresenta os difratogramas de amostras sinterizadas a 1200°C e 1300°C, para as diferentes composições estudadas nesse trabalho.

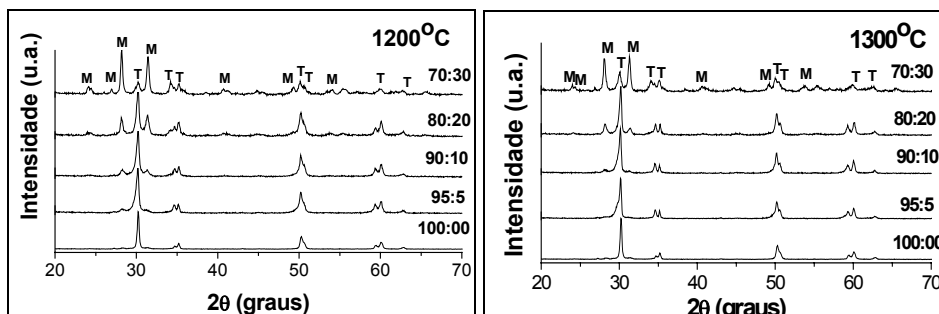
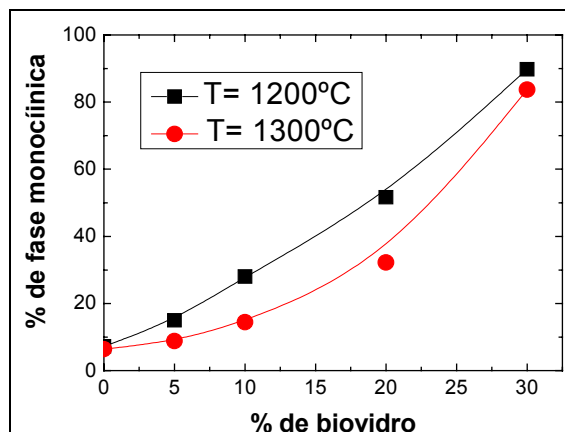


Figura 1 – Difratogramas de Raios X das diferentes composições sinterizadas a 1200 e 1300°C (T – Tetragonal; M – Monoclínica).

Pela observação dos difratogramas, nota-se apenas a presença de  $ZrO_2$ , nas estruturas tetragonal e monoclinica. A fase formada pelo biovidro está amorfa ou em quantidades menores que o limite de detecção do aparelho de raios X, não tendo, portanto, picos característicos. As amostras sem adição de biovidros (100:00), independentemente da temperatura utilizada, apresentam maiores teores de fase tetragonal, indicando que nas temperaturas utilizadas foi possível quase total estabilização dessa fase durante a sinterização, porém os níveis de densidade relativa apresentados são reduzidos, conforme será apresentado posteriormente.

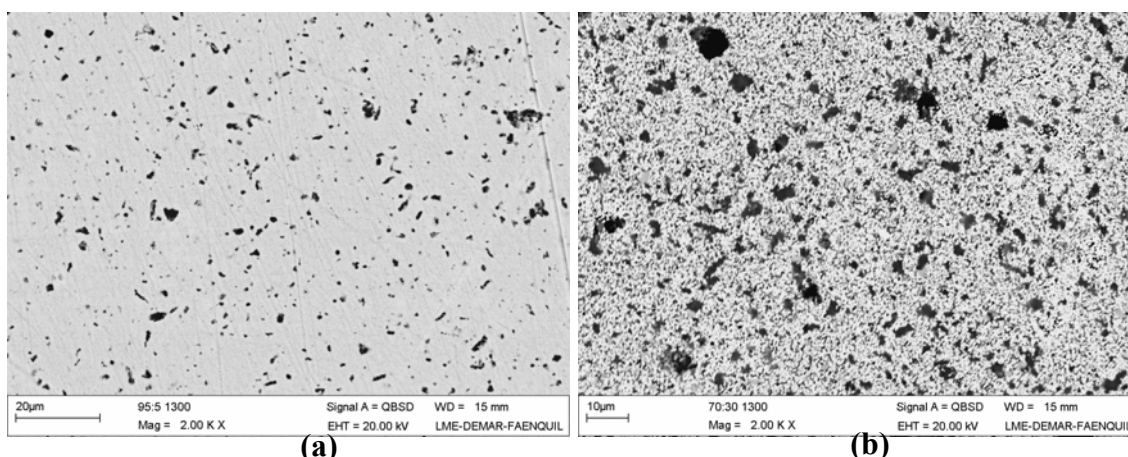
A adição de biovidro leva a uma crescente evolução da transformação martensítica (T-M), logo após a sinterização, a qual é indesejada haja visto que essa transformação é benéfica a resistência do material, quando ocorre durante a tentativa de propagação das trincas, já que as bloqueia devido a expansão volumétrica dos grãos recém transformados.<sup>(3)</sup> Os cálculos do percentual de fase monoclinica transformada após sinterização, calculado de acordo com as Equações (1) e (2) são apresentados na Figura 2.



**Figura 2** - Percentual de fase monocínica em função da quantidade de biovidro.

Esse comportamento pode estar relacionado ao gradiente de retração entre as duas fases (zirconia e biovidro), já que há diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre esses materiais, quais sejam  $10,6 \times 10^{-6} /K$  e  $10,2 \times 10^{-6} /K$  respectivamente. Essa diferença promove geração de campos de tensão ao redor dos grãos de  $ZrO_2$ , que possivelmente superam o limite de tensão necessário para transformação T-M. Assim, os grãos de  $ZrO_2$  tetragonal, se transformam em monocínico, com expansão volumétrica de 5%,<sup>(4)</sup> o que acarreta em um aumento da porosidade do material, resultando em uma redução da densidade relativa da amostra, conforme será apresentado posteriormente.

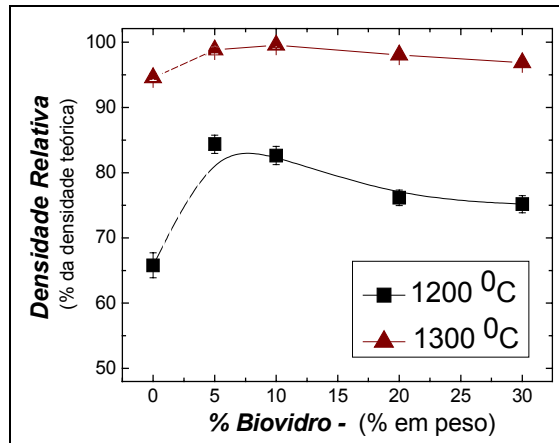
A Figura 3 apresenta microestruturas características dos compósitos sinterizados a  $1300^\circ C$  para as diferentes composições de  $ZrO_2$ -Biovidro.



**Figura 3** - Micrografias dos compósitos sinterizados a  $1300^\circ C$ : (a)  $ZrO_2$ -Biovidro (95:05) (b)-  $ZrO_2$ -Biovidro (70:30).

Um aumento da quantidade de fase vítrea nos contornos de grão, fase escura nas micrografias, é observado com o aumento de biovidro na composição do material. Além disso, há um aumento do número de poros por unidade de área, em função do aumento da quantidade de aditivo, esse aumento na porosidade do material influencia diretamente na redução da densidade relativa, conforme será observado a seguir; afetando também as propriedades mecânicas.

A Figura 4 apresenta os resultados densidade relativa em função da Temperatura de sinterização.



**Figura 4** - Influência da temperatura de sinterização na densificação dos materiais.

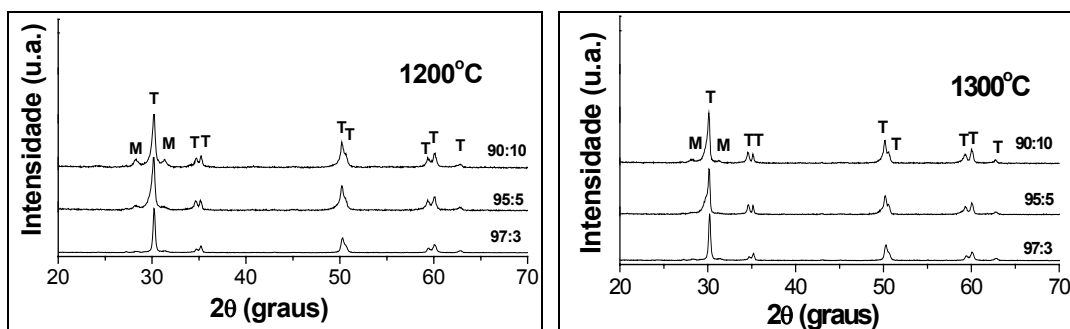
É observado que o material apresentou melhor densificação em temperaturas mais altas, chegando a ordem de 99%, para amostras com 5 e 10% de biovidro, resultado consideravelmente superior aos resultados obtidos em amostras sinterizadas a 1200°C, as quais atingiram, no máximo, de 84%. Esse resultado se deve a redução da viscosidade em função do aumento de temperatura, aumentando a atração entre as partículas, facilitando o espalhamento do líquido, melhorando assim sua densificação.<sup>(13)</sup>

Cabe ressaltar que o material apresenta uma tendência a diminuir a densificação com o aumento da quantidade de biovidro, sendo que, esses resultados são funções diretas do aumento do teor de fase monoclinica transformada, conforme já apresentado anteriormente. Além disso, os baixos resultados de densidade relativa apresentados para a composição 100-00, só servem para efeito de comparação, pois a sinterização deste é realizada por fase sólida, já que não possuem biovidro em sua composição, o qual poderia ativar mecanismos exclusivos da sinterização por fase líquida. Dessa análise pode-se concluir que materiais com teores maiores que 10% de aditivos, possuem baixa densidade relativa devido a elevada taxa de transformação martensítica, a qual se reflete em alta grau de porosidade, inviabilizando seu uso em aplicações estruturais.

### 3.1.1 Otimização da composição

Baseados nos resultados apresentados anteriormente, uma nova composição foi desenvolvida, considerando a presença de apenas 3% em peso de biovidro na composição. Esse material foi comparado a novas amostras sinterizadas, contendo teores de 5 e 10% de biovidro.

A Figura 5 apresenta os difratogramas de raios X dessas amostras com diferentes percentuais de biovidro, sinterizadas a 1200 e 1300°C.



**Figura 5** – Difratogramas de raios X de amostras sinterizadas com teores variados de biovidro, após sinterização a 1200 e 1300°C.

A análise dos difratogramas de raios X indica a presença de elevada fração de fase t-ZrO<sub>2</sub> e fração residual de fase m-ZrO<sub>2</sub>, em ambas as temperaturas de sinterização. Fases cristalinas intergranulares não foram detectadas em nenhum corpo sinterizado, indicando que a fase intergranular originalmente composta de biovidro ou pode ser totalmente amorfa ou então, as frações presentes nas amostras sinterizadas, não são detectadas no difratômetro.

Essa possibilidade pode ser considerada, em função de, em trabalhos anteriores,<sup>(10)</sup> um biovidro similar, resfriado com taxas controladas, semelhantes às utilizadas nesse trabalho (10°C/min), apresentou as fases cristalinas fosferita e apatita. A possível cristalização do biovidro e conseqüentemente, da vitro-cerâmica, pode ter colaborado para a melhoria na resistência (60 a 120MPa) e tenacidade a fratura (1 a 1,5MPa.m<sup>1/2</sup>) na fase vítrea.<sup>(10)</sup> Uma suave elevação da fração monoclinica é observada considerando o aumento da quantidade de aditivo, independentemente da temperatura de sinterização. Adicionalmente, menor quantidade de fração monoclinica foi observada quando as amostras foram sinterizadas a 1300°C.

### 3.1.2 Propriedades mecânicas

A Figura 6 apresenta resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, K<sub>IC</sub>, das amostras sinterizadas em função dos percentuais de biovidro. Devido aos elevados teores de porosidade encontrados nas amostras com 20 e 30% de biovidro, essas amostras foram excluídas da análise de propriedades mecânicas.

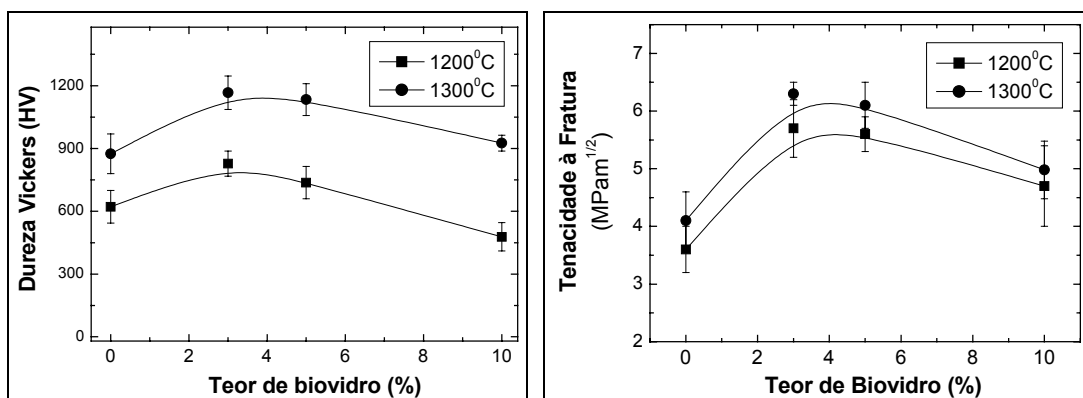
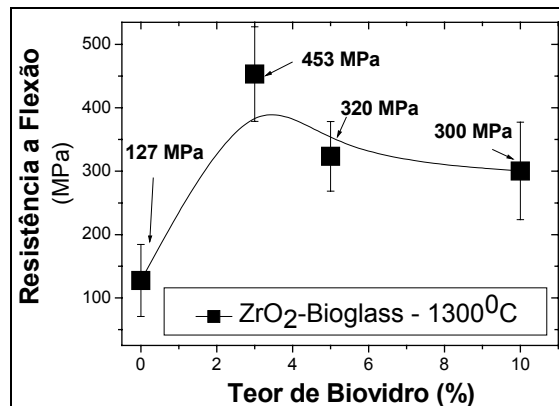


Figura 6 – Dureza e Tenacidade à Fratura de amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização e do teor de biovidro.

As amostras sinterizadas a 1300°C, contendo 3% de biovidro apresentaram maior dureza e tenacidade à fratura, respectivamente, 1170HV e 6.3MPa.m<sup>1/2</sup>. estes resultados estão relacionados aos indicadores de densidade relativa e baixa quantidade de transformação martensítica, apresentados na Figura 5.

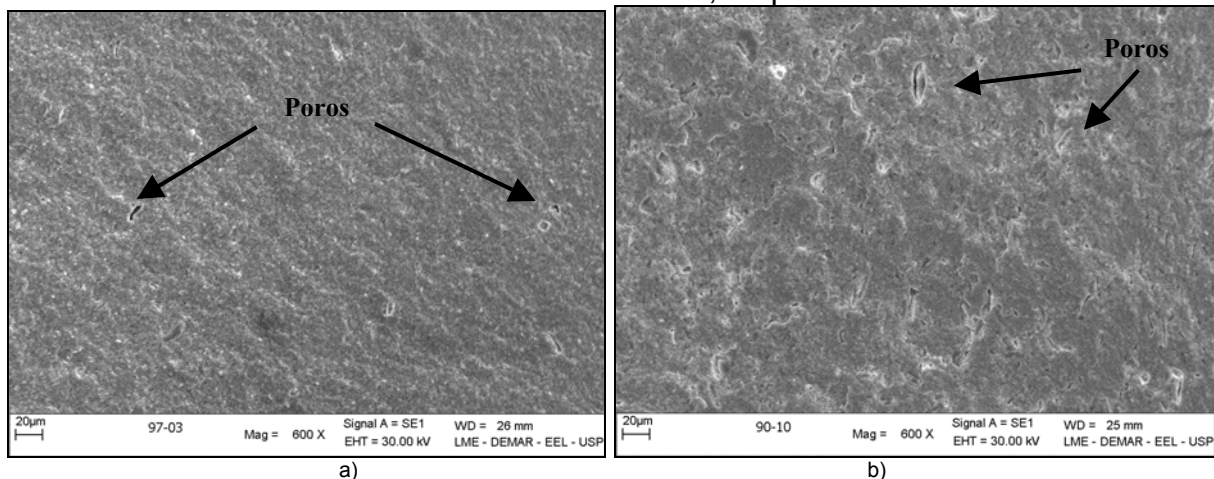
Pode-se observar que as amostras sinterizadas a 1200° C apresentam reduzida dureza e tenacidade à fratura para aplicações como cerâmica estrutural, em função da elevada porosidade. Cabe ressaltar que as amostras sinterizadas a 1300° C apresentam as melhores propriedades, possivelmente resultantes da elevada densidade relativa, derivada do melhor espalhamento do líquido formado durante a sinterização e sua penetração em torno das partículas de ZrO<sub>2</sub>. Esse fenômeno facilita a eliminação de poros e redução da acumulação de vidro nas junções triplas, que promove a geração de campos de tensão durante o resfriamento e conseqüentemente pontos favoráveis à propagação de trincas.

A Figura 7 apresenta os resultados dos testes de flexão em 4 pontos. Esses resultados são referidos ao aumento da fase monoclinica transformada e seu conseqüente efeito na densificação de amostras de  $ZrO_2$  como função da quantidade de biovidro.

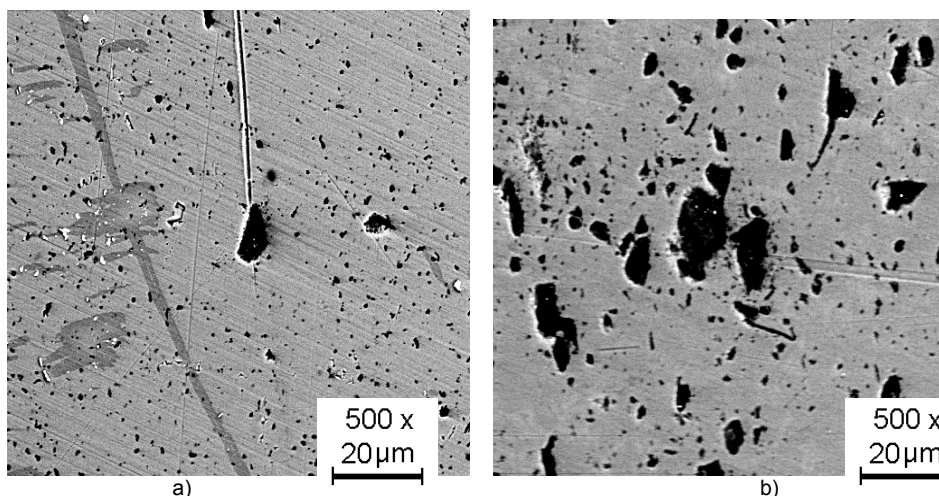


**Figura 7** – Resistência à flexão de amostras sinterizadas a  $1300^{\circ}C$ , em função da quantidade de biovidro adicionado a matriz de  $ZrO_2$ .

As Figuras 8 e 9 apresentam superfícies de fratura e detalhes dos poros em amostras sinterizadas com 3% e 10% de biovidro, respectivamente.



**Figura 8** – Típicas superfícies de fratura de amostras  $ZrO_2$ -biovidro sinterizadas a  $1300^{\circ}C$ , após ensaios de flexão: a) 3%-biovidro; b) 10%-biovidro.



**Figura 9** – Detalhe dos maiores poros presentes na superfície de amostras de  $ZrO_2$ -biovidro sinterizadas a  $1300^{\circ}C$ : a) 3%-biovidro; b) 10%-biovidro.



Pode ser observado que amostras contendo 10% de biovidro apresentaram um maior nível de porosidade que amostras com 3% de biovidro, Figura 8, corroborando com os resultados de dureza e resistência a flexão. Além disso, a menor densificação nas amostras com 10% de biovidro implica que o tamanho dos poros nesse material também é superior aos poros encontrados nas amostras com 3% de biovidro, conforme apresentado na Figura 9.

### 3.1.3 Tensões residuais

O cálculo da tensão residual térmica média gerada durante o resfriamento das amostras sinterizadas é baseado consideração de que há distribuição homogênea da segunda fase na matriz cerâmica de  $ZrO_2$ , e é diretamente relacionada a diferença de coeficientes de expansão térmica (CET) entre as fases matriz de  $ZrO_2$  e a fase vítrea intergranular composta de biovidro.<sup>(14,15)</sup> Essa tensão térmica residual média nas duas fases pode ser calculada como uma função do percentual de fase intergranular (ou segunda fase) que integra o sistema, de acordo com as Equações 3 e 4, propostas por Shi.<sup>(16)</sup>

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (3)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (4)$$

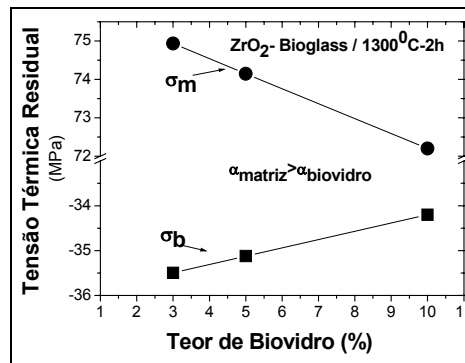
Onde,  $\sigma_b$  e  $\sigma_m$  são tensões residuais nos contornos e na matriz, respectivamente.  $E_m$  e  $E_b$  indicam o Módulo de elasticidade da matriz e dos contornos, respectivamente; e  $\alpha$ ,  $\alpha_m$  e  $\alpha_b$  indicam os CETs da matriz e da fase intergranular, respectivamente. O CET médio de cada composição varia, e é dado pela Equação 5:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (5)$$

Onde  $\langle \alpha \rangle$  é o CET da composição;  $\alpha_b$ ,  $C_b$ ,  $E_b$  são, respectivamente, CET, fração e módulo de Elasticidade do biovidro;  $\alpha_m$ ,  $C_m$ ,  $E_m$  são, respectivamente, o CET, a fração e o módulo de elasticidade da matriz de  $ZrO_2$ . Calculando-se os coeficientes de expansão térmica médios e as tensões residuais, é encontrado que quando  $\alpha_m > \alpha_b$  e  $\sigma_b < 0$ , o contorno de grão irá estar na média, em compressão e a matriz irá estar em tração.<sup>(15,16)</sup>

A tensão residual em um compósito multifásico é desenvolvida devido a discrepância entre os módulos de elasticidade e os coeficientes de expansão térmica entre as fases constituintes. Devido ao menor CET do biovidro,  $\alpha_b$ , comparado a matriz de  $ZrO_2$ ,  $\alpha_m$ , tensões residuais de tração são desenvolvidas na matriz de  $ZrO_2$  durante o resfriamento, a partir da temperatura de sinterização.<sup>(17)</sup>

A tensão residual na matriz de zircônia é calculada de acordo com o modelo teórico proposto por Taya<sup>(14)</sup> e confirmado por Shi:<sup>(16)</sup> Nos cálculos, foram utilizados módulos de elasticidade (E) de 90 GPa e 190 GPa para o biovidro e a  $ZrO_2$ , respectivamente. Os resultados do cálculo de tensão residual compressiva nos contornos de grão e tensão de tração nos grãos da matriz de  $ZrO_2$  são apresentados na Figura 10 e promovem uma barreira à propagação de trincas, tenacificando os materiais.



**Figura 10** – Tensão residual térmica como função do teor de biovidro (fase intergranular).

A tenacificação das cerâmicas desenvolvidas nesse trabalho pode ser relacionada a vários fenômenos, tais como, transformação tetragonal-monoclinica, deflexão de trincas, transformação martensítica induzida por tensão térmica residual e porosidade das amostras sinterizadas. Pode ser observado que o aumento da fase intergranular (biovidro) leva ao aumento do % de fase monoclinica e aumento da porosidade associada a este fenômeno.

As possíveis diferenças nas características microestruturais das amostras com diferentes teores de biovidro (tamanho de grão e morfologia) não são consideradas como influentes no fenômeno de deflexão de trincas. Além disso, nas temperaturas e tempos de sinterização utilizadas, o fenômeno de crescimento de grão difusional com diferentes alterações na densidade dos contornos de grão, não provoca significantes alterações, independente da quantidade de aditivos utilizados.

Entretanto, o aumento da quantidade de biovidro leva a maior acumulo de concentrações de vidros nas junções triplas com conseqüente formação de concentração de tensões que possibilitam crescimento e propagação de trincas. As tensões residuais térmicas na matriz de  $ZrO_2$  mostram um efeito cada vez menor como função da adição de biovidro na composição. Porém, há uma redução na contribuição da tensão residual na transformação de fase T-M a qual pode melhorar a tenacidade das cerâmicas. A alta porosidade apresentada nas cerâmicas monolíticas (sem adição de biovidro) em torno de 10% é devida a baixa temperatura de sinterização usada para sinterizar por fase sólida as amostras 100-00, e são consideradas como sendo o principal fator para a baixa tenacidade à fratura apresentada pelas amostras de  $ZrO_2$  sinterizada sem adição de biovidro.

Por outro lado, a presença de baixas quantidades de biovidro, facilita os processos difusionais, reduzem a possibilidade da transformação T-M ocorrer durante o resfriamento e aumentas a tensão residual térmica entre as fases, favorecendo a transformação de fase durante o surgimento e crescimento de uma trinca, tenacificando o material.

Uma possível aproximação para determinar a concentração máxima teórica de fase intergranular a ser incorporada a matriz de  $ZrO_2$  foi proposta por Shi<sup>(16)</sup> para sistemas  $ZrO_2$ -vidros, e é apresentada na Equação 6. Estudos anteriores demonstraram que propagações de trincas do tipo intergranular predominam em cerâmicas a base de  $ZrO_2$  sinterizadas por fase líquida<sup>(15,16,18,19)</sup> devido a presença de fase vítrea. Nessa aproximação, valida quando a fratura é predominantemente intergranular, a quantidade de fase intergranular na qual a tenacidade à fratura ( $K_{IC}$ ), máxima pode ser alcançada,  $C_{b,m}$ , quando  $\alpha_b < \sigma_m$ , é a seguinte:

$$C_{b,m} = \frac{\alpha_m - \alpha_b}{3 \left( \alpha_m - \frac{E_b}{E_m} \alpha_b \right)} \quad (6)$$

Onde  $\alpha_b$  e  $E_b$  são os Coeficientes de Expansão Térmica (CET) e Módulo de Elasticidade do biovidro, respectivamente; e  $\alpha_m$ , e  $E_m$  são, respectivamente, o Coeficiente de Expansão Térmica e Módulo de Elasticidade da matriz de  $ZrO_2$ .

Os resultados calculados mostram que um valor teórico ótimo é alcançado com 2.84% de biovidro. Esse resultado é consistente com a composição do compósito  $ZrO_2$ -biovidro composto de 97%  $ZrO_2$  e 3% de biovidro, o qual apresenta as melhores propriedades mecânicas entre as amostras sinterizadas a 1300°C-2h. Além disso, os resultados são consistentes com trabalho anterior,<sup>(16)</sup> o qual mostra que somente com pequena quantidade de fase intergranular vítrea, um aumento da tenacidade à fratura pode ser obtido.

#### 4 CONCLUSÕES

Os estudos propostos nesse trabalho permitiram identificar que, cerâmicas densas com base em  $ZrO_2$ -Biovidro, podem ser obtidas usando uma quantidade restrita de biovidro, em temperaturas de sinterização da ordem de 1300° C. Observou-se que as amostras sinterizadas a 1300° C apresentam melhor densificação que aquelas sinterizadas à 1200° C, devido à redução da viscosidade do biovidro em função de seu melhor espalhamento entre os grãos de  $ZrO_2$ . Esses resultados estão relacionados com alta densidade relativa e baixo percentual de fase monoclinica- $ZrO_2$ , presentes nas amostras sinterizadas. As cerâmicas de  $ZrO_2$  sinterizadas a 1300° C com 3% de biovidro apresentaram boas propriedades mecânicas, estabelecidas em patamares de resistência da ordem de 453MPa, dureza de 1170HV e tenacidade à fratura de 6,3MPa.m<sup>1/2</sup>. A compatibilidade térmica entre a matriz cerâmica e a fase intergranular permitiu a geração de campos de tensão residual compressiva que impõe restrições à propagação de trincas, melhorando assim sua tenacificação.

#### Agradecimentos

A FAPESP pelo apoio financeiro (processos 04/04386-1 e 06/50510-1).

#### REFERÊNCIAS

- 1 De Aza, A.H., Chevalier, J., Fantozzi, G. et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. *Biomaterials*, 23, p. 937-945, 2002.
- 2 Nono, M.C.A., Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema  $CeO_2$ - $ZrO_2$  (Ce-TZP), S.J.Campos-SP, ITA-CTA, 1990, Tese de doutorado
- 3 Stevens, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. *Trans Brit Ceram Soc*, 80, p 81-85, 1981.
- 4 Stevens, R., An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektronik, 1986, (Magnesium Elektron Publications, n113).
- 5 Anusavice, K.J., Phillips, "Materiais Dentários", 11ed., Elsevier, 2005
- 6 Kohn, D. H., Ducheyne, P., Awerbuch, J. Sources of acoustic emission during fatigue of Ti-6Al-4V: effect of microstructure : *Journal of Materials Science*, Vol. 27, No. 6, pp. 1633–1641 (15 Mar. 1992) • ABSTRACT NDT & E International, Volume 25, Issue 6, December 1992, Page 293

- 7 Kohn, D. H.; Ducheyne, P.; Awerbuch, J. Acoustic emission during fatigue of porous-coated Ti-6Al-4V implant alloy *Journal Of Biomedical Materials Research*, Volume 26, Issue 1, January 1992, Pages 19-38
- 8 Amaral, M.; Lopes, M.A.; Silva, R.F.; Santos, J.D. Densification route of Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> – bioglass biocomposites. *Biomaterials*, n. 23, p. 857-862, 2002.
- 9 Huang, T. H., James, P. F., “A New Machineable Phosphate Based Glass-Ceramics”, in Conference Warwick University, April 1990.
- 10 Oliveira, J.M.; Fernandes, M.H.; Correia, R.N.”Development of a New Glass Ceramic in the System MgO-3CaO.P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-SiO<sub>2</sub>”. *Bioceramics*, v. 5, p. 7-14, 1997.
- 11 Oliveira, J. M., Correia, R. N., Fernandes, M. H., “Effects of Si speciation on the in vitro bioactivity of glasses”, *Biomaterial* 23, 2002.
- 12 Evans, A.G., Charles, E.A. “Fracture Toughness Determination by Indentation”, *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 59, n. 7-8, pp. 371-372, Jul/Aug. 1976.
- 13 German, R.M. *Sintering Theory and Practice*, John Wiley and Sons, 1996, 550p.
- 14 Taya, M.; et. al., Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. *J. Am. Ceram. Soc.*, v.73, n.5, p.1382-1391, 1990.
- 15 Shi, J. L.; LI, L.; Guo, J .K., Boundary stress and its effect on toughness in thin boundary layered and particulate composites: model analysis and experimental test on T-TZP based ceramic composites., *J Eur Ceram Soc*, v.18, p.2035-2043, 1998.
- 16 Shi, J.L., Lu, Z.L., Guo, J.K., Model analysis of boundary residual stress and its effect on toughness in thin boundary layered yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics , *J Mat Res*, v.15, n.3, p.727-732, 2000.
- 17 Basu, B., Vleugels, J., Van Der Biest, O, ZrO<sub>2</sub>-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> composites with tailored toughness, *J Alloys and Compounds*, 2004, in press.
- 18 Sun, Y.-H; Zhanga, Y-F; Guo, J-K., Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition *Ceramics International* v.29, p.229-232, 2003.
- 19 Huang, X.W.; Wang, SW, Huang, X.X. Micoestructure and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering. *Ceramics International*, v.29, p.765-769, 2003.