ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL DA TESE DEFENDIDA POR Katia Letícia da Silva E APROVADA PELA COMISSÃO JULGADORA EM 2610512011

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA

Katia Letícia da Silva

Obtenção de Nanocompósitos de Alumina-Zircônia para Aplicação como Biomaterial

Campinas, 2011.

Katia Letícia da Silva

Obtenção de Nanocompósitos de Alumina-Zircônia para Aplicação como Biomaterial

Dissertação apresentada ao Curso de Mestrado da faculdade de Engenharia Mecânica da Universidade Estadual de Campinas, como requisito para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Mecânica.

Área de Concentração: Materiais e Processos de Fabricação

Orientador: Prof^a Dr^a Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia

Co-orientador: Prof^a Dr^a Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone

Campinas 2011

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA DA ÁREA DE ENGENHARIA E ARQUITETURA - BAE - UNICAMP

٦

Si38o	Silva, Katia Letícia da Obtenção de nanocompósitos de alumina-zircônia para aplicação como biomaterial / Katia Letícia da Silva. Campinas, S.P: [s.n], 2011.
	Orientadores: Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia, Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone.
	Dissertação de Mestrado – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Mecânica.
	1.Biomaterial. I. Zavaglia, Cecilia Amelia de Carvalho. II. Pallone, Eliria Maria de Jesus Agnolon. III. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. IV. Título.

Título em Inglês: Obtaining of alumina-zirconia nanocomposites for application as biomaterial Palavras-chave em Inglês: Biomaterial Área de concentração: Materiais e Processos de Fabricação Titulação: Mestre em Engenharia Mecânica Banca examinadora: João Baptista Fogagnolo, Vânia Caldas de Sousa Data da defesa: 26-05-2011 Programa de Pós Graduação: Engenharia Mecânica

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA COMISSÃO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA MECÂNICA DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO

Obtenção de Nanocompósitos de Alumina-Zircônia para Aplicação como Biomaterial

Autor: Katia Letícia da Silva Orientadora: Prof^a Dr^a Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia

A Banca Examinadora composta pelos membros abaixo aprovou esta Dissertação:

Prof^a. Dr^a. Cecilia Amelia de Carvalho Zavaglia, Orientadora Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP

Prof^e. Dr. João Baptista Fogagnolo Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, SP

Prof^a. Dr^a. Vânia Caldas de Sousa Universidade Federal do Rio Grande do Sul, UFRGS, RS

Campinas, 26 de maio de 2011

Dedico às pessoas mais importantes da minha vida, meus pais, Adilson e Sandra, e ao meu marido, José Eduardo.

Agradecimentos

À Deus, meu grande guia a todos os momentos.

À minha orientadora, Prof^a. Dr^a. Cecilia Amélia de Carvalho Zavaglia pela orientação e incentivo para o desenvolvimento deste trabalho.

À minha co-orientadora, Prof^a Dr^a. Eliria Maria de Jesus Agnolon Pallone, por toda paciência e ajuda para a realização deste trabalho. Deixo aqui minha eterna gratidão e admiração.

Ao professor Carlos Alberto Fortulan pela ajuda na realização dos ensaios de desgaste.

À Vânia Trombini Hernandes, Nadtsa Tedesco e Flávio Iguthi pela ajuda na preparação das amostras e na realização dos ensaios mecânicos.

Ao professor Luís Antônio Genova pela ajuda na realização dos ensaios de dilatometria.

A todos os meus amigos do laboratório, que se demonstraram mais do que decisivos colaboradores, mas como grandes amigos sempre prontos no auxílio nas horas de sufoco acadêmico e pessoal.

À todos os professores da FEM que contribuíram para a minha formação.

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) pela bolsa concedida dentro do Programa Pró-Engenharias e ao Instituto Nacional de Ciência e Tecnologia BIOFABRIS pelo apoio financeiro.

E à minha família, por toda ajuda e suporte em todos os momentos da minha vida.

"Superação é ter a humildade de aprender com o passado, não se conformar com o presente e desafiar o futuro".

Hugo Bethlem

Resumo

Cerâmicas de alumina de alta densidade e elevada pureza são usadas como biomateriais devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica. Porém, a sua baixa tenacidade à fratura limita a sua gama de aplicações. Uma possibilidade para melhorar as propriedades destes materiais pode estar no uso de inclusões nanométricas de ZrO_2 em matriz de Al_2O_3 . O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar nanocompósitos de matriz cerâmica de alumina com inclusões nanométricas de zircônia, variando a quantidade, 5, 10, 15, 30 em volume de zircônia na alumina, visando melhorias nas propriedades mecânicas e de desgaste deste material e o uso do mesmo como biomaterial. Para isso, partículas nanométricas comerciais de ZrO₂ foram adicionadas em matriz de alumina em diferentes proporções, utilizando moinho de bolas. As amostras de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina-zircônia foram caracterizadas física, microestrutural e mecanicamente. Os resultados deste trabalho mostraram a eficiência do processo utilizado, obtendo uma boa dispersão das partículas de zircônia na matriz de alumina. A inclusão de até 15% de zircônia nanométrica na matriz de alumina promoveu um acréscimo nos valores de compressão diametral. Em relação aos valores de tenacidade à fratura, com o aumento da porcentagem das inclusões conseguiu-se melhores resultados.

Palavras-chave: Biomateriais, Alumina, Zircônia, Nanocompósitos.

Abstract

Alumina ceramic of high density and high purity are used as biomaterials due to the combination of excellent corrosion resistance, good biocompatibility, high wear resistance and moderate strength. However, their low fracture toughness limits its range of applications. One possibility to improve the properties of these materials may be in the use of nanometric inclusions of ZrO₂ in Al₂O₃ matrix. The aim of this study was to characterize and ceramic matrix nanocomposites with alumina inclusions of nanometric zirconia, varying the amount, 5, 10, 15, 30 and 50% by volume of zirconia in alumina, seeking improvements in mechanical properties and wear this and using the same material as a biomaterial. For this, commercial ZrO₂ nano-sized particles were added into alumina matrix in different proportions using a ball mill. The samples of pure alumina and alumina-zirconia nanocomposites were characterized physical, microstructural and mechanical. These results showed the efficiency of the process used, obtaining a good dispersion of zirconia particles in alumina matrix. The inclusion of up to 15% of nano-zirconia in alumina matrix caused an increase in the values of diametrical compression. Regarding the values of fracture toughness, with increasing percentage of the inclusions could be better results.

Key words: Biomaterials, Alumina, Zirconia, Nanocomposites.

Lista de llustrações

Figura 2.1: Estruturas cristalinas da ZrO ₂	.07
Figura 2.2: Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura	da
cerâmica decorrente da transformação de fase induzida (tetragonal-monoclínica) das partículas	s de
zircônia	.09
Figura 2.3: Interação entre a partícula de zircônia monoclínica transformada e a aponta trinca	da 09
Figura 2.4: Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a composição química e a forma de seus constituintes	sua .12
Figura 2.5: Nanocompósitos reforçados por partículas nanométricas em posi- intragranular, intergranular, inter-intragranular e nano-nanocompósito	ção .13
Figura 2.6: Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados	.15
Figura 2.7: Pirâmide de Base quadrada; angulação e Identação Vickers	.21
Figura 2.8: Técnicas aplicadas para determinação da tenacidade à fratura	.22
Figura 2.9: Indentação Vickers evidenciando a formação de Fissuras	.23
Figura 2.10: Peça sujeita a compressão diametral até a fissura	.24
Figura 2.11: Tipos de trincas introduzidas por atrito	.25
Figura 2.12: Ilustração esquemática da superfície desgastada de mancais de alum sujeitos ao desgaste severo	ina .26
Figura 2.13: Representação esquemática do desgaste da Al ₂ O ₃ em função da carga velocidade utilizada	a e .27

Figura 2.14: Amostra em forma de pino usada no ensaio2
Figura 2.15: Ilustração do ensaio pino sobre disco2
Figura 3.1: Diagrama de blocos representando as etapas do trabalho
Figura 3.2: Corpos de prova na forma de pinos confeccionados para realização dos ensaio de desgaste
Figura 3.3: Equipamento "pino no disco" utilizado nos ensaios de desgaste4
Figura 4.1: Taxa de retração linear em função da temperatura das amostras4.
Figura 4.2: Taxa de retração inicial das amostras4
Figura 4.3: MEV das amostras4
Figura 4.4: MEV da superfície polida da amostra de alumina e mesma amostra com o contornos delimitados
Figura 4.5: Distribuição do tamanhos de grãos da amostras de alumina e alumina contend
5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia5
Figura 4.6: Resistência a tração diametral dos corpos de prova52
Figura 4.7: Microdureza Vickers dos corpos de prova53
Figura 4.8: Tenacidade à fratura dos corpos de prova55
Figura 4.9: Taxa de desgaste do pinos de alumina pura e alumina contendo 5, 10, 15 e 309 de inclusões nanométricas de zircônia
Figura 4.10: Variação da força de atrito durante o deslizamento das amostras de alumin pura e dos nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia58
Figura 4.11: Micrografia das superfícies desgastadas com distância percorrida de 500m6
Figura 4.12: Micrografia das superfícies desgastadas com distância percorrida de 1000m.6
Figura 4.13: Micrografia das superfícies desgastadas com distância percorrida de 1500m.6

Х

Lista de Tabelas

Tabela 2.1: Propriedades da Alumina

 Tabela 2.2: Propriedades da Alumina......07

Tabela 4.4: Taxas de desgaste dos corpos de prova de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina-zircônia, contendo 5, 10, 15 e 30% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia...56

Tabela 5.1: Propriedades das matérias-primas segundo a NBR-ISO 6474 e ASTM F 603-83

Lista de Abreviaturas e Siglas

Letras Latinas

- °C graus Celsius
- g gramas
- $gf-grama{\rm -}força$
- GPa giga Pascal
- kgf quilograma-força
- $\min-\min$
- mm milímetros
- µm micrômetro
- MPa mega Pascal
- nm nanômetro
- ppm partes por milhão
- s segundos

Abreviaturas e Siglas

- Al₂O₃ Óxido de Alumínio (Alumina)
- SiC Carbeto de Silício
- Si₃N₄ Nitreto de Silício
- Y₂O₃ Óxido de Ítrio
- TiO₂ Óxido de Titânio
- ZrO₂ Óxido de Zircônio (Zircônia)
- ZrSiO₄ Silicato de Zircônio
- MgO Óxido de Magnésio
- MgCl₂.6H₂O Cloreto de Magnésio Hexahidratado
- ASTM American Society for Testing and Materials
- DA Densidade aparente

- DT Densidade teórica
- E Módulo de Elasticidade [MPa]
- HIP Prensagem isostática a quente
- HV Microdureza Vickers [GPa]
- MEV Microscopia eletrônica de varredura
- Ms Temperatura de transformação martensítica
- Ms Massa da amostra seca
- Mu Massa da amostra úmida
- Mi Massa da amostra imersa em água
- PABA Ácido 4-aminobenzóico
- K_{IC} Tenacidade à Fratura [MPa.m]

 ρ – Densidade [g/cm³]

W – Taxa de Desgaste [mm³/N.m]

SUMÁRIO

1	INT	RODUÇÃO	1
2	REV	/ISÃO DA LITERATURA	3
	2.1	Biomateriais	3
	2.2	Alumina	4
	2.3	Zircônia	6
	2.4	Materiais Nanoestruturados e Nanocompósitos de Matriz Cerâmica	10
	2.4.1	Processamento de Pós Nanométricos	13
	2.5	Sinterização	16
	2.6	Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos	18
	2.6.1	Ensaios Mecânicos	20
	2.0	6.1.1 Microdureza Vickers	
	2.0	6.1.2 Tenacidade à Fratura	21
	2.0	6.1.3 Compressão Diametral	23
	2.7	Desgaste	25
	2.7.1	Ensaios de Desgaste: Pino Sobre Disco	28
3	MA	TERIAIS E MÉTODOS	
	3.1	Preparação dos Pós de Alumina	32
	3.2	Preparação dos Pós de Alumina com Inclusões de Zircônia	32
	3.3	Conformação dos Corpos de Prova	
	3.4	Caracterização Corpos de Prova a Verde	
	3.5	Eliminação de Orgânicos	34
	3.6	Sinterização	34
	3.6.1	Estudo de Sinterização em Dilatômetro	35

3.7 Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização	35
3.7.1 Densidade Aparente	35
3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras	
3.7.3 Medida de Tamanho de Grãos	
3.7.4 Ensaios Mecânicos	
3.7.4.1 Microdureza Vickers	
3.7.4.2 Tenacidade à Fratura	
3.7.4.3 Ensaio de Resistência a Compressão Diametral	
3.8 Ensaio de Desgaste: Pino sobre Disco	
3.8.1 Análise das Superfícies Desgastadas	40
4 RESULTADOS E DISCUSSÕES	41
4.1 Caracterização física e microestrutural	41
4.1.1 Densidade a Verde	41
4.1.2 Otimização do Processo de Sinterização	42
4.1.3 Densidade Aparente das Amostras Sinterizadas	46
4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	46
4.2 Medida de Tamanho de Grãos da Alumina Pura e dos Nanocon	pósitos de
Alumina-Zircônia	48
4.3 Ensaios Mecânicos	52
4.3.1 Compressão Diametral	
4.3.2 Microdureza Vickers	53
4.3.3 Tenacidade à Fratura	
4.4 Desgaste	55
5 CONSIDERAÇÕES GERAIS	63
6 CONCLUSÕES	65

7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	67
Refe	rências	68

INTRODUÇÃO

Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são tolerados de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Eles são utilizados como um todo ou parte de um sistema que trata, restaura ou substitui algum tecido, órgão ou função do corpo.

A necessidade de obtenção de novos materiais para substituição de partes do corpo humano que foram destruídas ou danificadas conduziu os cientistas das mais diferentes áreas à investigação das biocerâmicas desde os anos 70, devido aos materiais metálicos até então em uso, começarem a mostrar problemas no implante. A vantagem de utilizar biocerâmicas se dá pelo fato de serem os materiais que mais se assimilam com o tecido do osso.

Cerâmicas de alumina de alta densidade e elevada pureza são usadas como biomateriais devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica. Porém, a sua baixa tenacidade à fratura limita a sua gama de aplicações. Uma possibilidade para melhorar as propriedades destas próteses pode estar no uso de inclusões nanométricas de ZrO₂ em matriz de Al₂O₃, pois os nanocompósitos cerâmicos de matriz de alumina com inclusões nanométricas apresentam resistência mecânica e tenacidade à fratura superior à alumina pura.

O grande interesse em nanocompósitos cerâmicos dispertou após o trabalho pioneiro realizado no Japão por Niihara e colaboradores. Neste trabalho estudos de nanocompósitos de alumina contendo 5% em volume de inclusões nanométricas de carbeto de silício conseguiram aumentos de até 300% na resistência à flexão e 40% na tenacidade à fratura quando comparados com a alumina pura.

Em investigações subseqüentes, realizadas por outros pesquisadores, não foi possível reproduzir os altos níveis de ganho nas propriedades mecânicas, embora exista um consenso positivo sobre o efeito da adição de partículas nanométricas de SiC na alumina. A dificuldade na obtenção de resultados semelhantes aos resultados apresentados por Niihara e colaboradores e na explicação dos mecanismos responsáveis pelos ganhos apresentados por esse nanocompósito, tornou-o um dos mais extensivamente estudados na literatura.

Trabalhos recentes mostraram que a resistência mecânica e tenacidade dos nanocompósitos de alumina com inclusões nanométricas de zircônia é muito superior aos materiais convencionais. A alumina reforçada com inclusões nanométricas de ZrO₂ apresenta resistência mecânica superior quando comparado à alumina sem estas partículas.

Uma desvantagem no processamento cerâmico de nanocompósitos deve-se à utilização de pós precursores nanométricos. Estes tendem à aglomerar fortemente em virtude de sua alta área superficial específica, dificultando a dispersão homogênea das inclusões que por sua vez pode causar a formação de defeitos microestruturais durante a sinterização. Recentemente um processo foi proposto, visando maior eficiência e economia. Neste processo, partículas nanométricas comerciais de ZrO₂ são pré-dispersas em uma suspensão com defloculantes em moinho de bolas propiciando a separação dos aglomerados fortes existentes. Esta suspensão é adicionada em uma outra suspensão de alumina para a obtenção dos nanocompósitos.

A microestrutura obtida apresenta boa dispersão das partículas de ZrO₂, diminuição do tamanho de grãos da matriz e melhoria das propriedades mecânicas além de ser um método mais barato, de fácil execução e que não necessita de equipamentos complexos, características desejáveis para a produção de biomateriais.

Assim, o objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar nanocompósitos de matriz cerâmica de alumina com inclusões nanométricas de zircônia, variando a quantidade, 5, 10, 15, 30% em volume de zircônia na alumina, visando melhorias nas propriedades mecânicas e de desgaste deste material e o seu uso como biomaterial.

2 REVISÃO DA LITERATURA

2.1 Biomateriais

Os biomateriais podem ser definidos como substâncias de origens naturais ou sintéticas que são tolerados de forma transitória ou permanente pelos diversos tecidos que constituem os órgãos dos seres vivos. Esses materiais são utilizados na confecção de implantes, aparelhos ou sistemas que estarão em contato com sistemas biológicos e tecidos vivos com objetivo de reparar perdas teciduais e restaurar funções comprometidas por processos degenerativos ou traumatismos (Hench, 2006).

Para que um material possa ser classificado como biomaterial ele deve ser biocompatível e biofuncional. A biocompatibilidade é a capacidade que o material possui de desempenhar sua função com uma resposta apropriada do tecido hospedeiro. Já a biofuncionalidade é a capacidade que um material implantado possui em atender às características mecânicas necessárias para cumprir a função desejada pelo tempo que for necessário (Ratner, 2004).

Quanto ao tipo, os biomateriais podem ser divididos em biomateriais sintéticos e naturais. Os biomateriais naturais são derivados de animais ou vegetais. Os biomateriais sintéticos podem ser divididos em quatro classes: metais, polímeros, cerâmicas e compósitos (Pereira, 2006).

Os materiais cerâmicos destacam-se como biomateriais por demonstrarem melhor estabilidade química superficial e biocompatibilidade quando comparados a outros grupos de materiais empregados como implantes (Boch, 2007). As cerâmicas compreendem todos os materiais inorgânicos, não metálicos, que são obtidos geralmente após tratamento térmico em altas temperaturas (Callister, 1991). As biocerâmicas inertes são usadas principalmente na substituição de ossos, próteses de quadril e implantes dentários. As mais utilizadas em implantes cirúrgicos são a alumina e a zircônia. Estas cerâmicas atendem a esta demanda em função de suas propriedades mecânicas e de corrosão, pureza química e biocompatibilidade.

2.2 Alumina

A alumina (Al₂O₃), em função da sua excelente qualidade, tem sido amplamente utilizada em cerâmicas, vidros e outras aplicações nobres. Sua produção é realizada em fornos calcinadores rotativos, a partir do hidrato de alumínio. Possui como características: elevado ponto de fusão, isolamento elétrico, elevada dureza e alta resistência à abrasão. A Tabela 2.1 apresenta algumas propriedades da alumina.

Danaidada	$2.09 \approx 100^{3}$
Densidade	3,98 g/cm
Módulo de Young	380 GPa
e	
Dureza Vickers	17 GPa
Dureza viekers	1,7 01 a
	100 1 (D
Resistencia a Flexao	420 MPa
Resistência à Compressão	3 GPa
Calor específico	770 I / K a K
Calor espectited	770 J / Kg.K
	0 5 10-0 1 57
Expansão térmica 20 – 1000°C	8,5 x 10° 1/K
Condutividade térmica	33 W / m.K

Tabela 2.1: Propriedades da Alumina [fonte: htpp://jomon.com.br, acesso 07/2010]

Por ser biocompatível, a alumina também pode ser utilizada como biomaterial. Cerâmicas de alumina de alta densidade e elevada pureza (>99,5%) são usadas em próteses de quadril e implantes dentários devido à combinação de excelente resistência à corrosão, boa biocompatibilidade, alta resistência ao desgaste e moderada resistência mecânica (Pereira, et al, 2006).

A alumina tem sido utilizada notoriamente como cabeça femoral na indústria biomédica mundial. O aumento da expectativa de vida da população e o crescente número de acidentes automobilísticos com lesões graves têm aumentado muito o índice de cirurgias de artroplastia total de quadril no Brasil. A maioria delas utiliza articulação tipo metal/polímero, que possui altos índices de falhas. A falha de um implante de quadril está normalmente associada ao processo de desgaste na articulação, através da liberação de partículas dos materiais envolvidos, o que ocasiona reações biológicas de infecção nos tecidos e leva a perda de fixação do implante. A alumina possui alta resistência ao desgaste, podendo ser utilizada com sucesso na fabricação da cabeça femoral (Alves, et al, 2004).

A alumina é também uma das cerâmicas tradicionalmente usadas como próteses dentárias. Atualmente, a utilização de próteses cerâmicas tem se constituído na principal alternativa de tratamento para reconstrução das estruturas dentárias perdidas (Pierre, 2007).

Os profissionais estão cada vez mais atraídos pelas vantagens destes materiais, como a elevada resistência à compressão, estabilidade de cor, radiopacidade, baixa condutibilidade térmica e elétrica, além de serem quimicamente inertes. Ao mesmo tempo, pacientes em busca de uma solução não só funcional, mas também estética, são atraídos pelo excelente potencial destes materiais em simular a aparência dos dentes naturais, reproduzindo a textura e translucidez (Miranda, et al, 1998). Devido a baixa resistência à flexão, as cerâmicas foram associadas a ligas metálicas. Tradicionalmente, as próteses fixas odontológicas são compostas por dois materiais distintos: uma infra-estrutura metálica feita em super liga de níquel e uma cobertura em cerâmica para garantir a estética. Enquanto a porção metálica do sistema garante resistência para suportar as solicitações mecânicas da mastigação, a cerâmica torna possível a simulação da escultura, textura, cores e saturação de todas as áreas de um dente natural. As próteses metalocerâmicas aliam a resistência mecânica das ligas metálicas às propriedades estéticas e refratárias da cerâmica (Niederauger, et al, 1991; Chain, et al, 2000).

Em função da pobre estética apresentada pelas próteses metalocerâmicas muitos estudos foram realizados visando a utilização de materiais cerâmicos para a infra-estrutura – chamado de *coping* cerâmico. Especialmente para aplicações odontológicas, os materiais cerâmicos apresentam propriedades benéficas, como biocompatibilidade, estabilidade química, baixa condutividade térmica, alta resistência à abrasão e excelente estética. No entanto, esta classe de materiais ainda necessita de desenvolvimento em suas propriedades mecânicas para suportar melhor as cargas mastigatórias que incidem sob função, pois incorporam defeitos durante seu processamento e naturalmente tem baixa capacidade de se deformar plasticamente frente a esforços de tração, apresentando baixa tenacidade (Mclean, 2001; Chain, et al, 2000).

Uma possível alternativa para reforço em tais próteses é a utilização de compósitos de alumina e zircônia usados em infra-estruturas em elevada concentração revestidas pelas porcelanas de cobertura, as quais não sofrem oxidação no meio bucal e apresentam coloração numa faixa ideal para aplicação estética (Mclean, 2001; Chain, et al, 2000).

Embora a alumina mantenha-se na liderança da indústria de cerâmicas avançadas devido ao seu custo moderado, sua versatilidade e comprovado desempenho, a sua baixa tenacidade a fratura limita sua gama de aplicações. As composições cerâmicas a base de zircônia, entretanto, apresentam maior crescimento, visto que novas variedades com maior resistência estão sendo desenvolvidas (Oliveira, 2002).

2.3 Zircônia

A zircônia (ZrO₂) é produzida principalmente a partir do mineral zirconita (silicato de zircônio, ZrSiO₄) que é encontrado em muitas areias minerais pesadas nas costas da Austrália, África do Sul, Índia e América do Norte. Outra importante fonte deste mineral é a badeleita, um dióxido de zircônio natural. O maior depósito está localizado na África do Sul (Stevens, 1986). O Brasil possui um depósito conhecido há muito tempo, Poços de Caldas – Minas Gerais, onde a badeleita ocorre em conjunto com a zirconita, no mineral chamado caldasito (Fenner, et al, 1983).

A zircônia (ZrO₂) é uma cerâmica que vem se destacando na Engenharia, na Medicina e na Odontologia, por apresentar elevadas propriedades mecânicas, alta estabilidade química, biocompatibilidade e adequada aparência estética (Rashad, et al, 2008). Este material é usado na engenharia para a confecção de ferramentas de corte, refratários, abrasivos, opacificadores e outros materiais estruturais, sendo mais recentemente utilizado na confecção de sensores de oxigênio, células de combustão e recobrimentos térmicos. Enquanto na Medicina o seu emprego maior é na confecção de próteses ortopédicas (Rashad, et al, 2008).

A Tabela 2.2 apresenta as propriedades da zircônia.

Densidade	$5,56 \text{ g/cm}^3$
Módulo de Young	205 GPa
Dureza Vickers	1,4 GPa
Resistência à Flexão	1200 MPa
Resistência à Compressão	2 GPa
Calor específico	400 J / Kg.K
Expansão térmica 20 - 1000°C	10,5x10 ⁻⁶ 1/K
Condutividade térmica	2,5 W / m.K

Tabela 2.2: Propriedades da Zircônia [fonte: htpp://jomon.com.br, acesso 07/2010]

A zircônia pode ser encontrada em três fases polimórficas: monoclínica, tetragonal e cúbica (Stevens, 1986), conforme pode ser visto na Figura 2.1.



Figura 2.1: Estruturas cristalinas da ZrO₂ (Stevens, 1986).

A fase monoclínica é estável, sob condições de equilíbrio, até 1170°C. O número de coordenação da zircônia nesta estrutura é 7. A fase tetragonal é estável numa faixa de temperatura entre 1170°C a 2370° C. O número de coordenação da zircônia nesta estrutura é 8. A fase cúbica é estável acima de 2370° C, até o ponto de fusão da zircônia. O número de coordenação da zircônia nesta estrutura é 8. Esta fase apresenta estrutura do tipo fluorita.

A transformação tetragonal - monoclínica tem sido intensamente estudada, afim de se entender perfeitamente os mecanismos que geram tal transformação e devido a sua grande importância tecnológica. Essa transformação é do tipo martensítica, ou seja, é uma transformação induzida por cisalhamento, sem a ocorrência de difusão (Evans, et al, 1980), isto é, ocorre uma distorção da estrutura cristalina, sem ruptura de ligações. A transformação ocorre instantaneamente, aproximadamente à velocidade do som, e não se realiza numa temperatura fixa, mas numa faixa de temperatura. A transformação é acompanhada de deformação por cisalhamento (aproximadamente 8%) e substancial aumento de volume (aproximadamente 3 a 5%). A transformação tetragonal – monoclínica inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura Ms (temperatura de transformação martensítica) que, para monocristais de ZrO₂ ou corpos densos de ZrO₂ policristalina, situa-se entre 950 e 850°C. No entanto, partículas de ZrO₂ dispersas em outras matrizes podem ser mantidas na estrutura tetragonal até temperaturas mais baixas, devido à compressão exercida pela matriz. O valor de Ms é influenciado por diversos parâmetros, entre eles: tamanho, formato e localização das partículas de ZrO₂, quantidade de óxidos estabilizantes e diferença de coeficiente de dilatação térmica entre a matriz e ZrO₂ (Sundh, et al, 2006; Kulkov, 2007).

O fenômeno da transformação martensítica na ZrO_2 é um dos principais responsáveis pelo efeito de tenacificação nos materiais onde participa como segunda fase. O efeito de tenacificação envolve três mecanismos: tenacificação por tranformação induzida por tensões e tenacificação pela formação de micro-trinas e tenacificação por deflexão de trincas (Stevens, 1986).

Na tenacificação por transformação induzida por tensões, a trinca se propaga sob tensão, e é gerado um campo de tensões ao seu redor, principalmente na ponta da trinca, como mostra a Figura 2.2. Como resultado ocorre a transformação martensítica (fase tetragonal-monoclínica), criando um estado de compressão na matriz, sendo necessário que ocorra uma energia extra para a propagação da trinca no material. Este fato tem como conseqüência um aumento na tenacidade do material (Mamott, 1991).



Figura 2.2: Representação esquemática do campo de tensão criado na microestrutura da cerâmica decorrente da transformação de fase induzida (tetragonal-monoclínica) das partículas de zircônia (Stevens, 1986).

Na tenacificação pela formação de microtrinas, o mecanismo pode ser induzido pela adição de ZrO_2 em matriz cerâmica, de tal maneira que as partículas de zircônia tetragonal se transformem, durante o resfriamento, em monoclínicas, causando expansão volumétrica. Esta expansão induz tensões de tração residual, que podem gerar microtrincas, como mostra a Figura 2.3 (Stevens, 1986).

Quando uma trinca propaga-se em direção a partículas microtrincadas, estas microtrincas absorvem energia da trinca típica, aumentando assim a tenacidade à fratura da cerâmica.



Figura 2.3: Interação entre a partícula de zircônia monoclínica transformada e a aponta da trinca (Stevens, 1986).

No mecanismo de tenacificação por deflexão de trincas, as trincas podem ser defletidas, tanto por campos de tensões residuais, como pela resistência à fratura de uma segunda fase. A deflexão resulta em uma tenacificação governada pela redução da força motriz, sobre a porção defletida da trinca. A mudança de direção entre partículas defletoras resulta em uma apreciável redução da força motriz. A tenacificação resultante, para uma segunda fase aleatoriamente orientada, depende somente da concentração volumétrica e da forma das partículas defletoras (Evans, 1980).

2.4 Materiais Nanoestruturados e Nanocompósitos de Matriz Cerâmica

As propriedades físicas e químicas de materiais em escala nanométrica são de imenso interesse e crescente importância para futuras aplicações tecnológicas. Materiais nanoestruturados exibem, geralmente, propriedades diferenciadas com relação aos demais materiais. Muitas das aplicações destes materiais estão diretamente relacionadas às suas propriedades estruturais (Carreño, et. al, 2010). Em ciências dos materiais, o tamanho das partículas figura como um parâmetro importante na explicação de vários fenômenos físicos e químicos, tais como propriedades elétricas, magnéticas e superficiais, entre outras, apresentadas por um determinado material (Marre, et al., 2006).

O interesse crescente em nanocompósitos do tipo cerâmica-cerâmica está associada aos excelentes resultados que têm sido relatados a partir do final da década de 1980, seguindo o trabalho de Niihara e colaboradores (Niihara, et al, 1989; Nakahira, et al, 1992; Jeong, et al, 1997). O nanocompósito Al₂O₃/SiC ganhou grande destaque devido a resultados excepcionais apresentados na literatura, com aumentos, em relação à alumina, de 350 MPa para 1520 MPa na resistência à flexão, e de 3,5 MPa.m^{1/2} para 4.8 MPa.m^{1/2} na tenacidade a fratura, pela adição de 5% em volume de partículas de SiC com tamanho de aproximadamente 200nm. Esses valores, não foram reproduzidos por outros pesquisadores e, por isso são questionados, mas de um modo geral, existe concordância quanto ao significativo aumento da resistência mecânica nesses nanocompósitos de matriz de alumina (Niihara, et al, 1989; Nakahira, et al, 1992; Jeong, et al, 1997; Stearns, et al, 1992). A partir de então, pesquisadores têm demonstrado fundamental interesse nos materiais cerâmicos nanoestruturados, nos quais se incluem os nanocompósitos.

Os materiais nanoestruturados podem ser definidos como sistemas que contenham pelo menos uma característica microestrutural com dimensões nanométricas (dimensões menores que 150nm), que possa ser responsável por características peculiares em suas propriedades. Dentre esses materiais estão os nanocompósitos de matriz cerâmica (Gleiter, 1994).

O interesse por materiais nanoestruturados vem das mudanças significativas nas propriedades dos produtos obtidos, as quais estão associadas a características, tais como: grande aumento de solubilidade, enormes mudanças nas propriedades de difusão, grande estabilidade microestrutural em relação ao crescimento de grão, aumento da resistência mecânica em materiais frágeis, diminuição no tamanho de falhas, super plasticidade e otimização de propriedades magnéticas. Estas melhorias são encontradas em casos específicos e estão longe de ser uma regra geral (Carreño, et al., 2008).

Os materiais nanoestruturados são classificados em 12 grupos de acordo com sua composição química e a forma de seus constituintes. De acordo com a sua forma, os materiais nanoestruturados podem ser divididos em três categorias: cristalitos em camadas planas, cristalitos em cilindros (com espessura de camada ou diâmetro do cilindro da ordem de poucos nanômetros) e materiais nanoestruturados compostos de cristalitos equiaxiais (Gleiter, 1995).

Dependendo da composição química dos cristalitos, essas três categorias podem ainda ser agrupadas em quatro famílias, mostradas na Figura 2.4 e apresentadas a seguir:

- na primeira família os cristalitos e as regiões interfaciais têm a mesma composição química;

- na segunda família os cristalitos apresentam diferentes composições químicas representadas por diferentes hachuras;

- a terceira família é característica da variação composicional que ocorre primeiramente entre os cristalitos e regiões interfaciais;

- a quarta família é formada por cristalitos nanométricos dispersos em uma matriz de composição química diferente.

11



Figura 2.4: Esquema da classificação dos materiais nanoestruturados de acordo com a sua composição química e a forma de seus constituintes (Gleiter, 1995).

Os nanocompósitos podem ser classificados ainda em quatro tipos: intragranular, intergranular, intra/intergranular e nano/nano compósitos. Essa classificação é descrita na Figura 2.5, onde, no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente dentro dos grãos da matriz; no tipo intergranular, as partículas nanométricas estão dispersas principalmente nos contornos dos grãos da matriz; no tipo intra/inter; no tipo intragranular, as partículas nanométricas estão tanto nos contornos como dentro dos grãos da matriz e no tipo nano/nano tanto a matriz como as inclusões possuem grãos de tamanhos nanométricos (Gleiter, 1994).



Figura 2.5. Nanocompósitos reforçados por partículas nanométricas em posição intragranular (A), intergranular (B), inter-intragranular (C) e nano-nanocompósito (D). Adaptado (Gleiter, 1994).

2.4.1 Processamento de Pós Nanométricos

O aprimoramento das técnicas de processamento cerâmico tem por objetivo a produção de pós com características específicas, as quais permitam que se obtenham compactos cerâmicos com densidade próxima a da teórica após a etapa de sinterização, minimizando a quantidade e o tamanho dos defeitos estruturais na cerâmica final além de condicionar determinadas propriedades (Gouvea, 2011).

Seguindo o trabalho inicial realizado por Niihara, vários grupos de pesquisadores tentaram utilizar a mesma rota de processamento relatada no estudo, com inclusões de carbeto de silício. Entretanto, devido ao limitado detalhamento dessa rota e da necessidade de estabelecer o custo efetivo para o processamento desses materiais, diferentes métodos de processamento foram

estudados, tais como, utilização de organo-metálicos de zircônio, sol-gel, mistura mecânica de pós, entre outros. Sendo que na maioria dos casos foi possível obter uma distribuição homogênea das inclusões nanométricas (Guimaraes, et. al., 2009; Carreño, et al, 2010, Trombini, et al, 2009).

Decorrente da grande área superficial e do excesso de energia de superfície dos sistemas de pós ultra-finos, existe uma enorme susceptibilidade destes para a formação de aglomerados durante o processamento. Deste modo, vários métodos vêm sendo estudados no intuito de minimizar a formação de aglomerados fortes ou mais criticamente de agregados. Além de dificultar a obtenção de uma distribuição homogênea das fases que formam os nanocompósitos, já foi comprovado que a presença de aglomerados ou agregados que não são destruídos no processo de conformação, levam a uma densidade heterogênea do corpo a verde, o que provoca a formação de poros e defeitos no corpo cerâmico sinterizado, formando compactos com baixa resistência mecânica (Nono, 2006; Fonseca, et al., 2006; Fonseca, 2007).

Basicamente três tipos de interação podem ocorrer entre as partículas nanométricas durante o processamento, formando aglomerados fracos, aglomerados fortes e agregados. Nos aglomerados fracos, as ligações são relativamente fracas e podem ser do tipo Van der Waals, eletrostática, magnética ou por capilaridade em presença de fase líquida (Reed, 1995). Essas podem ser facilmente rompidas por ação mecânica e pela utilização de defloculantes. Já os aglomerados fortes, possuem alta resistência mecânica e são, como os aglomerados fracos, também unidos por ligações secundárias, porém, em virtude da elevada área superficial estas ligações estão presentes em grande quantidade e para que ocorra a separação efetiva de suas partículas constituintes é necessária maior energia, como por exemplo, a ação de um defloculante associado com moagem. Para os agregados, geralmente as ligações entre as partículas são ligações químicas primárias formadas por reação química ou sinterização. Em pós nanométricos, a formação de agregados pode ocorrer em consequência de tratamentos térmicos destes pós, mesmo que a baixas temperaturas. Em suspensões aquosas, pós nanométricos, de alumina podem reagir superficialmente com a água formando hidroxilas que, após secagem resultam em ligações químicas primárias entre as partículas (Niihara, et al, 1989; Nakahira, et al, 1992; Jeong, et al, 1997; Stearns, et al, 1992)

A Figura 2.6 mostra esquematicamente as diferenças dos pós aglomerados e agregrados, e a presença de poros intra e inter aglomerados, sendo estes últimos significativamente maiores.

14



Figura 2.6: Representação esquemática de pós aglomerados e pós agregados (Reed, 1995).

Com intuito de evitar a formação de agregados durante o processamento, Sumita e colaboradores estudaram o efeito de vários defloculantes orgânicos na dispersão, empacotamento e sinterização de aluminas de alta pureza em meio aquoso. Foi determinado que o menor tamanho de grão após sinterização e as maiores densidades a verde foram obtidas utilizando o defloculante ácido 4-aminobenzóico (PABA). Estudos posteriores mostraram que a utilização de um meio não-aquoso, com um agente dispersante adequado, como por exemplo, etanol e PABA, leva à redução da formação de agregados, pois foi observado que pós de alumina contendo uma pequena quantidade de alumina de transição, quando processado em meio aquoso ácido, reage formando agregados, os quais não são eliminados nas etapas subseqüentes do processamento (Sumita, 1991).

Por outro lado, além das dificuldades acima, na utilização de pós ultra-finos para a obtenção de nanocompósitos são acrescidos outros dois problemas: a dificuldade de dispersão homogênea das inclusões da segunda fase e o efeito deletério destas sobre os processos de densificação durante a sinterização (Fonseca, et al, 2006; Mineiro, 2007). A minimização destes efeitos foi conseguida quando se processou o pó cerâmico nanométrico em suspensão separadamente com o uso de PABA como defloculante em meio alcoólico, sendo esta suspensão misturada ao material da matriz durante o processo de moagem à úmido (Guimaraes, 2009; Pierri, et al, 2005; Chinelatto, et al, 2001). Este procedimento será adotado no presente estudo. Tal sistemática visa propiciar um método barato, prático, eficaz e que possa ser usado para a

finalidade à qual se destina, podendo ser facilmente reproduzida por protéticos mesmo em laboratórios desprovidos de equipamentos rebuscados.

2.5 Sinterização

A obtenção dos materiais cerâmicos passa por uma etapa de processamento que visa produzir microestruturas com alta densidade, ou seja, que apresentem uma porosidade mínima ou praticamente nula, tal que as suas propriedades intrínsecas possam ser aproveitadas na sua totalidade. Esta etapa, conhecida como sinterização, se refere ao processo de queima e consolidação de um corpo conformado a partir de um pó, durante o qual ocorre a eliminação dos poros existentes entre as partículas iniciais acompanhado de uma retração do corpo, combinado com um crescimento conjunto e uma intensa união entre as partículas adjacentes (Kuczynski,1980).

Existem vários métodos de sinterização para a obtenção de materiais nanoestruturados e de nanocompósitos que envolvem a sinterização de corpos obtidos da compactação de pós ultrafinos. A utilização de pós ultra-finos traz um conjunto de contribuições positivas para o processo de sinterização, mas também para o surgimento de diversas dificuldades de processamento (Pierre, et al, 2005; Macedo, et al, 2009; Gouvea, 2011).

Uma das vantagens na utilização de pós cerâmicos com partículas em dimensões nanométricas está na maior sinterabilidade apresentada pelos mesmos. Essa propriedade se deve à elevada força motriz para a sinterização, produzida pela alta área superficial específica, bem como à grande fração de átomos nos contornos de grão, que pode causar maior difusividade em comparação a materiais com partículas mais grosseiras (da ordem de mícrons), levando assim a uma diminuição na temperatura de sinterização desses materiais (Sumita, et al, 1991; Pierre, et al, 2005).

Estudos de sinterização de materiais com tamanho de partículas nanométricas têm mostrado uma diminuição da temperatura de sinterização (Mishra, et al, 2001; Porat, et al, 1996; Hahn, et al, 1990). Um exemplo é o trabalho de Hahn e colaboradores que, estudando a sinterização de pós nanométricos de TiO₂ (12nm), Y₂O₃ (4nm) e ZrO₂ (8nm), encontraram temperaturas de sinterização mais baixas do que as temperaturas convencionais. A sinterização do TiO₂ ocorreu a 1000°C, enquanto que o TiO₂ convencional necessita de temperaturas acima de

1400°C. Comportamento semelhante de queda na temperatura de sinterização foi observado para a Y₂O₃ e a ZrO₂.

Apesar da comprovada diminuição da temperatura de sinterização dos pós nanométricos, a densificação desses pós é freqüentemente acompanhada de grande crescimento de grãos, fazendo com que os produtos obtidos não apresentem características nanocristalinas. O crescimento de grão acontece quando os contornos de grãos se movimentam de maneira a reduzir a energia de superfície, promovendo uma redução do número médio de grãos, com o crescimento de alguns às custas do desaparecimento de outros, prejudicando as propriedades mecânicas desse material.

A estratégia utilizada para a diminuição do crescimento de grão é a adição de solutos ou partículas de uma segunda fase a uma cerâmica monofásica, provocando a redução da mobilidade do contorno de grão. Com o controle do crescimento de grão consegue-se ganhos em propriedades como resistência mecânica e tenacidade à fratura nos materiais cerâmicos (Mayo, 1996).

Outra possibilidade que pode ser utilizada para controlar o crescimento de grãos durante a sinterização e também melhorar as propriedades mecânicas de materiais cerâmicos que se deseja sinterizar, a adição de fases inertes (no sentido de não ser solúvel nem reagir com o composto da fase principal), tais como, partículas nanométricas de SiC, ZrO_2 em matriz de alumina.

A presença de inclusões leva à diminuição na taxa de densificação dos corpos cerâmicos. Os mecanismos não são muito bem conhecidos. Stearns e colaboradores propuseram duas razões possíveis para o caso do SiC em matriz de alumina (Stearns, 1992):

(a) a presença de partículas finas de SiC nos contornos de grão da alumina pode limitar a difusão dos átomos para os poros;

(b) a possível dificuldade em remover material da interface Al_2O_3/SiC , se a partícula inclusa estiver sobre o contorno de grão da matriz, poderá inibir o processo de densificação.

Nanocompósitos de matriz de alumina vem sendo fabricados pela mistura de pós-ultrafinos com inclusões nanométricas, os quais são sinterizadas utilizando-se prensagem a quente, prensagem isostática a quente ou sinterização sem pressão em temperaturas elevadas seguida de prensagem isostática a quente (HIP) (Trombini, 2007; Jeong, 1997).

Uma outra alternativa para a sinterização de cerâmicas nanocristalinas é a sinterização por plasma (spark plasma sintering). Esse processo permite a utilização de temperaturas mais baixas

e tempos menores, produzindo densificação com pequeno crescimento de grãos. No método de sinterização por plasma o pó é prensado uniaxialmente em um molde de grafite e pulsos de voltagem com altas correntes são aplicados. O pó é aquecido pela descarga entre as partículas e pela corrente através do molde de grafite. Ainda assim a utilização da sinterização convencional é preferida com relação a todos os que utilizam a aplicação de pressão, devido ao seu menor custo e praticidade (Gao, et al, 2000; Shen, et al, 2002, Trombini, et al, 2009).

A adição de alguns ppms de MgO tem se mostrado eficiente na sinterização de compósitos com matriz de alumina com inclusões nanométricas, sinterizados sem a utilização de pressão. Exemplos desse efeito foram observados em compósitos de alumina zircônia, e alumina carbeto de silício, os quais apresentaram melhor densificação, menor tamanho de grão final e, conseqüentemente, melhores valores de propriedades mecânicas (Wang, et al, 1998).

2.6 Propriedades Mecânicas dos Nanocompósitos

As propriedades dos materiais dependem não somente da composição química e estrutura de suas fases, mas também do arranjo das mesmas. O arranjo ou microestrutura depende do processamento, matéria prima, relações de equilíbrio, cinética, etc. A microestrutura pode ser descrita por: número e tipo de fases, incluindo porosidade, distribuição de tamanhos, forma e orientação das fases e quantidades relativas de fases (Wiesner, et al, 2007).

A necessidade de aumento das propriedades mecânicas, dentre elas resistência à fratura, tem despertado interesse na comunidade científica em estudar mecanismos de reforços em materiais cerâmicos. Os mecanismos de reforços mais estudados nas últimas décadas foram as inclusões nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, a tenacificação por microtrincamento e transformação induzida de tensão, conseguida pela adição de partículas de zircônia numa matriz cerâmica, minimização de tamanho de grãos e de poros, a adição de fibras ou *whiskers* em uma matriz cerâmica (Baldacim, et al, 2001), e outros.

A nanociência e a nanotecnologia podem ser usadas para tornar os materiais mais resistentes, fortes e leves. As cerâmicas são constituídas por um ajuntamento estrutural específico de grãos de tamanhos microscópicos e nanoscópicos (Malsch, 2007).

As propriedades mecânicas desses materiais são fortemente dependentes do tamanho e da disposição espacial desses grãos; como regra geral, quanto menor o tamanho dos grãos, mais

duro pode ser o material correspondente. O aumento da compreensão da relação estruturapropriedades, resultante do avanço das técnicas de nanociência e a possibilidade de maior controle na preparação de materiais nanoestruturados, são fatores de grande otimismo quanto ao advento de novos materiais com melhores e até mesmo insuspeitadas propriedades mecânicas (Wiesner, et al, 2007).

Devido à baixa tenacidade e grande sensibilidade a defeitos, introduzidos durante o processamento ou durante o uso, a aplicação em larga escala de materiais cerâmicos estruturais tem sido limitada. Na busca por soluções para esses problemas, diversas alternativas têm sido adotadas, sendo que uma delas é a adição de partículas nanométricas de uma segunda fase a uma matriz cerâmica, conforme proposto por Niihara, formando sistemas cerâmicos como Si₃N₄/SiC, mulita/SiC, Al₂O₃/SiC, MgO/SiC e outros. Esses materiais apresentam melhorias em suas propriedades mecânicas quando comparados aos mesmos sem reforço, devido a uma série de mecanismos associados à presença das partículas nanométricas. Dos diversos sistemas propostos, o nanocompósito Al₂O₃/SiC ganhou grande destaque devido a resultados excepcionais apresentados na literatura, com aumentos, com relação à alumina, de 350MPa para 1520MPa na resistência à flexão, e de 3,5MPa.m^{1/2} para 4.8 MPa.m^{1/2} na tenacidade a fratura, pela adição de 5% em volume de partículas de SiC com tamanho de aproximadamente 200nm (Niihara, et al, 1991). Os resultados obtidos anteriormente geram até hoje muita discussão entre os pesquisadores devido a sua não reprodutibilidade.

Explicações para esses resultados baseiam-se principalmente na presença de tensões residuais no material causadas pela diferença entre os coeficientes de expansão térmica da Al_2O_3 (8.810⁻⁶K⁻¹) e do SiC (4.710⁻⁶K⁻¹) (Jeong, et al, 1997). Essas tensões formadas durante o resfriamento do mesmo levam a mudança do modo de fratura do material de intergranular para transgranular e, conseqüentemente, a um aumento na tenacidade à fratura, já que a energia necessária para a propagação de uma trinca através dos grãos é maior do que através dos contornos do mesmo (Ferroni, et al, 2002).

O aumento da resistência mecânica com a adição de partículas nanométricas pode ser explicado pela mudança do hábito de fratura. Os nanocompósitos geralmente apresentam trincas do tipo intragranular, enquanto a alumina monofásica apresenta trincas intergranular. Esta redução da tendência da fratura ocorrer no contorno de grão é causada pela deflexão de trinca pelas nanopartículas situadas nos grãos e sobre os contornos de grãos e as discordâncias
existentes, sendo talvez o fator mais diretamente associado com o efeito benéfico de reforço à temperatura ambiente das propriedades mecânicas (Menezes, et al, 2008; Sudre, et al, 1992).

O aumento da resistência à flexão pode ser devido a diminuição do tamanho de defeito crítico do material. Inclusões de nanopartículas de SiC reduzem o crescimento de grãos e impedem o crescimento exagerado dos grãos da matriz, além disso, defeitos de superfície neste material são facilmente eliminados visto que o mesmo não sofre arrancamento de grãos como no caso da alumina monolítica (Sternitzke, 1997).

Investigações subseqüentes às de Niihara não conseguiram, no entanto, reproduzir o mesmo nível de ganho nas propriedades mecânicas.

2.6.1 Ensaios Mecânicos

Existe uma quantidade grande de ensaios mecânicos usados para caracterizar os materiais cerâmicos, a seguir, serão apresentados alguns desses ensaios que foram utilizados na caracterização mecânica dos materiais nesse trabalho.

2.6.1.1 Microdureza Vickers

A maioria dos ensaios estáticos de dureza consiste na impressão de uma pequena marca feita na superfície da peça, pela aplicação de pressão, com uma ponta de penetração (Ishikawa, 1997).

A medida da dureza do material é dada em função das características da marca de impressão e da carga aplicada. Para aplicações específicas, voltadas principalmente para superfícies tratadas ou para a determinação de dureza de microconstituintes individuais de uma microestrutura, utiliza-se o ensaio de microdureza Vickers.

A técnica de indentação foi proposta pela primeira vez em 1962 (Parmqvist, 1962). O indentador (penetrador) é uma pirâmide de diamante, de base quadrada, com um ângulo de 136° entre as faces opostas (Fig. 2.7 a, b e c). É utilizada carga menor que 1Kgf, a qual produz uma impressão microscópica em forma de losango regular com a base quadrada. Pode ter valores tão pequenos como 10gf (ASTMC 1327 – 99).

20



Figura 2.7 a) Pirâmide de Base quadrada; b) Angulação; c) Identação Vickers (ASTMC 1327 - 99).

A microdureza Vickers (HV) é calculada através da equação 2.1, conforme norma ASTMC 1327 – 99.

$$HV = \frac{1,8544P}{d^2}$$
(2.1)

onde:

HV = microdureza Vickers [kgf/mm²]

P = carga aplicada [kgf]

d = diagonal do losango retangular obtido na impressão [mm]

2.6.1.2 Tenacidade à Fratura

A medida da tenacidade à fratura para cerâmicas avançadas normalmente pode ser determinada por três técnicas: a impressão Vickers a fratura, a flexão com uma barra indentada e a flexão com uma barra pré trincada (Quinn, et all, 1992).

Para a escolha da melhor técnica deve-se considerar aspectos relacionados à aplicação do produto, capacidade para obtenção de corpos de prova, tempo e custo. A Figura 2.8 mostra esquematicamente a aplicação destas técnicas.



Figura 2.8. Técnicas aplicadas para determinação da tenacidade à fratura (a) impressão Vickers de fratura; (b) flexão de barra com impressão Vickers e (c) Flexão de barra pré trincada com impressão Vickers ou entalhe (Quinn, et al, 1992).

A técnica de indentação pela impressão Vickers, por se tratar de um ensaio simples de baixo custo, tornou-se uma opção interessante, sendo utilizada para caracterização dos corpos de prova neste trabalho. A técnica consiste de um ensaio de microdureza Vickers em uma superfície polida de um material cerâmico, onde é analisada a impressão de uma ponta de diamante em formato de pirâmide. A carga aplicada à amostra é responsável pelo aparecimento de fissuras ao redor da impressão que através da medida de seu comprimento consegue-se avaliar o grau de tenacidade à fratura do material, conforme mostra Figura 2.9. A medida de absorção da energia de deformação de um material frágil é fator crítico de intensidade do estresse (tenacidade à fratura), também conhecido como fator K_{Ic}. A tenacidade à fratura de um material esta relacionada ao nível de tensão elástica, a qual pode ser alcançada em torno da extremidade da fissura, antes do processo de fratura ser iniciado. Ou seja, é a capacidade elástica de resistir a tensões antes de gerar a fratura. Propriedades diversas como resistência mecânica, resistência ao choque térmico e susceptibilidade ao desgaste erosivo (grande aplicação em biomateriais) são todas fundamentalmente controladas por esse parâmetro (Annual Book of ASTM Standards, 2000).



Figura 2.9. Indentação Vickers evidenciando a formação de Fissuras(Annual Book of ASTM Standards, 2000).

Para o cálculo da tenacidade à fratura de um material cerâmico usando a técnica da indentação utiliza-se a medida do tamanho da trinca provocada pela impressão da ponta de diamante, a carga aplicada, o módulo de elasticidade e a dureza do material, utilizando a Equação 2.2 (Zhao, et al, 1993; Pagani, et al, 2003; Dias, 2004).

$$K_{\rm IC} = \xi \left(\frac{E}{H}\right)^{1/2} \left(\frac{P}{C^{3/2}}\right) \tag{2.2}$$

Onde:

 K_{Ic} é a tenacidade à fratura do material [MPa.m^{1/2}], ξ é uma constante independente do material (depende da geometria da deformação, e varia de 0,016 a 0,022), *E* o módulo de elasticidade [GPa], *H* a dureza Vickers [GPa], *P* a carga aplicada [N] e *C* o comprimento da trinca, medida a partir do centro da impressão [m].

Para o cálculo do valor de K_{1C} dos nanocompósitos de alumina-zircônia utilizou-se o módulo elástico da alumina (393 MPa) e da zircônia (207 MPa), em função da porcentagem usada por cada nanocompósito.

O tamanho das fissuras produzidas pela técnica da indentação é uma função inversa da tenacidade. Quanto maior o valor de K_{Ic}, melhor é o comportamento mecânico do material.

2.6.1.3 Compressão Diametral

Conhecido como Brasilian Test, o ensaio de compressão diametral consiste na aplicação de um carregamento de compressão em amostras cilíndricas; o carregamento é aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gera um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga. O ensaio de resistência à tração por compressão diametral segue a norma ASTM E 384-02 e prescreve o procedimento para determinação da resistência à tração por compressão diametral segue a norma compressão diametral de corpos-de-prova cilíndricos.

São utilizados corpos-de-prova cilíndricos com relação comprimento/diâmetro entre 1 e 2, isto é, o diâmetro é o dobro da altura. A Figura 2.10 ilustra o teste realizado no corpo de prova (Schalch, 2002).



Figura 2.10. Peça sujeita a compressão diametral até a fissura.

A resistência à tração por compressão diametral é calculada pela expressão 2.3.

$$\sigma_t = \frac{2P}{\pi DL} \tag{2.3}$$

onde:

 σ = resistência à tração por compressão diametral, expressa em MPa;

P = carga máxima obtida no ensaio (kN);

D = diâmetro do corpo-de-prova (mm);

L = altura do corpo-de-prova (mm).

2.7 Desgaste

O desgaste pode ser entendido como a deterioração ou dano causado a uma superfície sólida, geralmente envolvendo progressiva perda de material, devido ao movimento relativo entre esta superfície e uma substância ou substâncias contactantes (Norma DIN 50320, 1997). Quando dois materiais são colocados em contato, qualquer tentativa que os faça deslizar um sobre o outro é resistido por uma força de atrito. O atrito é definido como "a resistência ao movimento relativo entre dois corpos que se "esfregam" e é proveniente da interação entre os sólidos e as áreas de contato desses sólidos" (Bhushan, 2001).

Devido à fragilidade dos materiais cerâmicos, vários tipos de trincas são introduzidos pelo atrito ao redor da zona de contato, como as trincas hertzianas laterais, medianas e radiais. A superfície apresenta também trincas generalizadas devido ao processo de acabamento superficial do corpo cerâmico. A Figura 2.11 mostra esquematicamente os tipos de trincas introduzidas por atrito. O desgaste ocorre através das partículas formadas por propagação de trincas e este é função da pressão no ponto de contato (Kato, 1990).



Figura 2.11. Tipos de trincas introduzidas por atrito, onde W é a carga normal no ponto de contato e F a força de atrito na zona de contato (Kato, 1990).

O volume de material desgastado durante o atrito entre duas superfícies é uma forma de avaliar o desgaste. Um outro modelo capaz de avaliar o mecanismo de desgaste considera a severidade de contato para desgaste (Kato, 2002). São observados três mecanismos de desgastes em função da severidade de contato, ou seja, o regime de desgaste brando (I), o regime de transição (II) e o regime severo (III). A velocidade e a carga têm forte influência na quantidade de material removida das superfícies de desgaste. No regime de desgaste brando (I) as superfícies são pouco afetadas pelo desgaste. Ocorre um desgaste microabrasivo nos cantos dos poros, nos defeitos superficiais, nos finos riscos superficiais que pode ser responsável pela nucleação de trincas e iniciação do desgaste. No regime de transição (II) ocorre quando o nível de tensão dinâmica na superfície excede o limite crítico para iniciação da propagação incontrolável das trincas, com resultado de ruptura da superfície. Os mecanismos de desgaste (III) a superfície é coberta pelos debris desgastados. Debris consistem em finos fragmentos moídos que localmente, são compactados termo-mecanicamente para formar camadas de tribo filme. Os debris controlam o desgaste e a resposta ao atrito. Na Figura 2.12 é mostrado esquematicamente o regime severo de desgaste em um mancal de alumina (Andersson, 1993).



Figura 2.12. Ilustração esquemática da superfície desgastada de mancais de alumina sujeitos ao desgaste severo (Andersson, 1993).

Uma representação de visualização tridimensional do desgaste da alumina relacionando a carga e a velocidade é representada na Figura 2.13 (Blomberg, 1994).



Figura 2.13. Representação esquemática do desgaste da Al₂O₃ em função da carga e velocidade utilizada (Blomberg, 1994).

Trabalhos em caracterização tribológica (Chen, et al., 2000; Errico, et. al, 1999) mostraram que a resistência ao desgaste dos nanocompósitos é muito superior aos materiais convencionais. A resistência ao desgaste de alumina com inclusões nanométricas de SiC reduz o desgaste desse material em até duas ordens de grandeza quando comparado a alumina sem reforço, contendo o mesmo tamanho de grão. O mecanismo responsável por essa melhoria na resistência ao desgaste dos nanocompósitos está relacionado a uma combinação de fatores; entre eles, a diminuição da tensão residual anisotrópica da matriz quando a segunda fase é adicionada e ao aumento da tenacidade a fratura do material.

A avaliação da taxa de desgaste de um material cerâmico depende de alguns fatores como velocidade de ensaio, tempo e características do ambiente. Por isso, um dos grandes obstáculos encontrados quando se decide comparar as características tribológicas de materiais diferentes é a maneira como o ensaio foi realizado. Sabe-se que existem vários tipos de equipamentos, e que cada um deles possui uma configuração diferente e estas diferenças se refletem nos resultados finais; por exemplo, haverá variação de taxa de desgaste em um mesmo material dependendo do ângulo no qual o carregamento estará sendo feito sobre o corpo de prova a ser ensaiado, e assim

por diante. Assim, resultados observados na literatura devem ser analisados cuidadosamente para que não haja julgamento errado quanto às características apresentadas por determinado tipo de material. Um dos ensaios muito usado em caracterização de material cerâmico é o pino sobre disco.

2.7.1 Ensaio de Desgaste: Pino sobre Disco

O ensaio "pino sobre disco" consiste na verificação da perda de volume de uma amostra de material em virtude do atrito desse contra um disco rotativo. O disco gira acoplado a um motor com velocidade angular controlada. A amostra deve ter um formato cilíndrico com a extremidade em formato de calota esférica, conforme mostrado na Figura 2.14.



Figura 2.14. Amostra em forma de pino usada no ensaio.

O pino é comprimido, na sua extremidade esférica, sob ação de uma carga, mantendo-se em contato com o disco rotativo, conforme ilustrado na Figura 2.15. O movimento relativo do disco em contato com o pino provocará um desgaste cuja perda de volume indicará a taxa de desgaste determinado pela equação 2.4. Para os testes usualmente se aplica o procedimento com base na norma ASTM G99-95.



Figura 2.15 Ilustração do ensaio pino sobre disco.

No caso de ensaios de desgaste em cerâmicas, é interessante que ambas as partes submetidas ao desgaste, o pino e o disco, sejam feitas de cerâmicas, ou seja, o disco deve ter igual ou maior dureza que o pino para que ocorra o seu desgaste (Annual Book of ASTM Standards, 2000). A avaliação da taxa de desgaste pode ser feita medindo-se a perda de massa ocorrida após o ensaio, calculada conforme apresentado na equação 2.4.

$$W = \frac{V}{F.x} \tag{2.4}$$

onde:

W é a taxa de desgaste;V é o volume de material desgastado;F a carga do ensaio (N);

e *x* a distância percorrida pelo pino(m);

O volume V é relacionado com a perda de massa durante o teste e com a massa específica do corpo-de-prova.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

Para a realização deste trabalho foram utilizadas as seguintes matérias primas:

 \rightarrow Zircônia monoclínica nanométrica produzida pela Nanostructured & Amorphous Materials Inc. (MA-USA), com tamanho médio de partículas em torno de 30-65nm, com 99,9% de pureza.

 \rightarrow Alumina comercial, AKP-53 produzida pela Sumitomo Chemical, Japão, com tamanho médio de partículas em torno de 0,25 micrômetros, área superficial específica de 13,6 m²/g e pureza de 99,995%.

 \rightarrow Cloreto de Magnésio Hexahidratado na forma de solução (MgCl₂.6H₂O- Synth MA-USA).

- \rightarrow Ácido 4-aminobenzóico, PABA (Synth MA-USA).
- \rightarrow Ácido Oléico (Synth MA-USA).
- \rightarrow Álcool etílico, 99% de pureza.

A Figura 3.1 representa o diagrama de blocos com as principais etapas utilizadas na realização deste trabalho.



Figura 3.1: Diagrama de blocos representando as etapas do trabalho.

3.1 Preparação dos Pós de Alumina

Tomando-se como referência estudos e trabalhos anteriores (Guimaraes, et al 2009; Pierre, 2007; Trombini, et al, 2009), corpos de prova de alumina sem inclusões foram obtidos para comparação com os resultados dos nanocompósitos de alumina-zircônia. Para isso o pó de alumina foi desaglomerado em meio alcoólico em moinho de bolas modelo TE 500/1 da Tecnal, utilizando-se um frasco de polipropileno com bolas de zircônia (5 mm de diâmetro). A moagem se deu por 1 hora. A relação bola/material utilizada foi de 5:1. Foi utilizado durante a moagem, como dispersante, 0,2% em peso de PABA (ácido 4-aminobenzóico) e, como lubrificante,, 0,5% em peso de ácido oléico. Com o intuito de melhorar a sinterabilidade e minimizar o crescimento de grãos, foi adicionado durante a moagem 100ppm de óxido de magnésio na forma de cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O) da marca Synth à alumina sem adição de inclusões (Wang, et al, 1998).

Após mistura, foi realizada a secagem dos pós utilizando ar comprimido, visando a não formação de aglomerados. Em seguida os pós foram passados em uma peneira de malha 80 mesh.

3.2 Preparação dos Pós de Alumina com Inclusões de Zircônia

Para a obtenção dos nanocompósitos de alumina-zircônia foram preparados suspensões de alumina contendo 5, 10, 15 e 30 % em volume de pós nanométricos de zircônia. Esse procedimento foi baseado em estudos realizados anteriormente (Guimaraes, et al 2009; Pierre, 2007; Trombini, et al, 2009). Três etapas caracterizaram esse procedimento de mistura.

a) Preparação da suspensão de alumina: a alumina foi preparada em um moinho de bolas usando a relação bola:material de 5:1, em um frasco de polipropileno com 0,2% em peso de PABA em meio alcoólico por 1 hora.

b) Preparação da suspensão de zircônia: a zircônia nanométrica foi desaglomerada em um moinho de bolas usando a relação bola:material de 4:1, em um frasco de polipropileno com 0,5% em peso de PABA em meio alcoólico por 12 horas.

c) Mistura das soluções de alumina e zircônia: foi calculada a quantidade necessária da suspensão de zircônia correspondente a 5, 10, 15 e 30% em volume e adicionada à suspensão de alumina. O frasco com a mistura das suspensões foi levado ao moinho de bolas por 22 horas. Na

seqüência foi adicionado 0,5% em peso de ácido oléico e 100ppm de óxido de magnésio na forma de cloreto de magnésio hexahidratado (MgCl₂.6H₂O), com o intuito de melhorar a sinterabilidade e minimizar o crescimento de grãos. A mistura final foi levada ao moinho por mais duas horas.

Para a secagem dos pós foi utilizado ar comprimido. Em seguida os pós foram passados em uma peneira de malha 80 mesh.

3.3 Conformação dos Corpos de Prova

Com os pós obtidos nos itens 3.1 e 3.2, realizou-se a conformação dos corpos de prova na forma de pastilha (10mm de diâmetro) para medida da densidade aparente, ensaio de microdureza, compressão diametral, tenacidade à fratura e análise microestrutural. Para realização dos ensaios de desgaste, pino sobre disco, conformou-se pinos (6,7mm de diâmetro, 12mm de altura e extremidade com 2,8mm de raio) conforme mostra a Figura 3.2. A conformação dos corpos de prova foi feita através de prensagem uniaxial, com pressão de 50MPa, seguida de prensagem isostática, com pressão de 200MPa.



Figura 3.2: Corpos de prova na forma de pinos confeccionados para realização dos ensaios de desgaste.

3.4 Caracterização Corpos de Prova a Verde

Os corpos de prova foram caracterizados através da densidade a verde obtida pelo levantamento dimensional e utilizando-se a Equação 3.1.

$$\rho = \frac{m}{v} \tag{3.1}$$

onde:

m é a massa do corpo de prova [g], v o volume do corpo de prova [cm³].

A densidade a verde é dada então em g/cm³ e expressa em termos de porcentagem da densidade teórica (%Dt) onde:

$$\% DT = \frac{\rho}{\rho_t} \ge 100 \tag{3.2}$$

onde:

%Dt é a porcentagem da densidade teórica, ρ a densidade a verde [g/cm³], ρ t a densidade teórica (1/ ρ_t = XA/ ρ A + XB/ ρ B), XA e XB são as porcentagens do material sólido A e B respectivamente.

Para a alumina pura a densidade teórica usada foi de $3,98g/cm^3$, para a zircônia foi de 5,61g/cm3, para o nanocompósito Al_2O_3 -Zr O_2 (5% em vol.) a densidade calculada foi de 4,09 g/cm³, para a Al_2O_3 -Zr O_2 (10% em vol.) a densidade calculada foi de 4,20 g/cm³, para a Al_2O_3 -Zr O_2 (10% em vol.) a densidade calculada foi de 4,30 g/cm³ e para a Al_2O_3 -Zr O_2 (30% em vol.) a densidade calculada foi de 4,57 g/cm³.

3.5 Eliminação de Orgânicos

Antes da sinterização, os corpos de prova foram calcinados em uma mufla marca EDG 3P-S modelo 7000, com taxa de aquecimento de 1°C/min até 400°C e mantidos por 2 horas, para a eliminação dos resíduos orgânicos provenientes dos aditivos de processamento.

3.6 Sinterização

Foi dotada a condição de sinterização para o pó de alumina AKP-53, o qual gera a relação de maior densidade final, pequeno tamanho de grão e distribuição de grão homogêneo. Para isso foram realizados ensaios de dilatometria para verificar as faixas de temperatura em que ocorrem as principais etapas de sinterização, ou seja, a temperatura de início de retração e temperatura de

máxima taxa de retração e em seguida definida a melhor temperatura para cada composição estudada.

3.6.1 Estudo de Sinterização em Dilatômetro

Para a determinação da melhor temperatura de sinterização para cada composição, foram realizadas queimas sem patamar, com taxa de aquecimento de 10°C/min até 1600°C, utilizando um dilatômetro horizontal da marca Netzsch, modelo 402C.

3.6.2 Sinterização dos Corpos de Prova

Após os ensaios de dilatometria e análise dos resultados, os corpos de prova foram sinterizados com taxa de aquecimento de 10°C/min, com patamar intermediário de 1050°C por 1 hora e patamar final de 2 horas, com temperaturas finais de 1380°C, 1420°C, 1450°C para alumina pura, alumina contendo 5 e 10% em volume de zircônia nanométrica e alumina contendo 15 e 30% em volume de zircônia nanométrica, respectivamente. Para isso utilizou-se um forno fabricado pela MAITEC, modelo FE50RD.

A opção pela utilização do patamar a 1050°C é baseada no fato de que a introdução de um patamar isotérmico a baixas temperaturas na curva de sinterização de alumina sub-micrométrica, promove uma otimização do processo de sinterização, tendo como resultado final à obtenção de corpos densos com menores tamanhos de grãos.

3.7 Caracterização dos Corpos de Prova após Sinterização

3.7.1 Densidade Aparente

Medidas de densidade aparente (DA) dos corpos de prova sinterizados foram obtidas através da técnica baseada no princípio do método de Archimedes, utilizando a Equação 3.3 (Mayo, 1996).

$$DA = \left(\frac{Ms}{Mu - Mi}\right)\rho_a \tag{3.3}$$

Onde:

DA é a densidade aparente [g/cm³], Ms é a massa da amostra seca [g], Mu é a massa da amostra úmida após ter permanecida imersa em água durante 24 horas [g], Mi é a massa da amostra imersa em água [g] e ρ_a é a densidade da água na temperatura em que foi realizada a medida [g/cm³].

Os resultados de densidade aparente, da mesma forma que a descrita na seção 2.4, são apresentados em termos de porcentagem da densidade teórica (%DT), calculada para cada composição.

3.7.2 Microscopia Eletrônica de Varredura das Amostras

As preparações das amostras para análise microestrutural seguiram os seguintes procedimentos: embutimento em resina epóxi e desbaste com lixas de carbeto de silício, em granulometrias decrescentes. Na seqüência o polimento foi feito em uma politriz modelo Aropov 2V da Arotec, com pastas de diamante com diâmetro médio de partículas de 9, 6, 3 e 1µm. Os ataques térmicos feitos para revelar os contornos de grãos, foram realizados a 50°C abaixo da temperatura em que as amostras foram sinterizadas, usando taxa de aquecimento de 15°C/min.

As amostras foram caracterizadas na superfície polida. Para isso foram recobertas com uma fina camada de ouro, depositada através de uma evaporadora marca Balzers, modelo SCD-004 e o microscópio eletrônico utilizado para análise da microestrutura foi da marca Philips, modelo XL30-FEG.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é fundamental para o estudo da topografia de sólidos e pós, devido à sua capacidade em proporcionar uma profundidade de foco bem superior aos dos microscópios ópticos, além de poder atingir resolução na ordem de nanômetros. Por ter alta resolução e grande profundidade de foco, que permite obter imagens tridimensionais da amostra, esta técnica é muito útil para analisar superfícies de fratura.

O princípio da microscopia eletrônica de varredura baseia-se na focalização de um feixe de elétrons, que pode ser estático ou pode fazer uma varredura pela superfície da amostra. Os tipos de sinais produzidos quando o feixe de elétrons atinge a superfície de uma amostra incluem,

para o espalhamento elástico: elétrons retro espalhados (backscattered); e para espalhamento inelástico: elétrons secundários, elétrons Auger, etc. Os elétrons secundários revelam a topografia da superfície da amostra e são os principais responsáveis pela formação da imagem analisada (Canevarolo, 2004).

3.7.3 Medida de Tamanho de Grãos

Para análise do tamanho de grãos dos corpos de prova sinterizados foi realizada a análise de imagem da superfície polida e atacada termicamente (50°C abaixo da temperatura de sinterização), usando microscopia eletrônica de varredura (MEV). Para isso, foi utilizada 1 amostra para cada composição. As medidas do diâmetro dos grãos foram feitas com o auxílio de um software de análise de imagens Scion Image for Windows – Scion Corporation, versão Beta 4.0.2, utilizando as imagens digitalizadas obtidas da microscopia eletrônica de varredura de alta resolução. Foram utilizadas 3 imagens para cada composição. O programa calculou o tamanho de grãos através das delimitações dos mesmos. Como as imagens da superfície polidas obtidas apresentaram baixa definição dos contornos dos grãos, mesmo com o tratamento das imagens por brilho e contraste, a definição dos contornos de grãos não foi suficiente para que o programa utilizado pudesse delimitar corretamente os contornos entre os grãos. Dessa forma utilizou-se um programa de edição de imagens para delimitar manualmente estes contornos e assim permitir a correta leitura dos contornos pelo programa.

Esse procedimento permitiu que o programa de análise de imagem fosse capaz de realizar as medidas através da área de cada grão. Assim, assumindo que cada grão seja esférico, o diâmetro circular equivalente foi calculado pela equação 3.4.

$$d = 2\sqrt{\frac{A}{\pi}} \tag{3.4}$$

onde d é o diâmetro do grão e A é a área (Chinelatto, 2002).

Para cada amostra foram medidos, no mínimo, 200 grãos a partir das micrografias obtidas no MEV nas mesmas condições. Esse número de grãos medidos foi suficiente para ser representativo da amostra, sendo que a precisão relativa, em um intervalo de confiança de 99%, foi menor do que 10%

da média de tamanho de grãos. Além disso, um fator multiplicativo de correção de 1,56 foi utilizado para corrigir os valores médios dos tamanhos de grãos (Mendelson, 1969).

Para representar a distribuição de tamanhos de grãos, os dados obtidos foram então exportados para um software de análise estatística, para a construção de histogramas de distribuição de tamanho, construindo-se um gráfico de número de ocorrências (freqüência) de tamanhos em função de intervalos de tamanho. A freqüência é dada pelo número de grãos dentro de um intervalo específico de tamanho, que é normalizado pelo número total de grãos contados na amostra. A curva que melhor representou os dados foi uma gaussiana.

3.7.4 Ensaios Mecânicos

3.7.4.1 Microdureza Vickers

Para a realização dos ensaios de microdureza, os corpos de prova foram preparados utilizando-se o mesmo procedimento da seção 3.7.2. Os ensaios de microdureza Vickers foram realizados utilizando-se um microdurômetro com indentador de diamante (ângulo de 136°) da marca Buehler. Os resultados foram obtidos utilizando a equação 2.1.

3.7.4.2 Tenacidade à Fratura

Para medida da tenacidade a fratura os corpos de prova foram preparados da mesma forma descrita no item 3.7.2. A tenacidade à fratura dos corpos de prova foi determinada pela técnica de indentação pela impressão Vickers, usando a Equação 2.2. A indentação foi obtida utilizando um microdurômetro com carga de 3 Kg, carga necessária para trincar as superfícies na ponta da trinca, conforme norma ASTM C 1327-99.

3.7.4.3 Ensaio de Resistência a Compressão Diametral

Conhecido como *Brasilian Test*, o ensaio de compressão diametral consiste na aplicação de um carregamento de compressão em amostras cilíndricas, onde o carregamento é aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gera um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga. O ensaio de

resistência à tração por compressão diametral segue a norma ASTM E 384-02 e prescreve o procedimento para determinação da resistência à tração por compressão diametral de corpos-deprova cilíndricos. Foram utilizados corpos-de-prova cilíndricos com relação altura/diâmetro entre 1 e 2, isto é, o diâmetro foi o dobro da altura.

Para a realização do ensaio, foram utilizados dois dispositivos compostos por uma base metálica plana (mesa) e ponta ativa também plana (pistão), entre os quais se posicionou a amostra. Foi aplicada uma força compressiva vertical ao longo do diâmetro do corpo de prova utilizando-se uma máquina de ensaio universal de marca Instron. A resistência à tração por compressão diametral foi calculada usando a equação 2.3.

3.8 Ensaio de Desgaste: Pino sobre Disco

O ensaio consistiu na verificação da perda de volume de uma amostra de material em virtude do atrito desse contra um disco rotativo plano. Os discos planos utilizados foram produzidos com uma formulação comercial, com características semelhantes às dos pinos, fornecidos pela Empresa Saint Gobain Cerâmicas e Plásticos, de tal forma que os produtos obtivessem valores de densidade relativa DA(%DT) superiores a 99%, porosidade e absorção de água aproximadamente zero. Após a sinterização, os discos foram retificados em retifica plana até atingir valores de rugosidade média abaixo de Ra \leq 0,3 µm, conforme sugere a norma ASTM G-99.

Como o ensaio visa calcular a perda de massa dos corpos de prova, estes foram lavados em álcool etílico, secos em estufas e pesados em balança de precisão (precisão de 0,0001) antes e depois do ensaio. Para os testes aplicou o procedimento com base na norma ASTM G99-95. A taxa de desgaste foi calculada através da equação 2.4. Foram utilizadas três distâncias percorridas: 500, 1000 e 1500 m e foi realizada a comparação das taxas de desgaste entre elas. A Figura 3.3 apresenta o equipamento "pino no disco" utilizado para a realização dos ensaios de desgaste.



Figura 3.3: Equipamento "pino no disco" utilizado para a realização dos ensaios de desgaste.

3.8.1 Análise das Superfícies Desgastadas

A análise da superfície desgastada é utilizada como um importante método de caracterização e discussão dos mecanismos de desgaste predominantes em uma determinada situação tribológica e, além disso, é utilizada como critério para caracterização do regime de desgaste.

Algumas características típicas dos mecanismos de desgaste são claramente visíveis pela análise microscópica da superfície desgastada, como algumas mudanças de composição, rugosidade, surgimento de detritos, trincas, sulcamentos, fratura frágil, delaminação, entre outras. Para análise das superfícies desgastadas foi utilizado microscopia eletrônica de varredura (MEV). Essa técnica é de fácil e bastante eficiente para a caracterização inicial destas superfícies. Por exemplo, por essa técnica, o mecanismo de adesão é caracterizado pela visualização da transferência de material de um corpo para o outro. O abrasivo, sulcos e trincas são formados e partículas ou detritos são enclausurados na superfície do material. "Pit", fragmentos e trincas são formados nas superfícies desgastadas devido à fadiga. As reações triboquímicas resultam na visualização de camadas que podem alisar o material ou estarem trincadas e/ou delaminadas da superfície.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Caracterização física e microestrutural

4.1.1 Densidade a Verde

Os corpos de prova de alumina pura e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia, conformados por prensagem uniaxial, seguida de prensagem isostática, foram caracterizados através de medidas de densidade à verde. A Tabela 4.1 apresenta os resultados de densidade à verde dos corpos de prova. Os valores são expressos em percentual da densidade teórica (relativa a um corpo denso de alumina pura ou alumina com inclusão de zircônia referente a cada porcentagem de inclusão) obtidos para estes corpos, com seus respectivos desvio padrão. Para a alumina pura a densidade teórica usada foi de 3,98g/cm³ e para os nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia a densidade teórica utilizada foi de, respectivamente, 4,09; 4,20; 4,30 e 4,57 g/cm³, usando para cálculo a densidade teórica da zircônia de 5,61 g/cm³.

Composição	(%DT) Densidade
Al ₂ O ₃	$60,6 \pm 0,5$
$Al_2O_3 + 5\%$ vol. ZrO_2	$60,3 \pm 0,4$
$Al_2O_3 + 10\%$ vol. ZrO_2	$59,7 \pm 0,6$
$Al_2O_3 + 15\%$ vol. ZrO_2	$60,3 \pm 0,3$
$Al_2O_3 + 30\%$ vol. ZrO_2	$59,5 \pm 0,2$

Tabela 4.1: Valores de Densidade em percentual de densidade teórica dos corpos de prova de alumina e dos nanocompóstios de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia

Conforme apresentado na Tabela 4.1, mesmo não havendo aumento das densidades a verde devido a presença das inclusões nanométricas de zircônia, os valores de densidade estão

relativamente altos. A obtenção de elevados valores de densidade à verde está intimamente relacionada com a resistência mecânica à verde e com uma sinterização mais efetiva. Resultados na faixa acima de 50% para materiais cerâmicos convencionais podem ser considerados satisfatórios (Pandolfelli, 1984). Os valores altos de densidade a verde podem ser atribuídos a um melhor empacotamento das partículas tendo as inclusões de ZrO₂ ocupando espaços "intersticiais" entre as partículas maiores de Al₂O₃.

4.1.2 Otimização do Processo de Sinterização

A Figura 4.1. mostra a taxa de retração linear em função da temperatura para os corpos de prova de alumina pura e para os nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia, usando taxa de aquecimento constante de 10°C/min até 1600°C. As temperaturas mostradas na Figura 4.1 correspondem à temperatura de máxima taxa de retração linear.

Antes dos ensaios, os corpos de prova foram calcinados em uma mufla marca EDG 3P-S modelo 7000, com taxa de aquecimento de 1°C/min até 400°C e mantidos por 2 horas, para a eliminação dos resíduos orgânicos provenientes dos aditivos de processamento.



Figura 4.1. Taxa de retração linear em função da temperatura das amostras de alumina (A), alumina contendo: (A5) 5% vol. de zircônia, (A10) 10 % vol. de zircônia, (A15) 15% vol. de zircônia e (A30) 30% vol. de zircônia.

A técnica de dilatometria consiste na medida das variações dimensionais da amostra "in situ" em virtude da variação de temperatura. Os ensaios visam a obtenção de amostras densas com menor crescimento de grãos, através da verificação das faixas de temperatura em que ocorrem as principais etapas de sinterização, ou seja, a temperatura de início de retração e a temperatura de máxima taxa de retração (Woolfrey, et al, 1972).

Pode-se observar na Figura 4.1 que para a alumina pura a temperatura máxima de retração ocorreu a 1350°C e para todos os nanocompósitos a temperatura máxima de retração ocorreu próxima de 1400°C. Esse é um resultado interessante, pois confirma resultados relatados na literatura para o SiC e ZrO₂ (Niihara, 1989; Guimaraes, 2006). As nanopartículas de ZrO₂ em matriz de alumina leva a um aumento na temperatura final de sinterização quando comparadas com alumina pura processada nas mesmas condições.

Esperava-se uma temperatura máxima de retração ainda menor, o motivo que pode explicar este resultado pode estar relacionado com a não eliminação adequada de possíveis aglomerados e/ou agregados de zircônia, normalmente presentes neste tipo de material.

A Figura 4.2 (a), (b) e (c) apresenta a taxa de retração inicial da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5 e 10% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia, respectivamente. Pode-se observar pela Figura 4.1 que para os nanocompósitos contendo 10, 15 e 30% de zircônia nanométrica a taxa de retração inicial foi muito próxima, por isso optou-se por usar apenas as curvas de alumina pura e alumina contendo 5 e 10% em vol. de zircônia para o cálculo da temperatura de retração inicial. A temperatura no início do processo de retração também foi alterada, passando de 1015°C da alumina pura para 1120°C no nanocompósito contendo 5% em vol. de zircônia e para 1160°C no nanocompósito contendo 10% em vol. de zircônia. As inclusões de zircônia aumentam a taxa de retração inicial porque dificultam o movimento do contorno de grão, diminuindo a velocidade de densificação e reduzindo o crescimento de grão.





Figura 4.2 Taxa de retração inicial da alumina pura (a) e alumina contendo: (b) 5% vol. zircônia e (c) 10% vol. zircônia.

A partir dos resultados de dilatometria apresentados foi encontrada a melhor temperatura de sinterização para as amostras, sendo que para a alumina pura foi de 1380°C, para a alumina contendo 5 e 10% de inclusão nanométrica de zircônia foi de 1420°C e da alumina contendo 15 e 30% de zircônia nanométrica foi de 1450°C. Foi utilizado patamar por 2 horas com patamar intermediário de 1050°C por 1 hora. Os parâmetros de sinterização foram utilizados visando uma maior densificação dos mesmos. A opção pela utilização do patamar a 1050°C é em função do início de retração dos corpos de prova, pois a adoção de um patamar de queima antes do início da densificação proporciona diminuição e homogeneização dos tamanhos de grão (Chinelatto, et al, 2001).

4.1.3 Densidade Aparente das Amostras Sinterizadas

Após a sinterização, os corpos de prova de alumina e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% em volume de inclusões nanométricas de zircônia foram caracterizados por medidas de densidade aparente. A Tabela 4.2 apresenta os valores obtidoss em função dos valores de densidade teórica

Tabela 4.2: Valores de densidade em percentual de densidade teórica dos corpos de prova de alumina e dosnanocompóstios de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia

Composição	Densidade (%DT)
Al_2O_3	97,1±0,2
$Al_2O_3 + 5\%$ vol. ZrO_2	$96,9 \pm 0,1$
$Al_2O_3 + 10\%$ vol. ZrO_2	$97,7 \pm 0,2$
$Al_2O_3 + 15\%$ vol. ZrO_2	$97,9 \pm 0,1$
$Al_2O_3 + 30\%$ vol. ZrO_2	$98,1 \pm 0,3$

Pode-se observar que houve um pequeno aumento na densidade aparente com a adição de inclusões de zircônia nanométrica e quanto maior a porcentagem de inclusão, maior a densidade. Isto pode ser explicado pelo melhor empacotamento dos pós devido à presença de partículas nanométricas de ZrO_2 , que se situam entre os vazios dos pós de alumina.

4.1.4 Microscopia Eletrônica de Varredura

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) é fundamental para o estudo da topografia de sólidos e pós, devido à sua capacidade em proporcionar uma profundidade de foco bem superior aos dos microscópios ópticos, além de poder atingir resolução em torno de 300nm. Por ter alta resolução e grande profundidade de foco, que permite obter imagens tridimensionais da amostra, esta técnica é muito útil para analisar superfícies de fratura.

A Figura 4.3 (a), (b), (c), (d) e (e) mostra respectivamente, as micrografias obtidas por MEV da superfície polida e atacada termicamente das amostras de alumina e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões de zircônia.





Figura 4.3. MEV das amostras de alumina (a), alumina contendo: (b) 5% vol. de zircônia, (c) 10% vol. de zircônia, (d) 15% vol. de zircônia e (e) 30% vol. de zircônia.

Pode-se observar na Figura 4.3 que o processamento usado foi adequado, ou seja, a mistura de soluções foi eficiente para uma boa dispersão das inclusões de zircônia na matriz de alumina. Com o aumento das inclusões, como pode ser observado na Figura 4.3 (e), a dispersão das inclusões de zircônia torna-se difícil, pois a quantidade de grãos da matriz de alumina diminui, e com isso aumenta-se os grãos de zircônia, facilitando a sua união e conseqüentemente o seu crescimento (Garcia, et al, 2009).

4.2 Medida de Tamanho de Grãos da Alumina Pura e dos Nanocompósitos de Alumina-Zircônia

As medidas do diâmetro dos grãos das amostras de alumina e dos nanocompósitos foram feitas com o auxílio de um software de análise de imagens Scion Image for Windows – Scion Corporation, versão Beta 4.0.2, utilizando as imagens digitalizadas obtidas por MEV. Foram utilizadas 3 imagens para cada composição. Como a definição dos contornos entre as partículas não foi suficiente para que o programa de análise de imagens utilizado pudesse delimitar corretamente os contornos entre as partículas, foi necessária a introdução manual de linhas de contorno, conforme pode ser observado pela Figura 4.4, na qual mostra, como exemplo, a micrografia de alumina pura obtida por MEV (a) e a mesma imagem contendo as linhas de contorno obtidas manualmente (b).



Figura 4.4. MEV da superfície polida da amostra de alumina (a) e mesma amostra com os contornos delimitados (b).

A Tabela 4.3 mostra os valores de tamanho de grãos da alumina com seus respectivos desvios obtidos através de programa de analise de imagem, usando a equação 3.4.

Composição	Tamanho de grão da matriz
	(μm)
Al_2O_3	$1,07 \pm 0,32$
$Al_2O_3 + 5\%$ vol. ZrO_2	$0,70 \pm 0,20$
$Al_2O_3 + 10\%$ vol. ZrO_2	$0,67 \pm 0,19$
$Al_2O_3 + 15\%$ vol. ZrO_2	$0,64 \pm 0,21$
$Al_2O_3 + 30\%$ vol. ZrO_2	$0,57 \pm 0,17$

Tabela 4.3 Medida de tamanho de grãos da amostras de alumina e dos nanocompósitos de aluminazircônia contendo 5, 10, 15 e 30% vol de inclusões nanométricas de zircônia

Pode-se observar que o tamanho de grãos na matriz de alumina diminui com a adição de inclusões nanométricas de zircônia, apresentando-se essencialmente abaixo de 1µm, e quanto maior a porcentagem de inclusões, menor o tamanho de grão da matriz. Esse efeito se caracteriza pelo refino da microestrutura devido à presença de um efeito conhecido na literatura como "pinning" e que pode ser adequadamente traduzido como efeito de ancoramento dos contornos de grão da matriz de alumina. Aparentemente, durante a sinterização, os contornos dos grãos maiores da matriz tendem a crescer, incorporando os grãos menores. Na presença das partículas nanométricas de ZrO₂ esse processo é prejudicado pois esta partícula "ancora" este contorno, dificultando o englobamento e mantendo os grãos mais refinados (Liu, 1998; Smuck, 2003). Pode-se observar também na Figura 4.3 (b), (c), (d) e (e) que as inclusões de ZrO₂ apresentaramse nos contornos de grãos, indicando que elas dificultaram a movimentação dos mesmos. A ocorrência de ancoramento propiciado pelas partículas de ZrO_2 é sugerida também pela verificação de que os tamanhos de grãos de Al₂O₃ podem ser, em diferentes regiões da microestrutura, associados à distância entre as inclusões de zircônia. Observa-se na Figura 4.3 (e) que houve aumento de grãos da zircônia nos nanocompósitos contendo 30% em vol. de inclusões. O tamanho inicial das inclusões de zircônia eram de 30-65nm, após sinterização chegam em torno de 367nm. Isso pode ser explicado pela dificuldade na dispersão das inclusões de zircônia com o seu aumento, pois a quantidade de grãos da matriz diminui, e com isso os grãos de zircônia se unem e crescem.

Para representar a distribuição de tamanho de grãos, os dados obtidos para os cálculos foram exportados para um software de análise estatística, para a construção de histogramas de distribuição de tamanho, construindo-se um gráfico de número de ocorrências (frequência) de tamanhos em função de intervalos de tamanho. A freqüência é dada pelo número de grãos dentro de um intervalo específico de tamanho, que é normalizado pelo número total de grãos contados na amostra.

A Figura 4.5 apresenta a distribuição do tamanho de grãos da alumina pura e da matriz de alumina dos nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% em volume de inclusões nanométricas de zircônia.



Figura 4.5. Distribuição do tamanhos de grãos da amostras de alumina e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

Pode-se observar que com o aumento da adição de inclusões de zircônia nanométrica na matriz de alumina, a curva de distribuição de tamanho de grãos é deslocada para a esquerda, ou seja, para menores valores de tamanho de grãos e que houve um estreitamento nessa curvas, apresentando uma boa distribuição do tamanho de grão, sem a presença de crescimento exagerado dos grãos. Para a alumina pura, houve um alargamento na curva de distribuição de tamanho de grão devido ao aumento do tamanho médio dos grãos, mostrando grãos maiores e com crescimentos não tão homogêneos.

4.3 Ensaios Mecânicos

4.3.1 Compressão Diametral

O ensaio de compressão diametral consistiu na aplicação de um carregamento de compressão nas amostras cilíndricas, onde o carregamento foi aplicado em planos paralelos, diametralmente opostos. Esta configuração de carga gerou um plano de tensões de tração, razoavelmente uniforme no plano perpendicular ao da aplicação da carga. A resistência a tração foi calculada através da força de ruptura das amostras utilizando a equação 2.3. Na Figura 4.6 são apresentados os resultados de compressão diametral da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% em volume de zircônia nanométrica, em função da porcentagem de inclusão utilizada na matriz de alumina.



Figura 4.6. Resistência a tração diametral dos corpos de prova de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

Pode-se observar que com a adição de inclusão de 5, 10 e 15% de zircônia nanométrica na matriz de alumina houve um ligeiro aumento na resistência a tração desses nanocompósitos em relação a alumina pura. Isso pode ser explicado pelo reforço dessas inclusões, aumentando a resistência desses materiais. No caso da alumina contendo 30% de inclusões nanométricas de zircônia, a resistência a tração foi menor, podendo ser ocasionada pelo aumento do tamanho de grãos da zircônia, prejudicando a resistência desse material.

4.3.2 Microdureza

A microdureza das amostras foi calculada através da técnica de indentação pela impressão Vickers. Na Figura 4.7 são apresentados os resultados de microdureza da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% em volume de zircônia nanométrica, em função da porcentagem de inclusão utilizada na matriz de alumina.



Figura 4.7. Microdureza dos corpos de prova de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

Pode-se observar que os valores de microdureza das amostras dos nanocompósitos contendo 10 e 15% de inclusões nanométricas de zircônia são semelhantes aos apresentados pelas amostras de alumina pura. A amostra de alumina contendo 30% de inclusões nanométricas de zircônia apresentou valores inferiores ao da alumina pura. Isso pode ser explicado pelo aumento do tamanho de grãos da zircônia, prejudicando a resistência desse material.

4.3.3 Tenacidade à Fratura

As avaliações da tenacidade à fratura dos corpos de prova de composições diferentes foram realizadas conforme descrito no item 2.6.1.2. Os valores de tenacidade à fratura foram calculados pela técnica de indentação usando a equação 2.2, a partir da medida do comprimento da trinca provocada pela impressão da ponta de diamante em cada amostra.

Na Figura 4.8 são apresentados os resultados de tenacidade à fratura da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% em volume de zircônia nanométrica Pode-se observar que com o aumento da porcentagem de inclusão nanométrica de zircônia houve um ligeiro aumento da tenacidade à fratura nos nanocompósitos quando comparados com a alumina pura. Uma possível explicação para esse aumento de tenacidade pode estar relacionado com a tensão residual do material causada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica da matriz e das inclusões formadas durante o resfriamento levando ao aumento da tenacidade à fratura.



Figura 4.8. Tenacidade à fratura dos corpos de prova de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

4.4 Desgaste

A Tabela 4.4 apresenta os valores das taxas de desgaste obtidas da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia, em função das três distâncias percorridas: 500m, 1000m e 1500m, usando um equipamento de pino no disco.
Distâncias Percorridas	Taxa de Desgaste, W, (mm³/N.m)						
	Al_2O_3	$Al_2O_3 + 5\%$	$Al_2O_3 + 10\%$	$Al_2O_3 + 15\%$	$Al_2O_3 + 30\%$		
	pura	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂		
500m	9,2x10 ⁻⁶	16,8x10 ⁻⁶	$10,7x10^{-6}$	$10,8 \times 10^{-6}$	$2,3x10^{-6}$		
1000m	3,3x10 ⁻⁶	$1,8 \times 10^{-6}$	3,8x10 ⁻⁶	8,5x10 ⁻⁶	5,6x10 ⁻⁶		
1500m	8,5x10 ⁻⁶	9,7x10 ⁻⁶	0,7x10 ⁻⁶	$1,4x10^{-6}$	9,2x10 ⁻⁶		

Tabela 4.4. Taxas de desgaste dos corpos de prova de alumina pura e dos nanocompósitos de alumina-zircônia,contendo 5, 10, 15 e 30% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia

A Figura 4.9 mostra as taxas de desgaste da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina zircônia obtidos nas três distâncias de deslizamento: 500m, 1000 m e 1500 m, comparando-as entre si.



Figura 4.9 Taxa de desgaste do pinos de alumina pura e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

O crescimento inicial das taxas de desgaste é devido ao aumento da superfície desgastada das amostras. Provavelmente, o decréscimo nas taxas de desgaste refere-se à formação de debris na superfície dos pinos, os quais servem como uma proteção ao controlar o desgaste dos corpos de prova. Enquanto que o posterior crescimento nas taxas de desgaste pode ser explicado pelos os debris se soltarem dos pinos, acarretando na perda da proteção ao desgaste dos corpos de prova. O nanocompósito contendo 30% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia apresentou crescimento nas taxas de desgaste em todas as distâncias percorridas.

Pode-se observar também que as taxas de desgaste para todas as composições foi superior a 10^{-6} mm³/N.m e com isso o regime de desgaste pode ser classificado como sendo de transição, região intermediária entre o desgaste moderado e o severo. De acordo com a literatura, a taxa específica de desgaste para essa região encontra-se entre 10^{-4} e 10^{-6} mm³/N.m (Pasaribu, 2004). Para materiais com matriz de alumina, assim como para a maioria dos materiais cerâmicos, a taxa de desgaste apresenta um comportamento de transição que depende da carga aplicada, que está associada com a mudança do modo suave para o modo severo (ou de fratura). A condição crítica para a transição entre os dois regimes é a fratura frágil que é devido a aspectos mecânicos e térmicos (Tedesco, 2010).

A Figura 4.10 ilustra a variação da força de atrito durante o deslizamento de cada amostra. A Tabela 4.5 apresenta os valores das forças de atrito em função das distâncias percorridas.

Distâncias Percorridas	Forças de Atrio (N)						
	Al ₂ O ₃	$Al_2O_3 + 5\%$	$Al_2O_3 + 10\%$	$Al_2O_3 + 15\%$	$Al_2O_3 + 30\%$		
	pura	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂	vol. ZrO ₂		
Início	8,5	6,6	9,0	5,0	6,3		
500m	15,0	17,0	21,5	18,0	13,0		
1000m	19,6	17,5	20,0	12,0	16,5		
1500m	16,0	18,0	11,4	14,8	15,0		

Tabela 4.5 Força de atrito em função das distâncias percorridas das amostras de alumina pura e dos nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia



Figura 4.10. Variação da força de atrito durante o deslizamento das amostras de alumina pura e dos nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia.

Em relação à força de atrito, notou-se que houve pequenas variações para todas as amostras. De certa forma, pode-se dizer que houve certa estabilidade desta força, não havendo variações bruscas no seu módulo. Das cinco composições, constatou-se que, nos 500 m iniciais, os pinos compostos por alumina com inclusão de 30% de zircônia apresentaram a menor força de atrito, enquanto que os compostos de alumina contendo 10% de zircônia responderam mais ao atrito. Em relação aos 1000 m, estas amostras de 10% zircônia e as compostos por alumina pura atingiram a maior taxa de força de atrito, e os corpos de prova compostos por alumina com 15% de zircônia sofreram um decréscimo na força de atrito, apresentando o menor módulo desta força em relação às demais amostras. Por fim, nos 1500 m, os pinos compostos por alumina com 5% de zircônia tiveram um acréscimo na força de atrito, apresentando o maior módulo desta força, e, em contrapartida, os pinos de alumina com 10% zircônia apresentaram um decréscimo na força de atrito, acarretando no menor módulo desta força em relação aos demais para cada composição em função da distância percorrida, ficou difícil de analisar os resultados, pois necessitaria de mais informações para poder comparar os resultados entre si.

Algumas características típicas dos mecanismos de desgaste são claramente visíveis pela análise microscópica da superfície desgastada, como algumas mudanças de composição, rugosidade, surgimento de detritos, trincas, sulcamentos, fratura frágil, delaminação (Tedesco, 2010). A microscopia de varredura (MEV) foi utilizada para a análise das superfícies desgastadas pois é uma

técnica de fácil uso e de preparação de amostra que se mostra bastante eficiente para a caracterização inicial destas superfícies. Por essa técnica, o mecanismo de adesão é caracterizado pela visualização da transferência de material de um corpo para o outro. O abrasivo, sulcos e trincas são formados e partículas ou detritos são enclausurados na superfície do material. "Pit", fragmentos e trincas são formados nas superfícies desgastadas devido à fadiga. As reações triboquímicas resultam na visualização de camadas que podem alisar o material ou estarem trincadas e/ou delaminadas da superfície. A Figura 4.11 (a), (b), (c), (d) e (e) apresenta, respectivamente, as superfícies desgastas da alumina pura e dos nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia com distância de ensaio percorrida de 500m. Pode-se observar que em todas as amostras houve transferência de material de um corpo para outro, caracterizando esse mecanismo de desgaste como sendo o de adesão.





Figura 4.11 Micrografia das superfícies desgastadas da alumina pura (a), alumina contendo 5% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (b), alumina contendo 10% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (c), alumina contendo 15% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (e), com distância percorrida de 500m.

Pode-se observar também que as micrografias apresentam uma descontinuidade na superfície desgastada, com uma superfície parcialmente polida e outra danificada, o que caracteriza também o regime de desgaste como sendo o de transição (Tedesco, 2010).

A Figura 4.12 (a), (b), (c), (d) e (e) mostra as micrografias das superfícies desgastadas da alumina pura e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia, respectivamente, com distância percorrida de 1000m. Pode-se observar que de acordo com a Figura 4.9 a taxa de desgaste da alumina pura e os nanocompósitos contendo 5, 10 e 15 % de inclusões nanométricas de zircônia com distância de ensaio percorrida de 1000m foram inferiores quando comparados com a distância percorrida de 500m. Isso pode ser visto nas micrografias pela diminuição na descontinuidade da superfície desgasta, tendo mais superfície polida que as amostras utilizando distância percorrida de ensaio de 500m. Possivelmente, o decréscimo nas taxas de desgaste refere-se à formação de debris na superfície dos pinos, os quais servem como uma proteção ao controlar o desgaste dos corpos de prova. Pode-se observar também, que para o nanocompósito contendo 30% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia houve aumento na taxa de desgaste, que pode ser explicado pela ausência de debris que protegem a superfície contra o desgaste.



Figuara 4.12 Micrografia das superfícies desgastadas da alumina pura (a), alumina contendo 5% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (b), alumina contendo 10% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (c), alumina contendo 15% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (d) e alumina contendo 30% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (e), com distância percorrida de 1000m.

A Figura 4.13 (a), (b), (c), (d) e (e) mostra as micrografias das superfícies desgastadas da alumina pura e alumina contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia, respectivamente, com distância percorrida de 1500m. Pode-se que na distância de ensaio percorrida de 1500m houve posterior crescimento da taxa de desgaste da alumina pura e dos nanocompósitos de alumina contendo 5% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia. Este crescimento posterior pode ser explicado pelos os debris se soltarem dos pinos, acarretando na perda da proteção ao desgaste dos corpos de prova. Os nanocompósitos contendo 10 e 15% de

inclusões nanométricas de zircônia houve novamente decréscimo nas taxas de desgaste, como pode ser observado na Figura 4.13. Para obter explicações mais precisas dos valores de desgaste e também para conhecer os mecanismos envolvidos seria necessário realizar ensaios com um número maior de amostras , variando a carga nas distancias percorridas.



Figura 4.13 Micrografia das superfícies desgastadas da alumina pura (a), alumina contendo 5% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (b), alumina contendo 10% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (c), alumina contendo 15% vol. de inclusões nanométricas de zircônia (e), com distância percorrida de 1500m.

5 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O aumento da expectativa de vida da população e o crescente número de acidentes automobilísticos com lesões graves têm aumentado muito o índice de cirurgias de artroplastia total de quadril no Brasil. A falha de um implante de quadril está normalmente associada ao processo de desgaste na articulação, através da liberação de partículas dos materiais envolvidos, o que ocasiona reações biológicas de infecção nos tecidos e leva a perda de fixação do implante. A alumina e a zircônia têm sido utilizadas notariamente como cabeça femoral na indústria biomédica mundial.

A alumina e a zircônia podem ser utilizadas também como próteses dentárias. Os profissionais estão cada vez mais atraídos pelas vantagens destes materiais, como a elevada resistência à compressão, estabilidade de cor, radiopacidade, baixa condutibilidade térmica e elétrica, além de serem quimicamente inertes. Ao mesmo tempo, pacientes em busca de uma solução não só funcional, mas também estética, são atraídos pelo excelente potencial destes materiais em simular a aparência dos dentes naturais, reproduzindo a textura e translucidez.

Uma expectativa desse trabalho é contribuir para melhorar a qualidade dos materiais utilizados como biomaterial, já que os materiais cerâmicos como a alumina e zircônia destacamse em função da combinação de suas propriedades de alta resistência ao desgaste, boa biocompatibilidade (bioinerte), baixo ângulo de molhamento, o que lhe permite uma melhor adsorção de moléculas biológicas que atuam como um filme lubrificante, diminuindo ainda mais o coeficiente de atrito da articulação, além de elevada resistência à corrosão e alta resistência mecânica à compressão.

As propriedades da alumina para aplicação biomédica são normatizadas pela Associação Brasileira de Normas Técnicas (ABNT ISO 6474 – Implantes para cirurgia - Materiais cerâmicos à base de alumina de alta pureza), baseada na *ASTM F 603-83 (American Society for Testing and Materials - Standard Specification for High Purity Dense Aluminum Oxide for Surgical Implant Application*), um resumo dessas propriedades são apresentadas na Tabela 5.1.

Propriedade	Unidade	Requisitos Ortopedia	Requisitos Odontologia
Pureza Al ₂ O ₃	% peso	> 99,5	≥99,5
Aditivo de sinterização: MgO	% peso	≤ 0,3	≤ 0,3
Impurezas: $SiO_2 + CaO + óxidos$	% peso	≤ 0,1	$\leq 0,$
Densidade	g/cm ³	≥ 3,94	≥ 3,90
Tamanho médio de grão		≤ 4,5	≤7,0
	μm		
Desvio padrão	•	≤ 2,6	≤ 3,5
Resistência à flexão biaxial	MPa	≥250	≥ 150
Resis□ência à compressão	MPa	> 4000	> 3000
Módulo de elasticidade	GPa	> 380	> 370

Tabela 5.1. Propriedades das matérias-primas segundo a NBR-ISO 6474 e ASTM F 603-83 (Alves, et al, 2003).

Em relação aos resultados obtidos nesse trabalho, os nanocompósitos contendo 5, 10, 15 e 30% de inclusões nanométricas de zircônia alcançaram a densidade mínima exigida por norma como requisitos na ortopedia e odontologia, sendo maiores que 3,90 g/cm³.

De acordo com a Tabela 5.1 o tamanho médio de grãos para utilização na ortopedia deve ser $\leq 4,5 \ \mu m$ e na odontologia deve ser $\leq 7,0 \ \mu m$. Os resultados de tamanho de grãos para a alumina pura e para todos os nanocompósitos obtidos foram inferiores ao valor máximo requisitado, estando de acordo com a ISO 6474.

Em relação aos valores de tenacidade à fratura, conseguiu-se aumentos com a inclusão da zircônia na matriz de alumina e apenas o nanocompósito contendo 5% de inclusões nanométricas de zircônia não conseguiu atingir o mínimo exigido por norma, que é de 4 MPa.m^{1/2}.

Em relação às taxas de desgaste, os valores obtidos foram muito baixos, obtendo-se ótimos resultados para a utilização como próteses dentárias e de quadril, no qual a alta resistência ao desgaste é fundamental para se evitar a liberação de partículas dos biomateriais envolvidos, o que pode ocasionar reações biológicas de infecção nos tecidos e a perda de fixação do implante.

6. CONCLUSÕES

- O processamento usado para a obtenção dos nanocompósitos de alumina-zircônia foi adequado, ou seja, a mistura de soluções foi eficiente para uma boa dispersão das inclusões de zircônia na matriz de alumina, mostrando ser um processo simples, econômico e de fácil execução, atendendo aos objetivos do trabalho.

- Através dos ensaios de dilatômetria conseguiu-se obter as temperaturas de início e fim de retração, encontrando as melhores temperaturas de sinterização, visando microestruturas mais refinadas.

- O método utilizado para medir os tamanhos de grãos da matriz de alumina foi eficiente. Através dele pode-se concluir que o tamanho de grãos na matriz de alumina diminui com a adição de inclusões nanométricas de zircônia, apresentando-se essencialmente abaixo de 1µm, e quanto maior a porcentagem de inclusões, menor o tamanho de grão da matriz.

- Em relação aos ensaios de compressão diametral, os nanocompósitos contendo 5, 10 e 15% em vol. de inclusões nanométricas de zircônia obtiveram valores maiores que a alumina pura, mostrando a eficiência das inclusões na matriz de alumina. Na literatura, estudos disponíveis apresentam valores entre 150MPa e 200MPa para materiais comerciais, valores menores que os encontrados para os nanocompósitos contendo 5, 10 e 15 % de inclusões de zircônia, podendo utilizar estes materiais como biomateriais. O nanocompósito contendo 30% vol. de zircônia nanométrica apresentou valores muito abaixo dos outros nanocompósitos e da alumina pura. Isso pode ser explicado pela aumetno do tamanho dos grãos de zircônia.

- Em relação a tenacidade à fratura, pode-se observar que com o aumento da porcentagem de inclusão nanométrica de zircônia houve aumento da tenacidade à fratura nos nanocompósitos, quando comparados com a alumina pura. O aumento de tenacidade pode estar relacionado com a tensão residual do material causada pela diferença dos coeficientes de expansão térmica da matriz e das inclusões formadas durante o resfriamento levando ao aumento da tenacidade à fratura.

- O ensaio de desgaste pino no disco foi eficiente para encontrar as taxas de desgaste da alumina pura e dos nanocompósitos, porém como tinha apenas uma amostra de cada composição para cada distância percorrida, ficou difícil a comparação entre elas. Na análise geral dos desses

resultados, houve pequenas taxas de desgaste para todas as composições, sendo um excelente resultados para a utilização desses materiais em próteses odontológicas e de quadril.

7. SUGESTÕES PARA PRÓXIMOS TRABALHOS

- Realizar estudos de desgaste com um número maior de amostras, variando a carga, distancia percorrida e atmosfera.

- Estudo de nanocompósitos de alumina-zirconia porosos visando aplicações em substituição óssea.

- Estudar a adição de nanopartículas de zircônia parcialmente estabilizada para comparar os resultados com os obtidos nesse trabalho.

- Trabalhar no processamento dos nanocompósitos de alumina contendo 30% de inclusões nanométricas visando uma melhor dispersão das inclusões.

- Realizar ensaios com os materiais envolvidos, mas voltados para aplicações médicas.

Referências

ADACHI, K.; KATO, K.; CHEN, N., Wear map of ceramics, Wear, v. 203-204, p.291-301, 1997.

Annual Book of ASTM Standards. Advanced Ceramics. v. 15, n.1, p. 471-478, 2000.

ASTM C496, Standard Test Method for Microindentation Hardness of Materials, E384-02, v.15, p.4.1996.

ALVES, H. L. R.; STAINER, D.; BERGMANN, C. P. Avaliação da viabilidade de fabricação de componente em cerâmica avançada aplicado como cabeça femoral em próteses de quadril. *Jovens Pesquisadores: Diversidade do Fazer Científico*. Porto Alegre: Editora da UFRGS, v. 1, p. 117-131, 2003.

ALVES, H. L. R.; STAINER, D.; BERGMANN, C. P. Método alternativo para fabricação de cabeça femoral cerâmica para próteses de quadril. Revista Brasileira de Engenharia Biomédica, v. 20, p. 81-88, 2004.

ANDERSSON, P., BLOMBERG, A. Alumina in Unlubricated Sliding Point, Line and Plane Contacts. *Wear.* v.170, p. 191-198, 1993.

BALDACIM, S. A.; CAIRO, C. A. A.; SILVA, C. R. M. Mechanical Properties of Ceramics Composites. *Journal of Materials Processing Technology*, Irlanda, v. 119, p. 273-276, 2001.

BHUSHAN, B., Modern Tribology handbook, vol. 1, CRC Press LLC, Florida, 2001.

BLOMBERG, A.; OLSSON, M.; HOGMARKS, S. Wear Mechanisms and Tribo Mapping of Al2O3 and SIC in Dry Sliding. *Wear*, v. 171, p. 77-89, 1994.

BOCH, P.; NIEPCE, J. C. Ceramic Materials: Processes, properties and Applications. London : ISTE, 2007.

BURK, J. E. Sintering and Microstructure Control Chemical and Mechanical behavior of Inorganic Material, ed. By Searcy, Wiley – Interscience, 1970.

CALLISTER, W. D. 1991. *Materials Science and Engineering: An Introduction*. New York : John Wiley & Sons, 1991.

CANEVAROLO JUNIOR, S. V. Técnicas de Caracterização de Polímeros. São Paulo: Editora Artliber Ltda, 2004.

CARRENO, N.L.V. ; GARCIA, I. T. S. ; LEITE, E. R. ; SANTOS, L.P.S.; LONGO, E.; FAJARDO, H.V. ; PROBST, L. F. D. ; FABBRO, M. T. . Ceramic Nanocomposites From High-Energy Mechanical Milling Process. *Química Nova*, v. 31, p. 962-968, 2008.

CARRENO, N.L.V.; FAJARDO, H. V.; LEITE, E. R.; PROBST, L. F. D.; LIBANORI, R. Preparation, characterization and catalytic properties of titanium oxide nanoparticles coated with aluminum oxide. *Reaction Kinetics, Mechanisms and Catalysis*, v. 102, p. 1-7, 2010.

CHAIN, M.C. et al. *Restaurações cerâmicas estéticas e próteses livres de metal*. Porto Alegre, v.48, n.2, p.67-70, 2000.

CHEN, H. J., RAINFORTH, W. M. AND LEE, W. E. The Wear behaviour of Al₂O₃-SiC Ceramic Nanocomposite. *Scripta Mater.* v. 42, p. 555-560, 2000.

CHINELATTO, A. S. A.; PALLONE, E. M. J. A; TOMASI, R. Electron microscopy Analysis of the Initial Stage Sintering of Alumina. *Acta Microscopica*, Supplement A, p. 405-406, 2001.

CHINELATTO, A., S., A., Sinterização de pós ultra finos de alumina para a obtenção de cerâmicas densas e com pequenos tamanhos de grãos, *Tese de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2002.

DIAS, A.M.S. Análise do ensaio de indentação Vickers em uma pastilha de Wc-Co. *Anais do 16° Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais*. Porto Alegre, RS. p. 1-12, 2004.

EVANS, A. G.; HEUER, A. H. Transformation toughening in ceramics: Martensity transformation in crack-tip stress fields. *Journal of The American Ceramic Society*, p. 241-48, 1980.

ERRICO, G. E., BUGLIOSI, S., CALZAVARINI, R., CUPPINI, D. Wear of advanced ceramics for tool materials. *Wear*. v. 229, p. 267-272, 1999.

FENNER, J.; OBERSTE, G.; ROUX, E.H. *Occurrence and uses of Baddeleyite*, Goldschmit Informiest 59 p., 1983.

FERRONI, L. P.; PEZZOTTI, G.; Evidence for bulk residual stress strengtheninh in Al₂O₃/SiC nanocomposite. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 85, p. 2033-2038, 2002.

FONSECA, S. T.; NONO, M. C. A.; CAIRO, C. A. A. Microstructure study of alumina ceramics from powder mixtures of nano and microsized particles. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 661-664, 2006.

FONSECA, S. T. *Processamento e caracterização de pós e de cerâmicas de alumina total e parcialmente nanoestruturadas*. Dissertação de Mestrado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores - Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 89 p., 2007.

GAO, L.; HONG, J. S.; MIYAMOTO, H.; TORRE, S. D. D. L. Bending an microstructure of Al₂O₃ ceramics by spark plasma sintering. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 20, p. 2149-2152, 2000.

Garcia, R.H.L. ; Ussui, V. ; de Lima, N.B. ; Muccillo, E.N.S. ; Lazar, D.R.R. . Physical properties of alumina/yttria-stabilized zirconia composites with improved microstructure. *Journal of Alloys and Compounds*, v. 486, p. 747-753, 2009.

GLEITER, H. Nanoestructured materials: State of art and perspectives. in: 2nd Int. Conf. On Nanoestructured Materials, 3-7 Out. 1994, Stuttigard, Germany.

GLEITER, H. Nanostructured Materials: State of the Art and Perspectives. *Nanostructured Materials*, v. 6, p. 03-14, 1995.

GOUVÊA, D. ; PEREIRA, G. J. ; GENGEMBRE, L. ; STEIL, M. C. ; ROUSSEL, P. ; RUBBENS, A. ; HIDALGO, P. ; CASTRO, R. H. R. Quantification of MgO surface excess on the SnO2 nanoparticles and relationship with nanostability and growth. *Applied Surface Science*, v. 257, p. 4219-4226, 2011.

GUIMARÃES, F. A. T ; SILVA, K. L.; TROMBINI, V.; PIERRE, J.; RODRIGUES, J. A.; TOMASI, R.; PALLONE, E. M. J. A. . Correlation between microstructure and mechanical properties of Al2O3/ZrO2 nanocomposites. *Ceramics International*, v. 35, p. 741-745, 2009.

HAHN, H.; LOGAS, J; AVERBACK, R. S. Sintering characteristics of nanocrytalline TiO2. *J. Mater. Res.*, v. 5, n. 3, p. 609-614, 1990.

HENCH L. Biomateriais: uma introdução. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. *Biomateriais: fundamentos e aplicações*. Rio de Janeiro: Cultura Médica; p.1-7, 2006.

ISHIKAWA, T. e MARIANO, N. Apostila de Materiais Metálicos. UFSCar, 1997.

JEONG, Y. K.; NAKAHIRA, A.; MORGAN, P. E. D.; NIIHARA, K. Effect of milling conditions on the strength of Alumina - Silicon Carbide Nanocomposites. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 80, p. 1307-1309, 1997.

JEONG, Y. K.; NIIHARA, K. Microstructure and mechanical properties of pressureless sintered Al₂O₃/SiC nanocomposites. *Nanostructured Materials*, v.9, p.193-196, 1997.

KATO, K. Tribology of Ceramics. Wear. v. 136, p. 113-117, 1990.

KATO, K.; ADACHI, K., Wear of advanced ceramics, Wear, v. 253, p.1097-1104, 2002.

KUCZYNSKI, G.C. *Materials science research sintering processes*. Proceedings of the 5th international conference on sintering and related phenomena. vol. 13. New York, Plenum Press Inc., 1980.

KULKOV, S.N. The structure transformations in nanocrystalline zirconia, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research*, 2007

LANCE, D., VALDIVIESO, F., GOEURIOT, P. Correlation between Densification Rate and Microstructural Evolution for Pure Alpha Alumina. *Journal of the European Ceramic Society*. v. 24, p. 2749-2761, 2004.

LIU, G. J.; QUI, H. B.; TOOD, R.; BROOK, R. J. AND GUO, J. K. Processing and mechanical behavior of Al₂O₃/ZrO₂ nanocomposite. *Materials Research Bulletim*, v.33, [2], p. 281-288, 1998.

MACEDO, D. A.; CELA, B. ; NASCIMENTO, R. M. ; MARTINELLI, A. E. ; MELO, D. M. A. ; RABELO, A. A. ; PASKOCIMAS, C. A. . Synthesis, Processing and Characterization of ZrO2-Y2O3, ZrO2-CeO2 and La0,78Sr0,22MnO3 Powders. *Journal of New Materials for Electrochemical Systems*, v. 12, p. 103-108, 2009.

MAESTRELLI, S. C.; PALLONE, E. M. J. A.; PASSADOR, F. R.; NASCIMENTO, M. S.; TOMASI, R. Sinterização de cerâmicas de alta alumina com inclusões de ZrO2. *Intellectus*. Revista Acadêmica Digital das Faculdades UNOPEC, v. 1, p. 115-124, 2009.

MALSCH, I. Nanotechnology in aerospace. *Nanoforum*, 2007. Disponível em: www.nanoforum.org. Acesso em: 16 jan. 2011.

MAMOTT, G.T., et al., "Dynamic studies of zirconia crystallization", *J Materials Science*, 26, p. 4054 - 4061, 1991.

MARRE, S.; CANSELL, F.; AYMONIER, C.; Nanotechnology, 4594 p., 2006.

MAYO, M.J. Processing of Nanocrystalline Ceramics from Ultrafine Particles. *Int. Mat. Rev.*, v. 41, n. 3, p. 85-115, 1996.

MCLEAN, J.W. Evolution of dental ceramics in the twentieth century. *J. Prosthet. Dent.*, St. Louis, v.85, n.1, p.61-66, 2001.

MENDELSON, M. I.; Average grain size in polycrystalline ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, v. 52, p.443-446, 1969.

MENEZES, Romualdo R; KIMINAMI, R. H. G. A. Microwave Sintering of Alumina-zirconia Nanocomposites. Journal of Materials Processing Technology, v. 203, p. 513-517, 2008.

MINEIRO, S. L. Processamento e caracterização física e mecânica de cerâmicas de zircônia-ítria total e parcialmente nanoestruturadas. *Tese de Doutorado em Ciência e Tecnologia de Materiais e Sensores*, Instituto Nacional de Pesquisas Espaciais, São José dos Campos, 196 p., 2007.

MIRANDA, C.C. et al. Sistema In-Ceram Alumina. *Revista Brasileira de Prótese Clínica & Laboratorial*, Curitiba, n.2, p.163-172, 1998.

MISHRA, R. S.; MUKHERJEE, A. K. Processing of hard-high toughness alumina matrix nanocomposites. *Mat. Sci. Eng.*, v.A301, p. 97-101, 2001.

NAKAHIRA, A.; NIIHARA, K. Sintering behavior and consolidation process for Al₂O₃/SiC nanocomposites. *J. Ceram. Soc. Jpn.*, v. 100, p. 448-453, 1992.

NIIHARA, K.; NAKAHIRA, A.; SASAKI, G.; HIRABAYASHI, M. Development of trong Al₂O₃/SiC composites. *Materials Resarch Society*, Japan, v. 4 p. 129-34, 1989. in: Materials Research Society Symposium Proceedings on International Meeting on Advanced Materials.

NIIHARA, K. New design of structural ceramics – Ceramic nanocomposites. J. Ceram. Soc. Jpn., v. 99 [10], p. 974-982, 1991.

NIEDERAUER, G.G.; Gee, T.D. Evaluation of a bioactive ceramic composite as a dental implant. *Americam Ceramic Society Bulletin*, v.70, n.6, p1010-1015, 1991.

NONO, M. C. A. Compaction behavior study of powder composed by nanoparticles agglomerates and aggregates. *Materials Science Forum*, v. 530, p. 461-466, 2006.

Norma DIN 50320: Análise sistemática dos processos de desgaste. Classificação dos fenômenos de desgaste. Metalurgia e Materiais, São Paulo: ABM, p.619-622, 1997.

OLIVEIRA, L. G. Efeito do processamento nas propriedades mecânicas da alumina tenacificada por zircônia parcialmente estabilizada com cálcia ou ítria. *Dissertação de mestrado*, UFRJ, Universidade Federal do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2002.

PAGANI, C., MIRANDA, C.B., BOTTINO, M.C. Avaliação da Tenacidade à Fratura de Diferentes Sistemas Cerâmicos. *J. Appl Oral Sci.* v.11, n.1, p. 69-75, 2003.

PALLONE, E. M. J. A.; MARTIN, D. R; TOMASI, R.; BOTTA, W. J. Al2O3-WC synthesis by high energy reactive milling. Materials Science & Engineering. *A Structural Materials: properties, microstructure and processing*, v. 467, p. 47-51, 2007.

PARMQVIST, S. Occurrence of Crack Formation During Vickers Indentation as a Measure of the Toughness of Hard Metals. *Arch Eisenhuttenwes*. v. 33, p. 629-633, 1962.

PASARIBU, H. R.; SLOETJES, J. W.; SCHIPPER, D. J., The transition of mild to severe wear of ceramics, *Wear*, v. 256, p.585-591, 2004.

PEREIRA, M. M. *Conceitos básicos de ciência dos materiais*. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica; p.13-37, 2006.

PEREIRA, M. M., VASCONCELOS W. L., ZAVAGLIA, C. A. C. *Materiais cerâmicos – ciência e aplicação como biomateriais*. In: Oréfice RL, Magalhães MM, Mansur HS, eds. Biomateriais: fundamentos e aplicações. Rio de Janeiro: Cultura Médica; p. 61-81, 2006.

PIERRI, J. J.; PALLONE, E. M. J. A.; MAESTRELLI, S., TOMASI, R. Dispersão de nanopartículas de ZrO2 em Al2O3 visando a produção de nanocompósitos cerâmicos. *Rev. Cerâmica*, v.51, pág 8-12, 2005.

PIERRE, J. Caracterização do Nanocompósito de Al₂O₃ com Inclusões Nanométricas de ZrO₂ Visando sua Aplicação como Reforço em Próteses Odontológicas de Cerâmica Livre de Metal. *Dissertação de mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2007.

PASARIBU, H. R.; SLOETJES, J. W.; SCHIPPER, D. J., The transition of mild to severe wear of ceramics, **Wear**, v. 256, p.585-591, 2004.

PORAT, R.; BERGER, S.; ROSEN, A. Dilatometric study of the sintering mechanism of nanocrystalline cemented carbides. *Nano Mater..*, v. 7, n. 4, p. 429-436, 1996.

QUINN, G.D., SALEM, J., BAR-ON, I., CHO, K., FOLEY, M., FANG, H. Fracture Toughness of Advanced Ceramics at Room Temperature. *Journal of Research of the National Institute of Standards and Tecnology*. v. 97, n.5, p. 579-607, 1992.

RASHAD, M.M.; BAIOUMY, H. M. Effect of thermal treatment on the crystal structure and morphology of zirconia nanopowders produced by three different routes", *Journal of Materials Processing Technology*, v. 195, pp. 178-185, 2008.

RATNER, B.D.; HOFFMAN, A.S.; SCHOEN, F.J.; LEMON, J.E. Biomaterials science: a multidisciplinary endeavor. In: Ratner BD, Hoffman AS, Schoen FJ, Lemons JE, eds. *Biomaterials science: an introduction to materials in medicine*. Londres: Elsevier Academic Press; p.1-9, 2004.

REED, J. S. Principles of Ceramics Processing. 2 ed. New York: ed. John Wiley & Sons, 1995.

SCHALCH, M.V. Resistência à flexão, resistência à tração diametral e dureza de sistemas cerâmicos para infra-estrutura. *Dissertação de Mestrado em Odontologia*, FOAr-UNESP, Araraquara, 2002.

SHEN, Z.; JOHNSSON, M.; ZHAO, Z., NYGREN, M. Spark plasma sintering of alumina. J. Am. Cerm. Soc., v. 85, p. 1921-1927, 2002.

SMUKI, B.;SZUTKOWSKA, M. AND WALTER, J. Alumina ceramics with parcially stabilized zirconia for cutting tools. *J. Mat. Proc. Thec.*, v. 133, p. 195-198, 2003.

STEARNS, L. C.; ZHAO, J.; HARMER, M. P. Processing and microstructure development in Al₂O₃-SiC nanocomposites. *J. Eur. Ceram. Soc.*, v. 10, p. 473-477,1992.

STERNITZKE, M. Review: Structural ceramic nanocompósitos. *Journal of the European Ceramic Society*, v. 17, p. 1061-1082, 1997.

STEVENS, R. An Introduction to Zirconia. Magnesium Elektron Publication, nº 113, 1986.

SUMITA, S.; RHINE, W. E.; BOWEN, K. Effects of organic dispersants on the dispersion, packing, and sintering of alumina. *J. Am. Ceram. Soc.*, v. 74, p. 2189-2196, 1991.

SUNDH, A., SJOGREN, G. "Fracture resistance of all ceramic zirconia bridges with differing phase stabilizers and quality of sintering", *Journal of Dental Materials*, v. 22, pp. 778-784, 2006.

SUDRE, O; LANGE, F.F. Effect of inclusions on densification: Micrstructural developmente in an Al_2O_3 matrix containing a high volume fraction of ZrO_2 inclusions. Journal of the American Ceramic Society, 75, p. 519-524, 1992.

TEDESCO, N. R. Caracterização do comportamento de desgaste de cerâmicas de alumina densa: efeitos de parâmetros do ensaio do tipo pino no disco. *Dissertação de mestrado em ciência e engenharia de materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2010.

TROMBINI, V. Sinterização e propriedades de nanocompósitos de matriz de alumina. *Dissertação de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

TROMBINI, V. Sinterização de nanocompósitos cerâmicos. Tese de Doutorado, *Dissertação de doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais*, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

TROMBINI, V.; PALLONE, E. M. J. A.; ANSELMITAMBURINI, U; MUNIR, Z A ; TOMASI, R. Characterization of alumina matrix nanocomposite with ZrO2 inclusions densified by spark plasma sintering. *Materials Science & Engineering*. A, Structural Materials: properties, microstructure and processing, v. 501, p. 26-29, 2009.

WANG, J.; LIM, S. Y.; NG, S. C.; CHEW, C. H.; GAN, L. M. Dramatic effect of small amount of MgO on the sintering of Al₂O₃ – 5vol% SiC Nanocomposite. *Materials Letters*, v. 33, p. 273-277, 1998.

WIESNER, M. R.; BOTTERO, J.Y. *Environmental nanotechnology - applications and impacts of nanomaterials*. New York: McGraw Hill Inc., 2007.

ZHAO, J.; STERNS, L.L; HAMMER, M.P.; CHAN, H.M; MILLER, G.A.; COOK, R.E. Mechanical behavior of alumina-silicon carbide nanocompósitos. *J.Am. Ceram. Soc.*, v.76, p. 503-510, 1993.