

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA MECÂNICA
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

DEGRADAÇÃO DA MICROESTRUTURA E DA TENACIDADE À FRATURA DA
ZIRCÔNIA TETRAGONAL POLICRISTALINA COM ADIÇÕES DE ÍTRIA EM
MEIO AQUOSO FISIOLÓGICO

Autora: Eng.^a Mayard Samis Zolotar

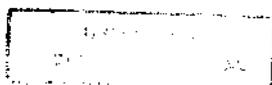
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Cecília A.C. Zavaglia

Dissertação apresentada à Faculdade de
Engenharia Mecânica como parte dos
requisitos exigidos para obtenção do
título de Mestre.

ESTE EXEMPLAR CORRESPONDE A REDAÇÃO FINAL
DA TESE DEFENDIDA POR Mayard
Samis Zolotar E APROVADA PELA
COMISSÃO JULGADORA EM 09/02/95.

Cecília A.C. Zavaglia
ORIENTADOR

Campinas
1995



UNICAMP
Nº 1.234.567
DATA 23/05/95
MATERIAL 11,00
Nº 00069211-3

FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA
BIBLIOTECA CENTRAL - UNICAMP

Zolotar, Mayard Samis

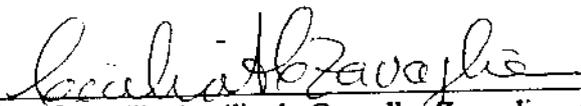
Z75d Degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura da zircônia tetragonal policristalina com adições de itria em meio aquoso fisiológico / Mayard Samis Zolotar. -- Campinas, SP : [s.n.], 1995.

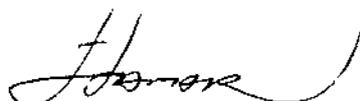
Orientador: Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia.
Dissertação (mestrado) - Universidade Estadual de Campinas,
Faculdade de Engenharia Mecânica.

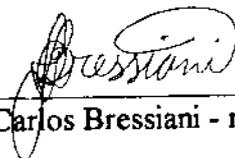
1. Óxido de zircônio. 2. Materiais biomédicos. 3. Material cerâmico - Fratura. 4. Planejamento experimental. 5. Estatística - Análise.
I. Zavaglia, Cecília Amélia de Carvalho. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Mecânica. III. Título.

Folha de aprovação

Dissertação defendida e aprovada, em 9 de Fevereiro de 1995, pela banca examinadora constituída pelos professores:


Prof.ª Dr.ª Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia - orientadora


Prof. Dr. Itamar Ferreira - membro


Prof. Dr. José Carlos Bressiani - membro

**A meus pais, à Márcia, Vera, vovó Carmen
e Maurício**

AGRADECIMENTOS

À professora Dra. Cecília Amélia de Carvalho Zavaglia, pela dedicação, confiança e esforço na solução dos problemas que sempre surgem na realização de qualquer trabalho experimental.

À Tosoh Co. do Brasil pela doação da matéria-prima utilizada na realização deste trabalho.

Ao professor Dr. Sérgio Gama, do IFGW/UNICAMP pela utilização da prensa isostática e dos fornos utilizados na confecção dos corpos de prova.

Aos técnicos do IFGW/UNICAMP Adelino Aguiar Coelho e Carlos Salles Lambert, pelo apoio na realização de várias etapas da preparação dos corpos de prova. Obrigada pela amizade e carinho!

À professora Dra. Célia Marina de Alvarenga Freire do DEMA/FEM/UNICAMP, pela utilização do banho termostático.

Ao técnico do DEMA/FEM/UNICAMP Sr. Antônio Laerte Struziatto, pela grande ajuda na recuperação do banho termostático, entre tantos outros pequenos “quebra-galhos”. Obrigada!

Às amigas Cláudia Souto Catani Aoki e Rita Buzo Jacon, técnicas do DEMA/FEM/UNICAMP, pela dedicação e simpatia. Muito obrigada!

Ao amigo Paulo Hennies, pela grande ajuda na verificação computacional do algoritmo estatístico utilizado neste trabalho.

Ao CNPq pela concessão da bolsa de estudos de mestrado.

Ao Maurício, meu mais querido, pelo apoio, amor e carinho.

SUMÁRIO

Lista de figuras	i
Lista de tabelas	iii
Resumo	v
Abstract	vi
1. Introdução	1
2. Revisão da literatura	4
2.1. Zircônia - aspectos tecnológicos	4
2.1.1. Estrutura	4
2.1.2. Tipos de cerâmicas à base de zircônia estabilizada	5
2.2. Relação entre a microestrutura e as propriedades mecânicas das cerâmicas à base de zircônia	7
2.2.1. Mecanismos responsáveis pelo aumento da tenacidade à fratura de cerâmicas à base de zircônia	7
2.2.2. Efeito de parâmetros microestruturais nas propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia	11
2.3. Instabilidade da Y-TZP em meio aquoso e suas conseqüências nas propriedades mecânicas desse material	15
2.4. Avaliação da tenacidade à fratura de materiais cerâmicos através de ensaios de impressão Vickers	23
3. Materiais e métodos	29
3.1. Metodologia	29
3.2. Matéria -prima	30
3.3. Ensaio preliminares	31
3.4. Preparação e caracterização dos corpos de prova	32
3.5. Ensaio de envelhecimento	33

4. Resultados	35
4.1. Densidade dos corpos de prova.....	35
4.2. Tamanho de grão dos corpos de prova.....	35
4.3. Percentagem de fase tetragonal nos pós de zircônia.....	37
4.4. Percentagem de fase tetragonal na superfície dos corpos de prova.....	38
4.5. Tenacidade à fratura dos corpos de prova.....	47
5. Análise e discussão	50
5.1. Densidade dos corpos de prova.....	50
5.2. Tamanho de grão dos corpos de prova.....	50
5.3. Percentagem de fase tetragonal nos pós de zircônia.....	50
5.4. Percentagem de fase tetragonal na superfície dos corpos de prova após sinterização e após polimento.....	51
5.5. Percentagem de fase tetragonal na superfície dos corpos de prova após ensaio de envelhecimento.....	51
5.6. Tenacidade à fratura dos corpos de prova após sinterização e após polimento.....	55
5.7. Tenacidade à fratura dos corpos de prova após ensaio de envelhecimento.....	55
6. Conclusões	59
7. Sugestões	62
Apêndice A - Planejamento de experimentos e análise estatística dos resultados	63
8. Referências bibliográficas	70
9. Bibliografia consultada	74

LISTA DE FIGURAS

Figura 2.1: Diagramas de fase dos sistemas zircônia-magnésia; zircônia- cálcia; zircônia-íttria; zircônia-céria.....	6
Figura 2.2: Esquema representativo da transformação t→m devida à presença de tensões associadas à propagação de trincas no interior do material.....	8
Figura 2.3: Tamanho crítico de grão da matriz de zircônia x teor de ítria.....	9
Figura 2.4: Esquema simplificado do mecanismo associado à ocorrência da transformação t→m na superfície do material durante os processos de polimento.....	9
Figura 2.5: Esquema simplificado do mecanismo associado à formação de zonas de microtrincas adjacentes à trinca principal.....	10
Figura 2.6: Fração da fase tetragonal metaestável (X_t) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D).....	11
Figura 2.7: Fração volumétrica da fase tetragonal sujeita à transformação induzida por tensões(ΔV_t) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D).....	12
Figura 2.8: a) Resistência à flexão (δ) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D); b) tenacidade à fratura (K_{IC}) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D).....	13
Figura 2.9: Relação entre a tenacidade à fratura e a concentração de ítria em materiais cerâmicos à base de Y-TZP. A carga de indentação utilizada foi de 200N.....	14
Figura 2.10: Efeito do grau de densificação na retenção da fase tetragonal em uma Y-TZP (2,5%mol).....	14
Figura 2.11: Esquema do mecanismo proposto para a degradação das propriedades mecânicas da Y-TZP em meio aquoso.....	16

Figura 2.12: Gráfico representando a relação entre $(\ln \frac{1}{1-\alpha})$ x tempo de envelhecimento, onde α é a fração que sofreu transformação t→m.....	18
Figura 2.13: Relação entre resistência à flexão, profundidade da camada transformada e quantidade de zircônia monoclinica formada na superfície..	19
Figura 2.14: Resistência à flexão de amostras de zircônia x tempo de envelhecimento a 37°C.....	21
Figura 2.15: Resistência à flexão e fração de zircônia monoclinica formada na superfície de amostras de zircônia x tempo de envelhecimento a 121°C.....	21
Figura 2.16: Esquema de trincas tipo radial-mediana e de Palmqvist, com as dimensões dos parâmetros "c", "a" e "l", utilizados no cálculo da tenacidade à fratura.....	24
Figura 4.1: Micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas.....	36
Figura 4.2: Difratomogramas de raios-x dos pós 2Y e 3Y.....	37
Figura 4.3: Difratomogramas de raios-x das amostras após sinterização.....	39
Figura 4.4: Difratomogramas de raios-x das amostras após polimento.....	40
Figura 4.5: Difratomogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a T.A.	42
Figura 4.6: Difratomogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a 80°C.....	43
Figura 4.7: Difratomogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a T.A.....	45
Figura 4.8: Difratomogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a 80°C.....	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1.1: Classificação dos materiais biocerâmicos.....	2
Tabela 2.1: Dados cristalográficos referentes as três formas alotrópicas da zircônia.....	4
Tabela 3.1: Variáveis e níveis estudados nesse trabalho.....	29
Tabela 3.2: Composição química, tamanho médio de partícula e área superficial dos pós de zircônia.....	30
Tabela 4.1: Relação entre as densidades dos corpos de prova a verde (ρ_v/ρ_t) e após sinterização (ρ_s/ρ_t) e as densidades teóricas das cerâmicas 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP.....	35
Tabela 4.2: Tamanhos de grão das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas.....	36
Tabela 4.3: Percentagem de fase tetragonal dos pós 2Y e 3Y.....	37
Tabela 4.4: Percentagem da fase tetragonal na superfície das amostras após sinterização e após polimento.....	38
Tabela 4.5: Percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 7 dias a T.A. e 7 dias a 80°C.....	41
Tabela 4.6: Percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 8 semanas a T.A. e a 80°C.....	44
Tabela 4.7: Valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após polimento.....	47
Tabela 4.8: Valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a temperatura ambiente.....	47
Tabela 4.9: Valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a 80°C.....	48

Tabela 4.10: Valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a temperatura ambiente.....	48
Tabela 4.11: Valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a 80°C.....	49
Tabela 5.1: Análise dos resultados relativos à influência das variáveis A, B, C e D na percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras estudadas, através do algoritmo de Yates.....	52
Tabela 5.2: Análise dos resultados relativos à influência das variáveis A, B, C e D na tenacidade à fratura das amostras estudadas, através do algoritmo de Yates.....	56
Tabela A.1: Esquema representativo de um planeamento fatorial 2 ⁴	65
Tabela A.2: Valores tabelados de $t = f(\alpha, GL)$	67

ZOLOTAR, MAYARD SAMIS. Degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico. Campinas: Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, 1995. 75p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Mecânica)

RESUMO

Há cerca de dez anos, vem sendo estudada a utilização de cerâmicas à base de zircônia em próteses totais de quadril, bem como em implantes dentários, devido a sua elevada tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, superiores às da alumina, material tradicionalmente empregado na confecção dessas peças. Entretanto, a degradação de suas propriedades mecânicas ao longo do tempo, quando em presença de meio aquoso, através de mecanismos ainda não bem determinados, deve ser levada em consideração. A controvérsia existente na literatura reforça a necessidade de um estudo mais cuidadoso quanto a viabilidade da utilização desse material em aplicações que requerem propriedades mecânicas otimizadas em meios comprovadamente agressivos. Este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura de cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico. Os efeitos do teor de ítria, tempo e temperatura de sinterização e tempo e temperatura de envelhecimento em solução de Ringer em materiais cerâmicos à base de Y-TZP, foram estudados através de análise de difração de raios-x e microscopia eletrônica de varredura da superfície das amostras. A tenacidade à fratura desse material após o ensaio de envelhecimento foi medida através da técnica de impressão Vickers. Na execução dos experimentos, foi utilizado o planejamento fatorial a dois níveis, sendo os resultados analisados segundo o algoritmo de Yates. Entre as variáveis principais, o teor de ítria apresentou efeito mais pronunciado na redução da tenacidade à fratura desse material, o mesmo acontecendo para a temperatura de envelhecimento com relação à degradação da microestrutura.

Palavras - chave: zircônia, tenacidade à fratura, degradação em meio aquoso, planejamento fatorial e análise estatística de dados.

ZOLOTAR, MAYARD SAMIS. Fracture toughness and microstructure degradation of yttria - doped tetragonal zirconia polycrystals in aqueous physiologic environment. Campinas: Faculty of Mechanical Engineering, State University of Campinas, 1995. 75p. (Dissertation, Master Degree in Mechanical Engineering)

ABSTRACT

Recently, several studies have been focused on the use of yttria doped tetragonal zirconia polycrystal ceramics (Y-TZP's) as a biomaterial for the manufacturing of ceramic femoral heads and dental implants, because of their higher fracture toughness and strength when compared to alumina. However, there is still some controversy about the time dependent deterioration of the mechanical properties of zirconia ceramics, due to a phase transformation in aqueous environment. The present work aims at the study of possible time dependent changes on the fracture toughness and microstructure of two Y-TZP ceramics with different yttria contents, when immersed in Ringer's solution. The effects of yttria content, sintering time and temperature and immersion time and temperature on the tetragonal phase content and microstructure of these ceramics were studied, using x-ray diffraction analysis and SEM of the sample surface. Also, their fracture toughness was measured before and after aging in Ringer's solution using the Vickers indentation technique. The set of experiments involved in this study was planned using a two level - four factor factorial design, and the results were analyzed using the Yates algorithm. Among the main variables, the yttria content showed the greatest effect on the fracture toughness reduction of the samples studied, the same applying to the immersion temperature on what concerns the increase in the microstructural degradation of the samples after aging in Ringer's solution.

Key - words: Y-TZP ceramics, fracture toughness, aging in aqueous environment, factorial design, Yates algorithm.

1 - INTRODUÇÃO

Até o início da década de setenta, a utilização de implantes ortopédicos permanentes era limitado pela falta de mecanismos eficientes de ligação entre o implante e o tecido hospedeiro. Praticamente a totalidade das próteses ortopédicas era produzida a partir de ligas metálicas de elevada resistência mecânica e boa resistência à corrosão, porém com reduzida adesão ao tecido vivo. Na maioria dos casos, havia a necessidade de remoção dessas próteses não por falha mecânica da peça, mas sim devido à ocorrência de micro-movimentação relativa entre implante e tecido, o que provocava dores e reações locais inflamatórias.

No esforço de resolver este problema, foi considerada a utilização de recobrimentos cerâmicos porosos sobre os implantes metálicos, a fim de permitir uma ancoragem mecânica mais efetiva através do crescimento de tecido ósseo nos poros desse material (HULBERT et alii, 1970).

Desde então, o desenvolvimento e utilização de materiais cerâmicos biocompatíveis em aplicações médicas vem crescendo continuamente (HENCH, 1980; DUCHEYNE, 1987; HENCH, 1991).

A **Tabela 1.1** mostra a classificação dos materiais biocerâmicos de acordo com o tipo de ligação formada entre eles e o tecido hospedeiro (HENCH, 1991).

TABELA 1.1

Classificação dos materiais biocerâmicos

Tipo de biocerâmica	Tipo de ligação	Exemplo
densa, não-porosa, praticamente inerte	crescimento do tecido ósseo nas irregularidades superficiais através de cementação da prótese no tecido ou através de encaixe por ajuste prensado (denominada fixação morfológica)	Al ₂ O ₃ (mono e policristalina) cerâmicas à base de ZrO ₂ estabilizada
porosa e praticamente inerte	crescimento do tecido ósseo nos poros do material (denominada fixação biológica)	Al ₂ O ₃ (porosa policristalina) metais recobertos com hidroxiapatita porosa
densa, não-porosa, com superfície reativa (materiais bioativos)	ligação química entre a cerâmica/vidro e o tecido ósseo	vidros bioativos materiais vitro-cerâmicos bioativos hidroxiapatita
densa, porosa ou não-porosa, reabsorvível	materiais projetados para serem substituídos pelo tecido ósseo	sulfato de cálcio (gesso de Paris) fosfato tri-cálcico sais de fosfato de cálcio

Há cerca de dez anos, vem sendo estudada a utilização de cerâmicas à base de zircônia em próteses totais de quadril, bem como em implantes dentários, devido a sua elevada tenacidade à fratura e resistência ao desgaste, superiores às da alumina, material tradicionalmente empregado na confecção dessas peças (CHRISTEL et alii., 1989; KUMAR et alii., 1991; RIEFER et alii., 1992, SHIMIZU et alii., 1993; WILLMAN, 1993).

Entretanto, deve ser levada em consideração a degradação das propriedades mecânicas desse material a longo prazo, quando em presença de meio aquoso, através de mecanismos ainda não bem determinados. (CAIÈS et alii., 1992; MURASE et alii., 1983; NARITA et alii., 1987; THOMPSON et alii., 1990; SASAKI, 1989; SATO et alii., 1985; STACHOWIAK et alii., 1993; WILLMAN,

1993). Também está sendo estudada a possibilidade da existência de radiação, associada à badeleita, monasita e zirconita, minérios a partir do qual esse material é obtido (CAIÈS et alii., 1993; WILLMAN, 1993).

A controvérsia existente na literatura (SHIMIZU et alii., 1993; THOMPSON et alii., 1990) reforça a necessidade de um estudo mais cuidadoso quanto a viabilidade da utilização de materiais cerâmicos à base de zircônia em aplicações que requerem propriedades mecânicas otimizadas em meios comprovadamente agressivos.

Nesse sentido, este trabalho tem como objetivo avaliar a degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura de cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico.

2. REVISÃO DA LITERATURA

2.1 - ZIRCÔNIA : ASPECTOS TECNOLÓGICOS

2.1.1 - Estrutura

O dióxido de zircônio ou zircônia (ZrO_2) exibe três formas polimórficas diferentes, podendo ser encontrado nas fases monoclinica, tetragonal ou cúbica, sendo que a existência de uma forma ortorrômbica, estável a altas pressões, também é mencionada na literatura (CANNON, 1989).

A fase monoclinica é estável à pressão atmosférica, da temperatura ambiente até, aproximadamente, $1170^\circ C$, quando sofre uma transformação martensítica reversível para a fase tetragonal, a qual é acompanhada por uma variação de volume considerável (3-5%), o que torna impossível a fabricação de peças cerâmicas de zircônia pura. A fase tetragonal, por sua vez, é estável até temperaturas ao redor de $2370^\circ C$. A partir daí, ocorre a transformação para a fase cúbica, que se mantém até o ponto de fusão da zircônia ($2680^\circ C$) (CANNON, 1989; STEVENS, 1986).

A Tabela 2.1 mostra dados cristalográficos referentes as três formas alotrópicas da zircônia.

TABELA 2.1

Dados cristalográficos referentes as três formas alotrópicas da zircônia (STEVENS, 1986).

Estrutura Cristalina	Monoclinica	Tetragonal	Cúbica
Constantes da Rede (A)	a = 5,156 b = 5,191 c = 5,304 $\beta = 98,9^\circ$	a = 5,094 b = 5,177	a = 5,124

2.1.2 - Tipos de Cerâmicas à Base de Zircônia Estabilizada

A presença de óxidos metálicos (CaO , MgO , Y_2O_3 , Ce_2O_3) com tendência a se solubilizarem na matriz de zircônia promovem a estabilização de uma das fases de temperaturas elevadas (cúbica e tetragonal), permitindo a obtenção de duas classes de materiais cerâmicos à base de zircônia com características diferentes.

A primeira delas, denominada zircônia parcialmente estabilizada, ou PSZ ("partially stabilized zirconia") é produzida através da adição de óxidos de cálcio, magnésio ou ítrio em quantidades insuficientes para estabilizar 100% da fase cúbica. O material assim obtido é sinterizado no campo de estabilidade da fase cúbica, seguido por um tratamento térmico em temperaturas correspondentes à coexistência das fases tetragonal-cúbica, por tempo suficiente para ocorrer a precipitação de uma certa quantidade da fase tetragonal ($\approx 37\%$), mas não longo o bastante para promover o crescimento dos grãos acima do tamanho crítico, a partir do qual a transformação tetragonal-monoclínica é espontânea (ver Capítulo 2). É comum encontrar-se na microestrutura desses materiais uma pequena fração da fase monoclínica ($\approx 1,5\%$) (CANNON, 1989; STEVENS, 1986).

A zircônia tetragonal policristalina, ou TZP ("tetragonal zirconia polycrystal") é obtida através da adição de óxidos de ítrio ou cério, em quantidades suficientes para estabilizar 100% da fase tetragonal. CANNON (1989) observou que a utilização da ítria em teores que variam de 2 a 4%, além de reduzir a temperatura da transformação martensítica, leva a um aumento do tamanho de grão crítico, facilitando o processamento desse material.

Um terceiro tipo de material cerâmico à base de zircônia pode ser obtido através da adição de zircônia PSZ ou TZP a uma matriz cerâmica de alumina, denominada ZTA ou "zirconia toughened alumina", ou nitreto de silício, entre outras. É importante ressaltar que, para que esse tipo de material tenha as propriedades mecânicas desejadas, a matriz cerâmica não deve reagir com a zircônia. Além disso, não deve haver solubilidade elevada entre as duas fases e, finalmente, a matriz deve possuir um módulo de elasticidade elevado, a fim de prevenir a transformação espontânea da fase estabilizada (CANNON, 1989; STEVENS, 1986).

A **Figura 2.1** mostra os diagramas de fase dos sistemas zircônia-cálcia, zircônia-magnésia, zircônia-céria e zircônia-ítria.

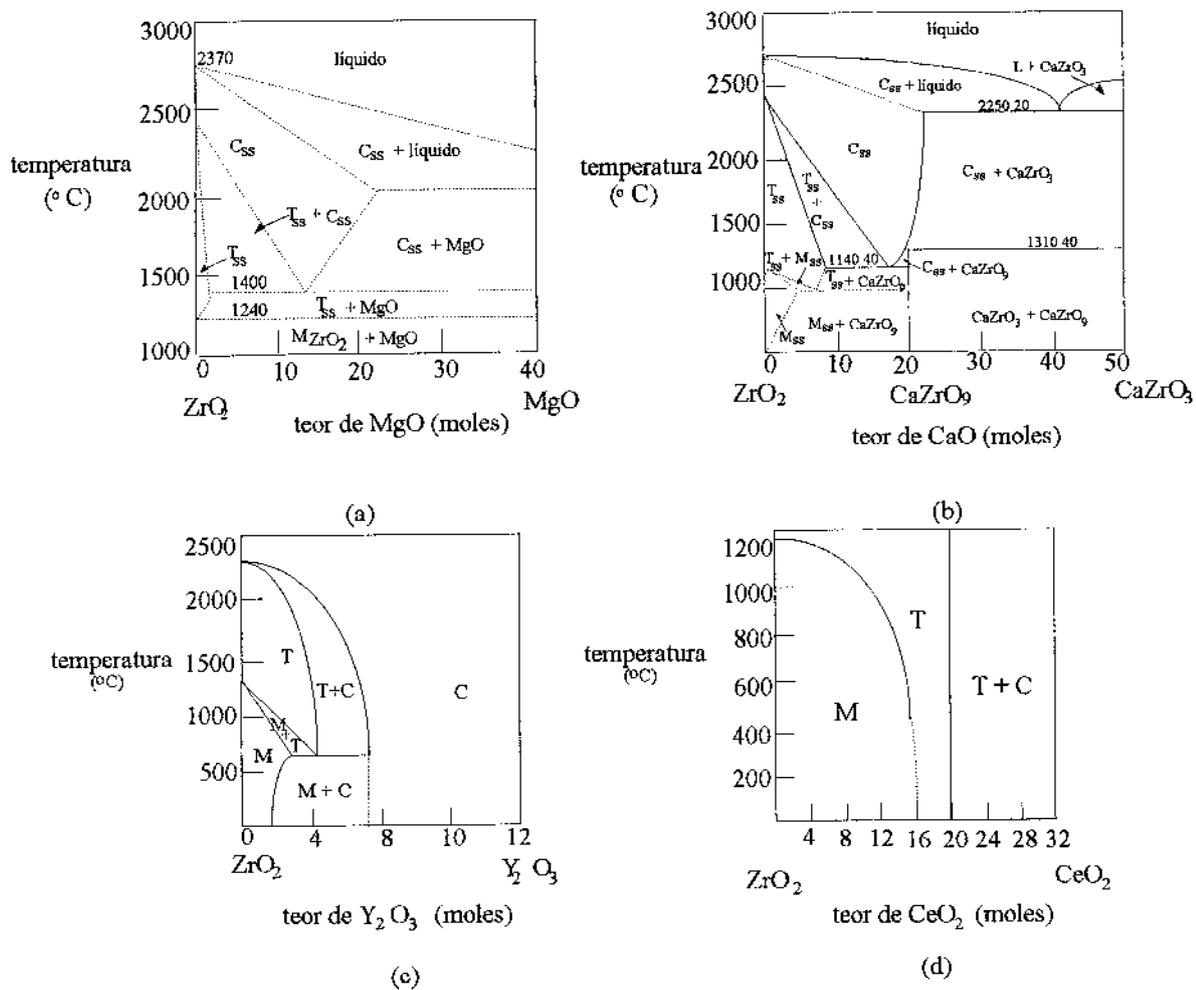


Figura 2.1: Diagramas de fase dos sistemas: a) zircônia-magnésia, b) zircônia- cálcia, c) zircônia-ítria, d) zircônia-céria (CANNON, 1989).

2.2 - RELAÇÃO ENTRE A MICROESTRUTURA E AS PROPRIEDADES MECÂNICAS DAS CERÂMICAS À BASE DE ZIRCÔNIA

2.2.1 - Mecanismos Responsáveis Pelo Aumento da Tenacidade à Fratura de Cerâmicas à Base de Zircônia

A expansão de volume que acompanha a transformação de fase tetragonal - monoclinica, a qual inviabiliza a obtenção de peças de zircônia pura, levou ao desenvolvimento de composições estáveis através da adição de determinados óxidos, estabilizadores das fases tetragonal e/ou cúbica.

Entretanto, essa mesma transformação pode ser utilizada para a obtenção de cerâmicas com elevadas resistência mecânica e tenacidade à fratura, como foi inicialmente proposto por GARVIE et alii. (1975), citado em CANNON (1989) e STEVENS (1986), através de três mecanismos distintos.

O primeiro deles está relacionado à transformação de fase tetragonal-monoclinica devido à presença de tensões associadas à propagação de trincas no interior do material. O nível de tensões presente na ponta da trinca é suficiente para promover a transformação. Essa última leva à formação de estados compressivos na região adjacente à ponta da trinca, promovendo seu fechamento e aumentando, assim, a tenacidade à fratura do material (CANNON, 1989; LANG, 1982). Um esquema simplificado desse mecanismo é mostrado na **Figura 2.2**.

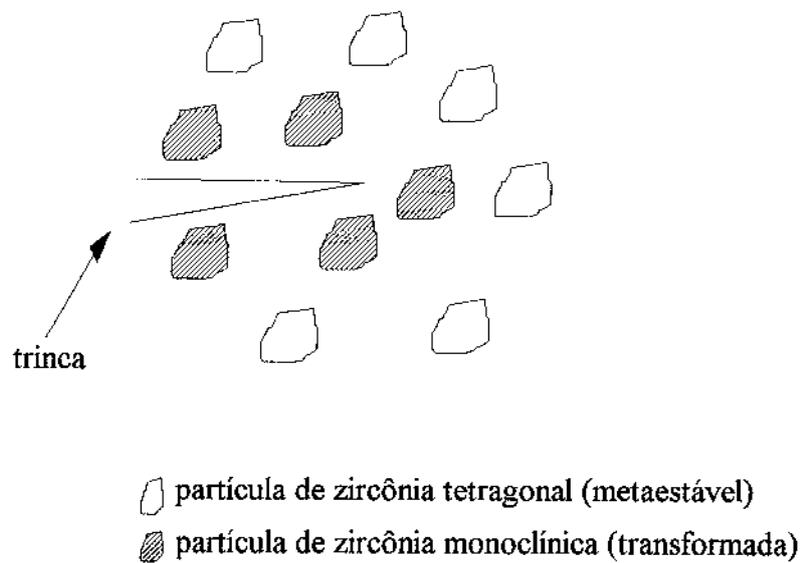


Figura 2.2: Esquema representativo da transformação $t \rightarrow m$ devida à presença de tensões associadas à propagação de trincas no interior do material (STEVENS, 1986).

É importante ressaltar que a retenção da fase tetragonal à temperatura ambiente é dependente do tamanho de grão da matriz de zircônia. Existe um tamanho crítico abaixo do qual a fase tetragonal é estabilizada e acima do qual a transformação $t \rightarrow m$ ocorre espontaneamente. Esse tamanho crítico, por sua vez, é função da quantidade de óxidos estabilizadores adicionados à matriz: quanto maior essa quantidade, maior é o tamanho crítico de grão a partir do qual a transformação tetragonal-monoclinica passa a ser espontânea (CANNON, 1989; STEVENS, 1986). Esse efeito é mostrado na **Figura 2.3**.

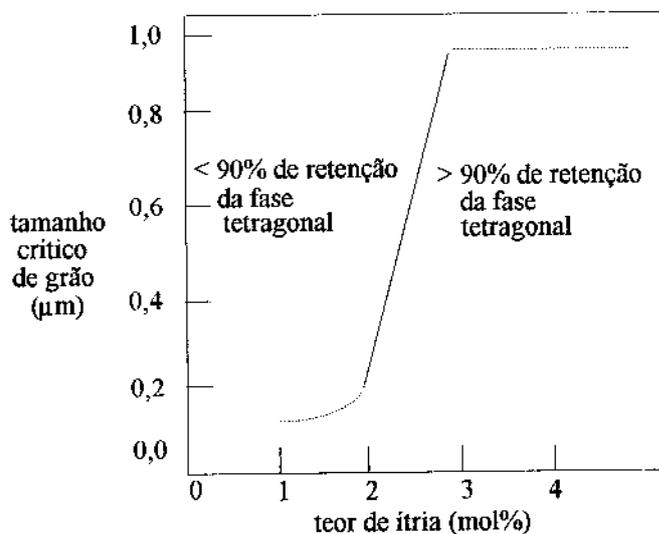


Figura 2.3: Tamanho crítico de grão da matriz de zircônia x teor de ítria (STEVENS, 1986).

O segundo mecanismo está associado à ocorrência da transformação martensítica na superfície do material durante os processos de polimento. Esse fenômeno leva à formação de uma camada superficial compressiva, com espessuras na faixa de 10 a 100 µm, resultando num material com uma elevada resistência mecânica (CANNON, 1989; STEVENS, 1986). Um esquema simplificado desse mecanismo é mostrado na **Figura 2.4**.

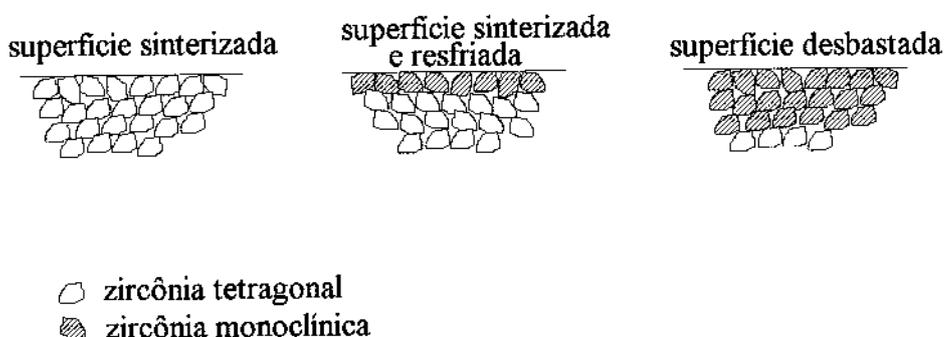


Figura 2.4: Esquema simplificado do mecanismo associado à ocorrência da transformação t→m na superfície do material durante os processos de polimento (STEVENS, 1986).

O terceiro mecanismo envolve a formação de zonas de microtrincas adjacentes à trinca principal. Esse mecanismo é predominante em materiais nos quais partículas de zircônia tetragonal são incorporadas em uma matriz cerâmica de, por exemplo, alumina ou zircônia cúbica. Durante o resfriamento, após a sinterização desse material, a expansão de volume que acompanha a transformação $t \rightarrow m$ das partículas de zircônia levará à formação de trincas, como está mostrado na **Figura 2.5a**. O campo de tensões gerado ao redor da partícula transformada induz à formação de microtrincas na matriz cerâmica, cuja capacidade de defletir a trinca principal resulta no aumento da tenacidade do material (CANNON, 1989; STEVENS, 1986). Esse efeito é mostrado na **Figura 2.5b**.

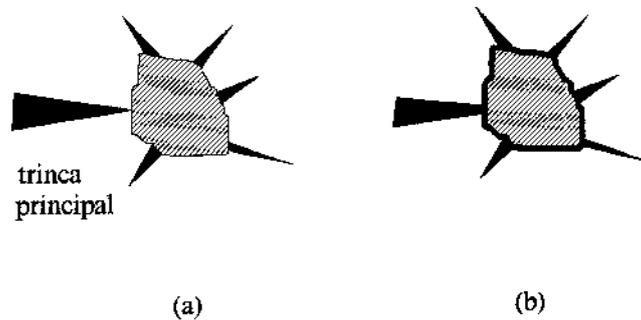


Figura 2.5: Esquema simplificado do mecanismo associado à formação de zonas de microtrincas adjacentes à trinca principal; **a)** trinca principal encontra uma partícula de zircônia tetragonal promovendo a transformação $t \rightarrow m$, acompanhada da formação de microtrincas ao seu redor; **b)** as microtrincas vão defletir a trajetória original da trinca principal, levando a um aumento na tenacidade (STEVENS, 1986).

2.2.2 - Efeito de Parâmetros Microestruturais nas Propriedades Mecânicas de Cerâmicas à Base de Zircônia

Para as cerâmicas à base de zircônia, a transformação $t \rightarrow m$ sofre restrições devido a efeitos associados à matriz ou a variações de volume e forma das partículas de zircônia. Estudos realizados por GAO et alii. (1988) em cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria obtidas através de prensagem isostática à quente, mostraram que, no caso de cerâmicas policristalinas monofásicas, como é o caso da Y-TZP, grãos vizinhos, cada um com uma orientação cristalográfica diferente, são causadores de deformações anisotrópicas nos grãos adjacentes, sendo que as tensões resultantes serão maiores quanto maior for o tamanho dos grãos. Daí a influência acentuada do tamanho de grão na fração de fase tetragonal metaestável nesse material, mostrada na **Figura 2.6** e, conseqüentemente, nas suas propriedades mecânicas.

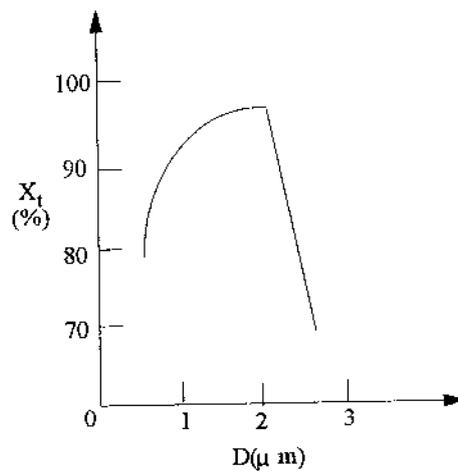


Figura 2.6: Fração da fase tetragonal metaestável (X_t) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D) (GAO et alii., 1988).

Estes autores observaram também que nem toda a fase tetragonal presente na microestrutura de uma cerâmica TZP é transformada na presença de tensões. Grãos muito finos ou com teores elevados de ítria não sofrem transformação, como pode ser visto na **Figura 2.7**. Resultados experimentais indicaram que essa fração não sujeita à transformação é bastante grande (cerca de 0,30 para Y-TZP-2.1mol%).

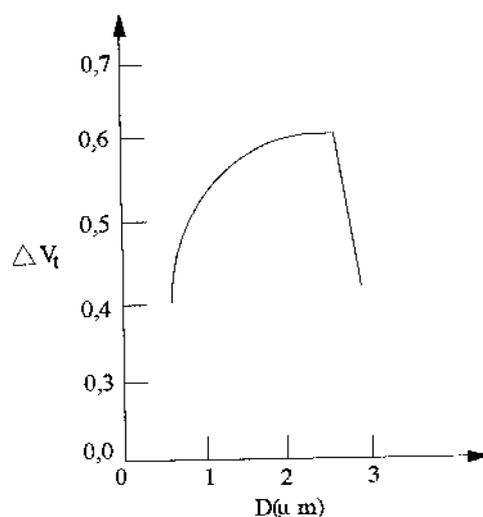


Figura 2.7: Fração volumétrica da fase tetragonal sujeita à transformação induzida por tensões (ΔV_t) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D) (GAO et alii., 1988).

Ainda segundo esses autores, há uma faixa estreita de tamanhos de grão, dentro da qual a fração volumétrica da fase tetragonal sujeita à transformação induzida por tensões atinge um máximo, acompanhado por valores de resistência à flexão e tenacidade à fratura otimizados. Com o aumento do tamanho de grão ou do teor de estabilizante, a fração de fase tetragonal sujeita à transformação $t \rightarrow m$ induzida por tensões, sofre uma redução, acompanhada pela queda dos valores de resistência mecânica e tenacidade à fratura. Esses resultados são mostrados na **Figura 2.8**.

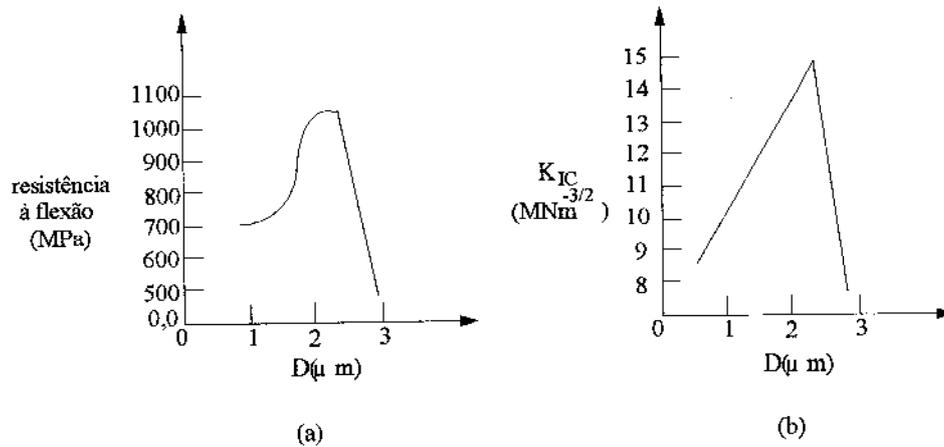


Figura 2.8: a) Resistência à flexão (δ) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D); b) tenacidade à fratura (K_{IC}) x tamanho médio de grão de uma amostra de Y-TZP (2,1%mol) (D) (GAO et alii., 1988).

Estudo realizado por MASAKI (1986) em materiais cerâmicos à base de zircônia tetragonal policristalina estabilizada com diferentes teores de ítria, evidenciaram a relação existente entre a tenacidade à fratura deste material, medida através da técnica de indentação Vickers, e o teor de óxido estabilizante presente na sua microestrutura. Foi observado que a tenacidade aumenta ligeiramente à medida em que a concentração de ítria é reduzida de 5,0 para 3,0 mol%, sofrendo, porém, um aumento acentuado, correspondente a teores de ítria na faixa de 2,5 a 2,0 mol%. Esse efeito pode ser visto na **Figura 2.9**.

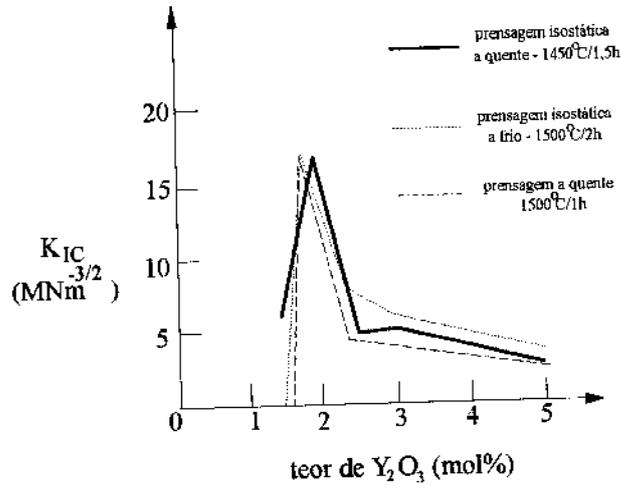


Figura 2.9: relação entre a tenacidade à fratura e a concentração de ítria em materiais cerâmicos à base de Y-TZP. A carga de indentação utilizada foi de 200N (MASAKI, 1986).

Também o grau de densificação exerce um efeito pronunciado na retenção da fase tetragonal na Y-TZP, uma vez que uma maior porosidade resulta na redução do módulo de elasticidade do material, além de introduzir superfícies livres na microestrutura, diminuindo, assim, a energia de deformação associada à transformação $t \rightarrow m$. Isso permite que grãos maiores e /ou com uma maior quantidade de superfícies livres sofram a transformação martensítica durante o resfriamento, reduzindo a quantidade de fase tetragonal disponível na microestrutura final. Esse efeito está mostrado na **Figura 2.10** (LANG, 1982).

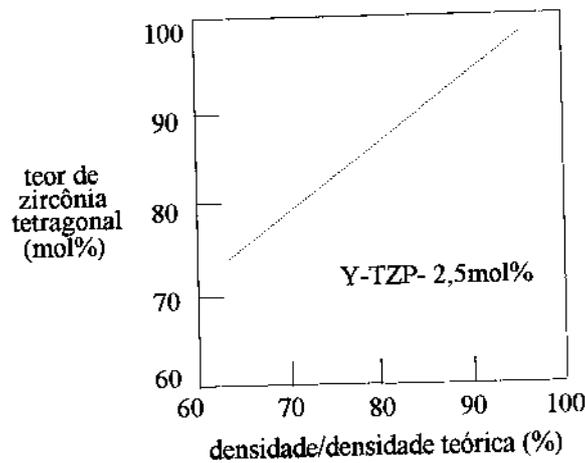


Figura 2.10: Efeito do grau de densificação na retenção da fase tetragonal em uma Y-TZP (2,5%mol) (LANG, 1982).

2.3 - INSTABILIDADE DA Y-TZP EM MEIO AQUOSO E SUAS CONSEQÜÊNCIAS NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DESSE MATERIAL

YOSHIMURA et alii., (1987) observaram que cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria (Y-TZP) apresentam degradação das suas propriedades mecânicas quando expostas ao ar, em temperaturas na faixa de 150-400°C e em meio aquoso, em temperaturas acima de 100°C, durante períodos de tempo prolongados.

Vários autores (HECHT, 1988; MURASE et alii., 1983; NARITA et alii., 1987; SATO et alii., 1985; SATO et alii., 1988; SHIMIZU et alii., 1993; STEVENS, 1986; YOSHIMURA et alii., 1987) mostraram que a degradação ocorre mais rapidamente em temperaturas entre 200 e 300°C em ar úmido, sendo provocada pela transformação de fase tetragonal - monoclinica, acompanhada de micro- e macro-trincamento. Essa transformação se processa da superfície para o interior da amostra, sendo acelerada pela presença de água ou vapor d'água. Vários mecanismos foram propostos para explicar essas observações (MURASE et alii., 1983; NARITA et alii., 1987; SATO et alii., 1988; YOSHIMURA et alii., 1987).

SATO et alii., (1988) sugeriram que o vapor d'água reage com a ítria presente nesse material, levando à formação do hidróxido de ítrio, provocando uma redução local do teor de estabilizante.

Segundo MURASE et alii., (1983) e YOSHIMURA et alii., (1987), uma explicação para a degradação da Y-TZP em meio aquoso envolve a adsorção química de moléculas de água na superfície dos grãos da Y-TZP, levando ao rompimento das ligações Zr-O-Zr e à formação de ligações Zr-OH e/ou Y-OH, criando pontos de tensão na superfície. O acúmulo de tensões devido à subsequente migração da hidroxila para o interior da microestrutura cria defeitos que facilitam a nucleação da fase monoclinica, levando à transformação tetragonal - monoclinica, com a formação de micro- e macro-trincas.

A **Figura 2.11** ilustra as etapas envolvidas no mecanismo proposto para a degradação da Y-TZP em meio aquoso.

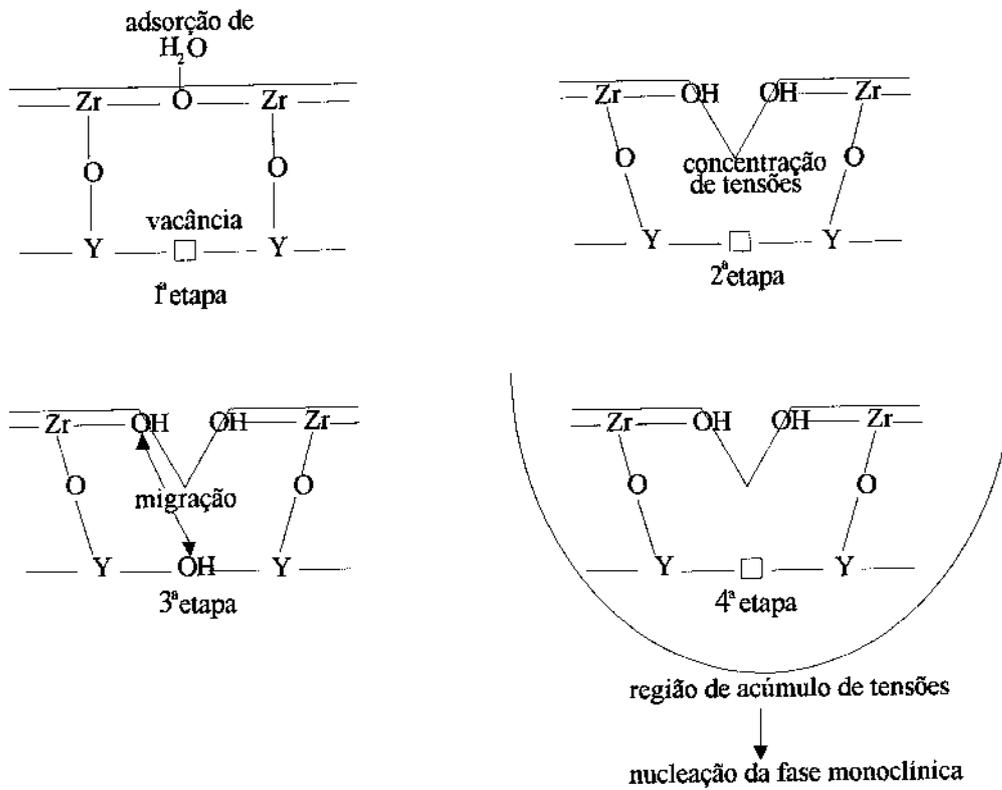


Figura 2.11: Esquema do mecanismo proposto para a degradação das propriedades mecânicas da Y-TZP em meio aquoso (YOSHIMURA et alii., 1987).

NARITA et alii., (1987) investigaram a estabilidade de cerâmicas à base de Y-TZP durante envelhecimento em diferentes meios. Foi observado que a transformação tetragonal-monoclinica é induzida na presença de vapor d'água, amônia gasosa e sais de fluoreto de lítio, mas não ao ar.

Durante envelhecimento em atmosfera rica em vapor d'água, a massa das amostras aumentou em até 0,25% em peso, de onde concluiu-se que, além de uma reação superficial localizada, também ocorreria a oclusão de elementos presentes na atmosfera ao redor da amostra.

Esses autores submeteram as amostras envelhecidas em vapor d'água a um tratamento térmico ao ar, à vácuo e em atmosfera de argônio, observando uma redução de massa, acompanhada da liberação de hidrogênio e, em menor quantidade, oxigênio. Além disso, nas amostras tratadas termicamente, a transformação de fase foi revertida.

A partir desses resultados, os autores concluíram que a estabilidade da fase tetragonal em meios reativos é fortemente dependente da presença de vacâncias de oxigênio na estrutura da zircônia tetragonal policristalina. Segundo eles, a redução da concentração desses defeitos durante o envelhecimento seria o responsável pela transformação de fase observada.

HECHT et alii., (1988) investigaram o envelhecimento da cerâmicas de Y-TZP em temperaturas na faixa de 150-450°C em ar, de 25 a 1000 horas. O teor de ítria variou de 1 a 8% mol, com tamanhos de grão na faixa de 0,2 a 1,5 μm . Foi verificado que a taxa da transformação tetragonal-monoclínica depende do teor de estabilizante, tamanho de partícula, tempo e temperatura de envelhecimento. Observou-se, também, que a degradação da resistência à flexão e tenacidade à fratura aumentam com a redução do teor de ítria e com o aumento do tamanho de grão. Além disso, a presença de umidade resulta em uma maior taxa de transformação $t \rightarrow m$.

Estudos realizados para investigar a cinética da transformação tetragonal-monoclínica durante envelhecimento da Y-TZP em meio aquoso a baixas temperaturas, forneceram uma relação linear (cinética de 1ª ordem) para a formação da fase monoclínica na superfície da Y-TZP (3% mol) (SATO et alii., 1985; SATO et alii., 1988). Esses resultados são mostrados na **Figura 2.12**.

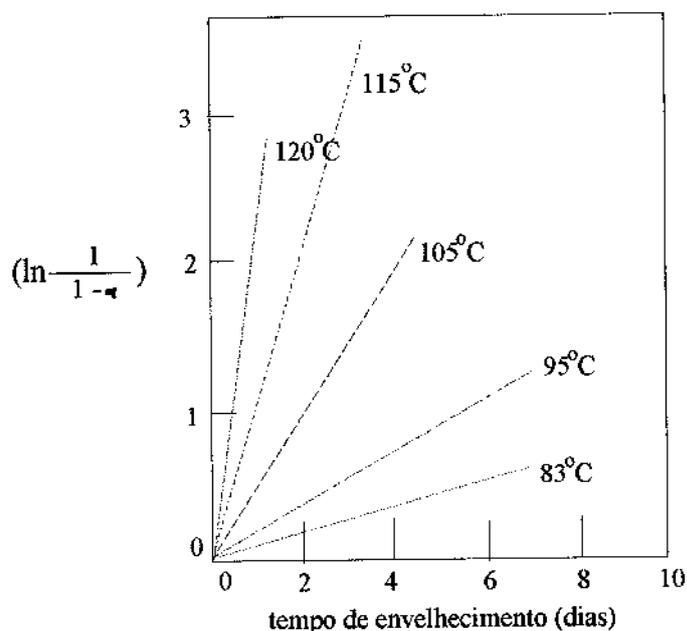


Figura 2.12: Gráfico representando a relação entre $(\ln \frac{1}{1-\alpha}) \times$ tempo de envelhecimento, onde α é a fração que sofreu transformação $t \rightarrow m$ (SATO et alii., 1985).

SATO et alii., (1985) observaram que o efeito do tamanho de grão na taxa de transformação é menor para o envelhecimento em meio aquoso que ao ar. Nesses estudos, foi encontrado um valor para a energia de ativação desse processo na faixa de 72,8 a 93,8 kJ/mol.

Mais recentemente, SATO et alii., (1988) reportaram valores de energia de ativação para esse processo na faixa de 83 a 92 kJ/mol.

Esses mesmos autores estudaram a relação entre a quantidade de fase monoclinica formada na superfície, a profundidade da camada transformada a partir da superfície e a resistência à flexão de amostras de Y-TZP (2%mol), a várias temperaturas. Observou-se que a resistência à flexão, medida através de ensaios de flexão em três pontos, cai drasticamente quando a camada transformada é superior a 100 μm , não sendo diretamente dependente do grau de transformação da superfície. Esses resultados são mostrados na **Figura 2.13**.

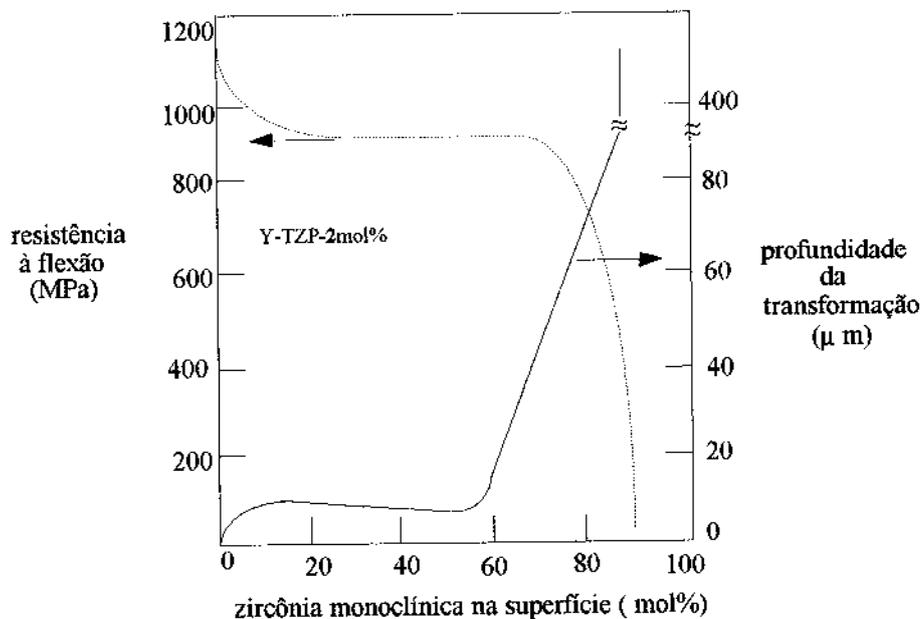


Figura 2.13: Relação entre resistência à flexão, profundidade da camada transformada e quantidade de zircônia monoclinica formada na superfície (SATO et alii., 1988).

THOMPSON et alii., (1990) realizaram uma avaliação da resistência à flexão e tenacidade à fratura de amostras de Y-TZP, alumina e ZTA ao ar e envelhecidas em solução de Ringer a temperatura ambiente durante até 19 meses.

A tenacidade à fratura, determinada através de ensaios de impressão Vickers e de flexão em 4 pontos em barra entalhada, permaneceu inalterada para todos os tipos de cerâmica estudados para tempos curtos de imersão na solução de Ringer (alguns minutos), sendo que os valores de tenacidade obtidos nessas condições para a Y-TZP e ZTA foram superiores aos da alumina. Não foi estudado o efeito de tempos longos de imersão em solução de Ringer na tenacidade à fratura desses materiais.

A resistência à flexão das amostras imersas em solução de Ringer de alumina e ZTA apresentaram uma queda de 10%, em relação aos valores obtidos para amostras não envelhecidas. Já para a Y-TZP, a queda observada, nessas condições, foi de 12-15%.

A diminuição da resistência mecânica observada nas amostras de Y-TZP e ZTA, após envelhecimento durante 19 meses em solução de Ringer à temperatura ambiente, foi associada à formação de uma camada superficial rica na fase monoclinica.

Esses autores forneceram valores de energia de ativação para o processo de transformação tetragonal-monoclinica em meio aquoso (solução de Ringer) de 76,2 a 93,8 kJ/mol.

Foi observado que para cerâmicas do tipo Y-TZP (2%mol), 10% de transformação t→m a uma espessura de 7 μm resultou em queda significativa da resistência mecânica. Essa redução, entretanto, tornou-se catastrófica quando a espessura da camada transformada atinge 50 μm, correspondente a 80% da zircônia transformada.

A partir de dados obtidos dos estudos cinéticos, calculou-se que 5 a 11 meses são suficientes, nas condições estudadas, para que haja 20% de transformação. Baseados nesses resultados, os autores concluíram que a Y-TZP/ZTA não são adequadas para utilização como material de prótese.

Por outro lado, SHIMIZU et alii., (1993) realizaram estudos com Y-TZP (2,5 - 3,0% mol de Y_2O_3) *in vivo* e *in vitro* em solução salina, em temperatura ambiente e na faixa de 95 a 121°C, durante intervalos de até 3 anos. Não foi observado nenhuma mudança significativa na taxa da transformação tetragonal-monoclinica ou na resistência à flexão para a Y-TZP após 30 meses, *in vivo* ou *in vitro*, a temperatura de 37°C, como pode ser visto na **Figura 2.14**

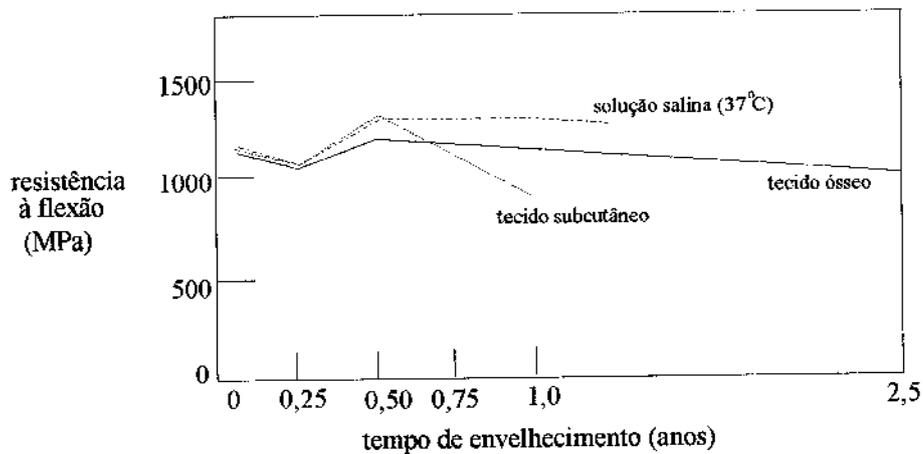


Figura 2.14: Resistência à flexão de amostras de zircônia vs. tempo de envelhecimento a 37°C (SHIMIZU et alii., 1993).

Embora as taxas de transformação aumentassem em testes realizados a temperatura de 121°C, a resistência à flexão manteve-se superior à da alumina (700MPa), como pode ser visto na **Figura 2.15**.

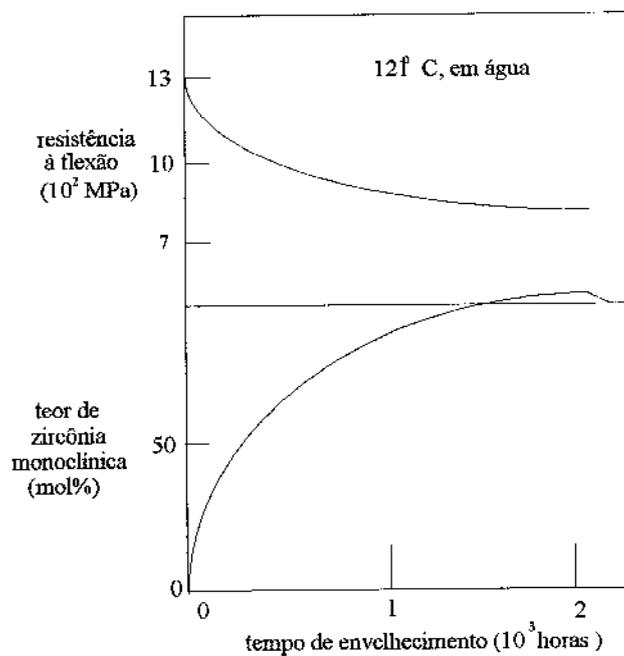


Figura 2.15: Resistência à flexão e fração de zircônia monoclinica formada na superfície de amostras de zircônia x tempo de envelhecimento a 121°C (SHIMIZU et alii., 1993).

Baseado na energia de ativação obtida para a transformação tetragonal-monoclínica (~89,9kJ/mol), foi estimado um tempo de vida útil de 80 anos para este material, no qual a resistência à flexão se manteria superior a 800 MPa.



2.4 - Avaliação da Tenacidade à Fratura de Materiais Cerâmicos Através de Ensaio de Impressão Vickers

O comprimento das trincas radiais, produzidas em materiais frágeis quando submetidos a ensaios de impressão Vickers, foi inicialmente reconhecido como um indicativo da sua tenacidade à fratura em 1957, por Palmqvist, que trabalhou exclusivamente com carbeto metálico. O estudo mais aprofundado da utilização dessa técnica em materiais cerâmicos e vidros, entretanto, só teve início por volta de 1975, com o trabalho de Lawn e colaboradores, citado em PONTON & RAWLINGS, (1989). Essa técnica vem sendo bastante aplicada, mais recentemente, na avaliação da tenacidade à fratura de diversos materiais cerâmicos (ANDERSON & BRAUN, 1990; LIU & CHEN, 1991; PONTON & RAWLINGS, 1989).

Esse método apresenta uma série de vantagens sobre as técnicas convencionais de avaliação da tenacidade à fratura de materiais frágeis, quais sejam:

- i) a possibilidade de utilização de amostras de pequenas dimensões;
- ii) a preparação das amostras é relativamente simples, necessitando-se apenas de uma superfície plana polida;
- iii) os equipamentos necessários à realização do ensaio são de fácil utilização;
- iv) é um método rápido e barato.

Por outro lado, a técnica de indentação Vickers apresenta algumas desvantagens quanto a sua utilização para avaliar a tenacidade à fratura desses materiais. São elas:

- i) a acurácia na medição do comprimento da trinca ("l") reflete diretamente na precisão do valor obtido para a tenacidade à fratura;

ii) todos os modelos associados à fratura por indentação assumem a formação de somente um dos dois tipos de sistemas de trincas (radial-mediana ou de Palmqvist) durante o ensaio, o que pode não ocorrer na prática;

iii) o grande número de equações disponíveis na literatura para o cálculo do valor da tenacidade à fratura a partir do comprimento da trinca;

iv) a discrepância algumas vezes encontrada entre os valores de tenacidade à fratura obtidos através de ensaios de indentação e métodos convencionais, tal como o ensaio de flexão em três ou quatro pontos em corpos de prova entalhados.

Essas desvantagens, em alguns casos, reduzem a aplicabilidade dessa técnica a uma avaliação comparativa entre a tenacidade à fratura dos materiais.

A **Figura 2.16** mostra os dois sistemas de trincas formados durante os ensaios de impressão Vickers, quais sejam: radial-mediana e de Palmqvist.

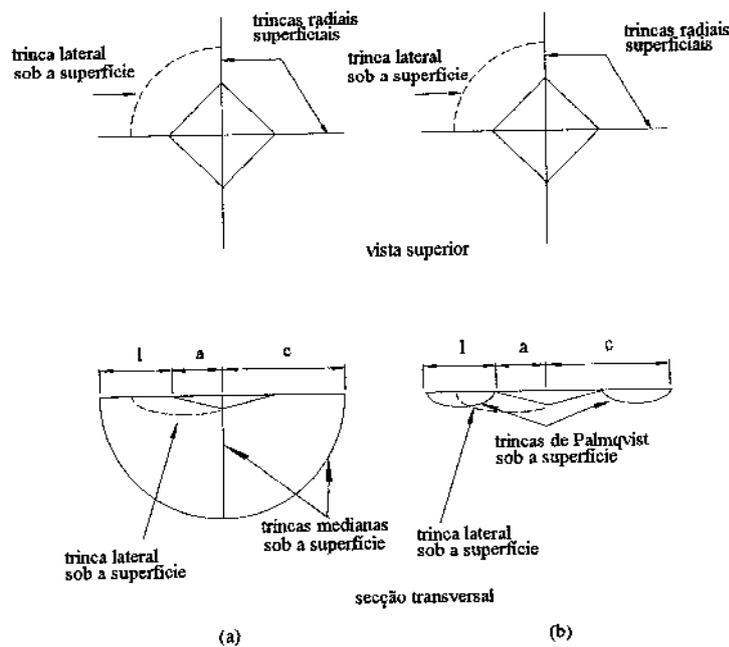


Figura 2.16: Esquema de trincas tipo: a) radial-mediana e b) de Palmqvist, com as dimensões dos parâmetros "c", "a" e "l", utilizados no cálculo da tenacidade à fratura (PONTON & RAWLINGS, 1989).

Nesse sentido, PONTON E RAWLINGS, (1989) realizaram um estudo bastante completo, verificando a possibilidade da utilização de ensaios de indentação Vickers na avaliação da tenacidade à fratura de seis tipos de alumina, sete vitro-cerâmicas do sistema $\text{CaO-MgO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, quatro tipos de zircônia TZP de diferentes procedências, um compósito zircônia-alumina (ZTA) e dois compósitos WC-Co. A faixa de aplicabilidade das 19 equações existentes na literatura para cálculo da tenacidade à fratura a partir do comprimento da trinca para cada classe de material foi avaliada através da comparação entre os resultados obtidos dos ensaios de impressão Vickers, com valores fornecidos pela literatura.

Além disso, foi realizado um estudo detalhado analisando os principais fatores que afetam o comportamento da trinca, bem como os cuidados que devem ser tomados a fim de minimizar seu efeito na avaliação da tenacidade à fratura dos materiais estudados.

Foi verificado que a presença de um estado de tensões existente na superfície da amostra, previamente à realização do ensaio, afeta o valor da tenacidade obtido. Assim, se a superfície da amostra estiver sob compressão, o comprimento final da trinca é inferior àquele que seria esperado na ausência de estados de tensão (comprimento de equilíbrio), o inverso acontecendo na presença de tensões de tração.

Também a formação e propagação de trincas laterais abaixo da superfície da amostra, durante o alívio da carga aplicada pode afetar o comprimento de equilíbrio da trinca de indentação, além de provocar a remoção do material da superfície ("*chipping*"). Foi observado que a extensão das trincas laterais é maior em materiais mais duros e que a incidência de "*chipping*" aumenta com o aumento da carga aplicada. Nesse caso é aconselhável realizar-se um ensaio preliminar a fim de se determinar a carga máxima a partir da qual esse fenômeno ocorre.

Um outro fator que afeta o comprimento de equilíbrio da trinca de indentação é a possibilidade do crescimento lento da mesma, assistido pelo meio ambiente, como ocorre com os vidros e com algumas cerâmicas. Esse fator provoca erros sistemáticos na avaliação da tenacidade à fratura,

independentemente da equação utilizada para seu cálculo. Assim, é aconselhável, para qualquer tipo de material, que essa medição seja feita o mais rápido possível após o ensaio.

Um último fator a ser considerado diz respeito à microestrutura do material. Se o diâmetro médio dos grãos for muito superior ao diâmetro do indentador, o valor da tenacidade obtido será equivalente àquele relativo a um monocristal. Por outro lado, indentações realizadas sobre contornos de grão irão fornecer valores inconsistentes de tenacidade à fratura. Assim, é necessário obter-se uma microestrutura com diâmetro médio dos grãos inferior ao diâmetro do indentador, o que resultará em valores de tenacidade representativos.

PONTON E RAWLINGS, (1989) recomendam, também, que certos cuidados sejam observados na confecção e preparação das amostras para impressão. São eles:

- i) a espessura da amostra não deve ser inferior a $20c$ (ver **Figura 2.16**);
- ii) as impressões sucessivas sobre uma mesma amostra devem estar separadas de, no mínimo, $4c$;
- iii) utilização de uma carga mínima de 50N, a fim de que a acurácia na medição do tamanho da trinca através de microscopia ótica seja comparável àquela obtível através de microscopia eletrônica de varredura;
- iv) recobrir as amostras com uma camada fina de ouro (20-40 nm) antes do ensaio de impressão Vickers, a fim de facilitar a leitura do comprimento da trinca.

Quanto à escolha da melhor equação para o cálculo de tenacidade à fratura dos materiais estudados a partir de ensaios de impressão Vickers, esses autores observaram que as seguintes equações forneceram os melhores resultados:

i) Sistema de Trincas Tipo Radial-Mediana

- Equação de Evans e Charles

$$Kc = 0.0824 P/c^{3/2} , \quad (2.1)$$

onde: P = carga aplicada (N)
c = dimensão característica da trinca (m)

- Equação de Evans e Davis

$$Kc = 0.4636 (P/a^{3/2}) (E/Hv)^{2/5} (10^F), \quad (2.2)$$

onde: P = carga aplicada (N)
a = dimensão característica da trinca (m)
E = módulo de elasticidade (Mpa)
Hv = dureza Vickers (N)
F = f(c/a)
c = dimensão característica da trinca de indentação(m)

ii) Sistemas de Trincas Tipo Palmqvist

- Equação de Shetty, Wright, Mincer e Clauer

$$Kc = 0.0319 P/(al^{1/2}), \quad (2.3)$$

onde: P = carga aplicada (N)
a, l = dimensões características da trinca (m)

Para as amostras de zircônia tetragonal policristalina, esses mesmos autores verificaram o desenvolvimento de um sistema de trincas do tipo Palmqvist durante ensaios preliminares de impressão Vickers.

O mesmo resultado foi obtido por BASANI, (1992) em recente trabalho, onde a influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão de cerâmicas à base de Y-TZP foi avaliada.

3 - MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 - METODOLOGIA

A condução dos experimentos realizados neste trabalho foi baseada na técnica de planejamento fatorial (ver Apêndice A), tendo sido estudadas quatro variáveis a dois níveis cada uma, como pode ser visto na **Tabela 3.1**.

TABELA 3.1

Variáveis e níveis estudados nesse trabalho.

Var.	Descrição	Níveis	
		(-)	(+)
A	condições de sinterização	1450°C/4h	1550°C/2h
B	temperatura de envelhecimento	T.A.*	80°C
C	tempo de envelhecimento	1 semana	8 semanas
D	% Y ₂ O ₃ (mol)	2	3

* temperatura ambiente (30°C).

A fim de avaliar a degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos à base de Y-TZP, foram obtidas como respostas a percentagem de fase tetragonal presente na superfície e a tenacidade à fratura das amostras após os ensaios de envelhecimento.

Na construção do algoritmo de Yates (ver Apêndice A), foi utilizado o valor médio dos resultados obtidos para cada resposta.

3.2 - MATÉRIA- PRIMA

Na confecção dos corpos de prova, foram utilizados dois pós de zircônia estabilizada com diferentes concentrações de ítria. A composição química, tamanho médio de partícula e área superficial desses pós são mostrados na **Tabela 3.2**.

TABELA 3.2

Composição química, tamanho médio de partícula e área superficial dos pós de zircônia.

Composição Química do Pó*(mol%)	2Y	3Y
% ZrO ₂	98,0	97,1
% Y ₂ O ₃	1,9	2,9
% Na ₂ O	3,6E-2	4,7E-2
% Al ₂ O ₃	< 6,1E-3	< 6,2E-3
% Fe ₂ O ₃	3,1E-3	1,6E-3
% SiO ₂	< 4,1E-3	< 4,2E-3
tamanho médio de partícula (Å)	243	249
área superficial (m ² /g)	18,7	16,1

*dados fornecidos pela Tosoh Co. - Japão, fabricante do material.

A percentagem da fase tetragonal presente nos dois pós de zircônia foi determinada através de análise de difração de raios-x, em difratômetro Rigaku Geigerflex, tendo sido utilizada a seguinte equação (BASANI, 1992):

$$\% t = \frac{I_t^{(111)}}{I_t^{(111)} + I_m^{(111)}}, \quad (3.1)$$

onde: $I_t^{(111)}$ = intensidade da raia (111) da estrutura tetragonal

$I_m^{(111)}$ = intensidade da raia (111) da estrutura monoclinica

$I_m^{(111)}$ = intensidade da raia (111) da estrutura monoclinica

3.3 - ENSAIOS PRELIMINARES

Para a determinação das condições ótimas de compactação foram preparados corpos de prova cilíndricos com 12mm de diâmetro e 5mm de espessura, através de compactação isostática a frio em prensa tipo Autoclave, utilizando-se as pressões de 2000kgf/cm² e 3000kgf/cm². As amostras compactadas a 2000kgf/cm² apresentaram um melhor acabamento, com superfície de textura mais lisa e homogênea. Já as amostras compactadas a 3000kgf/cm² apresentaram uma superfície rugosa, com grânulos e trincas visíveis a olho nu. Assim, a pressão de 2000kgf/cm² foi escolhida como condição ótima de compactação.

3.4 - PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DOS CORPOS DE PROVA

Foram preparados 60 corpos de prova cilíndricos de acordo com os resultados obtidos nos ensaios preliminares. A densidade geométrica a verde dos corpos de prova foi avaliada através de pesagem em balança analítica eletrônica CG-Libror-AEL-200 e medição de seus comprimentos característicos com paquímetro.

A seguir, os corpos de prova foram divididos em dois grupos de 30 e sinterizados nas condições 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, respectivamente, em forno Harper.

A relação entre a densidade das amostras após a sinterização e a sua densidade teórica foi determinada através do método do empuxo de Arquimedes, utilizando-se água destilada a 20°C como meio líquido. As pesagens foram realizadas em balança analítica Mettler, tendo sido empregados como valores de densidade teórica 6,11g/cm³ para as amostras com 2%mol - Y-TZP e 6,08g/cm³ para as amostras com 3%mol - Y-TZP (BASANI, 1992).

A percentagem da fase tetragonal presente na superfície das amostras como sinterizadas foi determinada através de análise de difração de raios-x, utilizando-se a equação (3.1). É importante ressaltar que a superfície escolhida para análise foi aquela que não esteve em contato com o suporte utilizado durante a sinterização.

Após a sinterização, as amostras foram embutidas em baquelite e tiveram sua superfície polida de acordo com a seguinte seqüência: pano diamantado ULTRAPREP - BUEHLER de 45µm, pano diamantado ULTRAPREP - BUEHLER de 15µm, pastas de diamante de 15µm, 6µm, 1µm e 0,25µm.

Após o polimento, a percentagem de fase tetragonal presente na superfície polida das amostras foi determinada através de difração de raios-x, utilizando-se a equação (3.1).

A seguir, o tamanho de grão das amostras sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas foi determinado através de microscopia eletrônica de varredura, em microscópio eletrônico

Cambridge Stereoscan. Esses corpos de prova foram previamente atacados termicamente a 1350°C por 30 minutos e 1400°C por 30 minutos, respectivamente e recobertos com uma camada de 30nm de ouro, em um Sputter Coater SCD 050 - Bal-Tec.

Após o polimento, foram escolhidos aleatoriamente dois corpos de prova de cada condição experimental para verificar a sua tenacidade à fratura antes do ensaio de envelhecimento. Essa propriedade mecânica foi determinada através de ensaio de impressão Vickers, tendo sido empregadas as cargas de 153N por 15 segundos e 98,1N por 15 segundos para as amostras obtidas a partir dos pós 2Y e 3Y, respectivamente. Para cada amostra foram realizadas de 10 a 15 impressões. Para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura, foi utilizada a relação de Shetty, Wright, Mincer e Clauer (Equação 2.3), uma vez que todos os parâmetros presentes nesta equação puderam ser medidos experimentalmente. É importante ressaltar que a escolha das cargas empregadas nos ensaios de indentação foi realizada de modo a evitar o fenômeno de “*chipping*”, descrito no Capítulo 2.4.

3.5 - ENSAIO DE ENVELHECIMENTO

A fim de verificar o efeito do meio na microestrutura e na tenacidade à fratura da Y-TZP, os corpos de prova, colocados em tubos de ensaio com solução de Ringer fisiológico (8,6g NaCl, 0,30g KCl, 0,33g CaCl/1l H₂O), e previamente esterilizados em autoclave a 121°C por 15 minutos, foram colocados em banhos termostatizados de precisão nas temperaturas de 30°C e 80°C. Esta última temperatura foi escolhida a fim de simular condições mais drásticas da reação de transformação de fase tetragonal - monoclinica. De acordo com a literatura (SHIMIZU et alii e SATO et alii., 1985), a taxa desta reação, dada por $(\ln \frac{1}{1-\alpha})$, onde α é a fração que sofreu transformação, é de 1,57E-4/dia, para temperaturas em torno de 30°C, alcançando o valor de 0,08/dia, para temperaturas em torno de 80°C. Foram retirados dois grupos de amostras em intervalos de uma semana e oito semanas, de acordo com o planejamento experimental adotado.

Após o ensaio de envelhecimento, foi determinada a fração de fase tetragonal presente na superfície dos corpos de prova, através de difração de raios-x, através da equação (3.1).

A tenacidade à fratura dos corpos de prova foi determinada através de ensaios de impressão Vickers, conforme descrito anteriormente.

4 - RESULTADOS

4.1 - Densidade dos Corpos de Prova

A Tabela 4.1 mostra os valores encontrados para a relação entre as densidades dos corpos de prova a verde (ρ_v/ρ_t) e após sinterização (ρ_s/ρ_t) e as densidades teóricas das cerâmicas 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP.

TABELA 4.1

Relação entre as densidades dos corpos de prova a verde (ρ_v/ρ_t) e após sinterização (ρ_s/ρ_t) e as densidades teóricas das cerâmicas 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP.

Amostras	(ρ_v/ρ_t) (%)	(ρ_s/ρ_t) (%)
2Y 1450°C/4 horas	47,02 ± 0,82	97,52 ± 0,08
2Y 1500°C/2 horas	47,02 ± 0,82	98,87 ± 0,05
3Y 1450°C/4 horas	47,65 ± 0,98	97,85 ± 0,07
3Y 1500°C/2 horas	47,65 ± 0,98	98,95 ± 0,05

4.2 - Tamanho de Grão dos Corpos de Prova

A Tabela 4.2 mostra os valores obtidos para os tamanhos de grão das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas.

TABELA 4.2

Tamanhos de grão das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas.

Amostras	Tamanho de grão (μm)
2Y 1450°C/4 horas	$0,27 \pm 0,01$
2Y 1500°C/2 horas	$0,28 \pm 0,01$
3Y 1450°C/4 horas	$0,28 \pm 0,01$
3Y 1500°C/2 horas	$0,27 \pm 0,01$

A Figura 4.1 mostra as micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas.

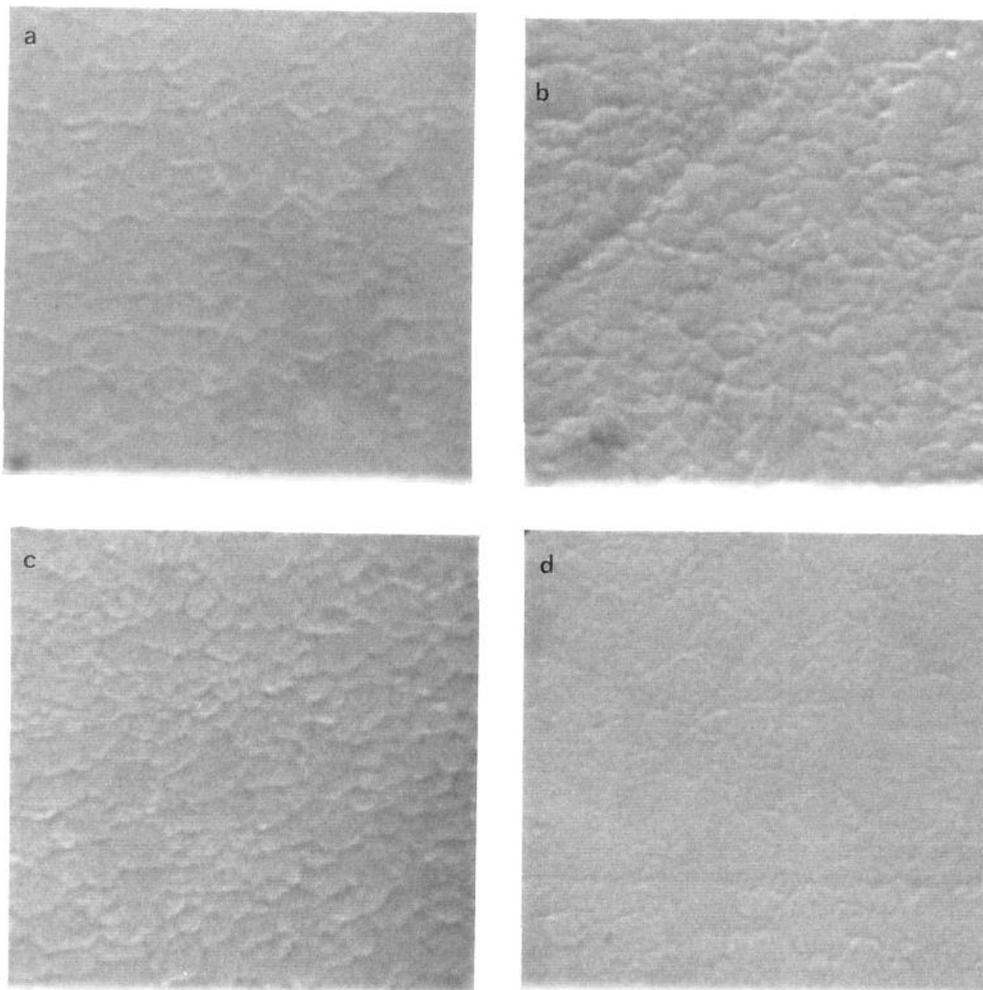


Figura 4.1: micrografias eletrônicas de varredura das amostras sinterizadas: a) 2Y, 1450°C/4h (1cm = 0,67 μm), b) 2Y, 1500°C/2h (1cm = 0,81 μm); c) 3Y, 1450°C/4h (1cm = 0,67 μm); d) 3Y, 1500°C/2h (1cm = 0,67 μm).

4.3 - Percentagem de Fase Tetragonal nos Pós de Zircônia

A **Tabela 4.3** mostra a percentagem de fase tetragonal presente nos dois pós de zircônia utilizados, determinada através de análise de difração de raios-x.

TABELA 4.3

Percentagem de fase tetragonal dos pós 2Y e 3Y.

Pós	2Y	3Y
percentagem da fase tetragonal	$45,7 \pm 0,8$	$80,5 \pm 0,9$

A **Figura 4.2** mostra os difratogramas de raios-x dos pós 2Y e 3Y, com as principais raiais correspondentes às fases tetragonal (t) e monoclinica (m).

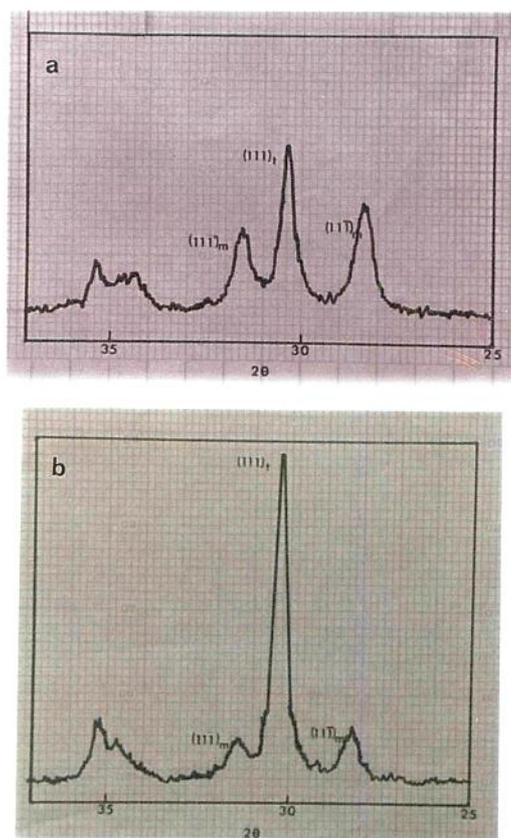


Figura 4.2: difratogramas de raios-x dos pós: a) 2Y e b) 3Y.

4.4 - Porcentagem de Fase Tetragonal na Superfície dos Corpos de Prova

A Tabela 4.4 mostra os valores da porcentagem da fase tetragonal na superfície das amostras como sinterizadas ($\%t_{cs}$) e após polimento ($\%t_{ap}$).

TABELA 4.4

Porcentagem da fase tetragonal na superfície das amostras como sinterizadas ($\%t_{cs}$) e após polimento ($\%t_{ap}$).

Amostras	$\%t_{cs}$	$\%t_{ap}$
2Y 1450°C/4 horas	86,6 ± 2,6	100
2Y 1500°C/2 horas	84,5 ± 1,0	100
3Y 1450°C/4 horas	100	100
3Y 1500°C/2 horas	100	100

A **Figura 4.3** mostra os difratogramas de raios-x das amostras como sinterizadas.

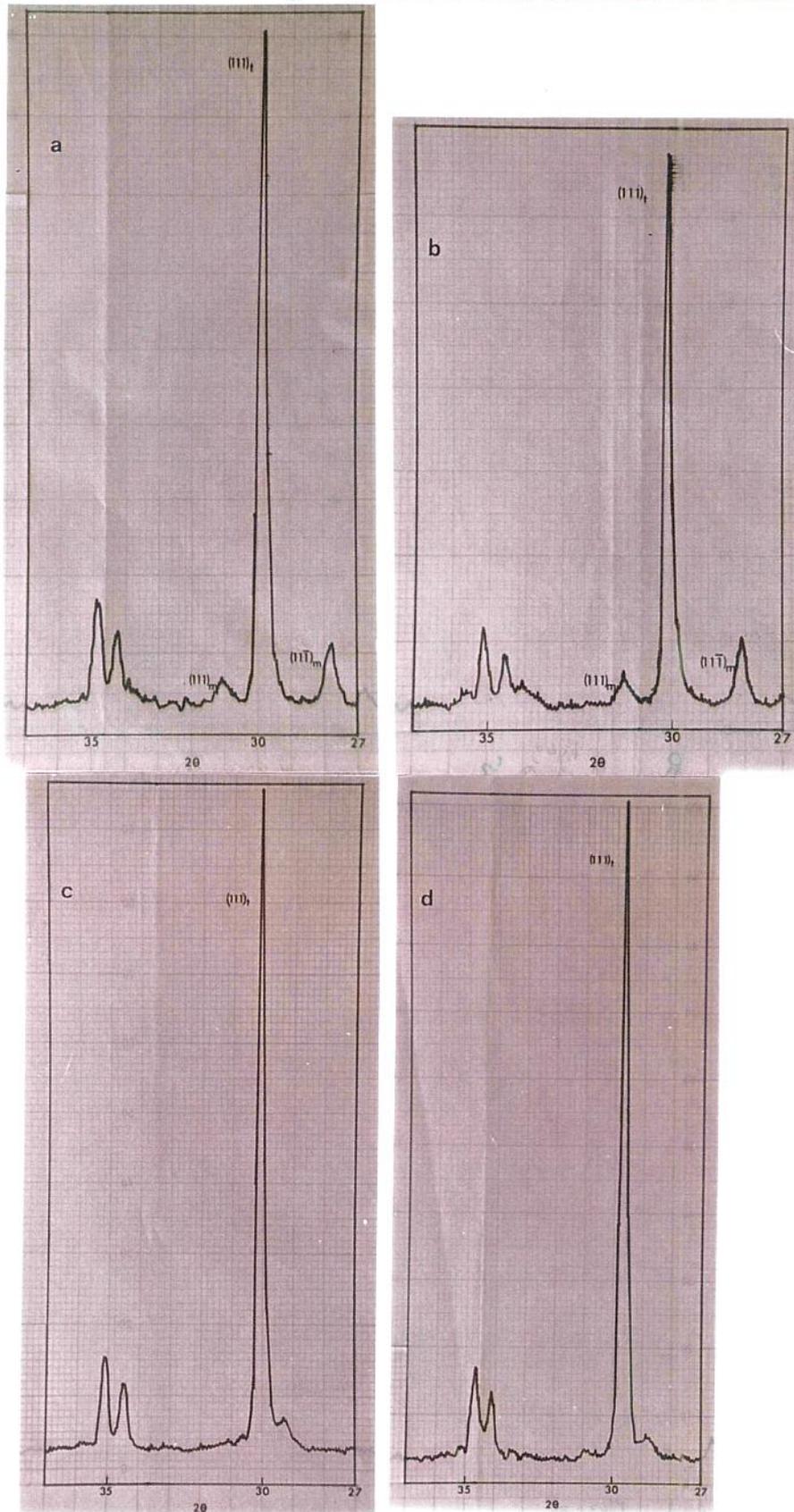


Figura 4.3: difratogramas de raios-x das amostras como sinterizadas: a) 2Y, 1450°C/4h; b) 2Y, 1500°C/2h; c) 3Y, 1450°C/4h; d) 3Y, 1500°C/2h.

A **Figura 4.4** mostra os difratogramas de raios-x das amostras após polimento.

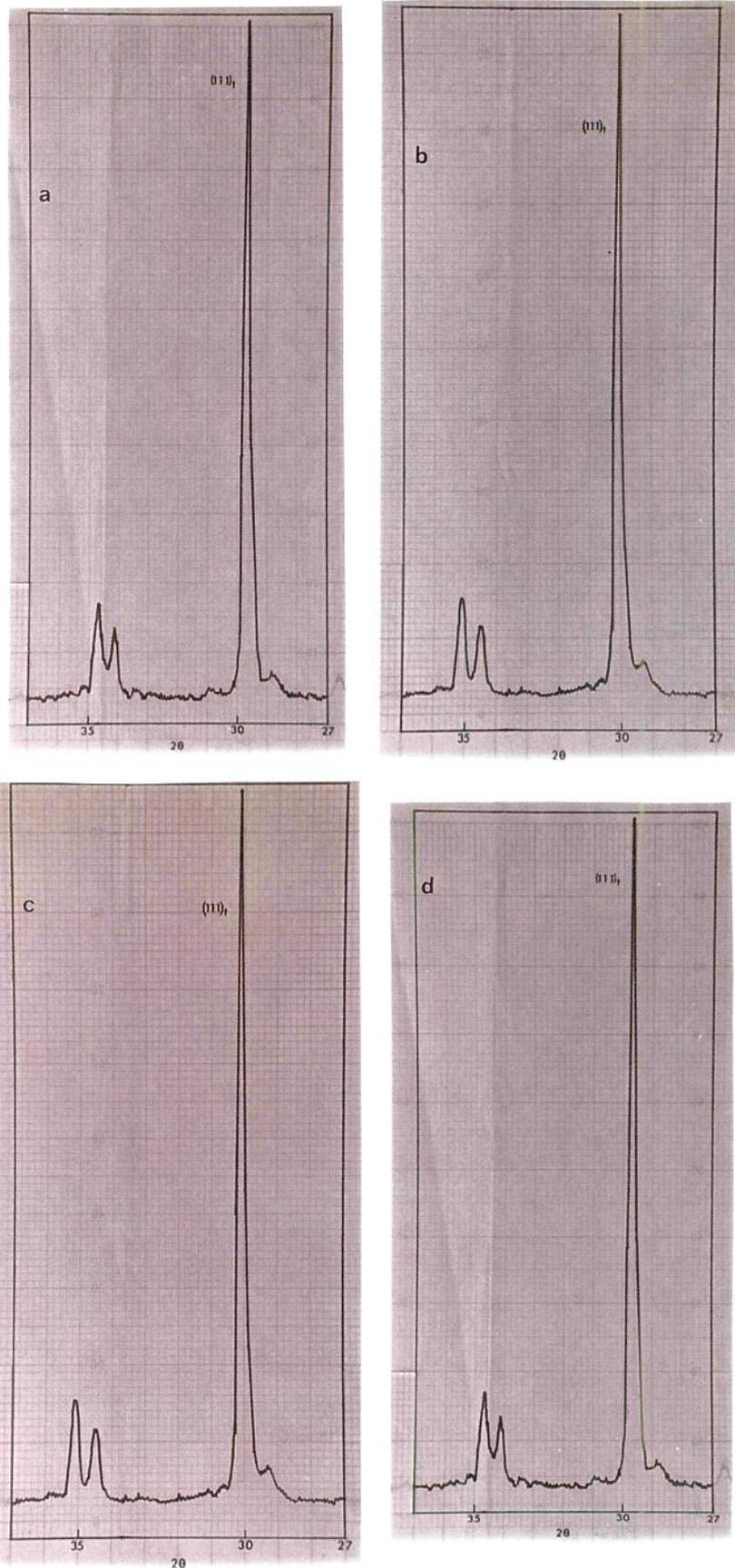


Figura 4.4: difratogramas de raios-x das amostras após polimento: a) 2Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; b) 2Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$; c) 3Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; d) 3Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A Tabela 4.5 mostra os valores da percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 7 dias a T.A. ($\%t_{7,TA}$) e 7 dias a 80°C ($\%t_{7,80}$).

TABELA 4.5

Percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 7 dias a T.A. ($\%t_{7,TA}$) e 7 dias a 80°C ($\%t_{7,80}$).

Amostra	$\%t_{7,TA}$	$\%t_{7,80}$
2Y 1450°C/4 horas	100	98,0 ± 0,3
2Y 1500°C/2 horas	100	97,5 ± 0,7
3Y 1450°C/4 horas	100	100
3Y 1500°C/2 horas	100	100

A **Figura 4.5** mostra os difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a T.A.

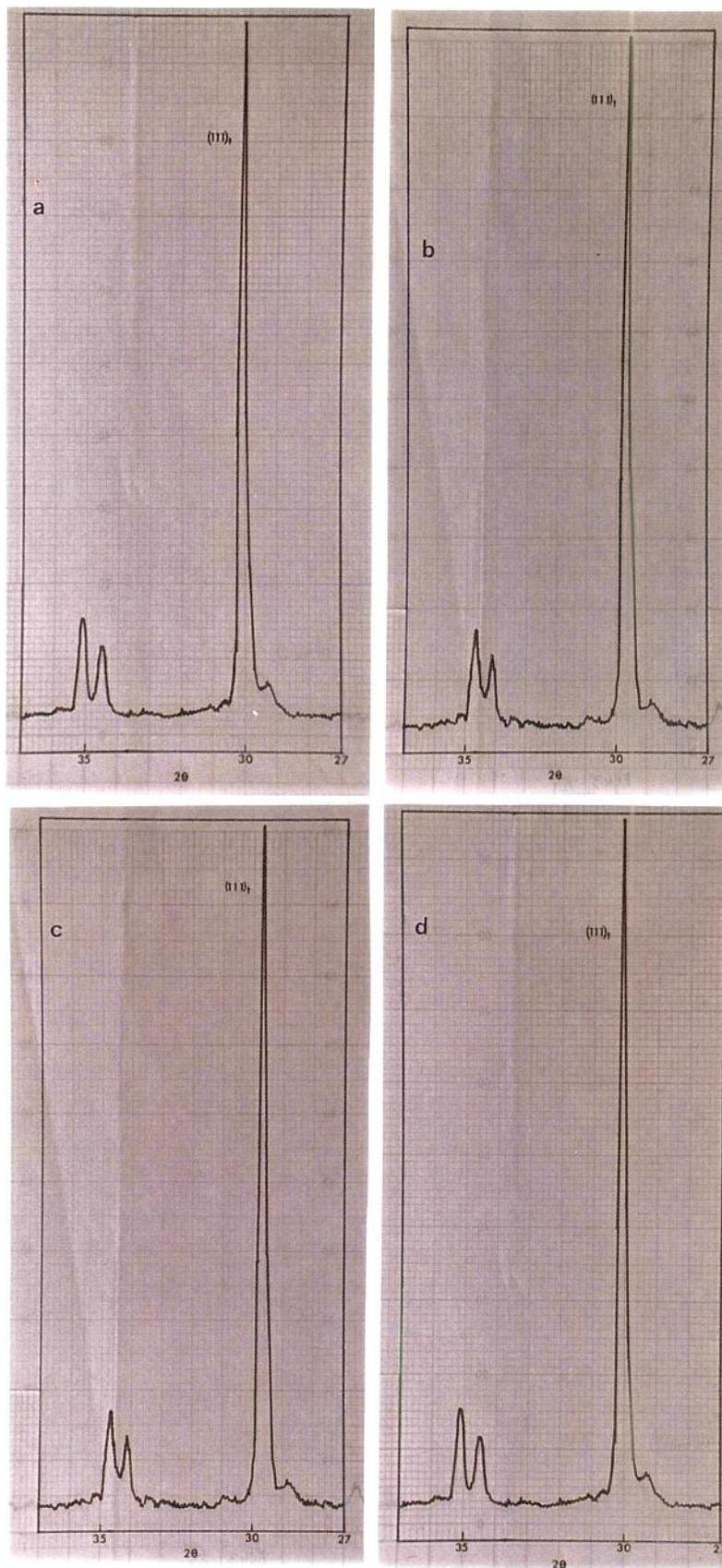


Figura 4.5: difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a T.A.
a) 2Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; b) 2Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$; c) 3Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; d) 3Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A Figura 4.6 mostra os difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a 80°C.

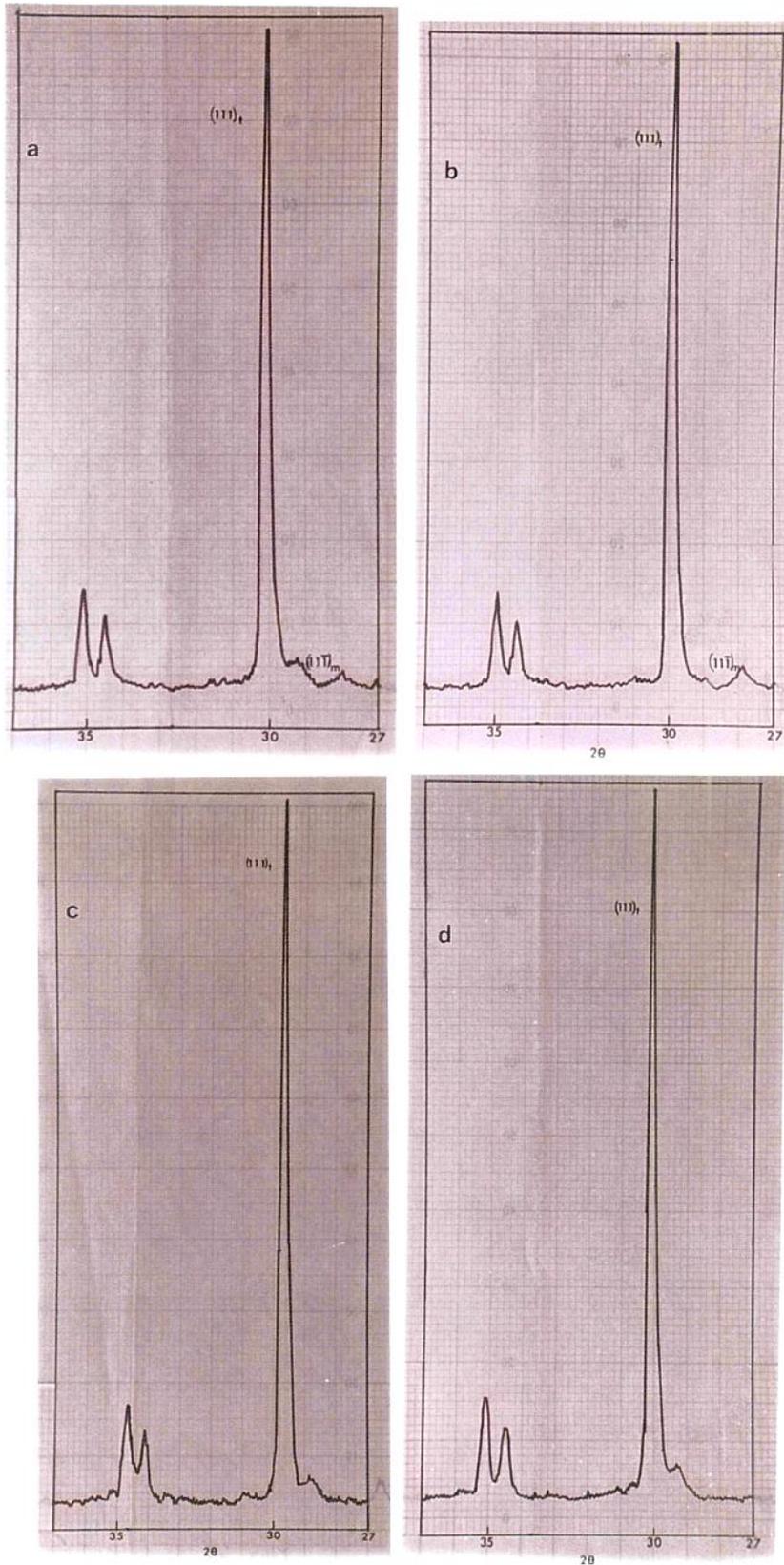


Figura 4.6: difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 7 dias a 80°C: a) 2Y, 1450°C/4h; b) 2Y, 1500°C/2h; c) 3Y, 1450°C/4h; d) 3Y, 1500°C/2h.

A **Tabela 4.6** mostra os valores da percentagem de fase tetragonal para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 8 semanas a T.A. ($\%t_{8,TA}$) e a 80°C ($\%t_{8,80}$).

TABELA 4.6

Percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após envelhecimento durante 8 semanas a T.A. ($\%t_{8,TA}$) e a 80°C ($\%t_{8,80}$).

Amostra	$\%t_{8,TA}$	$\%t_{8,80}$
2Y 1450°C/4 horas	100	91,0 ± 0,0
2Y 1500°C/2 horas	100	89,5 ± 0,1
3Y 1450°C/4 horas	100	94,9 ± 0,3
3Y 1500°C/2 horas	100	94,7 ± 0,8

A **Figura 4.7** mostra os difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a T.A.

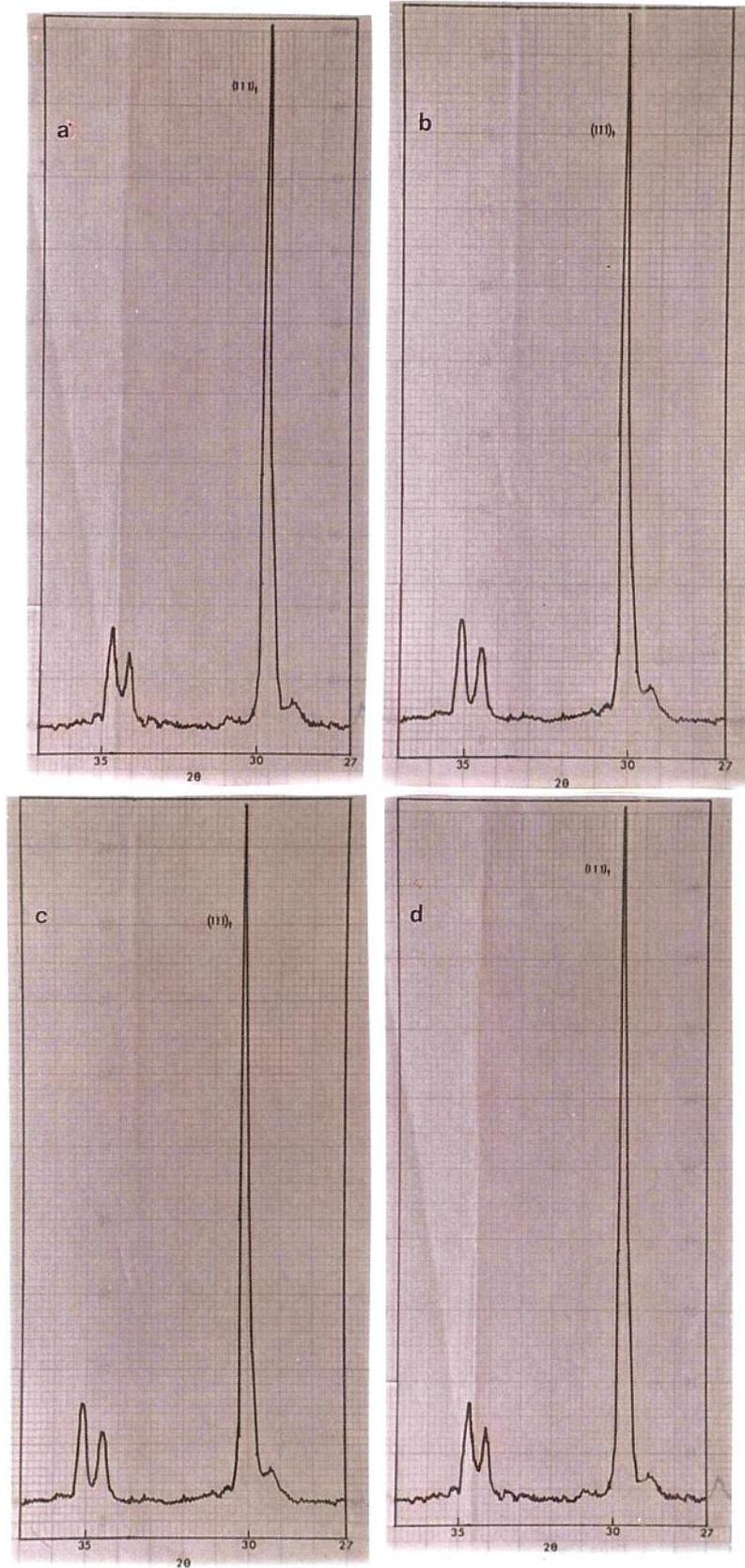


Figura 4.7: difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a T.A.: a) 2Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; b) 2Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$; c) 3Y, $1450^\circ\text{C}/4\text{h}$; d) 3Y, $1500^\circ\text{C}/2\text{h}$.

A **Figura 4.8** mostra os difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a 80°C .

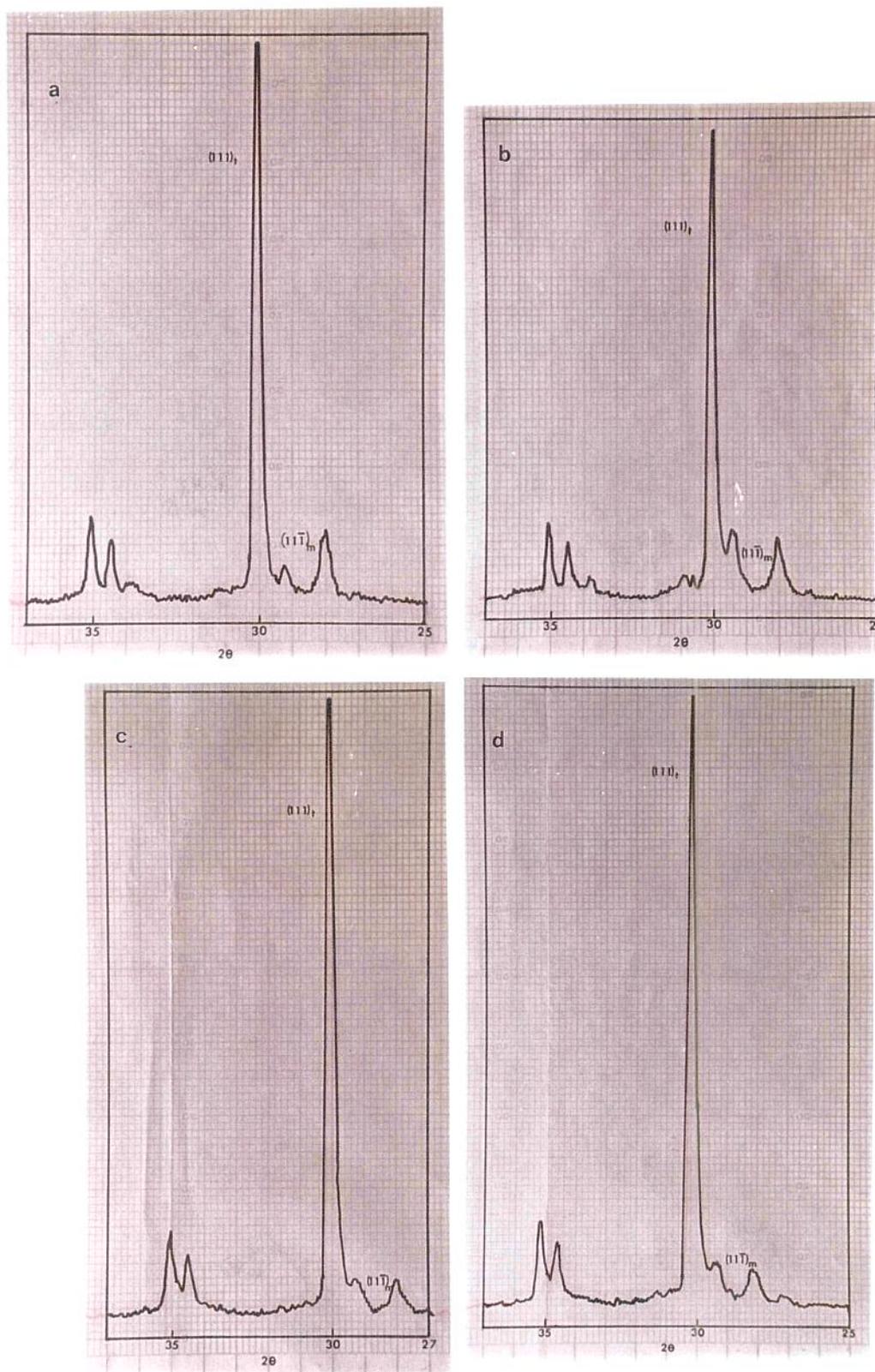


Figura 4.8: difratogramas de raios-x das amostras após envelhecimento durante 8 semanas a 80°C : a) 2Y, $1450^{\circ}\text{C}/4\text{h}$; b) 2Y, $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$; c) 3Y, $1450^{\circ}\text{C}/4\text{h}$; d) 3Y, $1500^{\circ}\text{C}/2\text{h}$.

4.5 - Tenacidade à Fratura dos Corpos de Prova

A Tabela 4.7 mostra os valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após polimento.

TABELA 4.7

Tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após polimento.

Amostra	Tenacidade à fratura (MN/m ^{3/2})
2Y 1450°C/4 horas	20,51 ± 5,07
2Y 1500°C/2 horas	19,57 ± 3,57
3Y 1450°C/4 horas	12,01 ± 3,70
3Y 1500°C/2 horas	12,62 ± 5,06

A Tabela 4.8 mostra os valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a temperatura ambiente.

TABELA 4.8

Tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a temperatura ambiente.

Amostra	Tenacidade à fratura (MN/m ^{3/2})
2Y 1450°C/4 horas	20,42 ± 4,14 20,96 ± 4,34
2Y 1500°C/2 horas	20,60 ± 3,44 20,96 ± 3,73
3Y 1450°C/4 horas	11,84 ± 5,60
3Y 1500°C/2 horas	12,49 ± 4,66 12,01 ± 5,12

A **Tabela 4.9** mostra os valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a 80 °C.

TABELA 4.9

Tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 7 dias a 80°C.

Amostra	Tenacidade à fratura (MN/m^{3/2})
2Y	17,16 ± 5,98
1450°C/4 horas	17,18 ± 5,20
2Y	
1500°C/2 horas	15,50 ± 4,75
3Y	12,18 ± 4,91
1450°C/4 horas	11,11 ± 4,09
3Y	10,86 ± 3,72
1500°C/2 horas	10,71 ± 4,57

A **Tabela 4.10** mostra os valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a temperatura ambiente.

TABELA 4.10

Tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a temperatura ambiente.

Amostra	Tenacidade à fratura (MN/m^{3/2})
2Y	
1450°C/4 horas	15,81 ± 5,09
2Y	17,45 ± 4,15
1500°C/2 horas	18,01 ± 4,40
3Y	
1450°C/4 horas	9,94 ± 4,51
3Y	12,18 ± 5,27
1500°C/2 horas	13,12 ± 5,00

A **Tabela 4.11** mostra os valores de tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a 80°C.

TABELA 4.11

Tenacidade à fratura obtidos para as amostras com 2%mol Y-TZP e 3%mol Y-TZP sinterizadas a 1450°C por 4 horas e 1500°C por 2 horas, após ensaio de envelhecimento durante 8 semanas a 80°C.

Amostra	Tenacidade à fratura (MN/m^{3/2})
2Y 1450°C/4 horas	12,51 ± 3,15
2Y 1500°C/2 horas	12,97 ± 3,04 13,75 ± 4,17
3Y 1450°C/4 horas	11,15 ± 4,58
3Y 1500°C/2 horas	10,88 ± 3,76 10,95 ± 3,62

5 - ANÁLISE E DISCUSSÃO

5.1 - Densidade dos Corpos de Prova

Analisando-se os resultados apresentados na **Tabela 4.1**, observou-se que não houve diferença significativa entre os valores de densidade a verde para as amostras estudadas. Em todos os casos, a relação entre a densidade a verde e a densidade teórica (ρ_v/ρ_t) manteve-se em cerca de 47%. Esse baixo valor pode ter sido consequência do tamanho de partícula extremamente reduzido dos pós utilizados na confecção dos corpos de prova (ver **Tabela 3.2**), o que dificulta o processo de compactação. Apesar disto, os valores obtidos para a relação entre densidade após sinterização e densidade teórica (ρ_s/ρ_t) apresentaram-se elevados (cerca de 98%) para todas as amostras estudadas, devido à alta reatividade dos pós.

5.2 - Tamanho de Grão dos Corpos de Prova

Analisando-se os resultados apresentados na **Tabela 4.2**, observa-se que não houve variação significativa do tamanho de grão das amostras, para as condições de sinterização utilizadas neste trabalho.

5.3 - Percentagem de Fase Tetragonal nos Pós de Zircônia

Os resultados apresentados na **Tabela 4.3**, mostram que o pó com 2 mol% de ítria apresenta uma percentagem de fase tetragonal cerca de 45% inferior àquela observada para o pó com 3 mol% de óxido estabilizante.

5.4 - Percentagem de Fase Tetragonal na Superfície dos Corpos de Prova Após Sinterização e Após Polimento

Como apresentado na **Tabela 4.4**, as percentagens de fase tetragonal na superfície das amostras obtidas a partir do pó 2Y foram inferiores àquelas relativas às amostras obtidas a partir do pó 3Y. Isto ocorre pois as amostras com menor teor de estabilizante são mais suscetíveis à transformação de fase tetragonal - monoclinica.

Observou-se também que após a sequência de polimento descrita no item 3.4, todas as amostras, inclusive aquelas obtidas a partir do pó 2Y, apresentavam 100% de fase tetragonal na superfície. Esse resultado confirma a eficácia do procedimento utilizado na preparação da superfície das amostras para as etapas posteriores, já que houve remoção completa da camada transformada durante o resfriamento das amostras após a sinterização.

5.5 - Percentagem de Fase Tetragonal na Superfície dos Corpos de Prova Após o Ensaio de Envelhecimento

Os resultados apresentados nas **Tabelas 4.5 e 4.6** foram analisados através do algoritmo de Yates (ver Apêndice A), representado na **Tabela 5.1**.

TABELA 5.1

Análise dos resultados relativos à influência das variáveis A, B, C e D na percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras estudadas, através do algoritmo de Yates

Exp.	<R>	$(R_2-R_1)^2$	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	DM	t _i	Resultado
(1)	100	0	200	395,5	776	1565,6	97,85	-	-
a	100	0	195,5	380,5	789,6	- 2,20	- 0,275	1,63	NS
b	98,0	0,250	200	400	- 2,00	- 34,4	- 4,30	25,50	S
ab	97,5	0,100	180,5	389,6	- 0,200	- 2,20	- 0,275	1,63	NS
c	100	0	200	- 0,500	- 24,0	- 25,4	- 3,175	18,83	S
ac	100	0	200	- 1,50	- 10,4	- 1,20	- 0,150	0,89	NS
bc	91,0	0	200	0	- 2,00	- 25,4	- 3,175	18,83	S
abc	89,5	0,100	189,6	- 0,200	- 0,200	- 1,20	- 0,150	0,89	NS
d	100	0	0	- 4,50	- 15,0	13,6	1,70	10,08	S
ad	100	0	- 0,500	- 19,5	- 10,4	1,80	0,225	1,33	NS
bd	100	0	0	0	- 1,00	13,6	1,70	10,08	S
abd	100	0	- 1,500	- 10,4	- 0,200	1,80	0,225	1,33	NS
cd	100	0	0	- 0,500	- 15,0	4,60	0,575	3,41	NS
acd	100	0	0	- 1,50	- 10,4	0,800	0,100	0,59	NS
bcd	94,9	0,160	0	0	- 1,00	4,60	0,575	3,41	NS
abcd	94,7	1,21	- 0,200	- 0,200	- 0,200	0,800	0,100	0,59	NS

Obs: A = condições de sinterização

B = temperatura de envelhecimento

C = tempo de envelhecimento

D = % de Y₂ O₃

<R> = média das réplicas das respostas obtidas para cada um dos experimentos

R₁, R₂ = réplicas das respostas obtidas para cada um dos experimentos

Y₁, Y₂, Y₃, Y₄ = colunas construídas de acordo com procedimento detalhado no Apêndice A

DM = desvio das médias

t_i = parâmetro estatístico associado a cada um dos experimentos

NS = não significativo

S = significativo

Para um nível de significância (α) igual a 0,005 e sabendo-se que o número de graus de liberdade associado ao experimento é igual a 8 (Apêndice A), têm-se, da Tabela A.2, que o valor do parâmetro t_{tab} é igual a 3,83.

Comparando-se esse valor aos valores de t_i calculados, observa-se, com uma certeza associada de 99,5% que:

i) alterando-se as condições de sinterização de 1450°C/4h para 1500°C/2h, não houve variação significativa na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras. Esse fato, aparentemente em contradição com a literatura (HECHT et alii, 1988), pode ser explicado a partir dos resultados apresentados na **Tabela 4.2**, onde verificou-se a não influência das condições de sinterização utilizadas nesse trabalho no tamanho de grão das amostras estudadas.

ii) aumentando-se a temperatura de envelhecimento de 30°C para 80°C, observou-se uma redução na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras. Esse resultado está de acordo com as observações da literatura (SATO et alii, 1985; SATO et alii, 1988; THOMPSON et alii, 1990; SHIMIZU et alii, 1993), que evidenciam o efeito da temperatura de envelhecimento na transformação de fase $t \rightarrow m$ em meio aquoso.

iii) aumentando-se o tempo de envelhecimento de uma para oito semanas, observou-se uma redução na percentagem de fase tetragonal na superfície das amostras, confirmando, mais uma vez, os dados da literatura (SATO et alii, 1985; SATO et alii, 1988; THOMPSON et alii, 1990; SHIMIZU et alii, 1993).

iv) a variação do teor de ítria de 2 para 3 mol% resultou em um aumento na retenção da fase tetragonal presente na superfície das amostras, após envelhecimento. Esse resultado pode ser explicado a partir das observações de GAO et alii (1988), segundo o qual existe uma fração de fase tetragonal na microestrutura de materiais cerâmicos à base de zircônia tetragonal policristalina que não sofre transformação na presença de um campo de tensões. Essa fração, por sua vez, cresce à medida em que o teor de estabilizante, no caso o óxido de ítrio, é aumentado, resultando em uma maior percentagem de fase tetragonal residual após envelhecimento em meio aquoso.

Quanto ao efeito das interações entre as variáveis A, B, C e D na variação da percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após ensaio de envelhecimento, foi observado que:

i) a interação entre as variáveis condição de sinterização e temperatura de envelhecimento (ab) não resultou em efeito significativo nas variações da percentagem de fase tetragonal, o mesmo tendo sido verificado para o efeito da interação entre as variáveis condição de sinterização e tempo de envelhecimento (ac), condição de sinterização e teor de ítria (ad), tempo de envelhecimento e teor de ítria (cd), condição de sinterização, tempo e temperatura de envelhecimento (abc), condição de sinterização, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (abd), condição de sinterização, tempo de envelhecimento e teor de ítria (acd), tempo de envelhecimento, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bcd), bem como a interação simultânea entre as quatro variáveis (abcd).

ii) a interação entre as variáveis tempo e temperatura de envelhecimento (bc) resultou em redução na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após envelhecimento, enquanto que a interação entre as variáveis temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bd) resultou em um aumento na retenção da fase tetragonal.

A partir dos valores de DM obtidos para cada experimento, obteve-se uma equação representativa da percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após o ensaio de envelhecimento. Esta equação é dada a seguir (ver Apêndice A):

$$\%t_{emp} = 97,85 - 4,30 x_b - 3,18 x_c - 3,18 x_{bc} + 1,70 x_d + 1,70 x_{bd} \quad (5.1)$$

5.6 - Tenacidade à Fratura dos Corpos de Prova Após Sinterização e Após Polimento

Os resultados apresentados na **Tabela 4.7** mostram a relação existente entre a concentração de óxido estabilizante da fase tetragonal e a tenacidade à fratura dos materiais cerâmicos à base de Y-TZP. Com a variação do teor de Y_2O_3 de 2 para 3mol%, houve uma redução de cerca de 39% nos valores de K_{IC} , confirmando os dados apresentados na literatura (MASAKI, 1986).

Os valores elevados obtidos para a tenacidade à fratura do material cerâmico estudado se devem à técnica utilizada para a medição dessa propriedade. Além dos aspectos discutidos no item 2.4, com relação à aplicabilidade da técnica de indentação Vickers para a determinação de K_{IC} e aos cuidados necessários a sua utilização em materiais cerâmicos, PONTON e RAWLINGS (1986) discutiram a possibilidade da obtenção de valores de tenacidade superestimados. Segundo esses autores, tanto o crescimento quanto a propagação de trincas laterais em direção à superfície (ver Figura 2.16), promovem um relaxamento do campo de tensões exercido pela matriz elástica sobre a zona plástica associada à indentação. Esse fenômeno, por sua vez, resultaria em fechamento da ponta das trincas superficiais, bem como das trincas laterais sob a superfície, impedindo que elas atinjam seu tamanho de equilíbrio, levando, assim, à obtenção de valores superestimados de tenacidade.

5.7 - Tenacidade à Fratura dos Corpos de Prova Após Ensaio de Envelhecimento

Os resultados apresentados nas **Tabelas 4.8, 4.9, 4.10 e 4.11** foram analisados através do algoritmo de Yates (ver Apêndice A), representado na **Tabela 5.2**.

TABELA 5.2

Análise dos resultados relativos à influência das variáveis A, B, C e D na tenacidade à fratura das amostras estudadas, através do algoritmo de Yates

Exp.	<R>	$(R_2-R_1)^2$	Y ₁	Y ₂	Y ₃	Y ₄	DM	t _i	Resultado
(1)	20,69	0,29	41,47	74,14	133,55	224,73	14,05	-	-
a	20,78	0,13	32,67	59,41	91,18	3,21	0,40	1,69	NS
b	17,17	0	33,54	46,52	1,19	- 18,63	- 2,33	9,80	S
ab	15,50	0	25,87	44,66	2,02	- 7,03	- 0,88	3,70	NS
c	15,81	0	24,08	- 1,58	- 16,62	- 16,62	- 2,08	8,74	S
ac	17,73	0,31	22,44	2,77	- 2,16	7,29	0,91	3,83	S
bc	12,51	0	22,59	- 0,46	- 2,83	2,25	0,28	1,18	NS
abc	13,36	0,61	22,07	2,48	- 4,20	- 0,99	- 0,12	0,52	NS
d	11,84	0	0,09	- 8,80	- 14,73	- 42,37	- 5,30	22,28	S
ad	12,24	0,23	- 1,67	- 7,67	- 1,86	0,83	0,10	0,44	NS
bd	11,65	1,14	1,92	- 1,64	4,35	14,31	1,79	7,53	S
abd	10,79	0,02	0,85	- 0,52	2,94	- 1,37	- 0,17	0,72	NS
cd	9,94	0	0,40	- 1,76	1,13	12,87	1,61	6,77	S
acd	12,65	0,88	- 0,86	- 1,07	1,12	- 1,41	- 0,18	0,74	NS
bcd	11,15	0	2,71	- 1,26	0,69	- 0,01	0	0	NS
abcd	10,92	0	- 0,23	- 2,94	- 1,68	- 2,37	- 0,30	1,25	NS

Obs: nomenclatura conforme Tabela 5.1.

Para um nível de significância (α) igual a 0,005 e sabendo-se que o número de graus de liberdade associado ao experimento é igual a 8 (APÊNDICE A), têm-se, da Tabela A.2, que o valor do parâmetro t_{tab} é igual a 3,83.

Comparando-se esse valor aos valores de t_i calculados, observa-se, com uma certeza associada de 99,5% que:

i) alterando-se as condições de sinterização de 1450°C/4h para 1500°C/2h, não houve variação significativa na tenacidade à fratura das amostras. Esse fato, aparentemente em contradição com a literatura (GAO et alii, 1988), pode ser explicado a partir dos resultados apresentados

na **Tabela 4.2**, onde verificou-se a não influência das condições de sinterização utilizadas nesse trabalho no tamanho de grão das amostras estudadas.

ii) aumentando-se a temperatura de envelhecimento de 30°C para 80°C, observou-se uma redução na tenacidade à fratura das amostras. Isto pode ser explicado a partir da redução, observada experimentalmente (ver item 5.5), da percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras, com o aumento da temperatura de envelhecimento. Como foi discutido no item 2.2.1, a elevada tenacidade à fratura de materiais cerâmicos à base de zircônia estabilizada está diretamente relacionada à disponibilidade de fase tetragonal sujeita à transformação $t \rightarrow m$ em quando sujeita a um campo de tensões.

iii) aumentando-se o tempo de envelhecimento de uma para oito semanas, observou-se uma redução na tenacidade à fratura das amostras estudadas. Esse resultado mostrou-se coerente com os dados observados experimentalmente (ver item 5.5), segundo os quais foi observada uma redução de cerca de 1% na percentagem da fase tetragonal presente na superfície das amostras após oito semanas de envelhecimento.

iv) a variação do teor de ítria de 2 para 3 mol% resultou em queda na tenacidade à fratura das amostras estudadas. Esse resultado é coerente com os dados da literatura (MASAKI, 1986) a respeito da influência do teor de óxido estabilizante na tenacidade de materiais cerâmicos à base de Y-TZP. Além disso, conforme observado experimentalmente (ver item 5.5), a percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras envelhecidas aumentou com a variação do teor de Y_2O_3 . Segundo GAO et alii (1988), essa fração de fase tetragonal não estaria sujeita à transformação de fase, não promovendo, desta forma, o aumento da tenacidade à fratura desses materiais.

Quanto ao efeito das interações entre as variáveis A, B, C e D na tenacidade à fratura das amostras após ensaio de envelhecimento, foi observado que:

i) a interação entre as variáveis condição de sinterização e temperatura de envelhecimento (ab) não resultou em efeito significativo na tenacidade à fratura das amostras, o mesmo tendo sido verificado para os efeitos das interações entre as variáveis tempo de envelhecimento e

temperatura de envelhecimento (bc), condições de sinterização e concentração de ítria (ad), condição de sinterização, tempo e temperatura de envelhecimento (abc), condição de sinterização, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (abd), condição de sinterização, tempo de envelhecimento e teor de ítria (acd), temperatura e tempo de envelhecimento e teor de ítria (bcd), bem como para a interação simultânea entre as quatro variáveis (abcd).

ii) a interação entre as variáveis condição de sinterização e tempo de envelhecimento resultou em redução na tenacidade à fratura das amostras após envelhecimento, o mesmo tendo sido observado para a interação entre as variáveis temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bd) e tempo de envelhecimento e teor de ítria (cd).

A partir dos valores de DM obtidos para cada experimento, obteve-se uma equação representativa da tenacidade à fratura após o ensaio de envelhecimento. Esta equação é dada a seguir (ver Apêndice A):

$$K_{Ic_{emp}} = 14,05 - 2,33 x_b - 2,08 x_c + 0,91 x_{ac} - 5,30 x_d + 1,79 x_{bd} + 1,61 x_{cd} \quad (5.2)$$

6 - CONCLUSÕES

1. O aumento da temperatura de envelhecimento de 30°C para 80°C, correspondente a uma variação da taxa de transformação de fase $t \rightarrow m$, dada por $(\ln \frac{1}{1-\alpha})$, onde α é a fração de fase tetragonal que sofreu transformação, de 1,57E-4/dia para 0,08/dia, resultou em uma redução na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após envelhecimento em meio aquoso fisiológico.
2. Observou-se uma redução na percentagem da fase tetragonal presente na superfície das amostras após envelhecimento em solução de Ringer fisiológico, quando o tempo de envelhecimento variou de uma a oito semanas.
3. Alterando-se as condições de sinterização de 1450°C/4h para 1500°C/2h, não houve variação significativa na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após envelhecimento em meio aquoso fisiológico.
4. A variação do teor de ítria de 2 para 3 mol% resultou em um aumento na retenção da fase tetragonal presente na superfície das amostras, após envelhecimento em meio aquoso fisiológico.
5. A interação entre as variáveis condição de sinterização e temperatura de envelhecimento (ab) não resultou em efeito significativo nas variação da percentagem de fase tetragonal, o mesmo tendo sido verificado para o efeito da interação entre as variáveis condição de sinterização e tempo de envelhecimento (ac), condição de sinterização e teor de ítria (ad), tempo de envelhecimento e teor de ítria (cd), condição de sinterização, tempo e temperatura de envelhecimento (abc), condição de sinterização, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (abd), condição de sinterização, tempo de envelhecimento e teor de ítria (acd), tempo de envelhecimento, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bcd), bem como a interação simultânea entre as quatro variáveis (abcd).

6. A interação entre as variáveis tempo e temperatura de envelhecimento (bc) resultou em redução na percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após envelhecimento, enquanto que a interação entre as variáveis temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bd) resultou em um aumento na retenção da fase tetragonal.

7. A equação representativa da percentagem de fase tetragonal presente na superfície das amostras após o ensaio de envelhecimento é dada por :

$$\%t_{emp} = 97,85 - 4,30 x_b - 3,18 x_c - 3,18 x_{bc} + 1,70 x_d + 1,70 x_{bd}$$

8. Alterando-se as condições de sinterização de 1450°C/4h para 1500°C/2h, não houve variação significativa na tenacidade à fratura das amostras.

9. Aumentando-se a temperatura de envelhecimento de 30°C para 80°C, correspondente a uma variação da taxa de transformação de fase t→m, dada por $(\ln \frac{1}{1-\alpha})$, onde α é a fração de fase tetragonal que sofreu transformação, de 1,57E-4/dia para 0,08/dia, observou-se uma redução na tenacidade à fratura das amostras após envelhecimento em meio aquoso fisiológico.

10. Aumentando-se o tempo de envelhecimento de uma para oito semanas, observou-se uma redução na tenacidade à fratura das amostras estudadas.

11. A variação do teor de ítria de 2 para 3 mol% resultou em queda na tenacidade à fratura das amostras estudadas.

12. A interação entre as variáveis condição de sinterização e temperatura de envelhecimento (ab) não resultou em efeito significativo na tenacidade à fratura das amostras, o mesmo tendo sido verificado para os efeitos das interações entre as variáveis tempo de envelhecimento e temperatura de envelhecimento (bc), condições de sinterização e concentração de ítria (ad), condição de sinterização, tempo e temperatura de envelhecimento (abc), condição de sinterização, temperatura de envelhecimento e teor de ítria (abd), condição de sinterização,

tempo de envelhecimento e teor de ítria (acd), temperatura e tempo de envelhecimento e teor de ítria (bcd), bem como para a interação simultânea entre as quatro variáveis (abcd).

13. A interação entre as variáveis condição de sinterização e tempo de envelhecimento resultou em redução na tenacidade à fratura das amostras após envelhecimento, o mesmo tendo sido observado para a interação entre as variáveis temperatura de envelhecimento e teor de ítria (bd) e tempo de envelhecimento e teor de ítria (cd).

14. A equação representativa da tenacidade à fratura após o ensaio de envelhecimento é dada por:

$$K_{IC_{emp}} = 14,05 - 2,33 x_b - 2,08 x_c + 0,91 x_{ac} - 5,30 x_d + 1,79 x_{bd} + 1,61 x_{cd}$$

7 - SUGESTÕES

Este trabalho teve como objetivo avaliar a degradação da microestrutura e da tenacidade à fratura da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria em meio aquoso fisiológico. Os resultados obtidos nos ensaios *in vitro* servem de base à realização de um estudo mais amplo para a qualificação deste material em aplicações biomédicas.

A partir desses resultados, aliados à análise da literatura (WILLMAN,1993), foi possível destacar os seguintes aspectos a serem estudados:

1. Determinação do nível crítico de impurezas presentes nos pós de zircônia, responsável pela formação de fase vítrea nos contornos de grão durante a sinterização e conseqüente redução na resistência mecânica, resistência à fadiga e à corrosão desse material.
2. Degradação da resistência mecânica, tenacidade à fratura e resistência ao desgaste da Y-TZP, quando submetida a esforços cíclicos semelhantes àqueles desenvolvidos nas articulações a longo prazo.
3. Estudo da ocorrência de fadiga estática na Y-TZP a longo prazo, em ambiente corrosivo.
4. Determinação dos níveis aceitáveis de impurezas radioativas nesse material.

APÊNDICE A- PLANEJAMENTO DE EXPERIMENTOS E ANÁLISE ESTATÍSTICA DOS RESULTADOS

Geralmente, a realização de um trabalho experimental tem como objetivo a verificação da influência de uma ou mais variáveis sobre determinada propriedade ou característica do processo em estudo. Nesse sentido, a utilização de técnicas de planejamento de experimentos e de análise de resultados é fundamental para a obtenção de uma certeza estatística a respeito das respostas obtidas, bem como sobre as conclusões dela resultantes.

O método clássico de planejamento de experimentos envolve o estudo de uma variável de cada vez, a qual tem seu nível (valor) variado dentro de uma determinada faixa pré-estabelecida, enquanto que as demais são mantidas constantes. Em seguida, é realizada uma análise do efeito dessa variável na resposta obtida, a fim de determinar-se, estatisticamente, a existência de uma relação entre elas. Esse mesmo processo é, então, repetido para todas as variáveis envolvidas.

Esse método, entretanto, além de demorado, não permite a avaliação dos efeitos inerentes às possíveis interações entre as variáveis sobre a resposta. Entre os diversos métodos desenvolvidos para superar essa deficiência, o mais completo é o denominado **planejamento fatorial de experimentos** (MILLER, 1986).

Matematicamente, um experimento fatorial é representado pela expressão M^n , onde n é o número de fatores ou variáveis do processo que serão investigadas e M , é o número de níveis ou valores atribuídos para cada variável.

Na maioria das vezes, trabalha-se com dois níveis para cada variável ($M=2$), sendo um mínimo e um máximo, tomando como base de escolha experimentos anteriores, ensaios preliminares ou dados da literatura. É importante ressaltar que esse procedimento é válido apenas quando a relação entre a resposta e a variável for uma função linear entre os níveis escolhidos.

Nesse caso, o número de experimentos a serem efetuados será dado por 2^n , que representa o total das combinações possíveis entre os níveis e fatores selecionados.

Entre as vantagens inerentes à utilização do planejamento fatorial de experimentos cabe citar (ELIAS & VIANA, 1991):

- i) exige um pequeno número de ensaios;
- ii) permite agrupar ensaios individuais sem que haja alterações dos resultados finais, favorecendo a eliminação de erros sistemáticos;
- iii) os erros associados podem ser estimados durante os experimentos, através da obtenção de dois resultados (réplicas) para cada resposta;
- iv) os resultados obtidos podem ser utilizados no planejamento de ensaios posteriores;
- v) permite a análise da interação entre as variáveis;

Nesse método de planejamento, as variáveis são escolhidas e os experimentos enumerados e referenciados como descrito abaixo:

- i) os símbolos **a**, **b**, **c** e **d** representam os experimentos nos quais as variáveis **A**, **B**, **C** e **D** estão no seu nível máximo, respectivamente;
- ii) quando, em um ensaio, a variável está no seu nível mínimo, o símbolo que a representa é omitido;
- iii) o símbolo **(1)** é utilizado para a condição experimental na qual todas as variáveis estão no seu nível mínimo;

iv) o símbolo **ab** representa a condição na qual as variáveis **A** e **B** estão no nível máximo e as demais, no nível mínimo, representando a interação entre as variáveis **A** e **B**.

Uma vez obtidos os resultados, é necessário analisá-los estatisticamente a fim de determinar a significância de cada variável envolvida. Nessa etapa, foi utilizado o algoritmo de Yates associado ao teste "t" de Student (RICKMERS & TODD, 1967).

O algoritmo de Yates oferece um procedimento sistemático para o cálculo do efeito associado a cada variável individualmente e às associações entre elas. Esse método consiste das seguintes etapas (VILLAS BOAS, 1992):

i) listar as unidades experimentais na ordem padrão, com a simbologia utilizada na construção da tabela de experimentos;

ii) registrar, ao lado de cada unidade experimental, os resultados obtidos (ou a soma/média das réplicas);

iii) de acordo com o número de variáveis envolvidas, será formado um igual número de colunas, construídas da seguinte maneira, para um experimento 2^4 : os primeiros oito números das novas colunas são as somas de pares sucessivos dos números da coluna imediatamente anterior. Os outros 8 números são as diferenças entre esses pares consecutivos. É importante ressaltar que sempre se subtrai o primeiro número do par do segundo, independentemente de suas magnitudes.

iv) a coluna final, denominada **DM** ou desvio das médias, e que representa os efeitos de cada variável/interação sobre a resposta, é obtida dividindo-se os números da coluna imediatamente anterior pelo número de **graus de liberdade** (GL) associado ao experimento. No presente trabalho, $GL=8$, uma vez que foram realizados 16 experimentos com réplica, porém trabalhou-se com o valor médio das réplicas obtidas para cada experimento. O valor de DM relativo ao experimento (1) é obtido dividindo-se o número correspondente da coluna

imediatamente anterior pelo dobro do número de graus de liberdade associado ao experimento (RICKMERS & TODD, 1967).

A Tabela A.1 mostra o esquema de um planejamento fatorial 2^4 .

TABELA A.1

Esquema representativo de um planejamento de experimentos fatorial 2^4 .

Nº	Experimento	A	B	C	D
1	(1)	-	-	-	-
2	a	+	-	-	-
3	b	-	+	-	-
4	ab	+	+	-	-
5	c	-	-	+	-
6	ac	+	-	+	-
7	bc	-	+	+	-
8	abc	+	+	+	-
9	d	-	-	-	+
10	ad	+	-	-	+
11	bd	-	+	-	+
12	abd	+	+	-	+
13	cd	-	-	+	+
14	acd	+	-	+	+
15	bcd	-	+	+	+
16	abcd	+	+	+	+

Obs: (+) - nível máximo
 (-) - nível mínimo

O valor do parâmetro estatístico "t" associado a cada experimento é calculado a partir da seguinte relação:

$$t_i = \frac{D}{E} \frac{M_i}{P D M} , \tag{A.1}$$

onde: i = número do experimento (1,2,...,16);
 DM_i = valor da última coluna ;
 $EPDM$ = erro padrão do desvio das médias.

O valor de **EPDM** é obtido a partir da variância relativa a todo o conjunto de respostas obtidas com os experimentos, atribuindo-se esse valor a cada dado experimental. Dessa forma, os erros relativos a cada medida é maximizado, a fim de não se obter resultados errôneos na avaliação da significância estatística de cada variável/interação.

Assim, o valor de EPDM para um experimento com réplica, é calculado através das seguintes relações:

$$(EP)^2 = \frac{\sum (R_1 - R_2)^2}{G L x 2}, \quad (A.2)$$

onde: EP = erro padrão;
 R_1, R_2 = réplicas das respostas obtidas para cada um dos experimentos;
 GL = graus de liberdade.

$$(EPM)^2 = \frac{(EP)^2}{G L}, \quad (A.3)$$

onde: EPM = erro padrão da média
 $(EPDM)^2 = (EPM)^2 \times 2$

Após calcular os valores de t_j associados a cada um dos 16 experimentos, compara-se cada um deles ao valor de "t" tabelado, para o valor de GL e do nível de significância (α) escolhido.

A Tabela A.2 mostra alguns valores tabelados de $t = f(\alpha, GL)$.

TABELA A.2

Valores tabelados de $t = f(\alpha, GL)$ (RICKMERS & TODD, 1967)

Graus de Liberdade	$\alpha^1 = 0,50$	$\alpha^1 = 0,25$	$\alpha^1 = 0,10$	$\alpha^1 = 0,05$	$\alpha^1 = 0,025$	$\alpha^1 = 0,01$	$\alpha^1 = 0,005$
1	1,00000	2,4241	6,3138	12,706	25,452	63,657	127,32
2	0,81650	1,6036	2,9200	4,3027	6,2053	9,9248	14,089
3	0,76489	1,4226	2,3534	3,1825	4,1765	5,8409	7,4533
4	0,74070	1,3444	2,1318	2,7764	3,4954	4,6041	5,5976
5	0,72669	1,3009	2,0150	2,5706	3,1634	4,0321	4,7733
6	0,71756	1,2733	1,9432	2,4469	2,9687	3,7074	4,3168
7	0,71114	1,2543	1,8946	2,3646	2,8412	3,4995	4,0293
8	0,70639	1,2403	1,8595	2,3060	2,7515	3,3554	3,8325
9	0,70272	1,2297	1,8331	2,2622	2,6850	3,2498	3,6897
10	0,69981	1,2213	1,8125	2,2281	2,6338	3,1693	3,5814
11	0,69745	1,2145	1,7959	2,2010	2,5931	3,1058	3,4966
12	0,69548	1,2089	1,7823	2,1788	2,5600	3,0545	3,4284
13	0,69384	1,2041	1,7709	2,1604	2,5326	3,0123	3,3725
14	0,69242	1,2001	1,7613	2,1448	2,5096	2,9768	3,3257
15	0,69120	1,1967	1,7530	2,1315	2,4899	2,9467	3,2860
16	0,69013	1,1937	1,7459	2,1199	2,4729	2,9208	3,2520
17	0,68919	1,1910	1,7396	2,1098	2,4581	2,8982	3,2225
18	0,68837	1,1887	1,7341	2,1009	2,4450	2,8784	3,1966
19	0,68763	1,1866	1,7291	2,0930	2,4334	2,8609	3,1737
Graus de Liberdade	$\alpha^2 = 0,25$	$\alpha^2 = 0,125$	$\alpha^2 = 0,05$	$\alpha^2 = 0,025$	$\alpha^2 = 0,0125$	$\alpha^2 = 0,005$	$\alpha^2 = 0,0025$

Obs: α^1 = erro associado a uma distribuição bilateral.

α^2 = erro associado a uma distribuição unilateral.

Se $t_i > t_{tab}$, pode-se afirmar que o efeito associado à respectiva variável/interação é significativo estatisticamente, ou seja, a mudança no nível dessa variável/interação resulta em diferença estatisticamente discernível na resposta medida.

Com os valores de DM, é possível obter-se uma equação que representa matematicamente a resposta estudada. Sendo dm_i os valores dos efeitos associados a cada um dos experimentos, onde i é o experimento associado à variável/interação de variáveis significativas estatisticamente, têm-se que (RICKMERS & TODD, 1967):

$$R_{\text{emp}} = \sum dm_i x_i \quad (\text{A.1})$$

onde: R_{emp} = valor obtido através da equação (A.1) para a resposta estudada.

dm_i = valores dos efeitos associados a cada um dos experimentos.

i = experimento associado à variável/interação de variáveis significativas estatisticamente.

x_i = nível da variável/interação entre variáveis associado ao experimento, que pode ser +1 ou -1, conforme a variável esteja no seu maior ou menor nível.

8 - REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ANDERSON, R.M., BRAUN, L.M. Technique for the R-curve determination of Y-TZP using indentation produced flaws. J.Amer.Ceram.Soc., v. 73, n. 10, p.3059-3062, 1990.
- ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS, Rio de Janeiro. NBR-6023; referências bibliográficas. Rio de Janeiro, 1989, 19p.
- BASANI, H. Influência da microestrutura na tenacidade à fratura e resistência à flexão da zircônia tetragonal policristalina com adições de ítria. São Paulo: Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Universidade de São Paulo, 1992. 118p. (Dissertação, Mestrado em Tecnologia Nuclear).
- CAIÈS, B., STEFANY, Y. Long term in vivo and in vitro ageing of zirconia ceramic. In: FOURTH WORLD BIOMATERIALS CONGRESS, 1992, Berlin. Annals..., 1992, p.541.
- CAIÈS, B., HEINDI, R. Radioactivity of zirconia ceramics used for femoral heads. In: FOURTH WORLD BIOMATERIALS CONGRESS, 1992, Berlin. Annals..., 1992, p.14.
- CANNON, R.W. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: WATCHMAN, J. B. JR. (ed). Structural Ceramics. New York, p. 195-228, 1989.
- CHRISTEL, P., MEUNIER, A., HELLER, M., TORRE, J.P., PEILLE, C.N. Mechanical properties and short-term in-vivo evaluation of yttrium-oxide-partially stabilized zirconia. J.Biom.Mater.Res., v. 23, p. 45-61, 1989.
- DUCHEYNE, P. Bioceramics: Material characteristics versus *in vivo* behaviour. J.Biom.Mater.Res., v. 21, n. A2, p. 219-236, 1987.
- ELIAS, C.N., VIANA, C.S. O efeito da interação de variáveis nas propriedades do aço ausformado. In: 46º Congresso Anual ABM, 1991, São Paulo. Anais... São Paulo, 1991. v.1, p. 487-501.
- GAO, L., YEN, T.S., GUO, J.K. Influence of particle size on toughening in hot pressed Y-TZP. In: SOMYIA, S., YAMAMOTO, N., YANAGIDA, H. (ed). Science and Technology of Zirconia III. Ohio: The American Ceramic Society, Inc., p.405-414, 1988.

HECHT, N.L. Environmental effects on toughened zirconia ceramics. In: SOMYIA, S., YAMAMOTO, N., YANAGIDA, H. (ed.). Science and Technology of Zirconia III. Ohio: The American Ceramic Society, Inc., p. 133-144, 1988.

HENCH, L.L. Biomaterials. Science, v. 208, p. 826-831, 1980.

HENCH, L.L. Bioceramics: From concept to clinic. J.Am.Ceram.Soc., v. 74, n. 7, p. 1487-1510, 1991.

HULBERT, S.F.; YOUNG, F.A.; MATHEWS, R.S.; KLAWITTER, J.J.; TALBERT, C.D.; STELLING, F.H. Potential of ceramic materials as permanently implantable skeletal prostheses. J.Biomater.Res., v. 4, p. 433-456, 1970.

KUMAR, P., OKA, M., IKEUCHI, K., SHIMIZU, K., YAMAMURO, T., OKUMURA, H., KOTOURA, Y. Low wear rate of UHMWPE against zirconia ceramic (Y-PSZ) in comparison to alumina ceramic and SUS 316L alloy. J. Biom. Mater. Res., v. 25, p. 813-828, 1991.

LANG, F.F. Transformation toughening - part 1- size effects associated with the thermodynamics of constrained transformations. J.Mater.Sci., v. 17, p.225-234, 1982.

LANG, F.F. Transformation toughening - part 3- experimental observations in the $ZrO_2 - Y_2O_3$ system. J.Mater.Sci., v. 17, p. 240-248, 1982.

LIU, S., CHEN, I. Fatigue of yttria-stabilised zirconia: I, fatigue damage, fracture origins and lifetime prediction. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n. 6, p. 1197-1205, 1991.

LIU, S., CHEN, I. Fatigue of yttria-stabilised zirconia: II, propagation, fatigue striations and short-crack behaviour. J. Am. Ceram. Soc., v. 74, n. 6, p. 1206-1216, 1991.

MASAKI, T. Mechanical properties of toughened $ZrO_2 - Y_2O_3$ ceramics. J. Am. Ceram. Soc., v.69, n.8, p.638-640, 1986.

MILLER, R.E. Experimental Design. Chemical Engineering, v. 23, p. 113-117, 1986.

MURASE, Y., KATO, E. Role of water vapor in crystallite growth and tetragonal-monoclinic phase transformation of zirconia. J. Am. Ceram. Soc., v. 66, n.3, p.196-200,1983.

- NARITA, N., LENG, S., INADA, T., HIGASHIDA, K. Environmental effect on phase stability in Y-TZP ceramics. In: SOMIYA, S., SHIMADA, M., YOSHIMURA, M., WATANABE, R. Proceedings of The International Institute for The Science of Sintering Symposium. England: Elsevier Applied Science, p. 1130-1135, 1988.
- PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test-part 1- review of literature and formulation of standardised indentation toughness equations. Mater. Sci. Tech., v. 5, p. 865-872, 1989.
- PONTON, C.B., RAWLINGS, R.D. Vickers indentation fracture toughness test-part 2- application and critical evaluation of standardised indentation toughness equations. Mater. Sci. Tech., v.5, p. 961-976, 1989.
- RICKMERS, A.D., TODD, H.N. Statistics - An Introduction. Mc.Graw Hill, USA, 1967.
- RIEFER, W., MITTELMEIER, H. Evaluation of alumina and zirconia ceramics as implants for total hip replacement. In: FOURTH WORLD BIOMATERIALS CONGRESS, 1992, Berlin. Annals..., 1992, p.340.
- SASAKI, S. The effects of the surrounding atmosphere on the friction and wear of alumina, zirconia, silicon carbide and silicon nitride. Wear, v. 134, p.185-200, 1989.
- SATO, T., SHIMADA, M. Transformation of yttria-doped tetragonal zirconia polycrystals by annealing in water. J. Am. Ceram. Soc., v. 68, n.6, p. 356-359, 1985.
- SATO, T., OHTAKI, S., ENDO, T., SHIMADA, M. Changes in crystalline phases and microstructure on the surface of Y-TZP by annealing in humid conditions. In: SOMIYA, S., YAMAMOTO, N., YANAGIDA, H. (ed.). Science and Technology of Zirconia III. Ohio: The American Ceramic Society, Inc., p. 501-508, 1988.
- SHIMIZU, K., MAKINOUCHE, K., KUMAR, P., KOTOURA, T., YAMAMURO, T., OKA, M., NAKAMURA, T. Time -dependent changes in the mechanical properties of zirconia ceramic. J.Biomater.Res., v. 27, p. 729-734, 1993.
- STACHOWIAK, G.W., STACHOWIAK, G.B. Environmental effects on wear and friction of toughened zirconia ceramics. Wear, v. 160, p. 153-162, 1993.
- STEVENS, R. Zirconia and Zirconia Ceramics. Magnesium Elektron LTD, 1986, 53p.

THOMPSON, I., RAWLINGS, R.D. Mechanical behaviour of zirconia and zirconia-toughened alumina in a simulated body environment. Biomaterials, v.11, p. 505-508, 1990.

VILLAS BOAS, R.C. Planejamento estatístico de experimentos. Rio de Janeiro: PEMM/ COPPE/ UFRJ, 1992. (notas de aula).

WILLMAN, G. Zirconia -A medical-grade material? In: DUCHEYNE, P., CHRISTIANSEN, D. (ed). Bioceramics. Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine, Philadelphia, USA, November, 1993, p.271- 276.

YOSHIMURA, M., NOMA, T., KAWABATA, K., SUMIYA, S. Role of water on the degradation process of Y-TZP. J.Mater.Sci.Lett., v. 6, p. 465-467, 1987.

9 - BIBLIOGRAFIA CONSULTADA

- ANSTIS, G.R., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: I, direct crack measurements. J.Am.Ceram.Soc., v. 64, n. 9, p. 533-538, 1981.
- ANSTIS, G.R., CHANTIKUL, P., LAWN, B.R., MARSHALL, D.B. A critical evaluation of indentation techniques for measuring fracture toughness: II, strength method. J.Am.Ceram.Soc., v. 64, n. 9, p. 539-543, 1981.
- BANSAL, G.K., DUCKWORTH, W.H. Effects of moisture assisted slow crack growth on ceramic strength. J.Mater.Sci., v. 13, p. 239-242, 1978.
- BURGER, W., WILLMAN, G. Advantages and risks of zirconia ceramics in biomedical applications. In: DUCHEYNE, P., CHRISTIANSEN, D. (ed). Bioceramics. Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine, Philadelphia, USA, November, 1993, p. 299-304.
- CAIÉS, B., STEFANI, Y., OLAGNON, C., FANTOZZI, G. Mechanical characterization of a zirconia ceramic used as implant material. In: DUCHEYNE, P., CHRISTIANSEN, D. (ed). Bioceramics. Proceedings of the 6th International Symposium on Ceramics in Medicine, Philadelphia, USA, November, 1993, p. 259-264.
- CUTLER, R.A., REYNOLDS, J.R., JONES, A. Sintering and characterization of polycrystalline monoclinic, tetragonal and cubic zirconia. J.Am.Ceram.Soc., v. 75, n. 8, p. 2173-2183, 1992.
- DALGLEISH, B.J., RAWLINGS, R.D. A comparison of the mechanical behaviour of aluminas in air and simulated body environments. J.Biomater.Res., v. 15, p. 527-542, 1981.
- EVANS, A.G., CHARLES, E.A. Fracture toughness determination by indentation. J.Am.Ceram.Soc., v. 59, p. 371-372, 1976.
- FERBER, M.K., BROWN, S.D. Subcritical crack growth in dense alumina exposed to physiological media. J.Am.Ceram.Soc., v. 63, p. 424-429, 1980.
- HOWARD, C.J., KISI, E.H. "Polymorph method" determination of monoclinic zirconia in partially stabilized zirconia ceramics. J.Am.Ceram.Soc., v. 73, p. 3096-3099, 1990.

- LAWSON, S. A new technique for monitoring aging in yttria-tetragonal zirconia polycrystals. J.Am.Ceram.Soc., v. 76, n. 12, p. 3170-3172, 1993.
- OISHI, M., MATSUDA, Y., NOGUSHI, K., MASAKI, T. Correlations between strength and acoustic properties in yttria-stabilised zirconia polycrystals. J.Am.Ceram.Soc., v. 76, n. 12, p. 3159-3162, 1993.
- SCHMID, H.K. Quantitative analysis of polymorphic mixtures of zirconia by x-ray diffraction. J.Am.Ceram.Soc., v. 70, n. 5, p. 367-376, 1987.
- SCOTT, H.G. Phase relationships in the zirconia-yttria system. J.Mater.Sci., v.10, p. 1527-1535, 1975.
- WANG et ali. Study of abrasive wear resistance of transformation toughened ceramics. Wear, v. 165, p. 159-167, 1993.