

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO

ESCOLA DE ENGENHARIA DE LORENA

ALEXANDRE FERNANDES HABIBE

**Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO_2
utilizando um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ como
aditivo de sinterização**

Lorena - SP - Brasil

2007

ALEXANDRE FERNANDES HABIBE

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO_2 utilizando um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ como aditivo de sinterização

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para obtenção do título de Mestre em Engenharia dos Materiais.

Área de Concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr Claudinei dos Santos.

Lorena – SP
2007

FOLHA DE APROVAÇÃO

Alexandre Fernandes Habibe

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO_2 utilizando um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ como aditivo de sinterização

Dissertação apresentada à Escola de Engenharia de Lorena da Universidade de São Paulo para a obtenção do título de Mestre em Engenharia dos Materiais.

Área de Concentração: Materiais metálicos, cerâmicos e poliméricos.

Orientador: Prof. Dr Claudinei dos Santos.

Aprovado em: 30/03/2007

Banca Examinadora

Dr. Claudinei dos Santos – Escola de Engenharia de Lorena - USP

Dr. Carlos Nelson Elias – Instituto Militar de Engenharia - IME

Dr. Miguel Justino Ribeiro Barboza – Escola de Engenharia de Lorena - USP

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Biblioteca Especializada em Engenharia de Materiais
USP/EEL

Habibe, Alexandre Fernandes

Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO₂ utilizando um biovidro do sistema 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO como aditivo de sinterização. / Alexandre Fernandes Habibe; orientador Claudinei dos Santos.—Lorena, 2007.

132 f.: il.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena - Universidade de São Paulo.

1. Biocerâmica 2. ZrO₂-biovidro 3. Propriedades mecânicas 4. Caracterização I. Título.

CDU 666.3

DEDICATÓRIA

A todos aqueles que de todas as formas participaram dessa caminhada a meu lado, seja pelo apoio e incentivo, pelo auxílio nas horas de dificuldade ou pela compreensão relativa às horas em que a dedicação ao trabalho me impediu de estar mais presente no desenvolvimento das demais atividades familiares e profissionais. Dedico a todos, não apenas uma fração desse trabalho mas, uma parte relevante da minha vivência no campo da pesquisa, um processo de construção que transformou, complementando a minha natureza.

AGRADECIMENTOS

Aos Professores Claudinei dos Santos, Miguel Ribeiro Justino Barboza e Sebastião Ribeiro, pelo apoio e orientação.

Aos alunos de Iniciação Científica - Loriane David Maeda, Luis Henrique Perdão Teixeira e Juliana Kelmy Macário de Faria Daguano pelo apoio na realização das atividades experimentais.

Ao aluno de doutorado Luis de Araújo Bicalho pelo apoio e incentivo.

Aos amigos da oficina, em especial ao Waldir da retífica e o Sr Geraldo Prado.

Às Instituições USP-EEL, CTA e IPEN pelo apoio no desenvolvimento dos procedimentos experimentais.

RESUMO

Habibe, A. F. **Desenvolvimento e caracterização de cerâmicas à base de ZrO_2 utilizando um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$ como aditivo de sinterização.** 2007. 132f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

As cerâmicas à base de zircônia (ZrO_2) estabilizada com Y_2O_3 também designadas Y-TZP, possuem combinações únicas de propriedades entre os materiais cerâmicos, tais como, elevada tenacidade à fratura, alto módulo de ruptura por flexão, estabilidade química e biocompatibilidade. Devido a essas características, esses materiais possuem grande potencial para aplicação como componentes em sistemas de implantes dentários. A rota tradicional de processamento desses materiais cerâmicos se dá por conformação com subsequente sinterização via fase sólida, em temperaturas próximas a $1600\text{ }^{\circ}C$. O objetivo desse trabalho é o desenvolvimento de cerâmicas à base de ZrO_2 utilizando a rota de sinterização via fase líquida. Como aditivo de sinterização, é proposta a utilização de um biovidro, previamente obtido, baseado no sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$, visando reduzir as temperaturas finais de sinterização, mantendo a biocompatibilidade e atingindo propriedades mecânicas suficientes exigidas para sua aplicação como implante. Misturas de pós foram compactadas e sinterizadas em temperaturas de $1200^{\circ}C$ e $1300^{\circ}C$. Os corpos sinterizados foram caracterizados por densidade relativa, difração de raio X, MEV, além das propriedades mecânicas de dureza, tenacidade à fratura e resistência à fratura por flexão. A avaliação biológica preliminar foi realizada visando determinar a citotoxicidade desses materiais. Os resultados indicaram que cerâmicas sinterizadas a $1300^{\circ}C$ com teor de biovidro de 3% em peso, apresentaram as melhores propriedades. Nessas condições, densidade relativa próxima a 100% foi atingida. Além disso, os materiais sinterizados apresentaram dureza superior a 1160 HV, com tenacidade à fratura de $6,3\text{ MPa.m}^{1/2}$ e resistência a flexão em torno de 450 MPa. Os testes primários de biocompatibilidade indicaram que os materiais não apresentam citotoxicidade, indicando que sua utilização não afeta o crescimento celular periférico.

Palavras-chave: biocerâmica, ZrO_2 -biovidro, propriedades mecânicas, caracterização.

ABSTRACT

Habibe, A. F. **Development and characterization of ZrO₂-based ceramics with the addition of a bioglass based on 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO system as sintering additive.** 2007. 132p. Dissertation (Master of Science in Materials Engineering) - Escola de Engenharia de Lorena, Universidade de São Paulo, Lorena, São Paulo.

Yttria stabilized tetragonal zirconia polycrystalline (Y-TZP) have a singular combination of properties, regarding ceramic materials, like high fracture toughness, high rupture flexure modulus, chemical stability and biocompatibility. Because of this set of characteristics; this kind of material has good potential for the application as components for dental implants. The process in obtaining this material is based on solid-state sintering, considering temperatures close to 1600⁰C. The subject matter of this study is the development of ZrO₂ based ceramics, using liquid-phase route sintering. As sintering additive, was proposed the use of bioglass based on 3CaO.P₂O₅-SiO₂-MgO system. This sintering additive was proposed, in order to reduce the final sintering temperatures, but remaining the demanded mechanical properties for its application as dental implant. Powder mixtures were compacted and sintered at 1200°C and 1300°C. Sintered samples were characterized by relative density, X-ray diffraction, SEM, mechanical properties (hardness, fracture toughness and flexural strength), and primary biological evaluation was done in order to obtain the security level of these materials. The results indicate that ceramics sintered at 1300°C with 3%wt of bioglass presented the best properties. Considering this condition, relative density close to 100% was reached. In addition, sintered materials indicated hardness over 1160HV with fracture toughness of 6,3 MPa.m^{1/2} and flexural strength about 450 MPa. Biocompatibility preliminary tests indicated that the ceramic materials did not presented toxicity, indicating that not affects cellular growing.

Key-words: bioceramics, dental materials, ZrO₂-bioglass composite, mechanical properties, characterization.

LISTA DE FIGURAS

Figura 3.1	Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas	20
Figura 3.2	Tipos de prensagem	22
Figura 3.3	Fenômeno de molhamento de uma superfície	26
Figura 3.4	Ângulo diedral	28
Figura 3.5	Distribuição de fase líquida para diferentes valores de ângulo diedral numa junção tripla	28
Figura 3.6	Variação do ângulo diedral em função da relação γ_{SS}/γ_{SL}	29
Figura 3.7	Geometria de uma junção tripla com líquido segregado quando $\theta < \pi/6$	30
Figura 3.8	Força atrativa entre duas partículas	31
Figura 3.9	O efeito de dois valores extremos de ângulo de contato na força capilar entre duas partículas esféricas separadas por um líquido	32
Figura 3.10	Influência da solubilidade nos resultados de sinterização	33
Figura 3.11	Estágios de sinterização por fase líquida	34
Figura 3.12	Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido	35
Figura 3.13	Solução – reprecipitação, com crescimento e acomodação de forma dos grãos	37
Figura 3.14	Biocompatibilidade de implantes odontológicos	42
Figura 3.15	Estrutura Cristalina da Zircônia Monoclínica	45
Figura 3.16	Estrutura Cristalina da Zircônia Tetragonal	47
Figura 3.17	Estrutura Cristalina da Zircônia Cúbica	47
Figura 3.18	Diferentes Estruturas Cristalinas da Zircônia	48
Figura 3.19	Diagrama de Fases do Sistema $ZrO_2 - Y_2O_3$	50
Figura 3.20	Representação Esquemática das Tensões Geradas em uma Matriz	54
Figura 3.21	Mecanismo de Aumento de Tenacidade por Transformação da Zircônia	55

Figura 3.22	Diagrama Resistência - Probabilidade de Falha - Tempo	60
Figura 3.23	Defeitos em Materiais Cerâmicos	61
Figura 4.1	Fluxograma de atividades	71
Figura 4.2	Moinho utilizado na etapa de moagem/homogeneização	74
Figura 4.3	Absorção à vácuo do líquido das misturas de pós	75
Figura 4.4	Estufa utilizada na secagem das misturas de pós ZrO_2 – biovidro	75
Figura 4.5	Prensa Uniaxial modelo Schulz utilizada na compactação	76
Figura 4.6	Forno de Sinterização FE1600 - INTI	77
Figura 4.7	Retífica automática utilizada para preparo superficial das amostras sinterizadas	78
Figura 4.8	Politriz automática utilizada na preparação das amostras	79
Figura 4.9	Imagem mostrando superfície retificada e superfície ao final do polimento	79
Figura 4.10	Difratômetro de raios X utilizado na análise das fases	80
Figura 4.11	Microscópio eletrônico de varredura (MEV)	84
Figura 4.12	Metalizadora modelo Baltec MED 020	84
Figura 4.13	Microdurômetro modelo MICROMET 2004	85
Figura 4.14	Representação Esquemática da impressão Vickers e formação das trincas	87
Figura 4.15	Representação Esquemática do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos	88
Figura 5.1	Morfologia das partículas de ZrO_2 obtidas por Spray-dry.TZ-3YSB.	91
Figura 5.2	Morfologia das partículas de biovidro	91
Figura 5.3	Difratogramas de raios X da zircônia TZ 3YSB e da mistura de reagente para obtenção de biovidro	92
Figura 5.4	Difratogramas de raios X do biovidro	93
Figura 5.5	Difratogramas de raio X de zircônia estabilizada e sinterizada sem biovidro	96
Figura 5.6	Difratogramas de raios X da mistura 95:5	97
Figura 5.7	Difratogramas de raios X da mistura 90:10	98
Figura 5.8	Difratogramas de raios X da mistura 80:20	99

Figura 5.9	Difratogramas de raios X da mistura 70:30	100
Figura 5.10	Difratogramas de raios X das diferentes composições sinterizadas a 1200°C e 1300°C	101
Figura 5.11	Percentual de fase monoclinica em função da quantidade de biovidro	102
Figura 5.12	Micrografias dos compósitos sinterizados a 1300°C	103
Figura 5.13	Influência da temperatura de sinterização na densificação dos materiais cerâmicos	104
Figura 5.14	Difratogramas de raios X das amostras sinterizadas com teores variados de biovidro	106
Figura 5.15	Efeito da quantidade de biovidro na densidade relativa e teor de fase monoclinica	107
Figura 5.16	Dureza e tenacidade à fratura das amostras em função da temperatura de sinterização e do teor de biovidro	109
Figura 5.17	Resistência à flexão em função da quantidade de biovidro adicionado à matriz de ZrO ₂	110
Figura 5.18	Típica superfície de fratura de amostras ZrO ₂ - biovidro	111
Figura 5.19	Detalhe do maior poro presente na superfície de amostras ZrO ₂ - biovidro	111
Figura 5.20	Tensão residual térmica como função do teor de biovidro	114
Figura 5.21	Curva de viabilidade celular dos compósitos ZrO ₂ - biovidro	117

LISTA DE TABELAS

3.1	Característica dos Polimorfos da Zircônia	45
3.2	Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio	49
4.1	Características da Zircônia TZ-3YSB - Tosoh	72
5.1	Características físicas gerais dos compósitos	95
5.2	Percentual de fase monoclínica nas amostras	102
5.3	Resultados da microdureza e tenacidade à fratura de amostras sinterizadas a 1200°C e 1300°C	108

SUMÁRIO

	Página	
1	INTRODUÇÃO	15
2	OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA	18
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	19
3.1	Processamento de Materiais Cerâmicos	19
3.1.1	Características dos Pós Cerâmicos	19
3.1.2	Conformação dos Pós	20
3.1.3	Sinterização	23
3.1.3.1	Sinterização via Fase Líquida	23
3.2	Biomateriais	38
3.2.1	Classificação dos Biomateriais quanto à Resposta Biológica	41
3.2.1.1	Materiais Bioinertes	43
3.2.1.2	Materiais Bioreativos	43
3.2.1.3	Materiais Bioativos	44
3.3	Zircônia	44
3.3.1	Estrutura Cristalina da Zircônia	44
3.3.2	Zircônia Monoclínica	45
3.3.3	Zircônia Tetragonal	45
3.3.4	Zircônia Cúbica	46
3.3.5	Estabilização da Zircônia	48
3.3.6	Zircônia Parcialmente Estabilizada (PSZ)	51
3.3.7	Zircônia Tetragonal Policristalina (TZP)	51
3.3.8	Zircônia Totalmente Estabilizada	51
3.3.9	Transformação Martensítica (T-M)	52
3.3.10	Mecanismos de Tenacificação	53

3.3.11	Aumento da Tenacidade Induzido por Tensão	54
3.4	Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos	58
3.4.1	Modelo de Comportamento Mecânico	60
3.4.2	Compósito Cerâmica-Cerâmica	62
3.5	Utilização de Biovidros como Aditivos de Sinterização	68
4	MATERIAIS E MÉTODOS	71
4.1	Materiais	72
4.2	Métodos	73
4.2.1	Preparação do Biovidro	73
4.2.2	Preparação da Mistura de Pós	74
4.2.3	Preparação das Amostras	76
4.2.4	Sinterização	77
4.2.4.1	Retificação e Preparação dos Corpos-de-Prova para Ensaios de Flexão	77
4.2.5	Caracterizações	80
4.2.5.1	Caracterização das misturas dos pós	80
4.2.5.2	Caracterização dos compactos	81
4.2.5.3	Microestrutura e fases presentes	82
4.3	Propriedades Mecânicas	85
4.3.1	Dureza Vickers (HV)	85
4.3.2	Tenacidade à fratura (K_{Ic})	86
4.3.3	Módulo de Ruptura por Flexão	88
4.4	Testes de Avaliação biológica	89

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	91
5.1	Caracterização das Matérias-Primas	91
5.1.1	Caracterização Microestrutural	91
5.1.2	Caracterização das Fases Presentes	92
5.1.3	Dilatometria	95
5.2	Caracterizações após sinterização	96
5.2.1	Análise de fases de amostras sinterizadas	96
5.2.2	Microestrutura	103
5.2.3	Densificação	104
5.2.4	Otimização da Composição	105
5.2.5	Propriedades Mecânicas	108
5.2.5.1	Tensões Residuais	112
5.2.6	Avaliação Biológica Preliminar	117
6	CONCLUSÕES	119
	REFERÊNCIAS	120
	APÊNDICES	
	Apêndice A – Balanço de massa para obtenção dos 100% em peso de biovidro	124
	Apêndice B – Detalhes dos testes de Citotoxicidade	126
	ANEXOS	
	Anexo 1 – Publicações relacionadas a esse trabalho	132

1- INTRODUÇÃO

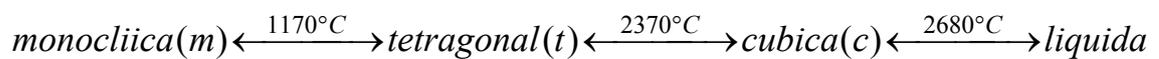
O desenvolvimento de tecnologias para a produção de novos materiais tem sido motivado pela demanda por materiais que executem novas funções ou desempenhem antigas funções de forma mais adequada. O desenvolvimento de cerâmicas avançadas teve início na década de 70 e tem alcançado resultados promissores nos últimos anos, sendo verificada uma contínua evolução no desenvolvimento e uso destes materiais em diversas aplicações, antes não consideradas.

Uma relevante evolução nas técnicas de restauração dentária vem sendo estabelecida pelo uso de materiais cerâmicos. Esses materiais apresentam vantagens relativas, devidas ao ótimo desempenho das suas propriedades funcionais, principalmente estética, biocompatibilidade e resistência química. A tendência das técnicas de utilização de cerâmica dental vem sendo a eliminação da subestrutura metálica das restaurações, inclusive das restaurações sobre implantes, visando uma melhor estética. Para este fim, devem ser utilizadas, cerâmicas com maior tenacidade à fratura e resistência à fratura, reduzindo sua fragilidade.

A implantodontia é a especialidade da odontologia que tem por objetivo a reposição de elementos dentários perdidos ou removidos. Na implantodontia, a estética é fator de grande importância, e deve-se considerar que os materiais protéticos metálicos comprometem esse requisito em algumas situações. Com base nesse pensamento, alguns sistemas de implantes utilizam componentes protéticos cerâmicos. Cabe ressaltar que estes componentes apresentam limitações mecânicas, devido à característica frágil das cerâmicas. Considerando que como indicadores relativos à utilização de cerâmicas como materiais estruturais em implantes, pode-se assinalar, como aceitáveis, para atendimento às solicitações provenientes do trabalho de mastigação, uma resistência à fratura por flexão $\sigma_{flexão}$ da ordem de 250 MPa

e tenacidade à fratura K_{Ic} da ordem de 3 MPa.m^{1/2}. Entende-se que resultados de caracterização superiores a estes indicadores representam garantia de confiabilidade (ANUSAVICE, 2005).

A utilização de cerâmicas densas a base de zircônia, ZrO₂, vem sendo proposta em função do material, apresentar biocompatibilidade, elevada dureza e resistência ao desgaste, além de resistência à fratura e elevada tenacidade à fratura (DE AZA et al., 2002). A zircônia apresenta as seguintes transformações de fase.



Sabe-se que a transformação $t \rightarrow m$ na zirconia pura durante o resfriamento trata-se de uma transformação martensítica reversível e atérmica, associada com uma finita mudança no volume da ordem de 3 a 6%. Esse fenômeno induz o fracionamento da parte sinterizada da zircônia pura. Vários aditivos (Y₂O₃, CeO₂, MgO, etc.) são usualmente utilizados para estabilizar em altas temperaturas, as fases tetragonal e/ou cúbica, na microestrutura sinterizada.

A zircônia estabilizada com Y₂O₃, (Y-TZP), tornou-se uma alternativa a utilização da alumina como biocerâmica, uma vez que é também inerte em meio fisiológico, apresenta maior resistência à flexão, maior tenacidade à fratura e menor módulo de elasticidade (NONO,1990). Além de suas propriedades mecânicas, a zircônia torna-se esteticamente viável quando polida. A zircônia tetragonal policristalina é muito utilizada como agente tenacificador de cerâmicas, pois esse material possui uma transformação de fase induzida por tensão da fase tetragonal metaestável para fase monoclinica das partículas de zircônia, a qual é acompanhada de uma expansão volumétrica (3 a 6%) (STEVENS,1986). A transformação absorve parte da energia necessária para a propagação da trinca, ocorrendo um aumento da tenacidade à fratura.

Biovidros são materiais bioativos, os quais se baseiam na seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN; DUCHEYNE, AWERBUCH, 1992). A utilização de biovidros como aditivos de sinterização foi estudada por Amaral (2002) e Huang (2003) para sinterização de Si_3N_4 e ZrO_2 respectivamente. A sua utilização reduziu a temperatura final de sinterização, sem afetar significativamente as propriedades desses materiais para aplicações dentárias. Outra vantagem desse sistema é que o coeficiente de expansão térmica desses materiais é próximo ao dos materiais utilizados como revestimento estético em próteses dentárias. O estudo proposto visa obtenção de um novo material com propriedades significativas para uso como implante, com redução do custo final do produto, e com avanços em relação à adesão entre a peça cerâmica e o revestimento estático odontológico (coroas dentárias).

2- OBJETIVOS E JUSTIFICATIVA

Os objetivos desse trabalho foram focados no desenvolvimento e caracterização de cerâmicas a base de ZrO_2 sinterizadas via fase líquida considerando a utilização de um biovidro do sistema $3CaO.P_2O_5-SiO_2-MgO$, como aditivo de sinterização.

Esse estudo se baseia na possibilidade de desenvolvimento de um material com propriedades promissoras com vistas à utilização em implantodontia e as possíveis vantagens recairão sobre uma rota de obtenção que induza uma menor taxa de utilização de energia na etapa de sinterização e simplificação dos processos em posteriores etapas de acabamento.

3- REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 - Processamento de materiais cerâmicos

Nesse capítulo são apresentadas as principais etapas de processamento dos materiais cerâmicos visando sua conformação, densificação e conseqüentes melhorias nas propriedades físicas, químicas e mecânicas.

3.1.1 – Características dos Pós Cerâmicos

A Figura 3.1 apresenta a representação esquemática de um sistema de partículas. Um sistema de partículas, de uma forma geral, se apresenta sob a forma de aglomerado, o qual é formado de partículas fracamente ligadas entre si. Partícula por sua vez, é um conjunto de grãos que possuem orientações e posições distintas entre si. Uma avaliação das características dos sistemas de partículas utilizados na obtenção de corpos compactados deve ser elaborada tal que, os pós devam ser de alta pureza, com partículas de menor tamanho médio possível. Quanto menor o tamanho médio de partículas, maior a área superficial e, conseqüentemente, maior a energia associada ao sistema e menor a temperatura de sinterização requerida para obtenção de materiais com alta densidade relativa. Os pós devem possuir distribuição de tamanho de partículas estreita para evitar o crescimento excessivo de alguns grãos, e deve-se evitar a formação de aglomerados, pois estes sinterizam mais rápido que as partículas ao seu redor gerando falhas internas após a sinterização. Para promover a fragmentação de possíveis aglomerados, utiliza-se a moagem dos pós. Este processo visa ainda, reduzir o tamanho médio das partículas, modificar a distribuição do tamanho e a forma das partículas (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

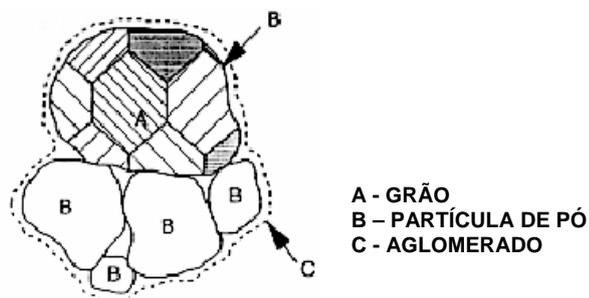


Figura 3.1 – Terminologia comum dos elementos, em um sistema de partículas (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

3.1.2 - Conformação dos Pós

O objetivo desta etapa é consolidar o pó em um formato pré-determinado, através da aplicação de uma carga, tal que, haja resistência mecânica suficiente para o manuseio do corpo. Este material compactado é chamado de corpo a verde e a sua resistência mecânica é originada pela interação mecânica entre as irregularidades das superfícies das partículas (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A resistência mecânica a verde de um compacto pode aumentar pelo aumento da rugosidade superficial das partículas criando mais sítios de interação mecânica e gerando maior área de ligação entre essas partículas, assim como pelo aumento da pressão de compactação (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Um parâmetro muito importante avaliado na etapa de compactação, e que têm influências críticas durante a sinterização é a massa específica a verde do compacto. Corpos com alta densidade relativa a verde são requeridos para facilitar a aglutinação dos mecanismos de sinterização, e a densidade a verde obtida está diretamente ligada ao tipo de

técnica empregada na compactação do corpo cerâmico (THÜMMLER; OBERACKER, 1993)..

A forma de aplicação de carga sobre o pó define a técnica a ser utilizada no processo de compactação, também chamado de prensagem. A prensagem pode ser:

- uniaxial: quando a carga aplicada sobre uma matriz contendo o pó cerâmico se dá em um único eixo. Esta técnica pode ser executada por matriz com única ação de pistão, ou por dupla ação dos pistões. A prensagem uniaxial possui as vantagens de um controle dimensional mais eficiente já que as paredes da matriz são fixas. Para resultados mais satisfatórios de massa específica a verde, pode-se incorporar lubrificantes aos pós, minimizando os efeitos do atrito entre as partículas e as paredes da matriz.
- isostática: quando a carga é distribuída de maneira uniforme na matriz. Nesta técnica o corpo cerâmico é inserido em uma câmara, e o fluido existente neste compartimento emite pressões uniformes em todas as direções do compacto. Esta técnica fornece melhores resultados de densidade a verde que as outras técnicas, além de evitar a formação de gradientes de densidade nos corpos cerâmicos. A Figura 3.2 apresenta um esquema dos tipos de prensagem descritos.

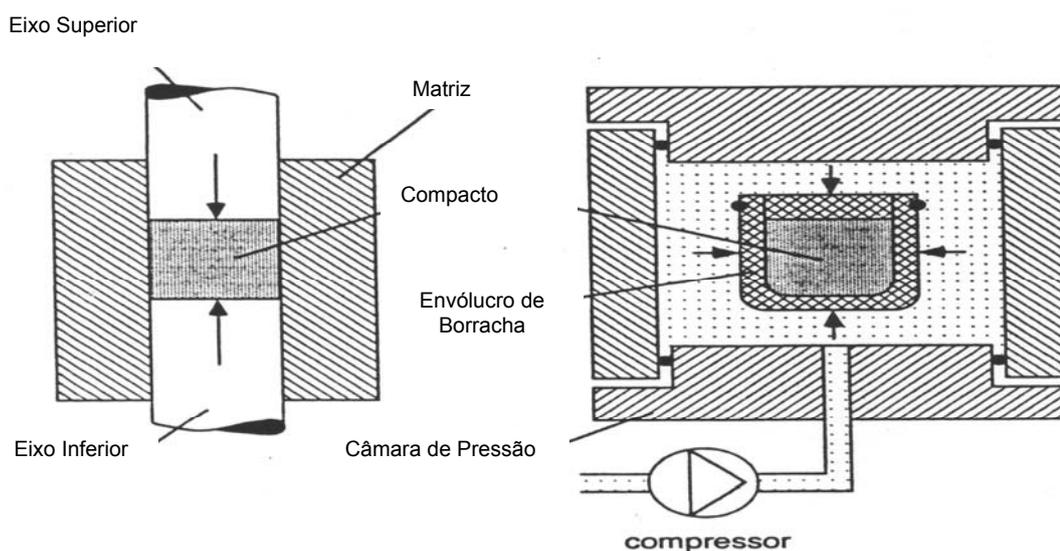


Figura 3.2 – Tipos de prensagem: a) Prensagem Uniaxial com dupla ação de pistões; (b) Prensagem Isostática (THÜMMLER; OBERACKER, 1993)

Um dos grandes problemas encontrados durante a prensagem, é a variação de densificação no corpo conformado e ainda não sinterizado. Este gradiente de densidade gera sérios problemas durante a sinterização que culminam na formação de corpos sinterizados com regiões mais densas e outras com maior presença de poros (GERMAN, 1994; THÜMMLER; OBERACKER, 1993). A técnica de prensagem isostática produz melhores resultados de massa específica a verde que a prensagem uniaxial, obtendo assim corpos com maior massa específica a verde e com menor gradiente de densidade (THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

Alguns parâmetros devem ser estudados para que resultados satisfatórios de compactação sejam alcançados. A velocidade de prensagem não pode ser muito rápida pois as bolhas de ar podem ficar aprisionadas. Sendo assim, pode-se ter uma redução na densidade do corpo a verde. A velocidade de descarregamento também deve ser verificada, pois, influencia no tamanho e distribuição dos poros. A pressão exercida na prensagem também deve ser estudada, pois a aplicação de baixas pressões de compactação resulta em corpos que não atingem a densidade final pretendida. Em contrapartida, pressões em excesso promovem

a formação de defeitos na microestrutura devido a não homogeneidade na distribuição de tensões, tais como regiões mais densas e outras menos densas (GERMAN, 1996; MESING; MARKHOFF; McCOY,1982)

3.1.3 - Sinterização

O processo de sinterização pode ser entendido como um processo térmico cujo objetivo principal é produzir uma forte união entre partículas quando ativadas termicamente. A sinterização pode ocorrer a temperaturas abaixo do ponto de fusão do material cerâmico através do transporte difusional de átomos, ou ainda ocorrer através da formação de uma fase líquida, fase esta formada a partir da utilização de aditivos que se fundem a temperaturas inferiores às de temperatura de sinterização do material base (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GERMAN,1996)

De acordo com as propriedades requeridas, é importante o controle do grau de porosidade dos materiais cerâmicos, pois para certas propriedades como, condutividade térmica, translucidez e alta resistência mecânica, uma baixa porosidade é requerida; ao passo que em propriedades como permeabilidade, materiais com alta porosidade são exigidos. Assim, a escolha do processo de sinterização também se deve ao grau de porosidade pretendido nos corpos sinterizados.

3.1.3.1 - Sinterização via Fase Líquida

O processo de sinterização via fase líquida se traduz em um processo no qual há a necessidade de que um dos componentes da mistura de pós tenha ponto de fusão inferior ao

componente base da mistura, fazendo com que ele se funda, formando uma fase líquida que molha completamente a fase sólida, que provoca um aumento na velocidade de sinterização. Em misturas de pós envolvendo a formação de duas fases, é possível formar uma fase líquida de baixo ponto de fusão, que pode ser um meio eficiente de transporte de massa para os átomos do constituinte principal, pelo maior coeficiente de difusão que existe nos materiais líquidos, favorecendo a densificação (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GERMAN,1996). Este tipo de sinterização é regido principalmente pelo mecanismo de solução-reprecipitação dos sólidos (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976), gerando aumento do tamanho de grão, redução dos poros e conseqüente aumento da densidade relativa. A densidade relativa é a relação entre a massa específica do material sinterizado e a massa específica teórica do compacto (considerado para um material 100 % denso ou sem presença de poros). Para obtenção de uma sinterização rápida, eficiente e com altos valores de densidade relativa, são necessários que alguns fatores importantes sejam considerados: o molhamento da fase sólida pelo líquido formado (avaliado pelo ângulo de contato), uma quantidade apreciável de fase líquida, viscosidade do líquido formado, solubilidade e difusividade do sólido no líquido, ângulo diedral, temperatura e tempo de sinterização e atmosfera de sinterização.

A sinterização via fase líquida possui uma série de vantagens em relação a sinterização por fase sólida. Dentre elas pode-se citar: uma maior velocidade de sinterização (devido ao alto coeficiente de difusão no estado líquido em relação ao estado sólido), um rápido rearranjo (a presença de líquido entre as partículas sólidas diminui a força de atrito entre as partículas), há um melhor empacotamento microestrutural e um controle maior do tamanho dos grãos. Por outro lado, a presença de uma fase líquida diminui a resistência mecânica do corpo cerâmico em trabalhos à altas temperaturas, pelo amolecimento desta fase intergranular formada.

- Molhamento e ângulo diedral

O estudo do balanço de energias interfaciais do sistema sólido-líquido-gasoso (atmosfera) é responsável pelo fenômeno de molhamento do sólido pelo líquido. A relação entre superfície e a energia interfacial determina o molhamento de um líquido em uma superfície sólida. Ao considerar-se a configuração estável de um líquido em uma superfície sólida, se a energia interfacial sólido-líquido (γ_{SL}) é alta, o líquido tende a forma esférica (Figura 3.3-b). Em contraste, se a energia interfacial sólido-vapor (γ_{SV}) é alta, o líquido tende ao espalhamento indefinidamente para eliminar esta interface, como mostra a (Figura 3.3-c). Considerando um desenvolvimento intermediário do estudo das interfaces, tem-se o molhamento (Figura 3.3-a).

Ao considerar um sistema sólido-líquido-vapor como em condições de equilíbrio, o balanço das energias interfaciais é apresentado nas Equações 3.1 e 3.2 e define o ângulo de contato (θ) entre o líquido e a superfície do sólido.

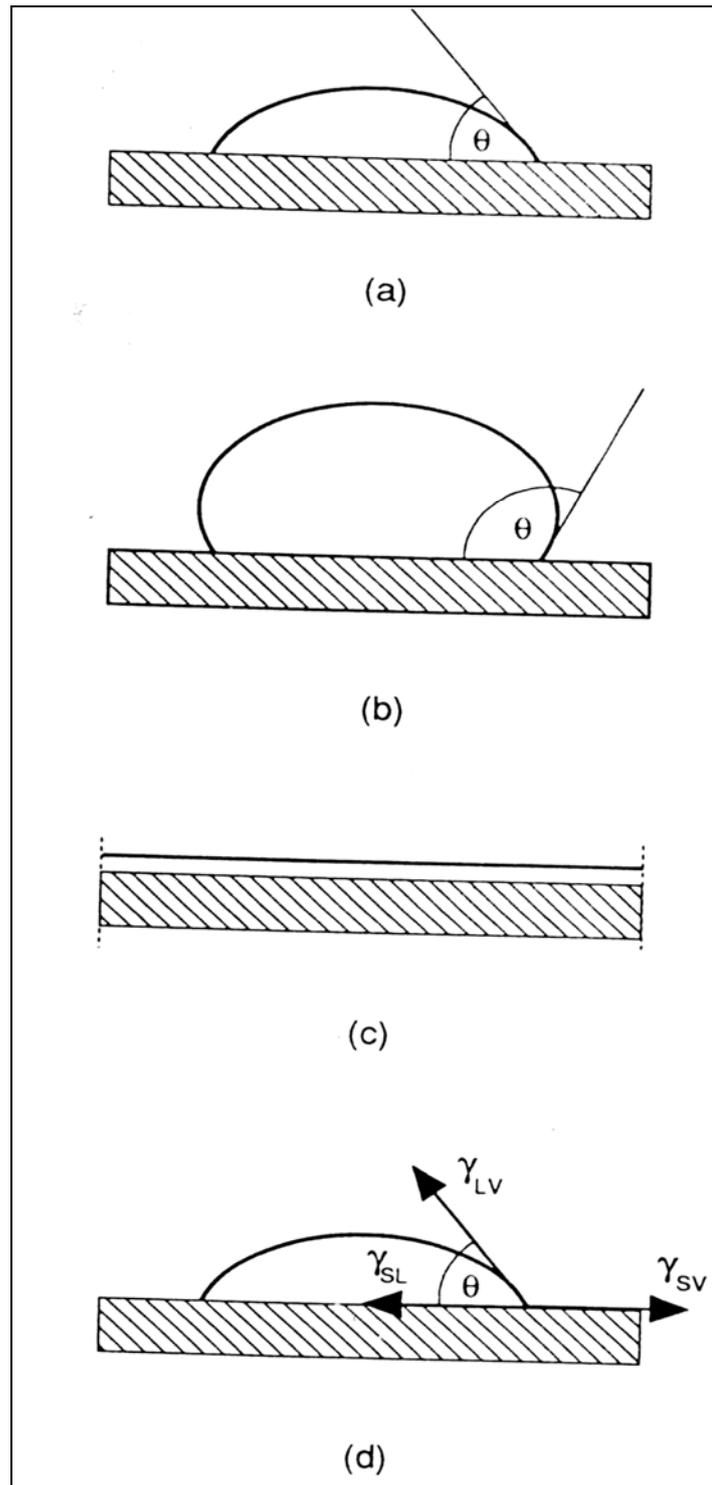


Figura 3.3 - Fenômeno de molhamento de uma superfície: (a) molhamento ($\theta < 90^\circ$); (b) não-molhamento ($\theta > 90^\circ$) e (c) espalhamento do líquido sobre a superfície ($\theta = 0^\circ$) (d) distribuição de tensões interfaciais. (RAHAMAN, 1995).

Desta forma, há uma definição se o líquido molhará ou não a superfície do grão, como esquematizado na Figura 3.3. De acordo com a equação de Young, tem-se que:

$$\gamma_{LV} \times \cos \theta = \gamma_{SV} - \gamma_{SL} \quad (3.1)$$

$$\cos \theta = \frac{(\gamma_{SV} - \gamma_{SL})}{\gamma_{LV}} \quad (3.2)$$

Sendo que:

γ_{sv} = Energia da interface sólido-vapor
 γ_{sl} = Energia da interface sólido-líquido
 γ_{lv} = Energia da interface líquido-vapor

Seguindo o esquema apresentado na Figura 3.3, observa-se ainda que, quando o ângulo de contato (θ) é superior a 90° , ou seja, a energia da interface sólido-líquido é intensificada, o líquido existente não molha a superfície. Quando θ é inferior a 90° o líquido molha a superfície e quando θ é igual a 0° ele se espalha completamente sobre ela. Quando o valor de θ igual a 90° , dizemos que este é o limite entre o comportamento de molhamento e o não molhamento (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

O espalhamento é a condição na qual o líquido é completamente disperso na superfície sólida ($\theta = 0$). Uma relação entre a energia superficial, dada pela Equação 3.3, determina o molhamento e a tendência ao espalhamento de acordo com o coeficiente de espalhamento (S). Para o espalhamento ocorrer é necessário que S_{SL} (espalhamento na interface sólido-líquido) seja positivo, ou ainda, que γ_{LV} seja maior que γ_{SL} .

$$S_{sl} = \gamma_{sv} - (\gamma_{lv} + \gamma_{sl}) \quad (3.3)$$

Ampliando o raciocínio para um sólido policristalino, podemos dizer que quando ele é imerso em uma fase líquida ou vapor, o ângulo diedral é determinado pela razão da energia

de contorno de grão com a energia de superfície sólido-líquido ou sólido-vapor, como mostrado na Figura 3.4.

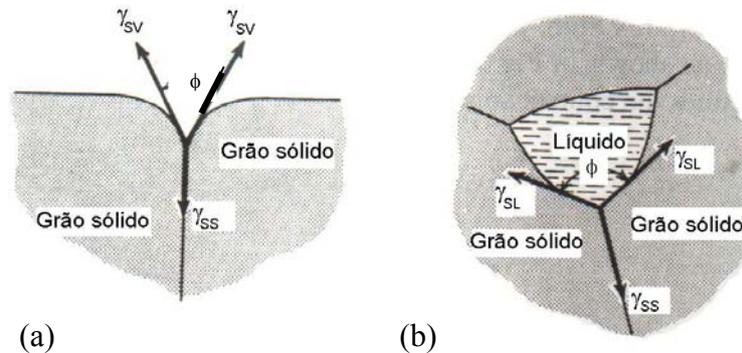


Figura 3.4- Ângulo diedral: (a) Contorno de grão em equilíbrio com a fase vapor na superfície; (b) Contorno de grão em equilíbrio com um líquido (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

No caso da formação de líquido durante a sinterização, o ângulo diedral (ϕ) mede a penetrabilidade do líquido nos contornos de grão, e é expresso através da Equação 3.6 (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976).

$$\phi = \arccos\left(\frac{\gamma_{ss}}{2 \cdot \gamma_{sl}}\right) \quad (3.4)$$

Na sinterização via fase líquida, quando uma certa quantidade de líquido é formada, a sua distribuição (penetração) entre os grãos da fase sólida depende do ângulo diedral (ϕ), como mostrado na Figura 3.7.

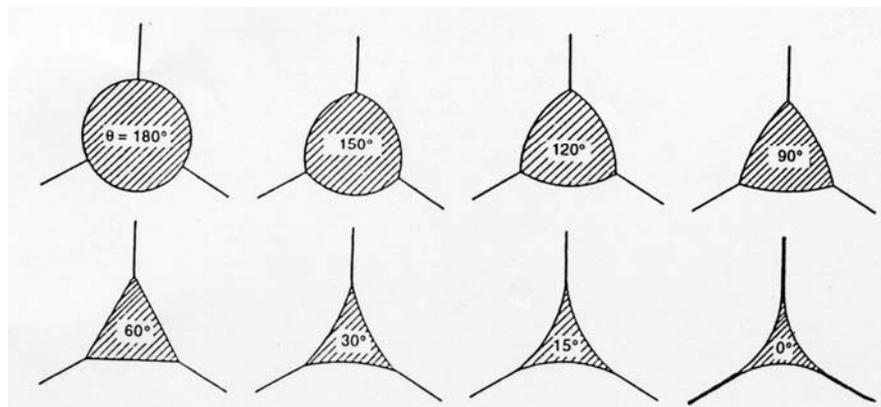


Figura 3.5 - Distribuição de fase líquida para diferentes valores de ângulo diedral numa junção tripla (GERMAN, 1996).

Para que o líquido penetre nos contornos, é necessário que o ângulo diedral seja pequeno. Para que isto ocorra, a energia interfacial γ_{SL} deve ser muito menor que γ_{SS} , pois se a relação γ_{SS}/γ_{SL} é igual ou maior a 2, ϕ é igual a zero, e no equilíbrio, as faces de todos os grãos são envolvidas pela fase líquida, ou seja, há penetração total do líquido nos contornos de grãos. Se a razão entre γ_{SS}/γ_{SL} varia entre $\sqrt{3}$ e 2, ϕ varia entre 0° e 60° e o líquido forma uma estrutura contínua ao longo das bordas dos grãos. Para γ_{SS}/γ_{SL} variando entre 1 e $\sqrt{3}$, ϕ situa-se entre 60° e 120° , a fase líquida envolve parcialmente os grãos, porém não forma canais longos e contínuos. A Figura 3.8 apresenta um gráfico que relaciona o ângulo diedral com a razão de energias γ_{SS}/γ_{SL} .

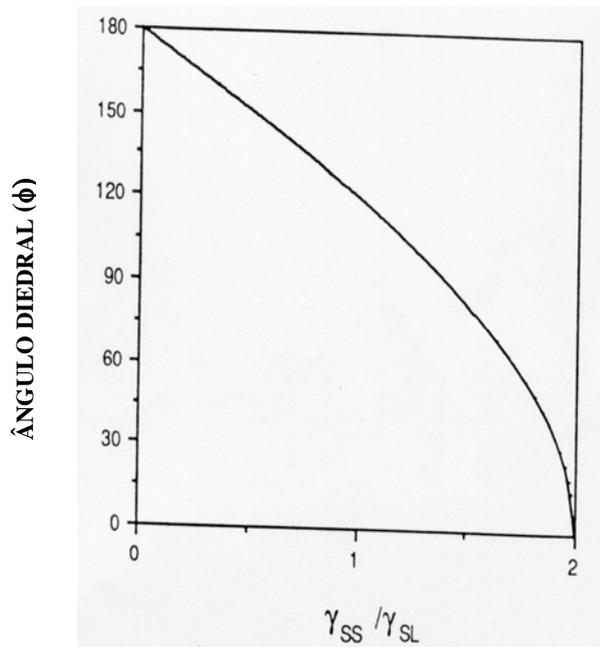


Figura 3.6 – Variação do ângulo diedral em função da relação γ_{SS}/γ_{SL} (RAHAMAN, 1995).

Estudos termodinâmicos relacionados à estabilidade da fase vítrea formada a partir da fase líquida mostram que esta fase vítrea aloja-se preferencialmente nos pontos triplos e contornos de grãos (THÜMMLER; OBERACKER, 1993). Reforçando o estudo feito

anteriormente, conclui-se que a estabilidade da fase líquida em um sistema depende de fatores como: (1) ângulo diedral, que quando inferior a 60° , o líquido é estável e sua cristalização não é possível; (2) o raio de curvatura da interface fase vítrea-cristal; e (3) a fração volumétrica do vidro. A Figura 3.7 mostra a geometria de uma junção tripla, como forma de ilustrar uma junção tripla ideal, para preenchimento da fase vítrea.

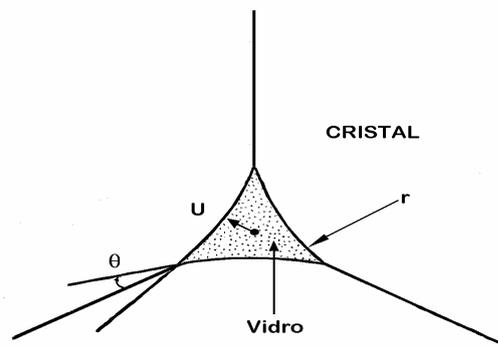


Figura 3.7 - Geometria de uma junção tripla com líquido segregado quando $\theta < \pi/6$ ($2\theta =$ ângulo diedral; $r =$ raio de curvatura e $U =$ raio do canal) (THÜMMLER; OBERACKER, 1993)

- Capilaridade

Considera-se capilaridade como sendo a relação de forças na interface sólido-líquido. As forças de adesão, sólido-líquido, são maiores que as forças de coesão, em meio poroso, causada pela tensão superficial e dependem das grandezas relativas de coesão do líquido e de adesão do líquido na superfície do sólido ou do poro. Assim há molhamento quando a força de adesão for maior que a força de coesão e o líquido não molha a fase sólida quando a força de coesão é maior que a força de adesão. Esta diferença de forças está diretamente relacionada com o tamanho dos poros e assim o líquido fluirá para dentro das regiões de poros de menor diâmetro (GERMAN,1996). Considera-se que um compacto a verde possui

microestrutura heterogênea, com gradientes de empacotamento e tamanhos de poros diferentes levando o gradiente de penetração do líquido no interior de compacto. Quando duas partículas são envolvidas por um líquido, pode-se gerar uma força atrativa entre essas duas partículas, conforme a Figura 3.8, melhorando o rearranjo e aumentando a densificação final do compacto.

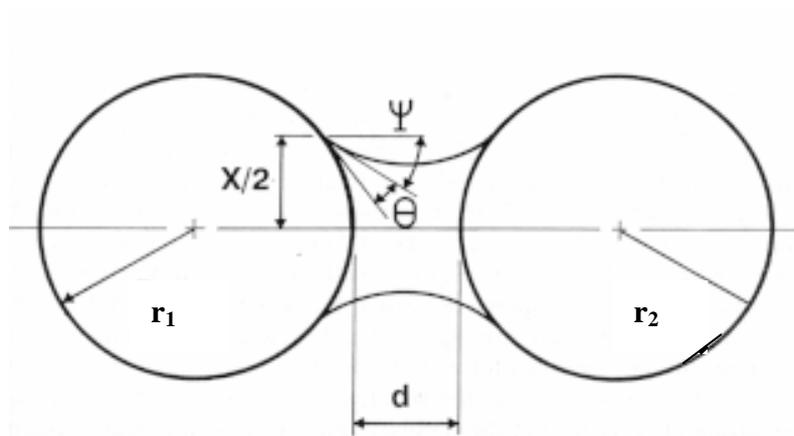


Figura 3.8 - Força atrativa entre duas partículas (GERMAN,1996).

A Força interpartículas é dada pela Equação 3.5:

$$F = \pi \cdot x^2 \cdot \Delta P + 2\pi x \cdot \gamma_{SL} \cdot \cos \psi \quad (3.5)$$

Em que:

- ΔP : Variação da pressão capilar = $\gamma_{SL} [(1/r_1) + (1/r_2)]$

- ψ : constante [função da quantidade de líquido, d (distância entre as partículas) e θ (ângulo de contato)]

A Figura 3.9 apresenta o efeito do ângulo de contato na força gerada entre duas partículas.

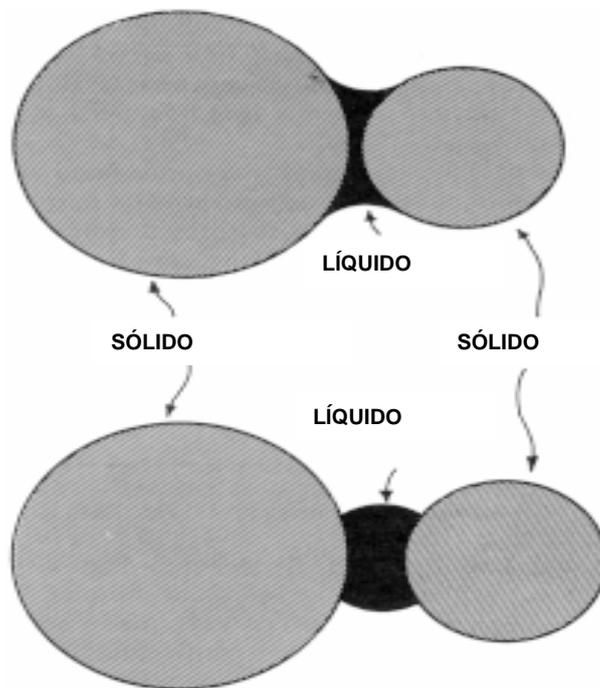


Figura 3.9 - O efeito de dois valores extremos de ângulo de contato na força capilar entre duas partículas esféricas separadas por um líquido. (GERMAN,1996).

Observa-se que no primeiro caso, o bom molhamento facilita a atuação de forças capilares atrativas, ao passo que no segundo caso, há ação de forças capilares repulsivas, resultantes de uma maior dificuldade do líquido molhar as partículas sólidas.

- Solubilidade

Com o aquecimento do compacto durante a sinterização por fase líquida, há, no primeiro estágio de sinterização, a formação de um líquido, e os efeitos da solubilidade começam a ocorrer. Neste processo, há a solubilidade do sólido no líquido (S_B) e a solubilidade do líquido formado no sólido (S_A). Deve-se esperar que a solubilidade do sólido no líquido seja maior, para que a razão de solubilidade ($S_R = S_B / S_A$) seja superior a 1, porque uma baixa razão de solubilidade leva a formação de poros no local onde as partículas de aditivos se encontravam, já que a solubilidade do líquido no sólido é maior que a do sólido no

líquido. A Figura 3.12 mostra como razões de solubilidades diferentes influenciam na densificação do material durante a sinterização.

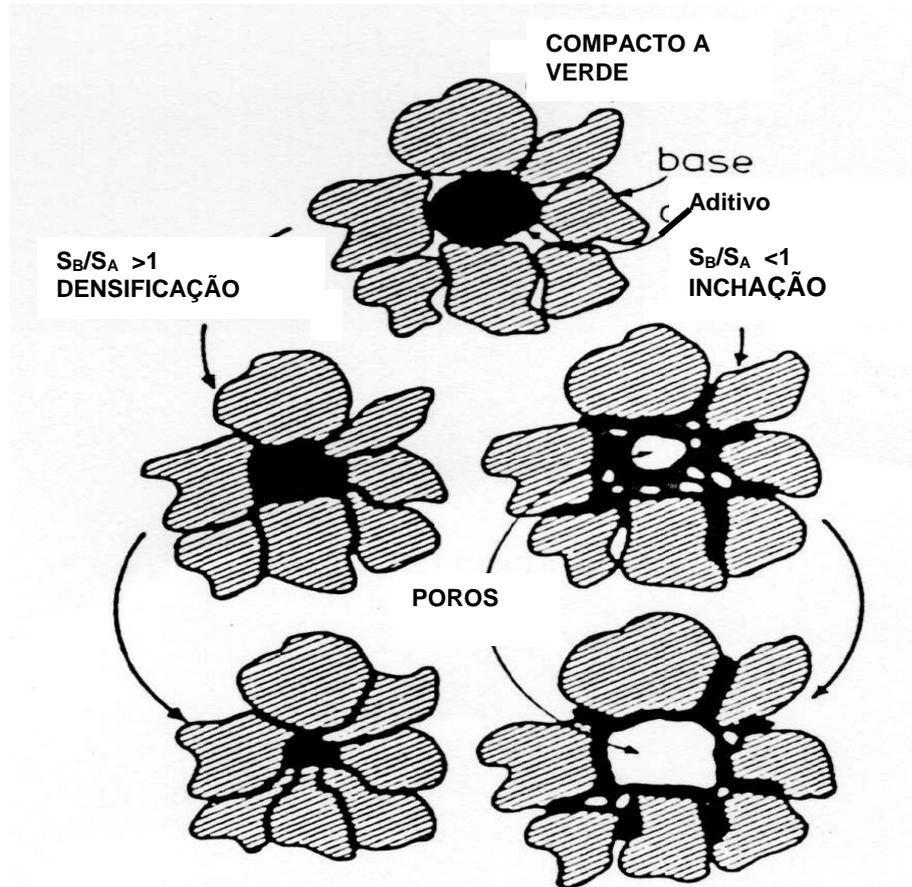


Figura 3.10 – Influência da solubilidade nos resultados de sinterização (RAHAMAN, 1995).

Observa-se que há influência direta da solubilidade nos resultados de sinterização. Assim se a relação entre solubilidade sólido-líquido e solubilidade do líquido-sólido for maior que um ($S_B/S_A > 1$), ou seja, uma maior solubilidade do sólido no líquido, ocorre uma atração entre as partículas, reduzindo a porosidade. Por outro lado, se $S_A/S_B < 1$, há maior solubilidade do líquido no sólido gerando expansão e formação de poros entre as partículas (RAHAMAN, 1995).

- Densificação

No processo de sinterização por fase líquida, ao atingir-se a temperatura de fusão dos aditivos e conseqüentemente a formação do líquido, este pode envolver as partículas sólidas da matriz, molhando-as, quando sujeito à condições favoráveis já estudadas, tais como: temperatura, viscosidade, ângulo diedral, ângulo de contato, etc. Na Figura 3.11 acompanha-se um esquema de densificação durante a sinterização por fase líquida. Como pode ser observado, o pó do material cerâmico base permanece sólido durante o primeiro estágio de sinterização, se dissolvendo e reprecipitando logo em seguida, no estágio denominado solução-reprecipitação, e o pó ou a mistura de pós utilizados como aditivos são responsáveis pela formação da fase líquida (GERMAN, 1994).

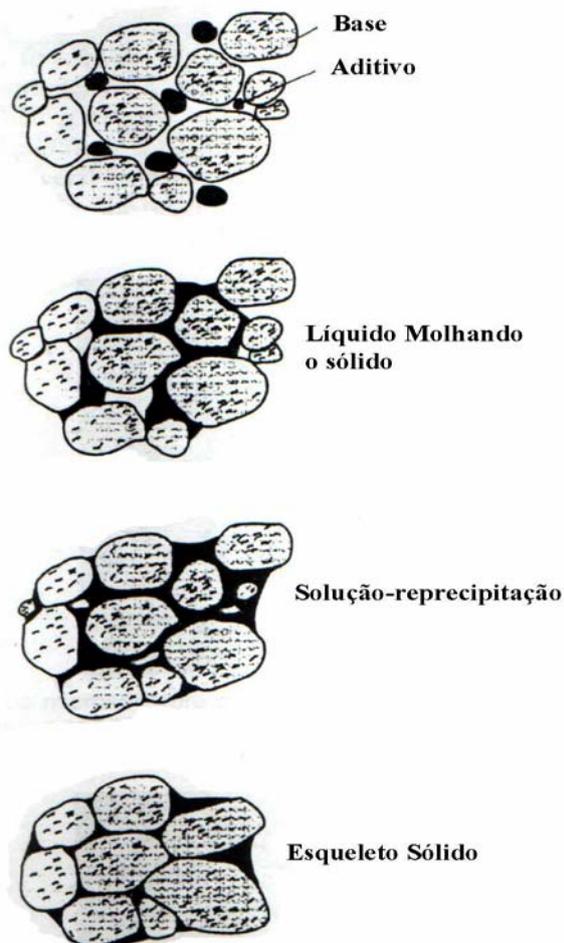


Figura 3.11 - Estágios de sinterização por fase líquida (GERMAN, 1994).

A concepção de um processo de sinterização por fase líquida pode ser entendida dividindo o processo em três etapas distintas, que se caracterizam por mecanismos próprios. São elas: (1) molhamento e rearranjo; (2) solução-reprecipitação e (3) coalescência (esqueleto sólido) (GERMAN, 1996).

- Estágio Inicial: Molhamento e Rearranjo

No início do processo de sinterização, com o aquecimento, forma-se um líquido que se espalha rapidamente entre as partículas. Neste instante, há escorregamento das partículas promovendo um rearranjo e re-empacotamento das mesmas. Este rearranjo é devido à atração capilar entre as partículas. À medida que o líquido penetra entre as partículas, ele começa a penetrar nos contornos e assim promove a fragmentação destas partículas, conforme mostra a Figura 3.12. Esta etapa de penetração nos contornos é a única desde a formação da fase líquida que requer um maior tempo.

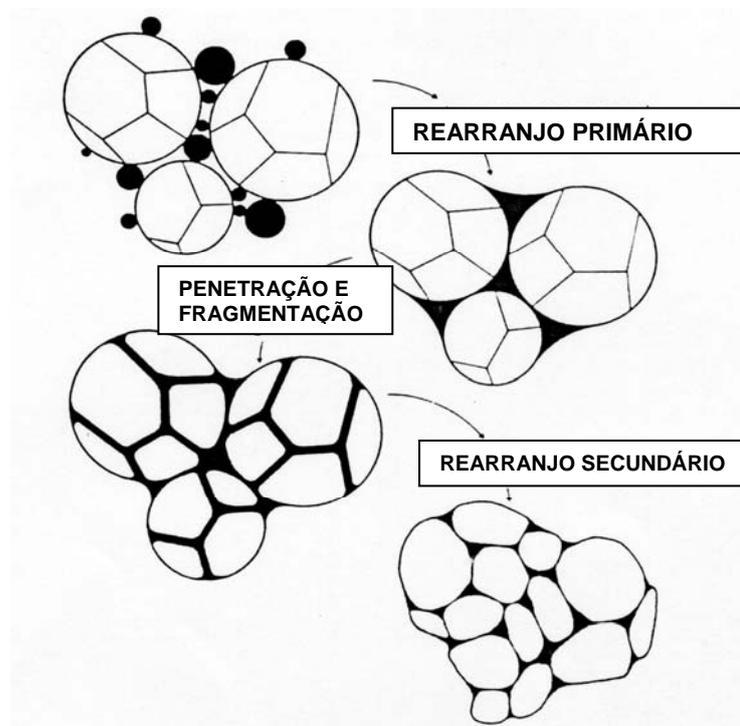


Figura 3.12 - Fragmentação das partículas durante a penetração do líquido (GERMAN, 1996).

Deve-se salientar que os fatores mais importantes a serem considerados durante o rearranjo são:

- Solubilidade do sólido no líquido maior que a solubilidade do líquido no sólido;
- Baixo ângulo de contato entre o líquido e o sólido;
- Pequeno ângulo diedral;
- Baixo grau de ligação entre as partículas no estado sólido;
- Individualidade das partículas.

A fração volumétrica de líquido é importante, pois, com altas frações pode-se obter quase completa densificação, pelo rearranjo e preenchimento dos poros e à medida que a quantidade de líquido diminui, outro processo, como o da solução-reprecipitação pode ser ativado para que a total densificação seja atingida. Porém a utilização de uma grande quantidade de líquido promove redução da resistência mecânica do material sinterizado.

- Estágio Intermediário: Solução-Reprecipitação

Com a formação do líquido, o rearranjo acontece rapidamente. O estágio de solução-reprecipitação ocorre simultaneamente com o rearranjo, sendo dominante assim que o rearranjo termina. Neste estágio a difusão e a solubilidade do sólido no líquido são os fatores principais para que os mecanismos de solução reprecipitação ocorram. Nessa etapa do processo, a solubilidade é aumentada pela ação das forças capilares nos pontos de contato entre as partículas, bem como pela diferença de potencial químico entre as partículas grandes e as pequenas. Durante esta etapa ocorrem os seguintes fenômenos:

- Achatamento do contato interpartículas: Tensões intergranulares devido às forças capilares, causam a dissolução do sólido no ponto de contato, com reprecipitação nas regiões deslocadas dos contatos, promovendo aumento da densificação.

- Dissolução dos grãos finos: A fase líquida torna-se um meio de transporte para os átomos da fase sólida, onde os grãos pequenos dissolvem-se preferencialmente em relação aos grãos grandes, pois a solubilidade de um grão varia inversamente com o seu tamanho. Os átomos dissolvidos no líquido se precipitam sobre a superfície dos grãos maiores, conforme apresentado na Figura 3.13.

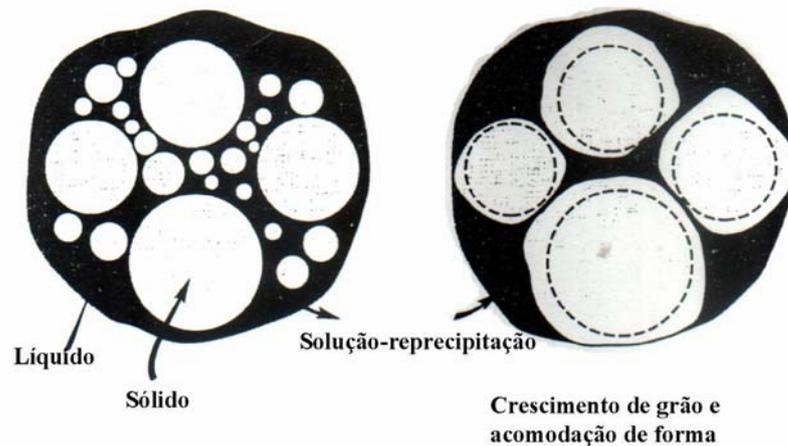


Figura 3.13 - Solução-reprecipitação, com crescimento e acomodação de forma dos grãos (GERMAN, 1994)

- Coalescência: Crescimento do pescoço intergranular através de difusão sólida promovendo um engrossamento microestrutural.

- Estágio Final: Coalescência

O estágio final da sinterização não apresenta uma apreciável contribuição para a densificação dos corpos cerâmicos, porém um aumento na densificação pode ser atingido a partir da redução da porosidade fechada, sendo altamente dependente das características dos

poros e de alguns gases presentes nestes poros. A etapa de coalescência requer uma permanência considerável na temperatura de sinterização, alterando a distribuição dos tamanhos de grãos, alterando o tamanho e a forma dos grãos e dos poros e conseqüentemente, influenciando nas propriedades mecânicas do produto sinterizado (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; GERMAN,1996). Neste estágio, os grãos coalescem devido à redução da energia superficial, e a ação dos mecanismos de sinterização por fase líquida não é muito importante. Desta forma, os mecanismos que regem a sinterização por fase sólida predominam (KINGERY; BOWEN; UHLMANN, 1976; THÜMMLER; OBERACKER, 1993).

3.2 - Biomateriais

O termo biomaterial foi definido na Conferência do Instituto Nacional de Desenvolvimento de Consenso em Saúde em 1982 como sendo “Qualquer substância (outra que não droga) ou combinação de substâncias, sintética ou natural em origem, que possa ser usada por um período de tempo, completa ou parcialmente como parte de um sistema que trate, aumente ou substitua qualquer tecido, órgão ou função do corpo” (ORÉFICE, 2005).

O termo biomaterial engloba um grande número de produtos diferentes que têm como objetivo, por definição, algum uso em contato com um organismo vivo, sem causar resposta adversa ao organismo. Na atualidade os biomateriais são desenvolvidos para numerosas aplicações na medicina, na odontologia, etc. Tais produtos incluem materiais duros para restauração óssea, materiais macios para implante de tecidos e como substitutos de órgãos artificiais e vários dispositivos para liberação de drogas, liberação controlada de drogas, protetor de feridas e muitos outros. A característica comum, referida para tais aplicações, trata-se de certo grau de tolerância desses materiais quando em contato com tecidos, órgãos,

sangue, etc. Como uma consequência, os biomateriais devem estar ajustados a exigências muito críticas, diferindo amplamente para cada aplicação particular. A produção de biomateriais encontra, portanto um grande número de problemas com relação à estrutura química e física do produto que em adição tem que satisfazer uma força mecânica adequada, uma boa resistência ao meio biológico, propriedades de envelhecimento aceitáveis, etc.

O critério de seleção de biomateriais é baseado principalmente na aplicação final a que se destinam.

Quanto ao tipo de material, os biomateriais podem ser: polímeros sintéticos, metais, cerâmicas e macromoléculas naturais (ex.: biopolímeros) que são manufacturados ou processados para se adequarem à utilização em dispositivos médicos que entram em contato íntimo com proteínas, células, tecidos, órgãos e sistemas orgânicos.

Os biomateriais devem ser isentos de produzir qualquer resposta biológica adversa local ou sistêmica, ou seja: o material deve ser não-tóxico, não-carcinogênico, não-antigênico e não-mutagênico. Em aplicações sangüíneas, eles devem também ser não-trombogênicos. As complicações oriundas dos dispositivos implantados irão variar de acordo com a sua aplicação. Por exemplo, infecções e biodegradação irão afetar dispositivos que têm aplicações de longa duração como próteses permanentes e válvulas cardíacas.

A seleção do material a ser utilizado deve levar em consideração as propriedades físicas, químicas e mecânicas do material. As principais propriedades que devem ser levadas em conta são (MUSTER,2001):

- Resistência: aplicações que requerem alta resistência incluem enxertos de veia aorta, válvulas cardíacas, balões de angioplastia e implantes odontológicos e ortopédicos. Alguns desses dispositivos requerem propriedades bastante específicas;
- Módulo (elasticidade, torção ou flexão: os módulos de torção e de flexão são de interesse para materiais como catéteres, que podem sofrer torque e fazer percursos tortuosos dentro

dos vasos. Muitos elastômeros devem ter capacidade de se alongar com baixa carga, logo, devem ter baixo módulo de torção, flexão ou elasticidade).

- **Fadiga:** os dispositivos que devem suportar esforços cíclicos sem permitir propagação de trinca são, em sua maioria, feitos de poliuretano, poliéster e metais em geral. Esses dispositivos funcionam em sua maioria como implantes ortopédicos, odontológicos e cardiovasculares.
- **Rugosidade:** em aplicações onde é desejado baixo atrito, como em implantes de juntas ortopédicas, utilizam-se materiais com acabamentos espelhados. Quando se deseja uma integração tecido-implante, como em implantes endoósseos, é desejada uma alta rugosidade.
- **Taxa de permeação:** dispositivos como lentes de contato requerem uma alta taxa de permeação de gases. Geralmente a permeação decresce com a cristalinidade do material. Os hidrogeis são permeáveis a água e são muito utilizados como liberadores de drogas.
- **Absorção de água:** alguns materiais sofrem mudanças dramáticas em sua resistência a tração, à fadiga, à fluência, em seu módulo de elasticidade, torção ou flexão quando ligeiramente umedecidos. A degradação também é afetada pela absorção de água: materiais hidrofílicos tendem a se degradar do interior para a superfície enquanto materiais hidrofóbicos tendem a ter primeiramente suas superfícies degradadas.
- **Bioestabilidade:** dispositivos como fios de sutura e liberadores de drogas devem ter degradação controlada, enquanto implantes permanentes devem ser estáveis.
- **Bioatividade:** a bioatividade se refere à propriedade inerente a alguns materiais de participarem em reações biológicas específicas. Camadas bioativas podem ser formadas a partir de moléculas que previnem coágulo sangüíneo ou iniciam a degradação enzimática de um trombo. Algumas superfícies negativamente carregadas iniciam a degradação de componentes complementares com o potencial para menores efeitos colaterais para

tratamentos como diálise. A hidroxiapatita é muito utilizada como recobrimento para implantes endoósseos. Essa camada constitui uma superfície bioativa para a ancoragem de osso neoformado.

- Esterilização: o método de esterilização utilizado pode alterar o estado energético da superfície de um implante, alterando a resposta celular. Os polímeros, podem ter suas propriedades negativamente alteradas, quando esterilizados por irradiação de raios gama.

3.2.1- Classificação dos biomateriais quanto a resposta biológica`

Existem várias classificações para os materiais quanto a respostas biológicas. Quando se consideram os materiais de maneira genérica (não se restringindo aos biomateriais), os materiais podem ser classificados em tóxicos e não tóxicos. Quando se considerando apenas os biomateriais, estes podem ser classificados em materiais bioinertes, bioreativos e bioativos (HENCH,1993; ORÉFICE,2005). Pode também ser referenciada a categoria de materiais bioartificiais (DESCOUTS et al.,1995). Esses materiais podem ser definidos como sendo uma combinação de materiais sintéticos e células vivas.

A Figura 3.14 divide os possíveis materiais a serem utilizados em implantes em três zonas: na zona vermelha ficam os materiais tóxicos, na zona amarela, os bioinertes e na zona verde, os materiais que interagem positivamente com o corpo humano.

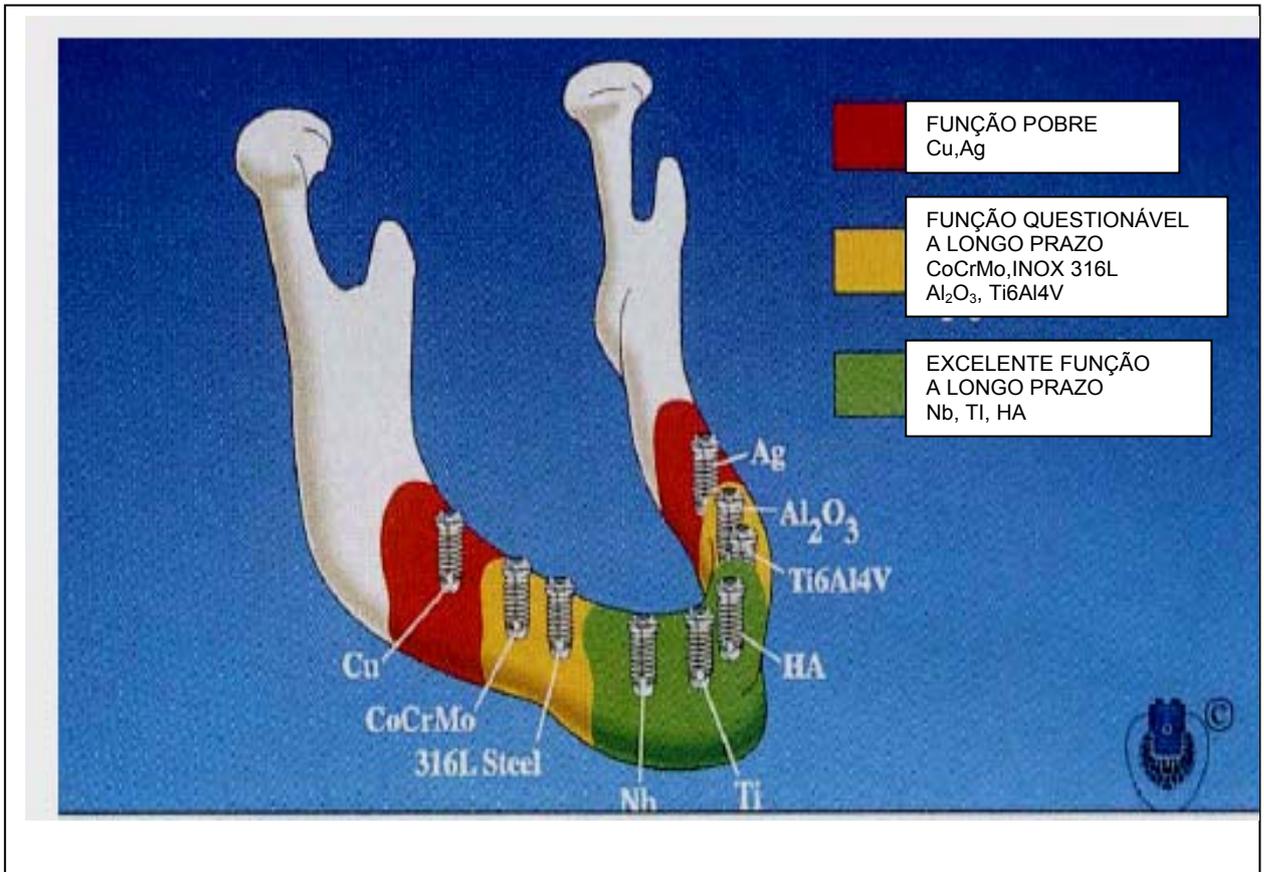


Figura 3.14 - Biocompatibilidade de implantes odontológicos (HOBKIRK; WATSON, 1996)

Os materiais aos quais o tecido ósseo tem demonstrado maior tolerância estão na zona verde e são exemplificados pelo titânio, nióbio, tântalo e hidroxiapatita (HA). Outros materiais como os aços inoxidáveis, ligas Cr-Co-Mo, óxidos de alumínio e zircônio, ligas de titânio, dentre outros, são questionáveis quanto à função em longo prazo. Os materiais posicionados na zona vermelha são aqueles que apresentam resposta adversa do tecido ósseo. Como a cerâmica é a base de estudo do nosso trabalho, são os materiais bioinertes que veremos mais profundamente:

3.2.1.1 - Materiais Bioinertes

São materiais menos suscetíveis a causar uma reação biológica adversa devido a sua estabilidade química em comparação com outros materiais. Como exemplos, pode-se citar: carbono, alumina e zircônia (KOHN; DUCHEYNE, AWERBUCH, 1992). A alumina e a zircônia são mais usadas em superfícies de juntas artificiais sujeitas à fricção por causa da sua boa resistência ao desgaste.

As cerâmicas são quimicamente muito estáveis e, portanto, muito pouco provável a indução de uma resposta biológica adversa. As cerâmicas bioinertes mais empregadas como biomateriais são: cerâmicas à base de carbono, alumina e zircônia.

3.2.1.2 Materiais Bioreativos

Os metais utilizados em ortopedia e em implantodontia dominam essa classe de materiais. No entanto, a maioria dos biomateriais metálicos não é bioreativa, ficando mais próxima à classe dos materiais bioinertes. A biocompatibilidade dos metais e ligas é baseada na formação de uma camada fina e aderente de óxido estável. Cada classe de metal deve ter sua composição química bem controlada a fim de que não haja degradação química da camada de óxido nem das propriedades mecânicas do metal ou liga metálica. Os principais metais utilizados como biomateriais são divididos em três classes: ligas ferrosas (aços inoxidáveis), ligas à base de cobalto e ligas à base de titânio. Os metais classificados como bioreativos ficam no limite entre os materiais bioinertes e os bioativos. Esses metais adquirem bioatividade após um tratamento de ativação de superfície do seu óxido. São eles o titânio, o nióbio e o tântalo.

3.2.1.3 Materiais Bioativos

O termo bioatividade é definido como sendo a propriedade de formar tecido sobre a superfície de um biomaterial e estabelecer uma interface capaz de suportar cargas funcionais (KOHN; DUCHEYNE, 1992). O conceito de bioatividade foi introduzido com respeito aos biovidros através da seguinte hipótese: “A biocompatibilidade de um material para implante é ótima se o material proporciona a formação de tecidos normais na sua superfície e, adicionalmente, se ele estabelece uma interface contínua capaz de suportar as cargas que normalmente ocorrem no local da implantação” (KOHN; DUCHEYNE, 1992). Três classes de materiais cerâmicos parecem cumprir esse papel: vidros bioativos e vitrocerâmicas, cerâmicas de fosfato de cálcio e compósitos desses vidros e cerâmicas com fases inertes.

3.3- Zircônia

3.3.1- Estrutura cristalina da zircônia

A zircônia pura é polimórfica. Ela apresenta três estruturas cristalinas: monoclinica (estável até 1173°C), tetragonal (até 2370°C) e cúbica com sua estabilidade garantida até a temperatura de fusão de 2680°C. A zircônia cúbica é baseada na estrutura cristalina da fluorita CFC, onde os átomos de zircônio ocupam a posição (0,0,0) na rede cúbica de face centrada (CFC) e o oxigênio a posição (1/4,1/4,1/4). As estruturas tetragonal e monoclinica são consideradas distorções da estrutura anterior. (STEVENS, R., 1986). Dados cristalográficos dos polimorfos da zircônia são apresentados na Tabela 3.1.

Tabela 3.1 – Características dos polimorfos da zircônia (MORAES,2004).

Estrutura Cristalina	Cúbica	Tetragonal	Monoclínica
Parâmetro de Rede*	a =5,124 Å	a =5,094 Å	a =5,156 Å
			b =5,191 Å
		c =5,177 Å	c =5,304 Å

*O parâmetro de rede varia com o ânion e sua concentração.

3.3.2- Zircônia monoclinica

A forma natural da zircônia, a badeleita (baddeleyite), é apresentada na Figura 3.15 e contém aproximadamente 2% de (óxido de háfnio) HfO_2 , o qual é similar a zircônia em estrutura e propriedades químicas (STEVENS, R., 1986).

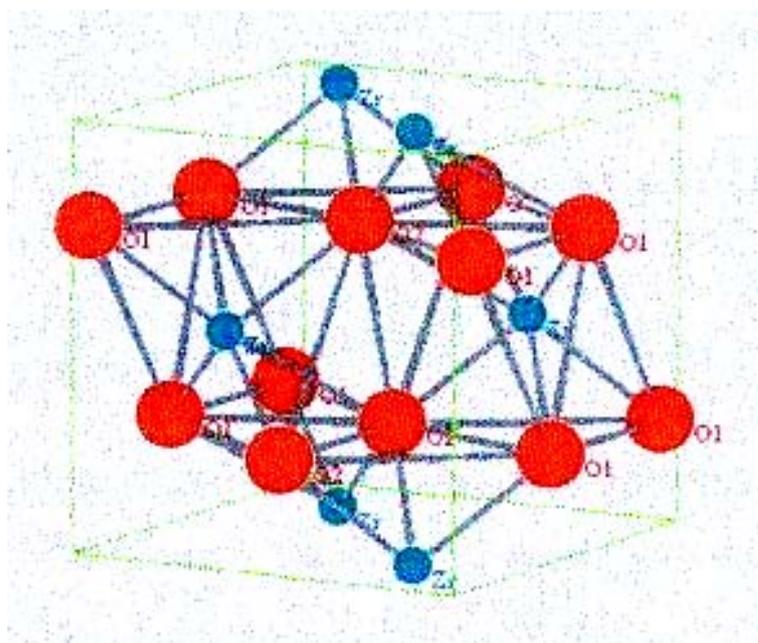


Figura 3.15 - Estrutura cristalina da zircônia monoclinica (MORAES,2004)

Os íons Zr^{4+} tem número de coordenação sete (número de vizinhos mais próximos, mostrando o quanto os átomos estão bem empacotados) com os íons de oxigênio ocupando os interstícios tetraedrais, sendo que a distância média entre o íon de zircônia e três dos sete íons de oxigênio é de 2,07Å. Já a distância média entre o íon de zircônia e os outros quatro íons de oxigênio é de 2,21Å. Assim, um dos ângulos ($134,3^\circ$) na estrutura difere significativamente do valor tetraedral ($109,5^\circ$). Dessa forma, a estrutura dos íons oxigênio não é planar e uma curvatura ocorre no plano dos quatro oxigênios e o plano dos três oxigênios é completamente irregular.

3.3.3- Zircônia tetragonal

Na sua forma tetragonal, Figura 3.16 os íons Zr^{4+} apresentam número de coordenação oito onde novamente surge uma distorção devido ao fato de quatro íons de oxigênio estarem a uma distancia de 2,065Å na forma de um tetraedro plano e os outros quatro a uma distância de 2,455Å em um tetraedro alongado e com rotação de 90° . Por simplicidade os parâmetros da rede tetragonal tem sido frequentemente descritos em termos da simetria tetragonal cúbica de face centrada, ao invés de corpo centrado, com o objetivo de correlacionar com a estrutura de face centrada fluorita (CaF_2). (STEVENS, R., 1986).

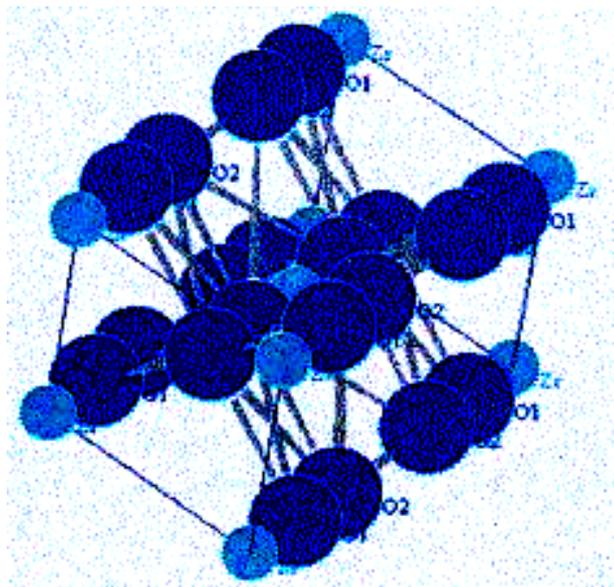


Figura 3.16 - Estrutura cristalina da zircônia tetragonal (MORAES, 2004).

3.3.4- Zircônia cúbica

A estrutura cúbica da zircônia (fluorita) pode ser vista na Figura 3.17 como uma rede cúbica simples com oito íons de oxigênio, os quais são rodeados por um arranjo cúbico de cátions, isto é, os oxigênios ocupam os interstícios tetraedrais de uma rede cúbica (CFC) de empacotamento de cátions. (FEIGHERY & IRVINE, 1999). A Figura 3.18 apresenta as três estruturas cristalinas da zircônia.

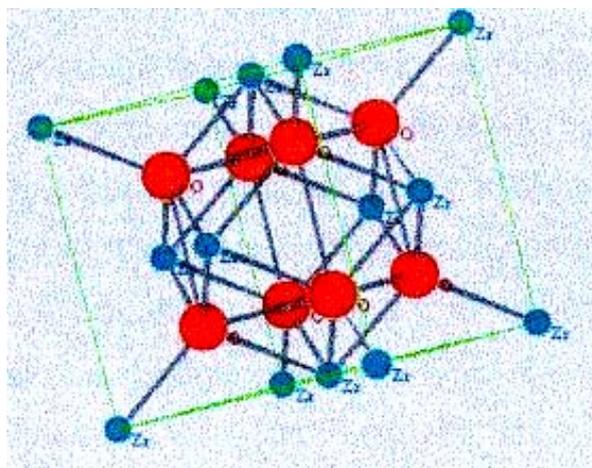


Figura 3.17 - Estrutura cristalina da zircônia cúbica (MORAES, 2004).

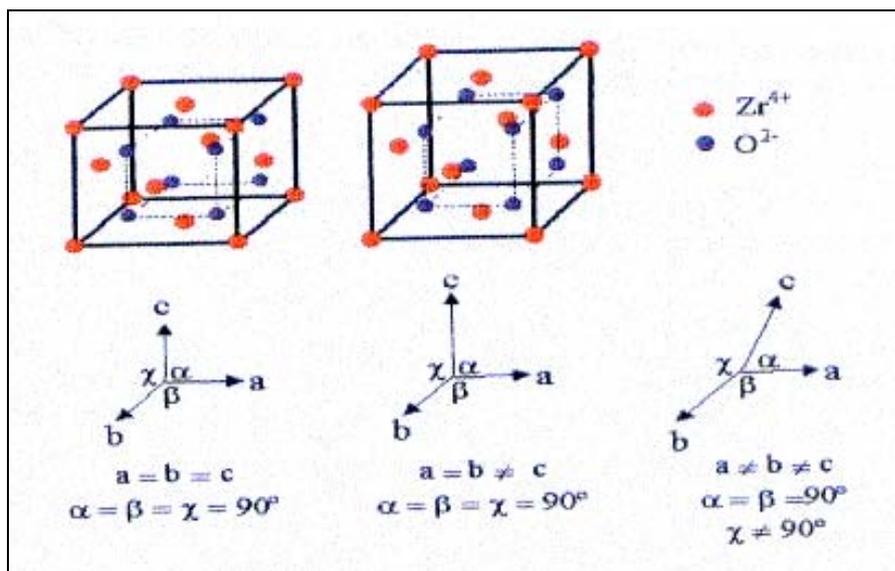


Figura 3.18 - Diferentes estruturas cristalinas da ZrO_2 cúbica, tetragonal e monoclinica, respectivamente (MORAES, 2004).

3.3.5 - Estabilização da zircônia

O polimorfismo da zircônia restringe seu uso na indústria cerâmica. Durante o aquecimento ou resfriamento, a zircônia passa por um processo de transformação de fase. A mudança em volume associada a essas transformações pode provocar tensões internas e até mesmo fratura do material, tornando impossível o uso da zircônia pura em muitas aplicações.

Adições de certas quantidades de óxidos estabilizantes, sendo os mais comuns óxidos de terras raras ou compostos semelhantes como CaO , CeO_2 , MgO e Y_2O_3 estabilizam as formas tetragonal ou cúbica, evitando transformação de fase durante o aquecimento e resfriamento. Os estabilizantes mais adequados para a zircônia são óxidos cujos cátions possuam estrutura cristalina cúbica e razão entre raios dos cátions em relação ao raio do zircônio inferior a 40%. (OLIVEIRA, 1997). A Tabela 3.2 apresenta alguns cátions de óxidos estabilizantes e suas respectivas razões percentuais.

Tabela 3.2 – Raios iônicos de alguns elementos estabilizadores das formas polimórficas de altas temperaturas da zircônia e a razão (R) entre raio iônico do elemento estabilizante e raio do zircônio (MORAES, 2004),

Elemento	Raio iônico (Å)	R (%)
Zr ⁴⁺	0,84	-
Ba ²⁺	1,42	+69
Ca ²⁺	1,12	+33
Ce ⁴⁺	0,97	+15
Hf ²⁺	0,83	-1
Mg ²⁺	0,89	+6
Sc ³⁺	0,87	+3,6
Sr ²⁺	1,26	+50
Y ³⁺	1,019	+21
Yb ³⁺	1,125	+36

Os sistemas de óxidos estabilizantes podem ser classificados como precipitados e de soluções sólidas.

Os sistemas precipitados são aqueles em que o estabilizante possui baixa solubilidade sólida na rede da zircônia em temperatura onde a migração dos cátions ainda é ativa ($T > 1125^{\circ}\text{C}$). Materiais produzidos a partir de tais elementos estabilizantes (ex: Ca e Mg) em geral são parcialmente estabilizados, ou seja, possuem as estruturas tetragonal ou cúbica e monoclínica.

Sistemas de soluções sólidas ocorrem quando a solubilidade do estabilizante (ex: Y_2O_3 e CeO_2) é tal que, cessa a mobilidade do cátion e este é retido em solução sólida em temperaturas relativamente baixas. Estes sistemas podem formar policristais de zircônia tetragonal, dependendo do teor de estabilizante.

A Figura 3.19 apresenta o diagrama de fases do sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . Neste diagrama, é possível observar que a região de estabilidade da solução sólida tetragonal é bastante alta e que a temperatura da transformação $T \rightarrow M$ é bastante baixa. O óxido de ítrio ou ítria é extraído do mineral xenotímio e é utilizado como aditivo de sinterização em sialons e nitreto de silício. É usado também para a estabilização da zircônia e para melhorar a tenacidade a fratura (KUMAR, A.,S., et al., 2004b).

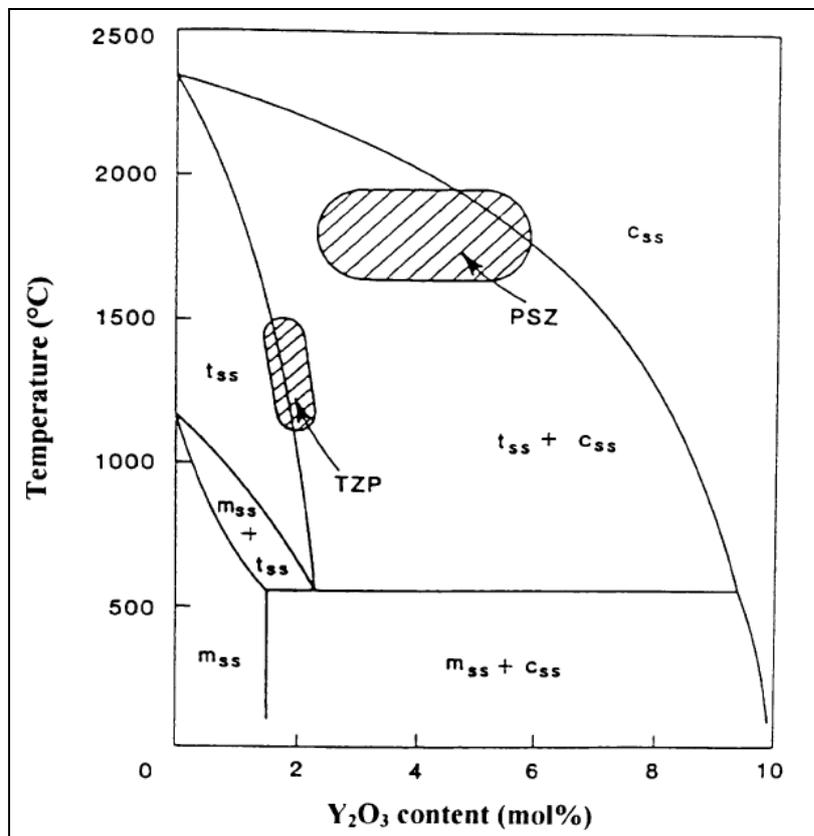


Figura 3.19 - Diagrama de fases dos sistemas ZrO_2/Y_2O_3 (STEVENS, 1986).

Cerâmicas de zircônia estabilizadas com Y_2O_3 são geralmente produzidas na faixa de 2,5%-3,5% mol de Y_2O_3 pelo aquecimento na faixa de 1400-1500°C seguido de resfriamento controlado, gerando assim policristais de ZrO_2 tetragonal. Materiais de zircônia parcialmente estabilizada também podem ser produzidos para teores de Y_2O_3 entre 3 e 6% em mol.

3.3.6-Zircônia parcialmente estabilizada (PSZ)

A zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) é uma mistura de polimorfos da zircônia fase cúbica ou tetragonal e a fase estável monoclinica. Usualmente, a zircônia parcialmente estabilizada (PSZ) consiste de quantidades maiores que 8%mol de MgO; 8%mol de CaO ou ainda 3%-5%mol de Y_2O_3 .

A zircônia PSZ típica apresenta uma microestrutura de grãos cúbicos cujo tamanho esta na faixa de 4 μ m a 6 μ m com precipitados submicrométricos tetragonais e/ou monoclinicos, finamente dispersos (HEUER, A. H. et al., 1988).

3.3.7- Zircônia tetragonal policristalina (TZP)

Uma pequena quantidade de estabilizante adicionada a zircônia pura levará sua estrutura a uma fase tetragonal em temperaturas superiores a 1100°C e uma mistura de fase monoclinica ou fase tetragonal em temperaturas menores. A zircônia tetragonal policristalina (TZP) consiste de uma quantidade de estabilizante menor do que a PSZ, por exemplo, 2%-3%peso de Y_2O_3 .

A zircônia TZP típica apresenta uma microestrutura de grãos de zircônia predominantemente tetragonais na faixa de 0,5 μ m a 5 μ m (HEUER, A. H. et al., 1988).

3.3.8- Zircônia totalmente estabilizada

É necessário que seja adicionada uma quantidade maior que 16%mol de CaO, ou 16%mol de MgO, ou ainda 8%mol) de Y_2O_3 , para que se possa obter uma estrutura de zircônia totalmente estabilizada. Sua estrutura se torna uma solução sólida cúbica, a qual não apresenta transformação de fase da temperatura ambiente até 2500°C.

3.3.9- Transformação martensítica (T-M)

A transformação das partículas de zircônia, de fase tetragonal para fase monoclinica, é do tipo martensítica, sendo acompanhada por um aumento de volume de 3 a 5 %, o que é suficiente para exceder o limite elástico, mesmo em pequenos grãos de zircônia monoclinica, e esta expansão de volume somente pode ser acomodada pela formação de trincas, o que inviabiliza a utilização da zircônia pura. Porém, com a adição de alguns óxidos (CaO, CeO₂, Y₂O₃ e óxidos de terras raras), as fases cúbica e tetragonal podem ser parcialmente ou totalmente estabilizadas, possibilitando a obtenção de propriedades mecânicas adequadas para sua utilização (STEVENS, 1986; WANG, STEVENS, 1989).

A transformação ocorre por processo adifusional, não é termicamente ativada, onde a quantidade transformada não depende do tempo para uma dada temperatura. Uma fração da fase original se transforma rápido, cessando a transformação, sendo que a fração transformada é função da temperatura e a velocidade da transformação é alta, não havendo mudança de composição do produto formado (PORTER, EASTERLING, 1992). A transformação é termodinamicamente reversível a $T=1174^{\circ}\text{C}$ (STEVENS., 1986) e a mudança de posição atômica é feita bruscamente, possuindo uma curva na forma de uma histerese térmica entre ciclos de resfriamento e aquecimento. A transformação inicia-se no ciclo de resfriamento à temperatura de transformação martensítica (M_s) que, para monocristais de ZrO₂ ou corpos densos de ZrO₂ policristalina, situa-se entre 950 e 850°C. O valor de M_s é influenciado por diversos parâmetros, tamanho, formato e localização (inter ou intragranular) das partículas de ZrO₂, quantidade de óxidos estabilizadores, diferença de coeficiente de dilatação térmica, e outros (BRESSIANI, 1988).

A estabilização da fase tetragonal é afetada pelo tamanho de partícula e módulo de elasticidade do compósito, assim como pelo estabilizante e sua concentração (SHULMAN, 1998).

Caso o grão de zircônia esteja isolado, a transformação $T \rightarrow M$ ocorre uma vez que as condições de nucleação sejam atingidas. No entanto, quando este grão está imerso em uma matriz, a variação de volume (3-5%) e a deformação associada a esta transformação não podem ser aliviadas por mecanismos difusionais, mas devem se acomodar por deformação plástica ou elástica na região próxima ao grão. Como consequência, surge uma energia de deformação associada ao grão e a matriz na vizinhança do grão. A produção desta energia de deformação, que resulta na compressão da partícula, adiciona um termo extra à energia livre do sistema, tornando a transformação menos provável. Para que esta transformação prossiga, o sistema deve ser resfriado lentamente a fim de aumentar a força motriz química para a transformação. Para que a fase tetragonal seja retida, é necessário o controle de fatores microestruturais (tamanho de grão) e químicos (teor de óxido estabilizante).

3.3.10- Mecanismos de tenacificação

É conhecido na literatura o potencial da zircônia por aumentar tanto a resistência como a tenacidade de cerâmicos por utilização da transformação de partículas tetragonais metaestáveis induzida pela presença de um campo de tensões na ponta da trinca. (STEVENS, 1986). A mudança de volume e deformação desenvolvida na reação martensítica agem reconhecidamente em oposição a abertura de uma trinca e aumentando a resistência do cerâmico à propagação da trinca. É reconhecido que além da deflexão da trinca, a qual pode ocorrer em cerâmicos bifásicos, a transformação de fase tetragonal para monoclinica pode desenvolver significativa melhoria na tenacidade dos cerâmicos através de três diferentes mecanismos que serão descritos a seguir: aumento de tenacidade induzido por tensão, microtrincamento e tensões superficiais compressivas (WANG, 1989; CANNON, 1989; JUSTO, 1990).

3.3.11- Aumento de tenacidade induzido por tensão

O campo de tensão da trinca pode iniciar a transformação martensítica, desde que as partículas transformadas se expandam contra uma matriz, formando um campo de tensões compressivas superficiais próximas à ponta da trinca, que está diretamente envolvida com a absorção de energia e inibição de propagação da trinca, conforme ilustrado na (Figura 3.20), (CANNON, 1989).

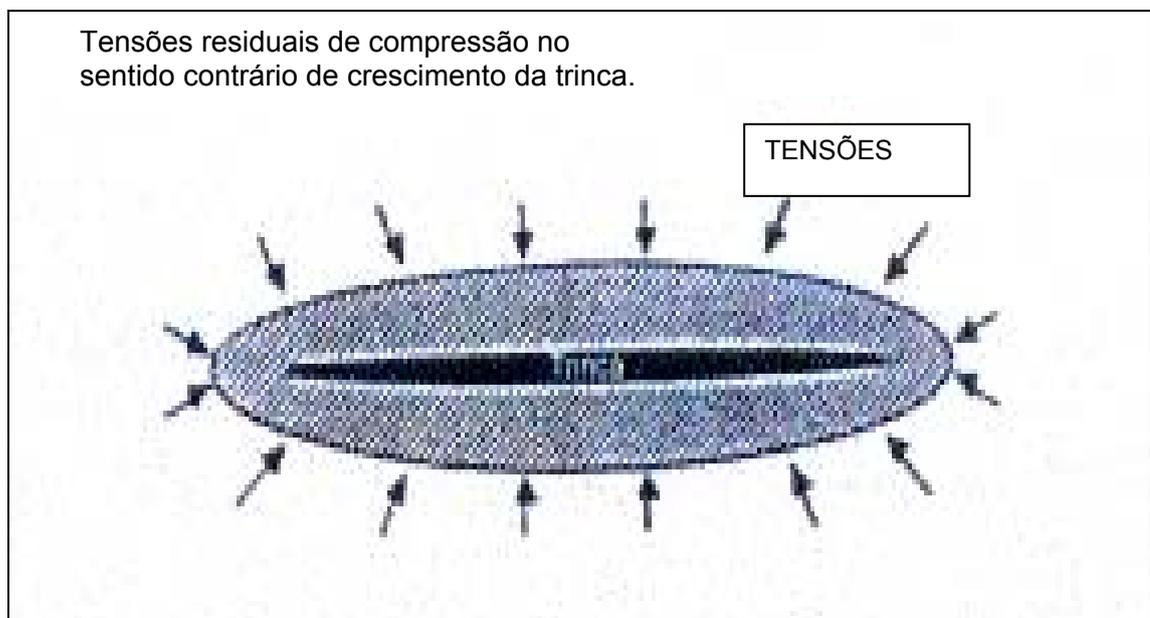


Figura 3.20 Representação esquemática das tensões geradas em uma matriz que possui uma região que envolve uma trinca, quando esta região é submetida a uma transformação de fase expansiva. As tensões residuais induzidas na matriz vizinha à região agem no sentido de fechar a trinca (MORAES, 2004).

A mudança de fase tetragonal para monoclinica ocorre associada ao campo de tensão de uma trinca em regime de propagação. Grandes tensões trativas são geradas ao redor de uma trinca, principalmente na sua ponta. Estas tensões relaxam a restrição elástica imposta

pela matriz às partículas de zircônia tetragonal e, se elas são suficientemente grandes, a tensão trativa atuando sobre as partículas de ZrO_2 irá favorecer a transformação das mesmas para a fase monoclinica. A expansão volumétrica (3% a 5%) e a deformação cisalhante (1% a 7%) desenvolvida durante a transformação resultam em uma deformação compressiva na matriz. Tais tensões fecham a trinca e agem como uma barreira energética para o crescimento da mesma. Como esses fenômenos ocorrem associados à trinca em propagação, um trabalho extra é requerido para propagar a trinca através da microestrutura cerâmica, o que se traduz em um aumento da tenacidade e da resistência mecânica. (STEVENS, 1986; HANNINK, 2000; WANG, 1989]. Este mecanismo de tenacificação está ilustrado na Figura 3.21.

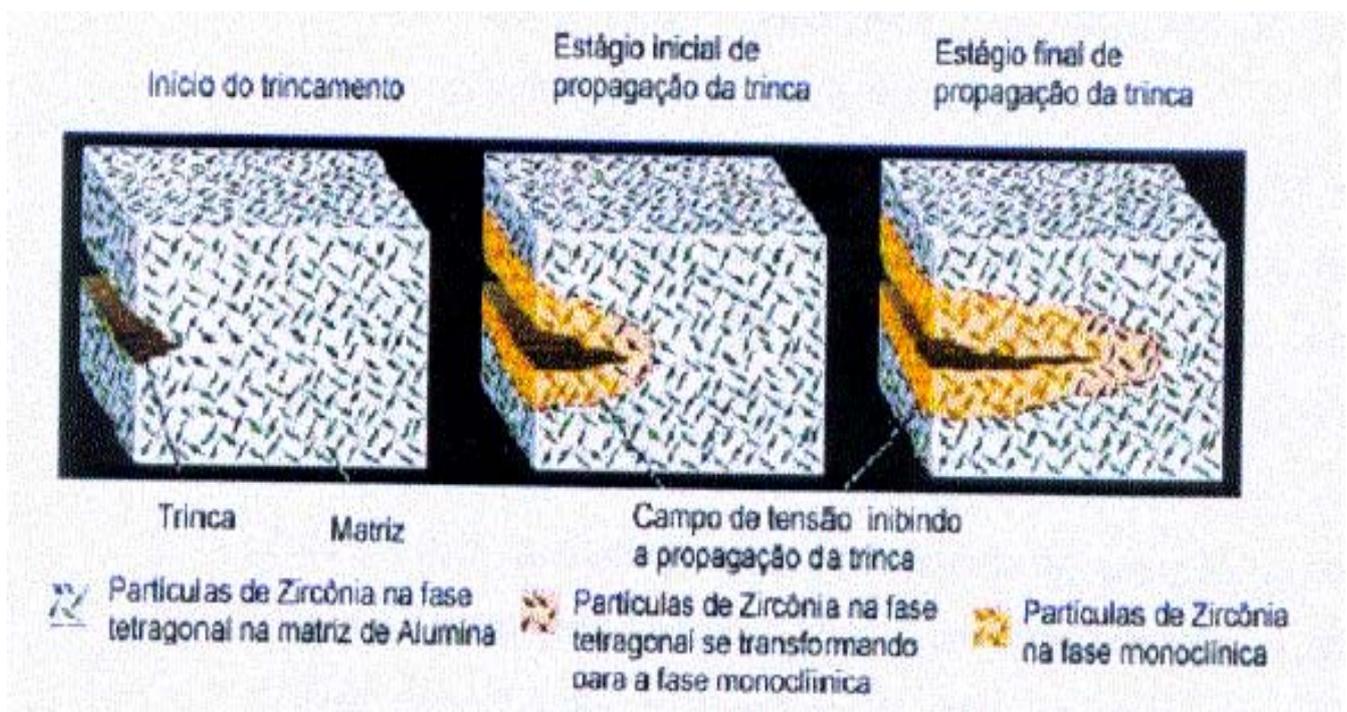


Figura 3.21 - Mecanismo de aumento de tenacidade por transformação da zircônia (MORAES, 2004)

Existe uma faixa de tamanho crítico da zircônia dentro da qual as partículas tetragonais podem ser transformadas por tensão. Se as partículas são menores que o tamanho crítico, elas não irão transformar, se maiores, irão se transformar espontaneamente. Este intervalo crítico depende da matriz utilizada, da quantidade de óxidos estabilizadores, e da fração volumétrica da zircônia. (BRESSIANI,1988).

Na medida em que a quantidade de óxido estabilizante é aumentada, ocorre o decréscimo da energia livre associada à transformação e desta forma, partículas maiores são induzidas a permanecer na forma tetragonal metaestável. (STEVENS, 1986).

Dois aproximações semi-quantitativas da transformação foram apresentadas. O modelo inicial proposto por Evans (RUF, EVANS, 1983; MACMEEKING, EVANS, 1982) baseou-se na mudança da energia total e explica o campo de tensão na ponta da trinca como uma zona do processo. A aproximação de Lange (LANGE, 1982a ; LANGE, 1982b) é associada à um modelo termodinâmico, considerando as condições para reter a zircônia tetragonal metaestável na matriz com o objetivo de aumentar a tenacidade. Lange demonstrou que a mudança da energia livre ΔG , associada com a transformação pode ser alterada com a temperatura e a composição usada, e a maximização da tensão que induz a transformação pode ser obtida pelos seguintes métodos:

a) maximizando a fração volumétrica das partículas da zircônia tetragonal retida à temperatura ambiente;

b) aumentando o módulo de elasticidade do compósito pela adição de uma segunda fase quimicamente compatível e com módulo elástico maior. No caso a Al_2O_3 tem módulo elástico aproximadamente duas vezes maior do que o da ZrO_2 (380 e 210GPa respectivamente);

c) diminuindo a variação da energia livre associada com a transformação martensítica. Para esta transformação, a energia livre diminui com o aumento da temperatura e do teor de estabilizante (Y_2O_3), (Justo, 1990).

(a) Microtrincamento

O microtrincamento pode ser induzido pela incorporação de partículas de ZrO_2 em uma matriz cerâmica como a zircônia cúbica ou alumina, por exemplo.

No resfriamento, na temperatura de transformação ($T_{t \rightarrow m}$), a expansão de volume de 3% a 5% ocorre nas partículas de zircônia. Tensões tangenciais são geradas ao redor das partículas transformadas, as quais induzem a nucleação de microtrincas na matriz.

O microtrincamento é responsável pelo aumento da energia de absorção durante a propagação de uma trinca e aumentando, conseqüentemente, a tenacidade do cerâmico. A condição ótima é atingida quando as partículas são grandes o suficiente para sofrerem transformação, mas pequenas o suficiente para promover um microtrincamento limitado.

Objetivando obter tenacidade máxima, a fração volumétrica de inclusões de zircônia deve estar em um nível ótimo de acordo com Claussen (CLAUSSEN,1976). De acordo com o autor, a tenacidade atinge um valor máximo e a partir daí, as microtrincas geradas pelas partículas de zircônia irão interagir umas com as outras resultando um decréscimo da resistência.

(b) Tensões superficiais compressivas

O desenvolvimento de camadas superficiais compressivas desenvolvidas na zircônia a partir de transformação é um fenômeno bem conhecido. (REED, 1977; LANGE & EVANS,

1979). Estas tensões se desenvolvem como resultado da transformação de partículas de zircônia de tetragonal para monoclinica ($T \rightarrow M$) na superfície ou em sua vizinhança, devido a ausência de restrição próxima a superfície livre. Um considerável aumento na resistência à fratura do cerâmico pode ser obtido.

A usinagem foi reconhecida como o mais eficiente método de indução da transformação de partículas tetragonais, já que tensões compressivas podem ser geradas a uma profundidade de $10\mu\text{m}$ a $100\mu\text{m}$.

O efeito do aumento de resistência é conhecido ser dependente da severidade da usinagem. (PASCOE, 1977). A quantidade de fase monoclinica presente na superfície decresce rapidamente quando a superfície é cuidadosamente polida em camadas. O benefício máximo é alcançado se a espessura da camada de tensão compressiva for maior que o tamanho crítico da falha, porém pequena quando comparada com a seção transversal do cerâmico.

3.4 - Propriedades Mecânicas dos Materiais Cerâmicos

Embora o comportamento mecânico das cerâmicas seja de uma forma geral, superior ao dos outros materiais em relação ao módulo de elasticidade, resistência a fratura, alta dureza e resistência a deformação plástica, eles apresentam características negativas em dois aspectos: (1) há uma grande dispersão nos valores da resistência à fratura, existindo uma probabilidade de falha mesmo sob tensões relativamente pequenas; (2) há a possibilidade de falha por fadiga estática que resulta em uma queda considerável da resistência de uma peça submetida a uma carga constante durante o tempo em serviço. Isso quer dizer que o nível de tensão que uma peça cerâmica consegue sustentar durante um longo tempo, por exemplo, um

(1) ano, é muito menor do que a tensão que provocaria a fratura em um ensaio sob fadiga cíclica.

Estas duas implicações do comportamento mecânico prejudicam seriamente o desempenho dos materiais cerâmicos em serviço. Além dessas características, as propriedades mecânicas das cerâmicas de ZrO_2 são influenciadas pela composição de fases, alotropia e parâmetros microestruturais, como porosidade, tamanho e distribuição de grãos.

Atualmente aceita-se que, o comportamento mecânico é influenciado pela presença de micro-defeitos internos (poros, micro-trincas, inclusões, contornos de fases) e defeitos introduzidos durante o processo de fabricação. As pesquisas em materiais cerâmicos vêm se desenvolvendo com o emprego da mecânica da fratura, métodos tanto analíticos quanto experimentais, que proporcionam aos engenheiros um critério seguro para avaliar o comportamento de peças cerâmicas em aplicações práticas. Um desses métodos é o diagrama Resistência-Probabilidade-Tempo (HOBNER, 1978; CHELL, McCLUNG, 1994), que possibilita a previsão do tempo de vida para uma determinada probabilidade de sobrevivência como mostra a Figura 3.22, na qual, m = inclinação da reta correspondente ao gráfico *probabilidade de falha(sobrevivência) versus log. tensão*.

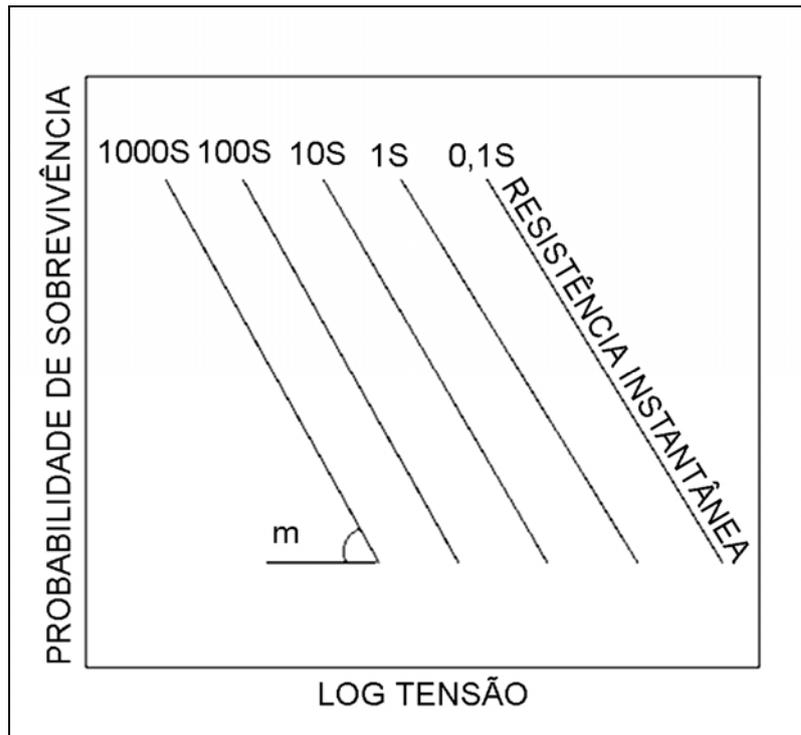


Figura 3.22 - Diagrama Resistência – Probabilidade - Tempo (HÜBNER, 1978),

3.4.1. - Modelo de comportamento mecânico

O comportamento mecânico dos materiais cerâmicos a temperatura ambiente é frágil, e a tensão de fratura pode ser expressa através da Equação 3.6 (HUBNER, 1978):

$$\sigma_f = \frac{1}{Y} \left(\frac{2 \cdot \gamma_i \cdot E}{c} \right)^{1/2} \quad (3.6)$$

Onde:

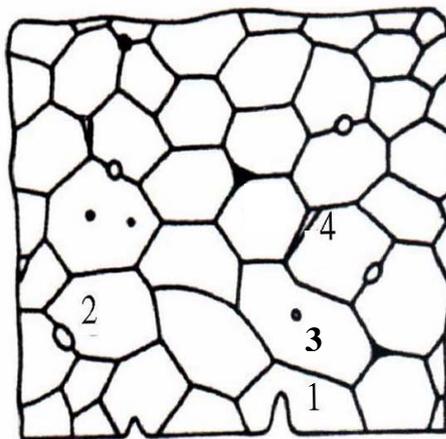
- σ_f : resistência à fratura
- γ_i : energia específica efetiva para iniciação da fratura
- E: módulo de elasticidade
- c: tamanho de defeito crítico
- Y: fator geométrico, o qual depende da geometria da amostra e da trinca.

A energia de fratura (γ_i) é relacionada com a tenacidade à fratura, K_{IC} , pela equação de Irwin ($K_{IC}^2 = 2 \cdot \gamma_i \cdot E$), que introduzindo na Equação 3.6 obtém-se a relação da tenacidade com a resistência à fratura dada pela Equação 3.7 (HUBNER, 1978).

$$K_{IC} = Y \cdot \sigma_f \cdot c^{1/2} \quad (3.7)$$

Observando a Equação 3.6, verifica-se que a resistência à fratura (σ_f) é controlada pela energia de fratura (γ_i), a qual representa a resistência do material contra a propagação de trincas e é uma propriedade intrínseca do material sem defeitos (hipotético). Essa resistência à fratura depende de parâmetros microestruturais, tais como morfologia e tamanho de grão. Porém como indica a quantidade de energia consumida pelo processo de fratura, pode ser aumentada, através da adição de outras fases que dificultem a propagação de trincas.

No caso dos materiais reais, as propriedades mecânicas são extremamente influenciadas pela presença de defeitos, os quais podem ser introduzidos durante o processo de fabricação ou de acabamento. A Figura 3.23 apresenta possíveis defeitos que podem surgir durante as etapas de processamento destes materiais.



3.23 - Defeitos em materiais cerâmicos: 1. Riscos na superfície (externos); 2. Poros de sinterização, 3.

Inclusões e 4. Contornos de grãos fraturados (internos)

(HUBNER, 1978),

Sob uma determinada tensão aplicada, existe um fator de intensidade de tensão devido aos micro-defeitos, o qual é altamente dependente das características intrínsecas do material, sendo a falha do material caracterizada quando o fator de intensidade de tensão crítico (K_{IC}), característico de cada material é atingido, e é então denominado tenacidade à fratura. Fica evidenciado que, para aplicações estruturais, o objetivo é a redução do tamanho e quantidade de defeitos para o menor valor possível e aumentar a energia consumida no processo de fratura.

Em baixas temperaturas, abaixo da temperatura de amolecimento da fase intergranular, as propriedades mecânicas são controladas pela presença de defeitos provenientes do processamento do corpo cerâmico, o qual é também controlado, pelo arranjo dos grãos, pela presença de defeitos internos e defeitos introduzidos durante o processo de fabricação. Pela Equação 3.7 pode-se notar que a resistência à fratura (σ_f) é diretamente proporcional a tenacidade à fratura (K_{IC}) e pela Equação 3.6, é inversamente proporcional ao tamanho dos defeitos.

Um outro fator que altera essas propriedades é a composição dos pós de partida. Pesquisadores reportaram que a utilização de pós obtidos através de diferentes sínteses (diferentes composição química, morfologia, tamanho médio de partículas, etc.) conduziram a diferentes densidades relativas e microestruturas e, por consequência, diferentes valores de resistência (SANTOS, 2001)

3.4.2. Compósito cerâmica-cerâmica

Os materiais cerâmicos apresentam ligações covalentes e iônicas e, de um modo geral, como já foi indicado, possuem propriedades atrativas tais como alta temperatura de fusão, alta

resistência ao desgaste, resistência à corrosão e oxidação, e dureza. Entretanto, há uma grande dispersão nos valores da resistência à fratura, existindo uma probabilidade de falha mesmo sob tensões relativamente pequenas. Compósitos consistem na junção de dois ou mais materiais, desenvolvidos para melhorarem ou aprimorarem alguma propriedade. Os requisitos básicos para fabricação de CMCs (Compósitos de matriz cerâmica) são a compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica dos materiais (matriz e fase dispersa) e estabilidade química, que refere-se à não reação química entre a matriz e a fase dispersa caso contrário, poderia haver a formação de um novo composto (CHAWLA, 1998).

A compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmicos refere-se a evitar possíveis tensões térmicas na adesão, originada pelo desajuste entre os coeficientes de expansão térmica da matriz e do substrato; quanto mais próximos forem os coeficientes, melhores resultados serão obtidos, pois a incompatibilidade pode gerar fissuras no material. A natureza dessas fissuras depende se o reforço contém maior ou menor coeficiente de expansão térmica, que irá determinar a característica da tensão térmica gerada (trativa ou compressiva). Se o coeficiente α_R para o reforço particulado é maior do que o α_M , então uma trinca ao longo da circunferência pode ser produzida na matriz, e para $\alpha_R < \alpha_M$ trincas radiais podem ser encontradas. Claramente, os coeficientes de expansão térmicos devem ser combinados para limitar estes problemas.

A energia térmica está sempre presente e é responsável pela vibração atômica ou molecular relativas à certa posição em um material. À medida que ocorre a elevação de temperatura em um dado material, a amplitude das vibrações induzidas pela energia aumenta e o espaçamento interatômico e intermolecular também aumenta, isto é, ocorre a expansão do corpo. Muitos materiais apresentam essa expansão com a elevação da temperatura.

De uma forma geral, a expansão térmica de um material é maior no estado líquido do que no estado cristalino, com uma etapa de transição ocorrendo no ponto de fusão. No caso

específico de material vítreo, essa transição ocorre na chamada temperatura de transição vítrea. Acima de certa faixa e temperatura, a variação de temperatura e a dilatação térmica podem ser relacionadas à um coeficiente, chamado coeficiente de expansão térmica. No caso de dilatação linear, o coeficiente linear de expansão térmica, α , é um tensor simétrico secundário e está relacionado ao tensor deformação, ε , pela Equação 3.8:

$$\varepsilon_{ij} = \alpha_{ij} \Delta T \quad (3.8)$$

ΔT é a variação de temperatura. O coeficiente de expansão térmica, α , de forma geral não apresenta um valor constante para uma larga faixa de variação da temperatura. Entretanto, pode-se definir α_{ij} de uma forma genérica assumindo sua variação com a temperatura como se segue, na Equação 3.9:

$$\alpha_{ij} = \frac{\delta \varepsilon_{ij}}{\delta T} \quad (3.9)$$

Considerando-se dilatação volumétrica, o coeficiente de expansão térmica, β , se traduz da seguinte forma (Equação 3.10):

$$\beta_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\delta V}{\delta T} \right) \quad (3.10)$$

V é o volume e T a temperatura. Para pequenas dilatações pode-se considerar de forma simplificada, ou:

$$\beta_{ij} = 3\alpha_{ij} \quad (3.11)$$

Muitas equações foram propostas para obter os coeficientes de expansão térmica de um compósito, conhecendo-se as constantes dos materiais dos componentes e seus arranjos geométricos. Quase a totalidade dessas expressões considera valores diferentes daqueles obtidos por simples regras de misturas. O desvio deve-se a consideração do fato relevante da presença de reforço, com coeficiente de expansão menor que o da matriz, que introduz uma restrição mecânica na matriz. Uma fibra causará uma restrição mecânica na matriz mais intensa que uma partícula de reforço.

Um compósito particulado pode ser considerado como um material homogêneo sob o ponto de vista estatístico, isto é, assumindo uma distribuição uniforme das partículas na matriz. Uma expressão para o coeficiente de expansão linear de um compósito que consiste de partículas esféricas dispersas na matriz é descrita na Equação 3.12:

$$\alpha_c = \frac{\alpha_m V_m K_m + \alpha_p V_p K_p}{V_p K_p + V_m K_m} \quad (3.12)$$

Os índices c, m e p denotam o compósito, matriz e reforço, respectivamente; α é o coeficiente de expansão linear e K significa o módulo de elasticidade específico. Essa expressão não difere significativamente das que se baseiam na regra das misturas porque o reforço por partículas restringe mecanicamente a matriz de forma muito mais reduzida que o reforço por fibras.

O coeficiente de expansão em compósitos com orientação de alinhamento específico das fibras de reforço varia de acordo com a direção considerada, pois o alinhamento das fibras de reforço influencia consideravelmente o comportamento mecânico da matriz. As fibras possuem normalmente coeficientes de expansão mais reduzidos que aqueles da matriz.

$$\alpha_{c1} = \frac{\alpha_m E_m V_m + \alpha_f E_f V_f}{E_m V_m + E_f V_f} \quad (3.13)$$

Durante o resfriamento de cerâmicas da temperatura na qual foram sinterizadas, o tamanho de grão decresce a uma taxa de acordo com seu coeficiente de expansão (ou mais precisamente, de contração). Entretanto, estarão presentes tensões residuais nos contornos de grãos e entre fases diferentes se existirem diferenças entre as taxas de contração dos grãos e/ou fases (SHI,1998). Alguns modelos de cálculo foram desenvolvidos para avaliação da tensão residual resultante de diferentes taxas de contração, como por exemplo, um modelo simplificado que considera uma partícula em uma matriz infinita. Outra vertente de desenvolvimento recente encaminhou um modelo extremamente complexo para o cálculo da distribuição de tensões residuais que expandiu os horizontes de investigação, considerando sistemas mais elaborados com base em compósitos particulados que foram desenvolvidos a partir do modelo ideal de partícula em matriz infinita.

A avaliação do nível de tensão e do efeito da tensão residual na tenacidade dos compósitos foi realizada para compósitos particulados nos quais as partículas se dispersam homogeneamente na matriz. O aumento da tenacidade de vários tipos de compósitos com sistemas de reforço, tais como, por partículas, *whiskers* e fibras foram avaliados. A elevação nos níveis de tenacidade basicamente foi atribuída à vários mecanismos que foram associados à tensão no contorno de grão. Embora a contribuição desses mecanismos colabore para o

aumento da tenacidade não respondem pelo efeito isoladamente, havendo conjugados efeitos provenientes das tensões residuais que induzem campos de tensões, interferindo de modo significativo nas propriedades mecânicas, cujo foco de interesse recai sobre o aumento da tenacidade.

A partir de procedimento experimental descrito por (SHI,1998), no qual estabelece-se zircônia tetragonal policristalina estabilizada por ítria para matriz de compósitos com fase intergranular, conjugam-se com a matriz três tipos de fases vítreas com base $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$, para sinterização, via fase líquida.

Considera-se no modelo estabelecido que a fase intergranular não seja grande comparada com a matriz; e que a energia da interface, entre a fase vítrea e os grãos da matriz, é pequena quando comparada com aquela residente entre os grãos da matriz. Adicionalmente é considerado que a fase intergranular se distribui de forma uniforme pelos contornos de grão de todo o material. Dessa forma a fase vítrea poderia ser admitida como um revestimento fino de espessura constante. Na medida em que uma espessura constante para a fase vítrea é assumida, encaminha-se uma hipótese considerando também a tensão residual uniforme e apontando para uma tensão nos grãos da matriz também tratada como uma tensão média.

O cálculo da tensão residual térmica gerada durante o resfriamento deve estar de acordo com a diferença na contração entre o compósito e a fase vítrea.

Baseado na equação básica que define a lei de Hooke, a tensão residual entre matriz e fase intergranular pode ser definida como:

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (3.14)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (3.15')$$

Onde σ_b e σ_m significam as tensões residuais geradas sobre o contorno de grão e a matriz, respectivamente.

3.5. Utilização de biovidros como aditivo de sinterização de cerâmicas estruturais

Cerâmicas com adição de biovidros do sistema CaO-P₂O₅-SiO₂-MgO com relações molares de CaO/P₂O₅ variando de 1 a 7, tem sido objeto de pesquisa por um número significativo de autores. Um trabalho de pesquisa, considerando uma relação CaO/P₂O₅ de aproximadamente 3 (OLIVEIRA, 1997), induz a obtenção de vitrocerâmica a partir de tratamentos térmicos em uma família de vidros com composição nominal em peso 52,75 3CaO.P₂O₅ – 30,0 SiO₂ – 17,75 MgO.

Foi observada a formação de uma fase cristalina em um patamar de temperatura mais baixo e uma outra fase em um patamar de temperatura mais elevado. O material, com as duas fases cristalinas associadas, apresentou melhorias relevantes em sua resistência mecânica, facilidade para usinagem e adicionalmente, capacidade de precipitação de apatita na sua superfície quando imersa em fluido humano sintético.

Outro trabalho (AMARAL, 2002) descreve a obtenção de um novo biomaterial compósito, estabelecendo rota alternativa de densificação e descreve seu caráter microestrutural e suas características mecânicas. A metodologia envolve um material composto de 70% peso de Si₃N₄ fase cerâmica e 30 % biovidro, com este último agindo como aditivo para sinterização via fase líquida e simultaneamente promovendo características de bioatividade para o compósito. Foram estabelecidas condições de fabricação voltadas para a

obtenção de um material quase totalmente denso (98% de densidade relativa). Para a rota de densificação utilizou-se parâmetros otimizados, considerando 1350°C – 40 min – 30 MPa, por prensagem a quente.

A taxa de densificação com elevada velocidade evita a cristalização da fase intergranular do biovidro, sustentando suas propriedades intrínsecas. Também, a grande quantidade de fase vítrea assegura a densificação via fase líquida induzindo o rearranjo dos grãos sem transformação de fase para o Si₃N₄. As propriedades mecânicas obtidas para o Si₃N₄ – biovidro são listadas a seguir: tenacidade a fratura, $K_{IC} = 4.4 \text{ MPa m}^{1/2}$; dureza Vickers, HV = 10.3 GPa; módulo de elasticidade, E = 197 GPa; resistência à flexão de 383 MPa; módulo de Weibull, m = 8.3. Os valores obtidos apontam para um conjunto de características de interesse relevante quando comparadas às características de outros materiais bioativos e ressaltam a possibilidade de utilização desses materiais como patamar evolutivo para os biomateriais e biocerâmicas para aplicações médicas sujeitas à altas solicitações.

Um aprofundamento relativo à microestrutura e propriedades mecânicas da Alumina tenacificada com Zircônia, Zircônia-toughned Alumina (ZTA), é descrito em um trabalho recente (HUANG, 2003). A Alumina tenacificada com Zircônia nesse trabalho considera ZrO₂ com fração volumétrica variando de 0 a 50%. A mistura foi preparada sem pressurização e com pequenas adições de TiO₂ (1% peso) MnO₂ (1%) e Cao-Al₂O₃-SiO₂ (2%) atuando, como aditivos de sinterização. Foram investigadas as influências da Zircônia e da temperatura na microestrutura e nas propriedades mecânicas dos compósitos.

Todas as amostras foram totalmente densificadas abaixo de 1400°C. Para a amostra de Alumina pura (Al₂O₃), desenvolveram-se grãos planos. Com a adição de ZrO₂ os grãos planos de Al₂O₃ se converteram em grãos equiaxiais e seus tamanhos decresceram de forma gradual. As propriedades mecânicas foram elevadas com a introdução da Zircônia e quando se atingiu o nível de adição de 50% de ZrO₂, a resistência e tenacidade do compósito atingiram valores

de 619 ± 36 MPa e $7 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, respectivamente. O mecanismo principal de tenacificação foi a transformação de fase a partir da análise da transformação do conteúdo de Zircônia.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

A Figura 4.1 apresenta um fluxograma que detalha a rota de desenvolvimento do Projeto.

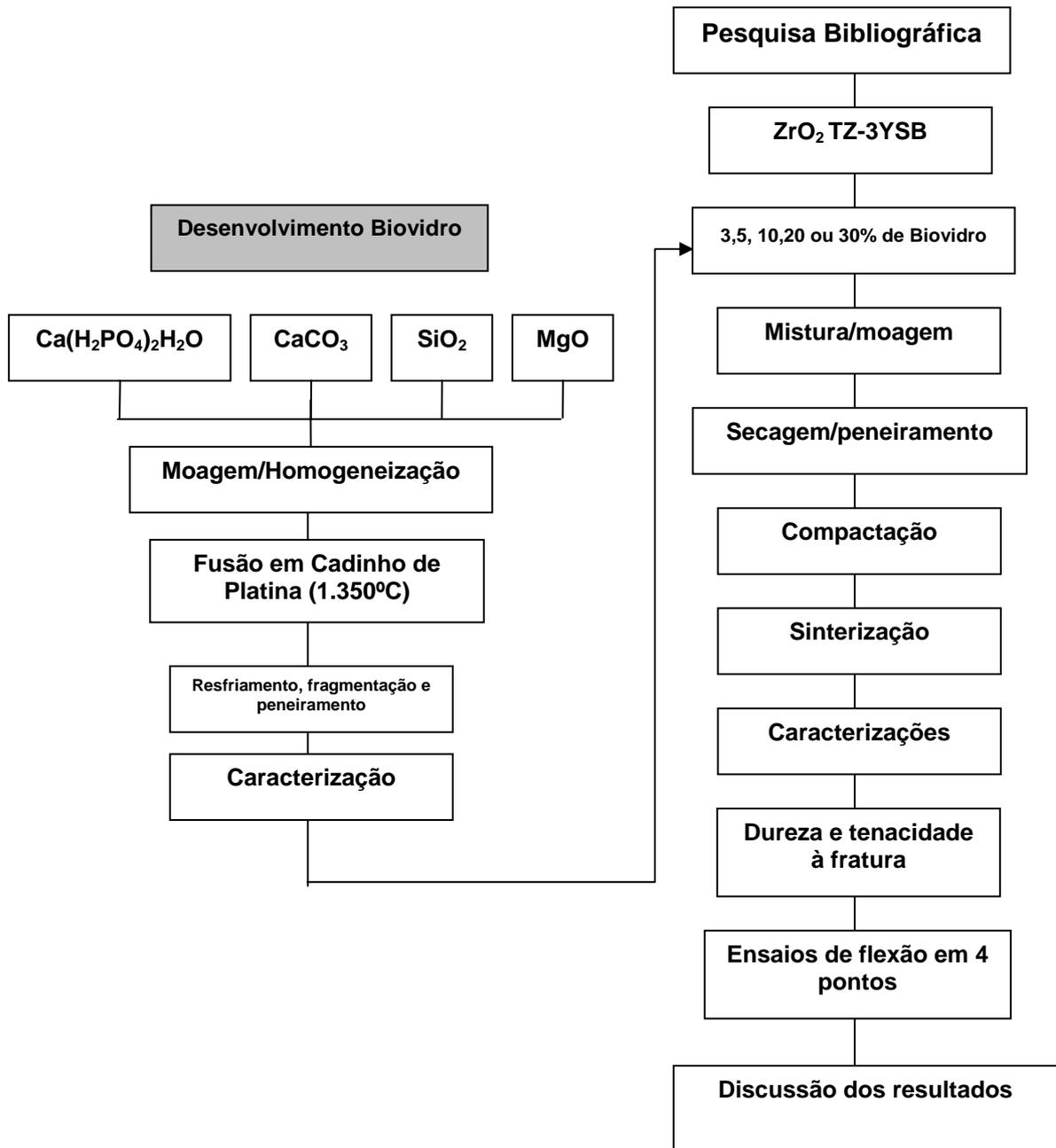


Figura 4.1 – Fluxograma de atividades.

4.1. Materiais

Os materiais que foram utilizados neste trabalho são comercialmente disponíveis:

a) Zircônia (ZrO_2) tetragonal estabilizada com Itria (3% mol) TZ3YSB, contendo ligante depositado por spray-drier, adquirida da TOSOH (Japão). A tabela 4.1 apresenta as características químicas e físicas fornecidas pelo fabricante;

b) Di-hidrogeno-fosfato de cálcio - $Ca(H_2PO_4)_2H_2O$ de alta pureza (99,99%), adquirido da SYNTH;

c) Carbonato de cálcio - $CaCO_3$ de alta pureza (99,99%), adquirido da SYNTH;

d) Sílica - SiO_2 de alta pureza (99,99%), adquirido da FLUKA;

e) Óxido de magnésio - MgO de alta pureza (99,99%), adquirido da VETEC.

Tabela. 4.1 - Características da zircônia TZ – 3YSB – Tosoh.

Óxido	Quantidade (%)
ZrO_2	94,82
Y_2O_3	5,16
SiO_2	0,003
Fe_2O_3	0,004
Na_2O	<0,004
Al_2O_3	<0,005
Características do pó	
Área superficial (m^2/g)	6,21
Propriedades típicas	
Tamanho médio de partículas (μm)	0,97
Densidade (g/cm^3)	6,05

4.2- Métodos

4.2.1- Preparação do Biovidro

Foi preparada uma composição de biovidro composta à base de 52,75% $3\text{CaOP}_2\text{O}_5$, 30% SiO_2 , 17,25% MgO (% em peso). Essa composição foi estudada por OLIVEIRA et. al. (1997) e nesse estado foi demonstrado que esse biomaterial apresentou elevada bioatividade. Foram calculados os percentuais em peso de cada reage obtenção da composição apresentada anteriormente, sendo que tais cálculos estão apresentados no Apêndice A.

Os pós de $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O}$, CaCO_3 , SiO_2 e MgO foram então pesados de acordo com as quantidades calculadas no Anexo1 e misturados em moinhos rotativo por 2 horas, para necessária homogeneização, utilizando álcool isopropílico como meio líquido.

Após a mistura, os pós foram fundidos em temperatura de 1.450°C , ao ar em cadinho de platina por 2 horas, com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. O fundido foi então resfriado rapidamente para obter amorfização e melhor fragmentação, jogando-o em água à temperatura ambiente.

O vidro foi levado à estufa para secagem, posteriormente sendo fragmentado, moído com a utilização de almofariz de ágata e passado em peneira de $32\ \mu\text{m}$.

O pó do biovidro, após peneiramento, foi submetido a caracterização, utilizando as técnicas de difratometria de raios X, microscopia eletrônica de varredura e dilatometria, cujos modelos e procedimentos serão descritos posteriormente.

4.2.2- Preparação das misturas de pós

Foram preparadas 5 composições de misturas de pós, adicionando teores distintos de biovidro com variação de 3, 5, 10, 20 e 30% em peso na ZrO_2 . Para análise comparativa, amostras de ZrO_2 sem adição de biovidro foram também preparadas.

As matérias-primas foram misturadas em moinho de atrito em meio a álcool isopropílico e agitadas, a 1000 rpm por 2 horas. A Figura 4.2 mostra o moinho de atrito utilizado nos experimentos.



Figura 4.2 – Moinho utilizado na etapa de moagem/homogeneização.

Para cada 100g de mistura de pós durante a moagem, foram utilizados 180 g de bolas de zircônia sinterizada (BASF) com diâmetro de 2mm, haste de agitação e câmara de moagem fabricadas com polipropileno, visando evitar a contaminação das misturas pelo desgaste e atrito das partes em contato com as misturas de pós.

Após a moagem, foi efetuada a secagem dessas misturas, utilizando absorção a vácuo do líquido em excesso, Figura 4.3. O processo de secagem foi efetuado em uma estufa modelo Quimis como mostra a Figura 4.4, a 100° C por 24h.

Os pós foram em seguida, desaglomerados com auxílio de almofariz de ágata, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 425, 125, 63 e 32 μ m.



Figura 4.3 – Absorção à vácuo do líquido das misturas de pós



Figura 4.4 – Estufa utilizada na secagem das misturas de pós ZrO_2 -Biovidro

Os pós foram em seguida, desaglomerados, utilizando a seguinte seqüência de peneiras: 425, 125, 63 e 32 μ m.

4.2.3 – Preparação das Amostras

a) Compactação

Corpos à verde foram confeccionados, aplicando o processo da prensagem uniaxial a frio: com base em experimentos anteriores, para cada corpo a verde cerca de 65g de mistura de pós foi adicionada em uma matriz de secção retangular, com 114,30mm X 25,30mm, o pistão e as paredes foram devidamente lubrificadas utilizando estearina, para minimizar os efeitos do atrito durante a compactação. A matriz foi então submetida à aplicação de pressão uniaxial de 100MPa, por 30s, utilizando uma prensa Schulz Figura 4.5, esta foi a pressão máxima suportada pelo corpo à verde sem fraturar, obtida em testes preliminares. Os corpos a verde apresentavam espessura média em torno de 8mm, com aumento de massa próximo de 0,50g, correspondendo tais elevações à estearina adsorvida.



Figura 4.5. - Prensa uniaxial modelo Schulz utilizada na etapa de compactação.

4.2.4. Sinterização

Os corpos à verde foram sinterizados em temperatura de 1200⁰C e 1300⁰C, com patamar de 120 minutos, mantido para todas as condições utilizadas nesse trabalho. A taxa de aquecimento foi de 10⁰C/min até a temperatura final pré-estabelecida. A taxa de resfriamento foi de 5⁰C/min até a temperatura ambiente, visando minimizar os possíveis efeitos da diferença de coeficiente de expansão térmica entre os materiais. A Figura 4.6 ilustra o forno de sinterização modelo FE1600 – INTI, utilizado nesta etapa.



Figura 4.6. – Forno de sinterização FE1600 - INTI.

4.2.4.1 Retificação e Preparação dos Corpos de Provas para Ensaio de Flexão

Após sinterizadas, as barras apresentavam pequenas distorções nas medidas, como perda de planicidade. Assim, as amostras foram submetidas à retificação, utilizando retífica automática FERDIMAT, ilustrada na figura 4.7



Figura 4.7 – Retífica automática utilizada para preparação superficial das amostras sinterizadas

As amostras retificadas foram cortadas com disco diamantado acoplado à mesma retífica em hastes com dimensões, em mm, tendo medidas em torno de 3 X 4 X 45. Um importante cuidado observado foi o arredondamento das arestas da face a ser polida, em cada corpo-de-prova, pois também são pontos de concentração de tensões e, portanto, passíveis de alterar os resultados. Tais superfícies foram polidas com pastas adiamantadas de 15, 9, 6 e 3 μm , utilizando politriz automática modelo JEAN WIRTZ – Phoenix 4000, conforme Figura 4.8. O tempo de polimento variou em função da evolução do processo.



Figura 4.8 – Politriz automática utilizada na preparação das amostras.

Durante esta etapa, as amostras foram observadas em Microscópio ótico Stero Zoom Baush & Lomb, com auxílio do analisador de imagem IMAGE IA-3001, para a avaliação do processo de polimento, comportamento quanto aos riscos, poros e arrancamentos. O tempo de polimento variou, em função da evolução do processo. Na Figura 4.9 está ilustrada a diferença do grau de acabamento de duas amostras, sendo uma face simplesmente retificada e outra face ao final do polimento.

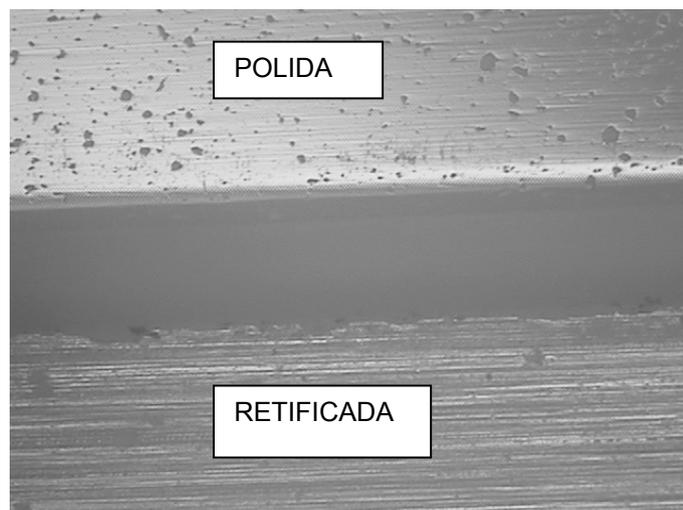


Figura 4.9 – Imagem aumentada de 200X mostrando superfície simplesmente retificada (abaixo) e uma superfície ao final do polimento.

4.2.5 – Caracterizações

4.2.5.1 - Caracterização das matérias-primas e misturas dos pós

a) Análise das fases

As fases presentes, tanto dos pós de partida quanto da mistura de pós, foram identificadas por difração de raios X, utilizando difratômetro com radiação Cu-K α com varredura entre 20° e 80°, aplicando-se passo de 0,05° e 3s/contagem.



Figura 4.10 – Difratômetro de raios X utilizado nas análises de fase.

b) Morfologia das misturas de pós

Os pós-de-partida foram observados quanto à forma das partículas (por microscopia eletrônica de varredura-MEV), utilizando feixe de elétrons retroespalhados, que permite verificar, por diferença de tonalidade, as fases e as formas das partículas.

c) Análise dilatométrica

As matérias primas (ZrO₂ e biovidro) foram submetidas à dilatometria visando

determinar os seus respectivos coeficientes de expansão térmica. Foi utilizado um dilatômetro marca Bahr Thermoanalyse GmbH 2000, Modelo DIL801L, forno 7040 (1600°C), da Universidade de Aveiro, em Portugal. Amostras consolidadas de 3 mm x 3 mm x 10 mm foram confeccionadas e aquecidas com medida baseada em padrão de Al_2O_3 , ao ar, taxa aquecimento de 25°C/min e resfriamento 5°C/min.

4.2.5.2.- Caracterização dos compactos

a) densidade a verde

A massa específica dos corpos a verde foi determinada pelo método geométrico, relacionando o peso da amostra com seu respectivo volume aparente, medido a partir das dimensões da amostra, após compactação. A partir destes dados, foi utilizada a Equação 4.1 para obter o valor da massa específica a verde das amostras.

$$\rho_v = \frac{\text{massa}_{\text{amostra}}}{\text{volume}} \text{ [g/cm}^3\text{]} \quad (4.1)$$

b) Densidade após sinterização

Os corpos sinterizados foram submetidos à pesagem, em balança de precisão, visando verificar a perda de massa durante a sinterização, comparando as massas com a massa do corpo à verde.

O cálculo da massa específica das amostras sinterizadas foi executado utilizando o princípio de Arquimedes, ou seja, com a imersão do corpo de prova por um fio de nylon, utilizando água destilada, a 20°C como veículo. Foram realizadas 5 medições em cada amostra, utilizando balança de precisão (10^{-5} g), e cujos valores foram aplicados na Equação

4.2.

$$\rho_{SINT} = \frac{W_1 \times \rho_{H_2O}}{W_1 - (W_2 - W_f)} \quad (4.2)$$

em que:

ρ_{SINT} = Massa específica das amostras sinterizadas [g/cm³]

W_1 = massa da amostra seca [g]

ρ_{H_2O} = massa específica da água a 20 0C [g/cm³]

W_2 = massa da amostra imersa [g]

W_f = massa do fio imerso [g]

O valor da massa específica da água (ρ_{H_2O}) foi obtido utilizando a Equação 4.3, como função da temperatura absoluta “ T ”.

$$\rho_{H_2O} = 1,0017 - 0,0002315.T \quad (4.3)$$

A densidade relativa (ρ_{Rel}) foi calculada pela relação entre a massa específica da cerâmica sinterizada (ρ_{sint}) e a massa específica teórica de cada composição estudada (ρ_T), obtida por picnometria de He. Como é mostrado na Equação 4.4.

$$\rho_{Rel} = \left(\frac{\rho_{sint}}{\rho_T} \right) \times 100 \text{ [%]} \quad (4.4)$$

As amostras foram ainda caracterizadas quanto a sua retração linear pelas medidas dos corpos de prova antes e após sinterização.

4.2.5.3. Microestrutura e fases presentes

a) Análise de fases

As fases presentes nas amostras sinterizadas foram identificadas por difração de raios X, utilizando radiação Cu-K α com varredura entre 20° e 80°, com passo de 0,05° e

velocidade de 3s / ponto de contagem. Os picos foram identificados, através de comparação com microfichas do arquivo JCPDF.

A quantificação de fração volumétrica da fase monoclinica (F_M) foi calculada a partir das equações 4.5 e 4.6 considerando as intensidades integradas dos picos monoclinicos $(\bar{1}\bar{1}1)_M$ e $(1\ 1\ 1)_M$ e, ainda, do pico tetragonal $(101)_T$.

$$X_M = \frac{(\bar{1}\bar{1}1)_M + (111)_M}{(\bar{1}\bar{1}1)_M + (111)_M + (101)_T} \quad (4.5)$$

em que:

$$F_M = \frac{1,311X_M}{1 + 0,311X_M} \quad (4.6)$$

Onde o plano cristalográfico $(\bar{1}\bar{1}1)_M$ apresenta $2\theta = 28^\circ$, o plano $(111)_M$ possui $2\theta = 31,2^\circ$, $(101)_T$, $2\theta = 30^\circ$, representam a intensidade integrada dos picos difratados nos planos monoclinicos $(111)_M$ e $(\bar{1}\bar{1}1)_M$ e no plano tetragonal $(101)_T$. X_M representa o percentual de fase e F_M é a fração volumétrica da fase monoclinica M.

b) Análise microestrutural

Observações dos materiais sinterizados por microscopia eletrônica de varredura foram executadas, no Laboratório de Microscopia do DEMAR-EEL-USP, utilizando microscópio eletrônico de varredura modelo LEO 1450VP com WDS acoplado. Figura 4.11



Figura 4.11.– Microscópio eletrônico de varredura – MEV

Para observação da microestrutura, as amostras foram lixadas e polidas, conforme procedimento mencionado anteriormente. Algumas amostras foram analisadas em sua superfície de fratura, após ensaio de flexão.

Para a observação das superfícies polida e de fratura, promoveu-se a metalização dessas superfícies com filme de ouro para tornar as superfícies condutoras. Foi utilizada a metalizadora Bal Tec modelo MED 020, conforme Figura 4.12.



Figura 4.12 – Metalizadora modelo BalTec MED 020.

4.3- Propriedades Mecânicas

4.3.1- Dureza Vickers (HV)

A metodologia utilizada para a determinação dos valores de dureza das amostras, seguiu a norma ASTM C 1327-99, a qual fornece o método de teste padrão para a obtenção da dureza Vickers de cerâmicas avançadas. Por razões estatísticas, foram realizadas 21 impressões Vickers nas superfícies de cada uma das amostras polidas, utilizando-se uma carga de 2000 gf aplicada durante 30 segundos. Foi utilizado microdurômetro modelo Micromet 2004, ilustrado na Figura 4.13.



Figura 4.13 – Microdurômetro modelo MICROMET 2004..

As impressões foram realizadas de tal forma que a distância entre os centros das impressões fosse superior a quatro vezes a diagonal da indentação ($4d$), evitando qualquer possibilidade de interferência do campo de tensão da indentação anterior na nova indentação. Somente as diagonais de impressão consideradas aceitáveis dentro dos padrões da Norma foram medidas utilizando o microscópio ótico e analisador de imagens acoplado ao

microdurômetro, com aumento de 100x. Um exemplo de indentação Vickers será apresentado adiante. Após a medição das diagonais de impressão, foram calculados os valores da dureza Vickers do material, conforme a Equação 4.7:

$$HV = 0,0018544 \cdot \left(\frac{P}{d^2} \right) \quad (4.7)$$

em que:

HV = Dureza Vickers (GPa);

P = carga aplicada (N);

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

4.3.2 - Tenacidade à fratura (K_{IC})

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

Cada impressão Vickers apresenta dois pares de trincas radiais, conforme ilustrado na Figura 4.14. Nos cálculos, foram utilizados para cada amostra, pelo menos 20 indentações, ou 40 pares de trincas perfeitas, ou seja, aquelas que não apresentarem interações com imperfeições de polimento e desvios da trajetória da trinca nucleada a partir dos vértices das indentações. A medida do comprimento das trincas foi realizada logo após o ensaio de dureza, buscando evitar o crescimento lento de trinca após a impressão, iniciado pelo campo de tensão que atua após o carregamento.

Existem dois sistemas de trinca possíveis para materiais cerâmicos sujeitos à indentação Vickers que diferem de acordo com o campo de tensão gerado a partir da

aplicação de tensão de indentação, conforme Figura 4.14. Nesse trabalho, o sistema de trincas observado foi do tipo Palmqvist que apresenta razão $c/a \geq 2,5$.

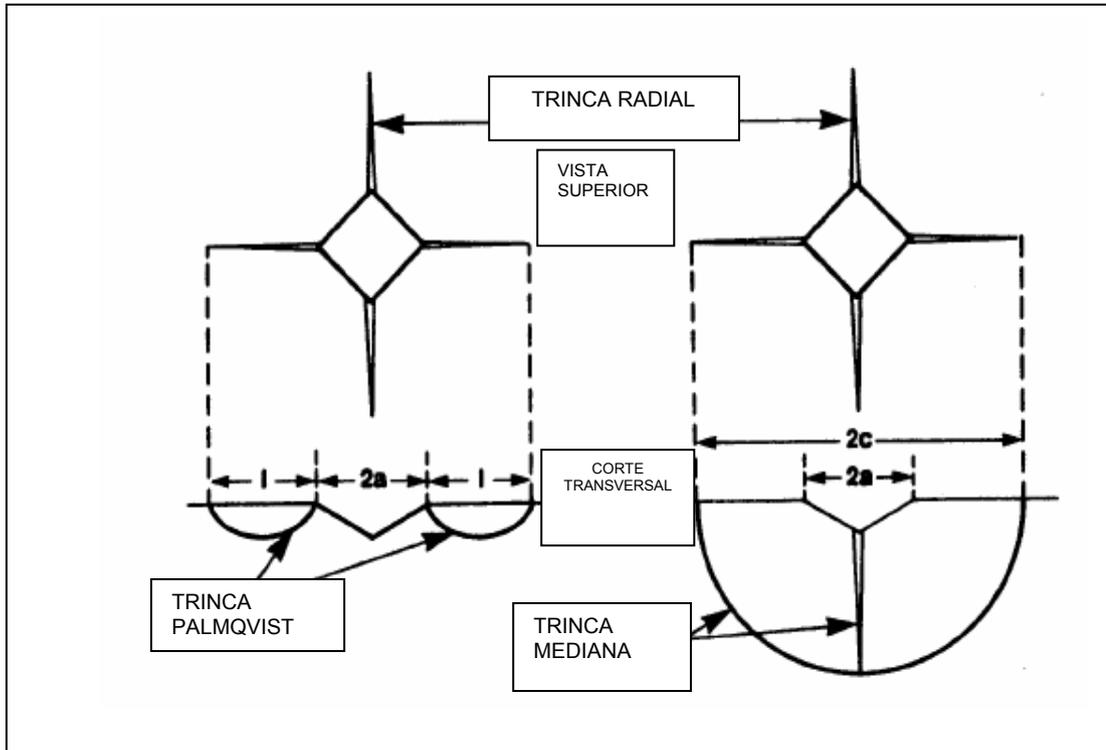


Figura 4.14 - Representação esquemática da impressão Vickers e formação das trincas.

A equação utilizada para o cálculo dos valores de tenacidade à fratura é apresentada na equação 4.8 para trinca Palmqvist, (NIIHARA, 1982):

$$K_{IC} = 0,032H \sqrt{a} \left(\frac{E}{H} \right)^{0,4} \left(\frac{c}{a} - 1 \right)^{-1/2} \quad \text{para} \quad \left(\frac{c}{a} \right) \geq 2,5 \quad (4.8)$$

em que:

K_{IC} = tenacidade à fratura do material (MPa.m^{1/2});

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

H = dureza do material (GPa);

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

l = comprimento da trinca(m);

$c = l + a$ (m);

4.3.3. Módulo de Ruptura por Flexão

Para a análise da resistência à fratura por flexão foram utilizados corpos-de-prova polidos, nas dimensões, 45 X 4 X 3, em mm.

A resistência a flexão (σ_f), foi determinada a partir da carga de colapso dos corpos-de-prova, determinada pelo ensaio de flexão em 4 pontos, seguindo a norma ASTM C 1161-90, à temperatura ambiente, com velocidade de carregamento de 0,5 mm/s e com espaçamentos de 40 e 20 mm entre os roletes (I_1 e I_2) como mostra a Figura 4.15, utilizando-se uma máquina universal de ensaios mecânicos MTS-250KN, mostrada na Figura 4.16. A resistência à flexão dos corpos de prova, foi calculada utilizando-se a Equação 4.9.

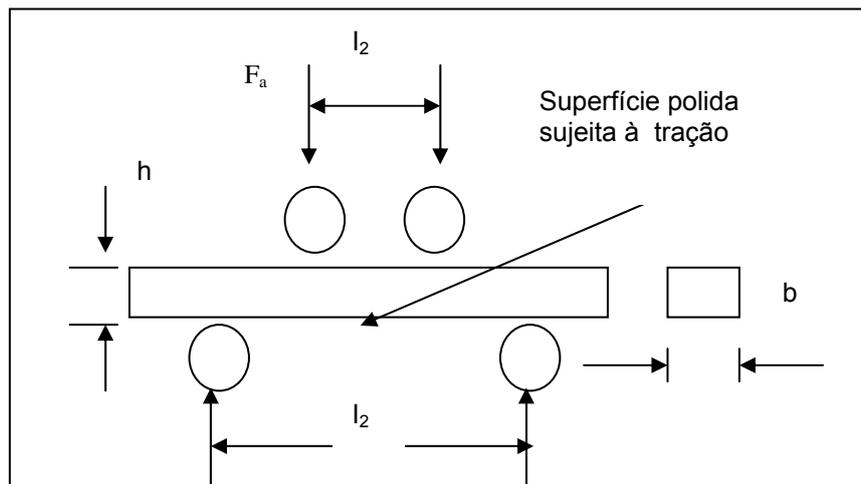


Figura 4.15 - Representação esquemática do ensaio de resistência à flexão em 4 pontos.

$$\sigma_f = \frac{3}{2} F_A \times \frac{(I_1 - I_2)}{b \times h^2} \quad (4.9)$$

em que,

σ_f = resistência à flexão [MPa];

F_A = carga de ruptura [N];

b = base das amostras [mm];

h = altura das amostras [mm];

I_1 = espaçamento maior entre os roletes de carregamento [mm];

I_2 = espaçamento menor entre os roletes de carregamento [mm].



Figura 4.16 – Máquina Universal de Ensaios com adaptador para Flexão em 4 pontos

4.4. Testes de Avaliação Biológica

Os testes de avaliação biológica “*in vitro*”, testes de citotoxicidade, foram realizados segundo as normas ISO 10.993-5. Detalhes dos experimentos apresentados no Apêndice B.

No teste de citotoxicidade utilizam-se extratos dos materiais a serem testados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas para cultura celular, de 96 poços, e a avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro. Cada teste foi realizado em triplicata e, como referência, padrões, ou controles, negativos e positivos foram utilizados.

Foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e feita a comparação com a média do controle de células, obtendo-se a % de sobrevivência das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a % de sobrevivência em função da diluição do extrato obtém-se uma curva, da qual pode-se encontrar o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) do material. $IC_{50\%}$ significa a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade.

5 - RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Caracterização das Matérias-Primas

5.1.1 Caracterização Microestrutural

Os pós de zircônia e biovidro foram caracterizados por MEV e os resultados são apresentados nas Figuras 5.1 e 5.2.

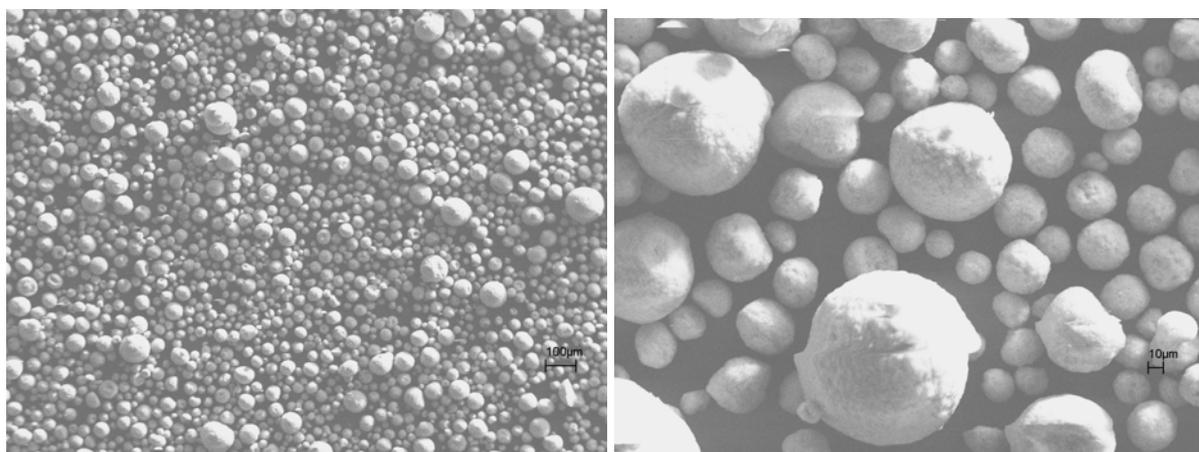


Figura 5.1 – Morfologia das partículas de ZrO₂ obtidas por Spray-drying.TZ-3YSB.

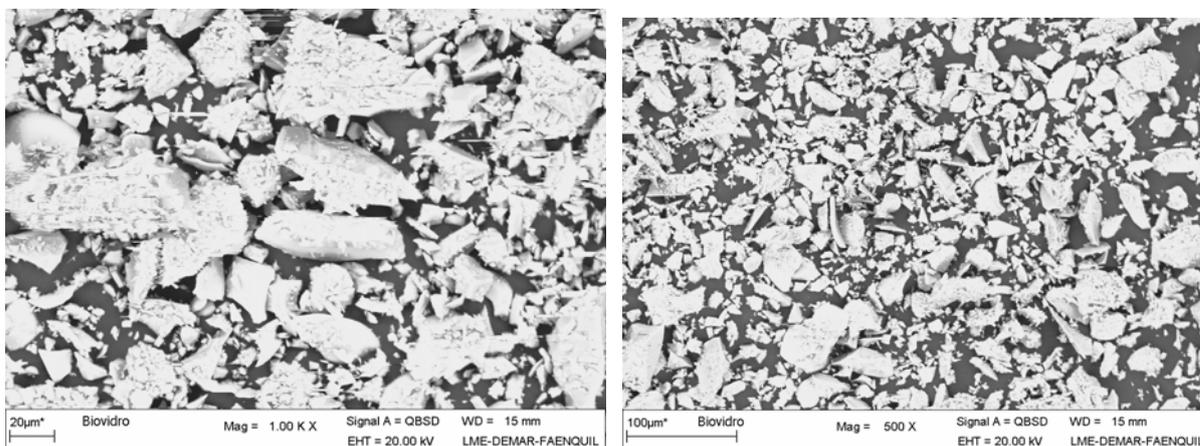


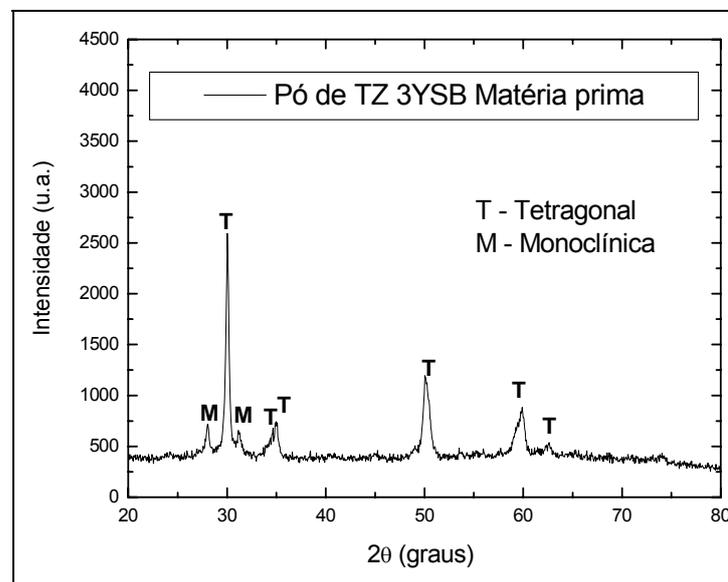
Figura 5.2 – Morfologia das partículas de biovidro.

Os pós de zircônia utilizados nesse trabalho foram produzidos pela técnica de Spray-drying a qual promove adições de ligantes nos pós que se aglomeram em formatos esféricos, conforme observado na Figura 5.1. Esses ligantes são utilizados para melhorar a compactação das amostras. Os biovidros, após sua obtenção, foram peneirados em peneira de 32 µm para

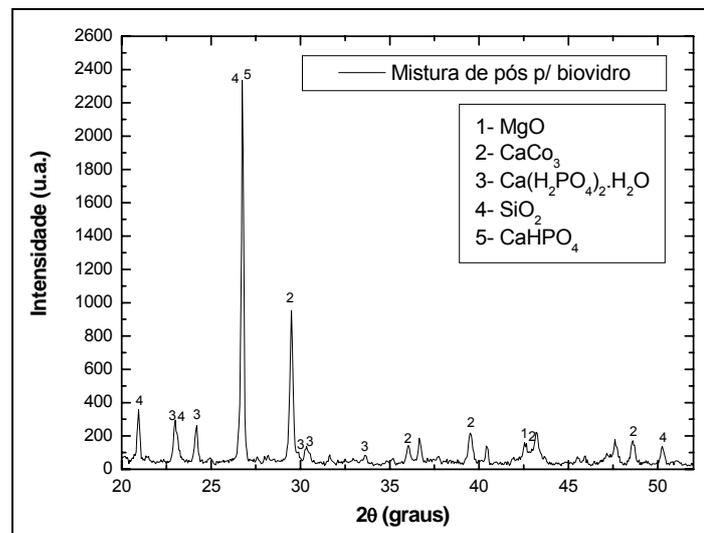
facilitar sua distribuição na matriz de zircônia, aumentando a compactabilidade das misturas de pós, conforme foi verificado pela densidade a verde das amostras, a qual variou entre 57 e 59%. Como consequência, durante a sinterização, o espalhamento do fluido (fase líquida), durante a etapa de sinterização, é facilitada.

5.1.2 Caracterização das fases presentes

Os difratogramas de raios X das amostras utilizadas como matérias-primas, são apresentados nas Figuras 5.3 e 5.4.

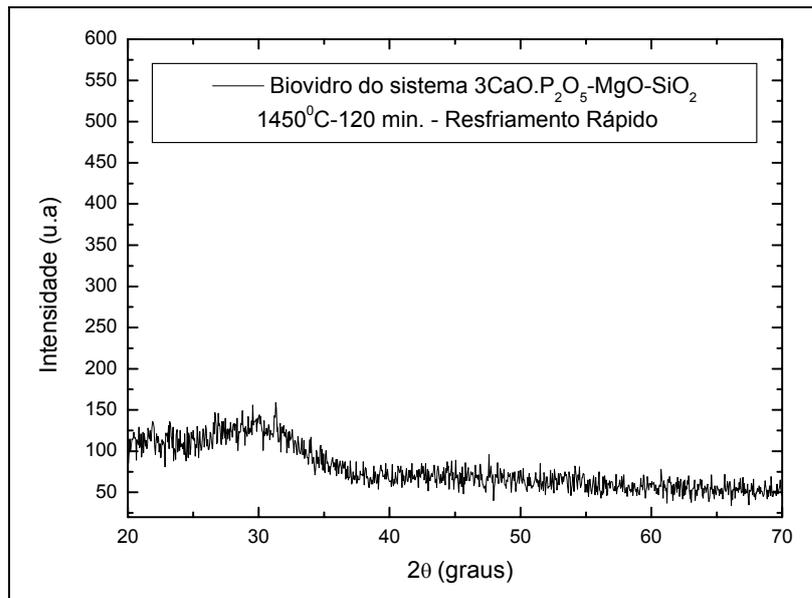


(a)

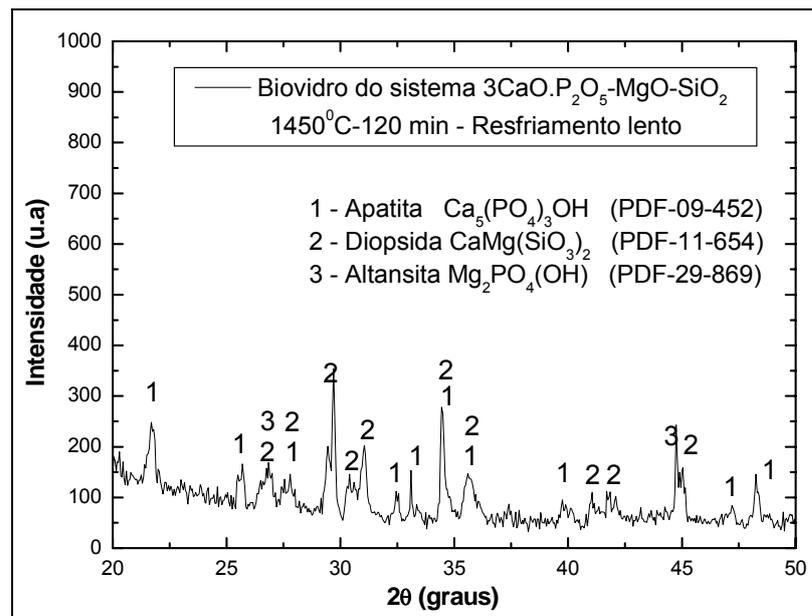


(b)

Figura 5.3 - Difratogramas de raios X: (a) pó de zircônia TZ 3YSB; (b) mistura de pós dos reagentes utilizados para obtenção de biovidros.



(a)



(b)

Figura 5.4 – Difratoogramas de raios X do biovidro obtidos após - (a) resfriamento rápido (vidro); (b) resfriamento controlado (lento), (vitrocerâmica)

Os difratogramas dos pós de zircônia e dos materiais utilizados na obtenção de biovidro (Figura 5.3), apresentam fases cristalinas referentes às matérias-primas utilizadas nesse trabalho. Considera-se que dentro dos limites de detecção do difratômetro não há

presença de outros materiais cristalinos que pudessem “contaminar” as composições estudadas.

Na Figura 5.3a, é observada a presença de ZrO_2 em duas formas alotrópicas, tetragonal e monoclinica. O percentual de fase monoclinica calculada no pó-de-partida foi em torno de 15%.

Pela caracterização cristalográfica dos biovidros desenvolvidos nesse trabalho, Figura 5.4a, observa-se a formação de material vítreo, caracterizado pela ausência de picos de difração. Na Figura 5.4b, nota-se que, utilizando-se taxas lentas de resfriamento há presença de fases cristalinas formadas a partir de cristalização parcial de biovidro. São encontradas nesse material, as fases apatita ($Ca_5(PO_4)_3OH$), diopsita $CaMg(SiO_3)_2$ e altansita $Mg_2PO_4(OH)$. Estudos anteriores apontam tais materiais como de alta bioatividade (ROMAN et.al., 2001, OLIVEIRA et.al., 2002, SALINAS et.al., 2003). Durante a implantação, essas fases reagem com os fluidos corpóreos gerando um gel que se cristaliza com estrutura da fase hidroxiapatita, similar ao material base do osso, conforme teoria defendida por Hench (1998).

Em estudos pré-existentes, materiais obtidos sob as mesmas condições de fusão e resfriamento, apresentaram valores de dureza Vickers próximos a 6,2 GPa, quando submetidos a um tempo de tratamento térmico superior a 30 minutos. Os valores de tenacidade a fratura e resistência a flexão encontrados foram de $0,93 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e 54 MPa, respectivamente, para materiais com resfriamento rápido (vidros), e os valores de $1,4 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$ e 115 MPa, respectivamente, para materiais com resfriamento lento (vitro-cerâmicos) (OLIVEIRA, 1997).

5.1.3 Dilatometria

Os resultados da análise dilatométrica realizada em amostras previamente consolidadas das matérias-primas monolíticas, apresentaram coeficientes de expansão térmica ($\alpha_{200-1200K}$) de $10,6 \times 10^{-6} / ^\circ C$ e $10,2 \times 10^{-6} / ^\circ C$ para a zircônia tetragonal policristalina (Y-TZP) e o biovidro, respectivamente.

É verificado, pelos resultados obtidos, que há compatibilidade entre os coeficientes de expansão térmica das duas fases para a formação do compósito cerâmica-cerâmica (ZrO_2 - biovidro), requisito primário para desenvolvimento dos materiais cerâmicos de dupla fase (CHAWLA – 1998), devido a redução das tensões residuais que são geradas entre as fases rígidas do compósito durante o resfriamento. A Tabela 5.1 apresenta os cálculos referentes aos coeficientes de expansão médios calculados para todas as composições estudadas nesse trabalho, baseadas na Equação 3.12. Esses valores serão importantes na determinação da tensão residual gerada entre as fases no processo de sinterização.

Tabela 5.1 – Características físicas gerais dos compósitos.

<i>Composição</i>	<i>Biovidro</i>			<i>Zircônia</i>		Coef. Exp. Térmica ($\times 10^{-6}/^\circ C$)
	Modulo de Elasticidade (E)-GPa	Coef. Exp. Térmica ($\times 10^{-6}/^\circ C$)	Concentração de biovidro	Modulo de Elasticidade (E)-GPa	Coef. Exp. Térmica	
97-3	80	10,2	0,03	190	10,6	10,599
95-5			0,05			10,594
90-10			0,10			10,587
80-20			0,20			10,573
70-30			0,30			10,556

5.2 - Caracterizações após sinterização

5.2.1. Análise de fases das amostras sinterizadas

As Figuras 5.5 a 5.9 apresentam os difratogramas de amostras sinterizadas a 1200 e 1300^oC, para as diferentes composições estudadas nesse trabalho.

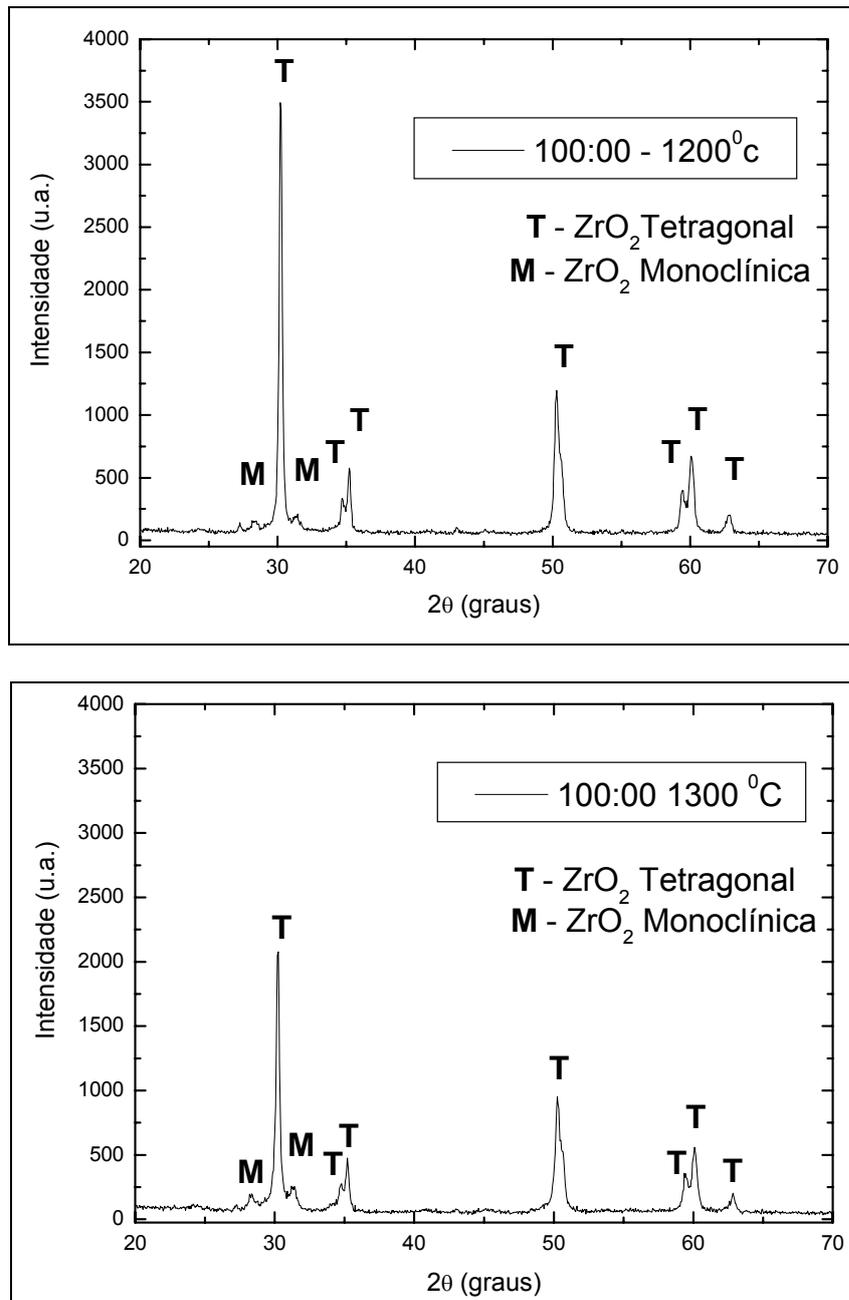


Figura 5.5 - Difratogramas de raios X de zircônia estabilizada e sinterizada sem adição de biovidro.

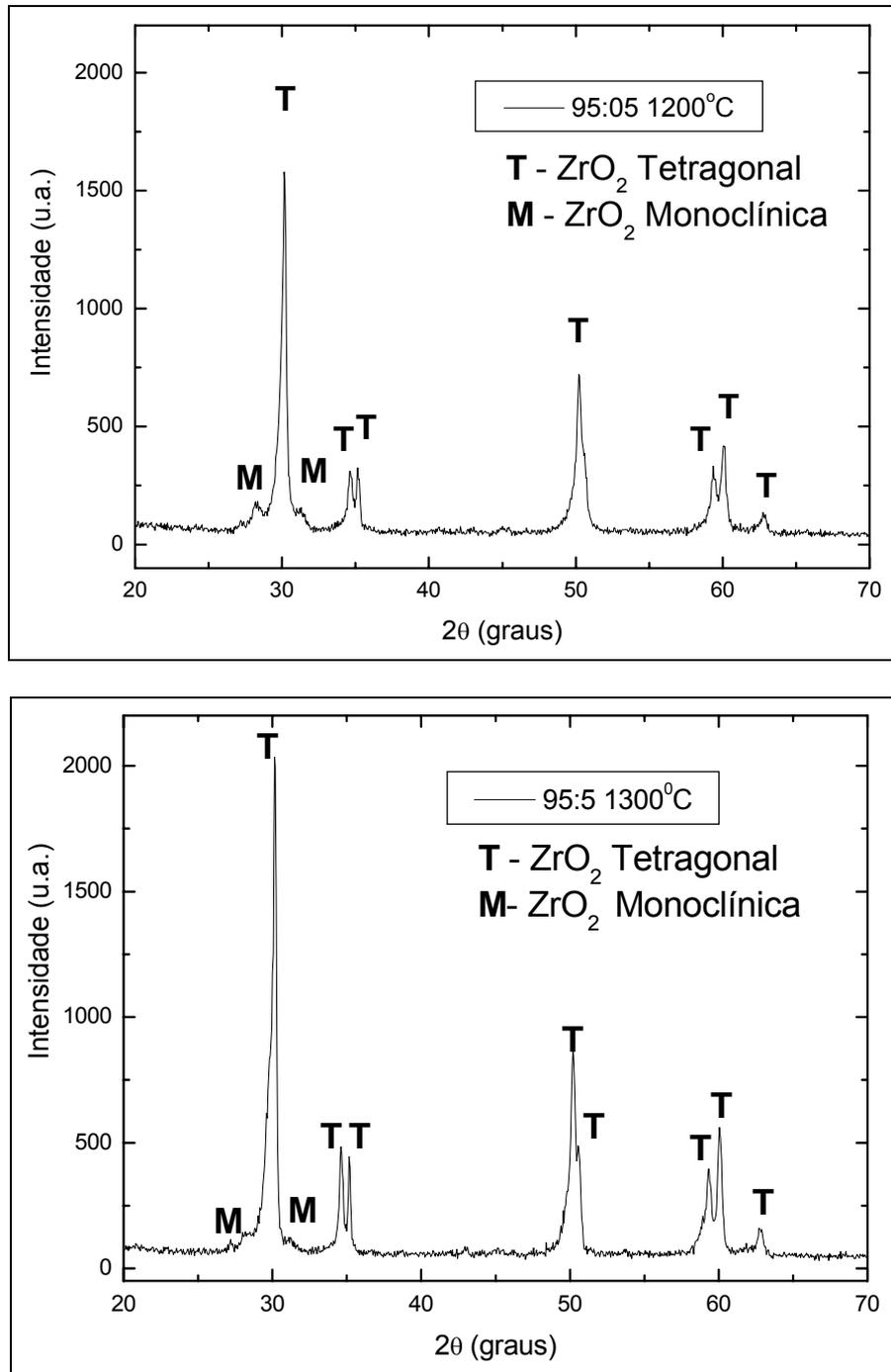


Figura 5.6 - Difratomogramas de raios X da mistura 95:5.

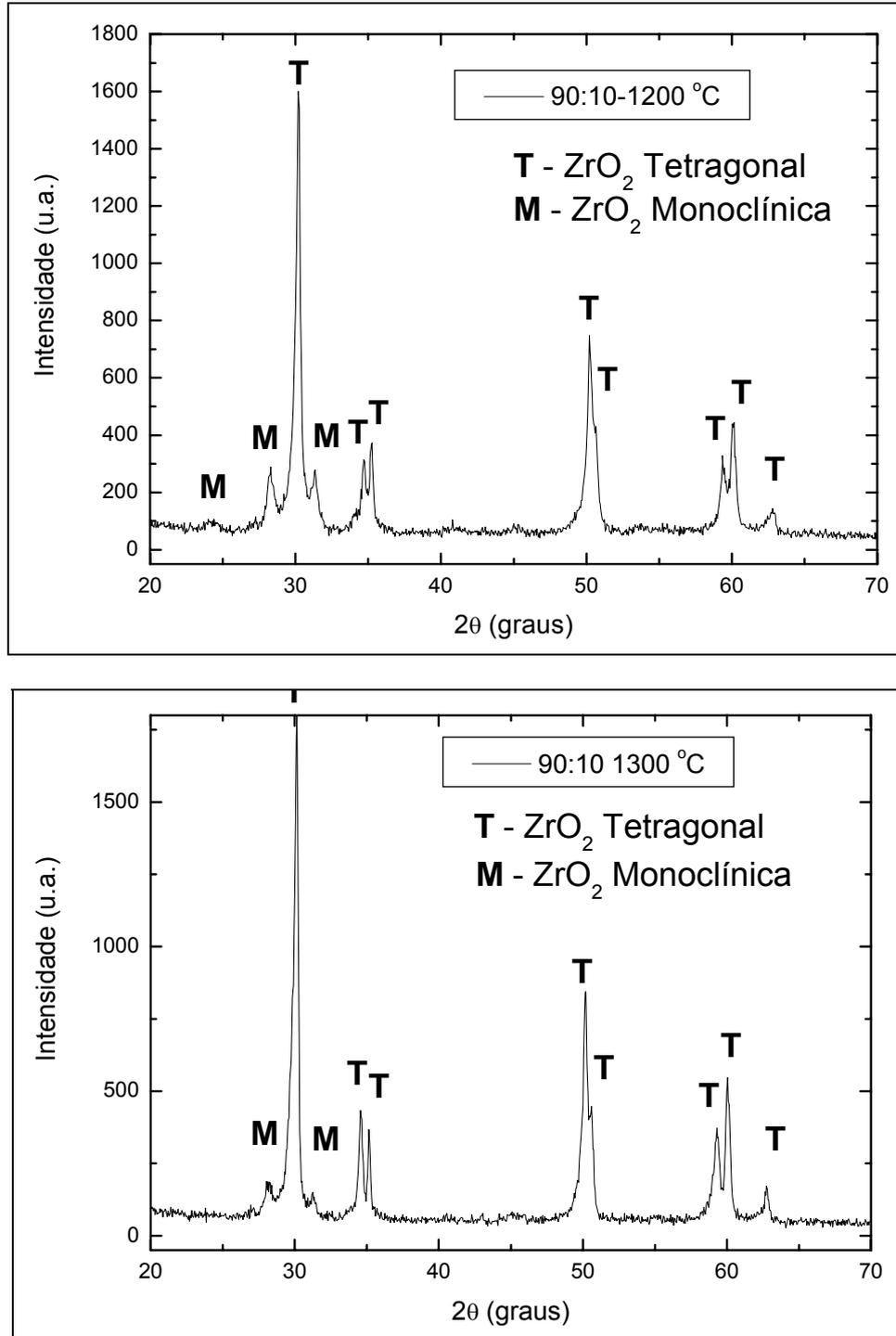


Figura 5.7 - Difratoformas de raios X da mistura 90:10.

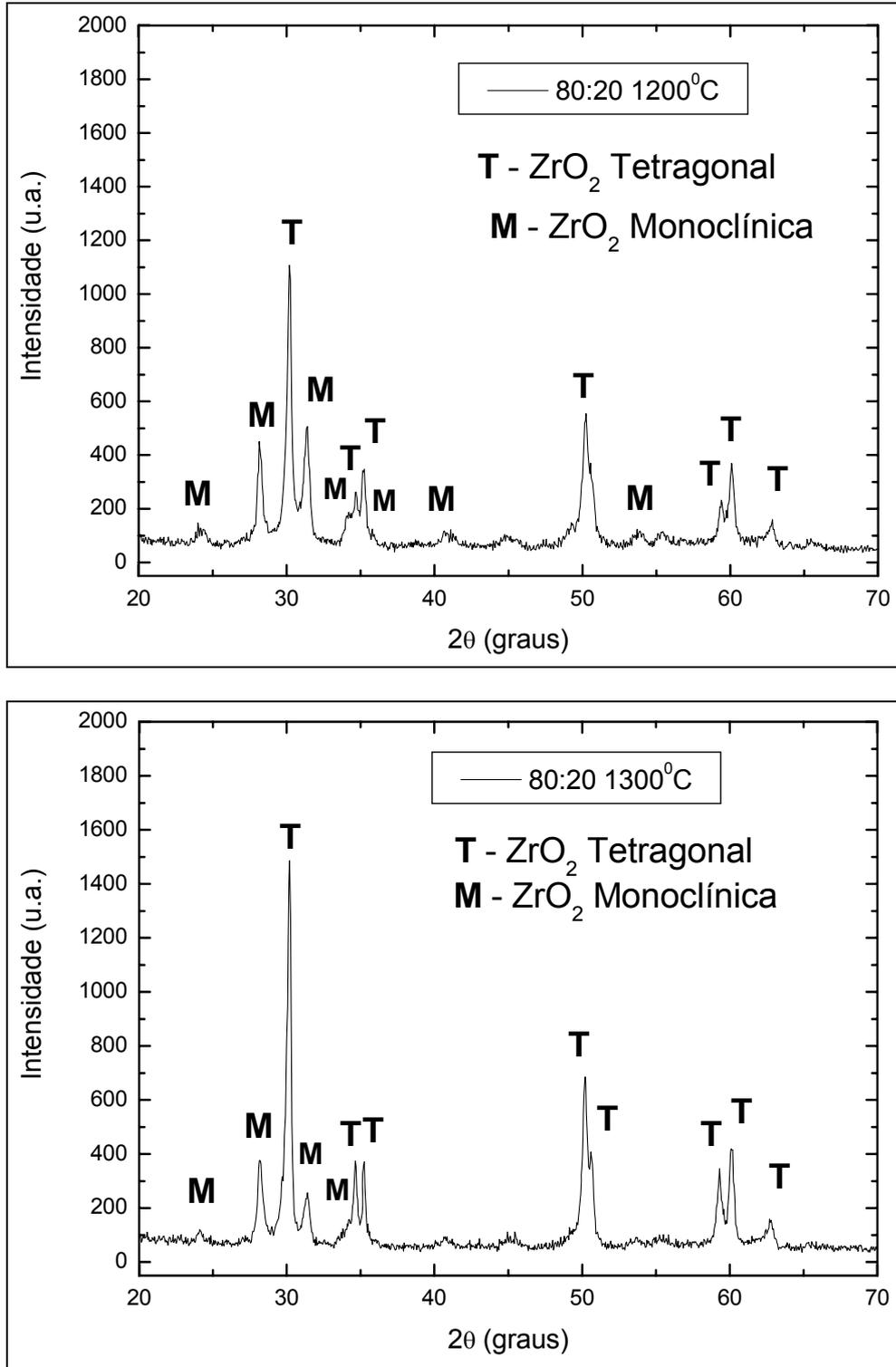


Figura 5.8 - Difratogramas de raios X da mistura 80:20.

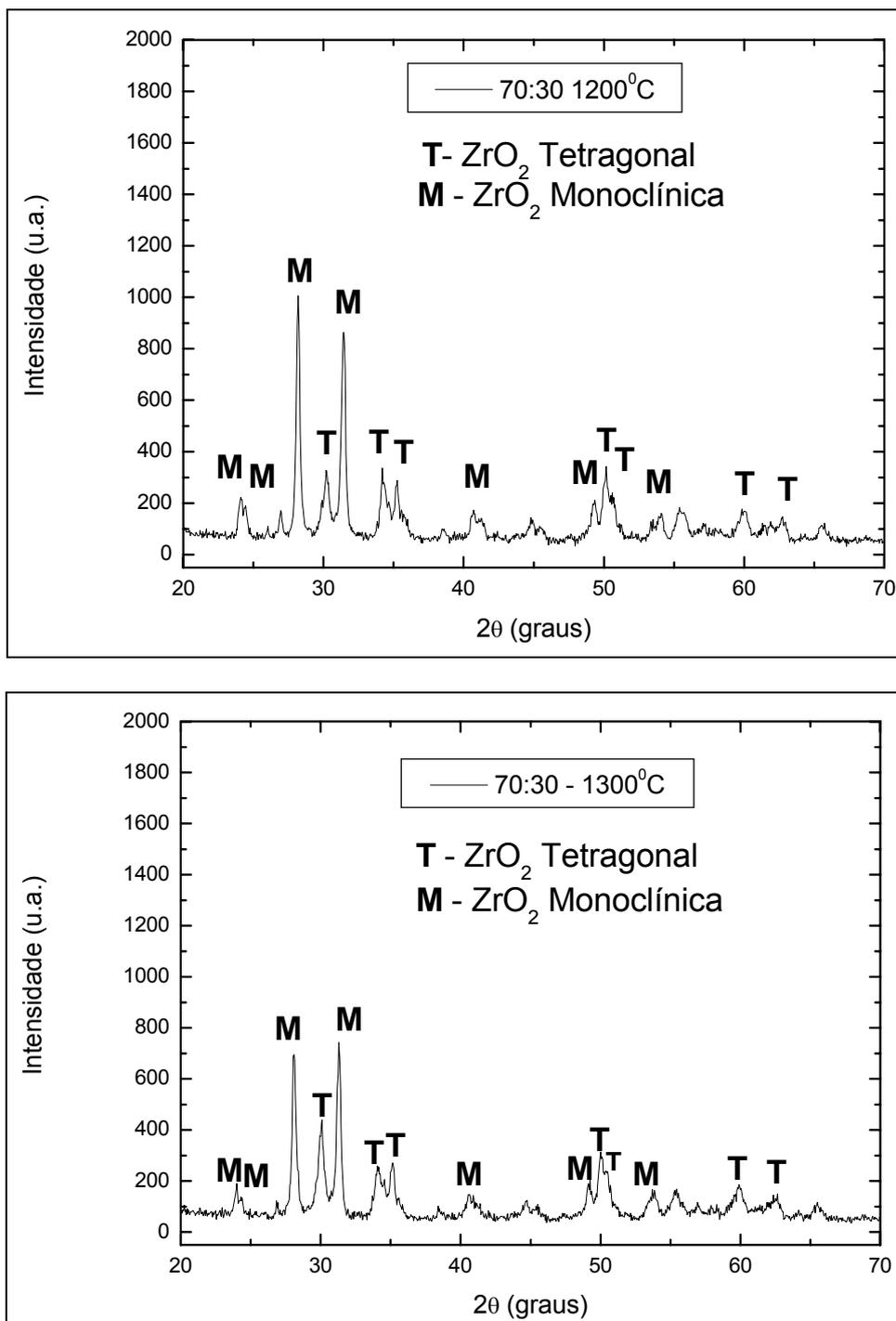


Figura 5.9 - Difratoigramas de raios X da mistura 70:30.

Pela observação dos difratogramas, nota-se apenas a presença de ZrO₂, nas estruturas tetragonal e monoclínica. A fase formada pelo biovidro está amorfa ou em quantidades menores que o limite de detecção do aparelho de raios X, não tendo, portanto, picos característicos. As amostras sem adição de biovidros (100:00), Figura 5.5. independentemente

da temperatura utilizada, apresentam maiores teores de fase tetragonal, indicando que nas temperaturas utilizadas foi possível quase total estabilização dessa fase durante a sinterização, porém os níveis de densidade relativa apresentados são reduzidos, conforme será apresentado posteriormente.

A adição de biovidro leva a uma crescente evolução da transformação martensítica (T-M), após o resfriamento, conforme mostrados na Figura 5.6 a 5.9. Para facilitar a visualização, uma sobreposição dos difratogramas das amostras sinterizadas, é apresentada na Figura 5.10.

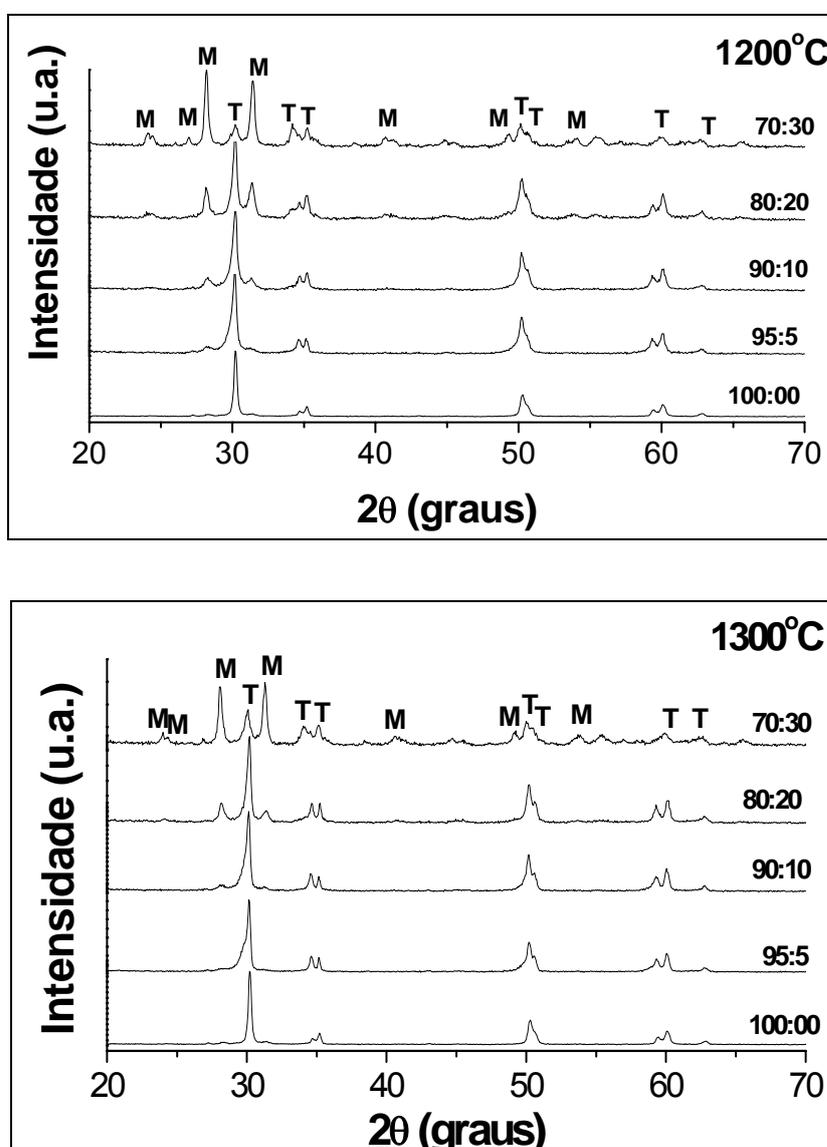


Figura 5.10 – Difratogramas de Raios X das diferentes composições sinterizadas a 1200 e 1300^oC (T – Tetragonal; M – Monoclínica).

Os cálculos do percentual de fase monoclinica transformada após sinterização, calculado de acordo com as Equações 4.5 e 4.6, são apresentados na Tabela 5.2, e são ilustrados na Figura 5.11.

Tabela 5.2 - Percentual de fase monoclinica nas amostras.

% de biovidro	% de monoclinica	
	1200°C	1300°C
0	7,26 ±0,01	6,39 ±0,02
5	15,14 ±0,03	8,75 ±0,03
10	28,05±0,04	14,37 ±0,05
20	51,68±0,20	32,20 ±0,10
30	89,72 ±0,11	82,37 ±0,09

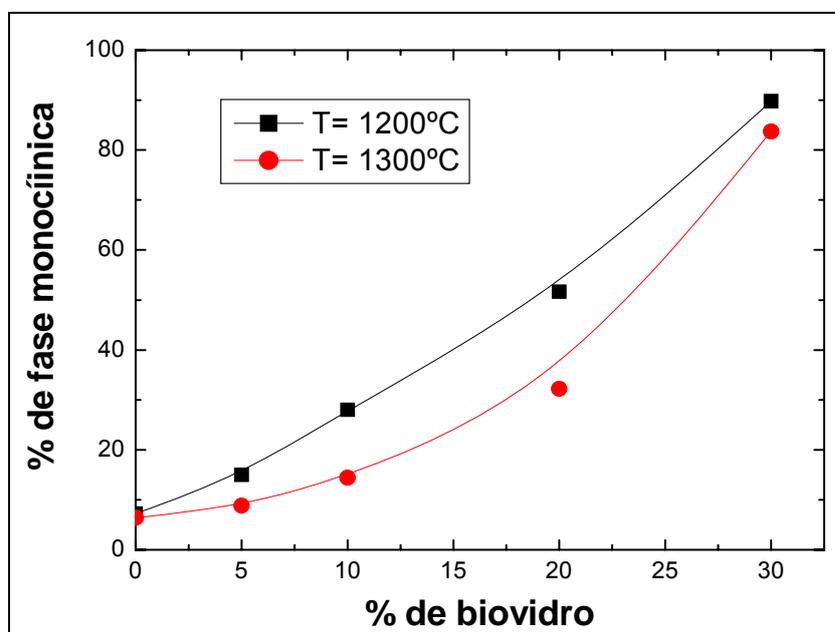


Figura 5.11 - Percentual de fase monoclinica em função da quantidade de biovidro.

Esse comportamento pode estar relacionado ao gradiente de retração entre as duas fases (zirconia e biovidro), já que há diferença entre os coeficientes de expansão térmica entre

esses materiais, quais sejam $10,6 \times 10^{-6} /K$ e $10,2 \times 10^{-6} /K$ respectivamente. Essa diferença promove geração de campos de tensão ao redor dos grãos de ZrO_2 , que possivelmente superam o limite de tensão necessário para transformação T-M. Assim, os grãos de ZrO_2 tetragonal, se transformam em monoclinico, com expansão volumétrica de 5% (STEVENS, 1986), o que acarreta em um aumento da porosidade do material, resultando em uma redução da densidade relativa da amostra, conforme será apresentado posteriormente.

5.2.2. Microestrutura

A Figura 5.12 apresenta microestruturas características dos compósitos sinterizados a $1300^\circ C$ para as diferentes composições de ZrO_2 -Biovidro.

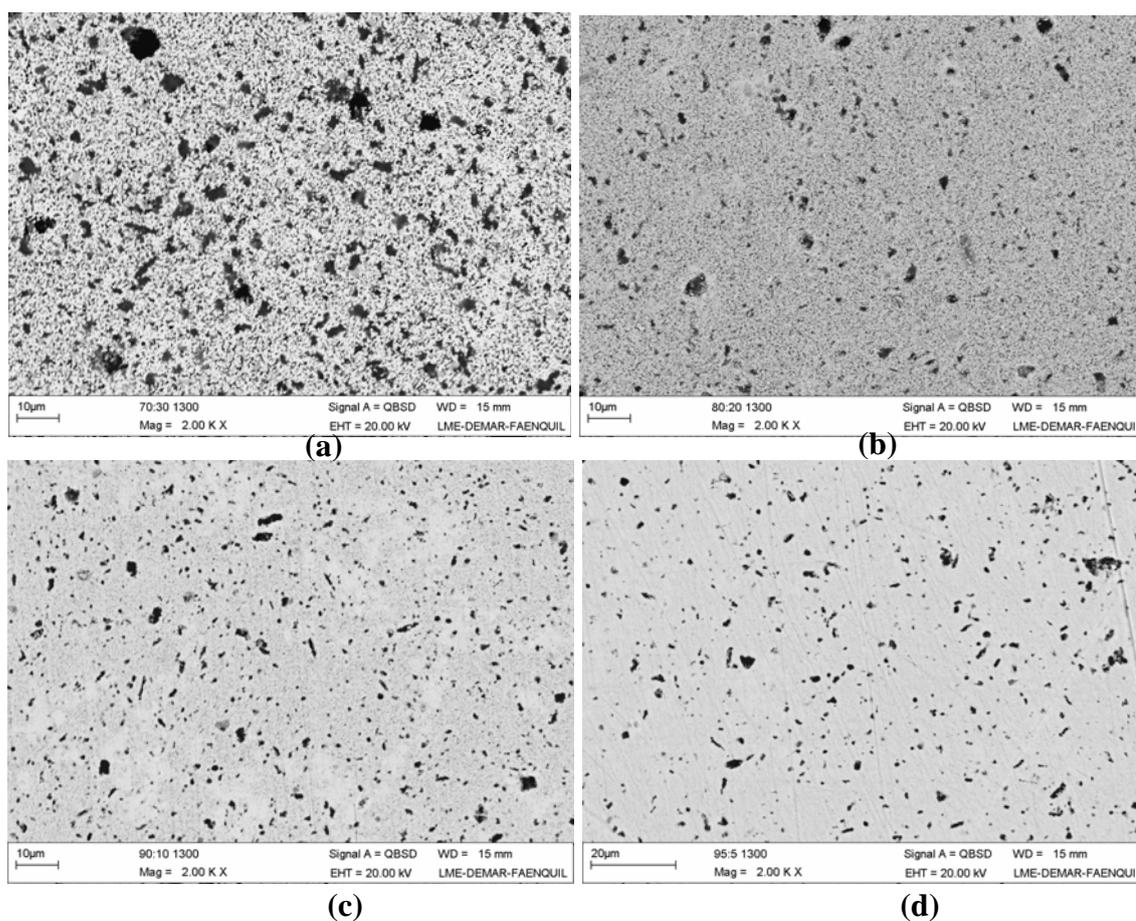


Figura 5.12 - Micrografias dos compósitos sinterizados a $1300^\circ C$: **(a)** Composição ZrO_2 -Biovidro (70:30) **(b)**- Composição ZrO_2 -Biovidro (80:20); **(c)**- Composição ZrO_2 -Biovidro (90:10) **(d)**- Composição ZrO_2 -Biovidro (95:05).

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

5.2.3. Densificação

A Figura 5.13 apresenta os resultados densidade relativa em função da Temperatura de sinterização.

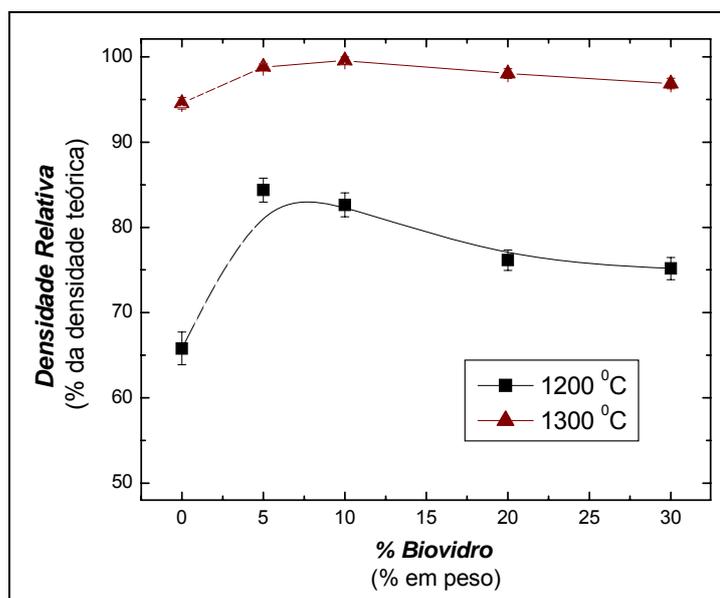


Figura 5.13 – Influência da temperatura de sinterização na densificação dos materiais cerâmicos biocompatíveis.

É observado que o material apresentou melhor densificação em temperaturas mais altas, chegando a ordem de 99%, para amostras com 5 e 10% de biovidro, resultado consideravelmente superior aos resultados obtidos em amostras sinterizadas a 1200°C, as quais atingiram, no máximo, de 84%. Esse resultado se deve a redução da viscosidade em

função do aumento de temperatura (GERMAN, 1998), aumentando a atração entre as partículas, facilitando o espalhamento do líquido, melhorando assim sua densificação (GERMAN, 1998).

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

5.2.4. Otimização da Composição

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

A Figura 5.14 apresenta os difratogramas de raios X dessas amostras com diferentes percentuais de biovidro, sinterizadas a 1200 e 1300⁰C.

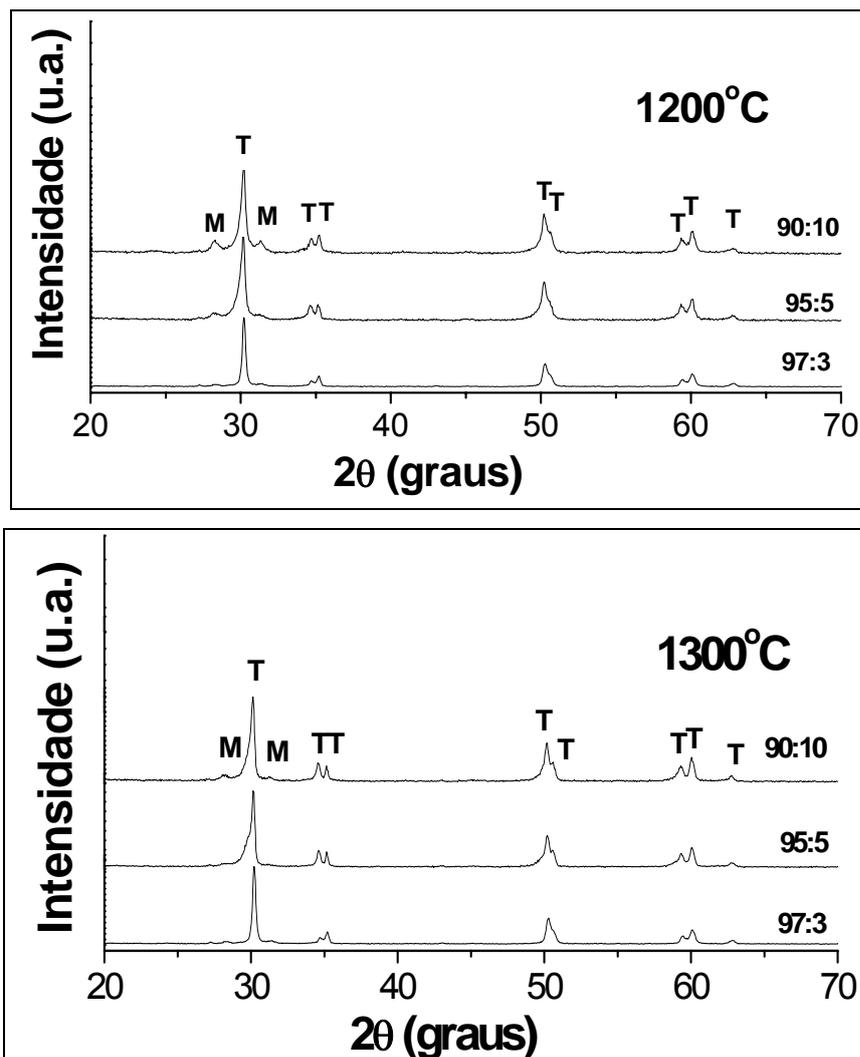


Figura 5.14 – Difratoogramas de raios X de amostras sinterizadas com teores variados de biovidro, após sinterização a 1200 e 1300^oC.

A análise dos difratogramas de raios X indica a presença de elevada fração de fase t-ZrO₂ e fração residual de fase m-ZrO₂, em ambas as temperaturas de sinterização. Fases cristalinas intergranulares não foram detectadas em nenhum corpo sinterizado, indicando que a fase intergranular originalmente composta de biovidro ou pode ser totalmente amorfa ou então, as frações presentes nas amostras sinterizadas, não são detectadas no difratômetro.

Essa possibilidade pode ser considerada, em função de, em trabalhos anteriores (OLIVEIRA et.al., 1997), biovidro resfriado considerando taxas controladas, semelhantes às utilizadas nesse trabalho (10^oC/min), apresentou as fases cristalinas fosferita e apatita. A

possível cristalização do biovidro V4 e conseqüentemente, da cerâmica vítrea, pode ter colaborado para a melhoria nas propriedades mecânicas, com a elevação na resistência (60 a 120MPa) e tenacidade a fratura (1 a 1,5 MPa.m^{1/2}) na fase vítrea (OLIVEIRA et.al., 1997).

Uma suave elevação da fração monoclinica é observada considerando o aumento da quantidade de aditivo, independentemente da temperatura de sinterização. Adicionalmente, menor quantidade de fração monoclinica foi observada quando as amostras foram sinterizadas a 1300^oC. Os valores percentuais da fase m-ZrO₂ e densidade relativa das amostras sinterizadas são apresentados na Figura 5.15, em função do percentual de biovidro.

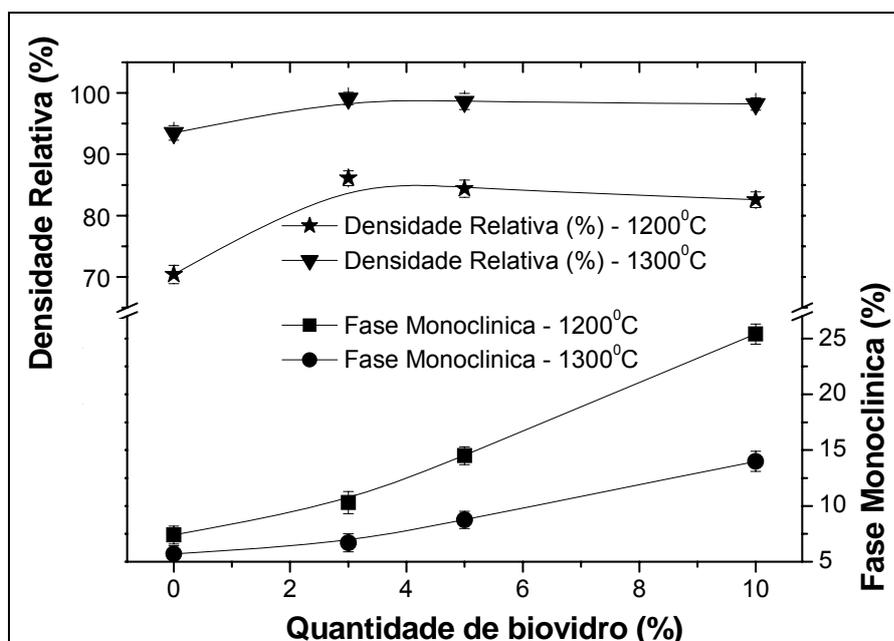


Figure 5.15 – Efeito da quantidade de biovidro na densidade relativa e no percentual da fase m-ZrO₂

Analisando a Figura 5.15, pode-se observar que as amostras sinterizadas a 1300^oC apresentam melhor densidade relativa. Nessa temperatura é esperado que a fase intergranular tenha menor viscosidade que nas amostras sinterizadas a 1200^oC, facilitando sua penetração e espalhamento por entre as partículas de ZrO₂, com a conseqüente eliminação de poros. Além do mais, temperaturas em torno de 1200^oC estão próximas às temperaturas de transformação

martensítica (tetragonal-monoclínica) da ZrO_2 ($1170^{\circ}C$). Nessa temperatura, após resfriamento, se dá uma menor estabilização da fase tetragonal que em temperaturas em torno de $1300^{\circ}C$, indicando que a temperatura de sinterização influencia a cinética de transformação de fase de ZrO_2 . Como consequência, uma maior quantidade de fase monoclínica transformada após o resfriamento pode estar influenciando na densidade relativa das amostras sinterizadas, com expansão volumétrica da ordem de 3 a 5% nos grãos de ZrO_2 associado à transformação T-M que pode induzir a geração de trincas nas amostras sinterizadas (STEVENS, 1986).

5.2.5. Propriedades Mecânicas

A Tabela 5.3 e a Figura 5.16 apresentam resultados de dureza Vickers e tenacidade à fratura, K_{IC} , das amostras sinterizadas em diferentes temperaturas e frações percentuais de biovidro. Devido aos elevados teores de porosidade encontrados nas amostras com 20 e 30% de biovidro, essas amostras foram excluídas da análise de propriedades mecânicas.

Tabela 5.3 - Resultados de microdureza e tenacidade à fratura de amostras sinterizadas a $1200^{\circ}C$ e $1300^{\circ}C$.

• • % de Biovidro	• 1200°C		• 1300 °C	
	• Microdureza (HV)	• K_{IC} (MPa.m ^{1/2})	• Microdureza (HV)	• K_{IC} (MPa.m ^{1/2})
• 0	• 621 ± 78	• 3.6 ± 0.4	• 875 ± 95	• 4.1 ± 0.5
• 3	• 828 ± 60	• 5.7 ± 0.5	• 1167 ± 80	• 6.3 ± 0.2
• 5	• 737 ± 77	• 5.6 ± 0.3	• 1134 ± 76	• 6.1 ± 0.4
• 10	• 478 ± 68	• 4.7 ± 0.7	• 926 ± 38	• 5.0 ± 0.5

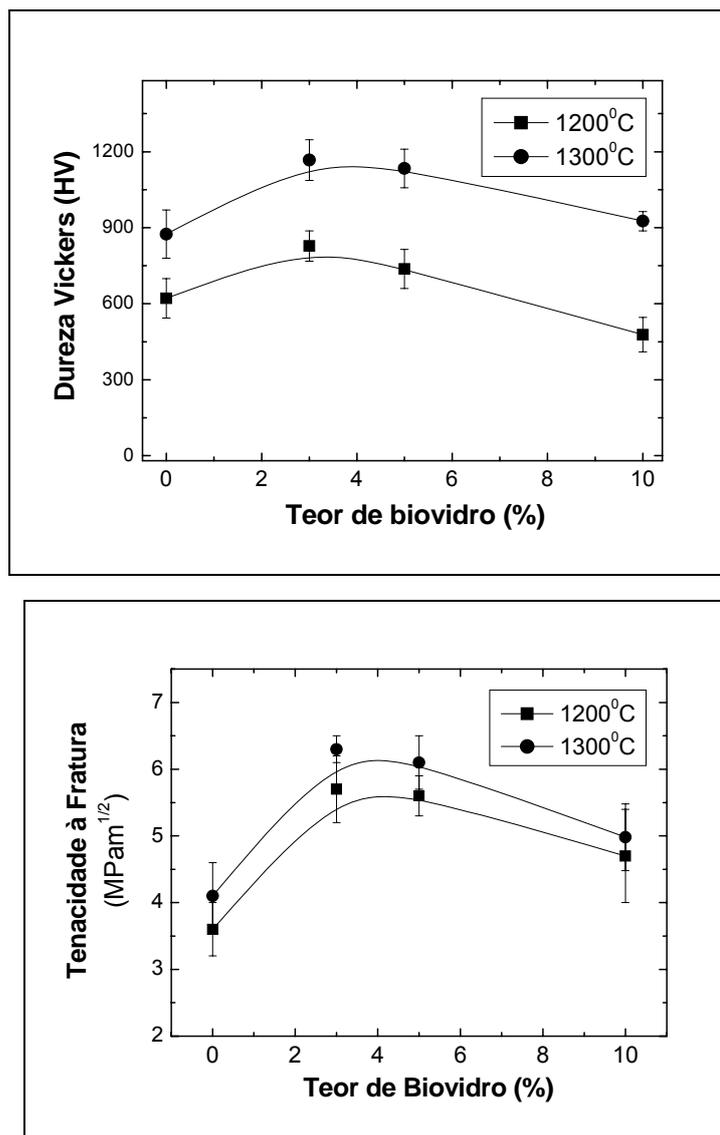


Figure 5.16 – Dureza e Tenacidade à Fratura de amostras sinterizadas em função da temperatura de sinterização e do teor de biovidro.

As amostras sinterizadas a 1300°C, contendo 3% de biovidro apresentaram maior dureza e tenacidade à fratura, respectivamente, 1170HV e 6.3 MPa·m^{1/2}. estes resultados estão relacionados aos indicadores de densidade relativa e baixa quantidade de transformação martensítica, apresentados na Figura 5.15.

Pode-se observar que as amostras sinterizadas a 1200°C apresentam reduzida dureza e tenacidade à fratura para aplicações como cerâmica estrutural, em função da elevada porosidade. Cabe ressaltar que as amostras sinterizadas a 1300°C apresentam as melhores

propriedades, possivelmente resultantes da elevada densidade relativa, derivada do melhor espalhamento do líquido formado durante a sinterização e sua penetração em torno das partículas de ZrO_2 . Esse fenômeno facilita a eliminação de poros e redução da acumulação de vidro nas junções triplas, que promove a geração de campos de tensão durante o resfriamento e conseqüentemente pontos favoráveis à propagação de trincas.

Amostras sinterizadas a $1300^{\circ}C$ foram submetidas a testes de flexão em 4 pontos. Os resultados são apresentados na Figura 5.17.

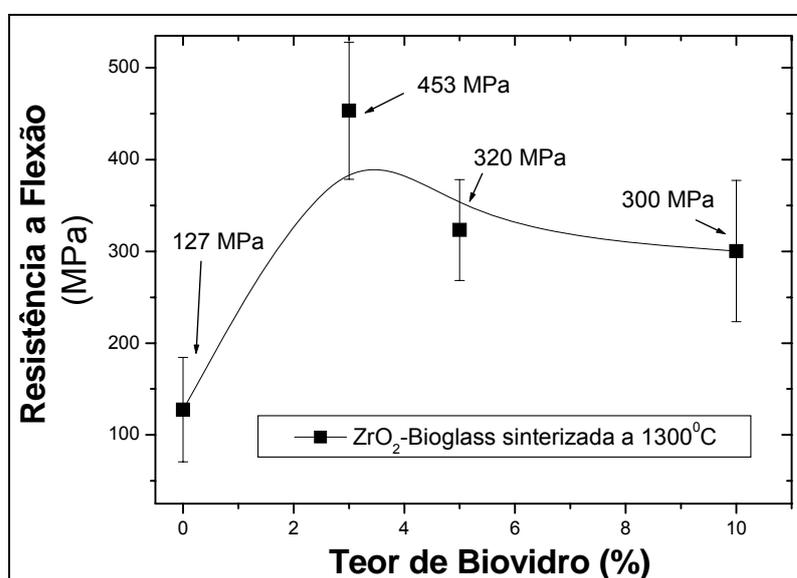


Figure 5.17 – Resistência à flexão de amostras sinterizadas a $1300^{\circ}C$, em função da quantidade de biovidro adicionado a matriz de ZrO_2 .

Os resultados de resistência a flexão apresentados indicam a mesma tendência das outras propriedades mecânicas já avaliadas na Figura 5.16. Esses resultados são relatados ao aumento da fase monoclinica transformada e seu conseqüente efeito na densificação de amostras de ZrO_2 como função da quantidade de biovidro.

As Figuras 5.18 e 5.19 apresentam superfícies de fratura e detalhes dos poros em amostras sinterizadas com 3% e 10% de biovidro, respectivamente.

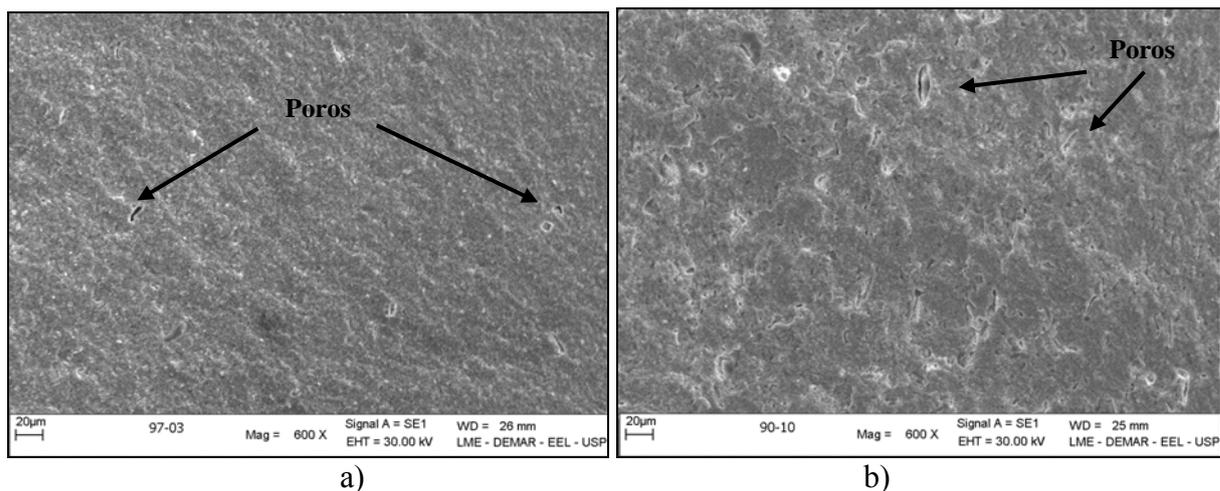


Figure 5.18 – Típicas superfícies de fratura de amostras ZrO_2 -biovidro sinterizadas a $1300^{\circ}C$, após ensaios de flexão: a) 3%-biovidro; b) 10%-biovidro.

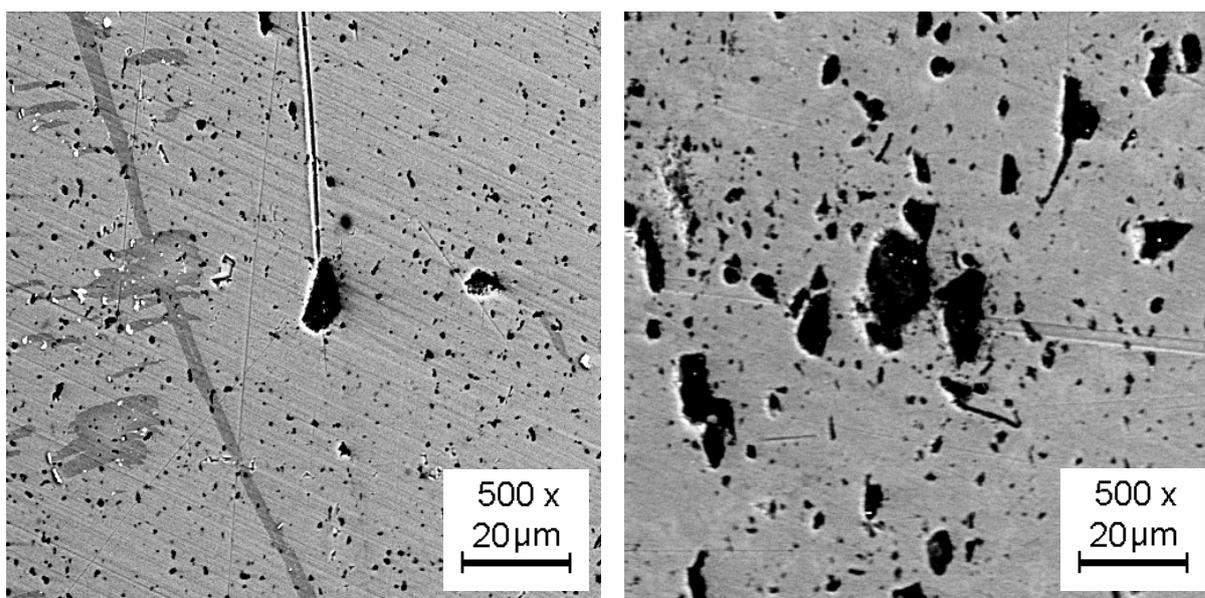


Figure 5.19 – Detalhe do maior poro presente na superfície de amostras de ZrO_2 -biovidro sinterizado a $1300^{\circ}C$: a) 3%-biovidro; b) 10%-biovidro.

Pode ser observado que amostras contendo 10% de biovidro apresentaram um maior nível de porosidade que amostras com 3% de biovidro, Figura 5.18, corroborando com os resultados de dureza e resistência a flexão. Além disso, a menor densificação nas amostras

com 10% de biovidro implica que o tamanho dos poros nesse material também é superior aos poros encontrados nas amostras com 3% de biovidro, conforme apresentado na Figura 5.19.

Tensões Residuais

O cálculo da tensão residual térmica média gerada durante o resfriamento das amostras sinterizadas é baseado consideração de que há distribuição homogênea da segunda fase na matriz cerâmica de ZrO_2 , e é diretamente relacionada a diferença de coeficientes de expansão térmica entre as fases matriz de ZrO_2 e a fase vítrea intergranular composta de biovidro (TAYA et.al., 1990, SHI et. al., 1998). Essa tensão térmica residual media nas duas fases pode ser calculada como uma função do percentual de fase intergranular (ou segunda fase) que integra o sistema, de acordo com as Equações 5.1 e 5.2, propostas por (SHI et. al., 2000).

$$\sigma_b = E_b (\langle \alpha \rangle - \alpha_b) \Delta T \quad (5.1)$$

$$\sigma_m = E_m (\langle \alpha \rangle - \alpha_m) \Delta T \quad (5.2)$$

Onde, σ_b e σ_m são tensões residuais nos contornos e na matriz, respectivamente. E_m e E_b indicam o Módulo de elasticidade da matriz e dos contornos, respectivamente; e α , α_m e α_b indicam os coeficientes de expansão térmica média (CET); da matriz e da fase intergranular, respectivamente. O coeficiente de expansão térmica media de cada composição varia, e é dado pela Equação 5.3:

$$\langle \alpha \rangle = \frac{\alpha_b C_b E_b + \alpha_m C_m E_m}{C_b E_b + C_m E_m} \quad (5.3)$$

Onde $\langle \alpha \rangle$ é o coeficiente de expansão térmica da composição; α_b , C_b , E_b são, respectivamente, coeficiente de expansão térmica, fração e módulo de Young do biovidro; α_m , C_m , E_m são, respectivamente, o coeficiente de expansão térmica, a fração e o módulo de elasticidade da matriz de ZrO_2 .

Calculando-se os coeficientes de expansão térmica média e as tensões residuais, é encontrado que quando $\alpha_m > \alpha_b$ e $\sigma_b < 0$, o contorno de grão irá estar na média, em compressão e a matriz irá estar em tração. (SHI et. al., 1998, SHI et. al., 2000).

A tensão residual em um compósito multifásico é desenvolvida devido a discrepância entre os módulos de elasticidade e os coeficientes de expansão térmica entre as fases constituintes. Devido ao menor CET do biovidro, α_b , comparado a matriz de ZrO_2 , α_m , tensões residuais de tração são desenvolvidas na matriz de ZrO_2 durante o resfriamento, a partir da temperatura de sinterização. (BASU, VLEUGELS, 2004).

A tensão residual na matriz de zircônia é calculada de acordo com o modelo teórico proposto por (TAYA et.al., 1990) e confirmado por (SHI et. al., 2000): Nos cálculos, foram utilizados módulos de elasticidade (E) de 90GPa e 190GPa para o biovidro e a ZrO_2 , respectivamente. Os resultados do cálculo de tensão residual compressiva nos contornos de grão e tensão de tração nos grãos da matriz de ZrO_2 são apresentados na Figura 5.20 e promovem uma barreira a propagação de trincas, tenacificando os materiais.

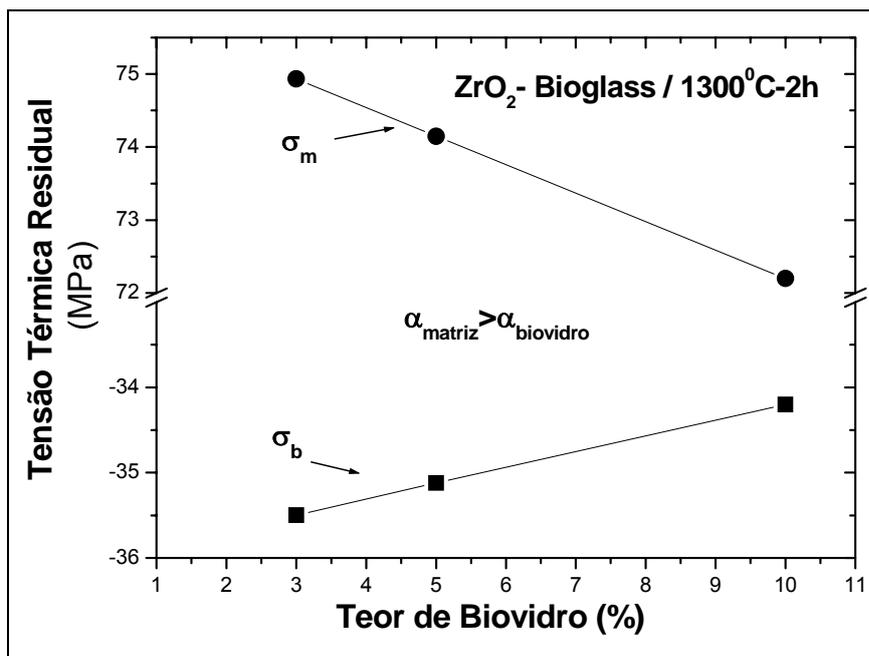


Figura 5.20 – Tensão residual térmica como função do teor de biovidro (fase intergranular).

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

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

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

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

Uma possível aproximação para determinar a concentração máxima teórica de fase intergranular a ser incorporada a matriz de ZrO_2 foi proposta por Shi et al. (1998, 2000). para sistemas ZrO_2 -vidros, e é apresentada na Equação 5.4. Estudos anteriores demonstraram que propagação de trincas do tipo intergranular predominam em cerâmicas a base de ZrO_2 sinterizadas por fase líquida (SHI et. al., 1998, SUN et. al., 2003, HUANG et. al., 2003, SHI et. al., 2000) devido a presença de fase vítrea.

Nessa aproximação, válida quando a fratura é predominantemente intergranular, a quantidade de fase intergranular na qual a tenacidade à fratura (K_{IC}), máxima pode ser alcançada, $C_{b,m}$, quando $\alpha_b < \sigma_m$, é a seguinte:

$$C_{b,m} = \frac{\alpha_m - \alpha_b}{3 \left(\alpha_m - \frac{E_b}{E_m} \alpha_b \right)} \quad (5.4)$$

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

Os resultados calculados mostram que um valor teórico ótimo é alcançado com 2.84% de biovidro. Esse resultado é consistente com a composição do compósito ZrO_2 -biovidro composto de 97% ZrO_2 e 3% de biovidro, o qual apresenta as melhores propriedades mecânicas entre as amostras sinterizadas a 1300°C-2h. Além disso, os resultados são consistentes com trabalho anterior (SHI et. al., 2000), o qual mostra que somente com pequena quantidade de fase intergranular vítrea, um aumento da tenacidade à fratura pode ser obtido.

A resistência à flexão, σ_f , das cerâmicas é diretamente proporcional a tenacidade à fratura, K_{IC} , como prediz a mecânica da fratura linear elástica (KIM et. al., 2000):

$$\sigma_f = K_{IC} / Y \sqrt{C} \quad (5.5)$$

Onde Y é um fator geométrico correspondente a $2/\sqrt{\pi} = 1.128$, e C pode ser considerado alternativamente, como o tamanho de falha para início da fratura. Dessa forma, o tamanho de falha para início da fratura em amostras compostas por 3% de biovidro e sinterizadas a 1300°C-2h, são estimadas estar entre 105µm e 230µm, considerando o desvio-padrão dos resultados apresentados nas Figuras 5.16 e 5.17.

O tamanho crítico de falha indica que os compósitos ZrO_2 -biovidro são duráveis para falhas de usinagem entre $105\mu m$ e $230\mu m$, os quais são esperados ocorrer durante a preparação de restaurações usando usinagem de alta velocidade.

5.2.6. Avaliação Biológica Preliminar

Os resultados de viabilidade de crescimento celular em função da concentração de extrato, para as amostras sinterizadas a $1300^{\circ}C$ são apresentadas na Figura 5.21.

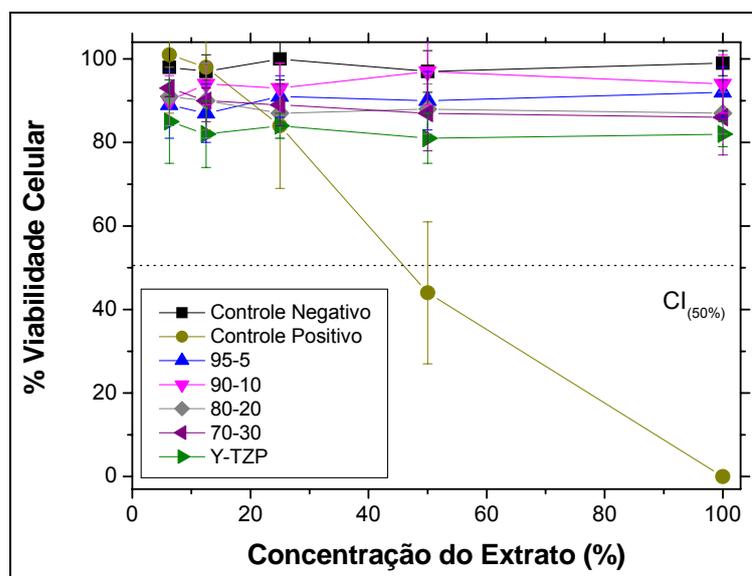


Figura 5.21 – Curvas de viabilidade celular de ZrO_2 -biovidro obtida por teste de citotoxicidade.

A avaliação da compatibilidade biológica dos compósitos ZrO_2 -biovidro foi realizada pela incorporação de “Vermelho Neutro” nas membranas citoplasmáticas e lisossomais das células as quais foram vivendo em contato com as amostras cerâmicas.

Avaliando o percentual médio de sobrevivência de células como função da concentração do extrato, mostra-se o índice de citotoxicidade do material ($CI_{50\%}$). É conhecido que o controle negativo simula um ambiente onde as células tem total capacidade

de desenvolver e criar colônias enquanto o controle positivo simula um ambiente totalmente adverso a esse desenvolvimento.

Essa análise preliminar de biocompatibilidade apresentada na Figura 5.21 mostrou resultados promissores, devido a viabilidade dos materiais desenvolvidos estarem claramente acima do limite de 80% de viabilidade celular, nas diferentes concentrações do extrato, o qual indica excelente biocompatibilidade dos materiais. Além disso, pode-se afirmar que os compósitos ZrO_2 -biovidro obtidos nesse trabalho podem ser classificados como não-citotóxico, tendo grande potencial para futuras aplicações como materiais para implantes.

6 - CONCLUSÕES

Os estudos propostos nesse trabalho permitem identificar que cerâmicas densas com base em ZrO₂-Biovidro podem ser obtidas usando uma quantidade restrita de biovidro em temperaturas de sinterização da ordem de 1300°C.

Adições mais elevadas de biovidro levam à transformações martensíticas *t-m*, as quais promovem uma expansão volumétrica da matriz cerâmica gerando aumento da porosidade.

Observou-se que as amostras sinterizadas a 1300°C, apresentam melhor densificação que às sinterizadas à 1200°C, devido à redução da viscosidade do biovidro em função de seu melhor espalhamento entre os grãos de ZrO₂. Esses resultados estão relacionados com alta densidade relativa e baixo percentual de fase monoclinica-ZrO₂, presentes nas amostras sinterizadas.

As cerâmicas ZrO₂-biovidro sinterizadas a 1300°C com 3% de biovidro apresentaram boas propriedades mecânicas, estabelecidas em patamares de resistência da ordem de 453 MPa, dureza de 1170 HV e tenacidade à fratura de 6.3 MPa.m^{1/2}. A compatibilidade dos coeficientes de expansão térmica entre a matriz cerâmica e a fase intergranular permitiu a geração de campos de tensão residual compressiva que impõe restrições à propagação de trincas, melhorando assim sua tenacificação.

A associação das propriedades mecânicas atingidas com a avaliação biológica primária aponta para a possibilidade de aproveitamento do material em aplicações para implantes dentários, visto que, sua caracterização apresenta indicadores que são superiores aos níveis de solicitação e patamares de tensões necessários para a atividade fim.

REFERÊNCIAS

- AMARAL, M.; LOPES, M.A.; SILVA, R.F.; SANTOS, J.D. Densification route of Si_3N_4 – bioglass biocomposites. **Biomaterials**, v.23, p.857-862, 2002.
- ANUSAVICE, K.J. **Materiais Dentários**. Rio de Janeiro, Ed.Guanabara Koogan 10ª Edição, 1998.
- ASTM: C1327-99, “**Standard test method for vickers indentation hardness of advanced ceramics**”, pp. 1-8, 1999.
- ASTM: C-1421-99, “**Standard test method for determination of fracture toughness of advanced ceramics at ambient temperature**”, pp. 1-32, 1999.
- BASU, D., SARKAR, B. K., **Toughness determination of zirconia toughened alumina ceramics from growth of indentation-induced cracks**, J. Mater. Res., 1996, v. 11, n. 12, pp. 3057-3062.
- BASU, B., VLEUGELS, J., VAN DER BIEST, O., **J.Materials Research**, v.16, n. 7, p. 2158-2169, 2001.
- BASU, B., VLEUGELS, J., VAN DER BIEST, O., **ZrO₂-Al₂O₃ composites with tailored toughness**, J Alloys and Compounds, 2004, in press.
- BLACK, J. **Biological performance of materials fundamentals of biocompatibility**. New York: Marcel Dekker, 1992.
- BRESSIANI, J. C.; BRESSIANI, A. H. A. Cerâmicas a base de zircônia. **Informativo INT**, v.20, n.41, p.24-27, 1988.
- CANNON, W. R. Transformation toughened ceramics for structural applications. In: Torti, M. L., **Treatise on materials Science and technology**, 1 ed., New Jersey, USA: Academic Press., v.29, cap. 5, p. 195-225, 1989.
- CHELL, C.O; McCLUNG, R.C. **Significant Issues in Poof Testing: A Critical Appraisal**. NASA Contractor Report 4628, 1994.
- CLAUSSEN, N.J. Fracture toughness of Al_2O_3 with an unstable ZrO_2 dispersed second phase. **J. American Ceram. Soc.**, v.61, p.49-51, 1976.
- De AZA, A.H., et al. Crack growth resistance of alumina, zirconia and zirconia toughened alumina ceramics for joint prostheses. **Biomaterials**, v.23, p.937-945, 2002.
- DAUSKARDT, R. H. A frictional-wear mechanism for fatigue-crack growth in grain bridging ceramics **Acta Metallurgica et Materialia**, v.41, n.9, p.2765-2781, 1993.
- DESCOUTS, P; et. al., Bovine serum albumin conformation on methyl and amine functionalized surfaces compared by scanning force microscopy. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 29 , n.6, p.707-714, 1995.

- EVANS, A.G., HEUER, A.H., Transformation toughening in ceramics: martensitic transformation in crack –TIP stress fields. **J Americ. Ceram. Soc.**, v.63, n.5-6, p.241-248, 1980.
- EVANS, A. G. perspective on the development of high-toughness determination ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.73, p.187-206, 1990.
- GARVIE, R.C. Thermodynamic analysis of the tetragonal to monoclinic transformation in a constrained zirconia microcrystal. Part 2: in the presence of an applied stress. **J Materials Science**, 20, p 3479-3486, 1985.
- GERMAN, M.R.. **Powder Metalurgy Science**. 2.ed. Princeton: Ed. Metal Powder Industries Federation, 1994. 472p.
- GERMAN, R.M. **Sintering Theory and Practice** New York: John Wiley and Sons, 1996, 550p.
- HANNINK, R. H. J. Transformation toughening in zirconia-containing ceramics. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.83, n.3, p.461-487, 2000.
- HENCH, L., WILSON, J., Na **Introduction to Bioceramics** London: Word Science Publishing Co, 1993.
- HENCH, L.L. Introduction to biomaterials. **Anales de Quimica**, v.93, p. S3-S5, 1997.
- HEUER, A. H., CHAIM, R., LANTERI, V. review: phase transformation and microestrutural characterization of alloys in the system $ZrO_2-Al_2O_3$. **Advances in ceramics**. 1988, v.24 Science and technology of Zirconia III, p.3-20.
- HUANG, X.W.; WANG, SW, HUANG, X.X. Micoestrutute and mechanical properties of ZTA fabricated by liquid phase sintering. **Ceramics International**, v.29, p.765-769, 2003.
- HÜBNER, H.W..Mecânica da fratura e a resistência mecânica de materiais cerâmicos. In: CBECIMAT, 3, 1978.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-1. **Biological evaluation of medical devices. part 1: guidance on selection of tests**. 1993.
- INTERNATIONAL ORGANIZATION FOR STANDARDIZATION. ISO 10993-5, **Biological evaluation of medical devices, Part 5, Tests for cytotoxicity: in vitro methods**. 1993.
- JUSTO, L. F.; MELLO, F. C. L.; DEVEZAS, T. Conjugados cerâmicos nos sistemas Al_2O_3 . ZrO_2 e ZrO_2 . CeO_2 . In: CBECIMAT, 9, São Paulo, 1990, Anais, p.439-441.
- KIM, D.-J., LEE, M.-H., LEE, D. Y., HAN, J.-S., Mechanical Properties, Phase Stability, and Biocompatibility of (Y,Nb)-TZP/ Al_2O_3 Composite Abutments for Dental Implant, **J. Biomed Mater Res**, v.53, n.4, p. 438-443, 2000.

- KINGERY, W.D., BOWEN, H.K., UHLMANN, D.R. **Introduction to Ceramics**. 2nd. ed. New York: John Wiley, 1976 p. 1032.
- KOHN, D. H.; DUCHEYNE, P.; AWERBUCH, J. Acoustic emission during fatigue of Ti-6Al-4V: incipient fatigue crack detection limits and generalized data analysis methodology **Journals of Material Science**, 1992, v.27, n. 12, p.3133–3142
- KUMAR, A. S.; DURAI, A. R., SORNAKUMAR, T. Ytria ceramics: cutting tool application. **Materials**, v.22, p.1808-1810, 2004.
- LANGE, F. F. , EVANS, A. G. Erosive damage depth in ceramics: A study on metastable tetragonal zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.**, v.62, p.62-65, 1979.
- LANGE, F. F. Transformation toughening: Part 4 – Fabrication fracture toughness and strength of Al₂O₃- ZrO₂ composites. **J. Mat. Sci.**, v.17, p. 247-254,1982.
- LEITÃO, E.; BARBOSA, M. A.; GROOT, K. In vitro testing of surface-modified biomaterials. **Journal of Materials Science: Materials in Medicine**, v.9, p.543-548, 1998.
- LENEL, F.V. **Powder Metallurgy: Principles and Applications**. Metal Powder Industries Federation, 1980.
- McMEEKING, R.M. & EVANS, A.G. Mechanics of Transformation-toughening in brittle materials. **J. Amer. Ceram. Soc.**, .65, n.5, p.242-246, 1982.
- MESING, G. L., MARKHOFF, C.J., McCOY, L.G., **Characterization of Ceramics Powder Compactation**. Pennsylvania State University, 1982, v.61, n.8.
- MORAES, M.C.S.B., **Microestrutura e propriedades mecânicas de compósitos alumina-zircônia para próteses dentárias**. 258p. Tese (doutorado), Rio de Janeiro, Instituto Militar de Engenharia, 2004.
- MUSTER, D.; et.al., **High-Tech Biomaterials**, Amsterdam: Elsevier Science, 1992.
- NONO, M.C.A., **Cerâmicas à base de zircônia tetragonal policristalina do sistema CeO₂-ZrO₂ (Ce-TZP)** 1990 Tese (doutorado) - ITA-CTA, S.J.Campos.
- OBERACKER, R., THUMMLER, F., **An Introduction to Powder Metallurgy**, The Institute of Materials, 1993, 332 p.
- OKASAKI, Y.; RAO, S.; TATEISHI, T.; ITO, Y. Cytocompatibility of various metal and development of new titanium alloys for medical implants. **Materials Science and Engineering A**, v.243, p.250-256, 1998.
- OLIVEIRA, J.M.; FERNANDES, M.H.; CORREIA, R.N. Development of a New Glass Ceramic in the System MgO-3CaO.P₂O₅-SiO₂. **Bioceramics**, v.5, p. 7-14, 1997.
- ORÉFICE, R.L., PEREIRA, M.M., MANSUR, S. **Biomateriais – Fundamentos e Aplicações** Ed Cultura Médica, 2005. 538p.

- PASCOE, R. T. & GARVIE, R. C. **Ceramic microstructures**. Ed. Fulrath, R. M. & Pask, J. A.. Boulder: Westview Press., 1977, p. 774-785
- PORTER, D. A. ; EASTERLING, K. E. **Phase transformations in metals and alloys**. 2nd Ed., Chapman & Hall, 1992.
- RAHAMAN, M.N. **Ceramic Processing and Sintering** Marcel Dekker, 1995 770p.
- REED, J. S ; LEJUS, A. M. Effect of grinding and polishing on near surface phase transformations in zirconia. **Mat. Res. Bull**, v.12, p.949-954, 1977.
- RUF, H. ; EVANS, A. G. Toughening by monoclinic zirconia. **J. Am. Ceram. Soc.** v66, n.5, p.328-323, 1983.
- SANTOS, C. **Estudo da sinterização, propriedades mecânicas e resistência à corrosão por alumínio líquido, de cerâmicas de Si₃N₄ com mistura de aditivo de Al₂O₃/Y₂O₃ e Al₂O₃/CTR₂O₃**, Lorena: Faenquil / Demar, 2001. 97p, Dissertação Mestrado.
- SANTOS, C.; et. al., Mechanical properties and cytotoxicity of the 3Y-TZP bioceramics reinforced with Al₂O₃ particles, **Ceramics International**, in revision, 2007.
- SHULMAN, et. al., Zirconia toughened Alumina (ZTA) – Optimisation of the toughening mechanism. **Journal of the Australian Ceramic Society**, v.34, n.2, p.127-131, 1998.
- SHI, J. L.; LI, L.; GUO, J .K., Boundary stress and its effect on toughness in thin boundary layered and particulate composites: model analysis and experimental test on T-TZP based ceramic composites., **J Eur Ceram Soc**, v.18, p.2035-2043, 1998.
- SHI, J.L., LU, Z.L., GUO, J.K., Model analysis of boundary residual stress and its effect on toughness in thin boundary layered yttria-stabilized tetragonal zirconia polycrystalline ceramics , **J Mat Res**, v.15, n.3, p.727-732, 2000.
- STEVENS, R., **An introduction to zirconia: Zirconia and zirconia ceramics**. 2nd Ed Twickenham: Magnesium elektrum, 1986 Magnesium Elektron Publications, n113.
- STEVENS, R., Zirconia: second phase particle transformation toughening of ceramics. **Trans Brit Ceram Soc**, v.80, p 81-85, 1981.
- SUN, Y.-H; ZHANGA, Y-F; GUO, J-K., Microstructure and bending strength of 3Y-TZP ceramics by liquid-phase sintering with CAS addition **Ceramics International** v.29, p.229-232, 2003.
- TAYA, M.; et. al., Toughening of a particulate-reinforced ceramic-matrix composite by thermal residual stress. **J. Am. Ceram. Soc**, v.73, n.5, p.1382-1391, 1990.
- WANG, J. ; STEVENS, R. Review zirconia-toughened alumina(ZTA) ceramics. **J. Mat. Science**. v. 24, p. 3421-3440, 1989.

Apêndice A – Balanço de massa para obtenção dos % em peso de cada reagente do biovidro

$\left\{ \begin{array}{l} \text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O} \\ \text{CaCO}_3 \\ \text{SiO}_2 \\ \text{MgO} \end{array} \right.$	Peso Molecular	Ca= 40,08 g/mol
		H= 1,01 g/mol
		P= 30,97 g/mol
		O= 16,00 g/mol
		Si= 28,09 g/mol
		Mg= 24,31 g/mol
		C= 12,011 g/mol

→ Peso Molecular dos Reagentes:

- $\text{Ca(H}_2\text{PO}_4)_2\text{H}_2\text{O} = 40,08 + (4 \times 1,01) + 30,97 + (5 \times 16,00) = 155,09 \text{ g/mol}$
- $\text{CaCO}_3 = 40,08 + 12,011 + (3 \times 16,00) = 100,091 \text{ g/mol}$
- $\text{SiO}_2 = 28,09 + (2 \times 16,00) = 60,09 \text{ g/mol}$
- $\text{MgO} = 24,31 + 16,00 = 40,31 \text{ g/mol}$
- $3 \text{ CaO.P}_2\text{O}_5 = (3 \times 40,08) + (3 \times 16,00) + (2 \times 30,97) + (5 \times 16,00) = 120,24 + 48,00 + 61,94 + 80,00 = 310,18 \text{ g/mol}$

→ Reação / Estequiometria

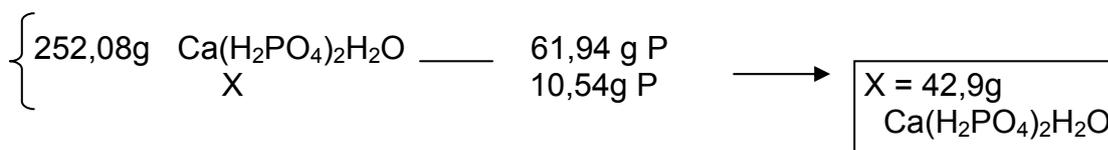
52,75 % wt	3 CaO.P ₂ O ₅	= 52,75 g
30,0 % wt	SiO ₂	= 30 g
17,25 % wt	MgO	= 17,25 g

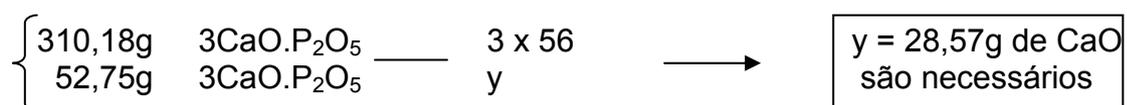
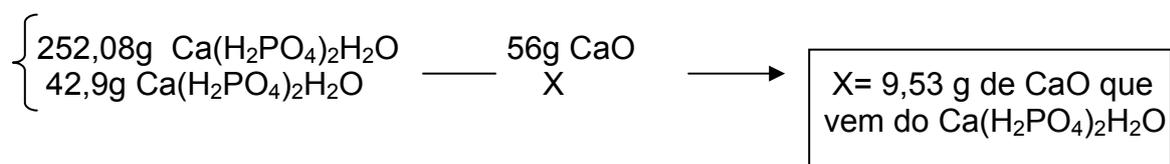
→ Utilizando Ca(H₂PO₄)₂H₂O

$$\text{Peso Molecular} = 40,08 + (6 \times 1,01) + (2 \times 30,97) + (9 \times 16,00)$$

$$= 40,08 + 6,06 + 61,94 + 144,0$$

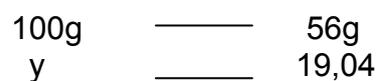
$$\text{P.M.} = 252,08$$





$$m' = m \text{ CaO necess\u00e1rios} - m \text{ CaO do reagente} = 28,57 - 9,53$$

$$\longrightarrow \boxed{m' = 19,04\text{g CaO}}$$



$$\boxed{y = 34\text{g CaCO}_3}$$

Apêndice B – Detalhes dos testes de Citotoxicidade

Os testes de avaliação biológica “*in vitro*”, foram realizados nos laboratórios do IPEN, sob supervisão da pesquisadora Sizue Ota Rogero, segundo as normas de procedimentos metodológicos ISO 10993-5, conforme apresentado a seguir:

No teste de citotoxicidade utilizam-se extratos dos materiais a serem testados em contato com uma cultura de células de mamíferos, em microplacas para cultura celular, de 96 poços, e a avaliação da citotoxicidade foi realizada utilizando-se o método de incorporação do corante vital vermelho neutro.

O ensaio de incorporação do vermelho neutro é um teste *in vitro* eficaz, de baixo custo, reprodutível e quantitativo para selecionar substâncias potencialmente tóxicas. Está baseado no fato de que o vermelho neutro é um corante solúvel em água e que passa através da membrana plasmática e se concentra nos lisosomas de células vivas onde se fixam por ligações eletrostáticas hidrofóbicas com sítios aniônicos na matriz lisosomal.

Muitas substâncias danificam as membranas celulares e lisosomais resultando no decréscimo de captura e ligação do vermelho neutro. Portanto é possível distinguir entre células vivas e mortas pela medida da intensidade de cor final.

Generalidades

Para a análise da citotoxicidade, através do método de incorporação do Vermelho Neutro, foram utilizadas as seguintes soluções:

Cultura celular: foi utilizada a linhagem celular NCTC-clone L929 de tecido conectivo de camundongo, originária da American Type Culture Collection [ATCC-(CCL1)].

Meio de cultura: foi usado Meio de Eagle (MEM) com adição de 10% de soro fetal bovino, amino ácidos não essenciais e piruvato de sódio (Meio-uso).

Soluções: foram preparadas a partir das seguintes composições

1. ATV: Tripsina 0,2% e Versene 0,02%.
2. Vermelho neutro: 50µg em 1mL de MEM
3. Solução de lavagem: 1% cloreto de cálcio e 0,5% formaldeído
4. Solução de extração: 1% Ácido acético e 50% etanol
5. Solução tampão fosfato-salina (PBS).

Equipamentos: foram utilizados durante todo o procedimento os seguintes aparelhos

1. Microscópio invertido
2. Fluxo laminar classe 100
3. Leitor de ELISA com filtro de 540nm e filtro de referência de 620nm
4. Incubadora úmida com CO₂

Material descartável, estéril: foram usados durante a análise.

1. Microplacas para cultura de tecidos com 96 poços
2. Pipetas graduadas
3. Garrafas para cultura de células
4. Micropipeta multicanal, com seis canais.
5. Micropipeta monocanal
6. Ponteiras para micropipetas
7. Sistema de filtração para esterilização de soluções e meio de cultura
8. Tubos para centrífuga de 15 e 50mL, com tampa rosqueada.

Procedimento do teste

Preparo dos extratos: foi realizado de acordo com as normas ISO 10993-1 e 10993-5 (1992).

1. Controle positivo: solução de fenol 2% em PBS – diluir 1/10 em meio de cultura-uso.

2. Controle negativo: pellets de PVC estabilizado com estanho, atóxico: 1cm²/mL de meio de cultura-uso.
3. Amostra sólida: 0,5 – 6cm²/mL meio de cultura-uso, volume mínimo de extrato de 3mL.
4. Após tempo de incubação de 24h a 37°C, fazer uma diluição seriada de cada extrato, com meio de cultura-uso.



Figura A1 – Incubadora úmida com atmosfera de CO₂ contendo os frascos com os extratos dos materiais analisados pelo teste de citotoxicidade.



Figura A2 – Preparo de diluição seriada de cada extrato dos materiais em teste.

Preparo da suspensão celular: inicialmente houve o cultivo das células NCTC-clone L929 em garrafa de cultura celular, em meio de cultura Meio-uso. Após crescimento confluyente a cultura foi tratada com solução ATV, para o destaque das células. O número de células foi contado em hemocitômetro e a suspensão celular foi acertada para cerca de 5×10^3 a 5×10^4 células por mL.

Preparo da microplaca: foi preparada uma suspensão celular de NCTC – clone L929 da ATCC-CCL1, de $2,5 \times 10^5$ células/mL e distribuiu-se 200µL em cada poço (5×10^4 céls/poço). A placa foi incubada em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por cerca de 24h, para atingir a confluência desejada.



Figura A3 – Preparo da microplaca para cultura de tecidos e realização do teste de citotoxicidade.

Ensaio propriamente dito:

200µL de cada diluição foi colocado em contato com as células aderidas em cada poço, em triplicata. Controles positivo e negativo receberam o mesmo procedimento da amostra, conforme mostra esquema a seguir:

	{ amostra 1 }			{ amostra 2 }			{ amostra 3 }			{ amostra 4 }			
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
A	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	A
B	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	B
C	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	C
D	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	D
E	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	E
F	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	F
G	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	G
H	M	M	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5	H
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	
	{ C é l s }			{ Control e negati vo }				{ Control e posi ti vo }					

Concentração extrato: 1= 100%; 2= 50%; 3= 25%; 4= 12,5% e 5= 6,25%.

A placa foi então mantida em estufa úmida a 37°C e atmosfera com 5% CO₂ por 24h. Decorrido este período os meios foram trocados por Meio-uso fresco contendo 50µg do corante vermelho neutro/mL e a placa foi incubada por 3h para a incorporação do corante. Após esta etapa a placa foi lavada duas vezes com PBS e uma vez com a solução de lavagem e em seguida cada poço recebeu 200µL da solução de extração. A placa, após ser agitada por 10 min foi levada para leitura de densidade óptica num leitor de ELISA em 540nm.



Figura A4 - Leitor de ELISA com filtro de 540nm e filtro de referência de 620nm.

Análise dos Resultados

Foi calculada a média das leituras de densidade óptica de cada diluição e fez-se a comparação com a média do controle de células, obtendo-se a % de sobrevivência das células em cada diluição. Projetando-se em gráfico a % de sobrevivência em função da diluição do extrato obteve-se uma curva, da qual pôde-se encontrar o índice de citotoxicidade ($IC_{50\%}$) do material. $IC_{50\%}$ significa a concentração do extrato que lesa ou mata 50% da população celular no ensaio de citotoxicidade.

Anexo 1 – Produção Bibliográfica relacionada a esse Trabalho

Ítem	Autores	Título
1	C. Santos; R. C. Souza; A. F. Habibe, L. D. Maeda; M. J. R. Barboza, C.N.Elias	Mechanical properties of Y-TPZ ceramics obtained by liquid phase sintering using bioglass as additive. (Materials Science and Engineering A – Submetido em 11/12/2006).
2	A. F. Habibe; L.D.Maeda; R.C.Souza, M. J. R. Barboza; J. K. M. F. Daguano; S.O.Rogero, C. Santos	Development of 3Y-TZP bioceramics using bioglass as sintering additive. (Materials Science and Engineering C – Submetido em 09/02/2007).
3	L. D.Maeda, C. Santos, L. H.P.Teixeira, J. K.M.F.Daguano, A. F.Habibe, M. J.R.Barboza	Zircônia tetragonal policristalina sinterizada via fase líquida utilizando biovidro como aditivo de sinterização (COLAOB - Agosto de 2006).
4	A. F. Habibe; C. Santos; L. H. P. Teixeira; L. D. Maeda; M. J. R. Barboza	Propriedades mecânicas de cerâmicas à base de zircônia sinterizadas com biovidro como aditivo de sinterização (CBECiMat - Novembro de 2006)
5	A. F.Habibe; L. D.Maeda, C. Santos, M. J.R.Barboza; L. A. Bicalho, R.C.Souza	Propriedades mecânicas de cerâmicas à base de ZrO_2 estabilizado com Y_2O_3 sinterizado por fase líquida (a ser apresentado no Congresso Anual da ABM julho 2007)
6	L. D. Maeda; A. F. Habibe; C. Santos; L. A. Bicalho; R.C. Souza; M. J. R. Barboza	Efeito da adição de biovidro na resistência à fratura dos compósitos biocerâmicos ZrO_2 -Biovidro (a ser apresentado no Congresso Brasileiro de Cerâmica – Junho de 2007)